



HAL
open science

Étude Expérimentale de la Faisabilité de Piégeage des Gaz Rares (Xe, Kr) par des Matériaux Poreux Innovants de Type Metal-Organic Framework

Julie Nguyen-Sadassivame

► **To cite this version:**

Julie Nguyen-Sadassivame. Étude Expérimentale de la Faisabilité de Piégeage des Gaz Rares (Xe, Kr) par des Matériaux Poreux Innovants de Type Metal-Organic Framework. Autre. Centrale Lille Institut, 2023. Français. NNT : 2023CLIL0029 . tel-04573141

HAL Id: tel-04573141

<https://theses.hal.science/tel-04573141>

Submitted on 13 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.

THÈSE

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE DES MATÉRIAUX

Par

Julie NGUYEN-SADASSIVAME

Doctorat délivré par Centrale Lille Institut

Étude Expérimentale de la Faisabilité de Piégeage des Gaz Rares (Xe, Kr) par des Matériaux Poreux Innovants de Type Metal-Organic Framework

Soutenue publiquement le 16 novembre 2023 devant le jury d'examen :

<i>Président</i>	Sébastien ROYER	Professeur des Universités, UCCS, Univ. de Lille
<i>Rapportrice</i>	Isabelle BATTONNEAU-GENER	Maître de Conférences HDR, IC2MP, Univ. de Poitiers
<i>Rapportrice</i>	Vanessa COULET	Directrice de Recherche CNRS, MADIREL, Univ. de Marseille
<i>Examineur</i>	Fabrice SALLES	Chargé de Recherche CNRS HDR, ICGM, Univ. de Montpellier
<i>Directeur</i>	Christophe VOLKRINGER	Professeur des Universités, UCCS, Centrale Lille Institut
<i>Co-Directeur</i>	Thierry LOISEAU	Directeur de Recherche CNRS, UCCS, Univ. de Lille
<i>Membre Invité</i>	Philippe NERISSON	Docteur-Ingénieur, Co-encadrant IRSN
<i>Membre Invité</i>	Christian HONNORAT	Ingénieur, Nuvia

Thèse préparée entre les laboratoires

Matériaux Hybrides (MATHYB) de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) UMR CNRS 8181

Laboratoire d'Expérimentation, Environnement et Chimie (L2EC) de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN)

École Doctorale Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire d'Expérimentation Environnement et Chimie (L2EC) de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) à Cadarache et au sein de l'équipe des MATériaux HYBrides (MATHYB) de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) sur le campus de l'université de Lille à Villeneuve d'Ascq, en collaboration avec la société Nuvia. Ces trois années de thèse ont été partagées par des séjours de 6-9 mois entre ces laboratoires et en conséquence, j'ai de nombreuses personnes à remercier.

Mes premiers remerciements sont alors adressés à mon équipe encadrante. Tout d'abord, merci à Christophe Volkringer, mon directeur de thèse. Tu as su te rendre disponible à chaque fois que j'en ai eu besoin et me donner ton avis en toute sincérité et franchise (parfois sans prendre de pincettes !). Ce sont des qualités que j'apprécie énormément, qui m'ont permis de prendre en confiance et de m'affirmer. Tu as su me guider et me pousser au-delà de ma zone de confort dans le but de me faire progresser, pour cela je te suis sincèrement reconnaissante. Merci également à Thierry Loiseau, mon co-directeur de thèse, pour ton point de vue avisé, ton suivi et ton soutien envers mon travail. Enfin, merci à Philippe Nérisson (et Morgana !), mon encadrant de thèse à l'IRSN. Je te remercie pour ta gentillesse inconditionnelle, tu as toujours su te rendre disponible et m'aiguiller dans mes moments de doutes (ils ont été nombreux !). Merci pour ton investissement, d'avoir cru en moi et de m'avoir soutenue tant sur le plan professionnel que personnel. Plus qu'un encadrant ou collègue de travail, tu es devenu un ami.

J'exprime également toute ma gratitude envers Christian Mun, chef du Service des Études et de Recherche Expérimentale (SEREX) qui m'a fait confiance et qui s'est battu pour mon entrée en thèse. Tout comme Laurent Cantrel, chef du L2EC, je te remercie pour toute ta confiance et ta bienveillance depuis mon arrivée en 2017 en tant qu'apprentie. Je remercie également Philippe Chantereau et Riad Sarraf de Nuvia, notre partenaire industriel, pour votre suivi tout au long de ces trois ans.

Parmi le L2EC, je tiens particulièrement à remercier Guillaume Bourbon, Calogéro Tornabene (Charly) et Laurent Martinet (👊). Vous avez été mes grands frères de cœur, j'ai toujours pu compter sur vous au laboratoire lorsque j'ai eu un problème, une question ou besoin de rire. Merci pour votre patience, d'avoir supporté ma musique et pour les nombreux sursauts (n'est-ce pas Charly ??). Bien sûr, je remercie tous mes collègues des bâtiments 328 et 327, malgré la guerre entre chimiste et matériau, vous avez su rendre ces années palpitantes. Un grand merci également à Anaïs Massaloux ma petite ~~esclave~~ stagiaire, pour ton aide précieuse lors de la réalisation des essais SAFARI pendant ma rédaction. Je remercie également Nathalie Laurent, notre extraordinaire secrétaire, tu es une personne formidable

qui travaille dans l'ombre pour nous permettre de travailler dans les meilleures conditions sans nous préoccuper de certaines tâches administratives. Je remercie également tous mes collègues de l'IRSN que j'ai pu côtoyer de près ou de loin au cours de ces 6 dernières années grâce aux séminaires PSN, à « nous Σ IRSN », aux 20 ans de l'IRSN (Covid-party au Pachamama) et à la place des Invalides (~DÉ-MAN-TÈLE-MENT ON EN VEUT PAS !~).

Je souhaite aussi exprimer toute ma gratitude à Jérémy Dhainaut de la plateforme UPCAT de l'UCCS, pour ton aide sur mes synthèses à grande échelle et besoins expérimentaux, ainsi que de m'avoir conseillé sur mes projets d'aller au Japon avant le début de ma thèse. Je tiens également à remercier tous mes collègues de l'UCCS (bâtiments C3, C4, C7, Chevreul), d'avoir accueilli si chaleureusement la sudiste que je suis. Notamment Laurence Burylo pour mes 309 analyses DRX (au moins !) et la thermodiffraction, Ahmed Addad et Alexandre Fadel de la plateforme de microscopie, ainsi que Philippe Devaux pour les dépannages de la BET.

J'adresse ensuite un énorme merci à tous mes collègues stagiaires, alternants, post-docs, docteurs ou futurs docteurs que j'ai pu rencontrer à l'IRSN ou l'UCCS. En particulier à Lille : Despoina Adrioutou, Nelly Couzon, Mohammed Bakouche, Pauline Hardy, Maëva Leloire, Amandine Flament, Pedro Henrique, Orféas Plastiras, Julien Dupont, Nicolas Montroussier, Teddy Roy, Iro Zafeiria Fragkou Topaloglou, Bertha Farah et Soukaina Mountadir. Vous avez été ma famille du nord, chaleureuse et joyeuse, grâce à vous mon séjour à Lille a été merveilleux. J'en garde de nombreux souvenirs comme lorsque vous m'avez semé à vélo et qu'on a raté le train (de peu...), quand vous m'avez aidé à prononcer le mot « breakthrough » ou encore quand la porte du C3 a été condamnée... Je vous souhaite le meilleur pour l'avenir et malgré la distance vous pourrez toujours compter sur moi ! Et également à Cadarache : Coralie Alvarez-Le Moût, Le Maout et son mari Fabien, Claire Le Gall, Elouan Le Fessant, Océane Juan, Anais Minne et Fouzia Djeriouat. Vous êtes les personnes qui m'ont vu évoluer et prendre en maturité, merci pour tous vos conseils, votre soutien, de m'avoir supporté, tous les potins et d'avoir réussi à me rendre plus féminine (c'était pas gagné !). Ma réussite est en partie grâce à vous qui avez su me donner le courage dont j'avais besoin et je ne vous en serai jamais assez reconnaissante. Vous êtes des amis chers à mon cœur, sur qui je pourrai toujours compter et je ne vous souhaite que du bonheur.

Mes prochains remerciements sont dédiés à mes amis de longue date. Merci à Thibaut Guiragossian. Tu es mon ami d'enfance avec qui j'ai grandi, nous avons partagé des moments difficiles de la vie mais je n'oublierai jamais que tu as été le premier à me voir telle que je suis (un p'tit kiwii jaune). Merci pour tout ce que tu m'as apporté, ton grand cœur et ta bienveillance. Tu mérites le meilleur, bien que tu sois bientôt docteur en science molle (😊). Je remercie de tout cœur Sophie Lormier, une amie (ou une cousine ??) toujours présente pour moi. Nous savons toutes les deux que notre amitié n'est pas lié au temps passé ensemble, à chaque fois que l'on se retrouve c'est comme si on ne s'était jamais quittées.

Ta force et ta détermination m'ont toujours épatée. Merci également à Kévin Lauriol (miaou !), tu es un ami cher qui m'a supportée, aidée à de nombreuses occasions et fait d'excellents sushis ! Enfin, je remercie Maximilien Galie, mon meilleur ami avec qui le courant est passé dès le 1^{er} jour (grâce au seigneur des anneaux !). Tu as été là dans les moments les plus difficiles de ma vie, tu m'as toujours aidé à m'évader de mon quotidien ! Merci pour tous ces moments de rigolades, pleurs, engueulades, réconciliations, clashes, nos soirées jeux vidéos, films, séries et mangas (paralysie faciale !).

Je souhaite maintenant remercier la personne la plus importante de ma vie. Matthieu Daury, tu es l'homme qui partage ma vie et qui me rend la plus heureuse. Merci du fond du cœur de toujours croire en moi, de me soutenir et de me reconforter (du mieux que tu puisses !). Au cours de cette thèse, notre relation à distance à été difficile mais nous a rendus plus forts. Je vois l'avenir sereinement à tes côtés, je sais que nous pourrons réaliser tous nos projets et nos rêves ensemble, je te fais pleinement confiance.

Pour terminer, je tiens à remercier mon incroyable, que dis-je, mon extraordinaire, exceptionnelle et grande famille. La vie ne nous a pas fait de cadeaux, nous avons traversé de nombreux coups durs mais nous avons su rester unis. Papa et Nathalie (Tata), merci pour votre amour inconditionnel et les bons plats vietnamiens. Roselyne (Roselle) et Cécile, mes grandes sœurs adorées, merci de vous être toujours occupées de moi, de m'avoir toujours défendue, écoutée et apportée votre expérience de vie. David, mon frère (presque jumeau), la vie ne t'a pas épargné mais tu m'as toujours impressionnée par ta force de caractère, sache que tu pourras toujours compter sur ta boulette de petite sœur (surtout dans les donjons niveau 200 !). Évidemment, je remercie aussi mes beaux-frères Guillaume et Fabrice, de réussir à supporter notre fratrie et de rendre mes sœurs heureuses, vous être à la fois un frère, un père, un bricoleur, un jardinier, un mécano, une baby-sitter, un conseiller immobilier, un RH... Merci de m'avoir fait Tata de Loan, Atéa et Kéoni. Vous êtes la prunelle de mes yeux et j'espère être un modèle pour vous. Sans oublier également mes petits chats, Baka et Chanel, toujours là pour des moments de réconforts.

Enfin, je souhaite dédier ce mémoire de thèse à ma très chère Maman. Il y a treize ans tu es partie pour devenir ma bonne étoile. D'où tu es, je sais que tu veilles sur moi et que tu es la plus fière des Mamans. Merci de m'avoir donné la vie et une grande famille. Merci de m'avoir appris à rester forte, courageuse et persévérante. J'espère te rendre hommage avec ce mémoire de thèse, concrétisation de ma détermination.

« L'amour d'une mère c'est comme l'air : tellement banal qu'on ne le remarque même pas. Jusqu'à ce qu'on en manque. »

Table des matières

Introduction Générale	23
Chapitre 1 – Étude Bibliographique	29
1. CONTEXTE	30
1.1. L'industrie nucléaire.....	30
1.2. Les réacteurs nucléaires	30
1.3. Accidents nucléaires	33
1.4. Produits de fission et radioactivité	35
2. GAZ RARES ÉTUDIÉS : KRYPTON ET XÉNON	37
2.1. Caractéristiques générales du krypton et du xénon	37
2.2. Production industrielle du krypton et du xénon	39
2.2.1. Distillation cryogénique (ou fractionnée)	39
2.2.2. Adsorption par fluorocarbone ou par dioxyde de carbone.....	40
2.2.3. Adsorption physique sélective.....	41
2.3. Applications.....	41
2.4. Rejets et radiotoxicité	42
2.5. Détection des gaz rares	43
2.5.1. Système ARIX.....	44
2.5.2. Système SAUNA.....	44
2.5.3. Système SPALAX.....	45
3. SYSTÈMES DE MITIGATION DES REJETS DE GAZ RARES.....	45
3.1. Systèmes de mitigation FCVS.....	45
3.2. Généralités sur l'adsorption	48
3.2.1. Définition de l'adsorption.....	48
3.2.2. Qualités requises d'un matériau adsorbant	49
3.3. Description de matériaux poreux pour la capture des gaz rares.....	50
3.3.1. Les charbons actifs.....	53
3.3.2. Les zéolites.....	53
4. METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF).....	54
4.1. Description générale.....	54
4.2. Intérêts des MOF dans l'industrie en général	55
4.3. Intérêts des MOF dans l'industrie nucléaire	57
4.3.1. Captures de radionucléides par des MOF.....	57
4.3.2. Travaux de l'UCCS et l'IRSN.....	60
5. ÉTAT DE L'ART POUR LA CAPTURE DU KRYPTON ET DU XÉNON PAR DES MOF	61
5.1. Expériences en conditions statiques	62
5.1.1. Capacité de stockage du xénon et du krypton dans les MOF.....	68
5.1.1.1. Influence de la température et de la pression	68
5.1.1.2. Influence de la surface spécifique du MOF	70

5.1.1.3. Influence de la fonctionnalisation	70
5.1.1.4. Influence de la taille des pores	71
5.1.2. Sélectivité du xénon et du krypton par des MOF	71
5.1.2.1. Influence de la fonctionnalisation du ligand	72
5.1.2.2. Influence de la présence de sites métalliques ouverts (ou insaturés).....	72
5.1.2.3. Influence de la taille des pores	73
5.2. Expériences de percée dynamique.....	74
5.2.1. Influence de la structure du MOF en conditions dynamiques	78
5.2.2. Influence de la concentration des gaz rares	80
5.2.3. Influence de la présence de vapeur d'eau.....	82
5.3. Intérêt du dopage avec des nanoparticules métalliques ou des cations métalliques isolés	83
5.4. Analogie au radon	86
6. CONCLUSIONS.....	86
Chapitre 2 – Développement du banc SAFARI pour la filtration des gaz rares : étude statique et dynamique.....	89
1. LE HKUST-1.....	90
1.1. Présentation du HKUST-1	90
1.2. Protocole de synthèse	93
1.3. Caractérisations	94
2. ÉTUDE STATIQUE DE L'ADSORPTION DES GAZ RARES	95
2.1. Principe de l'adsorption en conditions statiques	95
2.2. Capacités d'adsorption en conditions statiques à différentes températures	96
2.3. Méthode de calculs des sélectivités de Henry Xe/Kr	97
2.4. Détermination des enthalpies d'adsorption des gaz rares	98
3. PRÉSENTATION DU BANC SAFARI POUR LA FILTRATION DYNAMIQUE DES GAZ RARES.....	100
3.1. Principe de la filtration en conditions dynamiques.....	100
3.2. Présentation du banc SAFARI	101
3.3. Protocole d'essai	102
3.4. Méthodes de calculs des débits appliqués.....	104
4. DÉVELOPPEMENT DE L'ANALYSE EN LIGNE PAR GC-MS	106
4.1. Description de la GC-MS	107
4.2. Courbe de percée et capacité d'adsorption de Xe et Kr	110
4.3. Méthode de calculs de la sélectivité dynamique	112
4.4. Optimisation du montage et de la méthode d'analyse en ligne.....	112
4.4.1. Méthodologie	112
4.4.2. Problèmes rencontrés	115
4.4.3. Solutions apportées.....	116
5. ÉTUDE DYNAMIQUE D'ADSORPTION DU XÉNON ET DU KRYPTON PAR HKUST-1	118
5.1. Influence de la température	118
5.2. Influence de la concentration en xénon.....	122
5.3. Influence de la vapeur d'eau	123
5.4. Influence du lit de MOF	127
5.5. Influence de la vitesse de passage du flux	130

6. CONCLUSIONS.....	132
Chapitre 3 – Étude de l’effet du dopage à l’argent du MIL-100(Al) sur la capture de Xe et Kr	135
1. LE MIL-100(Al).....	136
1.1. Présentation du MIL-100(Al)	136
1.2. Protocole de synthèse	138
1.3. Protocole de dopage à l’argent	140
2. CARACTÉRISATIONS DES COMPOSÉS MIL-100(Al) VIERGE ET DOPÉS À L’ARGENT.....	141
2.1. Informations structurales	141
2.2. Homogénéité de l’argent au sein du MIL-100(Al) et calculs des densités.....	143
2.3. Mesures des surfaces spécifiques	148
2.4. État d’oxydation de l’argent	148
3. ÉTUDE STATIQUE DE L’INFLUENCE DU DOPAGE À L’ARGENT DU MIL-100(Al) SUR L’ADSORPTION DES GAZ RARES.....	151
3.1. Adsorption des gaz rares (Xe, Kr) à différentes températures par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l’argent	151
3.2. Calculs des sélectivités Xe/Kr.....	154
3.3. Détermination des enthalpies d’adsorption des gaz rares	155
4. ÉTUDE DYNAMIQUE DE L’INFLUENCE DU DOPAGE À L’ARGENT DU MIL-100(Al) SUR L’ADSORPTION DES GAZ RARES.....	157
5. CONCLUSIONS.....	160
Chapitre 4 – Étude de MOF modèles pour la capture des gaz rares	163
1. PRÉSENTATION DES MOF SÉLECTIONNÉS.....	164
1.1. Présentation générale.....	164
1.2. Le MIL-120.....	166
1.2.1. Présentation du MIL-120.....	166
1.2.2. Protocole de synthèse	167
1.2.3. Caractérisations	169
1.3. Le MOF-303.....	170
1.3.1. Présentation du MOF-303.....	170
1.3.2. Protocole de synthèse	171
1.3.3. Protocole de dopage	172
1.3.4. Caractérisations	173
2. ÉTUDE STATIQUE DE L’ADSORPTION DES GAZ RARES	177
2.1. Résultats en conditions statiques des matériaux de type UiO-66-X, ZIF-8, MIL-53(Al) et MIL-125(Ti)	177
2.2. Résultats en conditions statiques des matériaux MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303	179
3. ÉTUDE DYNAMIQUE DE L’ADSORPTION DES GAZ RARES	182
3.1. Résultats en conditions dynamiques des composés UiO-66-NH ₂ , MIL-53(Al) et ZIF-8	182
3.2. Résultats en conditions dynamiques des matériaux MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303	184
3.2.1. Adsorption dynamique des gaz rares dans le MIL-120.....	186

3.2.2. Adsorption dynamique des gaz rares dans les MOF-303 et Ag@MOF-303.....	188
3.2.3. Comparaison des performances dynamiques du MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303	192
4. CONCLUSIONS.....	193
Conclusion Générale et Perspectives	195
Références.....	201
Annexes	213

Liste des Figures

Figure 1 : Répartition de la production d'énergie dans le monde en 2018 (haut) et en France en 2019 (bas). Données de EDF [2].	31
Figure 2 : Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée (REP) [4].	32
Figure 3 : Schéma simplifié du système d'adsorption par fluorocarbure avec purification par solvant de la référence [24].	40
Figure 4 : A) Schéma de principe du FCVS sec des REP français. B) Schéma de principe du filtre à sable.	46
Figure 5 : Schéma de principe de la structure d'un MOF.	54
Figure 6 : Photo du système de stockage ION-X (gauche) et comparaison des différentes générations du système de stockage pour l'arsine, la phosphine et le trifluorure de bore. Données de la référence [94].	56
Figure 7 : Capture d'écran des prix pour le solide HKUST-1 produit par BASF sur le site internet de Merck (anciennement Sigma-Adrich, site consulté le 09 04 2023) [97].	57
Figure 8 : Isothermes d'adsorption de Xe et Kr (gauche) à différentes températures (280, 290, 300 et 310 K avec du Xe et 220, 230, 240 et 250 K avec du Kr) de la référence [132]. Illustration des structures (droite) des matériaux HKUST-1 (haut) et MFU-4l (bas). Les sphères jaune, verte, violette, bleue et rouge représente les volumes dans les pores.	68
Figure 9 : Évolution de la quantité du krypton et du xénon adsorbé (mmol.g^{-1}) en fonction de la température (gauche) et structure flexible du FMOF-Cu (droite) issues de la référence [130].	69
Figure 10 : Capacités d'adsorption de différents gaz (Ar, Kr, Xe) en fonction de la pression dans le MOF-5 de la référence [121]. Les courbes du xénon sont en pointillés, en trait plein pour le krypton et en tirets pour l'argon. Les courbes bleues sont en présence du MOF-5 et les courbes rouge sont en l'absence du MOF.	69
Figure 11 : Ligands organiques utilisés pour la synthèse des matériaux de type UiO-66 de la référence [152]. 1) Acide téréphtalique ($1,4\text{-H}_2\text{bdc}$). 2) Acide 2-aminotéréphtalique ($1,4\text{-H}_2\text{bdc-NH}_2$). 3) Acide 2,5-diméthoxytéréphtalique ($1,4\text{-H}_2\text{bdc-2,5-(OMe)}_2$). 4) Acide 3-amino-2,5-diméthoxytéréphtalique ($1,4\text{-H}_2\text{bdc-3-NH}_2\text{-2,5-(OMe)}_2$). 5) Acide 2,3,5,6-tétrafluorotéréphtalique ($1,4\text{-H}_2\text{bdc-F}_4$).	70
Figure 12 : Structure du matériau de la série NOTT (NOTT-100, NOTT-101, NOTT-102 et NOTT-103) issue de la référence [158].	71
Figure 13 : Illustration de la structure du MOF-74-Ni avec l'exemple d'un site métallique de Ni insaturé.	72
Figure 14 : Illustration de la structure 3D du SBMOF-1. Les sphères bleues représentent les volumes dans les pores de diamètre 4,5 Å.	73
Figure 15 : Illustration de la structure 3D des matériaux HKUST-1 (gauche) et MOF-74-Ni (droite). Les sphères représentent les volumes dans les cages de diamètre : violet = 5 Å, vert = 11 Å et jaune = 13 Å.	78

Figure 16 : Courbes des expériences de percée dynamique du xénon (1000 ppmv dans l'air) et du krypton (1000 ppmv dans l'air) de la référence [64] pour a) HKUST-1 et b) MOF-74-Ni, à 25 °C. Le débit total est de 20 Nml.min ⁻¹	79
Figure 17 : Evolution de la sélectivité Xe/Kr dans les MOF testés en fonction de la composition du mélange gazeux (20/80, 50/50 et 80/20 V/V) pour un débit total de 50 Nml.min ⁻¹ à 25 °C de la référence [64].	80
Figure 18 : Exemple d'effet "roll-up" lors de l'injection simultanée de xénon et de krypton (Xe/Kr V/V 50/50) dans une expérience de percée dynamique de la référence [130].	81
Figure 19 : Courbes de percée Xe/Kr (20/80 V/V) à 25 °C et 1 bar de la référence [64] pour NiDOBDC (gauche), HKUST-1 (milieu) et charbon actif (droite) où le phénomène « roll-up » semble plus important dans le solide NiDOBDC.	81
Figure 20 : Courbes des expériences de percée dynamique dans le SBMOF-1 à 25 °C de la référence [87]. a) Mélange de Xe/Kr 400/40 ppmv dans l'air et b) mélange de Xe/Kr 400/40 ppmv dans l'air avec 42% d'humidité relative. Le débit total est de 20 nml.min ⁻¹	82
Figure 21 : Clichés MEB mettant en évidence l'effet de la température sur l'agglomération des nanoparticules d'argent dans Ag@ZSM-5 de la référence [37]. Gauche : 400 °C, milieu : 600 °C et droite : 800 °C.	84
Figure 22 : Clichés MEB-EDX du Ag@MOF-303 de la référence [140] et illustration de la structure du MOF-303 avec le dopage à l'Ag ⁺	85
Figure 23 : Cliché MEB d'un cristal de HKUST-1 de forme octaédrique.....	91
Figure 24 : a) Illustration de la structure en 3D de HKUST-1. b) Illustration de la structure en 3D de HKUST-1 avec les dimères de cuivre sous forme de polyèdres. c) Illustration du dimère de cuivre(II) (cluster) avec la perte des molécules d'eau par chauffage et photo du HKUST-1 humide (gauche) et sec (droite). d) Illustration des cavités de la structure poreuse de HKUST-1. Les volumes dans les cavités sont représentés par des sphères : jaune = Ø 13 Å, vert = Ø 11 Å et rose = Ø 5 Å. Cuivre : bleu clair, oxygène : rouge et carbone : noir. L'hydrogène n'est pas représenté pour plus de clarté.	92
Figure 25 : Autoclave de 8 L utilisé pour la synthèse à grande échelle de HKUST-1.....	94
Figure 26 : Diagramme DRX de la synthèse de HKUST-1 activé (haut) comparé à son diagramme simulé (bas). u. a. : unité arbitraire.	94
Figure 27 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K du HKUST-1 synthétisé. La surface spécifique BET (SSA _{BET}) est de 1374 ± 31 m ² .g ⁻¹ . CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.	95
Figure 28 : Isothermes d'adsorption (symbole plein)/désorption (symbole vide) du xénon (gauche) et du krypton (droite) à 0, 21, 25 et 50 °C. q _{max} : quantité adsorbé à 1,2 bar, CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Incertitude de mesure de ± 3%.	97
Figure 29 : Chaleurs isostériques d'adsorption (Q _{st}) du xénon (cercle) et du krypton (triangle) dans HKUST-1 en fonction du volume chargé de gaz rare.	100
Figure 30 : Schéma du principe de la filtration dynamique par un MOF. C ₀ et C : concentrations initiale et mesurée en aval en Xe et/ou Kr, % _{HR} : pourcentage d'humidité relative, Q _v : débit volumique, T : température, v : vitesse du flux, t _{percée} : temps de percée et CS : capacité d'adsorption.....	101
Figure 31 : Photos du banc expérimental SAFARI et description des différents éléments pour la filtration dynamique des gaz rares par des MOF.	102

Figure 32 : Schéma du banc expérimental SAFARI. Q_v : débit volumique.....	103
Figure 33 : Photo de la chromatographie gazeuse (Agilent GC 7820A) avec injection manuelle ou par thermodésorbiteur et équipée de trois détecteurs (ECD, TCD ou MS Agilent 5977B).	107
Figure 34 : Schéma de principe général de la GC-MS.	108
Figure 35 : Photo d'une poche à gaz (sac Tedlar®) de 500 ml utilisée pour prélever et injecter un échantillon de gaz dans la GC-MS.	108
Figure 36 : Photo de l'intérieur du four de la chromatographie gazeuse (gauche) et du spectromètre de masse (droite).	109
Figure 37 : Principe des courbes de percées avec (essai) et sans (blanc) MOF pour déterminer le temps de percée et la capacité d'adsorption du gaz d'intérêt (Xe ou Kr) par le MOF lors d'un essai SAFARI.	110
Figure 38 : Courbes de percées des gaz rares obtenues pour les essais préliminaires dans HKUST-1. Balayage à l'argon avant et après injection des gaz rares. a) Injection de xénon à 1000 ppmv dans l'air. b) Injection de krypton à 1000 ppmv dans l'air. c) Injection d'un mélange à 500/500 ppmv de xénon (gauche) et krypton (droite). Les courbes en tirets sont l'essai sans HKUST-1 (blanc) et les lignes sont l'essai avec HKUST-1.	114
Figure 39 : Courbes de percée pour l'injection de 500 ppmv Xe dans l'air sur le banc SAFARI sans MOF (blanc) à température et pression ambiantes avec balayage à l'argon (tirets) et à l'air (ligne) avant/après l'injection de Xe.....	117
Figure 40 : Courbes de percées pour l'injection séparément de 1000 ppmv Xe (gauche) et 1000 ppmv Kr (droite) après les optimisations réalisées sur la méthode d'analyse de la GC-MS et le banc SAFARI. Incertitude de mesure $\pm 5\%$	118
Figure 41 : Courbes de percées pour HKUST-1 à différentes températures pour l'injection d'un mélange Xe/Kr (gauche/droite) à 400/400 ppmv dans l'air. Haut : 22 °C, milieu : 50 °C et bas : 150 °C. Les courbes en tirets sont les essais à blanc.	120
Figure 42 : Courbes de percées pour HKUST-1 à différentes températures pour l'injection séparée de Xe (gauche) ou Kr (droite) à 500 ppmv dans l'air. Haut : 22 °C, milieu 50 °C et bas : 150 °C. Les courbes en tirets sont les essais à blanc.	121
Figure 43 : Courbes de percées du Xe dans HKUST-1 à différents taux d'humidité relative. a) Humidité relative de 29,5% (1,9% _w) à 50 °C. b) Humidité relative de 84,5% (5,7% _w) à 50 °C et c) Humidité relative de 14,0% (47,8% _w) à 150 °C.	125
Figure 44 : Diagramme DRX du HKUST-1 après exposition à de la vapeur d'eau (% _w) lors des essais SAFARI.	126
Figure 45 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K du HKUST-1 après exposition à différents taux de vapeur d'eau.	127
Figure 46 : Clichés MEB des cristaux de HKUST-1 après exposition à 30 et 85% d'humidité relative (HR) à 50 °C et 14% HR à 150 °C lors des essais SAFARI.	127
Figure 47 : Courbes de percées du Xe (50 ppmv dans l'air) dans HKUST-1 à 22 °C pour deux hauteurs de lit : 1 cm (ligne) et 2 cm (pointillés). La courbe en tirets est le blanc.	128
Figure 48 : Diagramme DRX du HKUST-1 synthétisé (bas), non-pressé (milieu) et pressé à 2,69 MPa (haut). FWHM : largeur du pic à mi-hauteur du maximum.	129
Figure 49 : Cliché MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'un cristal de MIL-100(Al).	136
Figure 50 : Illustration de la structure 3D du MIL-100(Al) constituée de clusters super-tétraédrique formant deux types de cavités : une grande et une petite avec deux ouvertures de pores	

(fenêtres) : hexagonale (\varnothing 8,8 Å) et pentagonale (\varnothing 5,4 Å). Les volumes dans les cavités sont représentées par des sphères : bleue = \varnothing 29 Å et grise = \varnothing 25 Å. Carbone : noir, aluminium : violet et oxygène : rouge. L'hydrogène n'est pas représenté pour plus de clarté.	137
Figure 51 : Photos des matériaux MIL-100(Al) dopés à l'argent selon les différents rapports molaires Ag/MOF : 1/1, 25/1 et 100/1. En gauche, activation des échantillons à 120 °C. En droite, activation des échantillons à 200 °C.....	141
Figure 52 : Diagrammes DRX des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) ainsi que de l'argent et de ses différents oxydes (AgO, Ag ₂ O ₄ , Ag ₂ O ₃ et Ag ₂ O). u.a. : unité arbitraire.	142
Figure 53 : Analyses thermogravimétrique des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent sur une plage de température de 25 à 800 °C sous air et 5 °C/min.	142
Figure 54 : Analyse par DRX sur poudre des résidus de l'ATG de l'Ag/MIL-100 à 1/1 comparé au diagramme de l'argent simulé (carte PDF n°04-001-2617) (λ_{Cu} = 1,5418 Å) (gauche). Thermodiffraction de l'Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 sur une plage de température de 20 à 800 °C sous air (λ_{Co} = 1,7905 Å) (droite).....	143
Figure 55 : Clichés MEB des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) en mode BSE.	144
Figure 56 : Cartographies MEB-EDX du MIL-100(Al) dopé à l'argent au rapport molaire 25/1. Bleu foncé : carbone, rose : oxygène, rouge : aluminium et bleu clair : argent. Les rectangles du cliché en bas à gauche correspondent à l'analyse EDX de différentes zones ciblées....	145
Figure 57 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K pour les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Les losanges pleins sont les points d'adsorption et les losanges vides sont la désorption. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression, SSA : Specific Surface Area. Incertitude de mesure de \pm 3%.....	148
Figure 58 : Spectres d'absorbances obtenus par DRS UV-Vis des MIL-100(Al) vierge (activé à 200 °C) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) aux températures d'activation (Ta) de 120 °C (gauche) et 200 °C (droite). a.u. : arbitrary unity.....	149
Figure 59 : Comparaison des spectres d'absorbances obtenus par DRS UV-Vis aux températures d'activation (Ta) de 120 °C et 200 °C des MIL-100(Al) dopés à l'argent aux rapports 1/1 (A), 25/1 (B) et 100/1 (C). Le spectre du MIL-100(Al) vierge est soustrait afin d'observer les bandes d'adsorption dues à l'argent. u.a. : unité arbitraire.....	150
Figure 60 : Isothermes d'adsorption/désorption du xénon (gauche) et du krypton (droite) à 0, 25 et 50 °C pour le MIL-100(Al) non dopé. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. q_{max} : quantité maximale du gaz adsorbée ($cm^3 \cdot g^{-1}$) à 1,2 bar. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Incertitude de mesure de \pm 3%.	151
Figure 61 : Isothermes d'adsorption/désorption ($cm^3_{gaz} \cdot cm^{-3}_{MOF}$) du xénon (gauche) et du krypton (droite) par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à 0 °C (haut), 25 °C (milieu) et 50 °C (bas). Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1, vert : 100/1. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Symbole plein : points d'adsorption, symbole vide : points de désorption. Incertitude de mesure de \pm 3%.....	153
Figure 62 : Chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}) du xénon (cercle) et du krypton (triangle) pour les matériaux MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1 et vert : 100/1. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.	156

Figure 63 : Courbes de percée du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MIL-100(Al) (n°3) et Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 (n°10) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne 1 cm de diamètre et une vitesse du flux de 1 cm.s ⁻¹	159
Figure 64 : Courbes de percée du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MIL-100(Al) (n°4) et Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 (n°11) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 4 cm sur une colonne 1 cm de diamètre et une vitesse du flux de 1 cm.s ⁻¹	160
Figure 65 : Illustration des structures des MOF sélectionnés : MIL-120, MIL-53(Al), MIL-125(Ti), MOF-303, Ag@MOF-303, ZIF-8 et UiO-66-X avec X = acide téréphtalique (1,4-H ₂ -bdc), aminotéréphtalique (H ₂ -bdc-NH ₂), acide pyroméllitique (H ₄ -btec), acide triméllitique (1,2,4-btc), acide fumarique, acide monosodium-2-sulfotéréphtalique (bdc-SO ₃ Na) et acide trimésique (H ₃ -btc). Les sphères jaunes représentent le volume dans les pores. Aluminium : rose, argent : vert, zirconium : violet, zinc : orange, titane : marron, azote : bleu, carbone : noir, oxygène : rouge et hydrogène : gris.	165
Figure 66 : Clichés MEB de cristaux de MIL-120.	166
Figure 67 : a) Illustration de la structure en 3D du MIL-120. b) Illustration de la structure du MIL-120 vue de face et c) vue de côté du MIL-120. La sphère jaune représente l'ouverture de pore \varnothing 4,7 Å. Aluminium : violet, oxygène : rouge, hydrogène : gris et carbone : noir.	167
Figure 68 : Diagramme DRX du mélange des différentes synthèses de MIL-120 comparé à son diagramme simulé. u.a. : unité arbitraire.	169
Figure 69 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K pour le MIL-120. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression, SSA : Specific Surface Area.	169
Figure 70 : Cliché MEB d'un cristal de MOF-303.	170
Figure 71 : Illustration de la structure du MOF-303 ainsi qu'un site de complexation de l'argent sur le ligand organique. Le volume dans les cavités est représenté par des sphères jaunes (\varnothing = 8,7 Å). Aluminium : violet, argent : vert, oxygène : rouge, carbone : noir et bleu : azote. L'hydrogène n'est pas représenté pour plus de clarté.	171
Figure 72 : Cliché MEB en mode BSE d'un cristal de MOF-303 dopé à l'argent.	173
Figure 73 : Diagrammes DRX du MOF-303 et Ag@MOF-303 synthétisés et comparaison avec le diagramme simulé du MOF-303.	174
Figure 74 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du MOF-303 et Ag@MOF-303 sur une plage de température de 25 à 800 °C sous air et 5°/min.	174
Figure 75 : Cartographies MEB-EDX du a) MOF-303 et b) Ag@MOF-303. Bleu foncé : carbone, rose : oxygène, orange : azote, rouge : aluminium et bleu clair : argent.	175
Figure 76 : Isothermes d'adsorption/désorption du MOF-303 et Ag@MOF-303. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression, SSA : Specific Surface Area.	176
Figure 77 : Spectres d'absorbance obtenus par DRX UV-Vis du MOF-303 et Ag@MOF-303. a) Résultats bruts et b) Soustraction du spectre du MOF-303 afin d'observer les bandes d'absorption de l'argent dans l'Ag@MOF-303. u.a. : unité arbitraire.	177
Figure 78 : Isotherme d'adsorption/désorption du xénon (cercle) et krypton (triangle) à 21 °C dans le MIL-53. Symbole plein : adsorption, symbole vide : désorption, CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.	179

Figure 79 : Isothermes d'adsorption/désorption ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$) du xénon (cercle) et du krypton (triangle) par le MIL-120 (gauche), le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 (droite) obtenus à 25 °C.	180
Figure 80 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MIL-120 sous 1 bar et 25 °C, pour différentes concentrations injectées (Xe ou Kr à 500 ppmv, ou mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv, dans l'air sec). Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (n° 1, 2 et 3) ou 0,25 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ (n° 4).	187
Figure 81 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection de 500 ppmv de Xe ou Kr dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	188
Figure 82 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 0,25 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	189
Figure 83 : Courbes de percée du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MOF-303 (haut) et l'Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 4 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	190
Figure 84 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 50 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	191
Figure 85 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 50 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 356/36 ppmv dans l'air avec 89% d'humidité relative. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	192
Figure 86 : Illustration de la structure du MIL-160 [194] (gauche) et du CAU-10-H [195] (droite).	199
Figure 87 : Isothermes d'adsorption à 25 °C du xénon (gauche) et du krypton (droite) pour le MIL-100(Al) dopé à l'argent à 25/1 (rapport molaire Ag/MOF) pour une température d'activation de 120 et 200 °C. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. CNTP : Conditions Normales de Températures et de Pression. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$	231

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Période radioactive (demi-vie) des produits de fission les plus importants relâchés en cas d'AG.....	37
Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du krypton et du xénon.	38
Tableau 3 : Propriétés des principaux isotopes du krypton et du xénon. Les radioisotopes les plus abondants sont en gras. Les radioisotopes synthétiques (RS), produits par la fission nucléaire, sont surlignés en gris.	38
Tableau 4 : Comparaison de différents matériaux poreux (hors MOF) dans des expériences statiques ou de percées dynamiques, selon différentes conditions. SSA_{BET} : surface spécifique BET, T : température, P : pression, [Xe/Kr] : quantité de xénon et/ou krypton injecté, Qv : débit, CS : capacité d'adsorption du xénon et/ou du krypton, $S_{Xe/Kr}$: sélectivité Xe/Kr.	51
Tableau 5 : Estimation du coût de synthèse du matériau HKUST-1 selon le protocole utilisé à l'UCCS et les coûts de matière première chez le fournisseur Merck (site consulté le 09 04 2023).	56
Tableau 6 : Comparaison en conditions statiques (isotherme d'adsorption à un seul composant : Xe ou Kr) de différents MOF à température ambiante ($> 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) et sous 1 bar (SSA_{BET} : surface spécifique BET à l'azote 77 K, T : température, CS : capacités d'adsorption du xénon et/ou du krypton, $S_{Xe/Kr}$: sélectivité Xe/Kr de Henry).....	63
Tableau 7 : Définition des acronymes des ligands du Tableau 6.	67
Tableau 8 : Energies d'interaction (enthalpie d'adsorption Q_{st}^0) expérimentales de la série MOF-74-M (M = Co^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}) de la référence [131] pour l'argon, le krypton et le xénon.	73
Tableau 9 : Comparaison en conditions dynamiques de différents MOF à température ambiante ou supérieure ($> 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) et sous 1 bar (SSA_{BET} : surface spécifique BET à l'azote à 77 K, T : température, [Xe/Kr] (V/V) : quantité de Xe et/ou Kr injecté, m : masse de MOF sec, HR : humidité relative, Qv : débit, $v_{calculée}$: vitesse de passage calculée à partir des données de la référence, CS : capacité d'adsorption du xénon et/ou du krypton, $S_{Xe/Kr}$: sélectivité Xe/Kr et $t_{percée}$: temps de percée).	75
Tableau 10 : Caractéristiques principales du HKUST-1 déshydraté [164].	90
Tableau 11 : Résumé du protocole de synthèse du HKUST-1. TA : Température Ambiante.	93
Tableau 12 : Constantes de Henry (k_H) calculées sur les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton à très basse pression, et sélectivité ($S_{Xe/Kr}$) à 0, 21, 25 et $50\text{ }^{\circ}\text{C}$	98
Tableau 13 : Conditions théoriques de référence pour un essai SAFARI.	103
Tableau 14 : Pression de vapeur saturante de l'eau (P_{sat}) en fonction de la température du montage (T_1).	106
Tableau 15 : Paramètres de la méthode de la GC-MS pour l'analyse du xénon et du krypton.	113
Tableau 16 : Conditions des essais préliminaires de filtration des gaz rares par HKUST-1. Q_{v_i} : débit volumique (total, argon, air ou gaz rare).....	114
Tableau 17 : Paramètres finaux de la méthode de la GC-MS pour l'analyse du xénon et du krypton utilisée.	116

Tableau 18 : Pressions et vitesses expérimentales en fonction du gaz de balayage (argon ou air) avant (t_0 à t_{10}), pendant (t_{10} à t_{40}) et après (t_{40} à t_{60}) l'injection de 500 ppmv Xe dans l'air. t_x : temps en minutes.	117
Tableau 19 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 à différentes températures ($T = 22, 50$ et 150 °C) pour l'injection de Xe et Kr (500 ppmv ou mélange Xe/Kr 400/40 ppmv dans l'air). C_0 : concentration injectée (Xe ou Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé. CS_{ads} et CS_{des} : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.	119
Tableau 20 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 pour l'injection de différentes concentrations en Xe (50, 400, 500 et 1000 ppmv/air). C_0 : concentration injectée (Xe ou Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, h : hauteur du lit, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.	123
Tableau 21 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 à différents pourcentage d'humidité relative (29,5%, 84,5% et 14,0%). C_0 : concentration injectée (Xe), T : température, $\%_{HR}$: pourcentage d'humidité relative, $\%_w$: pourcentage massique d'eau, $Q_{m_{H_2O}}$: débit massique d'eau, m_{H_2O} : masse totale d'eau injectée, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.	123
Tableau 22 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 pour différentes dimensions du lit de MOF. C_0 : concentration injectée (Xe), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, h : hauteur du lit, \varnothing : diamètre de la colonne, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée.	128
Tableau 23 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 pour différentes vitesses du flux. C_0 : concentration injectée (Xe), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.	130
Tableau 24 : Coefficients de diffusion (D) déterminée pour Ar, Kr et Xe dans HKUST-1 rigide en fonction du nombre d'atome par unité de cellule de la référence [77].	131
Tableau 25 : Caractéristiques principales du MIL-100(Al) [171].	136
Tableau 26 : Résumé du protocole de synthèse du MIL-100(Al). Me_3btc : triméthyl-1,3,5-benzènetricarboxylate, TA : Température Ambiante.	139
Tableau 27 : Estimation du coût de la synthèse de 1 kg de MIL-100(Al) selon le protocole utilisé à l'UCCS et les prix des matières premières selon le fournisseur choisi. Prix consultés en août 2022.	139
Tableau 28 : Résumé du protocole de dopage à l'argent du MIL-100(Al) pour différents rapports molaires Ag/MIL-100(Al).	140
Tableau 29 : Calculs des densités des MIL-100(Al) dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) d'après les analyses MEB-EDX et ICP-AES. Densité théorique du MIL-100(Al) vierge d'argent = $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$. Les pourcentages représentent le gain de densité par rapport à celle du MIL-100(Al) non dopé.	146

Tableau 30 : Mesures des densités des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à différents rapports molaires (1/1, 25/1 et 100/1). Les pourcentages représentent le gain de densité par rapport à la densité du MIL-100(Al) non dopé (0/1).....	147
Tableau 31 : Densités des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent calculées à partir de la densité mesurée du MIL-100(Al) et des rapports Ag/Al déterminés par MEB-EDX et ICP-AES.....	147
Tableau 32 : Capacités d'adsorption à 1 bar (CS) du xénon et du krypton à 0, 25 et 50 °C par les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1). Les pourcentages correspondent au gain d'adsorption par rapport au MIL-100(Al) non dopé (0/1). Incertitude de mesure de $\pm 3\%$	152
Tableau 33 : Constantes de Henry (k_H) à 0, 25 et 50 °C pour les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) calculées à partir des isothermes d'adsorption à très basse pression ($P < 0,1$ bar).	154
Tableau 34 : Sélectivités Xe/Kr ($S_{Xe/Kr}$) à 0, 25 et 50 °C pour les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) calculées à partir des constantes de Henry (k_H).....	155
Tableau 35 : Enthalpies d'adsorption au taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0) pour les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1).....	156
Tableau 36 : Conditions expérimentales des essais SAFARI sur les MIL-100(Al) vierge et dopé à l'Ag (25/1), résultats des capacités d'adsorption/désorption (CS_{ads} et CS_{des}), temps de percée ($t_{percée}$) et sélectivité ($S_{Xe/Kr}$). N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée C_0 : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, m : masse de MOF activé, %HR : pourcentage d'humidité relative.	158
Tableau 37 : Caractéristiques des composés MOF à base de Zr, Zn, Al et Ti sélectionnés.....	164
Tableau 38 : Caractéristiques principales du MIL-120 [187].	166
Tableau 39 : Résumé du protocole de synthèse du MIL-120. H ₄ -btec : 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylique (ou acide pyromellitique), TA : Température Ambiante.	168
Tableau 40 : Estimation du coût de la synthèse de 1 kg de MIL-120 selon le protocole utilisé à l'UCCS avec les prix des matières premières selon le fournisseur choisi. Prix consultés en juin 2023.	168
Tableau 41 : Caractéristiques principales du MOF-303 [140].	170
Tableau 42 : Résumé du protocole de synthèse du MOF-303. 3,5-pzdc : pyrazole-3,5-dicarboxylique, MeOH : méthanol.	172
Tableau 43 : Estimation du coût de la synthèse de 1 kg de MOF-303 selon le protocole utilisé à l'UCCS avec les prix des matières premières selon le fournisseur choisi. Prix consultés en juin 2023.	172
Tableau 44 : Résumé du protocole de dopage à l'argent du MOF-303. ACN : acétonitrile.....	173
Tableau 45 : Densités du MOF-303 et de l'Ag@MOF-303 calculées à partir de la densité mesurée par pycnométrie à gaz du MOF-303 et des rapports Ag/Al déterminés par MEB-EDX et ICP-AES.....	176
Tableau 46 : Comparaison des résultats en conditions statiques des matériaux UiO-66, MIL-53(Al), MIL-125(Ti) et ZIF-8. SSA_{BET} : Surface spécifique. CS : capacité d'adsorption du xénon et du krypton à température ambiante et 1 bar. Les numéros entre parenthèses indiquent l'ordre du plus grand (1) au plus petit (10).	178
Tableau 47 : Capacités d'adsorption (CS) du xénon et du krypton du MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303. d : densité mesurée par pycnométrie à gaz, SSA : Specific Surface Area.....	181

Tableau 48 : Constantes de Henry et sélectivités calculées pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 à 25 °C.	182
Tableau 49 : Résultats des essais SAFARI sur les composés UiO-66-NH ₂ , MIL-53 et ZIF-8. C ₀ : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P _{exp} : pression mesurée, v _{exp} : vitesse réelle, m : masse de MOF activé, CS : capacité d'adsorption/désorption, t _{percée} : temps de percée, hauteur du lit : 1 cm et diamètre de la colonne : 1 cm.	183
Tableau 50 : Conditions expérimentales des essais SAFARI sur le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303, résultats des capacités d'adsorption/désorption (CS _{ads} et CS _{des}), temps de percée (t _{percée}) et sélectivité (S _{Xe/Kr}). N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée, C ₀ : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P _{amont/aval} : pression mesurée en amont et aval du lit de MOF, v _{exp} : vitesse réelle du flux, m : masse de MOF activé, % _{HR} : pourcentage d'humidité relative.	185

Liste des Abréviations

AG	: Accident Grave
APRP	: Accident de Perte de Réfrigérant Primaire
ARIX	: Analyzer of Radioactive Isotopes of Xenon
ATG	: Analyse ThermoGravimétrique
BET	: Brunauer Emmett et Teller
CP	: Circuit Primaire
CPO	: Coordination Polymer of Oslo
CS	: Circuit Secondaire
CS	: Capacity Sorption
DF	: Decontamination Factor
DFT	: Density Functional Theory
DRS	: Diffuse Reflectance Spectroscopy
DRX	: Diffraction des Rayon X
EC	: Enceinte de Confinement
EDF	: Electricité De France
EDX	: Energy Dispersive X-ray
FCVS	: Filtered Containment Venting System
GC	: Gas Chromatography
GCMC	: Grand Canonical Monte Carlo
GV	: Générateur de Vapeur
HKUST	: Hong-Kong University of Science and Technology
IAST	: Ideal Adsorbed Solution Theory
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
IRM	: Imagerie par Résonance Magnétique
IRMA	: IRadiation de MATériaux
IRMOF	: IsoRéticulaire Metal-Organic Frameworks
IRSN	: Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
ITER	: International Thermonuclear Experimental Reactor
L2EC	: Laboratoire d'Environnement Expérimentation et Chimie
MATHYB	: MATériaux HYBrides
MEB	: Microscopie Electronique à Blayage
MIL	: Matériaux de l'Institut Lavoisier
MiRE	: Mitigation des Rejets à l'environnement en cas d'accident nucléaire
MOF	: Metal-Organic Frameworks
MOX	: Mélange d'Oxydes
MS	: Mass Spectrometer
PCN	: Porous Coordination Network
PCP	: Porous Coordination Polymer
PEWMA	: Poisson Exponentially Weighted Moving Average
PF	: Produit de Fission
ppmv	: partie par million volumique
REB	: Réacteur à Eau Bouillante
Réf.	: Référence
REP	: Réacteur à Eau Pressurisée
RH	: Relative Humidity
RIA	: Reactivity Initiated Accident
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire

RTGV	:	Rupture de tube du Générateur de Vapeur
SAFARI	:	meSure de l'efficAcité de Filtration de mAtériaux vis-à-vis des Ruthénium et de l'Iode
SAUNA	:	Swedish Automatic Unit for Noble Gas Acquisition
SPALAX	:	Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec l'Analyse des radioXénons
SSA	:	Specific Surface Area
SWNT	:	Single-Walled Carbon NanoTubes
TEP	:	Tomographie d'Emission de Positron
UCCS	:	Unité de Catalyse et Chimie du Solide
UiO	:	University of Oslo
USA	:	United States of America
ZIF	:	Zeolitic Imidazole Framework

Introduction Générale

L'énergie nucléaire représente près de 71% de l'électricité produite en 2019 par la France sur un parc de 18 sites composés de 56 réacteurs à eau pressurisée (REP). Cette énergie, produite par la fission de noyaux lourds, présente de nombreux avantages d'un point de vue écologique. En effet, cette source d'énergie émet une faible quantité de gaz à effets de serre et génère des déchets, certes hautement radioactifs, mais d'un volume modéré et dont le cycle de vie est particulièrement surveillé et encadré. En revanche, les différents accidents graves survenus dans le monde, avec le dernier en date à la centrale nucléaire de Fukushima-Daiichi au Japon (2011), mettent en évidence les conséquences radiologiques dramatiques sur l'environnement et la population.

Lors d'un accident grave, c'est-à-dire avec la fusion partielle ou totale du cœur du réacteur, de nombreux produits de fission sont relâchés dans l'enceinte de confinement, voire dans l'environnement. Lors des premières phases de l'accident, les espèces radioactives sous formes gazeuses et volatiles sont les premières à se disséminer et restent encore, à ce jour, difficiles à maîtriser. L'espèce la plus connue est l'iode-131 en raison de sa haute radiotoxicité sur l'Homme, du fait de sa capacité à se fixer sur la thyroïde et favorisant l'apparition de cancers. Or, les gaz rares (krypton et xénon notamment) sont les principaux gaz radioactifs produits au cœur du combustible nucléaire. En effet, à l'arrêt d'urgence d'un réacteur de 900 MWe, le cœur peut contenir jusqu'à 307 kg de xénon (soit 4,33% de l'activité radioactive totale) et 22 kg de krypton (2,32% de l'activité radioactive). Cependant, le radioisotope majoritaire Xe-133, possède une période radioactive relativement courte de 5,3 jours et constitue surtout, une source importante d'irradiation à court terme. En revanche, le radioisotope krypton-85 possède une période radioactive de 10,8 ans et constitue alors une source d'irradiation à moyen terme avec son accumulation importante dans l'environnement, augmentant le taux de radioactivité et le nombre de personnes exposées.

Afin de prévenir les risques de propagation des espèces radioactives à la suite de l'arrêt d'urgence, des systèmes de dépressurisation avec filtration par voie sèche appelés *Filtered Containment Venting System* (FCVS), ont été installés sur les réacteurs français. Ces systèmes permettent de répondre à deux problématiques antagonistes inhérentes aux accidents graves :

- limiter la montée en pression consécutive à l'accident en évacuant une partie des gaz de l'enceinte de confinement, afin de conserver l'intégrité du bâtiment réacteur, ultime barrière de protection avant tout relâchement dans l'environnement,
- filtrer les espèces radioactives contenues dans le flux de gaz évacué, au moyen d'un pré-filtre métallique (dans l'enceinte) et d'un filtre à sable (à l'extérieur de l'enceinte), permettant le contrôle des rejets à l'environnement.

Les moyens de filtration mentionnés ci-dessus, permettent de retenir efficacement la majeure partie des radioisotopes sous formes non volatiles telles que les aérosols, mais restent inefficaces sur les espèces moléculaires gazeuses comme certains composés iodés (I_2 , CH_3I) et les gaz rares.

Depuis plus de vingt ans, une nouvelle classe de matériaux hybrides appelés Metal-Organic Framework (MOF) à vu le jour et a montré des performances remarquables dans la capture et l'immobilisation de gaz. Ces matériaux cristallins sont constitués d'une partie métallique coordonnée à des ligands organiques permettant de fabriquer de nombreuses structures poreuses tridimensionnelles. Les MOF sont des matériaux micro-/mésoporeux avec des surfaces spécifiques très élevées jusqu'à $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et peuvent être résistants à l'irradiation, grâce à un choix judicieux du cluster métallique. De plus, ces solides ont l'avantage d'être fonctionnalisables par un dopage avec des métaux tels que l'argent ou par des groupements organiques, grâce à un large choix de ligands commercialisés. Cette fonctionnalisation permet ainsi d'améliorer les propriétés d'adsorption du matériau et/ou l'optimisation des tailles de pores. Pour capturer les gaz rares tels que le xénon et le krypton, chimiquement inertes, l'utilisation de matériaux de type MOF repose a priori davantage sur la taille des pores que sur la réactivité. Cependant, la polarisabilité des gaz rares doit induire leur physisorption réversible due aux interactions de Van Der Waals, afin d'engendrer également une sélectivité du xénon par rapport au krypton.

Les MOF pourraient alors venir compléter les systèmes de filtration (FCVS) des réacteurs à eau pressurisée français pour le piégeage des gaz rares, ou améliorer les dispositifs de purification et de stockage du ^{85}Kr des usines de retraitements du combustible. En effet, lors de son stockage cryogénique dans des réservoirs en acier inoxydable à des pressions élevées, du rubidium (Rb) est produit par désintégration radioactive du ^{85}Kr . L'utilisation de MOF permettrait alors de stocker davantage de gaz à des pressions plus basses, mais également d'isoler le Rb afin d'éviter toute corrosion pouvant provoquer des fuites lors du stockage. De plus, les voies de synthèses hydrothermale ou solvothermale douces des MOF, techniques les plus utilisées pour leur production, ne nécessitent pas d'équipements complexes et restent relativement faciles à mettre en œuvre à l'échelle industrielle.

Ce sujet de thèse s'inscrit alors dans ce contexte et consiste en une étude expérimentale de faisabilité de piégeage des gaz rares (Kr, Xe) par des matériaux poreux de type MOF, innovants dans l'industrie nucléaire. De plus, peu d'études ont exploré cette faisabilité en conditions dynamiques, notamment dans des conditions drastiques représentatives de celles rencontrées au niveau du FCVS lors d'un accident grave de réacteur nucléaire (température, vitesse de passage, composition du mélange gazeux, humidité...). Par ailleurs, la littérature ne permet pas une évaluation optimale des performances des MOF en conditions dynamiques, en raison d'une méthodologie qui diffère d'une étude à l'autre et au vu du manque de précisions sur les conditions d'expériences (pression, vitesse de passage, dimension de la colonne, nature des gaz vecteurs...). Ainsi, ce travail de thèse débuté en octobre 2020, issu d'une

collaboration entre l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS) et Nuvia (partenaire industriel), vise à combler ce manque et s'est divisé en deux parties complémentaires :

- D'une part, la synthèse et caractérisation de matériaux poreux de type MOF pour l'adsorption des gaz rares. Cette phase s'est déroulée au cours de deux séjours de 9 mois au sein de l'équipe des Matériaux HYBrides (MATHYB) de l'UCCS à Lille, sous la direction de Christophe Volkringer et de Thierry Loiseau. L'objectif a été de synthétiser des MOF pré-sélectionnés en quantité suffisante (de 1 à 100 g), pour lesquels la synthèse est réalisée majoritairement dans l'eau ou utilise peu de solvants organiques toxiques, tout en favorisant l'utilisation de ligands commerciaux. Cela a permis de déterminer les matériaux prometteurs en termes de propriétés physico-chimiques, mais aussi en terme de facilité de synthèse et coût de production, pour le piégeage des gaz rares. Les MOF synthétisés sont alors caractérisés par différentes techniques telles que la DRX sur poudre, la mesure de porosité, MEB-EDX, ATG ou encore DRS. De plus, une première estimation des performances d'adsorption du xénon et du krypton (injectés purs) par les MOF, est réalisée en conditions statiques sur l'analyseur d'adsorption des gaz jusqu'à 1,2 bar.
- D'autre part, la partie expérimentale des essais de piégeage des gaz rares en conditions dynamiques. Ces expériences de percées dynamiques sont réalisées sur le banc de filtration nommé SAFARI de l'IRSN à Cadarache, sous la tutelle de Philippe Nerisson. Une partie importante de ce travail de thèse a consisté au développement du banc pour la filtration des gaz rares et notamment au développement de l'analyse en ligne par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). L'objectif de ce banc expérimental est alors de déterminer les capacités d'adsorption, ainsi que les temps de percé des gaz rares (Xe, Kr) sous différentes conditions allant de douces jusqu'à celles d'un accident grave au niveau du FCVS.

Afin de répondre aux objectifs et d'évaluer la faisabilité de piégeage des gaz rares par des MOF, ce manuscrit de thèse se divise en quatre chapitres.

Le **Chapitre 1** situe plus en détail le contexte nucléaire de ce travail avec une présentation des gaz rares d'intérêts, à savoir le xénon et le krypton, avec notamment les procédés de production et d'applications industrielles. Il s'en suit une description des systèmes de mitigation des rejets des gaz rares et des matériaux poreux courants utilisés par l'industrie nucléaire, tels que les zéolites ou les charbons actifs. Après une description générale des MOF, ce chapitre se termine sur un état de l'art de la capture du xénon et du krypton par ces derniers en conditions statique et dynamique, mettant également en évidence les conditions et paramètres structuraux favorisant leur piégeage.

Le **Chapitre 2** se focalise sur le développement du banc expérimental SAFARI pour la filtration des gaz rares par les MOF en dynamique, avec notamment l'optimisation de l'analyse en ligne (*in situ*) par GC-MS. Ce chapitre débute par la présentation du composé de type MOF nommé HKUST-1, utilisé comme matériau de référence, afin de valider le fonctionnement du banc. En effet, HKUST-1 est un composé dont la synthèse est maîtrisée et fait partie des rares MOF pour lesquels des données de piégeage de gaz rares en dynamique sont disponibles dans la littérature. Une étude statique à différentes températures est réalisée, afin d'évaluer les performances du MOF sur l'adsorption des gaz rares avec la détermination des chaleurs isostériques d'adsorption et de la sélectivité de Henry du xénon par rapport au krypton. Ce chapitre se poursuit par une description du banc expérimental avec le protocole d'utilisation et le détail de l'optimisation importante réalisée sur le banc. Enfin, une étude paramétrique en conditions dynamiques est réalisée, afin d'évaluer l'influence de la température, de la composition du mélange gazeux, du taux d'humidité, de la mise en forme du lit de MOF et de la vitesse du flux, sur l'adsorption des gaz rares.

Le **Chapitre 3** s'est concentré sur la faisabilité de dopage à l'argent du composé mésoporeux MIL-100(Al) et de l'influence de ce dopage sur l'adsorption du xénon et du krypton. Après une description du solide et des protocoles de synthèse et d'imprégnation à l'argent, une étude statique pour différents rapports molaires Ag/MIL-100(Al) (1/1, 25/1 et 100/1) est réalisée, afin d'observer l'effet de l'argent sur l'adsorption des gaz rares. Différentes caractérisations mettent en avant la possibilité d'insertion d'argent dans le MIL-100(Al) et l'état d'oxydation en fonction de la température de chauffage. Enfin, le dopage le plus performant est testé, comparativement au MOF vierge d'argent, sur le banc de filtration dynamique SAFARI.

Le **Chapitre 4** termine ce mémoire de thèse sur l'étude de composés archétypaux de différentes familles de MOF tels que les UiO-66 (Zr), ZIF-8 (Zn) et MIL (Al ou Ti). Une description générale permet de classer ces matériaux en deux catégories de MOF : ceux à cage et ceux à canaux. Ainsi, trois composés dotés de canaux se sont démarqués suite à l'étude statique : le MIL-120, le MOF-303 et le MOF-303 dopé à l'argent. Le chapitre se termine alors par des expériences dynamiques d'adsorption des gaz rares sous différentes conditions, qui mettent en évidence l'importance de la géométrie des pores dans la capture des gaz rares.

Ce mémoire s'achève par une **conclusion générale et les perspectives** possibles à l'issue de ce travail.

Chapitre 1

—

Étude Bibliographique

1. CONTEXTE

Cette thèse s'intéresse aux moyens de mitigation¹ dans l'environnement des rejets d'effluents gazeux dans le contexte d'un accident grave (AG) survenant au sein d'une installation nucléaire. L'objectif consiste à limiter la dispersion dans l'environnement de produits de fission (PF) tels que les gaz rares (Xe, Kr) spécifiquement dans une telle situation d'urgence, mais aussi à veiller à la possible propagation de ces espèces en fonctionnement normal. Ce premier chapitre général présente les différents domaines d'application de l'énergie nucléaire, le fonctionnement d'une centrale et se focalisera sur les moyens de mitigation des gaz rares, notamment à l'aide de matériaux adsorbants poreux.

1.1. L'industrie nucléaire

L'industrie nucléaire offre un large champ d'activités, dont la plus connue est la production de l'énergie par les centrales nucléaires. L'industrie nucléaire regroupe également l'exploitation des mines d'uranium, la fabrication du combustible nucléaire (amont du cycle du combustible), mais également le traitement/recyclage des déchets radioactifs (aval du cycle du combustible), et enfin le démantèlement des installations nucléaires (centrales, laboratoires, usines). Cette industrie s'applique également à la défense et à l'armement, avec par exemple les navires à propulsion nucléaire. Enfin, le secteur médical utilise aussi le nucléaire pour des applications telles que l'imagerie (scintigraphie, radiologie) ou bien le traitement de cancers (radiothérapie). Dans ce cas, les radioisotopes sont produits par des cyclotrons ou bien des réacteurs nucléaires de production d'électricité. Les cyclotrons sont installés dans certains hôpitaux pour une utilisation directe de radioisotopes à vie courte, tel que le fluor-18 (période radioactive² $t_{1/2} = 109,8$ min). Les réacteurs nucléaires permettent la production de la quasi-totalité des radioisotopes en quantité importante et à moindre coût, pour leur utilisation en imagerie médicale ou en thérapie [1].

1.2. Les réacteurs nucléaires

En 2021, le monde compte 444 réacteurs en fonctionnement répartis entre 32 pays, ce qui fait du nucléaire la troisième source de production d'énergie dans le monde, après l'énergie fossile (charbon, pétrole et gaz utilisés dans les centrales thermiques) et l'énergie hydraulique (Figure 1). Les réacteurs les plus répandus sont les réacteurs à eau pressurisée (REP) et les réacteurs à eau bouillante (REB).

Le parc nucléaire français compte aujourd'hui 56 REP d'une puissance comprise entre 900 et 1450 MWe, répartis sur 18 sites de centrales nucléaires. Cela représente plus de 70 % de la production d'électricité en France (en 2019).

¹ La mitigation signifie la limitation/atténuation des rejets à l'environnement.

² La période radioactive ou temps de demi-vie $t_{1/2}$, est le temps au bout duquel l'activité d'une source radioactive donnée a diminué de moitié.

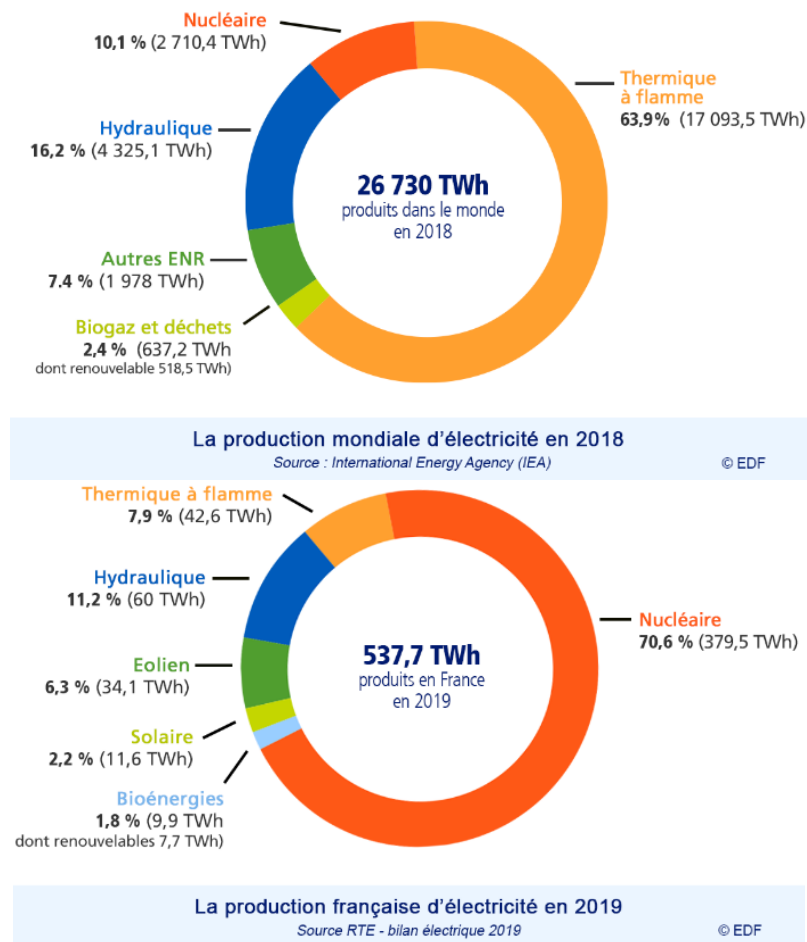
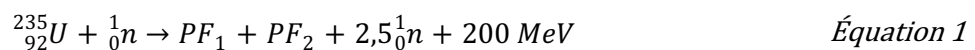


Figure 1 : Répartition de la production d'énergie dans le monde en 2018 (haut) et en France en 2019 (bas). Données de EDF [2].

Deux types de réactions nucléaires peuvent conduire potentiellement à la production d'énergie : la fusion de noyaux légers et la fission de noyaux lourds. La réaction de fusion, qui repose sur l'assemblage de deux noyaux atomiques, n'est encore qu'à un stade de recherche (projet ITER, Tokamaks ...). La réaction de fission telle qu'elle est observée avec l'uranium-235, est réalisée dans les REP. Ce noyau lourd va alors chercher à se stabiliser en se séparant en deux fragments plus légers, appelés produits de fission (PF), libérant 2 à 3 neutrons accompagnés d'énergie (Équation 1).



Les neutrons libérés par cette réaction peuvent à leur tour provoquer la fission d'autres atomes d'uranium-235 et contribuer à une réaction en chaîne. Cette dernière est maintenue si le nombre de neutrons produits par la fission d'un atome lourd est a minima égal au nombre de neutrons qui disparaissent. Dans un réacteur nucléaire, ce processus doit être modéré pour éviter son emballement (seuil de criticité) [3]. De nombreux produits de fissions radioactifs sont alors générés (cf. section 1.4).

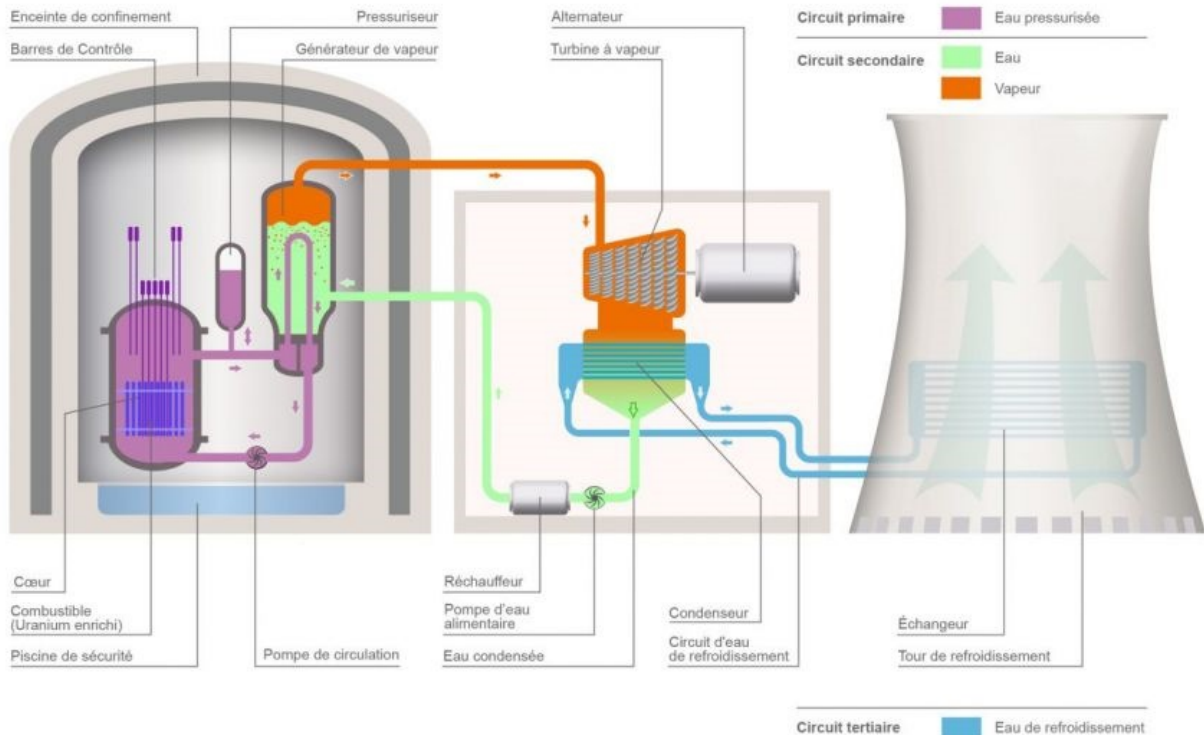


Figure 2 : Schéma de principe d'un réacteur à eau pressurisée (REP) [4].

Comme le montre la Figure 2, un réacteur à eau pressurisée (REP) est constitué de deux circuits fermés et d'un circuit ouvert. Au sein du bâtiment réacteur en béton (enceinte de confinement), le premier circuit fermé est le « circuit primaire » (CP). Il comprend notamment la cuve contenant le cœur du réacteur où se produit la réaction de fission. Ce cœur est composé de crayons de combustible contenant des pastilles d'oxyde d'actinides (uranium ou uranium/plutonium) placées dans des gaines métalliques d'alliage de zirconium. L'utilisation de barres de contrôle contenant un alliage d'argent, d'indium et de cadmium, ou carbure de bore, permet de contrôler la réaction en chaîne, en absorbant les neutrons libérés lors de la réaction de fission. Le fluide caloporteur (eau borée), circulant à haute température (300 °C) et haute pression (155 bar) à l'aide d'une pompe, reste à l'état liquide à l'intérieur du CP et la présence de bore permet, avec les barres de contrôle, de piloter la réactivité du cœur (absorbant neutronique).

Toujours dans le bâtiment réacteur, la chaleur transportée par l'eau du CP est échangée avec l'eau du second circuit fermé dit « circuit secondaire » (CS) au niveau du générateur de vapeur (GV). L'eau du circuit secondaire est alors vaporisée et permet la mise en rotation des turbines qui entraînent à leur tour l'alternateur, pour produire l'énergie électrique.

La vapeur en sortie des turbines est ensuite condensée par le circuit ouvert (circuit tertiaire) de refroidissement composé d'eau (de mer ou de rivière) ou bien d'aéroréfrigérants. La tour de refroidissement permet alors d'évacuer la vapeur du circuit tertiaire. La vapeur recondensée du circuit secondaire est alors renvoyée au moyen d'une pompe dans le générateur de vapeur.

Le réacteur à eau bouillante est de conception proche du REP, à la différence qu'il n'y a pas de circuit secondaire. En effet, la vapeur d'eau, permettant d'entraîner les turbines puis l'alternateur, est produite au-dessus du cœur du réacteur dans un circuit fermé à une température et pression similaires au générateur de vapeur du REP³. Toutefois, si un défaut d'étanchéité de la gaine du combustible apparaît sur ce type de réacteur, l'eau contaminée par des PF radioactifs sera entraînée en dehors de l'enceinte de confinement.

Quel que soit le type de réacteur (REP ou REB), trois barrières de sûreté dans le bâtiment réacteur assurent le confinement vis-à-vis du risque de dissémination des produits de fission radioactifs :

- La première barrière est la gaine du combustible en alliage de zirconium, contenant les crayons combustibles (4 m de long), constitués de pastilles empilées d'oxyde d'uranium UO_2 ⁴ ou d'oxyde mixte appelé MOX⁵ (uranium-238 et plutonium-239 fissiles), d'environ 0,8 cm de diamètre et 1 cm de hauteur, ainsi que les PF créés par la réaction nucléaire (cf. Équation 1 et section 1.4) ;
- La deuxième barrière est l'enveloppe du circuit primaire. Pour un REP, cette enveloppe comprend la cuve en acier (4 m de diamètre, 12 m de hauteur et 20 cm d'épaisseur) contenant le cœur du réacteur, les tuyauteries, le générateur de vapeur, la pompe et le pressuriseur ;
- La troisième et dernière barrière est l'enceinte de confinement (EC). Pour le cas d'un REP, il s'agit du bâtiment réacteur contenant le circuit primaire et une partie du circuit secondaire, de forme cylindrique et construit en béton (environ 60 m de hauteur et 40 m de diamètre).

1.3. Accidents nucléaires

Un accident nucléaire peut être dû à une suite de défaillances, susceptibles d'engendrer un relâchement de matières radioactives dans l'environnement. Cela a, par exemple, été le cas lors des trois principaux accidents nucléaires de l'histoire, survenus à Three Mile Island (USA, 28 mars 1979), à Tchernobyl (Ukraine, 26 avril 1986) et plus récemment à la centrale de Fukushima-Daiichi (Japon, 11 mars 2011).

De manière générale, le risque zéro n'existe pas, même si la probabilité d'un accident grave ou majeur reste très faible (probabilité de 0,7 sur 1 000 pour l'année 2014 [5] sur le parc nucléaire mondial d'après le modèle PEWMA⁶ de la référence [6]). Voici quelques exemples d'accidents susceptibles de survenir sur les réacteurs nucléaires [7] :

- **Accident de refroidissement ou de perte de réfrigérant primaire (APRP)** : résulte d'un défaut de refroidissement du cœur du réacteur dû à une brèche sur le circuit primaire. Cet accident est

³ La pression dans un GV d'un REP est d'environ 60 bar et la température de vapeur de 275 °C. Pour un REB, la pression est de 80 bar et la température de 245 °C.

⁴ Constitué de 3 à 5 % en masse de l'isotope 235 de l'uranium (uranium enrichi).

⁵ Mélange d'Oxydes constitué de 93 % d' UO_2 et 7 % de PuO_2 issu du retraitement du combustible usagé.

⁶ Poisson Exponentially Weighted Moving Average

considéré dans le dimensionnement du réacteur avec des moyens de mitigations adaptés. En cas d'inefficacité de ceux-ci, une fusion partielle ou totale du cœur (Three Mile Island et Fukushima Daiichi) peut alors intervenir due à la puissance résiduelle⁷ du cœur du réacteur ;

- **Accident de réactivité (RIA de l'anglais « Reactivity Initiated Accident »)** : conséquence d'une insertion de réactivité dans le cœur. Cela peut alors entraîner un emballement local de la réaction nucléaire pendant quelques millisecondes (pulse de puissance) et provoquer une élévation rapide de la température du combustible (Tchernobyl) ;
- **Accident de rupture de tube du générateur de vapeur (RTGV)⁸** : résulte de différents modes de dégradation d'étanchéité des tubes du circuit primaire traversant le générateur de vapeur (cf. Figure 2). Cela conduit à la contamination en quantité plus ou moins importante de l'eau du circuit secondaire par l'eau du circuit primaire, compte tenu de la pression importante dans celui-ci.

L'accident grave est alors la conséquence d'un des événements cités précédemment, pour lesquels les systèmes de protection et de sauvegarde ont été défaillants. Dans cette situation, la limitation de la fusion du combustible est la priorité, ainsi que la limitation du relâchement des PF dans le circuit primaire et l'enceinte de confinement, suite à la perte des deux premières barrières de sûreté (cf. section 1.2). La phénoménologie d'un accident grave dans un REP peut être décrite de la manière suivante [7], [8] :

- Suite à la vidange du circuit primaire et au dénoyage du cœur du réacteur, le combustible monte en température sous l'effet de la puissance résiduelle dégagée par les PF qu'il contient. Le cœur se dégrade et forme un mélange de matériaux en fusion appelé « corium » ($U/PuO_2 + ZrO_2 +$ matériaux de structure du cœur), dont la température peut monter jusqu'à 2800 °C. Le corium s'écoule jusqu'à atteindre le fond de la cuve qui s'échauffe à son tour ;
- Des PF sont alors relâchés par le combustible hors du circuit primaire :
 - les gaz de fission (xénon et krypton essentiellement) sont les premiers relâchés, puis les PF volatils (iode, césium, tellure et rubidium majoritairement) et enfin une fraction des PF peu volatils et des actinides (cf. section 1.4) ;
 - les aérosols formés et les vapeurs sont transportés par l'écoulement de vapeur d'eau enrichie en hydrogène hors du circuit primaire et atteignent l'enceinte de confinement. Ils y sont partiellement déposés et peuvent conduire à des rejets directs ou bien différés ;

⁷ Chaleur produite par l'énergie de désintégration des PF qui continuent de s'accumuler dans le cœur malgré l'arrêt de la réaction en chaîne.

⁸ Ce type d'accident peut être classé dans les accidents de dimensionnement.

- La dégradation de la cuve entraîne la coulée du corium dans le puits de cuve et conduit à l'interaction du corium avec le béton du bâtiment réacteur. Par ablation progressive du béton, cela peut conduire à sa percée et à la rupture de la troisième barrière de confinement ;
- Une partie des PF sous forme d'aérosols et de gaz peuvent être relâchés hors de l'enceinte de confinement, aboutissant à une contamination radioactive de l'environnement. Le niveau de contamination est caractérisé par le « terme source » pris en compte par les autorités de sûreté pour le dimensionnement des plans d'intervention. Un tel rejet peut se produire :
 - Soit par une altération de confinement par perte d'intégrité de l'enceinte de confinement, comme par exemple cité au point précédent.
 - Soit via un système de dépressurisation de l'enceinte, délibérément actionné par les opérateurs, pour limiter les contraintes sur l'enceinte de confinement liées à l'importante montée en pression due principalement à la formation de vapeur et aux gaz produits par l'interaction corium-béton. De ce fait, une problématique contradictoire s'impose vis-à-vis de l'évacuation des gaz : l'enjeu est en effet de parvenir à limiter autant que possible les rejets radioactifs à l'environnement, tout en préservant l'intégrité de l'enceinte de confinement. Une solution consiste à équiper la ligne de dépressurisation de moyens de mitigation des rejets les plus efficaces possibles (cf. partie 3 du présent chapitre).

Plus généralement, l'évolution des connaissances a permis de définir les actions en vue d'une diminution et d'un meilleur contrôle des rejets radioactifs, ainsi qu'une meilleure protection des populations grâce à la coordination des équipes de crise. Ce sujet de thèse s'inscrit dans ce contexte visant à diminuer les rejets radioactifs et plus spécifiquement les gaz rares (cf. partie 3).

1.4. Produits de fission et radioactivité

Comme mentionné à la section 1.2, la réaction de fission d'un noyau fissile d'uranium-235 conduit principalement à deux produits de fission accompagnés de 2 à 3 neutrons (cf. Équation 1). Lors de la collision avec le neutron incident (issu d'une source de neutrons constitué de californium par exemple, ou d'une association d'américium et de béryllium ou encore du polonium), l'uranium-235 va se transformer en l'isotope uranium-236. L'énergie de l'isotope ^{236}U excité permet sa fission en deux autres noyaux [9] permettant de générer plus de cent nucléides radioactifs différents. Les noyaux générés possèdent un nombre de masse (nombre de nucléons) majoritairement autour de $A = 95$ (brome, krypton, zirconium) pour l'un des fragments et autour de $A = 139$ (iode, xénon, baryum) pour l'autre. La fission en deux fragments de masses égales ou très voisines est cependant très rare, de même que la fraction en trois fragments.

La cinétique et la quantité de PF libérés lors d'un accident grave dépendent notamment de la température, du taux de combustion⁹, du type de combustible nucléaire et des conditions environnantes dans la cuve du réacteur ou dans l'enceinte de confinement. Certains PF sont volatils à des conditions de pression et de température atmosphériques. Par conséquent, cette propriété engendre un risque de dissémination importante de ces PF dans l'environnement en situation accidentelle. Pontillon et Ducros [10] ont classé les différents PF en fonction de leur comportement et du taux de relâchement lors d'un accident grave :

- Les PF volatils, dont les gaz de fission¹⁰ (Xe, Kr, I, Cs, Te, Sb, Rb, Ag et Cd) se volatilisent avant la formation du corium avec une cinétique très rapide. La température est le facteur principal de leur relâchement ;
- Les PF semi-volatils¹¹ (Mo, Ba, Rh, Pd, Tc), pour lesquels des conditions oxydo-réductrices influent sur leur cinétique de relâchement ;
- Les PF peu volatils (Sr, Y, Nb, Ru, La, Ce, Eu), dont la cinétique de relâchement dépend du taux de combustion ;
- Les PF non-volatils (Zr, Nd, Pr) ne sont quasiment pas libérés, même après la fusion du cœur du réacteur.

Lors d'un accident nucléaire, tel que celui de Tchernobyl, le taux de rejet des PF était supérieur à $0,40 \times 10^{18}$ Bq¹² le jour de l'événement. Cela représentait 30 000 fois l'ensemble des rejets radioactifs atmosphériques émis en une année par les installations nucléaires alors en exploitation dans le monde [11]. Toutefois, 84 % de l'activité totale rejetée des éléments radioactifs avaient une période radioactive (ou temps de demi-vie radioactive¹³) inférieure à un mois. Le Tableau 1 présente ces périodes pour les radionucléides les plus importants rejetés en cas d'accident grave. Dans ce manuscrit, les produits de fission d'intérêts sont le krypton et le xénon.

⁹ Le taux de combustion (ou « burn-up » en anglais) est la quantité d'énergie pour une tonne de combustible. L'unité utilisée est le GWj/t_M correspondant à la quantité d'énergie (Giga Watt.jour) produite par une tonne d'atome d'uranium ou de plutonium.

¹⁰ Essentiellement des gaz rares.

¹¹ Composés qui ne sont pas volatils dans les conditions normales de température et de pression mais qui le deviennent dans certaines conditions.

¹² Le Becquerel (Bq) est l'unité de mesure de l'activité ou encore de la désintégration radioactive de l'isotope considéré, c'est-à-dire le nombre de rayonnement émis par seconde de cet isotope.

¹³ La demi-vie est le temps nécessaire à la désintégration naturelle de la moitié d'une quantité donnée d'un radionucléide en éléments fils (stable ou radioactif). Il s'agit d'une propriété propre à l'élément radioactif considéré. Par exemple, la période radioactive de l'iode-131 est de 8 jours. Afin de réduire son activité d'un facteur 1024 (210 pour 10 périodes) par désintégration radioactive, il lui faut donc une durée d'environ 80 jours.

Tableau 1 : Période radioactive (demi-vie) des produits de fission les plus importants relâchés en cas d'AG.

Famille	Symbole	Nom	Période radioactive	Rayonnement dominant
Gaz rares	⁸⁵ Kr	Krypton-85	10,8 années	β, γ
	¹³³ Xe	Xénon-133	5,3 jours	β, γ
Iode	¹³¹ I	Iode-131	8,0 jours	β, γ
	¹²⁹ I	Iode-129	1,6×10 ⁷ années	β, γ
Césium	¹³⁷ Cs	Césium-137	30 années	β, γ
Strontium	⁸⁹ Sr	Strontium-89	50,6 jours	β, γ
	⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y	Strontium-90/Yttrium-90	28,8 années	β
Ruthénium	¹⁰³ Ru	Ruthénium-103	39,26 jours	β, γ
	¹⁰⁶ Ru	Ruthénium-106	372,6 jours	β, γ
Autres PF	¹⁴⁴ Ce	Cérium-144	285,0 jours	β, γ
	⁹⁵ Zr	Zirconium-95	64,0 jours	β, γ
	¹⁴⁰ Ba/ ¹⁴⁰ La	Baryum-140/Lanthane-140	12,8 jours	β, γ

2. GAZ RARES ÉTUDIÉS : KRYPTON ET XÉNON

Les isotopes radioactifs du krypton et du xénon font partie des produits de fission volatils (gaz de fission) qui, en cas d'accident grave, sont les premiers à être relâchés. Ces gaz inertes ne sont pas chimiquement toxiques, mais induisent une accumulation des doses radioactives dans l'environnement en cas d'accident grave ou en fonctionnement normal. Leur suivi dans l'environnement permet également le traçage d'un accident ou d'essais nucléaires à partir des rapports isotopiques du xénon (^{131/133/135}Xe). Toutefois, les techniques de séparation et de concentration du xénon sont fortement perturbées par la présence de radon. En effet, le radon est un gaz radioactif (aucun isotope stable) naturellement présent dans les sols et les roches à des concentrations variables selon les régions, issu de la désintégration de l'uranium et du radium [12]. Par ailleurs, les isotopes stables du Xe et Kr ont également un intérêt économique (cf. section 2.3), et leur capture, séparation et stockage seraient alors une opportunité rentable. Cette partie décrit les caractéristiques générales du krypton et du xénon, les différentes techniques de production et applications industrielles, ainsi que les rejets autorisés, les conséquences de leur radioactivité et les moyens de détection dans l'environnement.

2.1. Caractéristiques générales du krypton et du xénon

Le krypton et le xénon font partie de la famille des gaz rares avec l'hélium, le néon, l'argon et le radon (dernière colonne VIIIA du tableau périodique). Par définition, ce sont des gaz monoatomiques très peu réactifs en raison de leur couche électronique externe complète. Toutefois, des molécules à base de xénon [13] ou de krypton [14] existent telles que le XeF₄ ou le KrF₂. Le Tableau 2 résume les caractéristiques générales de ces deux gaz, dont leurs diamètres cinétiques.

Tableau 2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du krypton et du xénon.

Nom	Krypton	Xénon
Symbole	Kr	Xe
Numéro atomique (A)	36	54
Configuration électronique	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	[Kr] 5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶
Masse atomique	83,798 u	131,293 u
Diamètre cinétique [15]	3,69 Å	4,10 Å
Température de fusion	-157 °C	-112 °C
Température d'ébullition	-153 °C	-108 °C

Le xénon et le krypton sont des gaz dit « rares » car peu abondants, mais naturellement présents dans l'atmosphère, à raison de 0,087 ppmv¹⁴ et 1,14 ppmv respectivement. Leurs abondances sont également inférieures à celles des autres gaz rares, à savoir l'hélium (5,2 ppmv), l'argon (9340 ppmv) et le néon (18 ppmv). Le radon, quant à lui, n'est présent que sous forme radioactive dont l'isotope le plus « stable » est le ²²²Rn (demi-vie de 3,8 jours avec une activité massique de 5,73 × 10¹⁵ Bq.g⁻¹). Selon certaines études, 90% du xénon terrestre attendu est manquant [16]. Une des hypothèses est que le xénon soit présent au sein du noyau terrestre sous forme de complexe avec le fer et le nickel, sous une pression extrême [17]. Le krypton et le xénon possèdent de nombreux radioisotopes, dont plusieurs avec des demi-vies radioactives supérieures à quelques heures (Tableau 3).

Tableau 3 : Propriétés des principaux isotopes du krypton et du xénon. Les radioisotopes les plus abondants sont en gras. Les radioisotopes synthétiques (RS), produits par la fission nucléaire, sont surlignés en gris.

Gaz noble	Isotope	Abondance naturelle	Période radioactive	Mode de désintégration
Krypton	⁷⁶ Kr	RS	14,8 heures	β+
	⁷⁸ Kr	0,35%		Stable
	⁷⁹ Kr	RS	35 heures	β+
	⁸⁰ Kr	2,25%		Stable
	⁸¹ Kr	RS	229 000 années	β+
	⁸² Kr	11,60%		Stable
	⁸³ Kr	11,50%		Stable
	⁸⁴Kr	57,00%		Stable
	⁸⁵ Kr	RS	10,8 années	β-
	⁸⁶Kr	17,30 %		Stable
Xénon	¹²⁴ Xe	0,10%	1,8×10 ²² années	β+
	¹²⁶ Xe	0,09%		Stable
	¹²⁷ Xe	RS	36,4 jours	β+
	¹²⁸ Xe	1,91%		Stable
	¹²⁹Xe	26,40%		Stable
	¹³⁰ Xe	4,10%		Stable
	¹³¹ Xe	21,29%		Stable
	¹³²Xe	26,90%		Stable
	¹³³ Xe	RS	5,3 jours	β-
	¹³⁴ Xe	10,4%		Stable
¹³⁶ Xe	8,9%	2,4×10 ²¹ années	β-	

¹⁴ Partie par million volumique (10⁻⁶) soit 1 µl/l.

Le krypton-85 possède une période radioactive relativement longue (10,8 ans). C'est pourquoi sa capture constitue un intérêt majeur en cas d'accident nucléaire, mais également lors du retraitement du combustible usagé, afin de stopper l'accumulation de sa radioactivité dans l'environnement. Le xénon-133, quant à lui, possède une période radioactive plus courte (5,3 jours). Sa capture est également dans l'intérêt de réduire son accumulation dans l'environnement, mais constitue une stratégie différente de gestion et de stockage en cas d'accident grave, en raison de sa courte période radioactive. De plus, la concentration en xénon, environ 10 fois plus importante que celle du krypton lors d'un accident grave, a un impact négatif sur la capture du krypton en raison de la compétition sur les sites d'adsorption d'un matériau adsorbant (cf. partie 5).

2.2. Production industrielle du krypton et du xénon

La capture et la purification des gaz rares est, à ce jour, réalisée par l'utilisation de méthodes cryogéniques ou bien par adsorption physique sur des matériaux poreux. Le krypton et le xénon stables sont principalement des sous-produits de la distillation de l'air, suite à la séparation de l'azote et de l'oxygène. Les isotopes instables, quant à eux, sont produits par la réaction de fission de l'uranium et du plutonium. Une brève description de ces différentes techniques est présentée ci-après.

2.2.1. Distillation cryogénique (ou fractionnée)

La distillation cryogénique est l'une des méthodes les plus courantes pour fournir du krypton et du xénon purs (99,999 %). Le principe de fonctionnement repose sur les différences de températures d'ébullition entre les gaz à séparer [18]. Un prétraitement des effluents gazeux est nécessaire avant le traitement cryogénique. L'air est dans un premier temps filtré, afin d'éliminer les poussières et autres aérosols, puis comprimé jusqu'à environ 6 bar. Puis, le flux est épuré des molécules d'eau et de gaz carbonique, afin d'éviter la formation de glace ou de neige carbonique lors du refroidissement. L'effluent de gaz contient alors NO, Kr, Ar, Xe, H₂ et O₂. Ce flux de gaz traverse ensuite un lit catalytique au rhodium à haute température (540-650 °C/813-923 K) où le monoxyde d'azote gazeux (NO) est réduit en azote et en eau avec la faible quantité d'hydrogène présente. Après refroidissement et séchage, le flux gazeux est envoyé vers le processus de distillation cryogénique. L'effluent prétraité est refroidi avec des échangeurs de chaleur, puis envoyé vers la colonne cryogénique où O₂, Kr, Xe et Ar sont adsorbés par de l'azote liquide à -196 °C (77 K) à contre-courant. Les gaz sont alors concentrés en continu puis collectés par distillation sélective en fonction de leur température d'ébullition. Les gaz non-absorbés sont rejetés dans l'atmosphère.

Cette technique est également utilisée dans les centrales nucléaires au États-Unis et au Japon pour le retraitement des effluents [19] [20] [21] où des facteurs de décontamination (cf. section 3.1) du krypton-85 de 100 à 1000 ont été mesurés [22] et confirment la faisabilité de cette technologie.

Les principaux inconvénients à ce système sont le coût car le processus est énergivore, mais également la formation radiolytique d’ozone concentré dans le processus, pouvant conduire à un risque chimique, voire d’explosion.

2.2.2. Adsorption par fluorocarbure ou par dioxyde de carbone

L’absorption de fluorocarbure (CCl_2F_2 ou communément appelé « fréon-12 » ou « R-12 ») est très similaire à la distillation cryogénique (Figure 3) [23]. Cependant, le processus fonctionne à une température plus modérée que le précédent procédé ($-30\text{ °C}/243\text{ K}$). Le processus repose sur les différences de solubilité entre les gaz et le solvant (fréon). Les gaz sont comprimés puis refroidis avant d’être injectés dans une colonne remplie de fréon. Le krypton et le xénon sont absorbés dans la région médiane de la colonne, puis extraits relativement purs (avec un peu de solvant). Ce procédé peut atteindre des rendements pour le krypton de 99%. Les inconvénients de ce processus restent, comme pour la distillation cryogénique, le coût d’exploitation. Les coûts de solvants sont relativement faibles, mais les fuites dues à la pression élevée (28 bar) peuvent entraîner des pertes de gaz. La volatilisation et la dégradation par radiolyse des solvants augmentent également les coûts d’exploitation. En raison de ces limitations, ce procédé n’a jamais été testé à l’échelle industrielle. De plus, l’utilisation du fréon-12 est interdite depuis 1995 en raison de son potentiel de déplétion ozonique¹⁵.

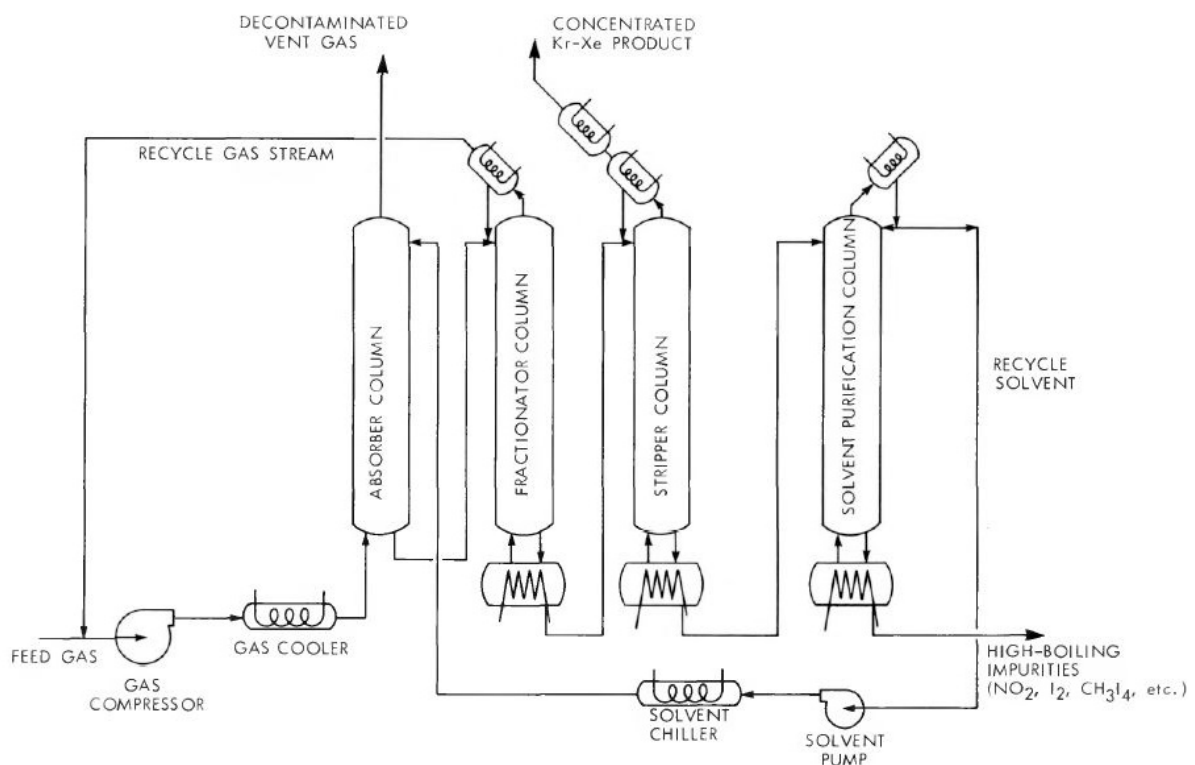


Figure 3 : Schéma simplifié du système d’adsorption par fluorocarbure avec purification par solvant de la référence [24].

¹⁵ Potentiel de dégradation relative théorique que ce composé inflige à la couche d’ozone, par destruction de l’ozone en haute atmosphère.

L'absorption par dioxyde de carbone est équivalente à l'absorption de fluorocarbone en termes d'équipement et de coûts. La principale différence est l'utilisation de CO₂ comme solvant. Malgré la disponibilité du CO₂, ce procédé est limité aux flux gazeux à forte teneur en CO₂. Cependant, les études réalisées étaient destinées à évaluer les données d'adsorption du dioxyde de carbone, ainsi les facteurs de décontamination ne sont pas probants [18] [25].

2.2.3. Adsorption physique sélective

Théoriquement, ce procédé est considéré comme le plus simple à utiliser pour le traitement des effluents gazeux. Le krypton et le xénon peuvent être adsorbés dans les pores d'un matériau adsorbant sélectif tel que les charbons actifs, les zéolites ou plus récemment les Metal-Organic Frameworks (MOF). Les conditions d'adsorption reposent sur la variation de température ou de pression. Ainsi, les gaz rares peuvent être adsorbés à basse température et pression élevée, puis désorbés par augmentation de température et pression réduite. Les différents types de matériaux adsorbants les plus répandus sont décrits en section 3.3.

Toutefois, l'inconvénient dans la capture du krypton dans les installations nucléaires est la concentration du xénon, environ 10 fois plus élevée (400 ppmv pour le xénon contre 40 ppmv pour le krypton lors du retraitement d'effluent [26]). La capture du krypton repose alors dans un premier temps sur l'adsorption sélective du xénon, qui est plus polarisable et donc plus facilement piégeable. La séparation Xe/Kr constitue alors un défi majeur dans le développement de ces matériaux adsorbants.

2.3. Applications

Le xénon et le krypton sont des espèces très onéreuses en raison de leur rareté dans l'environnement, mais également à cause de leur utilisation dans plusieurs industries. Depuis 2022, le conflit entre la Russie et l'Ukraine a également un impact négatif sur la disponibilité commerciale du krypton et du xénon, puisque ces deux pays sont parmi les plus importants producteurs de ces gaz au monde. [27]

Parmi tous les gaz rares, le xénon possède la conductivité thermique¹⁶ et le potentiel de première ionisation¹⁷ les plus faibles. Une application intéressante du xénon est alors son utilisation comme carburant pour la propulsion spatiale dans les moteurs ioniques [28]. En effet, sa faible énergie d'ionisation, son stockage sous forme liquide à haute pression et proche de la température ambiante, ainsi que sa capacité à revenir à l'état gazeux facilement, permettent d'alimenter le moteur ionique. Ce dernier produit sa force de propulsion par l'accélération du xénon ionisé à très haute vitesse

¹⁶ Capacité à diffuser ou non la chaleur. Plus ce potentiel est faible, plus le matériau ou le composé est isolant. Pour le xénon, sa conductivité thermique s'élève à $5,69 \times 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ contre $9,49 \times 10^{-3} \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le krypton.

¹⁷ Énergie nécessaire pour arracher un électron. Plus cette énergie est faible, plus il est facile d'ioniser l'atome. Le xénon possède un potentiel de première ionisation de 12,13 eV pour le xénon contre 14,00 eV pour le krypton.

(50 km.s⁻¹) obtenue par deux grilles fortement chargées électriquement (une positivement et l'autre négativement).

Ces propriétés font également du xénon un excellent candidat pour l'éclairage en raison de la minimisation des pertes thermiques et de la mise en fonctionnement rapide d'une lampe. En effet, le xénon peut être utilisé comme source d'émission de lumière sous forme de flash lumineux (lampes à décharge tels que le flash d'appareil photo ou les stroboscopes), mais également pour les systèmes de projection de cinéma (IMAX), les phares de voiture et dans les écrans plasma (mélange de xénon et de néon ionisés par des électrodes).

De même, le krypton est un gaz de remplissage dans les lampes à incandescence, ou les lampes au krypton, car la lumière produite est de haute intensité et de longue durée de vie. Certains lasers à exciplexe¹⁸, utilisés en chirurgie oculaire ou pour la photolithographie¹⁹ dans l'industrie des semi-conducteurs, emploient du KrF pour donner une radiation ultraviolette de 248 nm. Le krypton, mélangé avec de l'argon, est aussi efficace pour l'isolation thermique dans les doubles vitrages.

Le krypton et le xénon sont également employés dans le milieu médical. En effet, tous deux possèdent une grande capacité anesthésiante [29], [30]. À des concentrations élevées, cela limite l'apport en oxygène et génère peu d'effets secondaires (pas de diminution de la pression artérielle, réveil plus rapide), du fait de l'évacuation rapide de l'organisme grâce à leur inertie chimique. De plus, des radioisotopes tels que le krypton-81 métastable utilisé dans la médecine nucléaire comme agent de contraste pour l'imagerie médicale, ou encore le xénon-133 utilisé pour mesurer le flux sanguin du cœur, des poumons ou du cerveau par tomographie d'émission de positrons (TEP). Le xénon-129 s'utilise également comme sonde en Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [31]

2.4. Rejets et radiotoxicité

En fonctionnement normal, environ 30 % des produits de fission d'un réacteur nucléaire sont sous forme gazeuse, et les 70 % restants sont sous forme solide (cf. section 1.4) [32]. Du fait de la décroissance radioactive des PF, cela représente à l'équilibre environ 2 tonnes de PF dans un cœur de REP de 900 MWe [33]. Seule une très faible fraction des PF passe dans le circuit primaire au travers de défauts d'étanchéité des gaines de combustible. Les rejets annuels d'un réacteur de 1300 MWe, en fonctionnement normal, sont de l'ordre de 2×10^{13} Bq de gaz rares (essentiellement ¹³³Xe à 80%, ¹³⁵Xe et ⁸⁵Kr). Pour une usine de retraitement telle que le site d'Orano à La Hague, les rejets des gaz rares

¹⁸ L'exciplexe est un complexe stable seulement à l'état excité et se dissocie de l'état fondamental. La dissociation de l'état fondamental empêche le complexe d'adsorber les photons émis à l'état excité et les photons sont donc plus facilement multipliés.

¹⁹ Technique utilisée dans la fabrication de composants électronique qui permet de transférer sur un substrat une image de circuit.

radioactifs (essentiellement ^{85}Kr) sont de l'ordre de $3,65 \times 10^5$ TBq en 2020 [34]. En effet, le combustible usé est stocké de 6 mois à 1 an dans des piscines d'entreposage afin de permettre la décroissance radioactive, comme pour le xénon-133 qui possède une courte période radioactive (5,3 jours), contrairement au krypton-85 (10,8 ans). Ce dernier, considéré comme peu radiotoxique, est dilué dans l'atmosphère via une cheminée de 100 m de hauteur afin de favoriser la dispersion et réduire son impact radioactif. Le xénon-133, quant à lui, se désintègre en césium-133 stable par émission β^- et ne présente plus de risques radiologique.

Lors d'un accident grave (fusion du cœur du réacteur), les quantités de gaz de fission (krypton et xénon essentiellement) augmentent au sein du combustible en raison de la puissance résiduelle du cœur. Après l'arrêt d'urgence d'un REP de 900 MWe (combustible UO_2 enrichi à 3,70 % d'uranium 235 avec 72,5 t d'uranium initial chargé par quart avec différents cycles d'irradiation²⁰), la masse totale de krypton (isotopes stables et radioactifs) est de 22,1 kg, correspondant à 2,32 % de l'activité totale. De même pour le xénon, sa masse totale à l'arrêt d'urgence est de 307,0 kg, correspondant à 4,33 % de l'activité totale [33] [35], [36]. Ainsi, le relâchement dans l'environnement des gaz rares radioactifs peut entraîner, à court et moyen termes, l'irradiation externe des opérateurs et personnels de la centrale, ainsi que de la population aux alentours. À long terme, le xénon-133 se désintègre rapidement et le krypton-85 se disperse, ce qui réduit sa concentration atmosphérique, mais augmente le nombre de personnes exposées et le taux de radioactivité dans l'environnement.

2.5. Détection des gaz rares

Le krypton et le xénon possèdent des périodes radioactives suffisamment longues pour être détectés plusieurs jours à plusieurs semaines après leurs rejets. De ce fait, le suivi du taux de gaz rares dans l'environnement, notamment le xénon-133, est un excellent traceur de réaction nucléaire (accidentelle ou non), comme indiqué précédemment.

Or, la détection d'un accident, ou d'un essai nucléaire, est perturbée par le bruit de fond du krypton et du xénon déjà produits par l'activité nucléaire civile. Les teneurs en isotopes dispersés étant très faibles, les techniques d'analyse actuelles ne permettent pas de détection directe. De grands volumes d'air sont alors à traiter pour concentrer au maximum les isotopes radioactifs d'intérêts. La purification de l'échantillon est également indispensable, afin de limiter la présence d'interférents, tels que le radon. Ainsi, ces systèmes de détection reposent, en partie, sur l'utilisation du phénomène d'adsorption dont l'objectif est de développer des adsorbants plus efficaces, sélectifs et stables.

²⁰ Taux de combustion des assemblages : 1^{er} quart = 10,5 GWj/tU (1 cycle d'irradiation), 2^{ème} quart = 21 GWj/tU (2 cycles), 3^{ème} quart = 31,5 GWj/tU (3 cycles) et pour le 4^{ème} quart = 42 GWj/tU (4 cycles).

Plusieurs stations de surveillance internationale de radionucléides sont réparties dans le monde pour suivre la dispersion du xénon-133 [37], mais également d'autres radionucléides d'intérêt comme l'iode-131 ou le césium-137. Trois technologies sont mises en œuvre pour le prélèvement et la mesure du xénon :

- Le système ARIX (Analyser of Radioactive Isotopes of Xenon) développé par la Russie ;
- Le système SAUNA (Swedish Automatic Unit for Noble Gas Acquisition) développé par la Suisse ;
- Le système SPALAX (Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec l'Analyse des radioXénon) développé par la France ;
- Ces systèmes, décrits succinctement ci-après, utilisent quasiment le même principe de fonctionnement. De l'air est prélevé puis le xénon est extrait, purifié, concentré et les isotopes d'intérêt sont analysés tels que ^{131m}Xe ($t_{1/2} = 11,8 \text{ j}$), ^{133}Xe ($t_{1/2} = 5,3 \text{ j}$), ^{133m}Xe ($t_{1/2} = 2,2 \text{ j}$) et le ^{135}Xe ($t_{1/2} = 9,2 \text{ h}$).

2.5.1. Système ARIX

Le système ARIX est composé de trois phases [38] : l'échantillonnage, la purification et la détection. Un compresseur d'air permet d'introduire l'échantillon sur un pré-refroidisseur afin d'éliminer l'eau par congélation, puis sur des colonnes équipées d'adsorbant de type zéolite (NaA et CaA, zéolites de type A dopées au Na ou Ca avec ouvertures de pores $\approx 4 \text{ \AA}$) pour compléter l'épuration de l'eau et du CO_2 . Le xénon est ensuite adsorbé sur du charbon actif refroidi ($\approx 100 \text{ K}$). Ensuite, l'échantillon doit être nettoyé du radon-222 en raison de ses produits de désintégration qui constituent un obstacle à l'analyse isotopique. Pour cela, l'échantillon est de nouveau passé sur une colonne de charbon actif à une température cryogénique comme précédemment, pour séparer le xénon du radon. Enfin, l'échantillon est passé une troisième fois sur une colonne de charbon actif, également refroidie, afin de concentrer le xénon. Pour terminer, l'échantillon est analysé par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG ou GC pour *Gas Chromatography*) et envoyé dans une cellule de comptage pour mesurer l'activité des radioisotopes du xénon par coïncidence β - γ [39].

2.5.2. Système SAUNA

Le système SAUNA [40] est similaire au système ARIX décrit précédemment. L'air est prélevé à l'aide d'une pompe et refroidi à $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ pour retirer l'eau, puis traverse une cartouche de tamis moléculaire (4 \AA), afin d'éliminer les dernières traces d'eau et le CO_2 . Le xénon est ensuite adsorbé sur une première cartouche de charbon actif puis concentré de nouveau sur une deuxième cartouche de charbon actif. Enfin, la séparation Xe/Rn et la quantification du xénon est réalisée par GC, composée de deux colonnes successives de tamis moléculaires (3 \AA et 5 \AA respectivement). Le xénon concentré est enfin envoyé dans une cellule de comptage des radioisotopes du xénon par coïncidence β - γ .

2.5.3. Système SPALAX

Le système SPALAX [41] a la particularité d'avoir un fonctionnement autonome, notamment en production de gaz. En effet, les autres systèmes décrits précédemment utilisent des bouteilles d'hélium comme gaz vecteur entre les différentes parties du système (désorption et analyse chromatographique). Le système SPALAX permet de produire son propre gaz vecteur grâce à des membranes de perméation permettant de générer de l'azote pour l'échantillonnage. Ainsi, un grand volume d'air est prélevé et comprimé, puis le volume est purifié en éliminant l'eau, l'O₂ et le CO₂ grâce à des membranes constituées de centaines de fibres creuses en polyimide. Le xénon est ensuite séparé du radon et concentré à l'aide de deux séries de trois colonnes de charbon actif. Le xénon est de nouveau concentré dans deux autres colonnes successives contenant des tamis moléculaires, puis les radioisotopes d'intérêts sont détectés par spectrométrie γ .

3. SYSTÈMES DE MITIGATION DES REJETS DE GAZ RARES

Dans l'industrie nucléaire, différents systèmes de mitigation des rejets radioactifs existent. Cette section présente le système de mitigation des réacteurs français, ainsi que les matériaux adsorbants des gaz rares les plus courants.

3.1. Systèmes de mitigation FCVS

En situation d'accident grave, les exploitants des centrales nucléaires rencontrent deux problématiques contradictoires à gérer, évoquées dans l'introduction générale et en section 1.3 :

1. Limiter les rejets radioactifs dans l'environnement ;
2. Limiter la surpression dans l'enceinte de confinement, due à la puissance résiduelle du cœur, à une valeur supportable par le génie civil du bâtiment réacteur (4-5 bar absolus).

Les FCVS permettent de répondre à ces problématiques. Il s'agit de lignes de dépressurisation de l'enceinte de confinement, équipées de systèmes de mitigation des PF.

Pour un polluant donné, les performances de ces systèmes sont exprimées par le facteur de décontamination DF (de l'anglais « decontamination factor »), défini par le rapport entre le débit massique de polluant en amont (\dot{m}_{in}) du système de mitigation et le débit massique aval (\dot{m}_{out}) (Équation 2).

$$DF = \frac{\dot{m}_{in}}{\dot{m}_{out}} \quad \text{Équation 2}$$

Les performances peuvent également être exprimées par le pourcentage d'efficacité selon l'Équation 3 suivante :

$$\eta(\%) = \frac{\dot{m}_{in} - \dot{m}_{out}}{\dot{m}_{in}} = 1 - \left(\frac{1}{DF}\right) \quad \text{Équation 3}$$

Suite à l'accident de Three Mile Island (1979), tous les REP français ont été équipés d'une ligne de dépressurisation avec des dispositifs permettant de filtrer les éventuels rejets accidentels. Cette ligne a été mise en place en raison de la possible augmentation de la pression dans l'enceinte de confinement pendant plusieurs jours. Cela est dû à l'augmentation de la température liée à la puissance résiduelle des PF et à la production de vapeur et de gaz non condensables lors d'un accident grave. Cette augmentation de pression peut ainsi menacer l'étanchéité et l'intégrité mécanique de l'enceinte de confinement. Pour éviter cela, une procédure spécifique nommée « U5 » associée au système de filtration a été définie [42].

L'objectif de cette procédure U5 est donc de maintenir la pression dans l'enceinte de confinement à une valeur inférieure au maximum supporté par le bâtiment (environ 5 bar). Un second objectif à cette procédure est la limitation des rejets radioactifs à l'environnement, pouvant être occasionnés lors d'un AG avec rejets radioactifs hors du site²¹. Cette procédure est enclenchée 24h après le début de l'accident. Les systèmes de filtration français FCVS sont dits « secs » (ou « dry system »), par opposition aux systèmes humides (ou « wet system »)²². Plus précisément, les FCVS « secs » des REP français sont constitués de deux organes de filtration (Figure 4) :

- un préfiltre métallique (dans l'enceinte) d'une surface totale de filtration de 33 m² en acier inoxydable 316L.
- une enceinte (en aval) de 7,3 m de diamètre sur 3,5 m de haut, contient un filtre à lit de sable (section de 42 m² sur 0,8 m de haut) de granulométrie entre 500 et 710 μm [43].

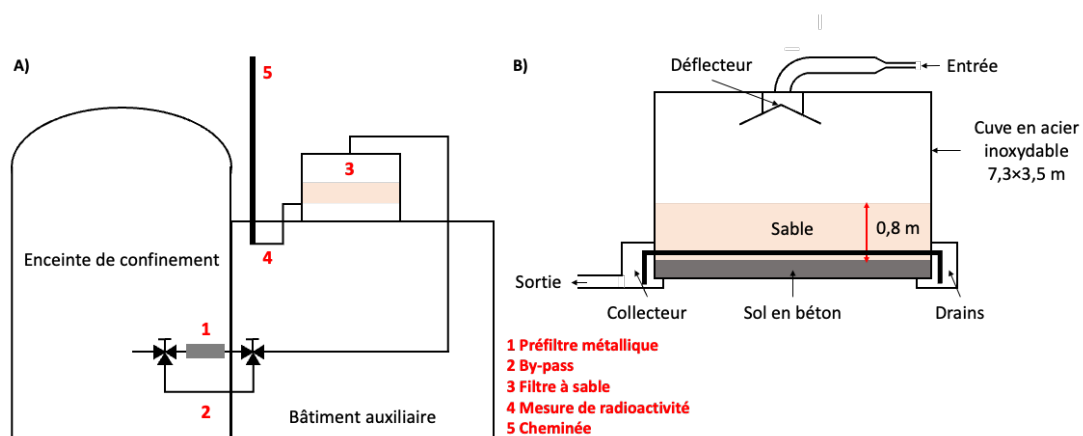


Figure 4 : A) Schéma de principe du FCVS sec des REP français. B) Schéma de principe du filtre à sable.

²¹ Des faibles seuils de rejets sont toutefois tolérés pour préserver l'étanchéité et l'intégrité de l'enceinte de confinement. Ces seuils de rejets peuvent également pallier une filtration imparfaite, toutefois, cela reste préférable à une perte d'intégrité de l'EC.

²² Systèmes composé de barboteurs ou « scrubbers » contenant une solution alcaline, communément utilisés sur les REP à l'étranger [42].

Le préfiltre métallique permet de piéger les aérosols radioactifs tels que CsI, poussières et autres débris de l'enceinte de confinement, et de limiter l'élévation de la température. Ce filtre permet également de réduire les doses radioactives dans le filtre à lit de sable, filtre situé à l'extérieur du bâtiment réacteur et conçu initialement pour le piégeage d'aérosols. Une ligne « by-pass » permet le fonctionnement en continu du FCVS en cas de colmatage du préfiltre métallique. Le dimensionnement des FCVS est basé sur des calculs effectués à la fin des années 70 d'après plusieurs situations accidentelles [44]. Les exigences françaises en terme de dimensionnement des systèmes de filtration sont les suivantes [42] :

- Pression dans l'enceinte : 5 bar absolus ;
- Pression au-dessus du filtre à sable : ambiante ($\approx 1,1$ bar) ;
- Température : 140 °C ;
- Débit massique maximal : $3,5 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$;
- Composition volumique de l'atmosphère : 33% d'air, 29% de vapeur, 33% de CO_2 et 5% de CO ;
- Masse volumique : $4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$;
- Diamètre aérodynamique massique médian des aérosols : 5 μm , pour une concentration massique de $1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

En tenant compte des données listées ci-dessus, des dimensions de l'enceinte de confinement d'un réacteur de 900 MWe ($V_{\text{EC libre}} = 60\,000 \text{ m}^3$) [33] et de la masse de Xe et Kr estimée à l'arrêt d'urgence (cf. section 2.4), la concentration en gaz rares peut être estimée à environ 319 ppmv de Xe et 36 ppmv de Kr. C'est pourquoi dans la littérature, ainsi qu'au cours de ce travail de thèse, des bouteilles titrées à 400/40 ppmv Xe/Kr dans l'air sont utilisées lors de la filtration dynamique des gaz rares. À pression et température ambiantes (1 bar et 25 °C), ces concentrations sont autour de 1000 ppmv de Xe et 100 ppmv de Kr. De ce fait, des bouteilles titrées à 1000 ppmv de Xe et 100 ppmv de Kr dans l'air peuvent également être utilisées.

L'ASN ne fixe aucune exigence spécifique « chiffrée » en termes de facteur de décontamination (DF), bien que la quantification des rejets soit un point important dans toute analyse de sûreté. Cependant, des programmes expérimentaux de recherche tels que MiRE²³ à partir de 2013 ont permis d'estimer l'efficacité de filtration du préfiltre métallique et du filtre à lit de sable pour des produits de fission sous différentes formes physico-chimiques [43] [45] :

- Aérosols ($DF_{\text{FCVS}} = 1000$) ;
- PF volatils :
 - Iode moléculaire ($DF_{\text{FCVS}} = 10$) ;

²³ Programme MiRE : Mitigation des REjets à l'environnement en cas d'accident nucléaire, impliquant notamment EDF, l'Université de Lille et l'IRSN.

- CH_3I , RuO_4 ($DF_{\text{FCVS}} \sim 1$).

À noter que le FCVS sec a été dimensionné à l'origine pour le piégeage d'aérosols et non pour les composés moléculaires gazeux tels que les gaz rares. C'est pourquoi l'étude de matériaux adsorbants poreux fait l'objet de ce travail de thèse.

3.2. Généralités sur l'adsorption

Le système de mitigation FCVS n'est pas adapté au piégeage des gaz rares. De ce fait, dans la littérature, beaucoup de matériaux adsorbants sont étudiés pour leur capture. Cette section décrit les caractéristiques principales d'efficacité pour un matériau adsorbant et présente quelques exemples de matériaux poreux couramment utilisés.

3.2.1. Définition de l'adsorption

Le terme « adsorption » désigne la fixation des molécules d'un gaz à la surface (interne ou externe) d'un solide. Ce terme se différencie de « l'absorption » qui désigne la pénétration des molécules d'un gaz à l'intérieur d'un solide. Ainsi, l'adsorption du gaz (l'adsorbat) est caractérisée par la nature et les forces d'interactions engendrées à la surface du matériau (l'adsorbant). Il existe deux types d'adsorption :

- L'adsorption chimique (chimisorption) provoque la formation d'une liaison chimique forte (souvent covalente ou iono-covalente) entre le gaz et l'adsorbant. Il s'agit de forces intramoléculaires de l'ordre de 100 à 400 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Toutefois, les gaz rares étant de nature interte, la chimisorption n'est pas envisageable ;
- L'adsorption physique (physisorption) avec absence de liaison forte. Il s'agit d'interactions purement physiques intermoléculaires dues aux forces de Van der Waals de l'ordre de 10 à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces forces sont définies par :
 - Les forces de Keesom (entre dipôles permanents) ;
 - Les forces de Debye (dipôles permanent et induit, effet d'induction) ;
 - Les forces de London (entre dipôles induits, effet de dispersion).
- Les forces de Keesom ne peuvent pas correspondre à l'adsorption des atomes de Xe ou Kr en raison de l'absence de dipôles permanents. L'effet de dispersion des forces de London est donc impliqué dans l'adsorption des gaz rares. Les forces de Debye, quant à elles, sont considérées comme négligeables devant les forces de London. Toutefois, ces deux dernières contribuent à l'adsorption des gaz non-polaires comme le xénon et le krypton. Ce processus est réversible et permet une désorption de l'adsorbat par deux types de procédés : la désorption par modulation de la pression (PSA) ou bien de la température (TSA) sur le matériau poreux [46].

- Ainsi, l'adsorption par physisorption est le mécanisme considéré dans cette thèse pour la capture des gaz rares (cf. partie 4 du présent chapitre).

3.2.2. Qualités requises d'un matériau adsorbant

Les qualités d'un adsorbant pour la capture des gaz rares sont définies dans le cadre de cette thèse par les points suivants [47] :

- **La capacité d'adsorption (CS pour Capacity Sorption)** est l'une des caractéristiques principales pour comparer différents matériaux. Pour une quantité donnée d'adsorbant, plus la quantité de gaz piégé est importante, plus l'adsorbant est efficace. L'isotherme d'adsorption permet une première estimation de l'affinité d'un matériau pour un gaz. Cette capacité d'adsorption (ou quantité adsorbée) est exprimée généralement en $\text{cm}^3_{\text{adsorbat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{adsorbant}}$, en $\text{mmol}_{\text{adsorbat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{adsorbant}}$, $\text{mg}_{\text{adsorbat}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{adsorbant}}$ ou encore en $\text{cm}^3_{\text{adsorbat}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{adsorbant}}$ (déterminée à partir de la densité du matériau sec).
- **La surface spécifique (SSA pour Specific Surface Area)** représente la surface totale par unité de masse du matériau potentiellement accessible aux espèces à piéger et se mesure par physisorption d'un gaz. La méthode de mesure la plus couramment utilisée pour les solides de type MOF, repose sur l'adsorption d'azote à 77 K et la méthode de Brunauer, Emmett et Teller [48] (BET) et s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{adsorbant}}$.
- **La sélectivité** d'un gaz (gaz n°1) par rapport à un autre gaz (gaz n°2) est notée $S_{1/2}$ (par exemple la sélectivité du Xe par rapport au Kr est notée $S_{\text{Xe/Kr}}$), et détermine l'affinité du matériau pour un gaz plutôt qu'un autre. Au cours de cette thèse, la sélectivité du Xe/Kr est déterminée.
- **La régénérabilité** du matériau doit permettre une répétabilité entre les différents cycles d'adsorption/désorption et avec un minimum de surcoût (chauffage, refroidissement, utilisation d'autres produits chimiques...).
- **La stabilité** à différentes conditions de température, pression, humidité et impuretés (NO_x , O_2 , N_2) doit permettre au matériau de garder son intégrité structurale dans le temps et sur plusieurs cycles d'adsorption-désorption de l'adsorbat.
- **Le coût** de production est aussi un point primordial. Le matériau doit ainsi être relativement facile à synthétiser, en quantité importante et avec l'utilisation de produits chimiques facilement disponibles, afin de limiter au maximum les coûts de production. L'utilisation des MOF, étudiés dans cette thèse, est à ce jour limitée par leur coût de production, lié souvent au prix des ligands organiques, contrairement aux zéolites que l'on peut retrouver à l'état naturel en grande quantité.

3.3. Description de matériaux poreux pour la capture des gaz rares

De nombreux matériaux poreux adsorbants sont référencés dans la littérature comme étant susceptibles d'adsorber les gaz rares tels que les charbons actifs [49], les nanotubes de carbone à paroi simple (SWNT pour Single-Walled Carbon NanoTubes) [50], [51], le graphène [52], le phosphorène [53], les polycarbonates [54], [55], les zéolites [56]–[59] et bien évidemment les MOF [60].

Cette section présente les matériaux les plus étudiés et utilisés par l'industrie nucléaire : les charbons actifs (cf. paragraphe 3.3.1) et les zéolites (cf. paragraphe 3.3.2). Ces dernières se distinguent des autres matériaux de par leurs structures cristallines inorganiques ordonnées et jouent ainsi le rôle de tamis moléculaire. Or, les Metal-Organic Frameworks (MOF), classe de matériaux poreux hybrides organiques-inorganiques apparus à la fin des années 90, sont de plus en plus considérés par la communauté. Les solides poreux de type MOF sont des candidats très prometteurs pour concurrencer les charbons actifs et les zéolites, notamment dans le domaine du nucléaire avec une importante contribution de l'équipe de Thallapally *et al.* (Pacific Northwest National Lab – Richland, WA) [61] dans le domaine des gaz rares. De ce fait, une présentation particulière en partie 4 est consacrée aux MOF. Le Tableau 4 présente quelques exemples de matériaux adsorbants poreux (hors MOF) étudiés dans la capture des gaz rares.

De manière générale, les solides poreux présentent un grand intérêt de par leur capacité à interagir avec des atomes, des ions et des molécules à la surface et dans le matériau. Trois catégories permettent de classer et comparer les matériaux poreux en fonction des diamètres (\emptyset) de cages poreuses :

- Matériaux microporeux ($\emptyset \leq 2$ nm) ;
- Matériaux mésoporeux ($2 < \emptyset < 50$ nm) ;
- Matériaux macroporeux ($\emptyset \geq 50$ nm).

Tableau 4 : Comparaison de différents matériaux poreux (hors MOF) dans des expériences statiques ou de percées dynamiques, selon différentes conditions. SSA_{BET} : surface spécifique BET, T : température, P : pression, [Xe/Kr] : quantité de xénon et/ou krypton injecté, Qv : débit, CS : capacité d'adsorption du xénon et/ou du krypton, $S_{Xe/Kr}$: sélectivité Xe/Kr.

^a Non précisé = injection du gaz (Xe ou Kr) pur (conditions statiques)

^b Quantité adsorbée en % massique

^c Concentration en ppmv dans l'air

^d Quantité adsorbée en $cm^3.g^{-1}$

^e Normo millilitre par minute (à 0 °C et 1 bar)

Type de matériau	Nom commun (ou issu de la référence)	SSA_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Expérience	T (K)	P (bar)	[Xe] ^a (V)	[Kr] ^a (V)	Qv (Nml.min ⁻¹) ^e	CS ($mmol.g^{-1}$)		$S_{Xe/Kr}$	Réf.
									Xe	Kr		
-	Amborsorb 563	-	Statique	273	$4,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	2,00	-	[58]
-	Amborsorb 572	1100	Statique	273	$3,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	2,20	-	[58]
-	AUK microporous carbon	-	Statique	178	$3,0 \times 10^{-2}$	-	-	-	-	3,20	-	[62]
Porous Organic Cage	CC3	1100	Statique	298	1,0	-	-	-	2,40	1,00	12,00	[63]
			Dynamique		-	400 ^c	40 ^c	40	0,011	-	20,40	[63]
Charbon actif	Charbon actif	702	Dynamique	298	1,0	20	80	50	-	-	2,80	[64]
			Dynamique	298	1,0	50	50	50	-	-	2,50	[64]
			Dynamique	298	1,0	80	20	50	-	-	1,50	[64]
			Dynamique	298	1,0	-	100	25	-	2,62	-	[64]
			Dynamique	298	1,0	100	-	25	3,72	-	-	[64]
			Statique	298	1,0	-	-	-	48 ^b	11,00 ^b	3,80	[65]
			Statique	273	$2,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	1,10	-	[58]
			Statique	298	1,0	-	-	-	3,20	1,00	-	[66]
Covalent Organic Cage	COP-4	2015	Statique	298	1,0	-	-	-	1,20	0,40	-	[66]
			Dynamique		3,0	350 ^c	35 ^c	3,5	<500 ^d	200 ^d	1,50	[66]
Zéolite	Cu-Mordenite	-	Statique	273	$2,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	0,35	-	[58]
Zéolite	ETS-10	346	Statique	298	1,0	-	-	-	1,61	0,66	13	[67]
Zéolite	Hydrogene Mordenite	295	Statique	273	$1,5 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	0,04	-	[58]
-	Merck	-	Statique	273	$1,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	0,50	-	[58]
Zéolite	Molsievon 3A	-	Statique	273	$1,0 \times 10^{-2}$	-	-	-	-	2,00	-	[58]
Zéolite	Molsievon XEMS/6	-	Statique	273	$2,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	0,17	-	[58]
Zéolite	MS-5A	415	Statique	273	$3,0 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	0,27	-	[58]
Zéolite	Natural mordenite	217	Statique	273	$2,5 \times 10^{-4}$	-	-	-	-	0,65	-	[58]

Type de matériau	Nom commun (ou issu de la référence)	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Expérience	T (K)	P (bar)	[Xe] ^a (V)	[Kr] ^a (V)	Qv (Nml.min ⁻¹) ^e	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	Réf.
									Xe	Kr		
Zéolite	Silver Mordenite	109	Statique	273	1,5×10 ⁻⁴	-	-	-	-	2,30	-	[59]
Zéolite	SSZ-13	592	Statique	298	1,0	-	-	-	1,55	0,53	10	[67]
Nanotube carbone	SWCNT	372	Statique	77	1,0×10 ⁻⁴	-	-	-	-	2,60	-	[51]
Zéolite	ZSM-5	432	Statique	298	1,0	-	-	-	1,69	0,72	15	[67]
Zéolite	ZSM-5@Ag	60	Statique	298	1,0	-	-	-	1,90	1,10	-	[56]
Zéolite	ZSM-5@Ag	60	Dynamique	298	1,0	520	60	80	0,35	0,0005	>100	[56]
Zéolite	ZSM-5@Ag	60	Dynamique	298	1,0	2,8	4	5000	0,0051	-	-	[56]

3.3.1. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont des matériaux poreux avec un vaste champ d'applications (filtration de liquides ou de gaz, médecine, agroalimentaire) et très bon marché (220 €/kg sur le site de Merck) [68]. En effet, les charbons actifs sont produits à bas coûts à partir de matière organique d'origine végétale (écorce, coques de noix de coco, coques de cacahuètes...). Leur fabrication implique deux étapes : la calcination (ou pyrolyse) à haute température, puis l'activation sous vapeur d'eau en conditions contrôlées. Cela permet d'augmenter le pouvoir adsorbant par élimination d'espèces obstruant les pores. Les charbons actifs sont considérés comme majoritairement microporeux (notamment ceux issus de la noix de coco) et possèdent de grandes surfaces spécifiques (de 300 à 2500 m².g⁻¹), engendrant de bonnes capacités d'adsorption.

Peu coûteux, les charbons actifs sont ainsi largement employés pour le piégeage de gaz tels que le radon ou le xénon, ainsi que dans les pièges à iode équipant les réseaux de ventilation de certaines installations nucléaires [69]. En effet, les charbons actifs démontrent des capacités d'adsorption ainsi qu'une sélectivité Xe/Kr, relativement proches d'autres matériaux tels que les MOF à température et pression ambiante (cf. Tableau 4). Toutefois, les inconvénients des charbons sont des structures poreuses désordonnées, conduisant à des distribution en tailles de pores inhomogènes et donc à un manque de sélectivité. Par ailleurs, ses propriétés combustibles (basse température d'auto-inflammation²⁴), une réduction des capacités d'adsorption en présence d'humidité ou d'autres gaz parasites (NO_x), font de ce matériau un candidat peu adapté pour les systèmes de mitigation des installations nucléaires (cf. partie 5).

3.3.2. Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates microporeux synthétisables ou disponibles à l'état naturel. La formule générale d'une zéolite est donnée par : $M_{x/n}^{n+}Al_xSi_{1-x}O_2$ où n est la charge du cation M assurant la neutralité de la charpente. Ce matériau possède des défauts de charge engendrés par la substitution d'un atome de silicium (Si⁴⁺) par un atome d'aluminium (Al³⁺). La charge est compensée par la présence d'un cation (proton, ion alcalin, ion alcalino-terreux ou métal de transition) mobile et interchangeable avec d'autres cations.

La propriété principale des zéolites est leur pouvoir d'échanger ses cations extracharpentes avec d'autres cations. Cette propriété intrinsèque permet leur utilisation comme échangeuse d'ions, et notamment en cas d'accident nucléaire pour la capture du Cs⁺ [70]. Par ailleurs, les zéolites échangées

²⁴ L'inflammabilité du charbon actif est >220 °C. Toutefois, la présence d'impuretés organiques abaisse sa température d'auto-inflammation, augmentant ainsi le risque d'incendie.

à l'argent montrent un piégeage intéressant vis-à-vis de l'iode [69]–[71], mais également pour les gaz rares [56].

Les zéolites sont largement utilisées dans l'industrie comme tamis moléculaire, capteur ou séparateur de gaz, et sont ainsi très étudiées pour la capture des gaz rares (cf. Tableau 4). La nature du cation permet de déterminer la préférence d'adsorption [59] et le dopage avec des nanoparticules métalliques augmente les capacités d'adsorption [72], [73], ainsi que la sélectivité Xe/Kr telle que sur le solide ZSM-5 dopé à l'Ag [56]. Toutefois, pour la capture des gaz rares, la plupart des études montrent une utilisation des zéolites à des températures cryogéniques et dans des conditions statiques [74], qui peuvent s'avérer difficiles à transposer au contexte de mitigation des rejets des gaz rares en situation accidentelle.

4. METAL-ORGANIC FRAMEWORK (MOF)

4.1. Description générale

Les matériaux de type Metal-Organic Framework (MOF), également parfois appelés Porous Coordination Polymer (PCP) ou Porous Coordination Network (PCN), sont une classe relativement récente de solides microporeux cristallisés dits « hybrides », car constitués de clusters inorganiques (ici considérés comme des unités de construction impliquant des liaisons metal-oxygène-métal) associés à un ligand organique (Figure 5). Cette combinaison conduit à des structures poreuses de différentes géométries, des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [75]), ainsi que des volumes et des tailles de pores uniformes.

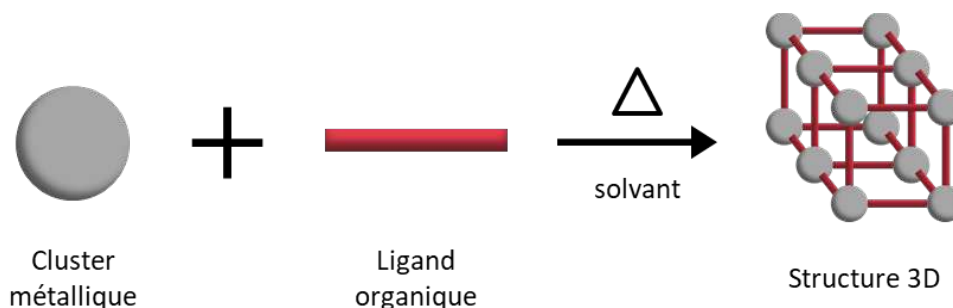


Figure 5 : Schéma de principe de la structure d'un MOF.

À cette richesse structurale s'ajoute également un phénomène de respiration lié à la flexibilité de la structure [76] permettant une meilleure diffusion du gaz [77], ainsi que la possibilité de fonctionnaliser la charpente poreuse via le choix du ligand organique. Grâce à cette polyvalence, absente dans le cas des zéolites ou des charbons actifs, les MOF sont des candidats prometteurs pour la capture sélective de xénon et/ou de krypton. En dépit des nombreuses applications industrielles des zéolites, leur nombre (naturelles ou synthétiques) reste limités (≈ 200 [37]), en comparaison des 70 000 arrangements structuraux signalés à la Cambridge Structural Database pour les MOF [78].

Bien que les MOF aient de nombreux avantages par rapport aux matériaux poreux inorganiques (porosité, fonctionnalisation, etc...), un de leur défaut majeur reste leur stabilité thermique. En effet, du fait de la présence d'une partie organique, la résistance thermique des MOF dépasse rarement 350 °C [79]. À ce jour, les MOF de type UiO-66 à base de zirconium ou de type MIL-53 à base d'aluminium, sont les seuls conservant leur intégrité au-delà de 400 °C. À titre de comparaison, les solides purement inorganiques tels que les zéolites ont une stabilité thermique supérieure à 600 °C.

Un autre inconvénient des MOF est leur stabilité vis-à-vis de l'eau. En effet, cette molécule a tendance à hydrolyser la liaison métal-ligand, conduisant à une destruction progressive du matériau. Cependant ce phénomène d'hydrolyse est limité avec certains cations métalliques tels que Cr^{3+} , Al^{3+} ou Zr^{4+} . La revue de Nicholas *et al.* [80] sur la stabilité des MOF en présence d'eau démontre que leur stabilité dépend du temps d'exposition (stabilité thermodynamique en solution aqueuse) et des conditions dans lesquelles le solide est exposé (stabilité cinétique en condition humide). L'effet de la vapeur d'eau est également inhibé à haute température (>100 °C), du fait de l'absence d'interaction de cette molécule avec le MOF dans ces conditions [81]. Cette très bonne stabilité des MOF en conditions drastiques se traduit également par la conservation de la charpente sous rayonnement gamma [82]. Cette caractéristique est détaillée plus loin dans cette partie (cf. paragraphe 4.3).

4.2. Intérêts des MOF dans l'industrie en général

Les matériaux hybrides de type MOF, du fait des propriétés évoquées précédemment, ont montré un grand potentiel dans plusieurs applications industrielles [83] telles que les capteurs [84], l'administration de médicaments [85], le stockage de gaz [86], la séparation [87], la purification de gaz [88] ou encore la catalyse hétérogène [89].

De ce fait, de nombreuses entreprises ont commencé à développer, avant 2010, la synthèse de MOF à grande échelle, notamment pour répondre aux fortes demandes du monde académique et industriel pour l'étude de ces matériaux. Ainsi, de nombreux MOF sont d'ores et déjà commercialisés [83] [90] [91] par différentes entreprises telles que NuMAT Technologies, MOFWORX, MOF Apps, novoMOF, Mosaic material, MOF Technologies ou encore BASF. Parmi les MOF disponibles dans le commerce, on retrouve le MIL-53(Al) (Basolite® A100) et le MIL-100(Fe) (Basolite® F300) produits par BASF, ou encore le HKUST-1 (Basolite® C300) et le ZIF-8 (Basolite® Z1200) produits par BASF, MOF Apps et MOF Technologies [78].

En parallèle de cette production à grande échelle, des premières utilisations industrielles des MOF ont également vu le jour. Par exemple, MOF Technologies associé à Decco Worldwide Post-Harvest Holdings, ont développé un MOF (non divulgué) pour la conservation des fruits et légumes lors du transport entre le producteur et le consommateur [92] [93]. Ce MOF synthétisé par procédé mécano-chimique et sans

solvant, permet la libération du 1-méthylcyclopropène qui empêche la maturation et la détérioration des fruits et légumes.

Une autre application industrielle des MOF est le système ION-X (Figure 6) développé par NuMat en partenariat avec Versum Materials. Ce système commercialisé permet le stockage de gaz toxiques tels que l'arsine, la phosphine ou le trifluorure de bore, gaz utilisés par l'industrie électronique.

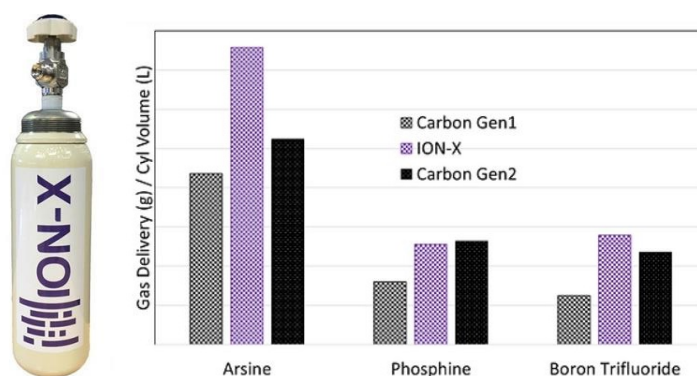


Figure 6 : Photo du système de stockage ION-X (gauche) et comparaison des différentes générations du système de stockage pour l'arsine, la phosphine et le trifluorure de bore [94].

Un dernier exemple d'application des MOF concerne la capture du CO₂ émis par l'industrie telles que les cimenteries, permettant l'adsorption rapide et à basse température par le MOF de type CALF-20, produit par Svante [95]. D'autres applications sont également en cours d'étude et prometteuses, telles que le stockage de l'énergie solaire par un MOF chargé d'azobenzène [Zn₂(bdc)₂(dabco)(ab)_x] (bdc : 1,4-benzènedicarboxylate, dabco : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, ab : azobenzène) [96].

Malgré ces premières utilisations industrielles, la relative nouveauté des MOF dans le marché des solides poreux, ainsi qu'une demande industrielle encore faible, conduisent à des prix de vente plus élevés que ceux des zéolites ou des charbons actifs. À titre d'exemple (Figure 7) le matériau HKUST-1 à base de cuivre (Basolite® C 300) est vendu au prix de 9920 €/kg sur le site internet de Merck [97]. Cependant, le coût de sa production en laboratoire reste faible, puisque le coût estimé de la synthèse de HKUST-1 est de l'ordre de 1433 €/kg, en utilisant des réactifs au prix « catalogue » (Tableau 6). Cette estimation ne prend pas en compte le coût de la main d'œuvre et d'autres frais de fonctionnement (eau, électricité, petits matériels, etc...).

Tableau 5 : Estimation du coût de synthèse du matériau HKUST-1 selon le protocole utilisé à l'UCCS et les coûts de matière première chez le fournisseur Merck (site consulté le 09 04 2023).

Matière première	Prix matière première (référence)	Synthèse de 1 kg selon protocole UCCS	Coût pour 1 kg
Cu(NO ₃) ₂ .2.5H ₂ O	310€/kg (223395-500G)	1050,0 g	325,5 €
Acide trimésique	900€/kg (482749-500G)	630,0 g	567 €
Ethanol	49,2 €/l (1590102500)	11 l	541 €
Eau pure	-	11 l	-
Total			1433 €

688614 ▶ Sigma-Aldrich.

Basolite® C 300

★★★★★ (0) Rédiger une évaluation

produced by BASF

Synonyme(s):
Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC MOF, HKUST-1

Empirical Formula (Hill Notation):
C₁₈H₆Cu₃O₁₂

Poids moléculaire: 604.87 Numéro MDL: **MFCD10567003** ID de substance PubChem: **329761179**

NACRES: NA.23

Référence	Conditionnement	Disponibilité	Prix	Quantité
688614-10G	10 G	✓ Date d'expédition estimée le 15 juin 2023	175,00 €	<input type="text"/> - <input type="text"/> +
688614-100G	100 G	✓ Only 5 left in stock (more on the way) Détails...	1180,00 €	<input type="text"/> - <input type="text"/> +
688614-500G	500 G	✓ Only 4 left in stock (more on the way) Détails...	4960,00 €	<input type="text"/> - <input type="text"/> +

Figure 7 : Capture d'écran des prix pour le solide HKUST-1 produit par BASF sur le site internet de Merck (anciennement Sigma-Aldrich, site consulté le 09 04 2023) [97].

La réduction des coûts de production, combinée à une augmentation de la demande en MOF par l'industrie, devrait conduire à des prix plus attractifs à l'avenir. Par exemple, la production en continu, plutôt que de réaliser des lots de MOF, permet de réduire considérablement les coûts en recyclant la solution mère avec une qualité uniforme de cristallinité et de pureté [98] [99], comme c'est le cas pour le solide ZIF-8 [100].

L'équipe de Severino *et al.* [101] a réalisé une évaluation des coûts de production de MOF tel que le MIL-160(Al) pour 100 t/an et 1 kt/an, dans des conditions « vertes » (pression ambiante, solvants non toxiques et non inflammables). L'étude prend en compte tous les paramètres tels que l'échelle de production, le coût des matières premières, la recirculation (recyclage des réactifs) et le lavage du matériau. Ainsi, le coût sans recirculation de matière première est estimé à 55,2 \$/kg pour une production de 100 t/an et à 29,5 \$/kg pour 1 kt/an. Ces prix sont encore moins élevés, de l'ordre de 13,2 \$/kg, avec la prise en compte du recyclage des matières premières.

4.3. Intérêts des MOF dans l'industrie nucléaire

4.3.1. Captures de radionucléides par des MOF

Suite à l'accident nucléaire de la centrale de Fukushima en 2011, de nombreux travaux ont prouvé le potentiel des MOF pour des applications nucléaires [60]. En effet, les MOF ont montré des performances remarquables pour le piégeage d'espèces radioactives tels que :

- Les radionucléides cationiques : uranyle ($^{235/238}\text{UO}_2^{2+}$), thorium ($^{232}\text{Th}^{4+}$), césium ($^{137}\text{Cs}^+$) et strontium ($^{90}\text{Sr}^{2+}$) ;
- Les radionucléides anioniques : pertechnétate ($^{99}\text{TcO}_4^-$), perrhenate (ReO_4^-) et selenate ($^{79}\text{SeO}_4^{2-}$ et $^{79}\text{SeO}_3^{2-}$) ;
- Les radionucléides volatils/gazeux : gaz rares (Xe, Kr, Rn), iode moléculaire ou organique (I_2 , CH_3I) et ruthénium (RuO_4).

Pour les radionucléides cationiques, l'équipe de Mu *et al.* [102] utilise le MOF-808 afin d'éliminer le strontium radioactif (^{90}Sr) des eaux usées nucléaires grâce à un processus basé sur la capture d'ions. Pour cela, le MOF-808 est fonctionnalisé par l'introduction de sulfate d'oxalate donnant le MOF-808-SO₄ et le MOF-808-C₂O₄. Les résultats montrent la capture irréversible du Sr²⁺ en milieu acide jusqu'à 176,56 mg.g⁻¹ pour le MOF-808-SO₄ et 206,34 mg.g⁻¹ pour le MOF-808-C₂O₄. Cette fonctionnalisation a permis une sélectivité du Sr²⁺ malgré une coexistence 10 fois supérieure d'autres ions (Cs⁺, K⁺, Na⁺, Eu³⁺, La³⁺ et Ni²⁺), ce qui démontre l'intérêt de la fonctionnalisation. De même, trois MOF de type UiO-68, constitués de ligands amino-TPDC²⁵ ou TPDC fonctionnalisés par des groupes de phosphorylurées orthogonaux, ont été étudiés par Carboni *et al.* [103] pour l'extraction de l'uranium dans l'eau et l'eau de mer synthétique. Les MOF avec des groupements fonctionnels phosphorylurées ont révélé une capacité d'adsorption des ions uranyles (UO₂²⁺) à saturation de 217 mg.g⁻¹. La fonctionnalisation pour la capture de radionucléides cationiques est également démontrée par Aguila *et al.* [104]. Leur équipe ont montré le potentiel d'échange du Cs⁺ et du Sr²⁺ par le MOF nommé MIL-101-SO₃H, selon différentes conditions telles que le temps de contact, les concentrations, les niveaux de pH et en présence d'ions concurrents. Les résultats indiquent une adsorption du Cs⁺ de 453 mg.g⁻¹ après 24h. Ainsi, des MOF avec des groupements d'échanges d'ions appropriés peuvent être une alternative aux résines ou au zéolites de titanosilicates où des améliorations en termes de capacité et sélectivité sont possibles.

Concernant les radionucléides anioniques, les performances des MOF sont également démontrées dans la littérature. Par exemple, le MOR-1 $\{[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{NH}_3^+\text{-bdc}^{26})_6]\text{Cl}_6.\text{xH}_2\text{O}\}$ et MOR-2 $\{\text{H}_{16}[\text{Zr}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{patp}^{27})_4]\text{Cl}_8.\text{xH}_2\text{O}\}$ à base de Zr et étudiés par l'équipe de Rapti *et al.* [105], ont montré leur efficacité de piégeage vis-à-vis du ReO₄⁻ et du TcO₄⁻ avec une capacité d'adsorption jusqu'à 4,1 mmol.g⁻¹ pour le MOR-2. Cette capacité est conservée même dans des conditions acides similaires aux déchets radioactifs (pH ≈ 2). Ces performances sont le résultat de fortes et multiples interactions de liaisons hydrogènes des anions ReO₄/TcO₄ avec les groupes fonctionnels du MOR-2, ainsi que la présence de ligands labiles dans les clusters de [Zr₆O₈] échangeables. Les interactions moléculaires ont également été démontrées pour les radionucléides de Se^{IV} et Se^{VI} dans les MOF par Wei *et al.* [106]. Les MOF à base de Zr (UiO-66 et UiO-66-NH₂) montrent une adsorption plus élevée du Se^{IV} en fonction du pH. Seuls les ions coexistants PO₄³⁻ ont influencé son adsorption, tandis que l'adsorption de Se^{VI} a diminué avec l'augmentation de tous les ions coexistants. Les analyses attribuent cette capacité d'adsorption du Se^{IV} à la formation d'un fort complexe de sphère interne dans les MOF sous l'effet d'une complexation acide/base de Lewis entre les sites insaturés de Zr et les ions HSeO₃⁻ et SeO₃²⁻, ainsi qu'une liaison hydrogène entre Zr-O-C et H₂SeO₃. Quant au Se^{VI}, des interactions électrostatiques ont permis la

²⁵ Acide p,p'-terphenyldicarboxylique

²⁶ Ligand NH₂-H₂bdc : acide 2-amino-téréphtalique

²⁷ Ligand H₂patp : 2-((pyridin-1-ium-2-ylmethyl)ammonio)terephtalate

formation des complexes de sphères externes²⁸ avec les MOF. Pour résumer, la surface spécifique est le facteur déterminant pour l'adsorption de Se^{IV}, tandis que la charge de surface et la surface spécifique ont influencé l'adsorption du Se^{VI}.

La revue de Xiao *et al.* [107] confirme les performances uniques des MOF pour la capture de radionucléides (¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁸U, ⁷⁹Se et ⁹⁹Tc) en raison de leur surface spécifique élevée, leurs propriétés chimiques et tailles de pores modulables. Les MOF affichent des performances remarquables telles qu'une adsorption plus élevée avec une cinétique plus rapide pour les radionucléides cationiques, par rapport à d'autres adsorbants traditionnels (charbon actif, zéolite). Les auteurs préconisent ainsi quatre règles pour concevoir des adsorbants efficaces de radionucléides anioniques ou cationiques. La première est l'utilisation de ClO₄⁻ et SO₄²⁻ pour des MOF anioniques dotés de tailles de pores adaptées, mais qui restent toutefois problématiques lors du retraitement du combustible usé. Pour des MOF cationiques, l'utilisation de chlorures ou de nitrates métalliques est recommandée. La deuxième règle est l'importance du clusters, où des sites métalliques ouverts sur un MOF cationique permettent l'adsorption des anions. La troisième règle est l'effet bénéfique d'une nature hydrophobe pour piéger sélectivement le TcO₄⁻ plutôt que le SO₄²⁻ ou le NO₃⁻. Enfin, la dernière règle est l'intérêt de liaisons hydrogène pour la séquestration d'anions.

Le piégeage par des MOF de radionucléides gazeux tels que les gaz rares (Xe, Kr) est également étudié dans la littérature. La revue de Banerjee *et al.* [108] met en évidence le potentiel des MOF afin de réduire les rejets des gaz rares dans l'environnement suite aux procédés de retraitement des effluents nucléaires ou du combustible. Les adsorbants traditionnels tels que les zéolites ou charbon actif montrent des capacités et des sélectivités faibles et un manque de modularité. Les MOF constituent alors une alternative prometteuse, faisant l'objet de ce mémoire de thèse et discutée plus en détail dans la partie suivante (cf. partie 5). Le radon a également fait l'objet d'études d'adsorption par des MOF en raison de son importance dans le domaine nucléaire et du fait de son analogie physico-chimique avec le Xe et Kr. L'équipe de Zeng *et al.* [109] a utilisé la simulation par GCMC²⁹ pour étudier la sélectivité du radon dans l'air pour 23 types de MOF. Les résultats ont montré que le ZIF-12, HKUST-1, IRMOF-62 et ZIF-11 sont d'excellents candidats pour piéger le radon. Un dernier exemple de l'intérêt des MOF dans l'industrie nucléaire est la proposition d'une nouvelle mise en forme des déchets radioactifs par vitrification. Cette étude menée par l'équipe de Sava *et al.* [110] élabore les déchets sous forme d'un mélange verre-composite. Il s'agit d'un mélange de MOF (HKUST-1 et ZIF-8) contaminés par l'iode, de verre de frittage et de paillettes d'argent.

²⁸ Sphère externe : au sein d'un complexe métallique, sphère constituée par les atomes des ligands périphériques, non liés au cation métallique mais susceptibles d'interagir avec l'environnement du complexe (liaison hydrogène par exemple).

²⁹ Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) est un outil de simulation.

4.3.2. Travaux de l'UCCS et l'IRSN

Les travaux de l'UCCS ont également permis de mettre en évidence l'intérêt des MOF dans le domaine du nucléaire, notamment pour la capture des cations d'actinides (UO_2^{2+} et Th^{4+}) et de lanthanides (Nd^{3+}) en solution aqueuse dans l'étude de Falaise *et al.* [111]. Le solide MIL-100 à base d'aluminium a montré un processus d'adsorption rapide (< 30 min) ainsi qu'une sélectivité importante pour Th^{4+} . Les résultats montrent une tendance d'adsorption liée à l'acidité de Lewis des cations. Ainsi, plus l'acidité de l'actinide ou du lanthanide est forte, plus la condensation est favorisée. De plus, l'équipe MATHYB a également synthétisé différents MOF à base d'actinides tels que l'UiO-66/67/68 à base d'uranium [112], de thorium [113] et de neptunium [114]. Cette stratégie permet à la fois d'extraire l'actinide d'une solution et de fabriquer des matériaux pouvant servir de précurseur d'oxydes d'actinide (après calcination), en vue de son utilisation en tant que combustible nucléaire.

Parmi les travaux fondateurs dans l'utilisation de MOF dans le domaine du nucléaire, la collaboration entre l'IRSN et l'équipe MATHYB de l'UCCS a également été pionnière sur différents sujets. Par exemple, cette collaboration a conduit à la première publication, en 2016 [82], sur l'étude de la résistance des MOF sous irradiation gamma. Dans ce travail, utilisant notamment l'irradiateur IRMA de l'IRSN, les MOF à base d'aluminium ont montré une excellente résistance au rayonnement gamma, puisque ces matériaux sont restés intacts (structures analysées par diffraction des rayons X et adsorption d'azote à 77 K) jusqu'à des doses de 2 MGy. Grâce à cette résistance, le rayonnement gamma s'est également avéré intéressant pour l'activation (nettoyage des pores) des charpentes poreuses. De plus, les chercheurs de l'UCCS et de l'IRSN, ont également montré que les solides à base de zirconium ont une très bonne résistance sous irradiation. Ce travail fondateur a depuis été approfondi par Hastings *et al.* [115], notamment sur les structures de type UiO-66 avec l'analyse de l'effet du métal sur la stabilité de la structure sous rayonnement [115]. Cette étude démontre que la résistance des MOF étudiés ne dépend pas que de la nature du métal, mais également de la force du complexe métal-ligand constituant la structure poreuse.

L'étude menée par Chebbi *et al.* [116] en collaboration avec l'université de Lorraine, sur la capture de l'iode organique (CH_3I) par différents MOF (MIL-53, MIL-100, MIL-120 et CAU-1, HKUST-1, ZIF-8, UiO-66), a mis en évidence une capture et immobilisation de CH_3I (PF en cas d'AG) favorisée par des MOF dotés de fenêtres poreuses légèrement plus grandes que le diamètre cinétique de CH_3I (5 – 6 Å). Plus récemment, la thèse de Maëva Leloire [117] a porté sur la capture de l'iode moléculaire (I_2) [118]. Le MOF de type UiO-66- NH_2 a été exposé à de l'iode radioactif ^{131}I (émetteur β et γ) en utilisant l'installation IRMA (IRSN). Avant irradiation, l'UiO-66- NH_2 a adsorbé $7,8 \text{ mg.g}^{-1}$ d'iode. Le matériau a ensuite été mis en condition d'accident nucléaire au niveau des systèmes de filtration (FCVS), à 120°C sous 3,5 bar et 20% d'humidité relative et 30h d'irradiation pour un débit de dose de $1,9 \text{ kGy.h}^{-1}$.

Les résultats montrent que l'iode est resté confiné dans le MOF et ce dernier n'a présenté aucune dégradation structurelle. Par ailleurs, la première étude de la capture du tétraoxyde de ruthenium (RuO_4) par un MOF, l'UiO-66- NH_2 , a été réalisée [119]. Le banc SAFARI de l'IRSN a été utilisé et un facteur de décontamination très intéressant de 5745 a été déterminé, bien plus élevé que pour d'autres adsorbants tels que les lits de sable ($\text{DF} \leq 2,1$) ou les filtres métalliques ($\text{DF} \leq 2,5$) [45], ainsi que les zéolites ($\text{DF} \leq 4$) [120]. Ce résultat s'explique par un diamètre de pore adapté et par l'oxydation des ligands amino-téréphtalates par RuO_4 , se transformant en RuO_2 stable au sein du MOF, et sans relargage de celui-ci.

5. ÉTAT DE L'ART POUR LA CAPTURE DU KRYPTON ET DU XÉNON PAR DES MOF

L'état de l'art sur la capture et la sélectivité des gaz rares (Xe et Kr) par des MOF se concentre sur les différents paramètres influençant ces phénomènes, tels que la température et la pression, la surface spécifique, la fonctionnalisation du ligand, la taille des pores, la présence de sites métalliques ouverts ou encore leur concentration dans un mélange gazeux.

Les conditions d'expériences sont volontairement reportées à température ($>10^\circ\text{C}$) et pression (>1 bar) ambiantes (voire supérieures), conditions analogues à ce travail de thèse : conditions d'accident grave nucléaire au niveau du FCVS (140°C , 4-5 bar absolus). Le travail de la thèse s'appuie exclusivement sur des mesures expérimentales, alors les travaux issus de méthodes de simulations tels que la GCMC (Grand Canonique Monte Carlo), l'IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) ou encore la DFT (Density Functional Theory), ne sont pas répertoriés. Ces méthodes sont largement utilisées dans la littérature, afin de cribler les MOF les plus performants dans la séparation Xe/Kr du fait de leurs nombreuses structures possibles.

Cet état de l'art pour la capture du xénon et du krypton, est divisé en quatre sections :

- Les expériences en conditions statiques (cf. section 5.1) : le gaz d'intérêt (ici le xénon ou le krypton) est injecté pur au sein du matériau, dans une enceinte fermée ;
- Les expériences de percée dynamique (cf. section 5.2) : un flux d'un mélange gazeux, contenant les gaz d'intérêt à une concentration donnée, circule au travers du matériau.
- L'intérêt du dopage des MOF avec des nanoparticules métalliques (cf. section 5.3) ;
- Analogie au radon (cf. section 5.4) : les travaux sur la capture du xénon et du krypton sont applicables au radon en raison de leur nature physico-chimiques similaires. Une unique et récente étude expérimentale est reportée dans la littérature et présentée rapidement en fin de chapitre.

5.1. Expériences en conditions statiques

Les conditions statiques impliquent l'injection du gaz d'intérêt pur (ici le xénon ou le krypton) au sein du matériau adsorbant, contenu dans un système fermée. Pour cela, un analyseur d'adsorption de gaz est employé et permet d'obtenir la capacité d'adsorption du gaz rare (Xe ou Kr) par le matériau en fonction de la pression à une température donnée. Cette capacité d'adsorption à saturation (CS) est exprimée en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$, en $\text{mmol}_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$, en $\text{mg}_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$ ou encore en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ (déterminée à partir de la densité du MOF sec). Les capacités d'adsorption des gaz rares par des MOF issus de la littérature sont présentées dans le Tableau 6 dans des conditions statiques. Ces expériences sont classiquement réalisées à l'aide d'un appareil d'adsorption initialement dédié à la mesure de surface spécifique BET avec l'azote, qui a été substitué par le xénon ou le krypton, jusqu'à une pression d'environ 1 bar. Les données concernant les capacités d'adsorption des MOF au-delà de cette pression pour ces deux gaz rares existent [121], mais sont beaucoup plus rares dans la littérature, nécessitant un montage dédié aux hautes pressions. De plus, les isothermes d'adsorption sont observées pour un seul des deux gaz à chaque expérience, mais jamais en mélange. Ainsi et sauf indication contraire, les sélectivités Xe/Kr indiquées (calculées à partir des constantes de Henry, cf. Chapitre 2 section 2.3) sont obtenues à partir des capacités mesurées pour deux expériences d'adsorption distinctes (une pour le xénon, la seconde pour le krypton).

Tableau 6 : Comparaison en conditions statiques (isotherme d'adsorption à un seul composant : Xe ou Kr) de différents MOF à température ambiante (> 10 °C) et sous 1 bar (SSA_{BET} : surface spécifique BET à l'azote 77 K, T : température, CS : capacités d'adsorption du xénon et/ou du krypton, S_{Xe/Kr} : sélectivité Xe/Kr de Henry).^a Surface spécifique BET au CO₂ à 273 K^b Température Ambiante^c Quantité adsorbée en cm³_{gaz}.g⁻¹_{MOF}^d Quantité adsorbée en cm³_{gaz}.cm⁻³_{MOF}^e Quantité adsorbée en % massique^f Quantité adsorbée en cm³_{gaz}.mol⁻¹_{MOF}^g Calculé pour un mélange Xe/Kr à 50/50 (v/v) à partir de l'isotherme du gaz seul^h Les acronymes sont présentés dans le Tableau 7

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	Métal	Ligand ^h	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	T (K)	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	Réf.
					Xe	Kr		
Al-CDC	Al ³⁺	H ₂ -cdc	324	298	2,45	0,60	9,86	[122]
Al-SDB	Al ³⁺	4,4'-sdb	348	298	1,60	0,60	12,93	[123]
ATC-Cu (MOF-11)	Cu ²⁺	H ₄ -atc	600	298	5,00	2,70	-	[76]
			605	298	4,95	2,98	13,60	[124]
Ca-SINAP-1A	Ca ²⁺	1,1,2,2-tetra(4-carboxylphenyl)ethylene	143	293	64,46 ^c	-	10,32	[125]
CAU-10-CH ₃	Al ³⁺	1,3-H ₂ bdc-CH ₃	6,4	298	70,80 ^d	21,30 ^d	11,70	[126]
CAU-10-CH ₃ -0.21-0.79	Al ³⁺	(1,3-H ₂ bdc) _{0,21} -(1,3-H ₂ bdc-CH ₃) _{0,79}	14	298	79,50 ^d	25,10 ^d	14,68	[126]
CAU-10-CH ₃ -0.52-0.48	Al ³⁺	(1,3-H ₂ bdc) _{0,52} -(1,3-H ₂ bdc-CH ₃) _{0,48}	246	298	82,30 ^d	23,60 ^d	11,18	[126]
CAU-10-CH ₃ -0.80-0.20	Al ³⁺	(1,3-H ₂ bdc) _{0,80} -(1,3-H ₂ bdc-CH ₃) _{0,20}	567	298	86,40 ^d	22,40 ^d	10,36	[126]
CAU-10-H	Al ³⁺	1,3-H ₂ bdc	592	298	85,40 ^d	22,90 ^d	8,80	[126]
Co-formate	Co ³⁺	HCOOH	750	298	1,90	0,80	10,00	[127]
			300	298	1,97	0,77	11,50	[128]
CopzNi	Co ²⁺	pyrazine + K ₂ [Ni(CN) ₄].nH ₂ O	607	298	3,30	1,50	-	[129]
Cu-CDC	Cu ²⁺	H ₂ -cdc	390	298	1,82	1,40	8,96	[122]
Mn-formate	Mn ²⁺	HCOOH	-	298	1,68	0,54	8,10	[128]
Ni-formate	Ni ²⁺	HCOOH	-	298	1,87	0,76	8,30	[128]
FMOF-Cu	Cu ²⁺	cphfp	58	298	0,45	0,49	2,00	[130]
FMOF-Zn	Zn ²⁺	cphfp	370	298	0,80	0,30	-	[130]
HKUST-1	Cu ²⁺	H ₃ -btc	1844	292	4,60	1,00	6,90	[131]
			1900	310	2,20	-	-	[132]
			2014	298	4,33	-	-	[133]
			2700	298	2,10	0,75	8,00	[134]
			1506	298	3,50	0,90	-	[66]

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	Métal	Ligand ^h	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	T (K)	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	Réf.
					Xe	Kr		
IRMOF-1 (MOF-5)	Zn ²⁺	H ₂ -bdc	-	298	26,00 ^e	-	-	[65]
			3368	292	27500 ^f	9750 ^f	2,83	[135]
IRMOF-2-Br	Zn ²⁺	2-Br-bdc	2461	292	32500 ^f	8500 ^f	3,87	[135]
IRMOF-2-Cl	Zn ²⁺	2-Cl-bdc	2672	292	30000 ^f	8200 ^f	3,66	[135]
IRMOF-2-F	Zn ²⁺	2-F-bdc	3133	292	25000 ^f	7200 ^f	3,40	[135]
IRMOF-2-I	Zn ²⁺	2-I-bdc	1925	292	40000 ^f	9800 ^f	4,17	[135]
JXNU-11(Fe ₂ Ni)	Fe ₂ Ni	tfbpdc + btb	2208	298	73,00 ^c	16,00 ^c	5,17	[136]
LPC-MOF	Eu ³⁺	H ₂ -CcbpCl	148	298	1,30	0,50	12,5	[137]
MFU-4l	Zn ²⁺	H ₂ -btdd	3600	310	2,30	-	-	[132]
MIL-53(Al)	Al ³⁺	H ₂ -bdc	-	298	3,00	-	-	[138]
MIL-100(Fe)	Fe ³⁺	1,3,5-btc	1947	293	1,50	0,35	5,59	[139]
MIL-101(Cr)	Cr ³⁺	H ₂ -bdc	3445	293	1,80	0,60	5,33	[139]
MOF-303	Al ³⁺	3,5-pzdc	1343	298	4,10	0,90	-	[140]
MOF-303@Cu	Al ³⁺ @Ag ⁺	3,5-pzdc	860	298	3,10	1,00	-	[140]
MOF303@Ag	Al ³⁺ @Cu ⁺	3,5-pzdc	716	298	3,20	1,10	-	[140]
MOF-525	Zr ⁴⁺	meso-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin + ba	2810	298	43,0 ^c	8,00 ^c	-	[141]
MOF-525-Ag(II)	Zr ⁴⁺ @Ag ²⁺	meso-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin + ba	2480	298	50,0 ^c	8,00 ^c	-	[141]
MOF-74-Ni@Ag	Ni ²⁺ @Ag	dobdc	750	TA ^b	4,80	1,00	-	[142]
			750	TA ^b	3,73 ^g	0,55 ^g	6,80 ^g	[142]
MOF-74-Ni (CPO-27-Ni)	Ni ²⁺	dobdc	782	TA ^b	3,60	0,90	-	[142]
			782	TA ^b	2,88 ^g	0,48 ^g	5,00 ^g	[142]
			950	298	55,00 ^e	3,00 ^e	5,50	[65]
			1199	292	4,60	1,00	9,03	[131]
			-	298	1,25	0,72	-	[26]
1143	298	4,25	-	-	[133]			
MOF-74-Co (CPO-27-Co)	Co ²⁺	dobdc	1292	292	5,80	1,10	10,37	[131]
MOF-74-Mg (CPO-27-Mg)	Mg ²⁺	dobdc	1530	292	5,10	0,90	5,92	[131]
MOF-74-Zn (CPO-27-Zn)	Zn ²⁺	dobdc	973	292	3,40	0,70	5,76	[131]
Na-SDB	Na ⁺	4,4'-sdb	138	298	1,65	0,80	9,85	[123]

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	Métal	Ligand ^h	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	T (K)	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	Réf.
					Xe	Kr		
Ni(AIN) ₂	Ni ²⁺	hain	744	298	66,6 ^c	44,73 ^c	23,19	[143]
Ni(IN) ₂	Ni ²⁺	isonicotinic acid	520	298	72,8 ^c	44,49 ^c	19,95	[143]
Ni(4-DPDS) ₂ CrO ₄	Ni ²⁺ +CrO ₄ ⁻	4-dpds	317	298	1,61	-	22,31	[144]
Ni(4-DPDS) ₂ MoO ₄	Ni ²⁺ +MoO ₄ ⁻	4-dpds	188	298	1,07	-	15,82	[144]
Ni(4-DPDS) ₂ WO ₄	Ni+WO ₄ ⁻	4-dpds	136	298	1,11	0,62	26,45	[144]
Ni-MOF	Ni ²⁺	tpt + bdc	884	298	5,43	1,20	7,66	[145]
NipzNi	Ni ²⁺	pyrazine + K ₂ [Ni(CN) ₄].nH ₂ O	664	298	3,08	1,25	-	[129]
NOTT-100 (MOF-505)	Cu ²⁺	H ₄ -bptc	1619	292	5,80	1,40	6,89	[131]
NOTT-101	Cu ²⁺	H ₄ -tptc	2749	292	4,40	0,90	5,34	[131]
NOTT-102	Cu ²⁺	H ₄ -qptc	2355	292	2,10	0,70	3,90	[131]
NOTT-103	Cu ²⁺	5,5'-naphthalene-2,6-diyl-diisophthalic acid	2814	292	3,80	0,90	5,49	[131]
NU-1107	Zr ⁴⁺	H ₄ L + ba	1260	298	22,00 ^c	8,00 ^c	3,85	[141]
NU-1107-Ag(I)	Zr ⁴⁺ @Ag ⁺	H ₄ L + ba	1400	298	60,00 ^c	19,00 ^c	9,19	[141]
NU-1107-Ag(I)-OTf	Zr ⁴⁺ @AgOTf	H ₄ L + ba	1305	298	40,00 ^c	14,00 ^c	7,35	[141]
NU-1107-Co	Zr ⁴⁺ @Co	H ₄ L + ba	1850	298	48,00 ^c	13,00 ^c	5,94	[141]
NU-1107-Cu	Zr ⁴⁺ @Cu	H ₄ L + ba	1610	298	43,00 ^c	13,00 ^c	6,33	[141]
NU-200	Cu ²⁺	H ₄ L	1260	298	110,00 ^c	28,60 ^c	-	[146]
PCN-12	Cu ²⁺	H ₄ -mdip	2700	298	5,12	-	-	[133]
PCN-14	Cu ²⁺	H ₄ -adip	2138	292	7,10	1,30	6,46	[131]
			145	298	1,40	1,00	16,00	[87]
			-	298	-	0,88	-	[26]
			-	TA ^b	1,30	0,80	-	[147]
			248	298	1,44	0,90	20,64	[123]
SBMOF-1	Ca ²⁺	4,4'-sdb						
SBMOF-2	Ca ²⁺	tcpb	195	298	2,83	0,92	10,00	[148]
SIFSIX-3-Cu	Cu ²⁺	pyrazine	-	298	1,94	0,81	-	[26]
SIFSIX-3-Fe	Fe ²⁺	pyrazine	358	298	2,22	1,24	-	[149]
SIFSIX-3-Ni	Ni ²⁺	pyrazine	368	298	2,27	0,51	-	[149]
SMOF-AsFSIX-1	Cu ²⁺	adenine + KAsF ₆	422	298	2,18	-	5,10	[150]
SMOF-PFSIX-1	Cu ²⁺	adenine + NH ₄ PF ₆	389	298	2,29	-	4,10	[150]
Squarate-based	Co ³⁺	3,4-dihydroxy-3-cyclobutene-1,2-dione	95 ^a	298	66,10 ^d	-	51,40	[151]
UiO-66-(OMe) ₂	Zr ⁴⁺	H ₂ -bdc-(OMe) ₂	840	283	1,60	0,40	9,50	[152]

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	Métal	Ligand ^h	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	T (K)	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	Réf.
					Xe	Kr		
UiO-66	Zr ⁴⁺	H ₂ -bdc	1199	293	2,10	0,60	7,15	[139]
			1510	293	2,01	0,66	7,00	[153]
			1706	283	2,20	0,60	7,50	[152]
UiO-66@HEC (granulé)	Zr ⁴⁺ @HEC	H ₂ -bdc	1006	293	1,50	0,38	9,00	[153]
UiO-66@chitosan (granulé)	Zr ⁴⁺ @chitosan	H ₂ -bdc	1291	293	1,63	0,48	8,10	[153]
UiO-66-F ₄	Zr ⁴⁺	bdc-F ₄	885	283	1,70	0,40	7,30	[152]
UiO-66-NH ₂	Zr ⁴⁺	bdc-NH ₂	1274	283	2,30	0,70	11,40	[152]
			925	293	1,35	0,35	7,70	[153]
UiO-66-NH ₂ @HEC (granulé)	Zr ⁴⁺ @HEC	bdc-NH ₂	683	293	1,20	0,34	7,10	[153]
UiO-66-NH ₂ @chitosan (granulé)	Zr ⁴⁺ @chitosan	bdc-NH ₂	878	293	1,26	0,32	8,30	[153]
UiO-66-NH ₂ (OMe) ₂	Zr ⁴⁺	bdc-3-NH ₂ -2,5-(OMe) ₂	428	283	1,00	0,30	14,40	[152]
UiO-68-F ₄	Zr ⁴⁺	1,4-Di(4'-carboxyphenyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzene	2580	298	0,55	0,15	4,96	[154]
UiO-68-I ₂	Zr ⁴⁺	2,5-Di(4'-carboxyphenyl)-1,4-diiodobenzene	1280	298	1,27	0,40	4,21	[154]
UiO-68-Me ₂	Zr ⁴⁺	1,4-Di(4'-carboxyphenyl)-2,5-dimethylbenzene	2600	298	1,41	0,41	4,57	[154]
UiO-68-TMS ₂	Zr ⁴⁺	2,5-Di(4'-carboxyphenyl)-1,4-bis(trimethylsilyl)benzene	1420	298	1,23	0,40	4,00	[154]
ZIF-8	Zn ²⁺	H-im	1311	298	0,90	0,19	-	[66]
Zinc tétrazolate	Zn ²⁺	H-mtz	710	298	3,00	0,40	-	[155]
ZJU-74-Ni	Co ²⁺	pyrazine + K ₂ [Ni(CN) ₄].nH ₂ O	694	296	99,60 ^d	40,00 ^d	-	[156]
ZJU-74-Pd	Co ²⁺	pyrazine + K ₂ [Pd(CN) ₄].3H ₂ O	589	296	105,40 ^d	40,00 ^d	-	[156]

Tableau 7 : Définition des acronymes des ligands du Tableau 6.

Acronyme	Nom IUPAC	Formule brute	Nom commun
adip	5,5'-(9,10-anthracenediyl)diisophthalic acid	C ₃₀ H ₁₈ O ₈	-
atc	1,3,5,7-adamantanetetracarboxylic	C ₁₄ H ₁₆ O ₈	-
ba	benzoic acid	C ₇ H ₆ O ₂	-
bdc	benzene-1,4-dicarboxylic acid	C ₆ H ₄ -1,4-(CO ₂ H) ₂	acide téréphtalique
bptc	3,3',5,5'-biphenyltetracarboxylic acid	C ₁₆ H ₁₀ O ₈	-
btb	benzene-1,3,5-tris(4-benzoate)	-	-
btc	benzene-1,3,5-tricarboxylic acid	C ₆ H ₃ (CO ₂ H) ₃	acide trimésique
btdd	bis(1H-1,2,3-triazolo[4,5-b][4',5'-i])dibenzo[1,4]dioxine	C ₁₂ H ₆ N ₆ O ₂	-
btec	1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid	C ₆ H ₂ (COOH) ₄	acide pyromellitique
CcbpCl	4-carboxy-1-(4-carboxybenzyl) pyridinium chloride	-	-
cdc	trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid	C ₆ H ₁₀ (CO ₂ H) ₂	-
cphfp	2,20-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane	C ₁₇ H ₁₀ F ₆ O ₄	-
dobdc	2,5-dihydroxy-1,4-benzenedicarboxylic acid	(HO) ₂ C ₆ H ₂ -1,4-(CO ₂ H) ₂	acide 2,5-dihydroxytéréphtalique
dpds	4,4'-dipyridyl disulfide	C ₁₀ H ₈ N ₂ S ₂	-
H₄L	1,4,7,10-tetraazacyclododecane-1,4,7,10-tetramethylbenzoic	-	DOTBA, H4-tactmb
hain	3-aminoisonicotinic acid	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	-
im	1,3-diaza-2,4-cyclopentadiene	C ₃ H ₄ N ₂	imidazole
mdip	3,3',5,5'-tétracarboxydiphénylméthane	C ₁₇ H ₁₂ O ₈	-
mtz	5-méthyl-1H-tétrazole	C ₂ H ₄ N ₄	-
pyz	pyrazine	C ₄ H ₄ N ₂	-
pzdc	2,3-pyrazinedicarboxylique acid	C ₆ H ₄ N ₂ O ₄	-
qptc	[1,1':4',1'':4'',1''':4''',1''''-quaterphenyl]-3,3''',5,5''''tetracarboxylic acid	-	-
sdb	4,4'-sulfonyldibenzoic acid	C ₁₄ H ₁₀ O ₆ S	-
tcpb	1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene acid	C ₃₄ H ₂₂ O ₈	-
tfbpd	3,3',5,5'-tetrakis(fluoro)biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid	-	-
tpt	2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine	C ₁₈ H ₁₂ N ₆	-
tptc	[1,1':4',1''-terphenyl]-3,3'',5,5''-tetracarboxylic acid	C ₂₂ H ₁₄ O ₈	-

5.1.1. Capacité de stockage du xénon et du krypton dans les MOF

5.1.1.1. Influence de la température et de la pression

Un des premiers travaux concerne l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du xénon dans le solide MIL-53(Al) [138]. Cette étude, réalisée par Boutin *et al.*, montre l'adsorption du xénon sur une plage de température de 195 à 323 K où un effet de la respiration de la structure du MOF est observé. L'adsorption du xénon est ainsi plus élevée à 195 K ($250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) qu'à 323 K ($50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Ce comportement est également rapporté dans l'article plus récent de Soleimani Dorcheh *et al.* [132]. Une meilleure adsorption du xénon et du krypton est observée à faible température dans les solides HKUST-1 et MFU-4l (Figure 8).

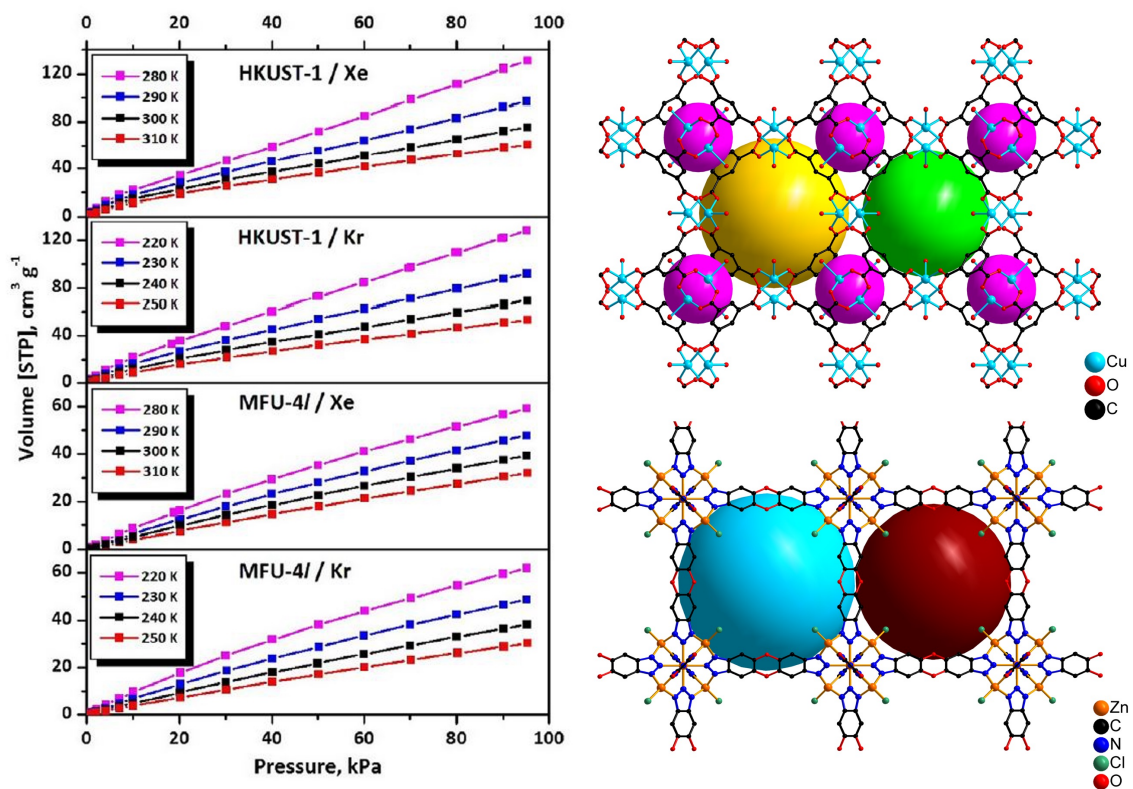


Figure 8 : Isothermes d'adsorption de Xe et Kr (gauche) à différentes températures (280, 290, 300 et 310 K avec du Xe et 220, 230, 240 et 250 K avec du Kr) de la référence [132]. Illustration des structures (droite) des matériaux HKUST-1 (haut) et MFU-4l (bas). Les sphères jaune, verte, violette, bleue et rouge représente les volumes dans les pores.

Un cas particulier concerne le solide FMOF-Cu (Cu + 2,20-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane) étudié par Fernandez *et al.* [130]. La capacité d'adsorption du krypton dans le MOF suit effectivement la logique précédente (Figure 9). Plus la température diminue, plus le matériau adsorbe du krypton. Toutefois, cette tendance ne s'applique pas au xénon. En effet, la capacité d'adsorption du xénon augmente avec la température jusqu'à 0°C (Figure 9), puis diminue au-dessus de cette température. Ce phénomène est attribué à une flexibilité de la structure, se refermant après 0°C en présence de xénon. De plus, la sélectivité Xe/Kr de ce matériau est inversée (plus sélectif au Kr qu'au Xe) à basse température ($< 0^\circ \text{C}$).

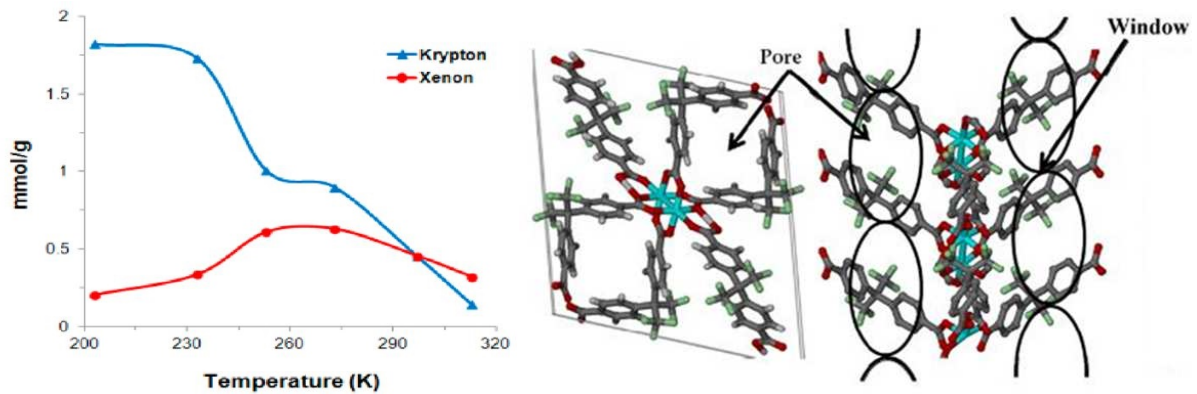


Figure 9 : Évolution de la quantité du krypton et du xénon adsorbé ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la température (gauche) et structure flexible du FMOF-Cu (droite) issues de la référence [130].

Mueller *et al.* [121] ont rapporté les premières mesures à haute pression (jusqu'à 50 bars, T_A^{30}) dans un solide poreux de type MOF (MOF-5, téréphtalate de zinc). Pour atteindre une pression donnée en Xe ou Kr dans le réacteur (Figure 10), une quantité de gaz bien plus importante est injectée en présence de MOF-5 (courbes bleues) illustrant la capacité d'adsorption de ce dernier. Ainsi, à 20 bar, 350 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ de Xe est injecté en présence du MOF-5 (courbe en pointillés bleue) contre 150 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ dans le contenant vide (courbe en pointillés rouge). Quant au krypton, plus de 300 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ est adsorbé en présence du matériau à 60 bar (courbe en trait plein bleu). Cette étude démontre également que pour une quantité adsorbée donnée (100 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ par exemple), la présence du matériau au sein de l'enceinte de stockage permet une adsorption du gaz rare à plus faible pression que dans le cas d'une enceinte vide (2 bar de Xe en présence du MOF-5, contre 17 bar de Xe en l'absence de MOF).

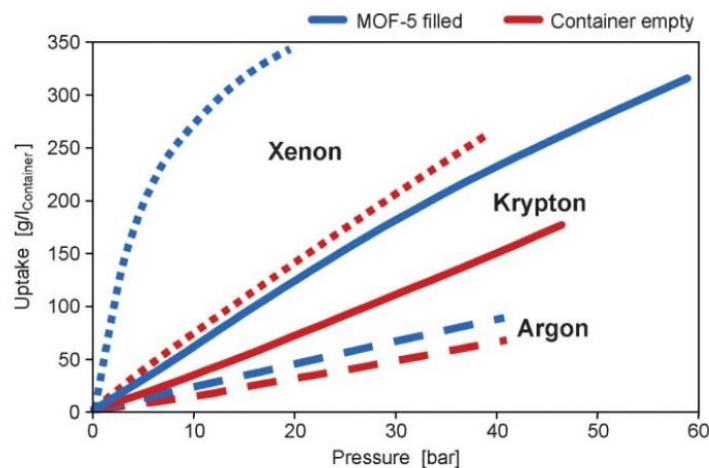


Figure 10 : Capacités d'adsorption de différents gaz (Ar, Kr, Xe) en fonction de la pression dans le MOF-5 de la référence [121]. Les courbes du xénon sont en pointillés, en trait plein pour le krypton et en tirets pour l'argon. Les courbes bleues sont en présence du MOF-5 et les courbes rouge sont en l'absence du MOF.

³⁰ Température Ambiante

5.1.1.2. Influence de la surface spécifique du MOF

Les MOFs avec des surfaces spécifiques élevées sont idéaux pour le stockage [121]. C'est en effet, la tendance générale qui se dégage du Tableau 6. Les capacités d'adsorption maximales du xénon et du krypton dans un MOF sont obtenues pour des matériaux possédant une surface spécifique élevée (généralement supérieure à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). En effet, Perry *et al.* [131] obtiennent une capacité d'adsorption record du xénon à $7,1 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$ pour le PCN-14 (surface spécifique de $2138 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) à 292 K et 1 bar (cf. Tableau 6). Pour le krypton, la capacité d'adsorption record est de $1,4 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$, obtenue par le matériau NOTT-100 ($1619 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) dans les mêmes conditions [131]. Cependant, la surface spécifique du matériau n'est pas le seul facteur pouvant influencer la capacité de stockage de ces gaz.

5.1.1.3. Influence de la fonctionnalisation

La fonctionnalisation du matériau joue également un rôle sur les capacités d'adsorption, indépendamment de la surface spécifique. C'est ce que démontre l'étude de Lee *et al.* [152] sur le matériau de type UiO-66-X(Zr) fonctionnalisé par différents groupements organiques (X = $-\text{NH}_2$, $-(\text{OMe})_2$, $-\text{NH}_2(\text{OMe})_2$ ou $-\text{F}_4$) (Figure 11). Le matériau non-fonctionnalisé (UiO-66) possède une surface spécifique de $1706 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Du fait de l'encombrement stérique par les différents groupements organiques, les surfaces spécifiques des UiO-66 fonctionnalisés sont significativement réduites : UiO-66 ($1706 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) > UiO-66- NH_2 ($1274 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) > UiO-66- F_4 ($885 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) > UiO-66- $(\text{OMe})_2$ ($840 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) > UiO-66- $\text{NH}_2(\text{OMe})_2$ ($428 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ce dernier possède la capacité d'adsorption du xénon la plus faible ($1,0 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$) à 283 K et 1 bar. En revanche, c'est l'UiO-66 fonctionnalisé par un groupement $-\text{NH}_2$ qui obtient la plus grande capacité d'adsorption du xénon ($2,3 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$), et non pas l'UiO-66 qui possède la plus grande surface spécifique ($2,2 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$). En effet, les mécanismes d'adsorption sont influencés par les forces de Van der Waals³² [157] et notamment la force de Debye (cf. paragraphe 3.2.1), correspondant à la force entre un dipôle permanent d'un ligand polaire, tel que le groupement $-\text{NH}_2$ dans l'UiO-66- NH_2 , et un dipôle induit des atomes de Xe ou Kr.

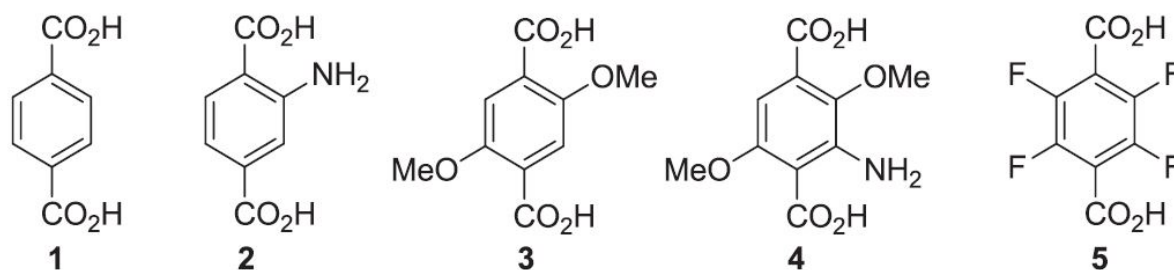


Figure 11 : Ligands organiques utilisés pour la synthèse des matériaux de type UiO-66 de la référence [152]. 1) Acide téréphtalique (1,4- H_2bdc). 2) Acide 2-aminotéréphtalique (1,4- $\text{H}_2\text{bdc-NH}_2$). 3) Acide 2,5-diméthoxytéréphtalique (1,4- $\text{H}_2\text{bdc-2,5-(OMe)}_2$). 4) Acide 3-amino-2,5-diméthoxytéréphtalique (1,4- $\text{H}_2\text{bdc-3-NH}_2\text{-2,5-(OMe)}_2$). 5) Acide 2,3,5,6-tétrafluorotéréphtalique (1,4- $\text{H}_2\text{bdc-F}_4$).

³¹ Me = groupement méthyle ($-\text{CH}_3$)

³² Forces dues à des interactions électriques de faible intensité entre deux atomes ou molécules.

5.1.1.4. Influence de la taille des pores

Un autre facteur déterminant dans les capacités de stockage des gaz rares est la largeur des pores. C'est par exemple, le cas du matériau de type NOTT(Cu) (Figure 12), étudié par l'équipe de Perry [131]. Différents NOTT de diamètres de pores variables sont comparés pour l'adsorption des gaz rares. Le NOTT-103, avec sa surface spécifique de $2814 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, obtient une capacité d'adsorption du xénon de $4,1 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$ à 298 K et 1 bar (cf. Tableau 6). Cette capacité d'absorption est plus faible que celle du NOTT-100 ($6,0 \text{ mmol}.\text{g}^{-1}$) qui possède une surface spécifique inférieure ($1619 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) dans les mêmes conditions. En somme, l'adsorption des gaz augmentent avec la diminution des diamètres de pores (estimée par les méthodes de Dubinin-Astakhov) : NOTT-100 ($10,8 \text{ \AA}$) > NOTT-101 ($16,0 \text{ \AA}$) > NOTT-103 ($16,2 \text{ \AA}$) > NOTT-102 ($16,6 \text{ \AA}$).

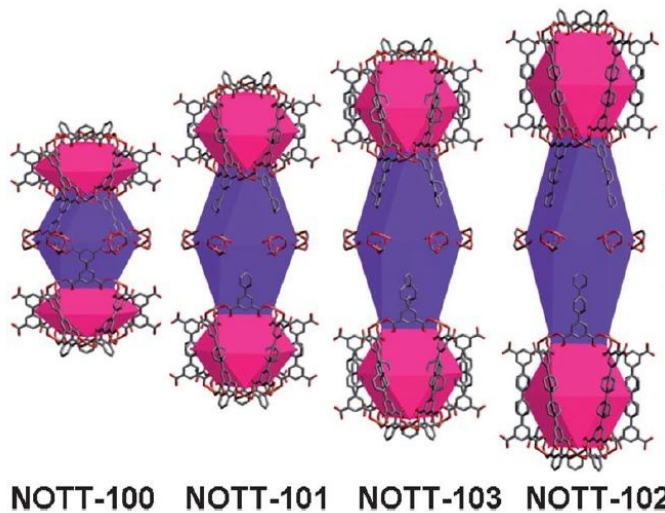


Figure 12 : Structure du matériau de la série NOTT (NOTT-100, NOTT-101, NOTT-102 et NOTT-103) issue de la référence [158].

De ce fait, les matériaux avec une taille de pore proche du diamètre cinétique du gaz d'intérêt, par exemple le xénon ($4,10 \text{ \AA}$), montrent une meilleure adsorption (notamment à haute température) car les interactions sont favorisées entre le gaz rare et la charpente du matériau. Cela permet de créer un dipôle induit entre le nuage électronique du xénon et le cluster métallique structurant le MOF. Néanmoins, les MOF dotés de ces faibles ouvertures de pores, bien que montrant de plus fortes interactions avec le gaz rare, ne présentent pas les meilleures capacités de stockage en raison de leur surface spécifique généralement faible ($< 500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [61].

5.1.2. Sélectivité du xénon et du krypton par des MOF

L'adsorption sélective du Xe par rapport au Kr dans un mélange gazeux peut être modulée selon différents paramètres tels que la fonctionnalisation du ligand, la présence de sites insaturés ou la structure du matériau. Cette partie décrit l'influence de ces paramètres sur la sélectivité Xe/Kr en conditions statiques.

5.1.2.1. Influence de la fonctionnalisation du ligand

L'influence de la fonctionnalisation du ligand sur les capacités d'adsorption des gaz rares a été mise en évidence précédemment. Or, cette fonctionnalisation par des groupements organiques joue également un rôle sur la séparation Xe/Kr. Ceci est, par exemple, démontré dans l'étude réalisée par Lee *et al.* [152] (cf. paragraphe 5.1.1.2), et concerne l'influence de groupements fonctionnels du UiO-66 sur la sélectivité Xe/Kr. Les résultats montrent que la sélectivité Xe/Kr augmente avec la densité électronique des groupements fonctionnels, l'ordre étant le suivant : $-\text{NH}_2(\text{OMe})_2$ ($S_{\text{Xe/Kr}} = 14,4$) > $-\text{NH}_2$ ($S_{\text{Xe/Kr}} = 11,4$) > $-(\text{OMe})_2$ ($S_{\text{Xe/Kr}} = 9,5$) > $-\text{F}_4$ ($S_{\text{Xe/Kr}} = 7,4$) (cf. Tableau 6), en raison des forces de Van der Waals mises en jeu, ainsi que de l'arrangement non symétrique des groupements fonctionnels des ligands.

Une autre étude, proposée par Meek *et al.* [135], présente également l'influence de la polarisabilité du ligand sur l'adsorption des gaz rares par des téréphtalates de zinc fonctionnalisés de type IRMOF-2³³ halogénés $[\text{Zn}_4\text{O}(2\text{-X-1,4-bdc})_3]$ avec X = F, Cl, Br ou I. Comme précédemment, les résultats montrent une sélectivité augmentée avec la taille, et donc la polarisabilité, de l'halogène (I > Br > Cl > F). Ainsi, la sélectivité Xe/Kr est plus élevée pour l'IRMOF-2-I (4,17) que l'IRMOF-2-F (3,40) ou l'IRMOF-1 non-halogéné (2,83) (cf. Tableau 6).

5.1.2.2. Influence de la présence de sites métalliques ouverts (ou insaturés)

Les matériaux avec des sites métalliques insaturés et accessibles après activation sont de bons candidats pour des applications telle que la séparation. En effet, Perry *et al.* ont réalisé une étude sur l'effet du site métallique sur la sélectivité des gaz rares dans le solide MOF-74-M avec M = Co^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+} (aussi connu sous les noms M-DOBDC ou CPO³⁴-27-M) [131]. Ce matériau est intéressant du fait de ses canaux cylindriques uniformes de 11 Å de diamètre dans une topologie en nid d'abeille et décorés de sites métalliques de Ni^{2+} insaturés (Figure 13).

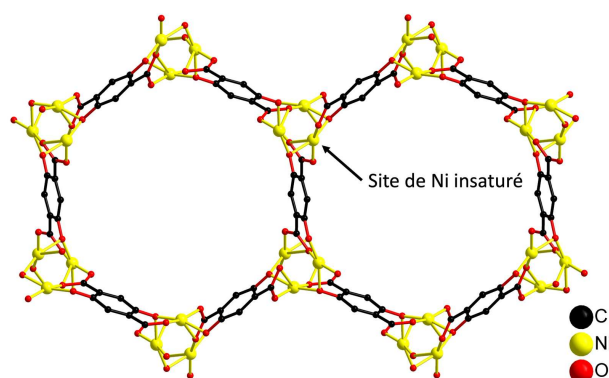


Figure 13 : Illustration de la structure du MOF-74-Ni avec l'exemple d'un site métallique de Ni insaturé.

Le MOF-74-Co obtient la meilleure sélectivité Xe/Kr (10,4) parmi les autres solides de type MOF-74-M (M = Mg^{2+} , Ni^{2+} ou Zn^{2+}) à 292 K et 1 atm (cf. Tableau 6). L'étude confirme que les énergies d'interaction

³³ IR : IsoRéticulaire

³⁴ CPO : Coordination Polymer of Oslo

augmentent avec la polarisabilité du gaz³⁵ (Xe > Kr > Ar) (Tableau 8). Ainsi, ce type de matériau présente des performances globalement meilleures en raison de la forte densité de charge des sites métalliques ouverts ainsi que de leurs accessibilités par les gaz d'intérêts.

Tableau 8 : Energies d'interaction (enthalpie d'adsorption Q_{st}^0 ³⁶) expérimentales de la série MOF-74-M (M = Co²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺ ou Zn²⁺) de la référence [131] pour l'argon, le krypton et le xénon.

	Q_{st}^0 (kJ.mol ⁻¹)		
	Ar	Kr	Xe
MOF-74-Mg	13,28	16,28	23,50
MOF-74-Ni	12,03	18,42	23,53
MOF-74-Zn	12,07	15,83	24,98
MOF-74-Co	13,00	18,40	26,26

5.1.2.3. Influence de la taille des pores

La porosité est un facteur important pour l'immobilisation des gaz rares, comme mentionné au paragraphe 5.1.1.4. Le diamètre des fenêtres poreuses influence sur la sélectivité du Xe par rapport au Kr, mais également avec d'autres gaz avec des diamètres cinétiques différents tels que l'Ar (3,40 Å), N₂ (3,10 Å), O₂ (3,04 Å) ou le CO₂ (3,40 Å). En effet, les MOF présentant des ouvertures de pores proches du diamètre cinétique du gaz ciblé sont les plus performants pour la séparation, malgré des capacités d'adsorption généralement faibles en raison des surfaces spécifiques inférieures à 500 m².g⁻¹.

Le matériau microporeux SBMOF-1 (ou CaSDB, Ca + 4,4'-sulfonyldibenzoate) est un bon exemple, puisqu'il est peu poreux (145 m².g⁻¹) et ne possède pas de sites métalliques ouverts. Toutefois, ce MOF présente des canaux d'un diamètre de 4,5 Å (Figure 14), très proche du diamètre cinétique de l'atome de xénon (4,10 Å). Ainsi, ce solide détient une bonne sélectivité Xe/Kr égale à 16 (cf. Tableau 6), établi à 298 K et 1 bar par Banerjee *et al.* [87]. Ces diamètres poreux proches du diamètre cinétique d'un atome de xénon permettent ainsi une meilleure interaction et donc une adsorption favorisée.

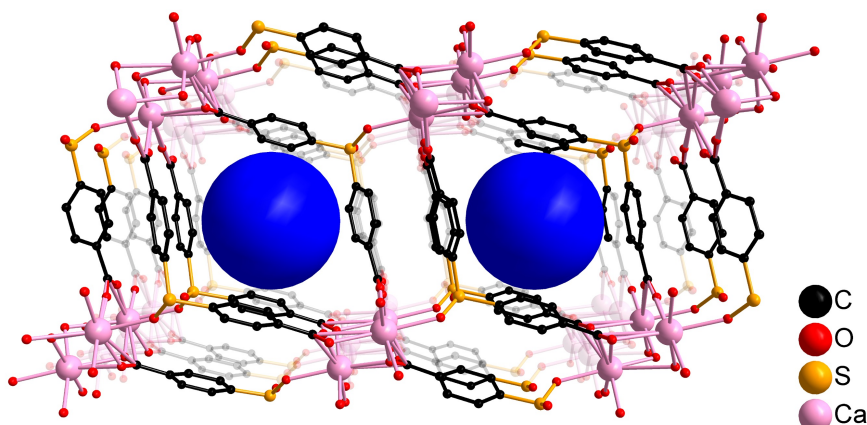


Figure 14 : Illustration de la structure 3D du SBMOF-1. Les sphères bleues représentent les volumes dans les pores de diamètre 4,5 Å.

³⁵ Polarisabilité de Xe = 27×10^{-25} cm³ et Kr = 16×10^{-25} cm³ [60]

³⁶ Taux de recouvrement à la limite de zéro. Les calculs d'enthalpies d'adsorption sont détaillés plus loin dans ce manuscrit (cf. Chapitre 2)

5.2. Expériences de percée dynamique

Dans la section 5.1, les différents paramètres évoqués ont montré leur influence sur la capture et la séparation des gaz rares (Xe et Kr) en conditions statiques. Ces paramètres ont également les mêmes influences en conditions dynamiques. Toutefois, d'autres paramètres sont à considérer tels que la concentration des gaz rares, le temps de percée ou encore la présence de vapeur d'eau dans le mélange gazeux.

Dans la littérature, les expériences dynamiques sont relativement rares, bien que l'équipe de Thallapally (PNNL, USA) soit très active sur le sujet, notamment pour le retraitement d'effluents nucléaires [61], en raison de la proximité du laboratoire avec le site de Hanford (ancien complexe militaire, devenu le plus grand site de stockage de déchets nucléaires des Etats-Unis) dans l'état de Wahsington. Le Tableau 9 présente la comparaison de différents MOF pour l'adsorption des gaz rares dans des expériences de percées dynamiques. Les conditions d'expériences sont volontairement reportées à température et pression ambiantes (voire supérieures), conditions analogues à cette thèse (conditions d'accident grave nucléaire). De plus, la vitesse est recalculée à partir des données (débit, dimension du lit de MOF) issues des références, car ce paramètre n'est jamais clairement mentionné dans les articles.

Tableau 9 : Comparaison en conditions dynamiques de différents MOF à température ambiante ou supérieure (> 20 °C) et sous 1 bar (SSA_{BET} : surface spécifique BET à l'azote à 77 K, T : température, [Xe/Kr] (V/V) : quantité de Xe et/ou Kr injecté, m : masse de MOF sec, HR : humidité relative, Qv : débit, $v_{calculée}$: vitesse de passage calculée à partir des données de la référence, CS : capacité d'adsorption du xénon et/ou du krypton, $S_{Xe/Kr}$: sélectivité Xe/Kr et $t_{percée}$: temps de percée).

^a Surface spécifique BET au CO₂ à 273 K

^b Température ambiante

^c Concentration en ppmv dans l'air

^d Concentration en ppmv dans l'argon

^e Quantité adsorbée en $mmol_{gaz} \cdot kg^{-1}_{MOF} = \mu mol_{gaz} \cdot g^{-1}_{MOF}$

^f Quantité adsorbée en $cm^3_{gaz} \cdot g^{-1}_{MOF}$

^g Quantité adsorbée en $mmol_{gaz} \cdot cm^{-3}_{MOF}$

^h Temps de percée en $min \cdot g^{-1}_{MOF}$

ⁱ Temps de percée en $min \cdot cm^{-3}_{MOF}$

^j Temps de percée en secondes

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	SSA_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	T (K)	[Xe] (V)	[Kr] (V)	m (g)	HR (%)	Qv ($Nml \cdot min^{-1}$)	$v_{calculée}$ ($cm \cdot s^{-1}$)	CS ($mmol \cdot g^{-1}$)		$S_{Xe/Kr}$	$t_{percée}$ (min)		Réf.
									Xe	Kr		Xe	Kr	
Al-CDC	324	298	5	5	0,500	-	2,00	0,12	0,38	-	-	42	8	[122]
Al-SDB	348	-	1300 ^c	130 ^c	1,000	-	10,00	0,53	24,00 ^e	-	2,18	18	2	[123]
ATC-Cu (MOF-11)	600	298	400 ^c	40 ^c	-	-	5,00	0,42	32,00 ^e	-	-	60	12	[76]
	600	298	-	1000 ^c	-	-	5,00	0,42	-	8,00 ^e	-	-	10	[76]
	605	298	20	80	0,600	-	2,00	-	-	-	-	82 ^h	12 ^h	[124]
Ca-SINAP-1	143	293	100 ^d	100 ^d	1,000	-	4,00	0,53	5,36 ^e	-	-	38	15	[125]
CAU-10-CH ₃	6	298	400 ^c	40 ^c	0,330	-	2,00	0,27	4,34 ^e	-	-	62 ^h	10 ^h	[126]
CAU-10-CH ₃ -0.21-0.79	14	298	400 ^c	40 ^c	0,350	-	2,00	0,27	5,43 ^e	-	-	104 ^h	15 ^h	[126]
CAU-10-H	592	298	400 ^c	40 ^c	0,390	-	2,00	0,27	3,56 ^e	-	-	78 ^h	10 ^h	[126]
CopzNi	607	298	20	80	0,540	-	3,00	0,30	2,35	-	-	37	8	[129]
	607	298	400 ^c	40 ^c	0,540	-	2,88	0,29	-	-	-	27	8	[129]
Cu-CDC	390	298	5	5	0,500	-	2,00	0,12	0,44	-	-	57	10	[122]
FMOF-Cu	58	298	50	50	1,470	-	40,00	-	-	-	0,60	-	-	[130]
HKUST-1	1252	298	-	100	-	-	25,00	-	-	1,92	-	-	-	[64]
	1252	298	100	-	-	-	25,00	-	3,18	-	-	-	-	[64]
	1252	298	1000 ^c	-	-	-	20,00	-	8,50 ^e	-	-	8	-	[64]
	1252	298	-	1000 ^c	-	-	20,00	-	-	2,00 ^e	-	-	1	[64]
	1252	298	20	80	-	-	50,00	-	-	-	2,60	-	-	[64]
	1252	298	50	50	-	-	50,00	-	-	-	2,00	-	-	[64]
	1252	298	80	20	-	-	50,00	-	-	-	1,40	-	-	[64]
	2014	298	65	-	-	-	5,00	0,25	3,62	-	-	15	-	[133]
1506	298	350 ^c	35 ^c	1,333	-	5,00	2,65	788 ^f	150 ^f	8,6	57	2	[66]	

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	T (K)	[Xe] (V)	[Kr] (V)	m (g)	HR (%)	Qv (Nml.min ⁻¹)	V _{calculée} (cm.s ⁻¹)	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	t _{percée} (min)		Réf.
									Xe	Kr		Xe	Kr	
JXNU-11(Fe ₂ Ni)	2208	298	20	80	0,910	-	1,00	0,08	0,56	-	-	48 ^h	18 ^h	[136]
LPC-MOF	148	298	350 ^c	35 ^c	0,350	-	10,00	1,33	3,39 ^e	-	12,40	8	1	[137]
MOF-303	1343	298	20	80	0,543	-	4,00	0,24	-	-	-	25 ⁱ	6 ⁱ	[140]
MOF-303@Cu	860	298	20	80	0,461	-	4,00	0,24	-	-	-	35 ⁱ	7 ⁱ	[140]
MOF303@Ag	716	298	20	80	0,540	-	4,00	0,24	-	-	-	55 ⁱ	10 ⁱ	[140]
	500	298	-	100	-	-	25,00	-	-	1,69	-	-	2	[64]
	500	298	100	-	-	-	25,00	3,83	-	-	-	4	-	[64]
	500	298	1000 ^c	-	-	-	20,00	9,30 ^e	-	5,30	-	9	-	[64]
	500	298	-	1000 ^c	-	-	20,00	-	1,80 ^e	-	-	-	3	[64]
MOF-74-Ni	500	298	400 ^c	40 ^c	-	-	20,00	4,80 ^e	0,066 ^e	7,30	15	2	-	[64]
	500	298	20	80	-	-	50,00	-	-	4,00	-	-	-	[64]
	500	298	50	50	-	-	50,00	-	-	2,90	-	-	-	[64]
	500	298	80	20	-	-	50,00	-	-	2,40	-	-	-	[64]
	1143	298	65	-	-	-	5,00	0,25	2,62	-	-	5	-	[133]
Ni(4-DPDS) ₂ CrO ₄	317	298	20	80	0,467	-	2,00	0,20	-	-	10,60	40	12	[144]
	317	298	400 ^c	40 ^c	0,467	-	2,00	0,20	15,00 ^e	-	-	200	50	[144]
Ni(AlN) ₂	744	298	20	80	-	-	20,00	-	13,40 ^f	3,11 ^f	-	55 ^h	5 ^h	[143]
	744	298	20	80	-	40	20,00	-	-	-	-	50 ^h	5 ^h	[143]
Ni(IN) ₂	520	298	20	80	-	-	20,00	-	8,98 ^f	2,49 ^f	-	30 ^h	5 ^h	[143]
	520	298	20	80	-	40	20,00	-	-	-	-	23 ^h	5 ^h	[143]
Ni(4-DPDS) ₂ MoO ₄	188	298	20	80	0,450	-	2,00	0,20	-	-	11,50	39	7	[144]
	188	298	400 ^c	40 ^c	0,450	-	2,00	0,20	13,80 ^e	-	-	150	40	[144]
Ni(4-DPDS) ₂ WO ₄	136	298	20	80	0,524	-	2,00	0,20	-	-	21,10	47	5	[144]
	136	298	400 ^c	40 ^c	0,524	-	2,00	0,20	13,90 ^e	-	-	210	48	[144]
NipzNi	664	298	20	80	0,720	-	2,50	0,25	1,58	-	-	60	8	[129]
	664	298	400 ^c	40 ^c	0,720	-	2,88	0,29	-	-	-	52	8	[129]

Nom commun du MOF (ou issu de la référence)	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	T (K)	[Xe] (V)	[Kr] (V)	m (g)	HR (%)	Qv (Nml.min ⁻¹)	V _{calculée} (cm.s ⁻¹)	CS (mmol.g ⁻¹)		S _{Xe/Kr}	t _{percée} (min)		Réf.
									Xe	Kr		Xe	Kr	
NU-1107	1260	TA ^b	20	80	-	-	2,00	-	-	-	-	10 ^h	1 ^h	[141]
NU-1107-Ag(I)	1400	TA ^b	20	80	-	-	2,00	-	-	-	-	33 ^h	10 ^h	[141]
NU-1107-Cu	1610	TA ^b	20	80	-	-	2,00	-	-	-	-	28 ^h	5 ^h	[141]
NU-1107-Pd	1150	TA ^b	50	50	-	-	2,00	-	-	-	-	39 ^h	22 ^h	[141]
PCN-12	2700	298	65	-	-	-	5,00	0,25	4,40	-	-	22	-	[133]
SBMOF-1	145	298	400 ^c	40 ^c	1,480	42	20,00	-	11,50 ^e	-	-	47	4	[87]
	145	298	400 ^c	40 ^c	1,480	-	20,00	-	13,20 ^e	-	-	55	4	[87]
	-	-	1000 ^c	1000 ^c	1,000	-	3,00	-	-	-	16,00	12	1	[147]
	-	-	2000 ^c	1000 ^c	1,000	-	3,00	-	-	-	12,00	9	1	[147]
	-	-	3000 ^c	1000 ^c	1,000	-	3,00	-	-	-	12,00	4	0	[147]
SBMOF-2	195	298	5	5	0,130	-	1,00	0,08	0,80	-	-	40	20	[148]
SIFSIX-3-Cu	-	298	-	1000 ^c	1,000	-	5,00	0,11	-	6,35 ^e	-	-	8	[26]
	-	298	400 ^c	40 ^c	1,000	-	-	0,10	-	-	24,38	10	30	[26]
	-	298	400 ^c	40 ^c	1,000	-	-	0,11	6,74 ^e	0,14 ^e	4,81	0	10	[26]
	-	298	400 ^c	40 ^c	1,000	-	-	0,11	-	0,15 ^e	-	40	5	[26]
SMOF-AsFSIX-1a	422	298	20	80	0,644	-	4,36	0,44	0,64	-	-	16	4	[150]
SMOF-PFSIX-1a	389	298	20	80	0,622	-	4,36	0,44	0,79	-	-	22	7	[150]
Squarate-based	95 ^a	298	20	80	5,480	-	1,20	0,12	-	-	-	87	30	[151]
	95 ^a	298	400 ^c	40 ^c	5,480	-	20,00	2,01	-	-	-	43	13	[151]
UiO-66	1199	303	20	80	0,194	-	30,00	3,29	-	-	3,80	10 ^j	3 ^j	[139]
UiO-66-NH ₂ (OMe) ₂	428	303	20	80	0,200	-	30,00	3,29	-	-	-	45 ^j	25 ^j	[152]
ZIF-8	1311	298	350 ^c	35 ^c	0,764	-	2,55	1,35	-	160 ^f	1,9	3	2	[66]
Zinc tétrazolate	710	296	50	50	2,400	-	10,00	1,33	3,00	-	15,50	11	4	[155]
ZJU-74-Pd	589	298	20	80	0,380	-	2,50	-	4,63 ^g	-	3,20	110 ^h	24 ^h	[156]
	589	298	400 ^c	40 ^c	0,380	-	5,00	-	-	-	-	60 ^h	5 ^h	[156]

5.2.1. Influence de la structure du MOF en conditions dynamiques

Bien que les travaux d'adsorption des gaz rares en conditions dynamiques soient moins nombreux dans la littérature que les travaux en conditions statiques, certains ont mis en évidence l'influence de quelques paramètres tels que la structure du matériau (taille des fenêtres poreuse/cages) ou la présence de sites métalliques ouverts. C'est le cas pour l'équipe de Liu *et al.* [64] qui ont étudié l'efficacité de deux MOF (HKUST-1 et MOF-74-Ni), dans des expériences de percée dynamique. L'objectif est de déterminer l'influence de la structure sur l'adsorption des gaz rares. En effet, tous deux contiennent des sites métalliques ouverts (cf. paragraphe 5.1.2.2), favorables à l'adsorption des gaz rares. Or, ils possèdent des ouvertures de pores (fenêtres d'accès) différentes (cf. paragraphe 5.1.2.3) comme illustrées sur la Figure 15. Le HKUST-1 possède une petite ouverture de 4 Å donnant sur une cage de diamètre 5 Å et une autre ouverture de 7 Å sur deux cavités de 13 et 11 Å. Le MOF-74 présente des canaux cylindriques uniformes de 11 Å de diamètre.

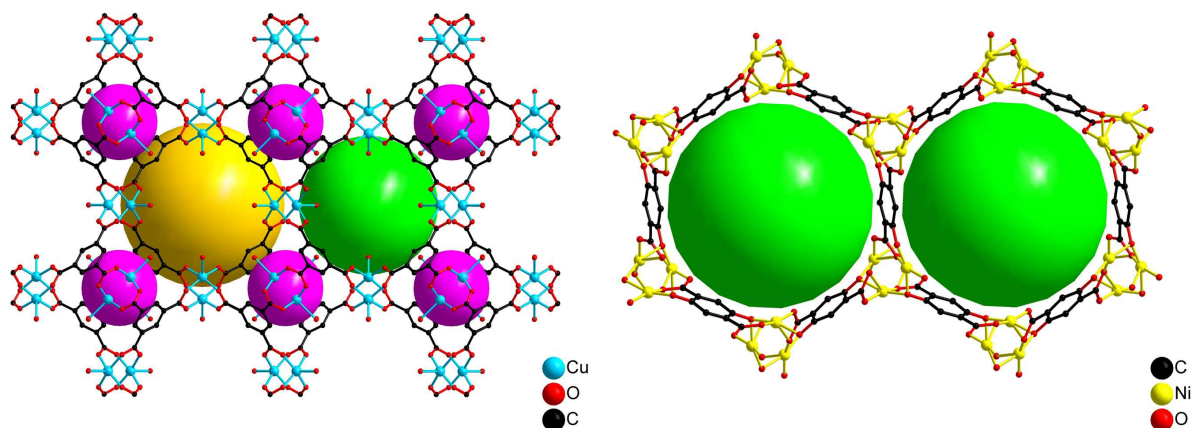


Figure 15 : Illustration de la structure 3D des matériaux HKUST-1 (gauche) et MOF-74-Ni (droite). Les sphères représentent les volumes dans les cages de diamètre : violet = 5 Å, vert = 11 Å et jaune = 13 Å.

Les courbes de percées dynamiques de ces matériaux sont présentées en Figure 16. Avant l'injection du gaz d'intérêt (Xe ou Kr) dilué dans l'air (courbe noire pour N₂ et bleue pour O₂), le matériau est purgé par un flux d'hélium (courbe orange). Puis le xénon (courbe violette), ou le krypton (courbe verte), est injecté pendant 40 min, avant d'être complètement désorbé avec l'injection à nouveau d'hélium. Le débit total est de 20 Nml.min⁻¹ et la concentration en Xe ou Kr (injectés séparément) est de 1000 ppmv dans l'air à 25 °C et 1 bar (cf. Tableau 9).

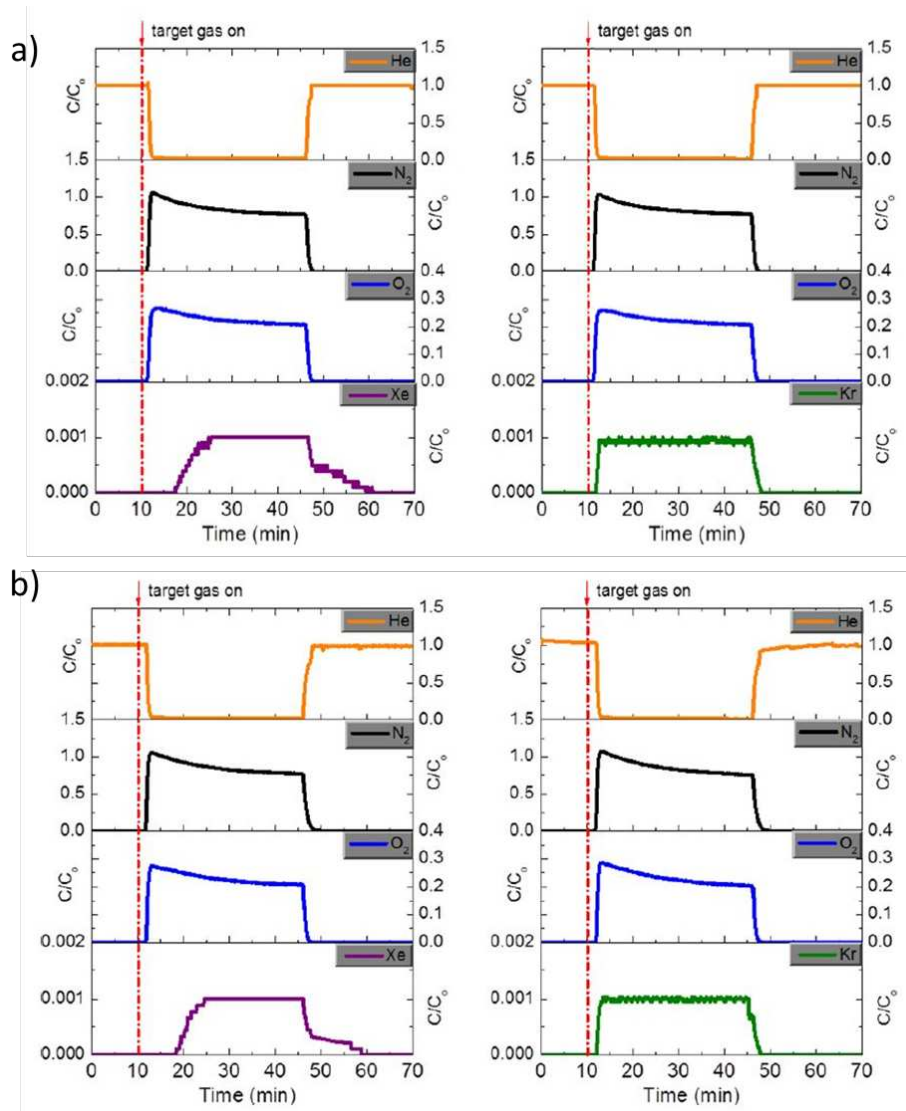


Figure 16 : Courbes des expériences de percée dynamique du xénon (1000 ppmv dans l'air) et du krypton (1000 ppmv dans l'air) de la référence [64] pour a) HKUST-1 et b) MOF-74-Ni, à 25 °C. Le débit total est de 20 Nml.min⁻¹.

Ces courbes permettent d'observer que les deux solides obtiennent des temps de percée équivalents lorsque le xénon ou le krypton sont injectés à 1000 ppmv dans l'air à 25 °C. Le xénon met une dizaine de minutes pour être détecté en sortie (percée) du matériau (MOF-74-Ni et HKUST-1), tandis que le krypton perce immédiatement après l'injection. En revanche, la capacité d'adsorption du xénon dans le MOF-74-Ni est légèrement supérieure à celle obtenue dans HKUST-1 (9,3 et 8,5 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ respectivement). De plus, la forme cylindrique et uniforme des pores du MOF-74 semble jouer un rôle dans la sélectivité Xe/Kr. En effet, malgré des diamètres de canaux (11 Å) bien supérieures au diamètre cinétique de l'atome de Xe (4,10 Å), la sélectivité Xe/Kr est plus élevée pour le MOF-74-Ni (5,3). Ceci peut s'expliquer par des interactions plus fortes entre les sites insaturés du MOF-74 et les atomes de xénon, qui est également plus polarisable que le krypton. À l'inverse, les différentes tailles de cages et ouvertures de pores dans HKUST-1 permettent une capacité d'adsorption du krypton légèrement plus élevée (2,0 contre 1,8 mmol.kg^{-1} pour le MOF-74-Ni). Cela peut être attribué aux deux tailles de cages

distinctes du solide jouant, a priori, le rôle de tamis moléculaire, mais également à la présence d'atomes de cuivre insaturés au sein de la structure.

En revanche, l'étude n'est pas complètement explicite vis-à-vis des pressions en amont et en aval du lit de MOF, notamment lors des changements de gaz (hélium et gaz rare dilué dans l'air). En effet, l'hélium possède une masse volumique plus faible que l'air, entraînant ainsi des modifications de pression lors du changement de gaz. Ainsi, cela peut influencer la vitesse de passage, et par conséquent le temps de percée, lors de l'injection du gaz rare dilué dans l'air. Ce point est détaillé dans le paragraphe suivant.

5.2.2. Influence de la concentration des gaz rares

La concentration en gaz rares dans le flux gazeux joue un rôle sur leur adsorption et sur la sélectivité Xe/Kr, comme le montre la Figure 17 de l'étude de Liu *et al.* [64]. L'injection de plusieurs mélanges Xe/Kr (20/80, 50/50 ou 80/20 V/V) dans le MOF-74-Ni, le HKUST-1 et le charbon actif montre une meilleure sélectivité lorsque la concentration en Xe est faible, quel que soit le matériau (cf. Tableau 9).

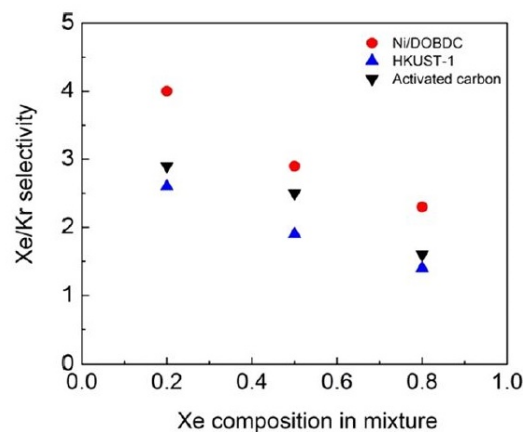


Figure 17 : Evolution de la sélectivité Xe/Kr dans les MOF testés en fonction de la composition du mélange gazeux (20/80, 50/50 et 80/20 V/V) pour un débit total de 50 Nml.min⁻¹ à 25 °C de la référence [64].

De plus, l'injection des gaz rares purs (non dilué dans l'air, Xe/Kr V/V = 20/80, 50/50 ou 80/20) en conditions dynamiques conduit à des capacités d'adsorption du même ordre de grandeur que les capacités obtenues en conditions statiques (mmol.g⁻¹) (cf. Tableau 6 et Tableau 9). C'est le cas, par exemple, pour le HKUST-1 qui obtient une capacité d'adsorption du xénon de 4,60 mmol.g⁻¹ [131] en conditions statiques (1844 m².g⁻¹, 292 K et 1 bar) contre environ 3,18 mmol.g⁻¹ [64] en conditions dynamiques (1252 m².g⁻¹, 298 K et 1 bar). En revanche, l'injection des gaz rares dilués dans l'air de l'ordre de 40 - 1000 ppmv, diminue d'un facteur 1000 les capacités d'adsorption (μmol.g⁻¹ ou plus souvent donnée en mmol.kg⁻¹) dans des conditions similaires.

Par ailleurs, différentes études dynamiques de la littérature observent un effet « roll-up » (« enroulement »), lorsque le xénon et le krypton sont injectés simultanément (exemple en Figure 18). Ce phénomène se traduit par une concentration en Kr (C) plus élevée, retrouvée en aval du lit de MOF, que la concentration initiale injectée (C₀) en fonction du volume chargé (cm³.g⁻¹).

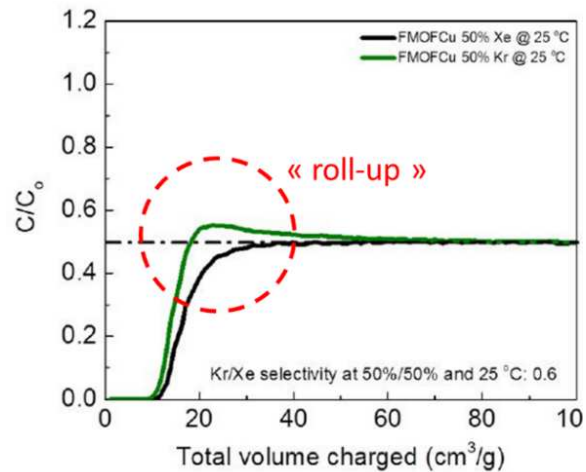


Figure 18 : Exemple d'effet "roll-up" lors de l'injection simultanée de xénon et de krypton (Xe/Kr V/V 50/50) dans une expérience de percée dynamique de la référence [130].

Liu *et al.* [64] expliquent ce phénomène par l'adsorption préférentielle du xénon dans le matériau. Ainsi, le krypton piégé initialement dans le matériau est ensuite expulsé par le xénon prenant sa place dans les cages et sur les sites d'adsorption. Cependant, comme supposé en 5.3.1, les pressions et la vitesse de passage au cours des expériences n'étant pas explicites, il n'est pas exclu que cela soit une influence du changement de gaz de balayage et donc de vitesse du flux. En effet, les expériences de percée dynamique reportées dans la littérature indiquent une purge à l'hélium avant et après l'injection des gaz rares. De plus, ce phénomène est observé seulement lors de l'injection du Xe et Kr non dilués (mélange Xe/Kr V/V = 20/80, 50/50 ou 80/20). Or, la masse volumique de l'hélium ($\rho_{\text{He}} = 0,1636 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 25 °C et 1 bar) est inférieure à celle de l'air ($\rho_{\text{air}} = 1,634 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 25 °C et 1 bar), également inférieure à celles des gaz rares ($\rho_{\text{Xe}} = 5,3695 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} > \rho_{\text{Kr}} = 3,4271 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 25 °C et 1 bar). Cela peut ainsi générer des variations de pressions, et donc de vitesses du flux, avant/après l'injection des gaz rares. De plus, ce constat pourrait expliquer les pentes observées sur les courbes de l'oxygène et de l'azote (Figure 16), mesurées dans les expériences dynamiques avec l'injection des gaz rares dilués dans l'air (1000 ppmv Xe ou Kr, ou mélange 400/40 ppmv Xe/Kr) de l'étude de Liu *et al.* [64]. Ce comportement semble également lié au type de matériau comme illustré sur la Figure 19, où l'effet semble plus important dans le matériau MOF-74-Ni (appelé également NiDOBDC dans l'article).

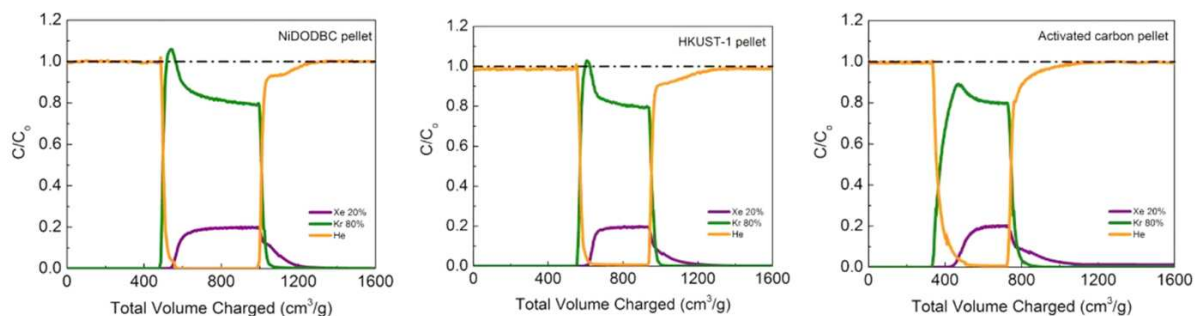


Figure 19 : Courbes de percée Xe/Kr (20/80 V/V) à 25 °C et 1 bar de la référence [64] pour NiDOBDC (gauche), HKUST-1 (milieu) et charbon actif (droite) où le phénomène « roll-up » semble plus important dans le solide NiDOBDC.

5.2.3. Influence de la présence de vapeur d'eau

La présence de vapeur d'eau au sein du flux gazeux peut avoir des conséquences sur la sélectivité et l'adsorption des gaz rares. L'eau peut en effet s'adsorber préférentiellement sur les sites insaturés et/ou obstruer les pores, réduisant les performances d'adsorption des gaz rares, ainsi que la sélectivité. L'étude de percée dynamique sur le matériau SBMOF-1, réalisée par Banerjee *et al.* [87] et évoquée au paragraphe 5.1.2.3, montre qu'en présence de 42% d'humidité relative, les gaz rares conservent des temps de percée très proches (Figure 20) à ceux obtenus en conditions sèches. Ainsi, ce solide présente des temps de percée records (55 min pour Xe et 4 min pour Kr) en conditions dynamiques pour le xénon (courbe violette) lorsqu'il est injecté avec du krypton (courbe verte) à 400/40 ppmv de Xe/Kr dans l'air, à température et pression ambiante (cf. Tableau 9). À ces caractéristiques, s'ajoute également une capacité d'adsorption exceptionnelle du xénon de $13,2 \mu\text{mol.g}^{-1}$ en raison de ses tailles de canaux adaptées, comme vu précédemment. En présence d'eau, la capacité d'adsorption de xénon reste élevée à $11,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Ces propriétés d'adsorption remarquables malgré l'humidité sont attribuées à l'absence de sites métalliques insaturés où l'eau se serait adsorbée préférentiellement. Toutefois, ces capacités d'adsorption records pour des concentrations diluées en gaz rares, ainsi que ces temps de percée importants, peuvent également être corrélés à la quantité de matériau utilisée, relativement élevée (1,48 g), et/ou à la vitesse de passage dans le MOF. L'étude n'étant pas claire sur le dispositif expérimental (diamètre de colonne, hauteur du lit de MOF, pressions...), la comparaison de ces performances avec d'autres matériaux est difficile, voire impossible.

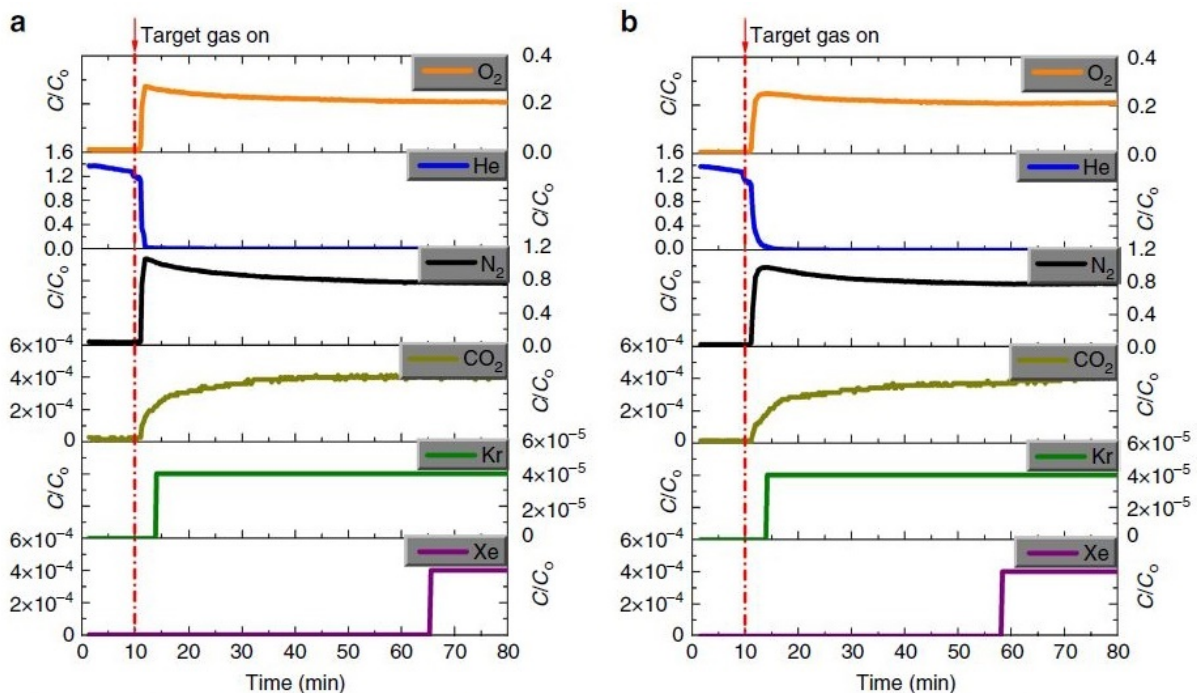


Figure 20 : Courbes des expériences de percée dynamique dans le SBMOF-1 à 25 °C de la référence [87]. a) Mélange de Xe/Kr 400/40 ppmv dans l'air et b) mélange de Xe/Kr 400/40 ppmv dans l'air avec 42% d'humidité relative. Le débit total est de 20 nml.min^{-1} .

5.3. Intérêt du dopage avec des nanoparticules métalliques ou des cations métalliques isolés

Le dopage avec des nanoparticules métalliques revêt une attention particulière. En effet, le dopage peut améliorer l'adsorption des gaz grâce à une densité de charge importante du métal, ainsi qu'à l'apparition de chimisorption dans certains cas, notamment pour la capture de l'iode avec la formation d'AgI [159]. Peu d'études sont recensées dans la littérature sur les performances de MOF « dopés » pour l'adsorption des gaz rares, mais certaines démontrent la faisabilité du dopage pour d'autres applications. Parmi ces études, se trouve celle menée par Zlotea *et al.* [160] pour l'adsorption d'hydrogène dans le MIL-100(Al) dopé au Pd, ou encore l'étude de Qian *et al.* [161] sur l'effet catalytique pour l'oxydation du CO par le MIL-53(Al) dopé à l'argent.

La littérature recense alors quelques études de MOF dopés avec des métaux tels que le palladium, le cuivre ou l'argent, où de meilleures performances d'adsorption du xénon et krypton sont démontrées par rapport au matériau non dopé. Ces éléments métalliques sont couramment utilisés pour réaliser un dopage car ce sont des métaux de transition avec potentiellement différents états d'oxydation et ainsi une électronégativité importante. Comme cela a été vu précédemment, la capacité d'adsorption du xénon est favorisée lorsque le ligand organique est fonctionnalisé par des groupements polaires (cf. paragraphe 5.1.2.1), ou bien lorsque le cluster métallique possède une densité électronique importante (cf. paragraphe 5.1.2.2), en lien avec la force du complexe métal-ligand (cf. paragraphe 4.3.2). En effet, les forces mises en jeu pour l'adsorption des gaz rares sont les forces de Van der Waals (cf. partie 3.2), en raison de leur forte polarisabilité. Ainsi, la présence des nanoparticules d'argent (Ag^0) interagit fortement avec le xénon, ce qui suggère des interactions dipôle-dipôle induit entre l'argent et le xénon, plus polarisable que le krypton.

L'influence de la quantité de nanoparticules métalliques insérées dans un matériau a été étudiée seulement par Liu *et al.* [142] sur le MOF-74-Ni avec des concentrations d'argent à 5, 10 et 100 mM. Les clichés MEB-EDX ont confirmé l'insertion des nanoparticules dans le MOF, malgré la présence d'argent à l'extérieur du solide, qui augmente avec la concentration en argent. Cette présence d'argent à l'extérieur se retrouve également pour d'autres matériaux dopés telle que la zéolite Ag@ZSM-5 [37] où l'effet de la température a mis en évidence l'agrégation des particules (Figure 21).

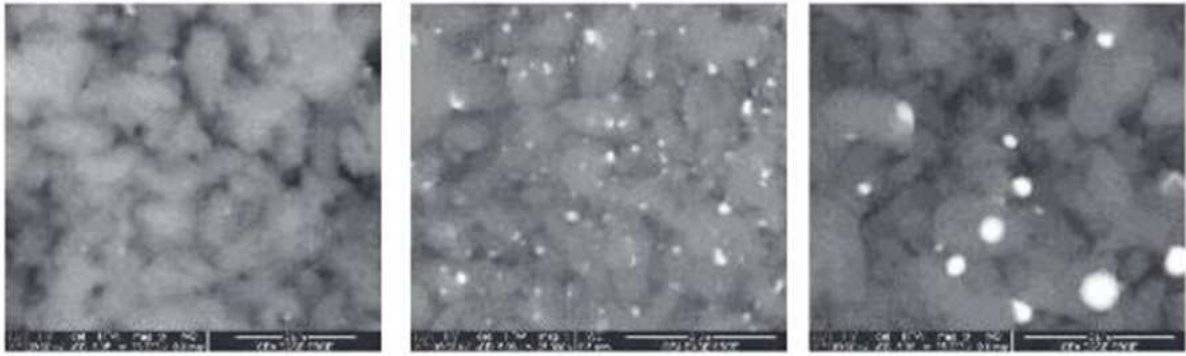


Figure 21 : Clichés MEB mettant en évidence l'effet de la température sur l'agglomération des nanoparticules d'argent dans Ag@ZSM-5 de la référence [37]. Gauche : 400 °C, milieu : 600 °C et droite : 800 °C.

Le dopage du MOF-74-Ni avec 5 mM d'argent, a engendré une augmentation de l'adsorption du xénon de 15,6%³⁷ par rapport au solide non-dopé. De plus, la surface spécifique BET du MOF-74-Ni n'a que légèrement diminuée (782 m².g⁻¹ contre 750 m².g⁻¹ pour le solide dopé à 5 mM). Néanmoins, une diminution plus importante de la surface spécifique est observée lorsque la concentration en argent est augmentée (269,9 m².g⁻¹ pour le dopage à 100 mM). Quant à la capacité d'adsorption du krypton, elle n'a pas été significativement améliorée dans ce cas. Pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 50/50 V/V, la capacité d'adsorption du xénon est passée de 2,88 mmol.g⁻¹ pour le MOF-74-Ni à 3,73 mmol.g⁻¹ pour Ag@MOF-74-Ni et de 0,48 mmol.g⁻¹ à 0,55 mmol.g⁻¹ pour le krypton, avec une sélectivité accrue de 5,0 à 6,8.

Une deuxième étude très récente (2023) a montré la modulation de la polarisabilité de la charpente de MOF par différents cations de métaux de transition tels que le cobalt (Co²⁺/Co³⁺), le cuivre (Cu²⁺) et l'argent (Ag⁺) complexés sur le ligand. Cette étude menée par Gong *et al.* [141], vise à optimiser la sélectivité Xe/Kr par le dopage du solide NU-1107 à base de Zr. Ce MOF possède des ligands tétrapodiques avec des cycles tétradentates, capables de chélater³⁸ avec les différents cations métalliques pour former une série de Zr-MOF isostructuraux cationiques. Ainsi, le NU-1107-Ag(I) présente la plus forte polarisation de la charpente parmi cette série, avec une capacité d'adsorption du Xe de 60 cm³.g⁻¹ et de 19 cm³.g⁻¹ pour Kr, ainsi qu'une sélectivité de 9,19 à 25 °C. Les performances en termes de sélectivité Xe/Kr suivent l'ordre suivant : NU-1107 (3,85) > NU-1107-Co (5,94) > NU-1107-Cu (6,33) > NU-1107-Ag (9,19). Ces résultats s'expliquent par les fortes interactions entre le Xe et les sites d'adsorption accessibles d'Ag(I). De plus, des expériences de percée dynamique ont été réalisées sur NU-1107, NU-1107-Cu et NU-1107-Ag. Les performances suivent la tendance précédente, avec un temps de percée de 33 min pour Xe dans NU-1107-Ag contre 28 min dans NU-1107-Cu et 10 min dans le NU-1107 vierge.

³⁷ %_w : pourcentage massique.

³⁸ Chélation : formation d'un complexe entre le ligand et un cation métallique avec au minimum deux liaisons de coordination.

Par ailleurs, le dopage de MOF par des cations métalliques (Cu^I et Ag^I) isolés et coordonnés au ligand, est également étudié dans le MOF-303(Al) $[\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2)]$ par Wang *et al.* [140]. Ce MOF possède des paires d'atomes d'azote non-coordonnés (doublet libre) sur les ligands pyrazoledicarboxylates, permettant de complexer (chélater) avec le Cu^I ou Ag^I . Les clichés MEB-EDX confirment l'insertion homogène des cations Ag^+ dans le matériau (Figure 22).

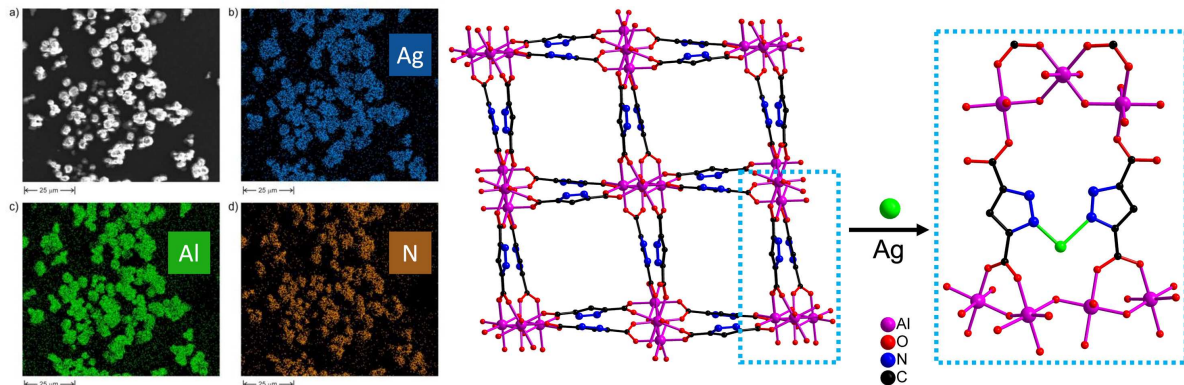


Figure 22 : Clichés MEB-EDX du Ag@MOF-303 de la référence [140] et illustration de la structure du MOF-303 avec le dopage à l' Ag^+ .

Au premier abord, les capacités d'adsorption du xénon et du krypton se retrouvent diminuées avec le dopage (cf. Tableau 6). En effet, le dopage a eu pour conséquence de réduire la porosité du matériau (de $1343 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $716 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ entre le MOF non dopé et dopé à l'argent), ainsi que les capacités d'adsorption (cf. paragraphe 5.1.1.2). Toutefois, ces valeurs d'adsorption, données en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$, ne traduisent pas de l'effet positif du cation métallique d'argent. Wang *et al.* ont donc ramené ces valeurs en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ (volume du gaz par volume du matériau) calculé à partir de la densité cristalline du MOF sec, afin de rendre compte de l'augmentation de la quantité de gaz rares adsorbés par volume de MOF.

Ainsi, les résultats montrent des performances d'adsorption meilleures pour Ag@MOF-303 par rapport au Cu@MOF-303 , comme c'est le cas dans l'étude précédente de Gong *et al.* [141]. Ces deux MOF dopés présentent, globalement, de meilleures performances que le MOF-303 vierge. Les capacités d'adsorption sont alors de $110 \text{ cm}^3_{\text{Xe}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ et $40 \text{ cm}^3_{\text{Kr}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ pour le MOF-303 dopé à l'argent à 1 bar et 25°C , contre $90 \text{ cm}^3_{\text{Xe}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ et $20 \text{ cm}^3_{\text{Kr}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ pour le MOF-303.

De plus, des expériences de percée dynamique ont été réalisées avec l'injection de 20/80 Xe/Kr (V/V) à 25°C et 1 bar. Les matériaux dopés montrent également un temps de percée des gaz rares plus important avec le dopage au cuivre et à l'argent. Le Ag@MOF-303 obtient un temps de percée de $55 \text{ min} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ (20 min^{39}) contre $35 \text{ min} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ (12 min) pour le Cu@MOF-303 , et $25 \text{ min} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ (13 min) pour le MOF-303.

³⁹ Calculé à partir de la masse et de la densité du MOF sec de l'article : $t \text{ (min)} = \frac{t \text{ (min/cm}^3) \cdot m \text{ (g)}}{d \text{ (g/cm}^3)}$

5.4. Analogie au radon

Bien que le radon ne soit pas étudié dans cette thèse, son importance dans le domaine nucléaire et son analogie physico-chimique avec le xénon et le krypton, justifient un bref état de l'art sur sa capture par des composés poreux. Le radon fait partie de la famille des gaz rares, mais se présente seulement sous forme radioactive, ce qui rend son étude difficile. Son isotope le plus abondant est le Rn-222 et représente la principale source de rayonnement naturel pour l'Homme, responsable de maladies pulmonaires. Son élimination en condition ambiante reste un défi en raison des faibles interactions de van der Waals entre le radon et les adsorbants, ainsi que de sa faible pression partielle dans l'air (inférieure à $1,8 \times 10^{-14}$ bar). Actuellement, le charbon actif est le matériaux le plus performant ($4,28 \text{ l.g}^{-1}$ à $5,35 \text{ l.g}^{-1}$) [162] pour sa capture. Cependant, la littérature recense une unique étude utilisant des MOF, menée par Wang *et al.* [163] en 2022. Cette étude expérimentale porte sur l'effet de la structure du MOF, afin d'obtenir un compromis entre l'effet thermodynamique et cinétique d'adsorption du ^{222}Rn . Ainsi, le solide ZIF-7 (à base de zinc) substitué par des ligands d'imidazole (Im), est capable de réduire la concentration du radon (diamètre cinétique de $4,17 \text{ \AA}$) en dessous des seuils de détection ($< 1,8 \text{ Bq.m}^{-3}$) à température (293 K) et pression ambiante. Sa performance est attribuée à des tailles de cages adaptées ($4,38 \text{ \AA}$) permettant une thermodynamique d'adsorption favorable et des fenêtres de pores quasi-ouvertes permettant une bonne cinétique de piégeage (20 min de plus que le charbon actif).

6. CONCLUSIONS

Cette étude bibliographique a permis de mettre en évidence l'intérêt du piégeage des gaz rares dans le contexte de l'industrie nucléaire. En effet, le xénon et le krypton sont massivement produits au sein du combustible nucléaire dans un rapport 10/1, respectivement. Le ^{133}Xe possède une période radioactive relativement courte (5,3 jours), tandis qu'elle est de 10,8 ans pour le ^{85}Kr . En cas d'accident grave sur un réacteur de type REP, un système de filtration (FCVS) permet d'abaisser la pression dans l'enceinte de confinement et de limiter les rejets à l'environnement. Toutefois, ces systèmes ne sont pas adaptés aux composés gazeux, tels que le xénon et le krypton qui, en raison de leur nature inerte, sont difficilement piégeables et séparables. Ainsi, les matériaux poreux adsorbants tels que les MOF peuvent être envisagés comme une voie prometteuse.

Ainsi, ce chapitre s'est consacré à l'état de l'art décrivant les études d'adsorption des gaz rares par des MOF. Les isothermes d'adsorption des gaz rares permettent de déterminer les capacités de stockage de ces solides poreux, qui ne dépendent pas systématiquement de leur surface spécifique. En effet, cette capacité d'adsorption peut être modulée par différents paramètres tels que la température, la pression, la fonctionnalisation du ligand, l'insertion de nanoparticules métalliques, la présence de sites

métalliques ouverts ou encore la taille des cage/des ouvertures poreuses et de la structure. Alors que les différentes mesures de capacités d'adsorption de gaz sont généralement réalisées dans des conditions statiques (injection du gaz rare pur dans une enceinte fermée), des études dynamiques sont plus représentatives d'une filtration en conditions accidentelles (injection d'un flux d'un mélange gazeux contenant Xe et/ou Kr au travers du MOF). Malgré des capacités d'adsorption généralement inférieures aux études statiques (notamment lors d'injection des gaz rares dilués dans l'air), les paramètres cités précédemment permettent également d'optimiser l'adsorption et la sélectivité des gaz rares ($S_{Xe/Kr}$). Toutefois, d'autres paramètres entrent en compte dans les expériences de percée dynamique tels que la concentration des gaz ou la présence de vapeur d'eau. Cependant, il est surprenant de constater que les études dynamiques de la littérature ne sont pas toujours explicites vis-à-vis des conditions d'expériences (quantité de matériau, géométrie du dispositif de filtration utilisé, pressions, vitesse de passage...) et sont souvent éloignées des conditions rencontrées lors d'un accident nucléaire. Or, ces paramètres, qui diffèrent d'une étude à l'autre, s'avèrent cruciaux pour l'analyse des résultats obtenus. De plus, une comparaison optimale entre différentes études traitant les performances des MOF sur l'adsorption des gaz rares n'a pas pu être établie en conditions dynamiques. Les travaux de thèse présentés par la suite visent à améliorer ces derniers points, notamment par le développement d'un banc expérimental permettant la filtration dynamique des gaz rares (SAFARI) et une étude paramétrique. Puis, différents MOF sont testés afin de comparer l'influence du dopage à l'argent ou la géométrie des cavités poreuses sur l'adsorption des gaz rares.

Chapitre 2

—

*Développement du Banc SAFARI pour la
Filtration des Gaz Rares : Étude Statique
et Dynamique*

1. LE HKUST-1

Une partie importante de ce travail de thèse a consisté au développement d'un nouveau banc expérimental permettant la filtration dynamique des gaz rares (xénon et krypton) par différents matériaux poreux, dans des conditions représentatives d'accident nucléaire. Pour ce faire, le matériau de type HKUST-1 a été choisi comme composé de référence pour développer et valider le fonctionnement du banc. Cette partie présente le HKUST-1, son protocole de synthèse et les caractérisations associées.

1.1. Présentation du HKUST-1

Le solide HKUST-1 est un matériau de référence dans le domaine des MOF et a été synthétisé pour la première fois à Hong Kong University of Science and Technology (HKUST) en 1999 [164]. Ce trimésate de cuivre (Tableau 10), de formule $C_{18}H_6Cu_3O_{12}$ (ou $Cu_3(btc)_2$; btc = 1,3,5-benzène-tricarboxylate) dans sa forme anhydre, forme des cristaux octaédriques d'environ 50 μm de long (Figure 23). Sa surface spécifique élevée ($< 1800 m^2.g^{-1}$) et sa densité relativement faible ($1,22 g.cm^{-3}$), permettent des capacités de stockage de gaz importantes. De plus, le HKUST-1 peut se synthétiser au laboratoire en quantité significative (de l'ordre du kg) et ne nécessite pas de solvants toxiques (cf. section 1.2). Par ailleurs, le HKUST-1 est d'ores et déjà commercialisé sous le nom de Basolite C300 par la compagnie BASF. La littérature montre également de bonnes performances d'adsorption des gaz rares à température ambiante en conditions statiques [131]. C'est également un des rares matériaux pour lequel des données sont disponibles en conditions dynamiques [64]. Pour toutes ces raisons, le HKUST-1 a été choisi comme matériau pour le développement et la validation du banc dynamique de filtration des gaz rares appelé SAFARI⁴⁰ (cf. partie 3), mis en œuvre au laboratoire d'expérimentation environnement et chimie (IRSN/L2EC, Cadarache).

Tableau 10 : Caractéristiques principales du HKUST-1 déshydraté [164].

Nom	HKUST-1
Formule brute (forme sèche)	$C_{18}H_6Cu_3O_{12}$
Masse molaire	604,87 $g.mol^{-1}$
Densité calculée (forme sèche)	1,22 $g.cm^{-3}$
Surface spécifique (BET)	$< 1800 m^2.g^{-1}$
Stabilité thermique	350 °C
Diamètres des cavités poreuses	11 Å/13 Å/5 Å
Diamètres des ouvertures	7 Å/4 Å
Volume de pore moyen	0,33 $cm^3.g^{-1}$

⁴⁰ SAFARI : meSure de l'efficAcité de Filtration de mAtériaux vis-à-vis des Ruthénium et de l'Iode.

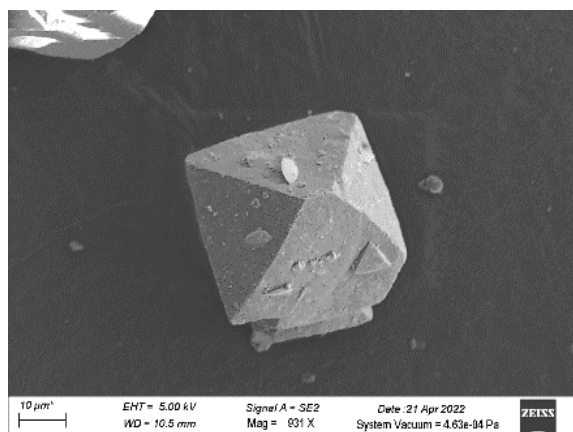


Figure 23 : Cliché MEB d'un cristal de HKUST-1 de forme octaédrique.

La structure du HKUST-1 se compose de dimères de cuivre(II) avec une configuration en une roue à aubes (« paddle wheel » en anglais), liés par des ligands de trimésate (btc) (Figure 24a et 2b). Les extrémités des atomes de cuivre sont occupées par des molécules d'eau terminales. Ces dernières peuvent être désorbées par chauffage modéré à 110°C (activation thermique), qui est accompagné d'un changement de couleur du bleu ciel au bleu foncé/violet (Figure 24c). Cela permet d'obtenir un site insaturé du cuivre, à l'origine de la nature hydrophile du matériau. De plus, la structure poreuse de HKUST-1 est composée d'un empilement de trois types de cavité (Figure 24d). Deux cavités ont un diamètre de 13 et 11 Å (volumes des cavités représentés par des sphères jaune et vert respectivement) avec une ouverture (fenêtre d'accès à la cavité) de 7 Å. Le dernier type de cavité a un diamètre de 5 Å (sphère rose) avec une ouverture de 4 Å. Ces cavités sont relativement proches du diamètre cinétique du xénon (4,1 Å) et du krypton (3,7 Å).

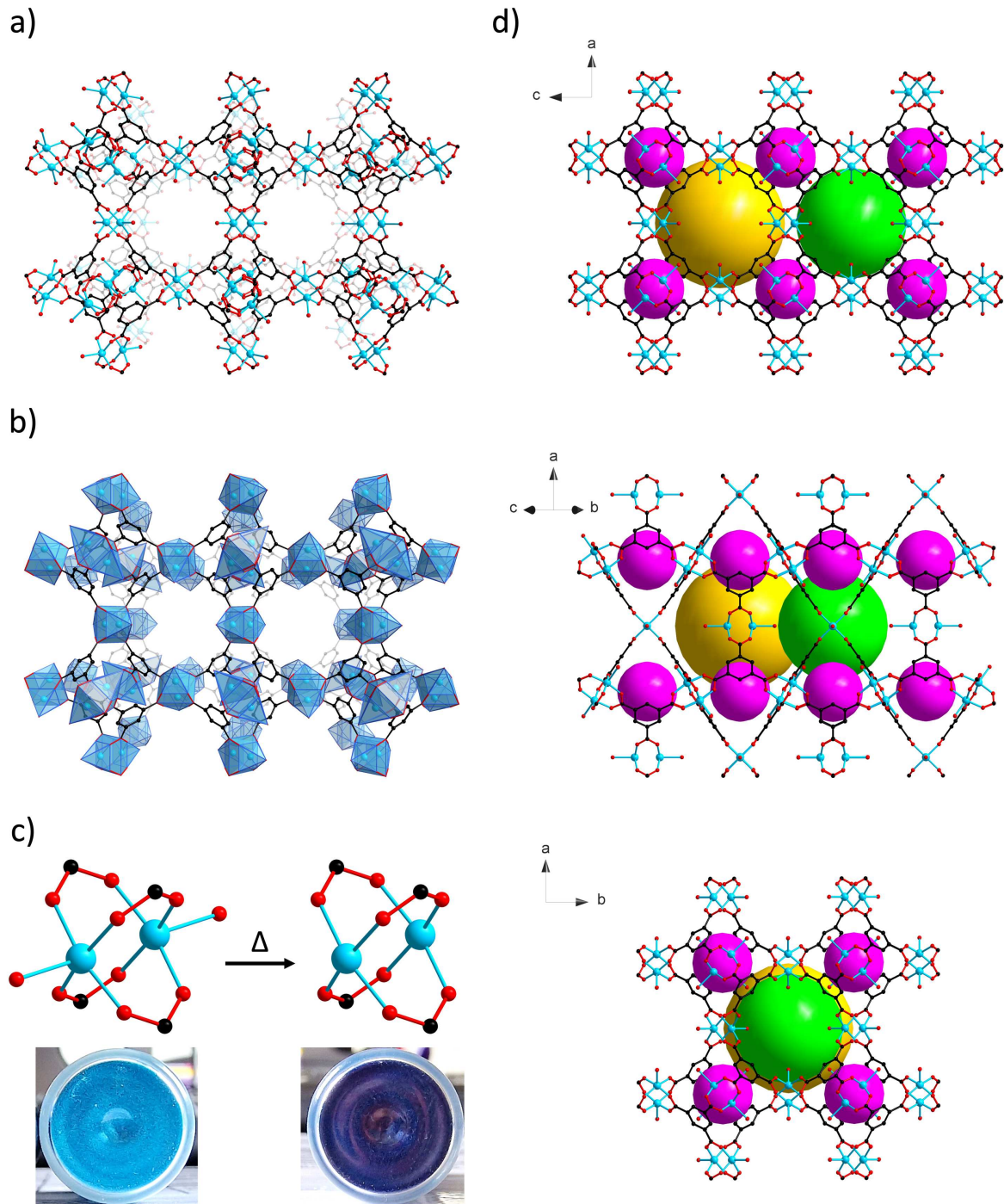


Figure 24 : a) Illustration de la structure en 3D de HKUST-1. b) Illustration de la structure en 3D de HKUST-1 avec les dimères de cuivre sous forme de polyèdres. c) Illustration du dimère de cuivre(II) (cluster) avec la perte des molécules d'eau par chauffage et photo du HKUST-1 humide (gauche) et sec (droite). d) Illustration des cavités de la structure poreuse de HKUST-1. Les volumes dans les cavités sont représentés par des sphères : jaune = \varnothing 13 Å, vert = \varnothing 11 Å et rose = \varnothing 5 Å. Cuivre : bleu clair, oxygène : rouge et carbone : noir. L'hydrogène n'est pas représenté pour plus de clarté.

1.2. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse du HKUST-1, utilisé au cours de ce travail de thèse, est résumé dans le Tableau 11. Sa production est réalisée à grande échelle au laboratoire dans un autoclave en acier de 8 L (Figure 25), afin de produire une quantité suffisante pour les essais de développement du banc SAFARI. Dans ce réacteur, 238,6 g (1,03 mol) de nitrate de cuivre hémipentahydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, pureté 98%), ainsi que 143,2 g (0,68 mol) d'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique ($\text{H}_3\text{-btc}$, Sigma-Aldrich, pureté 95%) sont introduits. 2,5 l d'éthanol et 2,5 l d'eau sont également ajoutés. La solution est agitée (300 tr. min^{-1}) et chauffée à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24h. Lorsque l'autoclave est refroidi, la solution encore chaude ($\approx 60^\circ\text{C}$) est centrifugée, afin de récupérer une poudre bleu cristalline et limiter la précipitation de l'acide organique. Celle-ci est lavée trois fois par centrifugation, avec de l'éthanol à $60 \text{ }^\circ\text{C}$, afin de dissoudre l'acide organique restant. La poudre est ensuite séchée à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12h, puis activée sous vide primaire à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12h et à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant encore 12h. Cette synthèse a permis d'obtenir 220 g de HKUST-1 sec, présenté sous la forme de cristaux bleu foncé/violet après activation. Suite à ce dernier traitement, le matériau est conservé en boîte à gants, afin d'éviter sa réhydratation et une dégradation potentielle sur le long terme.

Tableau 11 : Résumé du protocole de synthèse du HKUST-1. TA : Température Ambiante.

	Formule	Code	Masse molaire (g.mol^{-1})	Quantités
Précurseur	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	-	232,59	238,7 g (1,03 mol)
Ligand	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$	H3-btc	210,14	143,1 g (0,68 mol)
Solvant	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	EtOH	46,07	2,5 l
Modulateur	H_2O	-	18,02	2,5 l
Réacteur	Autoclave en acier de 8 l			
Rampe de température				
Lavage	Centrifugation 3×EtOH à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ puis sécher à $70 \text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$			
Activation	1) $90 \text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$ sous vide 2) $110 \text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$ sous vide			



Figure 25 : Autoclave de 8 L utilisé pour la synthèse à grande échelle de HKUST-1.

1.3. Caractérisations

Le diagramme DRX (Diffraction des Rayon X) du HKUST-1 synthétisé (Figure 26) confirme la bonne phase cristalline du matériau par comparaison avec son diagramme simulé. La faible intensité du premier pic, à $6,7^\circ$ par rapport au diagramme simulé, est caractéristique de la présence d'eau au sein des pores, suite à la réhydratation du matériau lors de l'analyse.

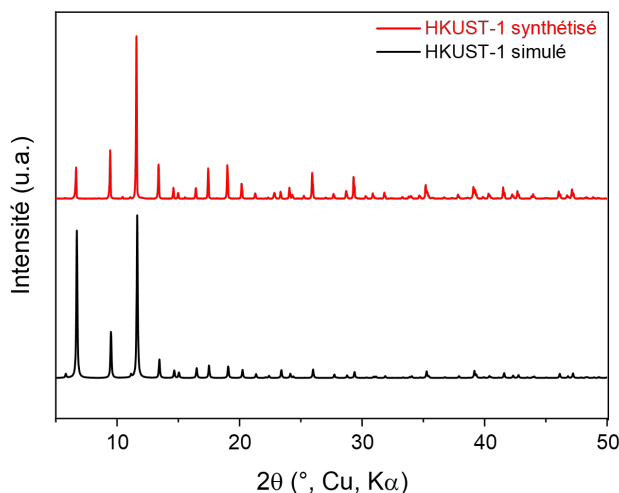


Figure 26 : Diagramme DRX de la synthèse de HKUST-1 activé (haut) comparé à son diagramme simulé (bas).
u. a. : unité arbitraire.

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K, mesurée sur l'analyseur d'adsorption des gaz (Analyseur de surface Micromeritics ASAP 2020), permet de déterminer la surface spécifique du HKUST-1 selon le modèle BET. Pour cela, le matériau est inséré dans un tube en verre et pesé après avoir été dégazé pendant 12h à sa température d'activation sous vide secondaire (ici 110°C , $< 5\ \mu\text{m}$ de Hg). Cela permet de libérer les pores des traces éventuelles d'eau ou de solvant. La mesure du volume de N_2 adsorbé est

ensuite réalisée en fonction de la pression relative P/P_0 à une température fixe de 77 K (-196 °C) grâce à un bain d'azote liquide. À partir de l'isotherme d'adsorption, sur l'intervalle (0,015 – 0,3 P/P_0), le modèle BET permet alors d'obtenir la surface spécifique (SSA pour Specific Surface Area) donnée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$ avec une incertitude sur le modèle de $\pm 3\%$, valeur qui ne prend pas en compte l'incertitude sur la masse du produit analysé.

L'isotherme d'adsorption du HKUST-1 est qualifiée de type I [165] [166], caractéristique d'un matériau microporeux (Figure 27). La surface spécifique issue du modèle BET est de $1374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette porosité est inférieure à celles reportées dans la littérature (cf. Tableau 6 du Chapitre 1) en raison de la synthèse à grande échelle, moins favorable à la production d'un matériau de qualité optimale généralement obtenue sur des synthèses inférieures au gramme ($\text{SSA}_{\text{BET}} \approx 1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

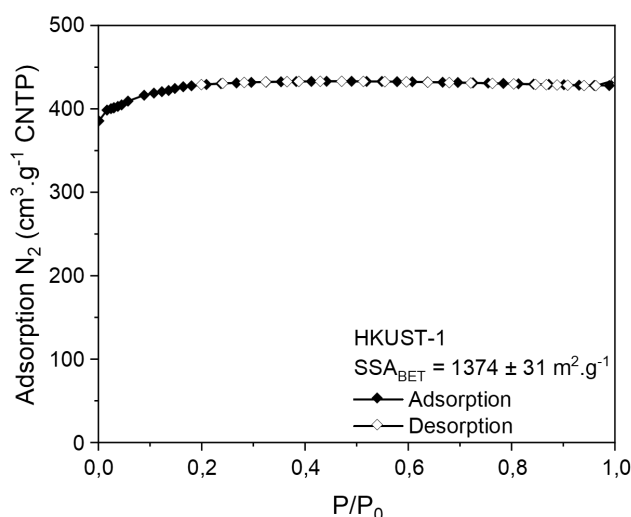


Figure 27 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K du HKUST-1 synthétisé. La surface spécifique BET (SSA_{BET}) est de $1374 \pm 31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.

2. ÉTUDE STATIQUE DE L'ADSORPTION DES GAZ RARES

Pour chaque MOF synthétisé au cours de cette thèse, une étude en conditions statiques est réalisée afin de déterminer les performances d'adsorption des gaz rares (Xe, Kr) du matériau. Cette partie présente le principe de l'adsorption statique, la méthode de calcul des sélectivités de Henry Xe/Kr, les résultats obtenus pour l'adsorption de Xe et Kr à différentes températures par le HKUST-1, ainsi que les enthalpies d'adsorption associées.

2.1. Principe de l'adsorption en conditions statiques

Le principe de l'adsorption en conditions statiques repose sur l'injection d'un unique gaz pur (Xe ou Kr) au sein du matériau, à une température donnée et dans une cellule fermée. Cela permet de déterminer la capacité d'adsorption maximale du MOF en fonction de la pression et à différentes températures. Pour ce faire, l'analyseur de surface, permettant également de déterminer la surface spécifique du MOF (cf. section 1.3), est employé.

Un tube en verre est initialement pesé à vide. Puis, le MOF est inséré (environ 100 – 200 mg) et dégazé sous vide secondaire environ 12h à sa température d'activation (110 °C pour HKUST-1), pour libérer les pores de toutes traces de molécules parasites (air, eau, solvant...). Le gaz d'intérêt est ensuite injecté au sein du matériau (Xe pureté 99,997%, Kr pureté 99,9999%, Linde Gas) à la température souhaitée, régulée par un bain thermostaté. L'appareil mesure alors une pression d'équilibre en fonction du volume de gaz injecté, à intervalle régulier jusqu'à 1,2 bar. L'isotherme d'adsorption/désorption est ainsi tracée (66 points de mesure) et la capacité d'adsorption obtenue en volume de gaz adsorbé (Xe ou Kr) par gramme de matériau ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$). Cette capacité d'adsorption peut également être donnée en $\text{mmol}_{\text{gaz}} \cdot \text{g}_{\text{MOF}}^{-1}$ ($\text{mg}_{\text{gaz}} \cdot \text{g}_{\text{MOF}}^{-1}$ ou encore en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$). La mesure de l'isotherme d'adsorption du xénon dure environ 3h40 et 2h30 pour le Kr, ce qui traduit des temps d'équilibre relativement courts.

2.2. Capacités d'adsorption en conditions statiques à différentes températures

Les isothermes d'adsorption/désorption du xénon et du krypton par le HKUST-1 à 0, 21, 25 et 50 °C, sont présentées en Figure 28. Comme attendu, le volume de gaz rare adsorbé diminue lorsque la température augmente. En revanche, le volume adsorbé de Xe et Kr augmente avec la pression sans atteindre la saturation à 1,2 bar (absence de plateau), pression maximale atteignable avec cet instrument. D'autre part, le xénon est un atome plus polarisable que le krypton et adsorbé environ quatre fois plus que le krypton, quelle que soit la température. À pression et température ambiantes (1 bar et 21 °C), HKUST-1 adsorbe $88,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de Xe ($3,62 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $475,74 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et $21,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ de Kr ($0,86 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $71,99 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). À titre de comparaison, le HKUST-1 synthétisé par l'équipe de J. J. Perry IV *et al.* [131] adsorbe $4,60 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de Xe et $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ de Kr à 19 °C et 1 bar. La différence d'adsorption vient notamment de la température légèrement plus faible de leur mesure et de leur synthèse réalisée à plus petite échelle. Cela conduit à une meilleure porosité ($1844 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour J. J. Perry IV *et al.* [131] que celle obtenue pour la synthèse réalisée ici ($1374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). En revanche, le HKUST-1 montre des performances d'adsorption du Xe plus élevées par rapport à d'autres matériaux (cf. Tableau 4 du Chapitre 1). Par exemple, le charbon actif étudié par l'équipe de Wang *et al.* [66] adsorbe $3,20 \text{ mmol}_{\text{Xe}} \cdot \text{g}^{-1}$ à 25 °C et 1 bar, et la zéolite ZSM-5 de l'équipe de Yu *et al.* [67] adsorbe $1,69 \text{ mmol}_{\text{Xe}} \cdot \text{g}^{-1}$ à 25 °C et 1 bar. Les performances d'adsorption du HKUST-1 sont expliquées par la combinaison de plusieurs caractéristiques structurales (tailles de pores adaptées, sites insaturés de cuivre, surface spécifique élevée).

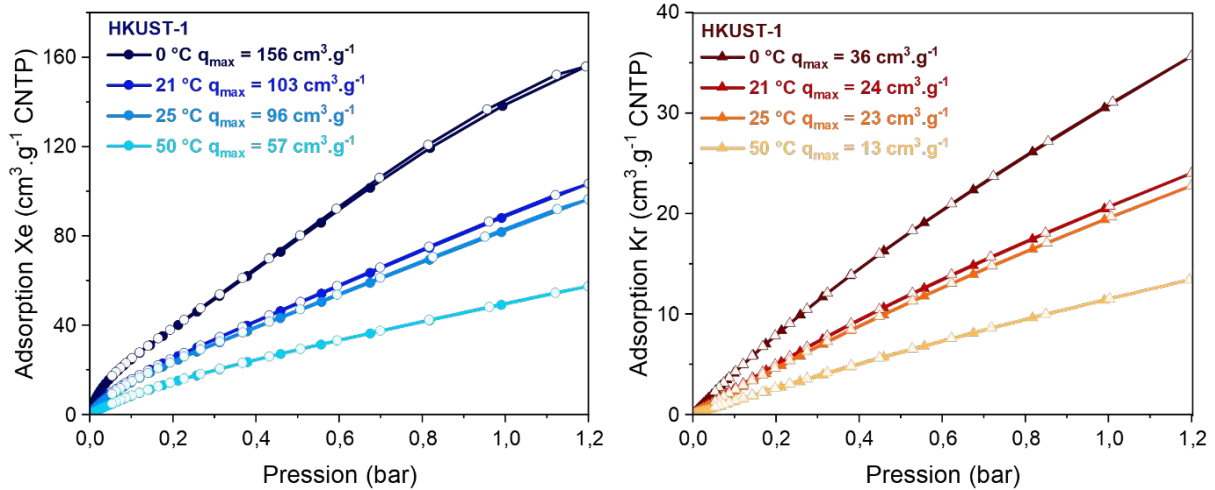


Figure 28 : Isothermes d'adsorption (symbole plein)/désorption (symbole vide) du xénon (gauche) et du krypton (droite) à 0, 21, 25 et 50 °C. q_{max} : quantité adsorbée à 1,2 bar, CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.

2.3. Méthode de calculs des sélectivités de Henry Xe/Kr

La sélectivité permet de déterminer l'affinité d'un matériau à adsorber un gaz plutôt qu'un autre. Dans cette thèse, la sélectivité du xénon par rapport au krypton (notée $S_{Xe/Kr}$) est calculée. En effet, le piégeage du xénon est, comme évoqué au Chapitre 1, plus favorable en raison de sa polarisabilité plus importante que le krypton.

Les expériences en conditions statiques permettent de prédire une sélectivité à partir des isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement et ce, malgré l'injection des gaz rares séparément. La sélectivité Xe/Kr est le rapport des constantes de Henry (k_H) [167] [157] de chacun des gaz (Équation 4). Cette constante est déterminée expérimentalement par application de l'équation linéaire de Langmuir sur les isothermes d'adsorption à très basse pression, pour se situer dans le domaine de la loi de Henry ($P_{max} < 0,2$ bar avec $R^2 > 0,999$), où la pente correspond à k_H (Équation 5).

$$S_{Xe/Kr} = \frac{k_H(Xe)}{k_H(Kr)} \quad \text{Équation 4}$$

$$q = k_H \cdot P \text{ avec } k_H = B \cdot q_{sat} \quad \text{Équation 5}$$

Avec q : la quantité adsorbée ($cm^3 \cdot g^{-1}$), k_H : la constante de Henry ($cm^3 \cdot g^{-1} \cdot bar^{-1}$), P : la pression (bar), B : la constante de Langmuir (bar^{-1}) et q_{sat} : la quantité adsorbée à saturation ($cm^3 \cdot g^{-1}$).

Les constantes de Henry (k_H) et les sélectivités ($S_{Xe/Kr}$), calculées à partir des isothermes d'adsorption de Xe et Kr pour HKUST-1, sont données dans le Tableau 12. En Annexe 2 sont présentées les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton à basse pression aux différentes températures, permettant de déterminer les constantes de Henry (k_H). L'Annexe 3 présente, en exemple, le détail des calculs de k_H et de $S_{Xe/Kr}$ pour HKUST-1 à 21 °C.

Tableau 12 : Constantes de Henry (k_H) calculées sur les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton à très basse pression, et sélectivité ($S_{Xe/Kr}$) à 0, 21, 25 et 50 °C.

T (°C)	k_H ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)		$S_{Xe/Kr}$
	Xe	Kr	
0	630,16 ± 3,79	43,30 ± 0,07	14,55
21	242,14 ± 0,89	24,06 ± 0,29	10,06
25	213,30 ± 0,63	23,60 ± 0,17	9,04
50	91,32 ± 0,72	11,76 ± 0,23	7,77

Les sélectivités obtenues pour HKUST-1 sont cohérentes avec la littérature telle que dans l'étude de Hulvey *et al.* [134] où une sélectivité Xe/Kr de 8,00 est obtenues à 25 °C et 1 bar. L'étude réalisée par J. J. Perry IV *et al.* [131], montre une sélectivité de 6,90 à 19 °C et 1 bar. Cet écart provient de la corrélation (R^2) de l'équation linéaire de Langmuir (Équation 5) sur les points d'adsorption expérimentaux. En effet, selon la plage de pression utilisée et donc le nombre de points expérimentaux, la corrélation (R^2) peut être plus ou moins proche de 1 et faire varier la pente (donc k_H).

2.4. Détermination des enthalpies d'adsorption des gaz rares

La physisorption d'un gaz à la surface d'un matériau engendre une diminution de l'énergie de surface. Cette variation de l'énergie libre (ΔG) est exprimée par la relation de Gibbs-Helmholtz (Équation 6). Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, l'énergie libre tend vers zéro. Cela renseigne également sur la nature et les mécanismes d'interaction solide-gaz définis par l'enthalpie (ΔH), à partir des isothermes d'adsorption obtenues expérimentalement.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Équation 6}$$

Avec ΔG : l'énergie libre ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), ΔH : l'enthalpie ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), T : la température (K) et ΔS : l'entropie ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ainsi, la chaleur libérée lors du processus d'adsorption peut être calculée, appelée également chaleur isostérique d'adsorption (Q_{st}), puisqu'il s'agit d'un phénomène exothermique (ΔH négatif). Elle est d'autant plus élevée que les forces d'interactions adsorbant/adsorbant sont importantes. Cette chaleur peut être mesurée par calorimétrie ou bien calculée à partir des isothermes d'adsorption d'un matériau, mesurée au moins à trois températures différentes (ici 0, 21, 25 et 50 °C). L'équation de type Clausius-Clapeyron (Équation 7) est appliquée pour un volume de gaz adsorbé constant aux trois températures (on parle de couverture de surface ou de taux de recouvrement). Ainsi, le logarithme de la pression ($\ln(P)$) en fonction de $1/T$, pour différents taux de recouvrement⁴¹ (θ), est tracé pour HKUST-1 en appliquant une courbe de tendance linéaire de la forme $y = ax + b$. De ce fait, la pente (paramètre a) permet d'obtenir la valeur absolue de la chaleur d'adsorption du gaz (Xe ou Kr) pour le

⁴¹ Le taux de recouvrement θ correspond à un changement de recouvrement de la surface.

matériau selon l'Équation 8. Les courbes de $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ pour HKUST-1 sont données en Annexe 4 pour le xénon et le krypton.

$$Q_{st} = |\Delta H| = R \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right)_{\theta} \quad \text{Équation 7}$$

$$\ln P = \frac{Q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \text{Équation 8}$$

Avec Q_{st} : la chaleur isostérique d'adsorption (kJ.mol^{-1}) donnée en valeur absolue, R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), P : la pression (bar), T : la température (K) et θ : taux de recouvrement ($\text{m}^3.\text{g}^{-1}$).

Les chaleurs isostériques d'adsorption pour un taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0) peuvent être obtenues de manière similaire à partir des constantes de Henry (k_H), calculées précédemment (Tableau 12), selon l'Équation 9. Ainsi, le logarithme de k_H ($\ln(k_H)$) en fonction de $1/T$, permet de déterminer la chaleur isostérique pour un taux de recouvrement à la limite de zéro (Équation 10). Les courbes obtenues par HKUST-1 pour le xénon et le krypton sont données en Annexe 5. L'Annexe 6 présente, en exemple, le détail des calculs de Q_{st} et Q_{st}^0 du xénon dans HKUST-1.

$$\lim_{n \rightarrow 0} (Q_{st}) = R \left(\frac{\partial(\ln k_H)}{\partial(1/T)} \right) \quad \text{Équation 9}$$

$$\ln k_H = \frac{Q_{st}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \text{Équation 10}$$

Avec n : la quantité de gaz adsorbé, Q_{st} : la chaleur isostérique d'adsorption (kJ.mol^{-1}) donnée en valeur absolue, R : la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), P : la pression (bar), T : la température (K) et k_H : la constante de Henry ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}.\text{bar}^{-1}$).

Pour un taux de recouvrement proche de zéro, la chaleur d'adsorption (Q_{st}^0) du Xe est de $28,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $19,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour Kr. La Figure 29 présente les chaleurs d'adsorption (Q_{st}) obtenues pour le xénon et le krypton avec HKUST-1, en fonction du volume chargé dans HKUST-1. Le xénon montre une énergie d'adsorption plus élevée que celle du krypton en accord avec les résultats obtenus précédemment, en raison de la polarisabilité du xénon plus importante. De plus, ces valeurs sont cohérentes avec la littérature telles que dans l'étude de Dorcheh *et al.* [132] où $Q_{st}^0(\text{Xe}) = 26,90 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $Q_{st}^0(\text{Kr}) = 18,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ calculées par cette même méthode.

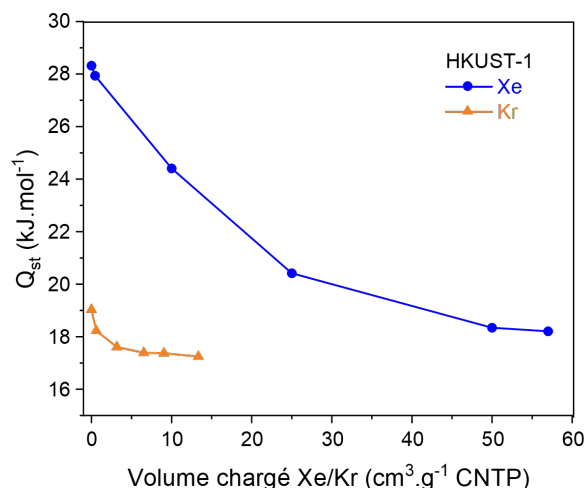


Figure 29 : Chaleurs isostériques d’adsorption (Q_{st}) du xénon (cercle) et du krypton (triangle) dans HKUST-1 en fonction du volume chargé de gaz rare.

3. PRÉSENTATION DU BANC SAFARI POUR LA FILTRATION DYNAMIQUE DES GAZ RARES

L’étude de la filtration des gaz rares (Xe, Kr) en conditions dynamiques est réalisée sur le banc expérimental SAFARI de l’IRSN, afin de se rapprocher de conditions représentatives de filtration en cas d’accident nucléaire. Cette partie définit le principe de la filtration en conditions dynamiques et présente le banc expérimental, le protocole d’utilisation et les calculs des différents débits appliqués au cours d’un essai.

3.1. Principe de la filtration en conditions dynamiques

Contrairement aux expériences en conditions statiques (cf. partie 2), la filtration en conditions dynamiques (ou expériences de percée dynamique) implique un flux d’un mélange gazeux traversant le matériau en continu, comme illustré sur la Figure 30. Le flux gazeux injecté contient une concentration initiale (C_0) connue en Xe et/ou Kr dilué dans l’air, avec potentiellement de la vapeur d’eau (quantifiée par le pourcentage d’humidité relative : %_{HR}). Ce flux est régulé par des débitmètres volumiques (Q_v) et traverse le lit de MOF thermostaté (T) avec une vitesse de passage (v) choisie. En aval du lit de MOF, les concentrations en gaz rares (C) sont détectées, afin de déterminer un temps de percée ($t_{percée}$) et une capacité d’adsorption (CS) de Xe ou Kr, par le matériau (cf. section 4.2). L’étude dynamique permet d’être davantage représentative dans les expériences de piégeage des gaz rares par des MOF en situation d’accident grave.

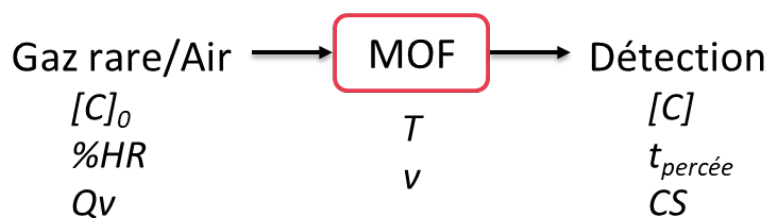


Figure 30 : Schéma du principe de la filtration dynamique par un MOF. C_0 et C : concentrations initiale et mesurée en aval en Xe et/ou Kr, $\%HR$: pourcentage d'humidité relative, Q_v : débit volumique, T : température, v : vitesse du flux, $t_{percée}$: temps de percée et CS : capacité d'adsorption.

3.2. Présentation du banc SAFARI

Le banc SAFARI est constitué de trois parties (Figure 31) :

- la génération du flux gazeux ;
- la filtration par le matériau ;
- la détection des gaz rares.

Les gaz rares proviennent de bouteilles titrées en Xe, Kr (1000 ou 2000 ppmv) ou bien d'un mélange des deux (400/40 ppmv Xe/Kr), dans l'air (20,9% O_2 et 79% N_2 , Air Products). De l'air synthétique, provenant également de bouteilles (20% $O_2 \pm 1\%$ abs. dans N_2 , pureté $\geq 99,999\%$, Air Liquide), est utilisé pour purger le montage (balayage) ou bien pour diluer le flux contenant les gaz rares à une concentration souhaitée (500 ppmv par exemple). De la vapeur d'eau peut également être ajoutée au flux gazeux grâce à un générateur de vapeur (GV, Bronkhorst). Toutes les lignes de gaz sont équipées de régulateurs de débit volumique (Bronkhorst) en $Nl \cdot min^{-1}$ (normolitre⁴² par minute) avec les mêmes pressions de sortie (2 bar) et étalonnés en air (N_2). Le flux du mélange gazeux entre par le haut de la colonne en verre contenant le lit de MOF. Des colonnes en verre de différents diamètres sont disponibles (1 ou 2 cm), toutes équipées d'un fritté en verre borosilicaté de porosité n°3 (17 à 40 μm). En aval du lit de MOF, le flux passe dans un filtre à barbotage (volume de 500 ml, contenant 150 ml d'eau) et refroidi avec de l'eau circulant dans la double-enveloppe, permettant de condenser les éventuelles vapeurs d'eau. Les gaz rares sont ensuite analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS), connectée directement à la sortie du montage. Cela permet une analyse en ligne (échantillonnage *in situ*) développée dans le cadre de cette thèse (cf. partie 4). Deux capteurs de pression sont également installés en amont et en aval du lit de MOF permettant de déterminer la perte de charge due au matériau. De plus, les parties génération du flux et filtration sont chauffées par des cordons chauffants, installés avec un thermocouple, régulant la température.

⁴² Dans les CNTP : Conditions Normales de Température (0 °C) et de Pression (1,013 bar) .

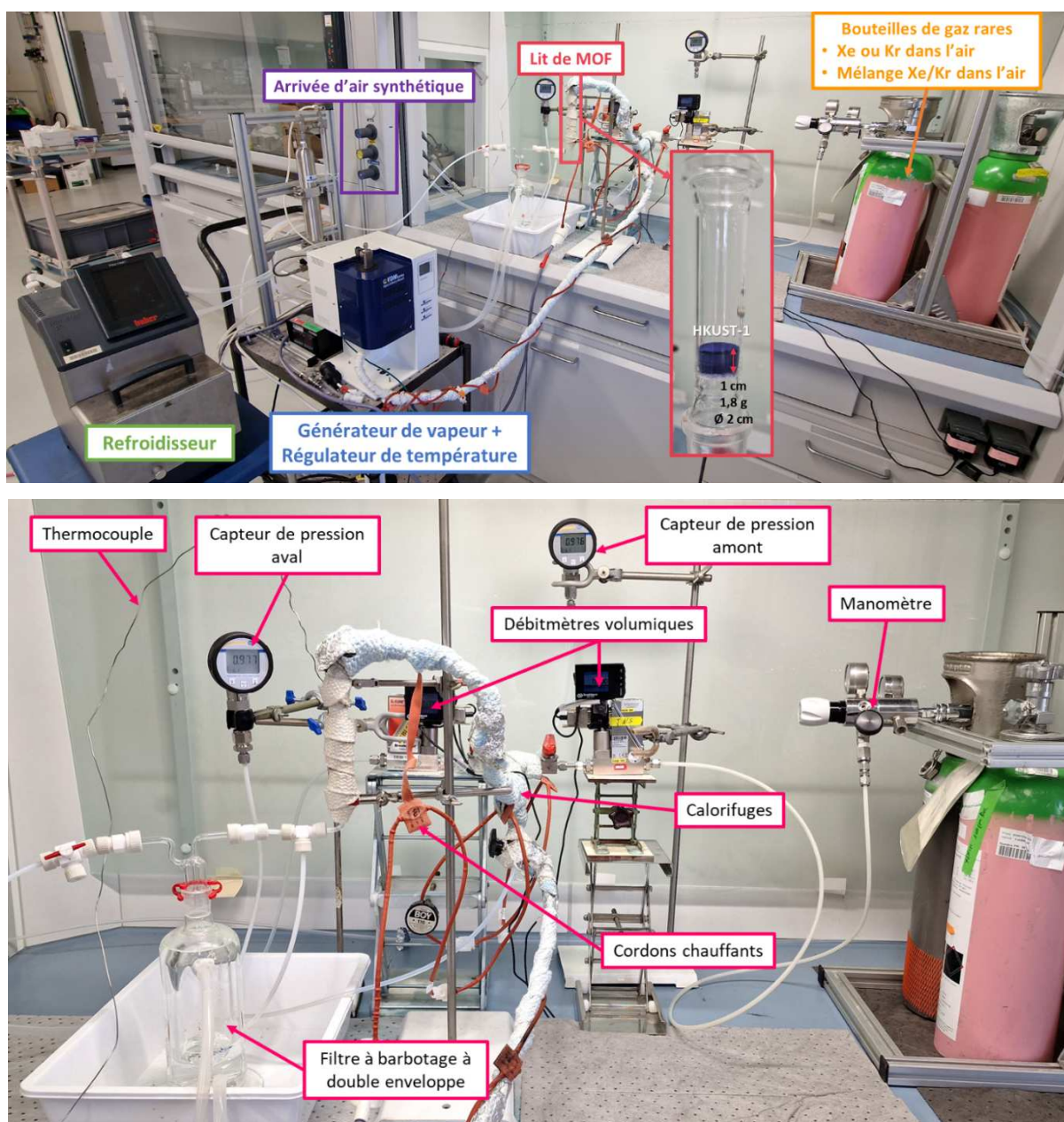


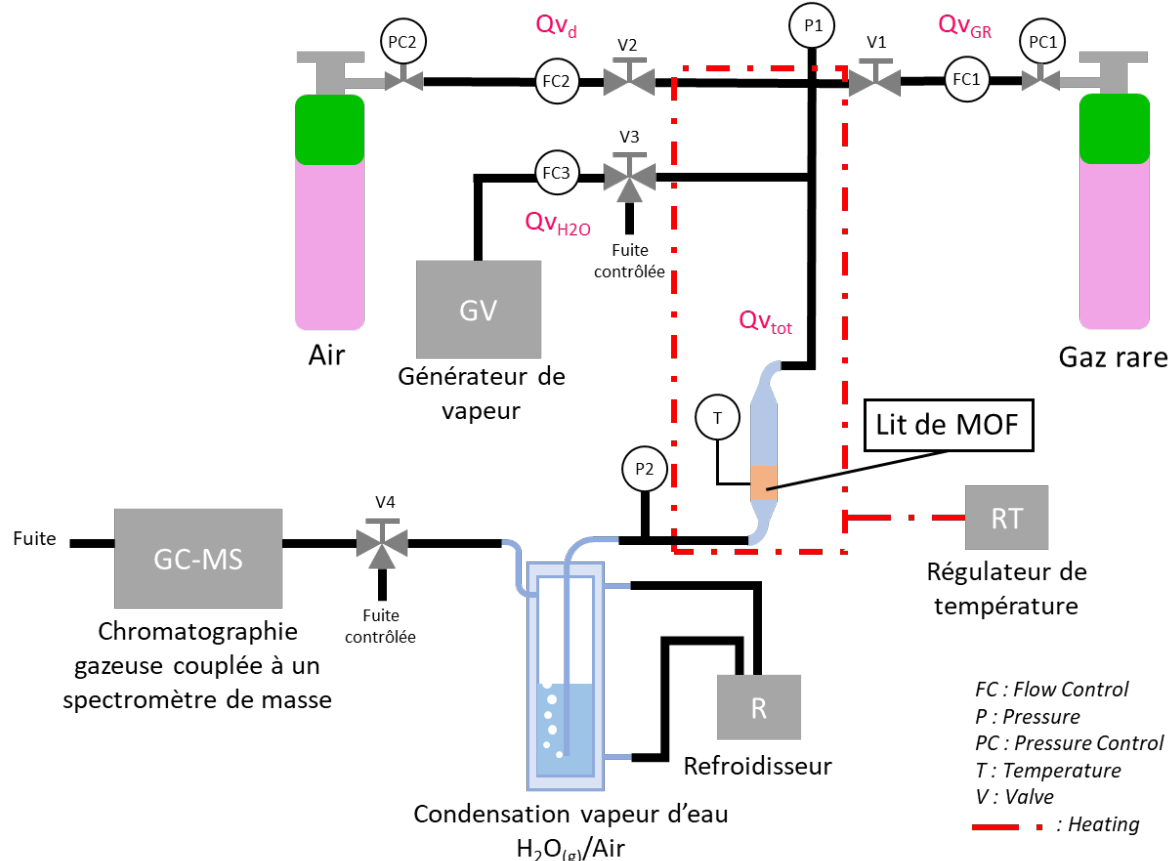
Figure 31 : Photos du banc expérimental SAFARI et description des différents éléments pour la filtration dynamique des gaz rares par des MOF.

3.3. Protocole d'essai

Le protocole d'utilisation du banc SAFARI, décrit ici pour le HKUST-1, est identique pour tous les essais réalisés au cours de cette thèse (sauf contre-indication). Lors des expériences de percée dynamique, différents paramètres sont étudiés pour évaluer leur influence sur l'adsorption des gaz rares par des MOF. Un essai dit de « référence » est alors réalisé avec les conditions données dans le Tableau 13. Ainsi, les résultats présentés par la suite sont comparés à cet essai pour évaluer l'influence des paramètres sur le piégeage des gaz rares (Xe, Kr). La Figure 32 présente le banc SAFARI schématisé pour plus de clarté dans la description du protocole.

Tableau 13 : Conditions théoriques de référence pour un essai SAFARI.

Conditons de référence	
MOF	HKUST-1
Pression (P)	1 bar
Température (T)	22 °C
Masse de MOF activé (m)	1,8 g
Hauteur du lit de MOF (h)	1 cm
Diamètre de la colonne (\emptyset)	2 cm
Vitesse du flux (v)	1 cm/s
Concentration en Xe/Kr (C_0)	400/40 ppmv
Matrice du flux	Air sec


 Figure 32 : Schéma du banc expérimental SAFARI. Qv_i : débit volumique.

Le HKUST-1 est, dans un premier temps, activé 1h à sa température d'activation de 110 °C dans une étuve (le matériau ayant déjà été activé après sa synthèse et conservé en boîte à gants). Pendant ce temps, le filtre à barbotage est rempli avec 150 ml d'eau ultra-pure et placé sur le banc avec le refroidisseur, où de l'eau à 4 °C circule dans la double-enveloppe. La colonne en verre est ensuite pesée à vide, puis avec le MOF activé, et installée sur le banc SAFARI avec le thermocouple (capteur de température). Une vérification des fuites est réalisée avec un détecteur spécifique, puis les cordons chauffants sont installés et l'ensemble est calorifugé. Le montage est chauffé à 22 °C grâce au régulateur de température et purgé avec de l'air à 1,00 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 20 min par l'ouverture de la vanne V2. Une analyse par GC-MS permet de s'assurer de l'absence de traces de xénon ou de krypton dans le montage. La consigne du débitmètre de l'air (FC2) est ensuite ramenée au débit total (Qv_{tot}) de

fonctionnement de l'essai (ici $Q_{V_d} = Q_{V_{tot}} = 0,183 \text{ Nl.min}^{-1}$) pour obtenir une vitesse de passage de 1 cm.s^{-1} (cf. section 3.4) dans le MOF.

La mise en place réalisée, l'essai d'adsorption peut débuter. Pour cela, la méthode d'analyse en ligne est démarrée sur la GC-MS (cf. partie 4) ce qui donne le temps zéro (t_0) de l'essai. Au bout de 10 min, l'injection d'air est coupée (fermeture de V2) et les gaz rares sont injectés (ouverture de V1) à une vitesse de 1 cm.s^{-1} ($Q_{V_{GR}} = Q_{V_{tot}} = 0,183 \text{ Nl.min}^{-1}$). En présence de vapeur d'eau, la vanne V3 est également ouverte en ayant pris soin d'appliquer les bons débits et température pour conserver la vitesse de passage voulue (cf. section 3.4). Après 30 min, l'injection des gaz rares est coupée (fermeture de V1) et l'air est de nouveau injecté (ouverture de V2) au même débit que précédemment ($Q_{V_d} = Q_{V_{tot}} = 0,183 \text{ Nl.min}^{-1}$).

Lorsqu'il n'y a plus de trace de gaz rare dans le montage, l'essai est terminé (ici le temps d'essai est de 70 min). La vanne d'injection de l'air est fermée (V2) et la colonne contenant le MOF est de nouveau pesée après essai. Par ailleurs, les pressions en amont et aval du lit de MOF (P_1 et P_2) sont relevées avant, pendant et après l'injection des gaz rares. Dans la suite de ce chapitre, seule la pression aval (P_2 notée P_{exp}), utilisée pour calculer la concentration (C_0) et la vitesse (v_{exp}) réelles, est mentionnée en raison de la faible perte de charge avant/après le lit de MOF (de l'ordre de 10 mbar).

Ce protocole est appliqué pour chaque essai et adapté en fonction des paramètres de l'expérience. De plus, chaque essai est réalisé avec et sans MOF (appelés « blanc » et « essai » respectivement) dans les mêmes conditions. Cela permet de discriminer le temps d'équilibre dû au volume inoccupé⁴³ du montage et d'obtenir des temps de percée ainsi que des capacités d'adsorption des gaz rares plus précis (cf. section 4.2).

3.4. Méthodes de calculs des débits appliqués

Les méthodes de calculs des débits des différents gaz constituent un élément essentiel, afin de déterminer la vitesse de passage dans le MOF et les quantités de gaz rares adsorbées dans les conditions d'essai. Pour cela, les paramètres à considérer pour le calcul des consignes des débitmètres à appliquer sont :

- La concentration souhaitée en gaz rares (Xe, Kr ou le mélange des deux) à l'entrée du montage ;
- La température ;
- La pression ;
- La présence de vapeur d'eau (pourcentage d'humidité) ;
- Le diamètre de la colonne contenant le lit de MOF.

⁴³ Ou « volume mort », volume inoccupé par le MOF.

Le débit total (Qv_{tot}) correspond à celui du flux du mélange gazeux (air, Xe et/ou Kr, vapeur d'eau éventuellement) calculé selon l'Équation 11, en fonction de la vitesse de passage (v) désirée et le diamètre (d) de la colonne utilisée. Cette valeur permet par la suite de déterminer les débits à appliquer aux différents débitmètres, afin d'obtenir le mélange gazeux à la vitesse de passage souhaitée dans le MOF pendant l'essai.

$$Qv_{tot} = v \times S \text{ avec } S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \quad \text{Équation 11}$$

Avec Qv_{tot} : le débit total dans le montage ($l \cdot \text{min}^{-1}$), v : la vitesse de passage ($m \cdot \text{min}^{-1}$), S : la section de passage de la colonne (m^2), d : le diamètre de la colonne (m).

Le débit volumique des gaz rares (Qv_{GR}) va dépendre de la concentration de la bouteille utilisée et de la concentration à injecter durant l'essai. Si la bouteille est titrée à la concentration à injecter (C_0), le débit total (Qv_{tot}) est appliqué à FC1 (cf. Figure 32). En revanche, pour effectuer une dilution de la bouteille de gaz rares, le débit total (Qv_{tot}) est divisé par le facteur de dilution (FD) et appliqué au débitmètre FC1 (Équation 12). Le débit d'air sec vient compléter le flux pour que la somme des débits appliqués à FC1 (débit des gaz rares Qv_{GR}) et FC2 (débit de dilution Qv_d) corresponde au débit total : Qv_{tot} (Équation 13). Le débitmètre FC2 permet également de balayer le montage avec de l'air, avant et après l'injection des gaz rares, en appliquant la consigne du débit total (Qv_{tot}) pour rester à la même vitesse de passage.

$$Qv_{GR} = \frac{Qv_{tot}}{FD} \text{ avec } FD = \frac{C_{bouteille}}{C_0} \quad \text{Équation 12}$$

$$Qv_{tot} = Qv_{GR} + Qv_d \quad \text{Équation 13}$$

Avec Qv_i : les débits volumiques ($l \cdot \text{min}^{-1}$), FD : le facteur de dilution et C_i : les concentrations (ppmv).

Lorsque de la vapeur d'eau est ajoutée au mélange gazeux, le débit de vapeur d'eau (Qv_{H_2O}) se calcule à partir du pourcentage d'humidité relative ($\%_{HR}$) souhaité. Pour cela, la pression de vapeur saturante de l'eau (P_{sat} calculée selon l'Équation 14) à la température du montage (T_1) (cf. Tableau 14), est multipliée par le pourcentage d'humidité relative souhaité ($\%_{HR}$), afin obtenir la pression partielle de l'eau (P_{H_2O}) selon l'Équation 15. Cette pression partielle de l'eau est divisée par la pression du montage (P_1) afin d'obtenir le pourcentage volumique d'eau ($\%_{vol}$) (Équation 16). Enfin, ce pourcentage volumique, multiplié par le débit total (Équation 17), donne le débit volumique d'eau (Qv_{H_2O}) et converti en débit massique (Qm_{H_2O}) selon l'Équation 18, pour être appliqué comme consigne de régulation au débitmètre massique du générateur de vapeur (GV). Le flux d'air (Qv_d) vient compléter le flux pour conserver le débit total (Qv_{tot}) dans le montage (Équation 19).

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_1} = \frac{M_{H_2O} \times L_v}{R} \times \left(\frac{1}{T_{H_2O}} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{Équation 14}$$

$$P_{H_2O} = \%_{HR} \times P_{sat} \quad \text{Équation 15}$$

$$\%_{vol} = \frac{P_{H_2O}}{P_1} \quad \text{Équation 16}$$

$$Qv_{H_2O} = \%_{vol} \times Qv_{tot} \quad \text{Équation 17}$$

$$Qm_{H_2O} = \frac{Qv_{H_2O} \times M_{H_2O}}{Vm} \quad \text{Équation 18}$$

$$Qv_{tot} = Qv_{GR} + Qv_{H_2O} + Qv_d \quad \text{Équation 19}$$

Avec P_{H_2O} : la pression partielle de l'eau (bar), P_{sat} : la pression de vapeur saturante de l'eau (bar), P_1 : la pression de l'essai (bar), L_v : la chaleur latente de vaporisation de l'eau ($J.kg^{-1}$), R : la constante des gaz parfaits ($8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$), T_{H_2O} : la température d'ébullition de l'eau (373,15 K), T_1 : la température de l'essai, $\%_{vol}$: le pourcentage volumique de l'eau, Qv_i : les débits volumiques ($l.min^{-1}$), Qm_{H_2O} : le débit massique d'eau ($g.h^{-1}$), Vm : le volume molaire à la pression (P_1) et température (T_1) de l'essai ($l.mol^{-1}$) et M : la masse molaire de l'eau ($18,02 g.mol^{-1}$).

Tableau 14 : Pression de vapeur saturante de l'eau (P_{sat}) en fonction de la température du montage (T_1).

T_1 (°C)	P_{sat} de l'eau (bar)
50	0,12
100	1,01
110	1,43
120	1,99
140	3,61
150	4,78

Les débitmètres volumiques, installés sur le banc SAFARI, affichent leur consigne dans les conditions normales de pression ($P_0 = 1$ bar) et de température ($T_0 = 273,15$ K). Ainsi, tous les débits volumiques calculés en $l.min^{-1}$, sont ramenés en $Nl.min^{-1}$ pour appliquer les consignes aux débitmètres. La conversion est réalisée selon l'Équation 20, en fonction de la température (T_1) et de la pression (P_1) de l'essai, calculée à partir de la loi des gaz parfait (démonstration en Annexe 1).

$$Qv_0 = Qv_1 \times \frac{T_0 \cdot P_1}{T_1 \cdot P_0} \quad \text{Équation 20}$$

Qv_1 : le débit volumique dans les conditions d'essai ($l.min^{-1}$), T_1 et P_1 les température (K) et pression (bar) de l'essai, Qv_0 : le débit volumique dans les conditions normales de pression et température ($Nl.min^{-1}$), T_0 et P_0 : les température et pression dans les conditions normales (273,15 K et 1 bar).

4. DÉVELOPPEMENT DE L'ANALYSE EN LIGNE PAR GC-MS

Le banc expérimental nommé SAFARI est initialement dédié à la filtration du tétraoxyde de ruthénium ou de l'iode volatil [43] [45]. Au cours de cette thèse, ce banc a été adapté pour la filtration des gaz

rare par des MOF avec notamment le développement de la mesure des gaz rares en ligne par GC-MS. En effet, Ru ou I volatils peuvent se piéger facilement en phase liquide en aval du filtre, facilitant ainsi les mesures de quantification. Les échantillons prélevés sont ainsi analysés par la suite par ICP-AES ou ICP-MS, pour tracer la cinétique de piégeage par un matériau. En revanche, les gaz rares ne peuvent être analysés qu'en phase gazeuse. C'est pourquoi, une GC-MS (Gas Chromatography-Mass Spectrometry) a été approvisionnée et mise en service en novembre 2020 au L2EC (IRSN), au début de ce travail de thèse. Cette partie décrit alors le fonctionnement de l'appareil et le travail d'optimisation effectué pour obtenir des courbes de percées et permettre l'étude de l'adsorption des gaz rares par des MOF.

4.1. Description de la GC-MS

La chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC pour Gas Chromatography en anglais) est une technique d'analyse séparative applicable aux composés gazeux ou susceptibles d'être volatilisés par élévation de la température. La phase mobile (gaz vecteur) permet l'avancement (élution) des différents gaz (les analytes) contenus dans l'échantillon à analyser. Le gaz vecteur n'engendre pas d'interactions avec la phase stationnaire de la colonne de séparation, contrairement aux analytes. En fonction de l'affinité avec la colonne, les analytes ont un temps de rétention différents avant d'arriver au détecteur. La Figure 33 présente l'appareil de chromatographie gazeuse (Agilent, GC 7820A) utilisé au cours de ce travail de thèse. Cet appareil est équipé de deux moyens d'injection de l'échantillon (manuelle ou par thermodésorbteur), ainsi que de trois détecteurs (TCD⁴⁴, ECD⁴⁵ et MS⁴⁶). La détection par spectrométrie de masse (MS) est utilisée ici pour l'analyse des gaz rares (Xe et Kr).

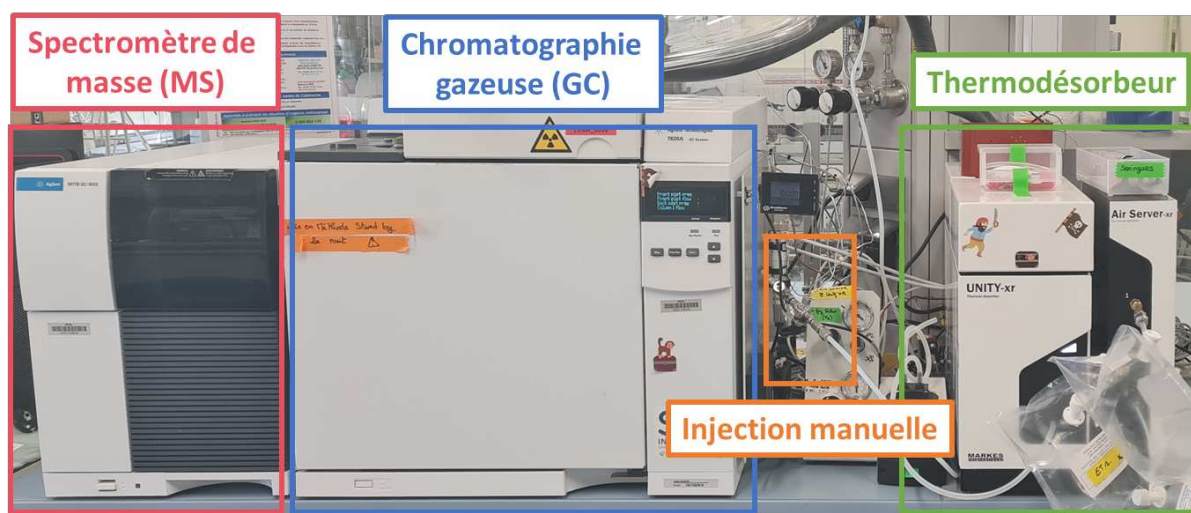


Figure 33 : Photo de la chromatographie gazeuse (Agilent GC 7820A) avec injection manuelle ou par thermodésorbteur et équipée de trois détecteurs (ECD, TCD ou MS Agilent 5977B).

⁴⁴ TCD : Thermal Conductivity Detector.

⁴⁵ ECD : Electron Capture Detector.

⁴⁶ MS : Mass Spectrometry.

La Figure 34 présente le schéma de principe général de la GC-MS. Cette dernière est composée de trois parties :

- Injection : de l'échantillon manuellement ou par thermodésorbeur (TD) ;
- Séparation : dans des colonnes de séparation des analytes contenus dans l'échantillon ;
- Détection : par ECD, TCD ou MS.

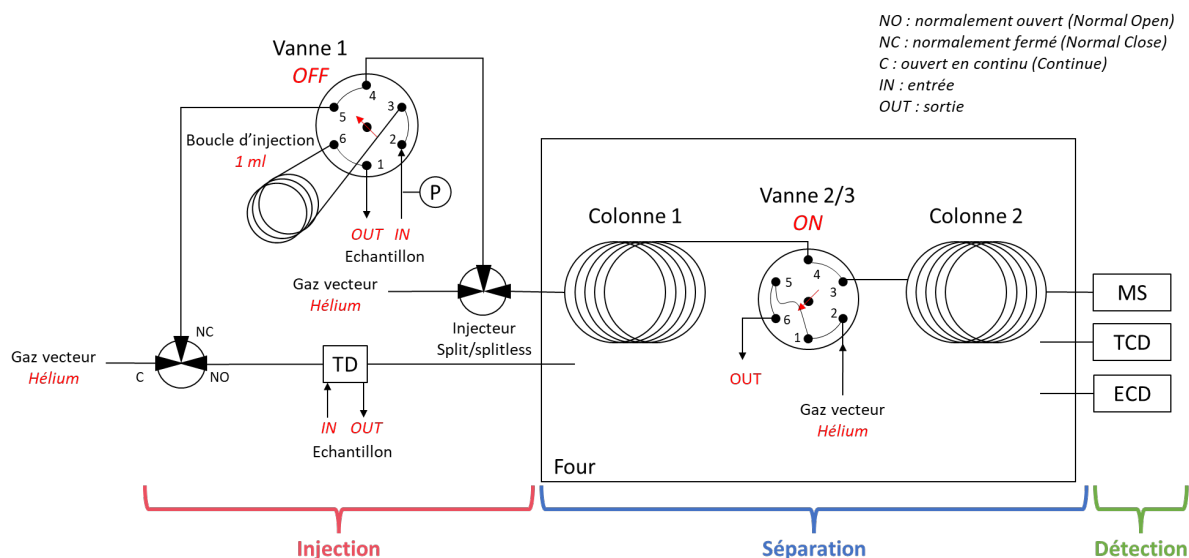


Figure 34 : Schéma de principe général de la GC-MS.

Le thermodésorbeur (TD) permet de pré-concentrer un échantillon sur un piège à froid, puis de le désorber par une montée brutale en température. Cet élément est réservé dans le cas d'analytes très peu concentrés (de l'ordre du ppt) et n'est pas nécessaire dans le cadre de cette thèse. C'est donc l'injection manuelle qui est utilisée pour l'analyse des gaz rares. Pour cela, des poches à gaz de type Tedlar® sont utilisées (Figure 35) pour remplir une boucle d'injection, de volume connu (1 ml) branchée sur une vanne six voies (vanne 1), avec l'échantillon à analyser. Un capteur de pression est également installé à l'entrée pour une bonne répétabilité lors du chargement de la boucle avec l'échantillon.



Figure 35 : Photo d'une poche à gaz (sac Tedlar®) de 500 ml utilisée pour prélever et injecter un échantillon de gaz dans la GC-MS.

Le gaz vecteur (ici de l'hélium pureté de 99,9999%, alphasgaz 2, Air Liquide) permet de pousser (injecter) l'échantillon dans les colonnes de séparation contenues dans le four de la GC (Figure 36). Le four est équipé d'une deuxième vanne 6 voies (vanne 2/3), permettant la connexion entre deux colonnes différentes, comme c'est le cas pour l'analyse des gaz rares. La première colonne installée (colonne 1 : Agilent J&W PoraBond Q avec deux pièges à particules, $3\ \mu\text{m} \times 0,25\ \text{mm} \times 25\ \text{m}$) est une pré-colonne permettant la rétention d'éventuels composés « lourds » tels qu'un solvant par exemple. La deuxième colonne (colonne 2 : Agilent J&W CP-Molsieve 5A, $30\ \mu\text{m} \times 0,25\ \text{mm} \times 25\ \text{m}$) permet la séparation des différents gaz de l'échantillon en fonction de leurs tailles et affinités avec la phase stationnaire. Ainsi, chacun des gaz a un temps de rétention (t_r) différent en fonction des paramètres de la méthode d'analyse.

Les analytes arrivent ainsi chacun leur tour dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse (MS), le tout dans une enceinte placée sous vide primaire ($P < 5 \times 10^{-5}\ \text{bar}$). Cela permet l'ionisation des analytes, grâce à un filament de tungstène qui émet des électrons pour arracher un ou plusieurs électrons du gaz (impact électronique). Les analytes chargés sont ensuite acheminés vers le détecteur grâce au quadripôle (quatre barres métalliques alimentées par un courant alternatif), où un photomultiplicateur amplifie le signal reçu (Figure 36). Les autres détecteurs ne sont pas utilisés dans le cadre de cette thèse. Les gaz rares peuvent être détectés par TCD, mais la limite de détection est relativement haute (de l'ordre du ppb), tandis que l'ECD est plutôt utilisé pour des composés halogénés.

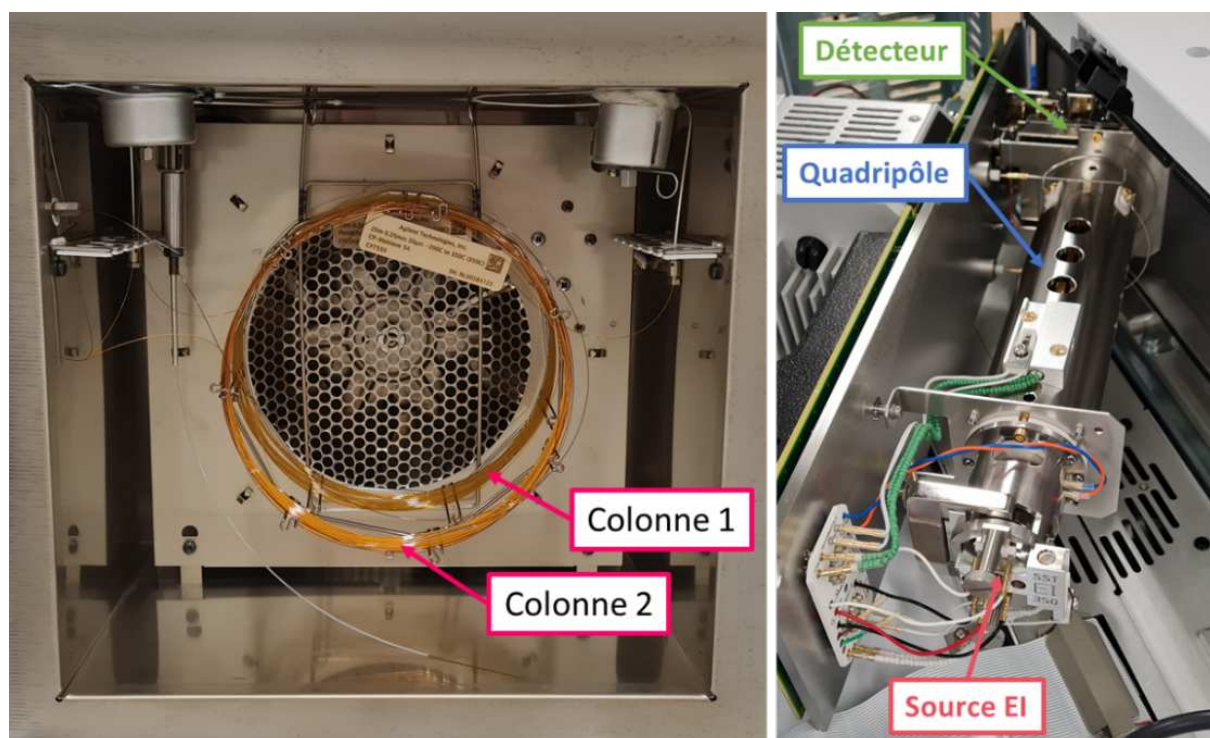


Figure 36 : Photo de l'intérieur du four de la chromatographie gazeuse (gauche) et du spectromètre de masse (droite).

4.2. Courbe de percée et capacité d'adsorption de Xe et Kr

Une courbe de percée permet de visualiser la cinétique de piégeage d'un gaz (ici du xénon ou du krypton) par le MOF, tel que schématisé sur la Figure 37. Pour ce faire, les concentrations en Xe et Kr (C) en sortie du MOF sont mesurées par GC-MS depuis le début (t_0) et à intervalles de temps réguliers jusqu'à la fin de l'essai. Comme décrit dans le protocole d'essai (cf. section 3.3), le MOF est d'abord balayé par de l'air, puis à $t = 10$ min, les gaz rares sont injectés dans le matériau jusqu'à retrouver la concentration initiale (C_0). Il s'agit ici de la phase d'adsorption des gaz rares par le MOF. Arrivé à un plateau (saturation lorsque C_0 est retrouvée), de l'air est de nouveau injecté afin d'observer la phase de désorption, c'est-à-dire jusqu'à évacuation totale des gaz rares contenus dans le MOF. Connaissant la concentration en Xe et Kr injectée (C_0), la courbe de percée du xénon (ainsi que du krypton) (C/C_0) est tracée en fonction du temps. Le temps de percée ($t_{percée}$) correspond alors au temps au bout duquel 5% de la concentration initiale (C_0) est détectée en aval du lit de MOF.

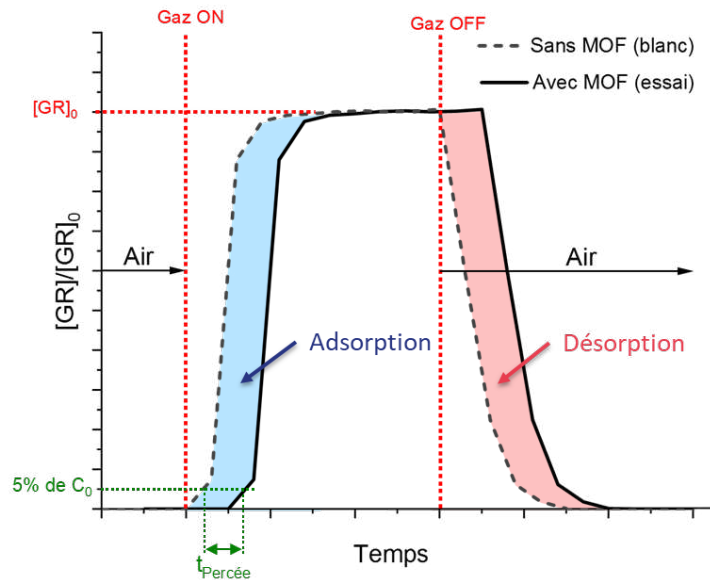


Figure 37 : Principe des courbes de percées avec (essai) et sans (blanc) MOF pour déterminer le temps de percée et la capacité d'adsorption du gaz d'intérêt (Xe ou Kr) par le MOF lors d'un essai SAFARI.

Lors des essais SAFARI, un blanc est également réalisé (essai dans les mêmes conditions sans MOF) et la courbe de percée du xénon (ainsi que du krypton) tracée. Cela permet d'avoir une comparaison pour déterminer précisément le temps de percée ($t_{percée}$) du gaz rare (GR) selon l'Équation 21, et ainsi discriminer le temps d'équilibre pour arriver à saturation (plateau à C_0) dû au volume inoccupé du banc expérimental.

$$t_{percée}(GR) = t_{percée}(essai) - t_{percée}(blanc) \quad \text{Équation 21}$$

Avec $t_{percée}(GR)$: le temps de percée (min) du gaz rare (Xe ou Kr), $t_{percée}(essai)$: le temps de percée (min) obtenu pour le gaz rare (Xe ou Kr) en présence du MOF et $t_{percée}(blanc)$: le temps de percée (min) obtenu pour le gaz rare (Xe ou Kr) sans MOF.

De plus, l'intérêt de faire un essai à blanc permet un calcul précis des quantités adsorbées du gaz rare (Xe ou Kr) par le MOF, en tenant compte du volume inoccupé dans le montage évoqué ci-dessus. En effet, la littérature présente généralement un calcul des quantités adsorbée à partir des courbes de percée, en considérant que tout le gaz injecté est immédiatement mesuré en aval en l'absence de matériau [64] [168] [137]. Ainsi, la courbe correspondant à la mesure en sortie du montage et en l'absence de matériau serait alors un créneau. Dans ce cas, le calcul de la capacité d'adsorption par différence des aires d'intégration avec et sans matériau, est obtenu à partir de l'Équation 22. Cette relation peut s'appliquer lorsque le temps d'équilibre sans matériau est négligeable devant le temps de percée avec matériau, c'est-à-dire des essais relativement longs pour lesquels le piégeage est efficace (par exemple, plusieurs heures dans le cas de l'iode au sein de certains matériaux poreux [116]). Dans la littérature, un manque de précision sur les dimensions/configurations des bancs expérimentaux utilisés et sur les conditions d'expériences pourraient ainsi induire une surestimation de la quantité adsorbé du Xe ou Kr par le matériau.

Or, comme évoqué ci-dessus, les essais réalisés sur le banc expérimental SAFARI montrent qu'en l'absence de matériau, le temps nécessaire pour atteindre la concentration à l'équilibre en gaz rares est du même ordre de grandeur que le temps de percée avec matériau. Pour éviter de surestimer la capacité d'adsorption du gaz (Xe et Kr) par le MOF, l'Équation 22 (considérant que la courbe est un créneau lorsqu'il n'y a pas de matériau) est donc modifiée pour tenir compte de la courbe obtenue avec l'essai sans MOF selon l'Équation 23. Dans cette équation est donc rajoutée l'intégration de l'aire sous la courbe de l'essai blanc à laquelle est soustraite l'intégration de l'aire sous la courbe de l'essai avec MOF. Ainsi, CS_{GR} correspond bien à l'aire bleue sur la Figure 37 (en phase d'adsorption). Ce calcul est également valable sur la phase de désorption (aire rouge de la Figure 37). En revanche, les capacités d'adsorption/désorption ne sont pas forcément égales en raison des incertitudes de mesures ($\pm 5\%$) mais doivent être du même ordre de grandeur.

$$CS_{GR} = \frac{Qv_{tot}}{V_m \cdot m} \times \int_{t_{ON}}^{t_{OFF}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Équation 22}$$

$$CS_{GR} = \frac{Qv_{tot}}{V_m \cdot m} \times \int_{t_{ON}}^{t_{OFF}} \left(\frac{C_{(blanc)}}{C_{0(blanc)}} - \frac{C_{(essai)}}{C_{0(essai)}}\right) dt \quad \text{Équation 23}$$

Avec CS_{GR} : la capacité d'adsorption du gaz rare ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 : la concentration initiale du gaz dans le flux (ppmv), Q_v : le débit de gaz injecté ($\text{Ncm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), V_m : le volume molaire ($\text{Nm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), m : la masse du matériau adsorbant activé (g), t_{ON} : le temps du début de l'injection du gaz rare et t_{OFF} : le temps où C_0 est retrouvée.

4.3. Méthode de calculs de la sélectivité dynamique

Les sélectivités Xe/Kr ($S_{Xe/Kr}$) en conditions dynamiques sont calculées selon l'Équation 24. Comme évoqué précédemment (cf. section 2.3), la sélectivité permet de déterminer le potentiel de filtration d'un gaz par rapport à un autre (le xénon par rapport au krypton en l'occurrence). Contrairement aux essais en conditions statiques, la sélectivité expérimentale déterminée en conditions dynamiques est davantage représentative de l'efficacité du matériau puisque les deux gaz sont injectés ensemble. Le calcul de la sélectivité est tout de même possible lorsque le xénon et le krypton sont injectés séparément dans les mêmes conditions, afin d'en obtenir une estimation.

$$S_{Xe/Kr} = \frac{x_{Xe}/y_{Xe}}{x_{Kr}/y_{Kr}} \quad \text{Équation 24}$$

Avec x_i : la fraction molaire du gaz adsorbée et y_i : la fraction molaire du gaz dans l'effluent de gaz pour chaque espèce i (Xe ou Kr).

4.4. Optimisation du montage et de la méthode d'analyse en ligne

Le banc expérimental SAFARI décrit précédemment (cf. partie 3) a nécessité un développement et une optimisation importants (et chronophages) pendant cette thèse, afin d'obtenir des données fiables d'adsorption en conditions dynamiques (cf. partie 5). Initialement, pour déterminer la cinétique de piégeage des gaz rares (Xe, Kr) par des MOF, des prélèvements avec des poches à gaz (cf. Figure 35) étaient réalisés à intervalles de temps réguliers. Ces prélèvements étaient ensuite analysés par GC-MS pour obtenir les concentrations en xénon et krypton, en aval du MOF. Les concentrations obtenues étaient ensuite reportées en fonction du temps (heure du prélèvement) pour tracer la courbe de percée (cf. section 4.2). Or, en raison du faible piégeage des gaz rares, des faibles débits appliqués et donc un temps de remplissage des poches relativement long, cela ne permettait pas d'avoir suffisamment de points de mesure pour déterminer le temps de percée (relativement court pour Xe et Kr, cf. section 4.2). De plus, l'injection manuelle des échantillons pour l'analyse par GC-MS est moins répétable qu'une injection à l'aide d'un passeur par exemple, puisque la concentration en gaz dépend fortement de la pression et de la température. C'est pourquoi une méthode d'échantillonnage *in situ* a été développée pour permettre l'analyse en ligne des gaz rares par GC-MS sur le banc expérimental.

4.4.1. Méthodologie

Pour une mesure précise de la concentration en gaz rares après filtration par un MOF, la sortie du banc SAFARI est directement connectée à l'entrée de l'injection manuelle de la GC-MS. Cela permet au flux gazeux, ayant traversé le MOF, de balayer en continu la boucle d'injection de la GC-MS. La vanne 1 (cf. Figure 34) peut alors être programmée dans la méthode d'analyse pour injecter son volume (1 ml) à intervalle de temps régulier dans les colonnes de séparation (schémas du principe en Annexe 7). Les paramètres de la méthode d'analyse de la GC-MS sont présentés dans le Tableau 15.

Dans un premier temps, la vanne 1 est programmée pour injecter toutes les 2 min. Lorsque la vanne est en position d'injection (ON), le gaz vecteur balaye la boucle pendant 30 secondes pour pousser l'échantillon dans les colonnes, avant de rebasculer en position de chargement (OFF). En raison d'un problème informatique lié au logiciel, la programmation de la vanne 1 ne peut se faire que sur une durée de 10 min. C'est pourquoi chaque séquence d'analyse permet d'enchaîner automatiquement 12 analyses d'une durée de 10 min (soit 140 min d'essai au total). La vanne 2/3 reste en position ON pour faire la connexion entre les deux colonnes contenues dans le four de la GC-MS. La température du four est de 200 °C en isotherme durant toute l'analyse. Les masses m/z recherchées sont 132 pour le xénon et 84 pour le krypton. Le débit du gaz vecteur est de 1 ml.min⁻¹ dans la première colonne et de 5 ml.min⁻¹ dans la seconde.

Tableau 15 : Paramètres de la méthode de la GC-MS pour l'analyse du xénon et du krypton.

Paramètres GC		Paramètres MS	
V boucle d'injection	1 ml	Mode MS	SIM
Temps de balayage	30 sec	EMV	1060
Split	150 :1	Gain	1
P injection	38,3 psi	P vide	25 mTorr
T injection	250 °C	T source EI	230 °C
Débit colonne 1	1 ml.min ⁻¹	T quadripole	150 °C
Débit colonne 2	5 ml.min ⁻¹	m/z Xe	132
Mode GC	Isotherme Débit constant	m/z Kr	84
Temps d'analyse	10 min	Temps de séjour	100 ms
T four	200 °C	Temps du cycle	1,60 Hz
T ligne de transfert	280 °C		
T vanne 2/3	130 °C		
Position initiale vanne 1	OFF = 0		
Position initiale vanne 2/3	ON = 1		
Intervalle entre injection	2 min		
Temps de rétention Xe	7,6 min		
Temps de rétention Kr	5,7 min		

Une première série de trois essais préliminaires de filtration du Xe et Kr par HKUST-1 est réalisée à température et pression ambiantes sur le banc SAFARI. Les conditions d'essai sont données dans le Tableau 16. Le premier essai est l'injection de 1000 ppmv Xe dans l'air, le deuxième pour 1000 ppmv Kr dans l'air et le troisième pour un mélange de 500/500 ppmv Xe/Kr dans l'air. De l'argon est utilisé pour balayer le MOF avant et après l'injection des gaz rares. Le débit total ($Q_{V_{tot}} = 0,174 \text{ NI.min}^{-1}$), calculé pour une vitesse de 1 cm.s^{-1} , est converti par multiplication du facteur de conversion entre l'air et l'argon (= 1,4). Cela permet d'appliquer la consigne au débitmètre étalonné en air ($Q_{V_{Ar}} = 0,244 \text{ NI.min}^{-1}$), afin de conserver la même vitesse de passage en raison du changement de masse volumique (Ar plus dense que l'air). Les courbes de percée obtenues, selon la grille d'essai du Tableau 16, sont présentées en Figure 38.

Tableau 16 : Conditions des essais préliminaires de filtration des gaz rares par HKUST-1. Q_{v_i} : débit volumique (total, argon, air ou gaz rare).

Conditions d'essai pour HKUST-1			
Gaz rare injecté	Xe	Kr	Xe/Kr
Concentration (ppmv dans l'air)	1000	1000	500/500
Température (°C)	23	23	23
Pression (bar)	1,056	1,055	1,055
Masse MOF (g)	1,8000	1,8025	1,7531
Diamètre colonne (cm)	2	2	2
Hauteur du lit (cm)	1	1	1
Vitesse (cm.s ⁻¹)	0,95	0,95	0,95
$Q_{V_{tot}}$ (Nl.min ⁻¹)	0,174	0,174	0,174
$Q_{V_{Ar}}$ (Nl.min ⁻¹)	0,244	0,244	0,244
Q_{V_d} (air) (Nl.min ⁻¹)	-	-	0,087
$Q_{V_{GR}}$ (Nl.min ⁻¹)	0,174	0,174	0,087

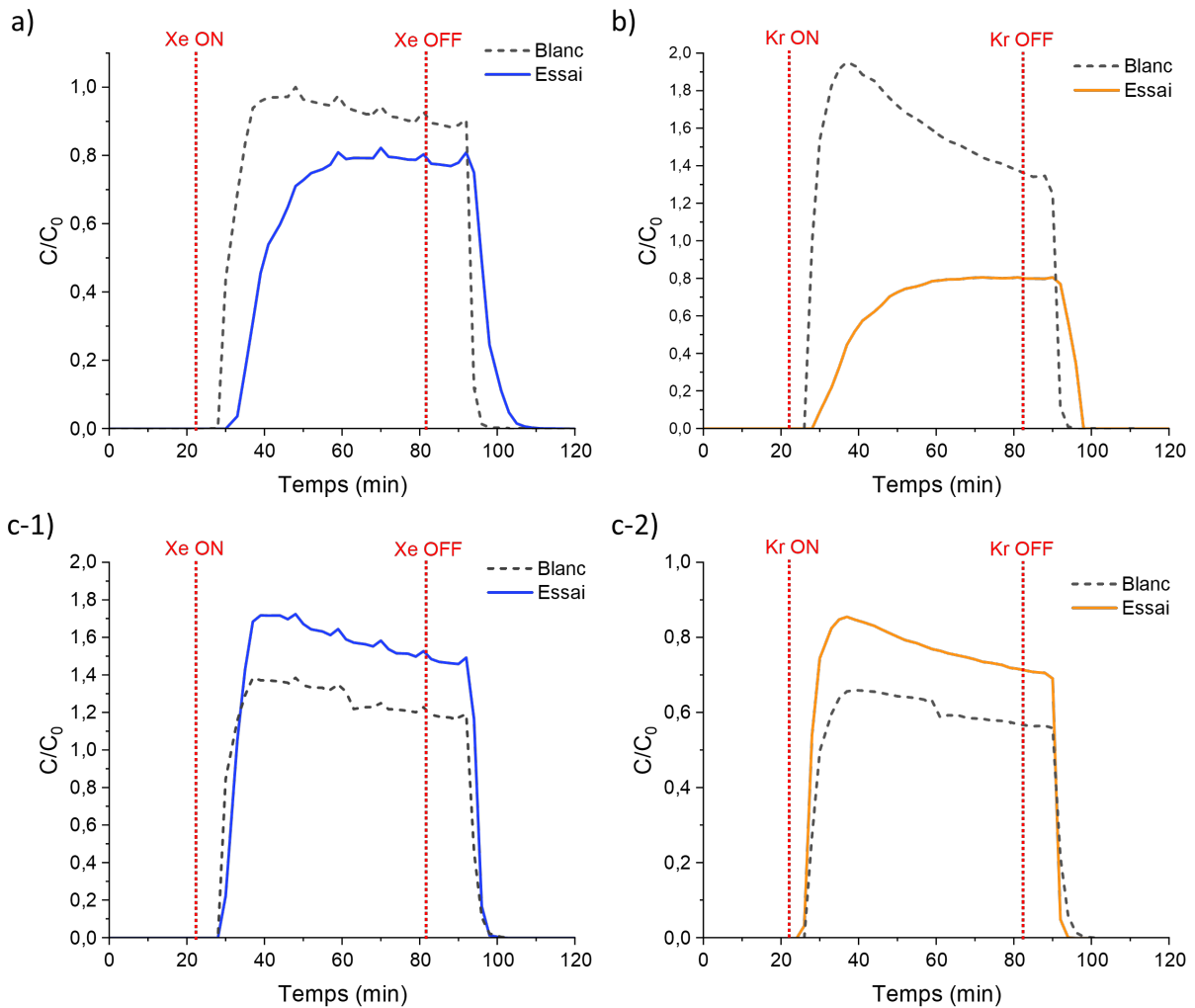


Figure 38 : Courbes de percées des gaz rares obtenues pour les essais préliminaires dans HKUST-1. Balayage à l'argon avant et après injection des gaz rares. a) Injection de xénon à 1000 ppmv dans l'air. b) Injection de krypton à 1000 ppmv dans l'air. c) Injection d'un mélange à 500/500 ppmv de xénon (gauche) et krypton (droite). Les courbes en tirets sont l'essai sans HKUST-1 (blanc) et les lignes sont l'essai avec HKUST-1.

4.4.2. Problèmes rencontrés

Les premières courbes de percées obtenues avec la méthode d'analyse en ligne mettent en évidence différents problèmes. Sur les Figure 38a et 38c-1, des défauts (« bosses » sur les courbes) apparaissent toutes les 10 min, correspondant au passage à l'analyse suivante de la séquence établie (enchaînement de 12 analyses de 10 min). Ces défauts se retrouvent seulement sur les courbes du xénon et en présence ou non de HKUST-1, même lors de l'injection simultanée des deux gaz. Ce dernier point confirme qu'il s'agit d'un problème au niveau de la méthode d'analyse. En effet, lorsqu'un problème survient sur le banc SAFARI, cela se répercute sur toutes les analyses et donc sur toutes les courbes (comme observé sur les courbes en pointillés à 60 min de la Figure 38c-1 et 38c-2). Or, les bosses répétées toutes les 10 min ne sont pas présentes pour certaines courbes, notamment avec Kr lorsque les deux gaz sont injectés ensemble. Ces bosses peuvent alors avoir trois origines :

- La température du four est trop élevée, ce qui peut réduire l'interaction des analytes avec la colonne de séparation ;
- Le temps de balayage de la boucle (ici 30 sec) n'est pas suffisant ;
- L'intervalle entre chaque injection (ici 2 min) est trop court.

En conséquence, du xénon d'une première injection se retrouve dans l'analyse suivante (coélution).

Un autre problème est la pente après saturation, observée sur toutes les courbes de percées (Figure 38a, 38b et 38c), exceptée sur celle du krypton injecté à 1000 ppmv en présence de HKUST-1. Contrairement à précédemment, la cause vient de la partie montage SAFARI et non de la méthode d'analyse. La première hypothèse de l'origine de cette pente est la présence d'une (ou plusieurs) microfuite(s) sur le banc. La deuxième hypothèse est liée au changement de matrice du gaz. En effet, le HKUST-1 est initialement balayé par de l'argon, puis les gaz rares sont injectés faiblement concentrés dans l'air, avant de réinjecter de l'argon. Ce changement de gaz, et donc de densité (argon plus dense que l'air), peut causer des sur/sous pressions malgré la même vitesse de passage appliquée. La dernière hypothèse est liée aux débitmètres installés. En effet, les débitmètres disponibles lors de la mise en place du banc SAFARI n'ont pas les mêmes pressions de sortie et des gammes d'utilisation différentes (1, 2 ou 0,5 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec des incertitudes correspondant à 2% de la pleine échelle.

Le dernier problème observé est la concentration initiale non atteinte. En effet, sur toutes les courbes de la Figure 38, pour le xénon ou le krypton et avec ou sans MOF, la concentration détectée à saturation est inférieure ou bien supérieure à celle attendue (C_0 non retrouvée). Cela peut être dû à un problème sur la méthode d'analyse : soit la gamme d'étalonnage ne permet pas d'extrapoler jusqu'à ces concentrations (gamme utilisée de 0,1 à 100 ppmv), soit la calibration⁴⁷ de la masse est à refaire.

⁴⁷ La calibration de la masse s'effectue avec un étalon interne (PTFA) dont les masses sont connues et permet d'ajuster le voltage (EMV) du détecteur et donc l'intensité du signal.

Ces problèmes de concentrations peuvent également venir du banc expérimental. La première hypothèse est une microfuite sur le montage lorsque C_0 n'est pas retrouvée à saturation. La deuxième hypothèse concerne les courbes où la concentration en gaz rare injectée est de 500 ppmv, comme c'est le cas sur la Figure 38c. La bouteille utilisée est titrée à 1000 ppmv puis diluée sur le banc grâce au débitmètre (Q_{v_d}) pour atteindre 500 ppmv dans HKUST-1. L'hypothèse est donc un problème au niveau de la dilution lié aux débitmètres utilisés ne permettant pas de réaliser une bonne dilution de la bouteille aux concentrations souhaitées.

4.4.3. Solutions apportées

Pour répondre aux problèmes décrits au paragraphe 4.4.2, des modifications sont apportées à la méthode d'analyse de la GC-MS. Tout d'abord, la température du four est abaissée à 130 °C, afin de permettre une élution plus douce et éviter les coélutions entre les différentes injections. Le temps de balayage de la boucle a été augmenté à 1 min puis ramené à 30 sec, car une diminution de l'intensité des pics des gaz rares a été observée. Plusieurs gammes d'étalonnage plus large (0,1 à 1000 ppmv) sont réalisées permettant d'encadrer la concentration injectée (C_0) sur le MOF. L'intervalle de temps entre chaque injection (programmation de la vanne 1) est espacé, passant à 3 au lieu de 2 min. Enfin, une calibration de la masse est réalisée entre chaque essai afin de s'assurer que la bonne tension est appliquée au détecteur. La méthode finale pour l'analyse en ligne des gaz rares, utilisée au cours de ce travail de thèse, est présentée dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Paramètres finaux de la méthode de la GC-MS pour l'analyse du xénon et du krypton utilisée.

Paramètres GC		Paramètres MS	
V boucle d'injection	1 ml	Mode MS	SIM
Temps de balayage	30 sec	EMV	À chaque mesure
Split	150 :1	Gain	1
P injection	38,3 psi	P vide	25 mTorr
T injection	250 °C	T source EI	230 °C
Débit colonne 1	1 ml.min ⁻¹	T quadripole	150 °C
Débit colonne 2	5 ml.min ⁻¹	m/z Xe	132
Mode GC	Isotherme	m/z Kr	84
	Débit constant	Temps de séjour	100 ms
Temps de l'analyse	110 min	Temps du cycle	1,60 Hz
T four	130 °C		
T ligne de transfert	280 °C		
T vanne 2/3	130 °C		
Position initiale vanne 1	OFF = 0		
Position initiale vanne 2/3	ON = 1		
Intervalle entre injections	3 min		
Temps de rétention Xe	10,5 min		
Temps de rétention Kr	6,5 min		

Des modifications ont été également apportées sur SAFARI. Les raccords et les longueurs des tuyaux ont été réduits autant que possible. Cela permet de limiter les fuites et de réduire volume inoccupé du montage. Des fuites ont été également repérées au niveau de l'emplacement de la colonne, entre les

jonctions en verre (amont et aval du lit). De la graisse à vide a alors été appliquée pour garantir l'étanchéité, notamment lors de l'injection du flux gazeux en présence du MOF, qui engendre une surpression en amont du lit. De plus, un second capteur de pression a été ajouté en aval du lit, afin d'observer les pertes de charge dues au lit de MOF ou la présence de fuites lorsque la pression ne correspond pas à celle attendue. Afin de limiter les incertitudes de dilution, les débitmètres sont remplacés par des débitmètres avec les mêmes pression de sortie et des gammes d'utilisation proches (1 et 0,5 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$).

Enfin, l'argon utilisé comme gaz de balayage avant et après l'injection des gaz rares est remplacé par de l'air (même matrice). En effet, la Figure 39 permet d'observer la différence sur les courbes de percée, en fonction du gaz de balayage utilisé avant et après l'injection de Xe à 500 ppmv (température et pression ambiantes). Le Tableau 18 présente les pressions et vitesses avant, pendant et après l'injection de Xe (500 ppmv/air).

Tableau 18 : Pressions et vitesses expérimentales en fonction du gaz de balayage (argon ou air) avant (t_0 à t_{10}), pendant (t_{10} à t_{40}) et après (t_{40} à t_{60}) l'injection de 500 ppmv Xe dans l'air. t_x : temps en minutes.

Gaz balayage	t_0 à t_{10}		t_{10} à t_{40} (injection Xe 500 ppmv/air)		t_{40} à t_{60}	
	P (bar)	V_{exp} ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	P (bar)	V_{exp} ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)	P (bar)	V_{exp} ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
Argon	1,223	0,86	1,165	0,90	1,215	0,86
Air	1,170	0,90	1,164	0,90	1,165	0,90

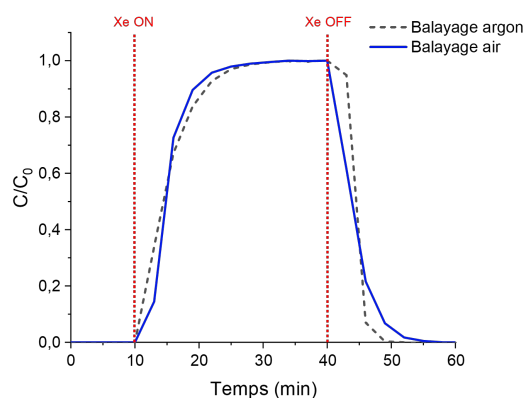


Figure 39 : Courbes de percée pour l'injection de 500 ppmv Xe dans l'air sur le banc SAFARI sans MOF (blanc) à température et pression ambiantes avec balayage à l'argon (tirets) et à l'air (ligne) avant/après l'injection de Xe.

Par comparaison, la courbe avec le balayage à l'argon montre une arrivée à saturation du Xe plus douce qu'avec le balayage à l'air. Cela est dû à la densité de l'air plus faible que l'argon, causant ainsi une sous pression lors de l'injection du Xe. À l'inverse, lorsque l'injection de Xe dilué dans l'air est arrêtée pour balayer de nouveau avec de l'argon, une désorption plus rapide est observée en raison d'une surpression lors du changement de gaz (air vers argon). Balayer avec de l'air permet alors de ne pas modifier la pression, et donc la vitesse du Xe, dans le banc (Tableau 18). De plus, cela est plus représentatif d'un accident grave.

La Figure 40 présente finalement les courbes de percée pour l'injection de 1000 ppmv Xe et 1000 ppmv Kr dans l'air sans matériau à 1 cm.s^{-1} et $22 \text{ }^\circ\text{C}$, obtenues après toutes les optimisations réalisées. Le banc est alors opérationnel et permet l'étude dynamique de la filtration des gaz rares (Xe, Kr) par des MOF tel que HKUST-1 (partie 5).

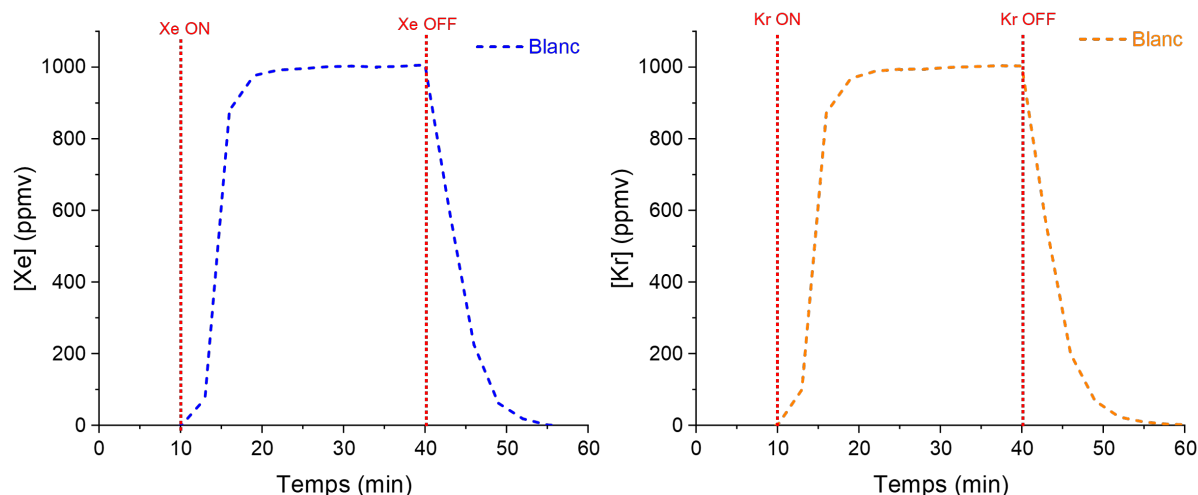


Figure 40 : Courbes de percées pour l'injection séparément de 1000 ppmv Xe (gauche) et 1000 ppmv Kr (droite) après les optimisations réalisées sur la méthode d'analyse de la GC-MS et le banc SAFARI. Incertitude de mesure $\pm 5\%$.

5. ÉTUDE DYNAMIQUE D'ADSORPTION DU XÉNON ET DU KRYPTON PAR HKUST-1

L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence la faisabilité de l'adsorption dynamique des gaz rares (Xe, Kr) par des MOF. En revanche, les comparaisons avec les performances des MOF de la littérature restent difficiles en raison des paramètres d'expériences pas toujours explicites (cf. paragraphe 4.2). C'est pourquoi, le HKUST-1 a permis d'évaluer l'influence de différents paramètres sur l'adsorption des gaz rares tels que la température, la composition du flux gazeux (concentration en Xe/Kr, humidité), les dimensions du lit de MOF (hauteur, diamètre, mise en forme) et la vitesse de passage.

5.1. Influence de la température

L'influence de la température sur l'adsorption des gaz rares est réalisée à 22 , 50 et $150 \text{ }^\circ\text{C}$ pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à $400/40$ ppmv dans l'air sec, ainsi que pour l'injection de Xe et Kr (séparément) à 500 ppmv dans l'air à 1 cm.s^{-1} et 1 bar . Les conditions des essais et les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 19. La vitesse de passage (v_{exp}) est recalculée à partir de la pression mesurée (P_{exp}) dans le montage et la masse de HKUST-1 insérée sur un lit de 1 cm de haut et 2 cm de diamètre interne. Les courbes de percées obtenues sont présentées en Figure 41 pour le mélange Xe/Kr et en Figure 42 pour l'injection du Xe et Kr séparément.

Tableau 19 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 à différentes températures (T = 22, 50 et 150 °C) pour l'injection de Xe et Kr (500 ppmv ou mélange Xe/Kr 400/40 ppmv dans l'air). C₀ : concentration injectée (Xe ou Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, m_{HKUST-1} : masse de HKUST-1 activé. CS_{ads} et CS_{des} : capacité d'adsorption/désorption et t_{percée} : temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.

C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	P _{exp} (bar)	V _{exp} (cm.s ⁻¹)	m _{HKUST-1} (g)	Xénon			Krypton			S _{Xe/Kr}
						CS _{ads} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	CS _{ads} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	
400	40	22	1,16	0,90	1,81	5,76	6,19	2,2	0,13	0,06	2,2	10,55
400	40	50	1,17	0,99	1,77	1,00	1,33	1,3	0,00	0,00	0,0	2,64
400	40	150	1,10	1,05	1,83	0,10	0,31	0,0	0,01	0,00	0,0	2,04
500	-	22	1,17	0,91	1,78	8,22	7,28	3,7	-	-	-	-
500	-	50	1,17	0,98	1,78	2,08	2,59	1,7	-	-	-	-
500	-	150	1,10	1,05	1,81	0,00	0,00	0,0	-	-	-	-
-	500	22	1,17	0,91	1,79	-	-	-	0,00	0,77	1,6	-
-	500	50	1,17	0,99	1,79	-	-	-	0,00	1,36	0,0	-
-	500	150	1,09	1,06	1,82	-	-	-	0,00	0,00	0,0	-

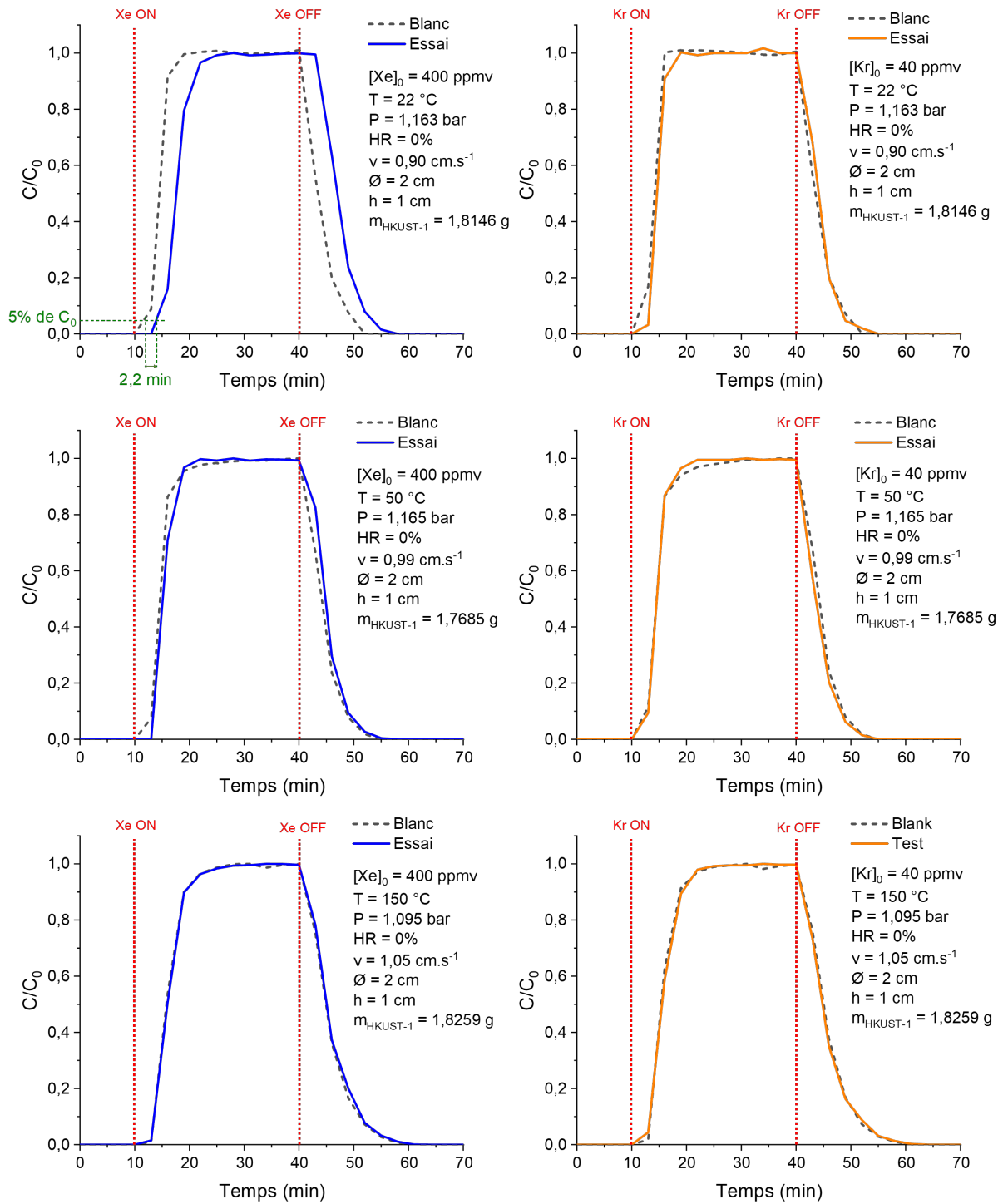


Figure 41 : Courbes de percées pour HKUST-1 à différentes températures pour l'injection d'un mélange Xe/Kr (gauche/droite) à 400/40 ppmv dans l'air. Haut : 22 °C, milieu : 50 °C et bas : 150 °C. Les courbes en tirets sont les essais à blanc.

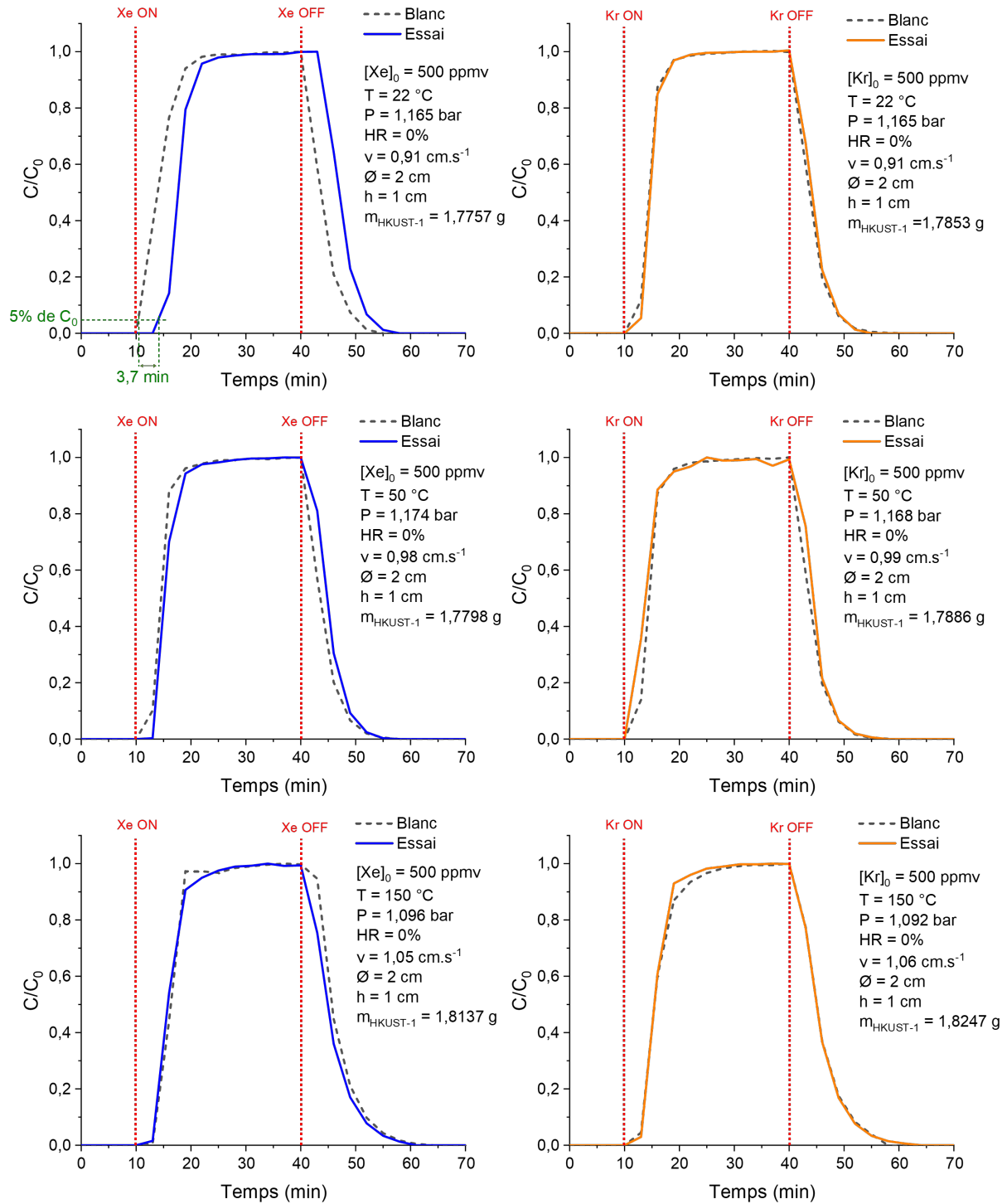


Figure 42 : Courbes de percées pour HKUST-1 à différentes températures pour l'injection séparée de Xe (gauche) ou Kr (droite) à 500 ppmv dans l'air. Haut : 22 °C, milieu 50 °C et bas : 150 °C. Les courbes en tirets sont les essais à blanc.

Les courbes de percées montrent une diminution de l'adsorption des gaz rares avec la température, quelle que soit la concentration en gaz rare injectée (mélange Xe/Kr à 400/40 ppmv ou 500 ppmv de chaque gaz rare). En effet, l'écart entre les courbes en présence de HKUST-1 et le blanc (sans MOF), se réduit lorsque la température est augmentée, comme attendu. À température ambiante, le xénon perce à 2,2 min lorsqu'il est injecté avec Kr (Xe/Kr 400/40 ppmv) et à 3,7 min lorsqu'il est injecté seul à 500 ppmv. Quant au krypton, sa percée est quasiment instantanée. La capacité d'adsorption confirme cette tendance avec un piégeage plus important du xénon par rapport au krypton. La capacité d'adsorption du Xe obtenue à 22 °C est de 5,76 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ lorsqu'il est injecté à 400 ppmv, contre 8,22 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ à 500 ppmv. Cette capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température, en adéquation avec les résultats obtenus en conditions statiques (cf. section 2.2). De plus, la sélectivité obtenue à 22 °C est de 10,55 pour le mélange Xe/Kr à 400/40 ppmv, cohérente avec celle calculée en conditions statiques ($S_{\text{Xe/Kr}} = 10,06$; cf. Tableau 12). En revanche, les capacités d'adsorption en conditions dynamiques sont inférieures à celles obtenues en conditions statiques (de l'ordre du mmol.g^{-1}). Cela est dû à l'injection du gaz pur au sein du matériau lors des mesures statiques et atteste de l'influence de la concentration initiale injectée au sein du matériau.

5.2. Influence de la concentration en xénon

La comparaison entre les études dynamique et statique à différentes températures montre, comme attendue, une adsorption supérieure du xénon par rapport au krypton, ainsi qu'une différence de capacité d'adsorption lorsque le gaz (Xe ou Kr) est injecté pur ou dilué au sein du matériau. Le Tableau 20 compare de ce fait, l'influence de la concentration injectée en Xe (50, 400, 500 et 1000 ppmv dans l'air), à 1 cm.s^{-1} et température ambiante, sur son adsorption dans HKUST-1 (hauteur du lit = 1 cm sur 2 cm de diamètre). En Annexe 8 est présentée la courbe de percée obtenue pour 1000 ppmv de Xe injecté dans HKUST-1. La courbe de percée pour 50 ppmv de Xe est présentée en section 5.4.

Les résultats montrent des temps de percée identiques, quelle que soit la concentration initiale, de l'ordre de 2,5 min, excepté pour $C_0 = 500$ ppmv de Xe (3,7 min). Cela s'explique par un nombre de points de mesure limité lors de la percée (10 points sur 30 min en raison du temps d'injection de 3 min sur la méthode d'analyse de la GC-MS). En revanche, la concentration initiale en Xe influence la quantité adsorbée par HKUST-1. En effet, la capacité d'adsorption du gaz pur en conditions statiques étant de l'ordre du mmol.g^{-1} à pression égale, le matériau est encore suffisamment éloigné de sa capacité de stockage maximale pour des concentrations diluées, en raison de sa surface spécifique importante ($1374 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

Tableau 20 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 pour l'injection de différentes concentrations en Xe (50, 400, 500 et 1000 ppmv/air). C_0 : concentration injectée (Xe ou Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, h : hauteur du lit, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.

C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	$m_{HKUST-1}$ (g)	CS _{Xe} (μ mol.g ⁻¹)		$t_{percée}$ (min)
						Ads.	Dés.	
50	-	22	1,16	0,92	1,81	0,50	0,86	2,4
400	40	22	1,16	0,90	1,81	5,76	6,19	2,2
500	-	22	1,17	0,91	1,78	8,22	7,28	3,7
1000	-	25	1,16	0,85	1,83	9,73	6,92	2,5

5.3. Influence de la vapeur d'eau

Lors d'un accident grave sur un réacteur nucléaire et l'enclenchement de la procédure « U5 » (cf. Chapitre 1 partie 3), le flux gazeux évacué par le FCVS peut contenir une quantité importante de vapeur d'eau (de 30% à 80% en masse). Le banc SAFARI permet de reproduire cette atmosphère et d'observer l'influence de l'humidité sur l'adsorption des gaz rares par des MOF.

Le Tableau 21 résume les conditions d'expériences, les capacités d'adsorption/désorption et les temps de percée obtenus pour la filtration de Xe (vitesse du flux de 1 cm.s⁻¹) par HKUST-1 (hauteur du lit = 1 cm sur 2 cm de diamètre). Trois taux d'humidité relative différents sont injectés : 29,5% (à 50 °C), 84,5% (à 50 °C) et 14,0% (à 150 °C). La Figure 43 présente les courbes de percées obtenues ainsi que des photos de HKUST-1 au cours des essais, qui pour rappel, est déshydraté (bleu foncé) au début de la mesure. En Annexe 8 sont présentées les courbes de percées obtenues pour l'injection de krypton seul (500 ppmv/air) et pour un mélange Xe/Kr (400/40 ppmv/air) à 50 °C ou 150 °C et les mêmes pourcentages d'humidité relative.

Tableau 21 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 à différents pourcentage d'humidité relative (29,5%, 84,5% et 14,0%). C_0 : concentration injectée (Xe), T : température, %_{HR} : pourcentage d'humidité relative, %_w : pourcentage massique d'eau, Q_{mH_2O} : débit massique d'eau, m_{H_2O} : masse totale d'eau injectée, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.

C_0 Xe (ppmv)	T (°C)	% _{HR}	% _w	Q_{mH_2O} (g.h ⁻¹)	m_{H_2O} (g)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	$m_{HKUST-1}$ (g)	CS _{Xe} (μ mol.g ⁻¹)		$t_{percée}$ (min)
									Ads.	Dés.	
487	50	29,5	1,9	0,28	0,14	1,18	1,01	1,80	1,29	1,63	0,3
458	50	84,5	5,7	0,85	0,43	1,18	1,08	1,81	2,09	0,87	0,3
204	150	14,0	47,8	9,61	4,81	1,12	2,48	1,86	0,00	0,35	0,0

L'ajout de vapeur d'eau et sa condensation avant analyse par GC-MS modifient les calculs des débits volumiques. C'est pourquoi les essais présentés indiquent les concentrations injectées réelles, inférieures à la concentration initiale C_0 considérée en air sec (500 ppmv). De plus, le débit de vapeur d'eau du générateur montre une certaine instabilité (notamment pour un faible débit massique), retrouvée sur l'allure de certaines courbes de percée.

Malgré les problèmes rencontrés, les essais montrent la diminution d'adsorption du xénon par comparaison avec l'essai réalisé dans les mêmes conditions sans vapeur d'eau. La quantité adsorbée par HKUST-1 est de $1,29 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ et $29,5\%_{\text{HR}}$, contre $2,08 \mu\text{mol.g}^{-1}$ sans vapeur d'eau (cf. Tableau 19). De même, les temps de percée sont de 1,7 min sans vapeur d'eau et 0,3 min avec $29,5\%_{\text{HR}}$ à $50 \text{ }^\circ\text{C}$. L'essai avec $84,5\%_{\text{HR}}$ ne permet pas de conclure en raison de l'instabilité du GV, visible sur sa courbe de percée (Figure 43), causant une surestimation de la quantité adsorbée, également éloignée de celle désorbée ($CS_{\text{ads/des}} = 2,09/0,87 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Par ailleurs, l'adsorption du Xe a été déterminée comme étant nulle à une température de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ en section 5.1.

De plus, des photos ont été réalisées au cours de l'essai avant, pendant et après l'injection de xénon sous humidité. Comme décrit en section 1.1, le HKUST-1, initialement déshydraté (bleu foncé/violet) est hydrophile en raison de ses sites métalliques insaturés de cuivre, où l'eau vient se chimisorber, conduisant à la couleur bleu clair du MOF. Ainsi, les Figure 43a et Figure 43b montrent que le HKUST-1 est parfaitement sec (bleu foncé) avant l'injection du mélange Xe/H₂O_(g), puis devient bleu clair à 10 et 20 min pendant la phase d'adsorption. Or, pendant la phase de désorption, notamment lorsque le xénon n'est plus détecté à la GC-MS (désorption complète), HKUST-1 est toujours bleu clair indiquant la présence d'eau au sein de la structure.

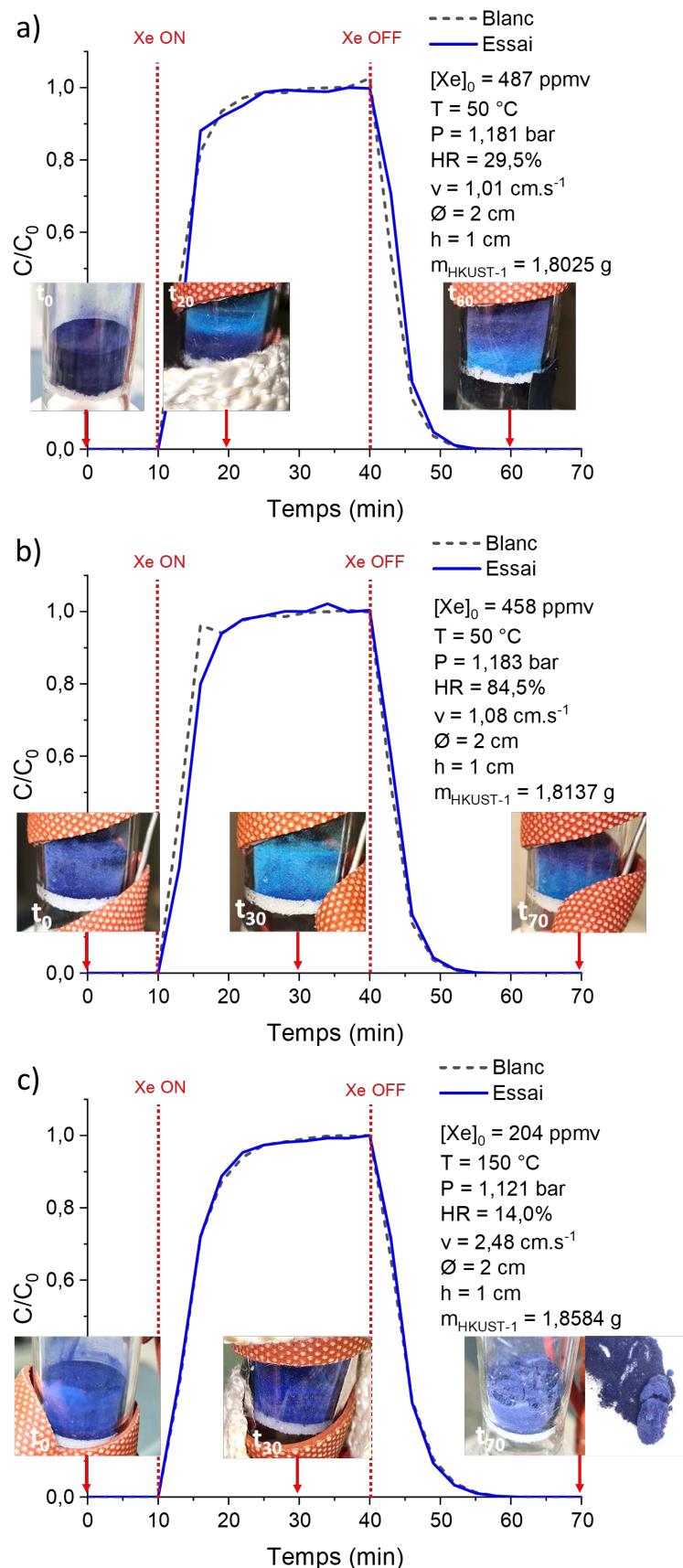


Figure 43 : Courbes de percées du Xe dans HKUST-1 à différents taux d'humidité relative. a) Humidité relative de 29,5% (1,9%_w) à 50 °C. b) Humidité relative de 84,5% (5,7%_w) à 50 °C et c) Humidité relative de 14,0% (47,8%_w) à 150 °C.

Ainsi, les molécules d'eau entrent en compétition avec le xénon sur les sites d'adsorption. En revanche, à 150 °C et 14%_{HR}, le MOF est resté bleu foncé (donc sec) et des « agglomérats » de MOF se sont formés (tel qu'observé sur la Figure 43c). Ce phénomène est attribué à un renforcement de cohésion par liaison hydrogène entre les cristaux du MOF, certainement favorisée par une hydrolyse partielle de la surface des cristallites de HKUST-1. En effet, ce dernier est connu pour sa faible résistance à l'eau et de ce fait, sa perte de cristallinité [81]. C'est ce qui est observé lors des caractérisations effectuées après l'exposition du MOF à de la vapeur d'eau. La Figure 44 montre un élargissement des pics sur les diagrammes DRX du HKUST-1, après exposition à la vapeur d'eau, quelle que soit le niveau d'humidité relative du flux injecté.

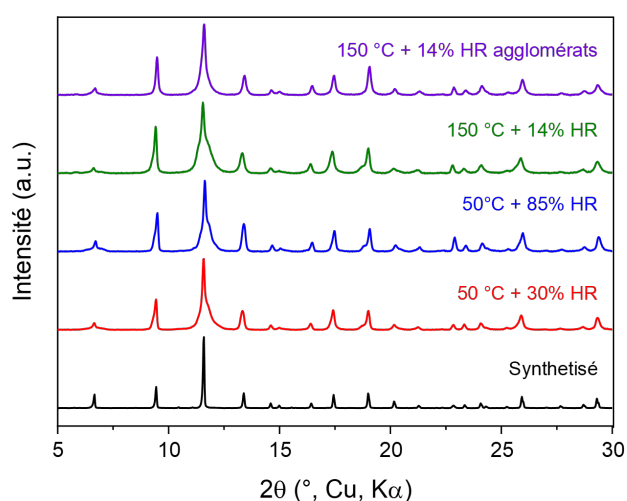


Figure 44 : Diagramme DRX du HKUST-1 après exposition à de la vapeur d'eau (%_w) lors des essais SAFARI.

Cette perte de cristallinité est confirmée par une perte de surface spécifique BET déterminée par l'isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77K (Figure 45). En effet, la surface spécifique du MOF, après synthèse, est de 1374 m².g⁻¹. La surface spécifique, après contact avec de la vapeur d'eau reste malgré tout supérieur à 1000 m².g⁻¹, avec 1045 m².g⁻¹ après une exposition à 29,5%_{HR} (1,9%_w), de 1181 m².g⁻¹ après 84,5%_{HR} (5,7%_w) et de 1193 m².g⁻¹ après 14,0%_{HR} (47,8%_w). Ces résultats sont en accord avec les observations rapportées par Giovine *et al.* [81] où la dégradation partielle de la structure de HKUST-1 est montrée en présence d'eau, mais qui est atténuée pour une température supérieure à 100 °C. Dans ce cas, l'adsorption de l'eau est inhibée à haute température, limitant ainsi le processus d'hydrolyse.

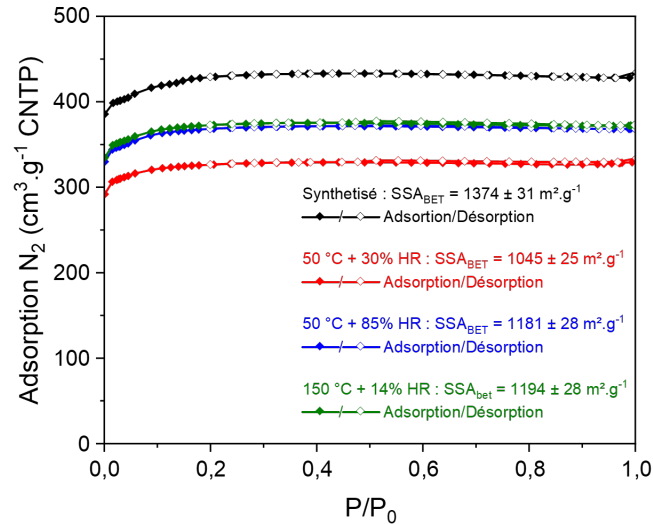


Figure 45 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K du HKUST-1 après exposition à différents taux de vapeur d'eau.

Pour étayer ces hypothèses, des clichés MEB sont réalisés et présentés en Figure 46. Après une exposition à 1,9%_w à 50 °C, la surface du HKUST-1 semble montrer un changement de phase cristalline tel que décrit par Giovine *et al.* [81]. Après une exposition à 5,7%_w, à la même température, aucun changement significatif n'est remarqué. Néanmoins, la surface des cristaux semble plus rugueuse. En revanche, pour l'essai à haute température (150 °C) et 47,8%_w, l'état de surface reste inchangé.

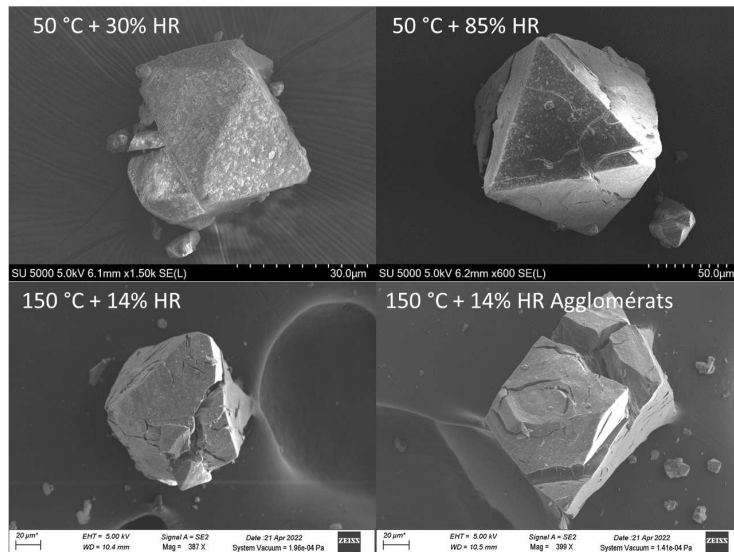


Figure 46 : Clichés MEB des cristaux de HKUST-1 après exposition à 30 et 85% d'humidité relative (HR) à 50 °C et 14% HR à 150 °C lors des essais SAFARI.

5.4. Influence du lit de MOF

Dans cette partie, le dimensionnement du lit de MOF a été étudié. Pour ce faire, le lit de HKUST-1 a été augmenté en termes de hauteur ($h = 1$ ou 2 cm), de diamètre ($\varnothing = 1$ ou 2 cm) ou compacté/pressé (compactage manuel, 12 kg.cm⁻²). Ces essais ont été réalisés pour l'injection de Xe à température ambiante. Les conditions d'expérience, ainsi que les capacités d'adsorption et temps de percée obtenus, sont donnés dans le Tableau 22. Les courbes de percée pour le changement de la hauteur du lit sont

présentées en Figure 47. Les courbes obtenues pour le changement du diamètre de la colonne et pour la mise en forme de HKUST-1, sont présentées en Annexe 8.

Tableau 22 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 pour différentes dimensions du lit de MOF. C_0 : concentration injectée (Xe), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{HKUST-1}$: masse de HKUST-1 activé, h : hauteur du lit, \varnothing : diamètre de la colonne, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{percée}$: temps de percée.

* Non mesuré car arrêt de la mesure avant la fin de la désorption

C_0 Xe (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	$m_{HKUST-1}$ (g)	h (cm)	\varnothing (cm)	CS_{Xe} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		$t_{percée}$ (min)
							Ads.	Dés.	
50	22	1,16	0,91	1,81	1	2	0,50	0,86	2,4
50	22	1,17	0,91	3,59	2	2	0,63	0,61	5,3
500	25	1,02	1,00	0,78	1	1	4,20	3,81	2,6
500	25	1,21	1,04	1,85	1	2	5,15	5,23	2,4
500	25	1,02	1,00	0,50 (poudre)	1	1	3,13	-*	1,1
500	25	1,02	1,00	0,68 (compacté)	1	1	2,44	-*	2,3

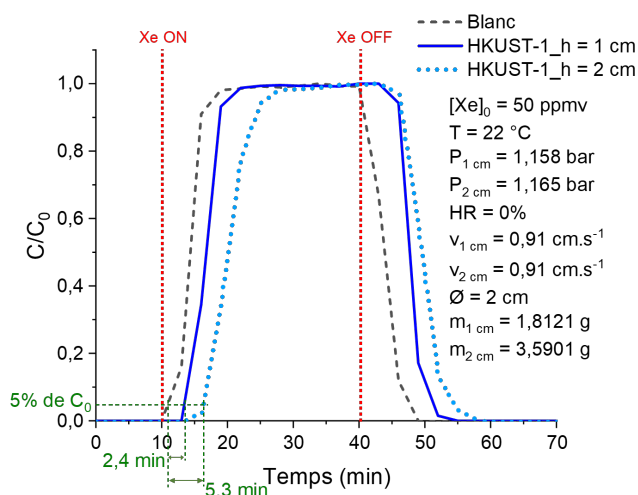


Figure 47 : Courbes de percées du Xe (50 ppmv dans l'air) dans HKUST-1 à 22 °C pour deux hauteurs de lit : 1 cm (ligne) et 2 cm (pointillés). La courbe en tirets est le blanc.

D'après les résultats, lorsque la hauteur du lit est doublée, la capacité d'adsorption est légèrement augmentée, passant de $0,50 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour une hauteur de 1 cm, à $0,63 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour 2 cm. En revanche, le temps de percée est doublé passant de 2,4 min à 5,3 min. Ainsi, à vitesse égale, le temps de séjour du xénon dans le MOF est augmenté avec la hauteur du lit. Lorsque c'est le diamètre de la colonne qui est doublé, le temps de séjour ne change pas et les temps de percée restent égaux. La capacité d'adsorption observe la même tendance que précédemment ($4,20 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour $\varnothing = 1$ cm et $5,15 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour $\varnothing = 2$ cm), en raison d'une plus grande quantité de MOF insérée dans la colonne. De ce fait, le temps de percée est étroitement lié à la hauteur du lit de MOF et non au diamètre, sans impact significatif sur la quantité adsorbée dans les deux cas.

La mise en forme du MOF a également été étudiée, l'objectif étant de déterminer si un matériau mis sous forme de pastille permet une meilleure filtration des gaz rares. Ne disposant pas de presse adaptée

à la taille de la colonne de filtration au sein du laboratoire, HKUST-1 est pressé directement dans la colonne de 1 cm de diamètre, à l'aide d'une tige en verre de 0,75 cm de diamètre. Le tout est placé sur une balance afin de connaître la pression appliquée, égale à 12 kg pendant 5 min, afin d'obtenir une hauteur de 1 cm. Ainsi, la pression appliquée est de 2,69 MPa calculée selon l'Équation 25, pour une masse de 0,6732 g de HKUST-1 contre 0,4888 g sans force appliquée (h = 1 cm également). Ces deux essais, avec et sans pression, sont alors comparés entre eux.

$$P = \frac{F}{S} = \frac{m \cdot g}{\frac{\pi \cdot d^2}{4}} \quad \text{Équation 25}$$

Avec P : la pression (MPa), F : la force (N), S : la surface (mm), m : la masse (kg), g : la gravité (9,81 m.s⁻²) et d : le diamètre (mm).

Les résultats montrent un temps de percée plus long avec cette mise en forme (2,3 min contre 1,1 min sans). Cela s'explique par une pression en amont du lit de 1,326 bar lorsque le matériau est pressé, bien supérieure à celle sans mise en forme (1,034 bar). Cette pression importante en amont démontre de la difficulté du flux à traverser le MOF. En conséquence, le matériau est plus dense et donc le temps de percée, du Xe est plus long. En revanche, la capacité de piégeage n'a pas été augmentée avec le matériau mis en forme. La capacité de piégeage du Xe obtenue est de 2,44 μmol.g⁻¹, contre 3,13 μmol.g⁻¹ lorsque HKUST-1 est inséré sous forme de poudre. Une légère perte de cristallinité suite au pastillage (augmentation de la largeur du pic à mi-hauteur), permet d'expliquer cette différence telle qu'observée sur le diagramme DRX (Figure 48) où un élargissement est visible sur les pics à 2,6°, 9,5°, 11,7° et 13,4°. Ainsi, cela engendre une adsorption plus faible du xénon, malgré une pression plus importante en amont du lit.

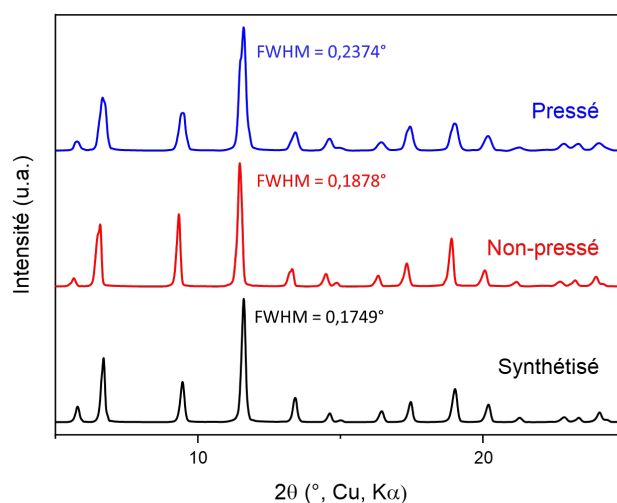


Figure 48 : Diagramme DRX du HKUST-1 synthétisé (bas), non-pressé (milieu) et pressé à 2,69 MPa (haut). FWHM : largeur du pic à mi-hauteur du maximum.

Cette étude de mise en forme peut être comparée à l'étude dynamique de Liu *et al.* [64]. En effet, leur étude porte sur la filtration dynamique du Xe à 1000 ppmv dans l'air à 25 °C, où HKUST-1 est mis sous forme de pastille (pressé à 12 MPa) mais dont la hauteur n'est pas spécifiée dans la publication. La capacité d'adsorption de Xe obtenue par Liu *et al.* est de $8,50 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ($Q_{v_{\text{tot}}} = 20 \text{ Nl.min}^{-1}$) avec un temps de percée de 8 min. Leur essai est comparable à celui réalisé et décrit en section 5.2, où les conditions sont similaires (1000 ppmv Xe dans l'air à 22 °C). La quantité adsorbée obtenue ($CS_{\text{ads}} = 9,73 \mu\text{mol.g}^{-1}$) est relativement proche de celle obtenue par l'équipe de Liu *et al.*, contrairement au temps de percée de 2,5 min (cf. Tableau 20). La différence peut alors venir du pastillage du MOF, puisqu'il a été démontré dans cette partie que le temps de percée est directement corrélée à la hauteur du lit, ainsi qu'à sa mise en forme. En revanche, cette différence de temps de percée peut également être liée aux pressions et vitesses dans le MOF. En effet, leur expérience de percée implique un balayage à l'hélium, avant et après l'injection de 1000 ppmv de Xe dilué dans l'air. Lors du développement du banc, l'influence du gaz de balayage a démontré (cf. section 4.4) que cela cause des changements de pression et donc de vitesse du flux. De plus, la vitesse appliquée dans l'étude de Liu *et al.* n'est pas clairement mentionnée, et l'absence des dimensions du lit ne permet pas de la calculer avec le débit indiqué.

5.5. Influence de la vitesse de passage du flux

Le dernier paramètre étudié est la vitesse de passage du flux dans HKUST-1, afin de déterminer son influence sur l'adsorption du Xe à 500 ppmv dans l'air à température ambiante. Quatre vitesses sont testées entre $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$ et $1,04 \text{ cm.s}^{-1}$, sur un lit de MOF (non compacté) de 1 cm de haut et de 2 cm de diamètre. Les conditions d'expérience, ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 23 et les courbes de percées obtenues sont présentées en Annexe 8.

Tableau 23 : Conditions expérimentales et résultats des essais SAFARI sur HKUST-1 pour différentes vitesses du flux. C_0 : concentration injectée (Xe), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, $m_{\text{HKUST-1}}$: masse de HKUST-1 activé, CS : capacité d'adsorption/désorption et $t_{\text{percée}}$: temps de percée. Hauteur de lit = 1 cm pour un diamètre de 2 cm.

C_0 Xe (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s^{-1})	$m_{\text{HKUST-1}}$ (g)	CS_{Xe} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		$t_{\text{percée}}$ (min)
					Ads.	Dés.	
500	25	1,00	0,15	1,83	3,46	3,21	7,3
500	25	1,03	0,25	1,93	3,81	3,29	4,7
500	22	1,17	0,91	1,78	8,22	7,28	3,7
500	25	1,21	1,04	1,85	5,15	5,23	2,4

Lorsque la vitesse du flux augmente, le temps de séjour au sein du matériau diminue et se traduit par un temps de percée du xénon plus court, conformément à ce qui a été évoqué en section 5.4 (influence de la hauteur du lit). Ainsi, lorsque la vitesse est de $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$, le xénon perce au bout de 7,3 min contre 2,4 min à vitesse plus élevée ($1,04 \text{ cm.s}^{-1}$). Le temps de percée obtenu à $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$ est proche de celui

obtenu par l'équipe de Liu *et al.* [64] (8 min), malgré la différence de mise en forme (ici sous forme de poudre non compactée).

Étonnamment, la tendance des résultats montrent une augmentation de la quantité de xénon adsorbée lorsque la vitesse du flux augmente dans HKUST-1. Pour une faible vitesse ($0,15 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), le solide adsorbe $3,46 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ et jusqu'à $5,15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ pour une vitesse plus élevée de $1,04 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette tendance est attribuée à la pression (amont et aval du lit, mesurée sur SAFARI) plus élevée lorsque la vitesse augmente. Cela permet aux atomes de xénon de mieux se diffuser dans les pores de HKUST-1. Ainsi, la diffusion d'un gaz est, par nature, dépendante de la vitesse comme observé ici pour le xénon. Par ailleurs, pour une vitesse intermédiaire de $0,91 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, la capacité d'adsorption du xénon s'élève à $8,22 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Mais cette différence s'explique par une température d'essai plus faible ($22 \text{ }^\circ\text{C}$) par rapport aux autres essais à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ce phénomène est démontré par l'équipe de Parkes *et al.* [77] qui a simulé la dynamique moléculaire de la flexibilité de la charpente sur la diffusion des gaz rares dans des MOF. Leur objectif a été d'observer la tendance de diffusion des gaz rares (Ar, Xe et Kr) dans HKUST-1 et ZIF-8, afin d'améliorer la modélisation de ce phénomène. Ainsi, la diffusion des atomes de gaz se produit principalement par des sauts entre les cages du matériau, notamment pour HKUST-1 en raison de ses cavités et fenêtres d'accès plus importantes par rapport au ZIF-8 (ouverture de pore de 4 \AA et diamètre de la cage de 12 \AA). Leur conclusion est que la diffusion de Xe et Kr dans HKUST-1 dépend de deux facteurs : l'effet stérique de la charpente, qui diminue la diffusion lorsque le taux en gaz rare augmente, et l'effet des petites cavités qui, à l'inverse, augmente la diffusion. Les coefficients de diffusion pour HKUST-1, déterminés à partir des positions des atomes dans la charpente d'après la structure cristalline publiée [164], sont donnés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Coefficients de diffusion (D) déterminée pour Ar, Kr et Xe dans HKUST-1 rigide en fonction du nombre d'atome par unité de cellule de la référence [77].

Nombre d'atome par unité de maille	D Rigide ($10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
16 Ar	122
80 Ar	156
16 Kr	70
80 Kr	68
16 Xe	67
80 Xe	26

La vitesse du flux est alors un paramètre primordial à déterminer pour chaque matériau étudié afin de considérer la diffusion du gaz rare en son sein. Par ailleurs, ce phénomène de diffusion est déjà considéré en chromatographie gazeuse afin de déterminer la vitesse optimale d'élution, et pour obtenir la meilleure efficacité de séparation en fonction de la colonne utilisée [169].

6. CONCLUSIONS

Ce chapitre de thèse est dédié au développement et l'optimisation d'un banc de filtration dynamique, nommé SAFARI, et à l'étude du piégeage des gaz rares par des MOF. Ce banc, initialement conçu pour la filtration du RuO₄ ou CH₃I, I₂ par des matériaux, a été adapté pour la filtration des gaz rares (Xe et Kr) avec notamment l'analyse en ligne par GC-MS. Cet appareil d'analyse a été approvisionné au début de ce projet de thèse (novembre 2020) et a nécessité un développement de méthode important pour analyser les gaz rares *in situ*, inexistant au laboratoire. Pour mener à bien ce développement, le matériau HKUST-1 a été choisi en raison de ses performances démontrées dans la littérature et déterminées ici en conditions statiques à différentes températures, ainsi que pour sa synthèse à grande échelle relativement simple. Cela a permis d'obtenir un banc SAFARI opérationnel pour la filtration dynamique des gaz rares par des MOF. Ainsi, ce chapitre vise à montrer une méthodologie claire et précise afin d'obtenir des courbes de percée. La détermination du temps de percée et de la capacité d'adsorption des gaz rares est alors possible par un échantillonnage et une analyse par GC-MS en ligne.

Dans un premier temps, l'étude en conditions statiques a démontré une capacité d'adsorption du xénon environ quatre fois supérieure au krypton, quelle que soit la température. Cela est confirmé par les enthalpies d'adsorption, calculées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures, égales à 28,32 kJ.mol⁻¹ pour Xe et 19,03 kJ.mol⁻¹ pour Kr. De plus, en raison de la volatilité du gaz dépendant de la température, la quantité adsorbée est favorisée à basse température. Ainsi, HKUST-1 adsorbe 3,62 mmol.g⁻¹ de Xe et 0,86 mmol.g⁻¹ de Kr à 1 bar et 21 °C, avec une sélectivité de Henry Xe/Kr déterminée à 10,06.

Dans un second temps, une étude en conditions dynamiques sur SAFARI a mis en évidence les différents paramètres à considérer lors du développement de ce type de banc. Ainsi, les influences de la température, de la concentration en gaz rares, de la présence de vapeur d'eau, des dimensions (hauteur, diamètre) du lit, de la mise en forme du MOF et de la vitesse du flux, sur le temps de percée et la capacité d'adsorption des gaz rares, ont été étudiées.

Le temps de percée du gaz rare dépend de la hauteur du lit, de sa mise en forme et de la vitesse du flux. En effet, lorsque la hauteur du lit est augmentée, le temps de séjour l'est également. Il en est de même lorsque la vitesse du flux est réduite, permettant un temps de percée plus long. La mise en forme, avec une poudre pressée à 2,69 MPa, réduit la cristallinité du MOF et donc la quantité adsorbée, mais augmente sa densité et donc le temps de percée du gaz. En effet, le flux a davantage de difficulté à traverser le lit, où une pression importante en amont est observée. Les pressions sont des paramètres importants à indiquer pour des comparaisons, notamment lorsque le gaz de balayage est différent de la matrice des gaz rares, comme cela a été observé lors du développement du banc. C'est le cas dans la

littérature où l'hélium est utilisé avant et après l'injection des gaz rares dilués dans l'air. Cela engendre des changements de pression et donc de vitesse du flux en raison de la masse volumique du gaz.

La capacité d'adsorption du gaz rare (Xe, Kr) dépend, quant à elle, de la concentration initiale injectée sur le MOF, ainsi que de la vitesse du flux. En raison de la surface spécifique élevée de HKUST-1 ($1374 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), le solide possède une capacité de stockage de gaz importante (de l'ordre du $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) démontrée en conditions statiques pour l'injection de Xe ou Kr pur. Ainsi, l'injection des gaz rares dilués (ppmv) ne permet pas d'atteindre la saturation du matériau (également non obtenue en statique à 1,2 bar), avec des capacités d'adsorption obtenues de l'ordre du $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$. En revanche, une vitesse du flux élevée permet une meilleure diffusion du gaz au sein des cavités poreuses de HKUST-1, et ainsi une adsorption des gaz rares favorisée. La détermination de la vitesse optimale pour chaque matériau étudié est primordiale afin d'optimiser la quantité de gaz rare piégé (compromis entre diffusion et temps de séjour pour une hauteur de lit fixée). Par ailleurs, augmenter la hauteur ou le diamètre du lit permet d'observer une légère augmentation de la quantité piégée en raison d'une présence plus importante de matériau.

Enfin, la température et la présence de vapeur d'eau ont un impact négatif sur le temps de percée et la capacité d'adsorption des gaz rares. En effet, la température augmente la volatilité du gaz et ainsi, réduit le piégeage comme cela a été démontré en conditions statiques. Quant aux molécules d'eau, en raison d'une compétition sur les sites d'adsorption du HKUST-1 et de la nature hydrophile du solide, celles-ci limitent l'adsorption des gaz rares. De plus, un phénomène d'hydrolyse de la charpente engendre une altération de la structure et une perte de surface spécifique du MOF.

Pour conclure, les paramètres étudiés ici sont des éléments importants à considérer lors du développement de ce type de banc et pour la comparaison des performances des matériaux. Le temps de percée est étroitement lié aux dimensions du lit, tandis que la capacité d'adsorption dépend de la nature du MOF et des conditions d'essai. Un compromis est alors à réaliser afin d'obtenir un piégeage et un temps de percée optimisés.

Chapitre 3

—

*Étude de l'Effet du Dopage à l'Argent du
MIL-100(Al) sur la Capture de Xe et Kr*

1. LE MIL-100(Al)

La littérature présente peu d'études sur l'influence du dopage de MOF par des nanoparticules métalliques sur l'adsorption des gaz rares. Cependant, l'intérêt du dopage à l'argent a été démontré dans quelques études, comme évoqué dans le chapitre bibliographique, car ce métal est prometteur pour le piégeage d'espèces peu réactives tels que Xe et Kr. En effet, parmi différents métaux (Cu, Pd...), l'argent conserve une stabilité sous forme réduite Ag^0 et la littérature indique des performances d'adsorption des gaz rares accrues avec ce métal, mais sous forme Ag^+ [140] [142]. Ce chapitre étudie alors la faisabilité de dopage à l'argent du MOF de type MIL-100(Al) et l'influence sur l'adsorption du xénon et du krypton en conditions statiques et dynamiques. Parmi le grand nombre de MOF existants, le MIL-100(Al) présente de nombreux avantages, tels qu'une synthèse en solution aqueuse, une structure mésoporeuse très peu dense, ainsi qu'une excellente résistance à l'irradiation. Cette partie présente ce composé de type MOF particulier, son protocole de synthèse ainsi que la méthode d'imprégnation à l'argent dans les pores.

1.1. Présentation du MIL-100(Al)

Le solide MIL-100(Al) (MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier) a été synthétisé pour la première fois à l'Institut Lavoisier de Versailles (France) en 2009 [170]. Ce trimésate d'aluminium mésoporeux de formule $Al_3O(H_2O)_2OH(btc)_2$ (Tableau 25), cristallise sous la forme d'octaèdre d'une taille approximative de 1 μm (Figure 49). Ce matériau possède une densité très faible ($0,80 \text{ g.cm}^{-3}$), ainsi qu'une surface spécifique très élevée (surface BET jusqu'à $2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), permettant des capacités de stockage de gaz très importantes.

Tableau 25 : Caractéristiques principales du MIL-100(Al) [171].

Nom	MIL-100(Al)
Formule brute	$C_{18}H_{11}Al_3O_{16}$
Masse molaire	$564,21 \text{ g.mol}^{-1}$
Densité calculée (forme sèche)	$0,80 \text{ g.cm}^{-3}$
Surface spécifique (BET)	$> 2500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$
Stabilité thermique	$300 \text{ }^\circ\text{C}$
Diamètres des cavités poreuses	$25 \text{ \AA}/29 \text{ \AA}$
Diamètres des ouvertures	$5,4 \text{ \AA}/8,8 \text{ \AA}$
Volume des pores moyens	$0,82 \text{ cm}^3/1,28 \text{ cm}^3$

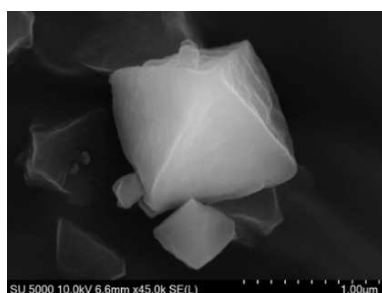


Figure 49 : Cliché MEB (Microscopie Electronique à Balayage) d'un cristal de MIL-100(Al).

Le MIL-100(Al) se compose de l'assemblage de clusters trimériques d'aluminium Al^{3+} de coordination octaédrique (Figure 50) et sa structure tridimensionnelle est constituée de deux types de cavités : une grande de diamètre 29 Å, et une petite de 25 Å, suffisamment larges pour contenir des nanoparticules métalliques comme le palladium [160] par exemple. D'autre part, ces cavités sont dotées de deux types d'ouverture de pore (fenêtre d'accès) : l'une hexagonale d'un diamètre de 8,8 Å et l'autre pentagonale de 5,4 Å, permettant le passage des atomes de Xe (4,1 Å) et Kr (3,7 Å).

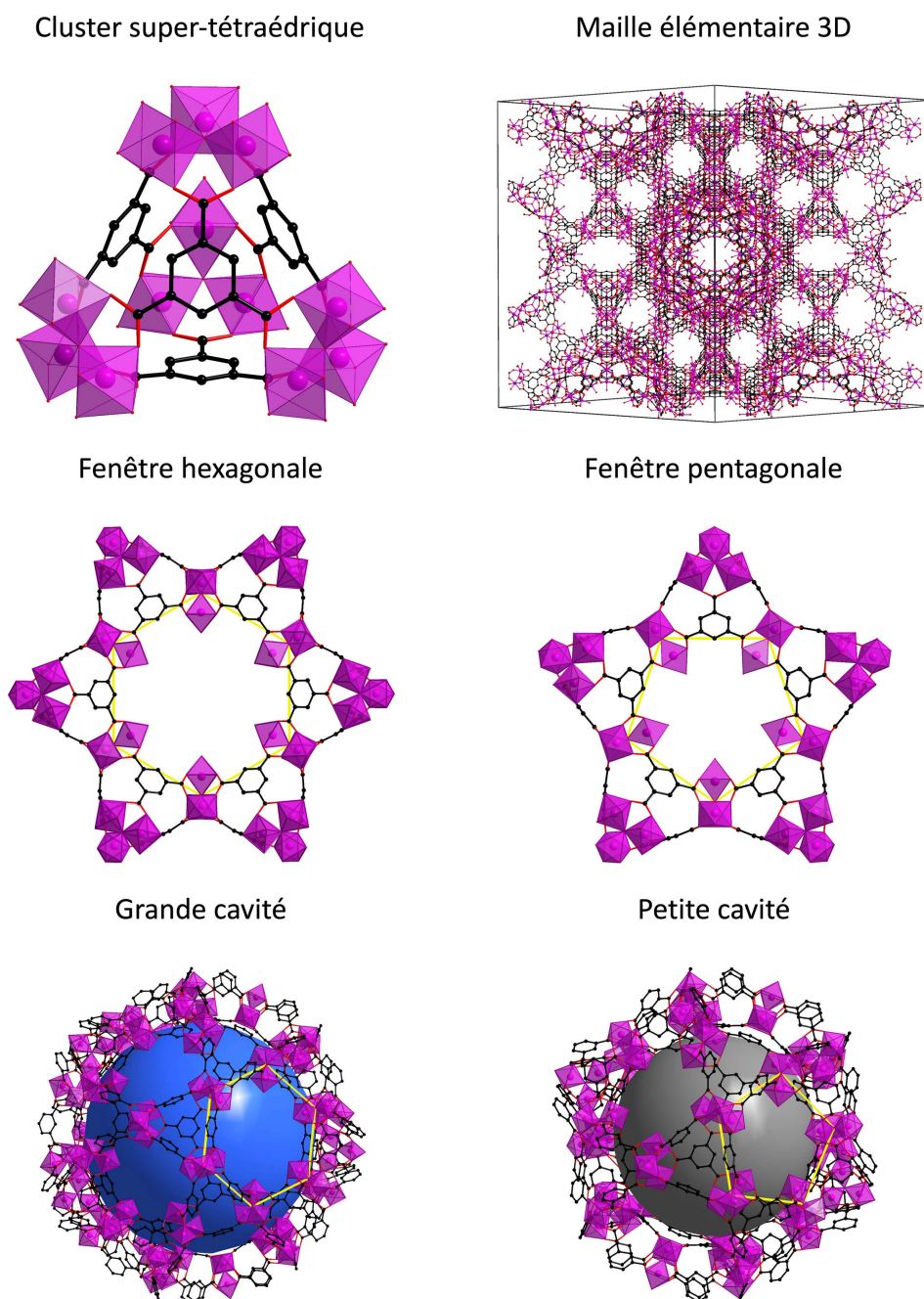


Figure 50 : Illustration de la structure 3D du MIL-100(Al) constituée de clusters super-tétraédrique formant deux types de cavités : une grande et une petite avec deux ouvertures de pores (fenêtres) : hexagonale (\varnothing 8,8 Å) et pentagonale (\varnothing 5,4 Å). Les volumes dans les cavités sont représentés par des sphères : bleue = \varnothing 29 Å et grise = \varnothing 25 Å. Carbone : noir, aluminium : violet et oxygène : rouge. L'hydrogène n'est pas représenté pour plus de clarté.

1.2. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse du MIL-100(Al) utilisé au cours de ce travail de thèse est résumé dans le Tableau 26. Pour commencer, 7,48 g (19,9 mmol) de nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba Reagents, pureté $\geq 98\%$) sont pesés, ainsi que 3,40 g (13,5 mmol) de triméthyl-1,3,5-benzène-tricarboxylique (Me_3btc , Merck, pureté $\geq 98\%$) dans un réacteur hydrothermal en Téflon⁴⁸ de 500 ml. Ensuite, 91 ml d'eau distillée sont ajoutés ainsi que 25 ml d'acide nitrique à 1 mol.l⁻¹. Le corps en Téflon est placé dans un autoclave en acier et chauffé dans une étuve programmable avec une rampe de température de 1h jusqu'à 170 °C, puis un palier de 3h à cette température. À la fin du programme, l'autoclave est immédiatement sorti, puis refroidi à l'air libre. Pour terminer, la poudre cristalline jaunâtre est récupérée par centrifugation et lavée 3 fois avec de l'eau distillée ($\approx 3 \times 100$ ml) puis séchée à l'étuve sous vide à 60 °C. Les quantités de matières, ainsi que la rampe de température sont à respecter scrupuleusement afin d'éviter la cristallisation d'autres phases telles que les MIL-96(Al) [172] ou MIL-110(Al) [173].

Le matériau est ensuite activé avec 100 ml de DMF⁴⁹ dans un corps en Téflon de 500 ml. Ce dernier est placé dans un autoclave et chauffé dans une étuve programmable pendant 1h de rampe jusqu'à 150 °C, puis un palier de 5h. Une fois le programme terminé et l'autoclave refroidi, les cristaux sont récupérés par centrifugation et lavés 1 fois avec 100 ml de DMF puis 3 fois avec 100 ml d'éthanol. Les cristaux sont enfin séchés dans une étuve sous vide à 60 °C. L'étape suivante d'activation consiste en un lavage à reflux dans un ballon de 500 ml (avec 150 ml d'eau à 100 °C pendant 5h). Pour terminer, le MIL-100(Al) est chauffé à 200 °C pendant 5h sous vide primaire. À la fin des différentes étapes de synthèse et d'activation, 1,3 g de MIL-100(Al) activé est obtenu sous forme de poudre blanche/beige. Le protocole décrit est répété autant de fois que nécessaire afin d'obtenir une quantité suffisante de MIL-100(Al). Chaque synthèse est analysée par DRX sur poudre (cf. partie 2), afin de confirmer la pureté de la phase avant le mélange avec d'autres lots de MIL-100 récemment produits.

⁴⁸ Marque déposée pour le PTFE (polytétrafluoroéthylène)

⁴⁹ N,N-Diméthylformamide

Tableau 26 : Résumé du protocole de synthèse du MIL-100(Al). Me₃btc : triméthyl-1,3,5-benzènetricarboxylate, TA : Température Ambiante.

	Formule	Code	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Quantités
Précurseur	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	375,13	7,48 g (19,9 mmol)
Ligand	C ₁₂ H ₁₂ O ₆	Me ₃ btc	252,22	3,40 g (13,4 mmol)
Solvant	H ₂ O	-	18,02	91 ml
Modulateur	HNO ₃ [1M]	-	63,01	25 ml
Réacteur	Bombe en Téflon de 500 ml			
Rampe de température				
Lavage	Centrifugation 3×H ₂ O puis sécher à 60 °C sous vide			
Activation	3) MOF + 100 ml de DMF dans une bombe de 500 ml à 150 °C/5h 4) Centrifuger 1×DMF + 3×EtOH puis sécher à 60 °C sous vide 5) MOF + 150 ml d'eau dans un ballon en verre de 500 ml à 100 °C/5h 6) Centrifuger puis sécher à 60 °C sous vide 7) Activer à 200 °C/5h sous vide			

L'estimation du coût de la synthèse du MIL-100(Al) en laboratoire est donnée dans le Tableau 27. Ce coût est d'environ 7657 €/kg de MIL-100(Al), d'après le protocole de synthèse utilisé au cours de ce travail de thèse (cf. Tableau 26). Cette estimation est à titre indicatif puisque tous les frais réels tels que l'électricité, l'eau ou la main d'œuvre ne sont pas considérés. De plus, les prix des matières premières, utilisées pour le calcul, sont pour de petits lots donnés sur le site internet de Merck. L'achat en grande quantité, à des prix négociés, permettra de réduire le prix au kilogramme. Pour une industrialisation, une étude plus approfondie devra être réalisée afin de prendre en compte le rendement et la mise en place d'un recyclage des matières premières pour réduire au maximum les coûts de production.

Tableau 27 : Estimation du coût de la synthèse de 1 kg de MIL-100(Al) selon le protocole utilisé à l'UCCS et les prix des matières premières selon le fournisseur choisi. Prix consultés en août 2022.

Matière première	Prix	Fournisseur (référence)	Masse pour 1 kg selon protocole UCCS	Coût pour 1 kg
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	82,90 €/kg	Carlo Erba Reagents (15269686)	5754 g	477 €
Me ₃ BTC	2720,00 €/kg	Carlo Erba Reagents (10001750)	2615 g	7112 €
H ₂ O	-	-	70 l	-
HNO ₃ [1M]	79,80 €/l	Sigma-Aldrich (1017991000)	1200 g	68 €
			Total	7657 €

1.3. Protocole de dopage à l'argent

Le protocole de dopage à l'argent du MIL-100(Al) est inspiré de l'imprégnation à l'argent dans le MOF-303 (3,5-pyrazoledicarboxylique d'aluminium) [140]. En boîte à gant (Jacomex GP Campus, Argon), 0,35 g (0,61 mmol) de MIL-100(Al) activé, est pesé avec 0,10 g (0,60 mmol) de nitrate d'argent AgNO₃ (Sigma-Aldrich, pureté ≥ 99%) dans un flacon en verre de 20 ml. Cela correspond à un rapport molaire Ag/MIL-100(Al) de 1/1. À cela est ajouté 6 ml d'acétonitrile (ACN) anhydre, puis le flacon est placé dans l'étuve à 70 °C pendant 48h. Le matériau imprégné d'argent est récupéré par centrifugation et lavé 3 fois avec 10 ml d'ACN frais. Le matériau nommé Ag/MIL-100(Al) est enfin activé dans une étuve sous vide à 25 °C pendant 2h puis 200 °C pendant 12h. Lors de l'étude de l'influence du dopage à l'argent du MIL-100(Al), différents rapports molaires Ag/MIL-100(Al) ont été réalisés, afin d'observer l'influence de la quantité d'argent sur l'adsorption des gaz rares (1/1, 25/1 et 100/1). Le Tableau 28 résume les quantités de matière utilisées pour ces différents dopages.

Tableau 28 : Résumé du protocole de dopage à l'argent du MIL-100(Al) pour différents rapports molaires Ag/MIL-100(Al).

	Formule	Masse molaire (g/mol)	Quantités		
			1/1	25/1	100/1
MOF	MIL-100(Al)	564,21	0,35 g (0,60 mmol)		
Dopant	AgNO ₃	169,87	0,10 g (0,60 mmol)	2,50 g (15,00 mmol)	10,00 g (60,00 mmol)
Solvant	ACN anhydre	41,05	6 ml		
Réacteur	Flacon en verre de 20 ml				
Rampe de température	70 °C/48h				
Lavage	Centrifuger 3×10 ml d'ACN				
Activation	Activer à 25 °C/2h puis 200 °C/12h				

Dans le protocole de dopage de la référence [140], la température d'activation du matériau utilisé est de 120 °C. Toutefois, une température d'activation de 200 °C pour le MIL-100(Al) a été définie et appliquée pour les échantillons dopés à l'argent. Cela a permis une meilleure activation des échantillons et de ce fait, une adsorption plus élevée des gaz rares (cf. isothermes d'adsorption en Annexe 9). D'autre part, en fonction des différents dopages à l'argent, le matériau MIL-100(Al) se brunit, traduisant la présence d'argent. Ce brunissement s'avère plus important à une température d'activation de 200 °C par rapport à 120 °C (Figure 51), laissant supposer un changement de l'état d'oxydation de l'argent, caractérisé plus loin dans ce chapitre (cf. section 2.4).

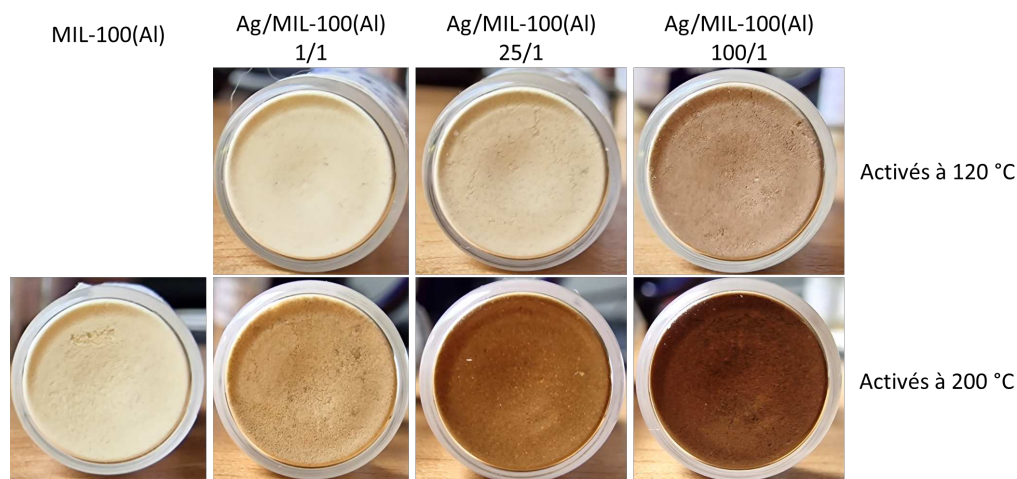


Figure 51 : Photos des matériaux MIL-100(Al) dopés à l'argent selon les différents rapports molaires Ag/MOF : 1/1, 25/1 et 100/1. En gauche, activation des échantillons à 120 °C. En droite, activation des échantillons à 200 °C.

2. CARACTÉRISATIONS DES COMPOSÉS MIL-100(Al) VIERGE ET DOPÉS À L'ARGENT

Afin de confirmer l'insertion de l'argent au sein du MIL-100(Al), les solides synthétisés sont analysés selon différentes techniques pour définir les caractéristiques suivantes :

- La structure du matériau (cf. section 2.1) ;
- L'état de surface du matériau et l'homogénéité de l'argent au sein des pores (cf. section 2.2) ;
- Le rapport Ag/Al ainsi que la densité des matériaux dopés (cf. section 2.2) ;
- La surface spécifique des matériaux dopés (cf. section 0) ;
- L'état d'oxydation de l'argent (cf. section 2.4).

Sauf indication contraire, les matériaux caractérisés dans la suite de ce document, sont les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent puis activés à 200 °C.

2.1. Informations structurales

L'analyse par DRX sur poudre révèle la bonne phase cristalline des différentes synthèses mélangées du MIL-100(Al), par comparaison avec son diagramme simulé (Figure 52). Les diagrammes DRX des MIL-100(Al) dopés à l'argent selon différents rapports molaires Ag/MIL-100(A) (1/1, 25/1 et 100/1), montrent la signature d'une structure du MIL-100(Al) conservée. Aucune trace d'argent n'apparaît sur ces diagrammes. En effet, les pics des différentes références à base d'argent (métallique ou oxide) ne ressortent pas à 38° et 44° (Figure 52), et aucun élargissement de pics n'est visible. Cela s'explique à la fois par la faible quantité d'argent insérée lors du dopage et par sa précipitation sous forme de nanoparticules ne dépassant probablement pas la taille des cavités du MIL-100 (2,5 nm).

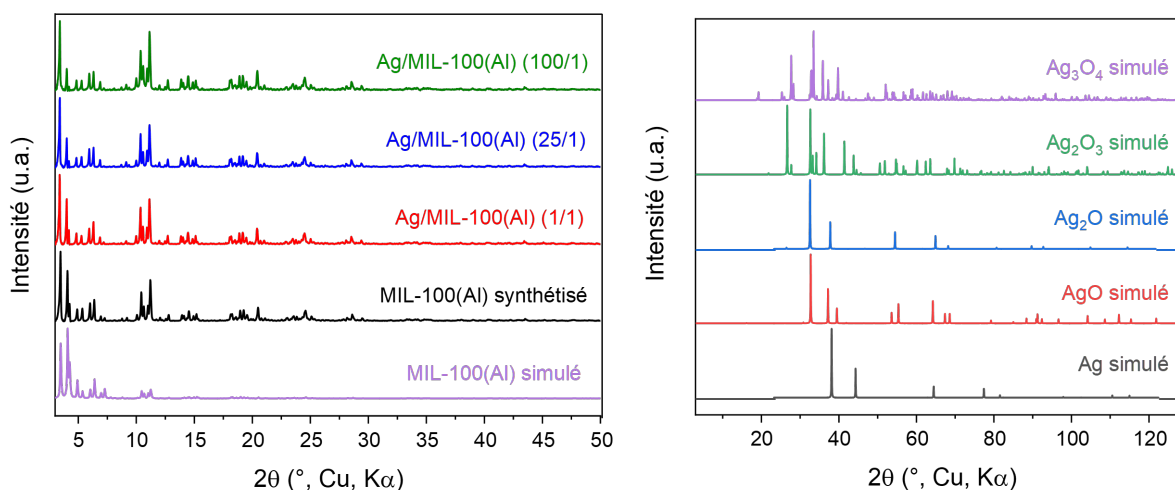


Figure 52 : Diagrammes DRX des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) ainsi que de l'argent et de ses différents oxydes (AgO , Ag_2O_4 , Ag_2O_3 et Ag_2O). u.a. : unité arbitraire.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est réalisée afin de confirmer la présence d'argent dans les MIL-100(Al) dopés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la stabilité thermique de la structure mais également de préciser la présence d'argent dans l'échantillon. Pour cela, l'appareil mesure la perte en masse de l'échantillon sur une plage de température de 25 à 800 °C sous air et 5 °C/min. Sur la Figure 53 sont présentés les analyses ATG des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent.

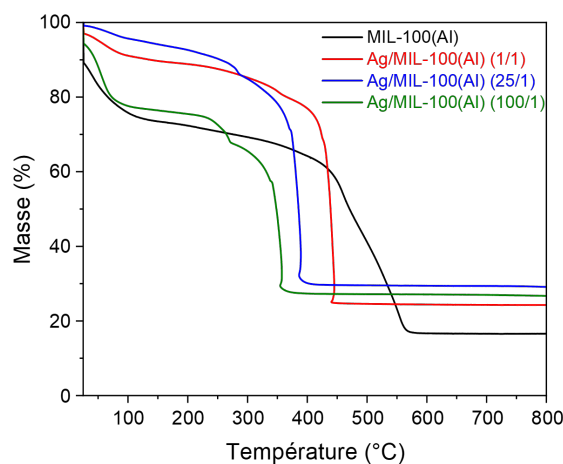


Figure 53 : Analyses thermogravimétrique des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent sur une plage de température de 25 à 800 °C sous air et 5 °C/min.

Les pertes en masse en dessous de 100 °C sont attribuées à l'évaporation d'eau et/ou de solvant encore présents au sein des pores. Jusqu'à 350 °C, le MIL-100(Al) vierge d'argent conserve sa structure, avant la destruction du ligand organique entre 400 et 600 °C. Quant aux MIL-100(Al) dopés à l'argent, une autre perte en masse de 2 à 7% selon le dopage, est observée entre 250 et 350 °C qui pourrait être associée à une désolvatation des atomes d'argent ou à leur dénitratisation. De plus, les échantillons dopés montrent une résistance thermique diminuée lorsque la quantité d'argent augmente. Ce phénomène peut s'expliquer par une décomposition thermique du ligand, catalysée par la présence d'argent (catalyse d'oxydation) [161].

L'analyse des résidus de l'ATG par DRX sur poudre montre effectivement de l'argent métallique (carte PDF n°04-001-2617) (Figure 54). L'ATG permet ainsi d'affirmer la présence d'argent, mais ne confirme par son homogénéité au sein des pores du MOF. De plus, une analyse par thermodiffraction à haute température (20 à 800 °C) de l'échantillon Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 (Figure 54), confirme la résistance thermique du solide jusqu'à 320 °C car les diagrammes correspondent toujours à la phase du MIL-100(Al). Au delà de cette température, le diagramme semble correspondre à celui de l'argent (cf. Figure 52).

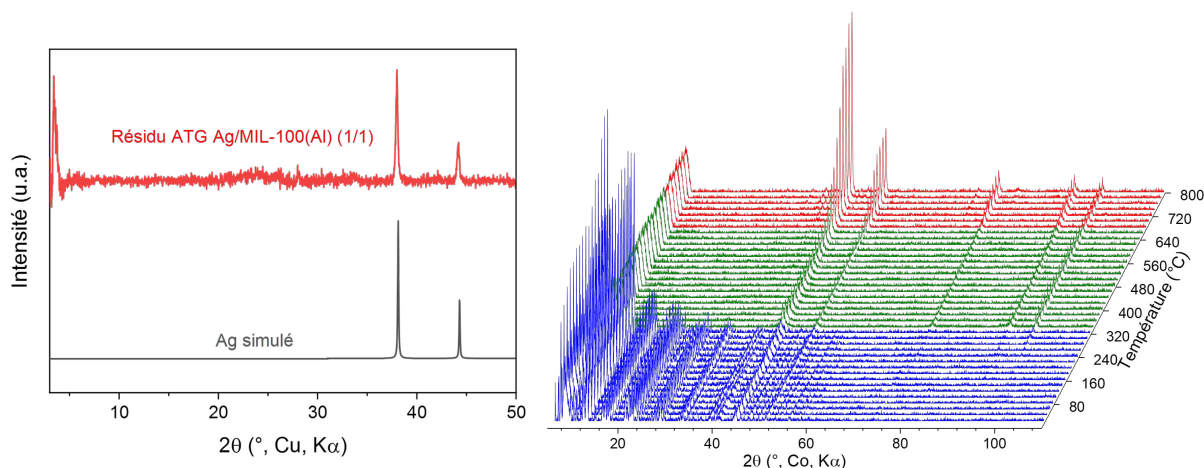


Figure 54 : Analyse par DRX sur poudre des résidus de l'ATG de l'Ag/MIL-100 à 1/1 comparé au diagramme de l'argent simulé (carte PDF n°04-001-2617) ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$) (gauche). Thermodiffraction de l'Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 sur une plage de température de 20 à 800 °C sous air ($\lambda_{Co} = 1,7905 \text{ \AA}$) (droite).

2.2. Homogénéité de l'argent au sein du MIL-100(Al) et calculs des densités

L'imagerie MEB révèle l'état de surface du MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Le mode BSE (de l'anglais *Back-Scattered Electrons*) permet d'analyser les électrons rétrodiffusés. Dans ce mode, les atomes les plus lourds constituant l'échantillon, réémettront davantage d'électrons que les atomes légers. Ainsi, l'argent apparaît plus brillant, tel qu'il est observé sur les clichés MEB de la Figure 55 des différents échantillons de MIL-100(Al) dopés à l'argent.

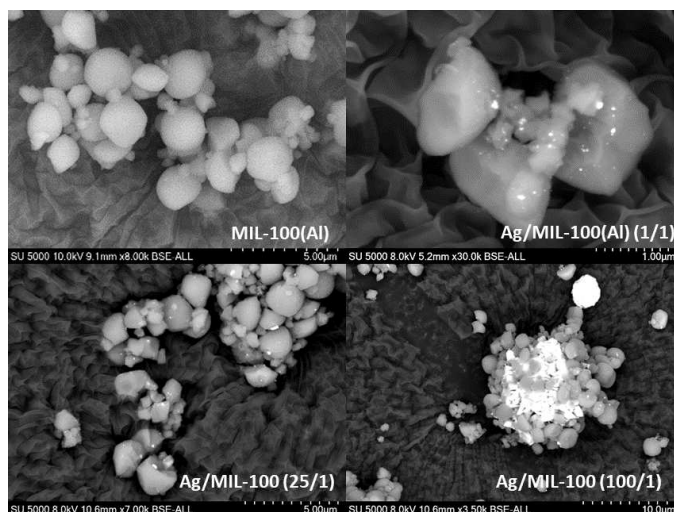


Figure 55 : Clichés MEB des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) en mode BSE.

Les photos permettent de visualiser, quel que soit le dopage réalisé, la présence d'argent à l'extérieur du MOF sous forme de « paillettes » ou d'agrégats blancs. Ces agglomérats sont d'autant plus importants que la quantité d'argent utilisée lors de l'imprégnation est importante. En effet, pour le dopage Ag/MIL-100(Al) à 100/1, les clichés MEB montrent sporadiquement de petits agglomérats d'argent de 5 à 10 μm , autour des cristaux octaédriques de MIL-100(Al).

D'après la littérature, la présence d'argent à l'extérieur du matériau est courante, notamment en cas de fortes concentrations (5 à 100 mmol) lors de l'imprégnation et ce, quel que soit le protocole utilisé [142]. De plus, la présence d'argent visible en surface du solide peut éventuellement venir de l'utilisation du MEB, tel que l'étude de Houk *et al.* [174] le rapporte. Cette équipe a étudié l'influence du faisceau d'électron du TEM⁵⁰, sur trois composés MOF de taille de pore et de géométrie différentes : HKUST-1(Cu), MOF-508(Zn) et MIL-68(In). Cette étude révèle la précipitation d'argent Ag⁰ liquide et son écoulement à l'extérieur des pores sous l'effet du faisceau d'électron, ainsi qu'une distribution uniforme de cluster Ag⁰ avec des tailles proportionnelles aux dimensions des pores du MOF.

La détermination de l'homogénéité de l'argent au sein des pores reste cependant possible par analyse MEB couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie ou sonde EDX (de l'anglais *Energy Dispersive X-ray spectroscopy* ou *EDS*). Cela permet une analyse élémentaire par cartographie sur une zone ciblée, afin d'analyser la dispersion de l'argent et de l'aluminium (cluster métallique du MIL-100) dans le composite. La cartographie de l'Ag/MIL-100(Al) à 25/1 est présentée en Figure 56 et celles des autres échantillons dopés sont en Annexe 10. De parfaites concordances entre l'aluminium et l'argent sont observées sur les cartographies de tous les échantillons de MIL-100(Al) dopés, confirmant l'homogénéité du dopage et la répartition uniforme de l'argent au sein des cristaux.

⁵⁰ TEM : Transmission Electron Microscopy

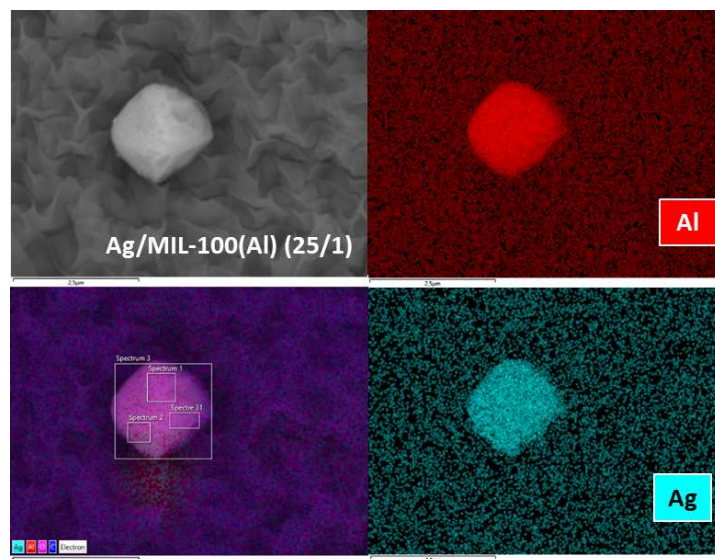


Figure 56 : Cartographies MEB-EDX du MIL-100(Al) dopé à l'argent au rapport molaire 25/1. Bleu foncé : carbone, rose : oxygène, rouge : aluminium et bleu clair : argent. Les rectangles du cliché en bas à gauche correspondent à l'analyse EDX de différentes zones ciblées.

L'analyse par EDX permet également de déterminer le pourcentage atomique (%_{at}) de l'argent et de l'aluminium. Cela permet d'en déduire les densités des matériaux dopés afin d'observer plus tard (cf. partie 3), l'effet du dopage à l'argent sur l'adsorption des gaz rares. Pour cela, plusieurs spectres EDX sont réalisés sur différentes zones d'un cristal, choisi sans argent visible à l'extérieur, et répétés sur plusieurs cristaux de l'échantillon dopé. Ainsi, le rapport Ag/Al est déterminé pour chaque zone et une moyenne est calculée sur les différents cristaux de l'échantillon analysé. En Annexe 11 sont présentés les pourcentages atomiques et rapports Ag/Al obtenus pour chaque MIL-100(Al) dopés à l'argent. Ces rapports Ag/Al sont multipliés par trois, afin d'obtenir le nombre d'atome d'argent pour trois atomes d'aluminium en raison de la formule brute du MIL-100(Al) (cf. Tableau 25). Cela permet ainsi, de déterminer les formules brutes des Ag/MIL-100(Al) (Équation 26) et d'en déduire leur densité (Tableau 29) selon l'Équation 27. En effet, la quantité de matière du MIL-100(Al) ne change pas avec ou sans argent.

$$M_{Ag/MIL-100(Al)} = M_{MIL-100(Al)} + M_{Ag} \times \frac{Ag}{Al} \times 3 \quad \text{Équation 26}$$

$$d_{Ag/MIL-100(Al)} = \frac{d_{MIL-100} \times M_{Ag/MIL-100(Al)}}{M_{MIL-100(Al)}} \quad \text{Équation 27}$$

Avec $M_{Ag/MIL-100(Al)}$: la masse molaire du MIL-100(Al) dopé à l'Ag, $M_{MIL-100(Al)}$: la masse molaire du MIL-100(Al) ($564,21 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), M_{Ag} : la masse molaire de l'argent ($107,87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), Ag/Al : la moyenne des rapports des pourcentages atomiques obtenus par EDX pour le MIL-100(Al) dopé à l'Ag, $d_{Ag/MIL-100(Al)}$: la densité du MIL-100(Al) dopé à l'Ag et $d_{MIL-100(Al)}$: la densité du MIL-100(Al) théorique ($0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

L'analyse par ICP-AES⁵¹ vient compléter les données obtenues par MEB-EDX, notamment pour une quantification prenant en compte tout l'argent inséré dans le MOF et à sa surface. Cela a nécessité la minéralisation des matériaux dans l'acide nitrique à 1 mol.l⁻¹ chauffés à 100 °C à l'étuve pendant 12h. À partir des résultats d'analyse (cf. Annexe 12), les rapports Ag/Al et les masses molaires des MIL-100(Al) dopés sont déterminés afin d'en déduire les densités, comme précédemment (Tableau 29).

Tableau 29 : Calculs des densités des MIL-100(Al) dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) d'après les analyses MEB-EDX et ICP-AES. Densité théorique du MIL-100(Al) vierge d'argent = 0,80 g.cm⁻³. Les pourcentages représentent le gain de densité par rapport à celle du MIL-100(Al) non dopé.

Ag/MIL-100(Al)	Obtenu par EDX		Obtenu par ICP-AES	
	Formule	Densité (g.cm ⁻³)	Formule	Densité (g.cm ⁻³)
1/1	C ₁₈ H ₁₁ Al ₃ O ₁₆ Ag _{0,30}	0,85 (+6%)	C ₁₈ H ₁₁ Al ₃ O ₁₆ Ag _{0,32}	0,85 (+6%)
25/1	C ₁₈ H ₁₁ Al ₃ O ₁₆ Ag _{0,9}	0,94 (+18%)	C ₁₈ H ₁₁ Al ₃ O ₁₆ Ag _{0,65}	0,90 (+13%)
100/1	C ₁₈ H ₁₁ Al ₃ O ₁₆ Ag _{1,23}	0,99 (+24%)	C ₁₈ H ₁₁ Al ₃ O ₁₆ Ag _{1,09}	0,97 (+21%)

Comme attendu, les densités obtenues par MEB-EDX des MIL-100(Al) augmentent avec la quantité d'argent insérée dans le milieu réactionnel. Ainsi, le solide préparé dans une solution de rapport molaire Ag/MIL-100(Al) de 100/1, montrant des agglomérats d'argent importants, se caractérise par une densité plus élevée (0,99 g.cm⁻³). Cette tendance est retrouvée pour les densités calculées par ICP-AES et sont très proches de celles déterminées par EDX, montrant la fiabilité de ces deux techniques. De plus, cela confirme que peu d'argent se retrouve en surface du matériau, puisque l'analyse ICP-AES inclut tout l'argent présent.

En revanche, ces calculs de densité sont basés sur la densité « théorique » du MIL-100(Al) vierge et sec, déterminée par microdiffraction des rayons X sur monocristal de la littérature [171]. En effet, cette densité (0,80 g.cm⁻³) est pour un MIL-100(Al) « parfait », c'est-à-dire sans défauts de structure ou impuretés (solvant par exemple) au sein des cavités poreuses. Afin de confirmer les résultats précédents, les densités des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent sont mesurées par un pycnomètre à gaz (Micromeritics, modèle AccuPyc II 1340). Chaque matériau est, dans un premier temps, activé sous vide à sa température d'activation (200 °C) pendant 2h (les solides ayant déjà été activés et conservés en boîte à gants après synthèse). Puis, l'échantillon à analyser est pesé sur une balance de précision (incertitude ± 10 µg) et placé dans l'enceinte de mesure. Un flux d'hélium est alors injecté à une pression donnée dans une première enceinte de référence. La pression est ensuite détendue dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon et la pression est de nouveau mesurée. L'application de la loi de Mariotte (Équation 28) permet de déterminer le volume de l'échantillon à température ambiante (22 °C) et ainsi de calculer la densité du matériau. Cela permet une mesure précise puisque l'hélium

⁵¹ Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

peut s'insérer dans tous les pores du solide. Une moyenne de cinq mesures par échantillon est réalisée et les densités mesurées sont données dans le Tableau 30.

$$V_e = V_0 - V_1 \left(\frac{P_1}{P_0} - 1 \right) \quad \text{Équation 28}$$

Avec V_e : le volume de l'échantillon (cm^3), V_0 et P_0 : le volume (cm^3) et la pression (bar) dans l'enceinte de mesure, V_1 et P_1 : le volume (cm^3) et la pression (bar) dans l'enceinte de référence.

Tableau 30 : Mesures des densités des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à différents rapports molaires (1/1, 25/1 et 100/1). Les pourcentages représentent le gain de densité par rapport à la densité du MIL-100(Al) non dopé (0/1).

Ag/MIL-100(Al)	Masse (g)	Densité moyenne (g.cm^{-3})	Déviat ion moyenne (g.cm^{-3})	Formule
0/1	0,10964	1,864	7×10^{-3}	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Al}_3\text{O}_{16}$
1/1	0,09698	2,016 (+8%)	5×10^{-3}	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Al}_3\text{O}_{16}\text{Ag}_{0,43}$
25/1	0,11594	2,109 (+13%)	7×10^{-3}	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Al}_3\text{O}_{16}\text{Ag}_{0,69}$
100/1	0,09821	2,265 (22%)	3×10^{-3}	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Al}_3\text{O}_{16}\text{Ag}_{1,13}$

La densité mesurée du MIL-100(Al) non dopé ($1,864 \text{ g.cm}^{-3}$) est nettement supérieure à celle calculée pour le solide « parfait » ($0,80 \text{ g.cm}^{-3}$). Cette très grande différence est attribuée à l'hydratation du MIL-100(Al) sous air, pour lequel la proportion d'eau dans les pores peut atteindre jusqu'à 40% massique [171]. De même, les densités mesurées des matériaux dopés sont légèrement plus élevées que celles déterminées par MEB-EDX ou ICP-AES. En revanche, les pourcentages d'augmentation des densités mesurées des MIL-100(Al) dopés, par rapport au solide vierge d'argent, sont du mêmes ordre de grandeur que ceux obtenus par ICP-AES (cf. Tableau 29). Ainsi, pour ne pas sous-estimer les densités des matériaux, les calculs à partir des analyses MEB-EDX ou ICP-AES, doivent se baser sur la densité réelle du MIL-100(Al) vierge. C'est pourquoi, les densités déterminées par MEB-EDX et ICP-AES sont recalculées à partir de la densité mesurées par pycnométrie du MIL-100(Al) et présentées dans le Tableau 31. Dans la suite de ce chapitre (cf. parties 3 et 4), les densités mesurées du Tableau 31 (colonne de droite) seront utilisées pour convertir les quantités de gaz rares adsorbées (obtenues en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ ou en mol.g^{-1}) en volume du gaz rare par volume du matériau ($\text{cm}^3.\text{cm}^{-3}$).

Tableau 31 : Densités des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent calculées à partir de la densité mesurée du MIL-100(Al) et des rapports Ag/Al déterminés par MEB-EDX et ICP-AES.

Ag/MIL-100(Al)	Densité EDX (g.cm^{-3})	Densité ICP-AES (g.cm^{-3})	Densité mesurée (g.cm^{-3})
0/1	-	-	1,864
1/1	1,971	1,978	2,016
25/1	2,185	2,094	2,109
100/1	2,131	2,252	2,265

2.3. Mesures des surfaces spécifiques

Les surfaces spécifiques des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent, mesurées à l'azote à 77 K, sont présentés en Figure 57. Le MIL-100(Al) présente une surface spécifique selon le modèle BET de $1614 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Les surfaces spécifiques des différents dopages Ag/MIL-100(Al) (1/1, 25/1 et 100/1) montrent une porosité diminuée en raison de l'insertion d'argent (1437 , 1395 et $1384 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement), en accord avec la littérature [140] [142]. En raison de la faible quantité d'argent utilisée lors des différents dopages, la perte de surface spécifique entre les différents échantillons dopés reste relativement faible. De plus, l'écart entre le MIL-100(Al) dopé à 1/1 et 25/1 est plus important ($\Delta = 42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) que l'écart entre le dopage à 25/1 et 100/1 ($\Delta = 11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cela peut signifier une insertion d'argent plus difficile dans les cavités poreuses et ainsi expliquer les agglomérats plus importants à l'extérieur de l'Ag/MIL-100(Al) dopé à 100/1.

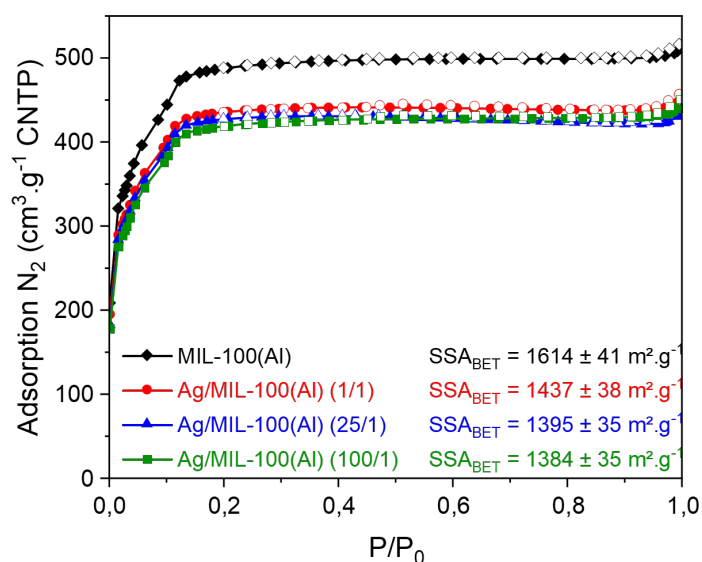


Figure 57 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K pour les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Les losanges pleins sont les points d'adsorption et les losanges vides sont la désorption. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression, SSA : Specific Surface Area. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.

2.4. État d'oxydation de l'argent

À la suite des précédentes caractérisations, la présence d'argent a été démontrée au sein du matériau MIL-100(Al). Cette dernière caractérisation consiste à déterminer l'état d'oxydation de l'argent au sein des pores, ainsi que l'influence de la température sur la forme de l'argent. Pour déterminer cet état d'oxydation, la spectroscopie UV-Visible par réflectance diffuse (DRS UV-Vis) est employée. Cette technique permet de mesurer la transmittance et la réflectance d'un échantillon solide et ainsi, en déduire l'absorbance dans le domaine spectral UV-visible (200 – 900 nm).

D'après la littérature, l'attribution des bandes d'absorbance dues à l'argent varient beaucoup en fonction de sa condensation et de son degré d'oxydation [175]. Ainsi, les bandes d'absorption de

l'espèce Ag^+ se situent entre 208 et 238 nm et au-dessus de 350 nm pour les nanoparticules⁵² Ag^0 . L'espèce $Ag_n^{\delta+}$ ($n < 10$) correspond à des clusters⁵³ chargés (contenant Ag^+ non réduit) et Ag_m correspond à des clusters métalliques, dont les bandes maximales se trouvent entre 240 et 350 nm. Ces espèces sont la conséquence d'un phénomène d'auto-réduction de l'argent sous l'effet de la température, de l'air ou de la lumière [69].

Les spectres d'absorbance pour les MIL-100(Al) vierge (activé à 200 °C) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1), aux températures d'activation de 120 et 200 °C, sont présentés en Figure 58. La température de 120 °C correspond à la température d'activation issue du protocole de dopage du MOF-303 [140], inspirée pour l'imprégnation à l'argent du MIL-100(Al). La température de 200 °C correspond à l'activation établie du solide MIL-100(Al), valeur également utilisée en amont de la mesure de surface spécifique. La tendance montre une augmentation de l'intensité des bandes avec l'augmentation de la quantité d'argent insérée dans le matériau, ainsi qu'avec la température d'activation.

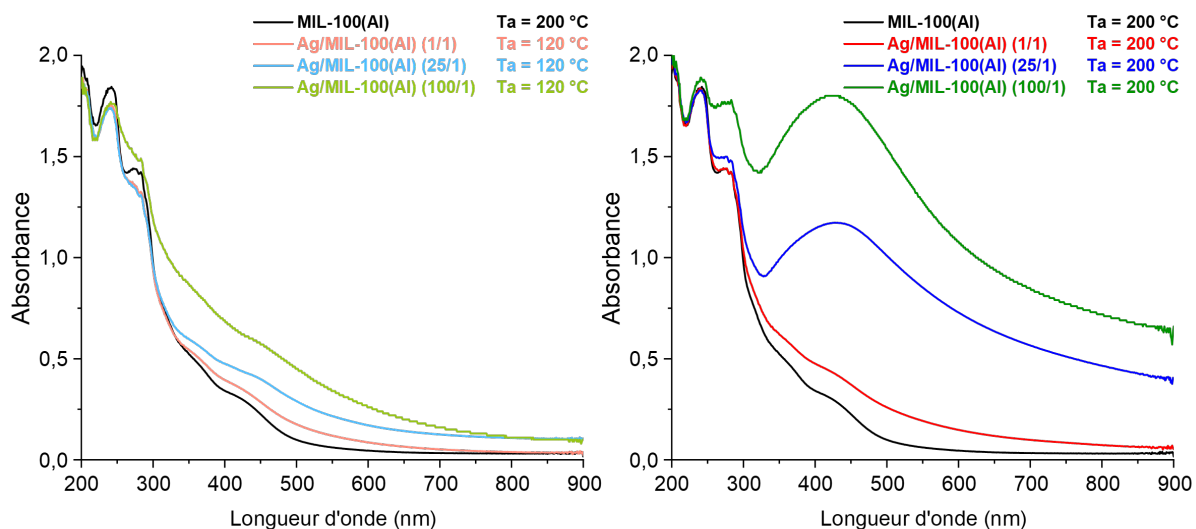


Figure 58 : Spectres d'absorbances obtenus par DRS UV-Vis des MIL-100(Al) vierge (activé à 200 °C) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) aux températures d'activation (T_a) de 120 °C (gauche) et 200 °C (droite). a.u. : arbitrary unity.

Une comparaison des spectres UV-Visible aux différentes températures est présentée en Figure 59 pour chacun des matériaux dopés. Afin de mieux visualiser les bandes d'absorption dues à l'argent, le spectre du MIL-100(Al) vierge a été soustrait à ceux des échantillons dopés. Les spectres montrent la présence d'argent, majoritairement sous forme Ag^0 entre 350 et 700 nm. Des clusters d'argent sous forme $Ag_n^{\delta+}$ et Ag_m semblent également être présents en faible proportion, entre 200 et 350 nm. De plus, ces spectres mettent en évidence l'influence de la température. Lorsque celle-ci est plus élevée (200 °C), l'intensité des bandes dues à l'argent métallique Ag^0 augmentent. Cela s'explique par le phénomène

⁵² Particules dont le diamètre nominal est inférieur à environ 100 nm.

⁵³ Agrégats d'atomes liés de façon suffisamment étroite pour avoir des propriétés spécifiques, de taille intermédiaire entre molécule et solide massif.

d'auto-réduction de l'argent mentionné ci-dessus. Cela engendre des agrégats d'argent d'autant plus importants que la quantité d'argent initiale présente dans le mélange initial est élevée. Cette influence de la température a par ailleurs, été démontrée dans un travail de thèse [37] sur la zéolite Ag@ZSM-5, où l'argent s'est aggloméré sous l'effet de la température (cf. Chapitre 1). Toutefois, quel que soit le dopage et la température, l'espèce Ag^0 est majoritairement présente.

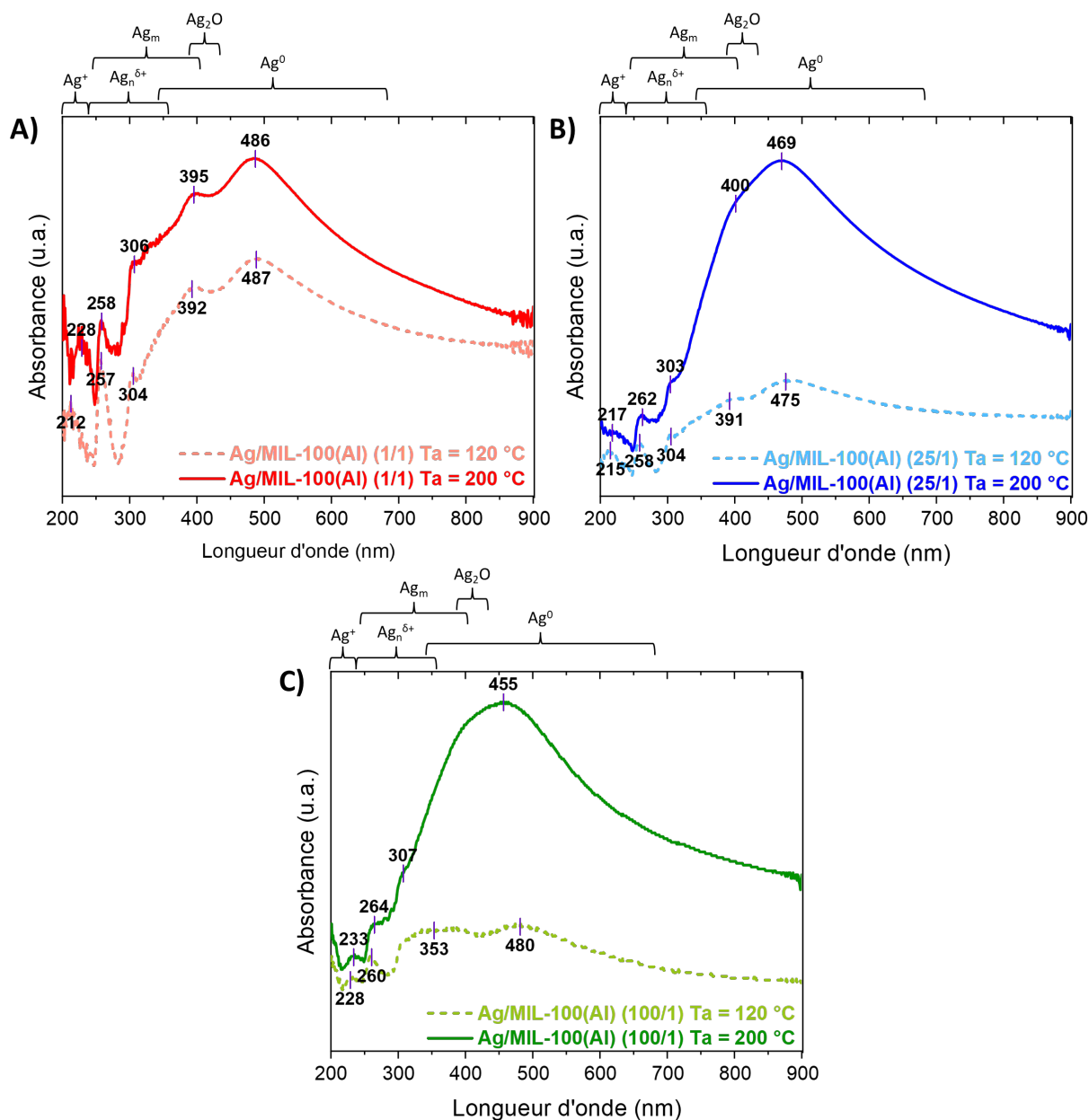


Figure 59 : Comparaison des spectres d'absorbances obtenus par DRS UV-Vis aux températures d'activation (T_a) de 120 °C et 200 °C des MIL-100(Al) dopés à l'argent aux rapports 1/1 (A), 25/1 (B) et 100/1 (C). Le spectre du MIL-100(Al) vierge est soustrait afin d'observer les bandes d'adsorption dues à l'argent. u.a. : unité arbitraire.

3. ÉTUDE STATIQUE DE L'INFLUENCE DU DOPAGE À L'ARGENT DU MIL-100(Al) SUR L'ADSORPTION DES GAZ RARES

Ce travail en conditions statiques est réalisé sur les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (aux rapports molaires Ag/MIL-100(Al) à 1/1, 25/1 et 100/1), chacun activé à 200 °C. Cette étude a pour but de révéler l'influence du dopage à l'argent sur les performances d'adsorption des gaz rares en conditions statiques sur le MIL-100(Al) et à terme, étudier ce matériau en conditions dynamiques représentative d'un accident nucléaire. La description du principe de l'adsorption en conditions statiques est décrite au Chapitre 2.

3.1. Adsorption des gaz rares (Xe, Kr) à différentes températures par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent

Les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton (quantité adsorbé en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$) pour le matériau MIL-100(Al) non dopé, à 0, 25 et 50 °C, sont présentées en Figure 60. Les isothermes d'adsorption (Xe et Kr) pour les MIL-100(Al) dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1), à 0, 25 et 50 °C, sont présentées en Annexe 13 (en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$). Tous les matériaux ont été dégazés (activés) à la température de 200 °C sous vide secondaire.

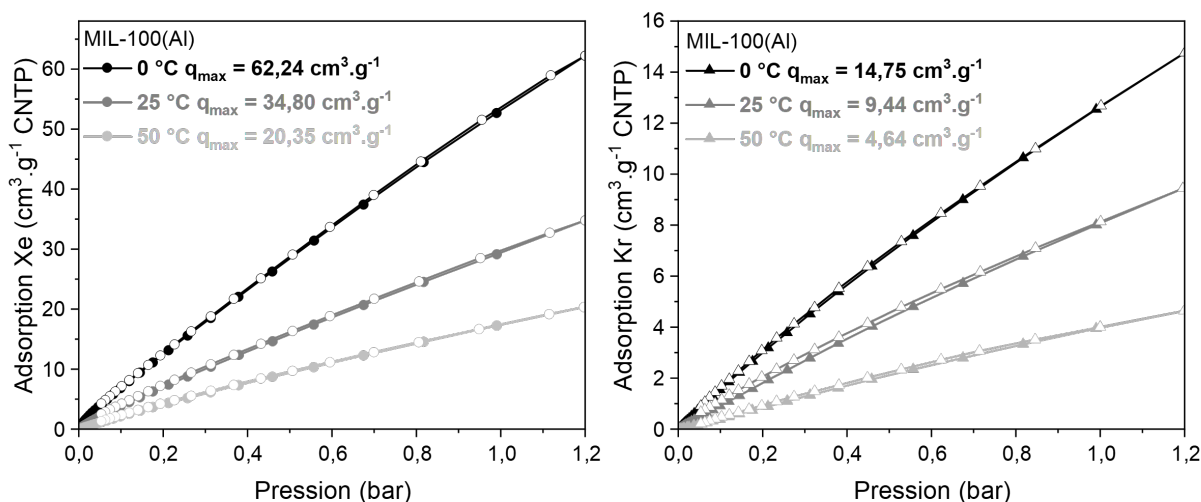


Figure 60 : Isothermes d'adsorption/désorption du xénon (gauche) et du krypton (droite) à 0, 25 et 50 °C pour le MIL-100(Al) non dopé. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. q_{max} : quantité maximale du gaz adsorbée ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à 1,2 bar. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.

Pour rappel, le xénon est un atome plus gros et donc plus polarisable que le krypton. De ce fait, le xénon s'adsorbe environ quatre fois plus dans le matériau MIL-100(Al) que le krypton. Ainsi, à température ambiante (25 °C), le MIL-100(Al) adsorbe $34,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($1,69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $221,29 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de xénon et $9,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ($0,46 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $38,3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de krypton à 1,2 bar. Ces quantités adsorbées pour le MIL-100(Al) (sans argent) ne font pas de lui le matériau le plus performant, mais il reste tout de même plus performant que d'autres MOF prometteurs évoqués dans le chapitre bibliographique, tel que le

SBMOF-1 ($1,40 \text{ mmol}_{\text{Xe}} \cdot \text{g}^{-1}$) [87]. À noter également, que le matériau n'est pas arrivé à saturation (absence de plateau). L'appareil employé au cours de ce travail de thèse ne permet malheureusement pas des mesures à plus haute pression.

Les résultats présentés en partie 2 ont permis de mettre en évidence la présence homogène d'argent Ag^0 au sein des pores. Ainsi, les isothermes d'adsorption données en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$ n'expriment pas l'effet bénéfique de l'ajout d'argent au sein des pores pour la capture de gaz rares. En effet le volume structural (maille) du MOF n'est pas augmenté contrairement à sa densité. En conservant cette unité, les capacités d'adsorption des gaz rares diminuent logiquement lorsque que la quantité d'argent insérée dans le MIL-100(Al) augmente pour T et P données (cf. Annexe 14 : comparaison des isothermes d'adsorption données en $\text{cm}^3_{\text{MOF}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$ entre les différents MIL-100(Al) dopés). En revanche, les densités déterminées en section 2.2 permettent d'exprimer les quantités adsorbées par volume de matériau ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$) et non plus par unité de masse, moins pertinente dans ce cas précis. Ainsi, les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton, avec la quantité adsorbée en $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$, des MIL-100(Al) vierge et dopés (1/1, 25/1 et 100/1), obtenues à 0, 25 et 50 °C, sont présentées en Figure 61. Le Tableau 32 résume les capacités d'adsorption des gaz rares (Xe et Kr) à 0, 25 et 50 °C, pour chaque dopage du MIL-100(Al) sous 1 bar, ainsi que les pourcentages de gain d'adsorption des gaz rares par rapport au matériau non dopé (0/1).

Tableau 32 : Capacités d'adsorption à 1 bar (CS) du xénon et du krypton à 0, 25 et 50 °C par les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1). Les pourcentages correspondent au gain d'adsorption par rapport au MIL-100(Al) non dopé (0/1). Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.

Ag/MIL-100(Al)	CS_{Xe} ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$)			CS_{Kr} ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$)		
	0 °C	25 °C	50 °C	0 °C	25 °C	50 °C
0/1	99,47	54,68	32,35	23,44	15,05	7,43
1/1	106,17 (+7%)	57,33 (+5%)	34,34 (+6%)	23,91 (+2%)	14,90 (-1%)	9,01 (+21%)
25/1	111,21 (+12%)	59,39 (+9%)	34,00 (+5%)	24,97 (+7%)	14,83 (-1%)	8,58 (+15%)
100/1	112,76 (+13%)	57,92 (+6%)	35,99 (+11%)	25,56 (+9%)	14,54 (-3%)	9,49 (+28%)

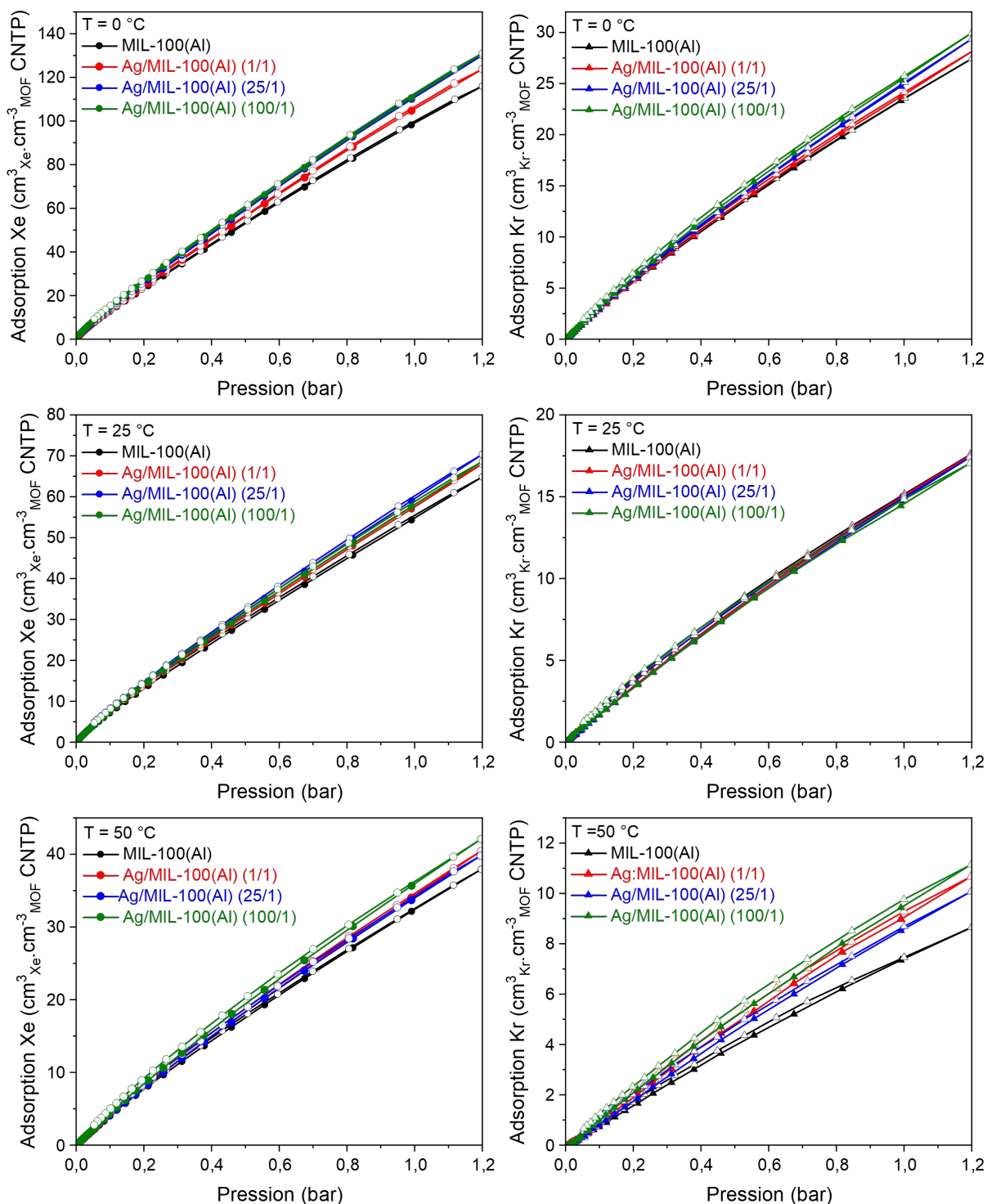


Figure 61 : Isothermes d'adsorption/désorption ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$) du xénon (gauche) et du krypton (droite) par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à 0 °C (haut), 25 °C (milieu) et 50 °C (bas). Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1, vert : 100/1. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Symbole plein : points d'adsorption, symbole vide : points de désorption. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.

Comme attendu, les capacités d'adsorption diminuent avec la température. En revanche, les résultats montrent un gain d'adsorption des gaz rares en présence d'argent, notamment pour le xénon. Cela se vérifie quelle que soit la température, excepté pour le Kr à 25 °C où l'argent n'a pas eu d'influence significative. Un mauvais fonctionnement du bain contrôlant la température pourrait expliquer cette déviation par rapport aux résultats attendus. En revanche, les capacités d'adsorption de Xe et Kr à l'intérieur du MIL-100(Al) dopé à 100/1, sont surestimées en raison de la présence importante d'agglomérats d'argent à l'extérieur du MOF (cf. section 2.2). Ainsi, le dopage à l'argent du MIL-100(Al) à 25/1 est un bon compromis entre argent inséré et capacité d'adsorption. En effet, ce dopage a permis un gain d'adsorption du xénon de 12% à 0 °C, 9% à 25 °C et 5% à 50 °C par rapport au MIL-100(Al) non dopé (0/1). De même pour le krypton, les gains obtenus sont de 7% à 0 °C et de 15% à 50 °C (à 25 °C aucune augmentation n'est observée). À noter que malgré des capacités d'adsorption relativement faibles du krypton par rapport au xénon, un gain plus important est observé pour celui-ci à 50 °C (+15% contre 5% pour le xénon).

3.2. Calculs des sélectivités Xe/Kr

Les sélectivités du xénon par rapport au krypton peuvent être calculées en conditions statiques. Ce calcul est détaillé au Chapitre 2. Les constantes de Henry (k_H) et les sélectivités Xe/Kr ($S_{Xe/Kr}$) calculées en conditions statiques sont données dans le Tableau 33 et le Tableau 34 respectivement. En Annexe 15 et Annexe 16 sont présentées les courbes d'isothermes d'adsorption du xénon et du krypton respectivement, avec $P_{max} < 0,1$ bar, permettant de déterminer les constantes de Henry (k_H) des MIL-100(Al) vierge et dopés (1/1, 25/1 et 100/1).

Tableau 33 : Constantes de Henry (k_H) à 0, 25 et 50 °C pour les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) calculées à partir des isothermes d'adsorption à très basse pression ($P < 0,1$ bar).

k_H ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)	T (°C)	Ag/MIL-100(Al)			
		0/1	1/1	25/1	100/1
Xe	0	114,19 ± 1,26	104,19 ± 1,18	95,45 ± 0,83	100,68 ± 1,00
	25	44,80 ± 0,80	43,63 ± 0,38	40,99 ± 0,44	37,52 ± 0,49
	50	16,85 ± 0,71	13,71 ± 0,87	14,75 ± 0,63	10,73 ± 1,64
Kr	0	15,73 ± 0,07	14,77 ± 0,08	14,47 ± 0,05	14,24 ± 0,08
	25	9,33 ± 0,05	8,79 ± 0,05	7,91 ± 0,05	7,77 ± 0,07
	50	3,87 ± 0,07	4,26 ± 0,10	3,52 ± 0,16	4,06 ± 0,16

Tableau 34 : Sélectivités Xe/Kr ($S_{Xe/Kr}$) à 0, 25 et 50 °C pour les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) calculées à partir des constantes de Henry (k_H).

Ag/MIL-100(Al)	$S_{Xe/Kr}$		
	0 °C	25 °C	50 °C
0/1	7,26	4,80	4,35
1/1	7,06	4,97	3,22
25/1	6,60	5,18	4,19
100/1	7,07	4,83	2,64

Les sélectivités Xe/Kr diminuent comme attendu lorsque la température augmente. En effet, les deux gaz étant plus volatils à température plus élevée, leur adsorption est moindre, notamment pour le krypton, et de ce fait la sélectivité diminue. À 0 °C et 50 °C, le MIL-100(Al) vierge d'argent obtient la meilleure sélectivité Xe/Kr parmi les différents matériaux (7,26 et 4,35 respectivement). En revanche, à 25 °C, le MOF dopé au rapport molaire 25/1 obtient la sélectivité la plus élevée ($S_{Xe/Kr} = 5,18$). Néanmoins, l'écart entre les sélectivités aux trois températures étudiées n'évolue pas de façon significative en fonction de la quantité d'argent insérée dans le MIL-100(Al). Ainsi, malgré des quantités adsorbées de xénon et de krypton augmentées par le dopage à l'argent (cf. Tableau 32), cela n'a pas permis une meilleure sélectivité du xénon par rapport au krypton. Toutefois, même si la littérature recense des matériaux plus performants (cf. Chapitre 1), le MIL-100(Al) (vierge ou dopé) possède des sélectivités Xe/Kr proches, voire supérieures à certains MOF tels que l'IRMOF-1 (2,83) [135], le NOTT-102 (3,90) [131], le MOF-74(Ni) (5,50) [65] ou le MIL-100(Fe) (5,59) [139].

3.3. Détermination des enthalpies d'adsorption des gaz rares

La chaleur libérée lors du processus d'adsorption, appelée chaleur isostérique d'adsorption (Q_{st}), est calculée pour les différents MIL-100(Al). Le détail des calculs est donné au Chapitre 2. Les courbes de $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ pour les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) sont données en Annexe 17 pour le xénon et en Annexe 18 pour le krypton. Les chaleurs isostériques d'adsorption pour un taux de recouvrement (θ) à la limite de zéro (Q_{st}^0) peuvent être obtenues de manière similaire à partir des constantes de Henry (k_H), calculées précédemment (cf. Tableau 33). Les courbes de $\ln(k_H) = f(1/T)$ obtenues pour chacun des matériaux sont données en Annexe 19 pour le xénon et le krypton.

En Figure 62 sont présentées les chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}) du xénon et du krypton pour les matériaux MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1) en fonction du volume en gaz rare chargé dans les matériaux. Les chaleurs isostériques d'adsorption du xénon, quel que soit le matériau, sont plus élevées que celles du krypton. Cela est cohérent avec les résultats obtenus précédemment : le xénon, qui est plus polarisable, a davantage d'interactions avec les matériaux et donc une adsorption plus élevée. De plus, pour un volume de Xe élevé ($18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), les courbes mettent en évidence que le dopage à l'argent à 25/1 permet une interaction solide-gaz, et donc une adsorption,

plus élevée par rapport aux autres matériaux étudiés. En revanche, la chaleur isostérique d'adsorption du krypton, pour le matériau MIL-100(Al) vierge d'argent, est plus importante que pour les matériaux dopés. Cela signifie que le krypton interagit plus fortement avec la charpente du MIL-100(Al) vierge qu'avec l'argent. Toutefois, parmi les différents dopages à l'argent, la chaleur isostérique d'adsorption du krypton sur le MIL-100(Al) dopé à 25/1 est la plus élevée.

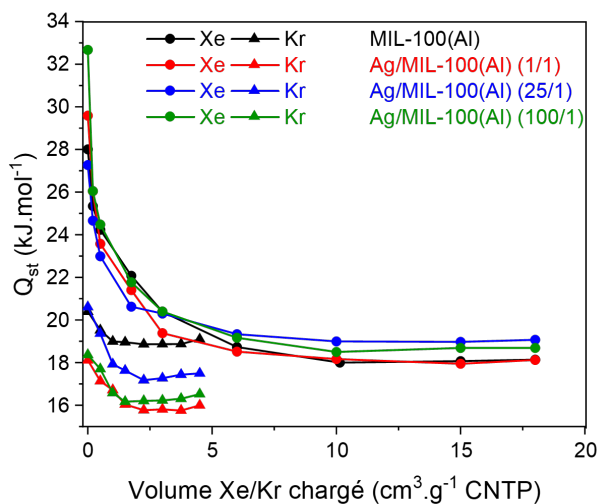


Figure 62 : Chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}) du xénon (cercle) et du krypton (triangle) pour les matériaux MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1 et vert : 100/1. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.

Le Tableau 35 résume les chaleurs isostériques pour un taux de recouvrement (θ) à la limite de zéro (Q_{st}^0) du xénon et du krypton pour les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (i.e. lorsque le minimum de gaz est adsorbé dans le solide). En accord avec les sélectivités calculées (Tableau 34), les chaleurs isostériques d'adsorption à la limite de zéro, sont supérieures pour le xénon par rapport au krypton. En effet, la chaleur d'adsorption du Xe est de $27,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le dopage à 25/1, et de $20,61 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le Kr. Toutefois, l'écart entre les différentes valeurs de Q_{st}^0 des matériaux vierge et dopés est relativement faible. En revanche, cet écart s'atténue lorsque le matériau se remplit de gaz (Figure 62). Par ailleurs, ces chaleurs isostériques d'adsorption du xénon sont relativement proches de celles obtenues pour le MOF-303 dopé à l'argent étudié par Wang *et al.* [140] où une valeur de $28,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été déterminée de manière similaire. Cependant, une différence notable est que cette chaleur reste constante en fonction de la quantité de Xe chargé dans le MOF, contrairement au MIL-100(Al).

Tableau 35 : Enthalpies d'adsorption au taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0) pour les MIL-100(Al) vierge (0/1) et dopés à l'argent (1/1, 25/1 et 100/1).

Ag/MIL-100(Al)	Q_{st}^0 (kJ.mol ⁻¹)	
	Xe	Kr
0/1	28,01	20,39
1/1	29,58	18,11
25/1	27,27	20,61
100/1	32,67	18,36

4. ÉTUDE DYNAMIQUE DE L'INFLUENCE DU DOPAGE À L'ARGENT DU MIL-100(Al) SUR L'ADSORPTION DES GAZ RARES

Les résultats de l'étude statique ont montré la faisabilité de dopage à l'argent sous forme métallique (Ag^0) et homogène dans le MIL-100(Al). Un effet bénéfique de l'argent sur l'adsorption des gaz rares (Xe, Kr) est observé, malgré un gain relativement faible. L'Ag/MIL-100(Al) dopé au rapport molaire 25/1 est défini comme étant le meilleur compromis entre quantité d'argent insérée et adsorption des gaz rares. C'est pourquoi l'étude dynamique s'est concentrée sur ce dernier par comparaison avec le matériau vierge d'argent.

Une série de sept essais est réalisée pour chacun des deux matériaux étudiés (MIL-100(Al) et MIL-100(Al) dopé à 25/1 d'argent). Le mode opératoire des essais SAFARI est identique à celui décrit au Chapitre 2. Ainsi, deux vitesses du flux ($1,00$ et $0,25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) sont testées sur un lit de MOF de 1 ou 4 cm de hauteur et 1 cm de diamètre. Différentes concentrations en gaz rares sont injectées (500 ppmv ou mélange de 400/40 ppmv Xe/Kr dans l'air) à 25 ou 50 °C et en présence ou non de vapeur d'eau (90% d'humidité relative à 50 °C soit 7%_w d'eau). Les capacités d'adsorption des gaz rares et les temps de percée sont résumés dans le Tableau 36 dont le numéro de l'essai (première colonne) est reporté sur la courbe de percée associée. Les capacités d'adsorption sont reportées en volume de gaz rare par volume de matériau ($\text{cm}^3_{\text{gaz}}\cdot\text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$) d'après les densités mesurées par pycnométrie en section 2.2 (les capacités d'adsorption données en $\mu\text{mol}_{\text{gaz}}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$ sont présentées en Annexe 22).

Tableau 36 : Conditions expérimentales des essais SAFARI sur les MIL-100(Al) vierge et dopé à l'Ag (25/1), résultats des capacités d'adsorption/désorption (CS_{ads} et CS_{des}), temps de percée ($t_{percée}$) et sélectivité ($S_{Xe/Kr}$). N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée C_0 : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, m : masse de MOF activé, %HR : pourcentage d'humidité relative.

* Correspondant à un pourcentage massique d'eau de 7,1%_w pour un débit massique d'eau ($Q_{m_{H_2O}}$) de 0,21 g.h⁻¹ et une masse totale d'eau injectée de 210 mg.

MIL-100(Al)															
N°	C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	P _{exp} (bar)	v _{exp} (cm.s ⁻¹)	m _{MIL-100(Al)} (g)	h (cm)	%HR	Xénon			Krypton			S _{Xe/Kr}
									CS _{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS _{des} (cm ³ .cm ⁻³)	t _{percée} (min)	CS _{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS _{des} (cm ³ .cm ⁻³)	t _{percée} (min)	
1	500	-	25	1,01	1,01	0,34	1	-	0,00	0,06	0,0	-	-	-	-
2	-	500	25	1,01	1,01	0,32	1	-	-	-	-	0,01	0,05	0,0	-
3	400	40	25	1,01	1,01	0,34	1	-	0,07	0,01	0,0	0,00	0,00	0,0	1,30
4	400	40	25	1,02	0,98	0,73	4	-	0,09	0,08	1,0	0,00	0,02	<1	2,27
5	400	40	25	1,01	0,25	0,27	1	-	0,04	0,02	0,0	0,00	0,01	0,0	3,17
6	400	40	50	1,03	0,98	0,32	1	-	0,06	0,04	0,0	0,00	0,02	0,0	1,42
7	356	36	50	1,02	0,99	0,25	1	90,3*	0,10	0,05	0,0	0,00	0,04	0,0	1,04

Ag/MIL-100(Al) (25/1)															
N°	C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	P _{exp} (bar)	v _{exp} (cm.s ⁻¹)	m _{Ag/MIL-100(Al)} (g)	h (cm)	%HR	Xénon			Krypton			S _{Xe/Kr}
									CS _{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS _{des} (cm ³ .cm ⁻³)	t _{percée} (min)	CS _{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS _{des} (cm ³ .cm ⁻³)	t _{percée} (min)	
8	500	-	25	1,02	1,00	0,36	1	-	0,07	0,09	<1	-	-	-	-
9	-	500	25	1,03	0,99	0,36	1	-	-	-	-	0,00	0,21	0,0	-
10	400	40	25	1,02	1,00	0,36	1	-	0,09	0,05	0,0	0,00	0,02	0,0	1,25
11	400	40	25	1,01	0,98	1,03	4	-	0,10	0,09	2,6	0,00	0,02	2,0	1,30
12	400	40	25	1,01	0,25	0,35	1	-	0,04	0,02	0,0	0,00	0,00	0,0	1,88
13	400	40	50	1,02	0,98	0,34	1	-	0,12	0,03	0,0	0,00	0,02	0,0	1,57
14	356	36	50	1,02	0,99	0,33	1	90,3*	0,10	0,05	0,0	0,00	0,04	0,0	9,34

Contrairement à l'étude statique, ayant montré un gain lié à l'effet du dopage à l'argent sur l'adsorption des gaz rares (de 5 à 15% d'augmentation selon le gaz rare considéré, et les paramètres d'essai, cf. section 3.1), les résultats en conditions dynamiques ne permettent pas de conclure sur l'effet du dopage à l'argent. En effet, les courbes de percées avec et sans matériau (essai et blanc) se superposent parfaitement (Figure 63), quelles que soient les conditions expérimentales pour un matériau vierge ou dopé (les autres courbes de percée sont en Annexe 20 et en Annexe 21 pour le MIL-100 et l'Ag/MIL-100 respectivement).

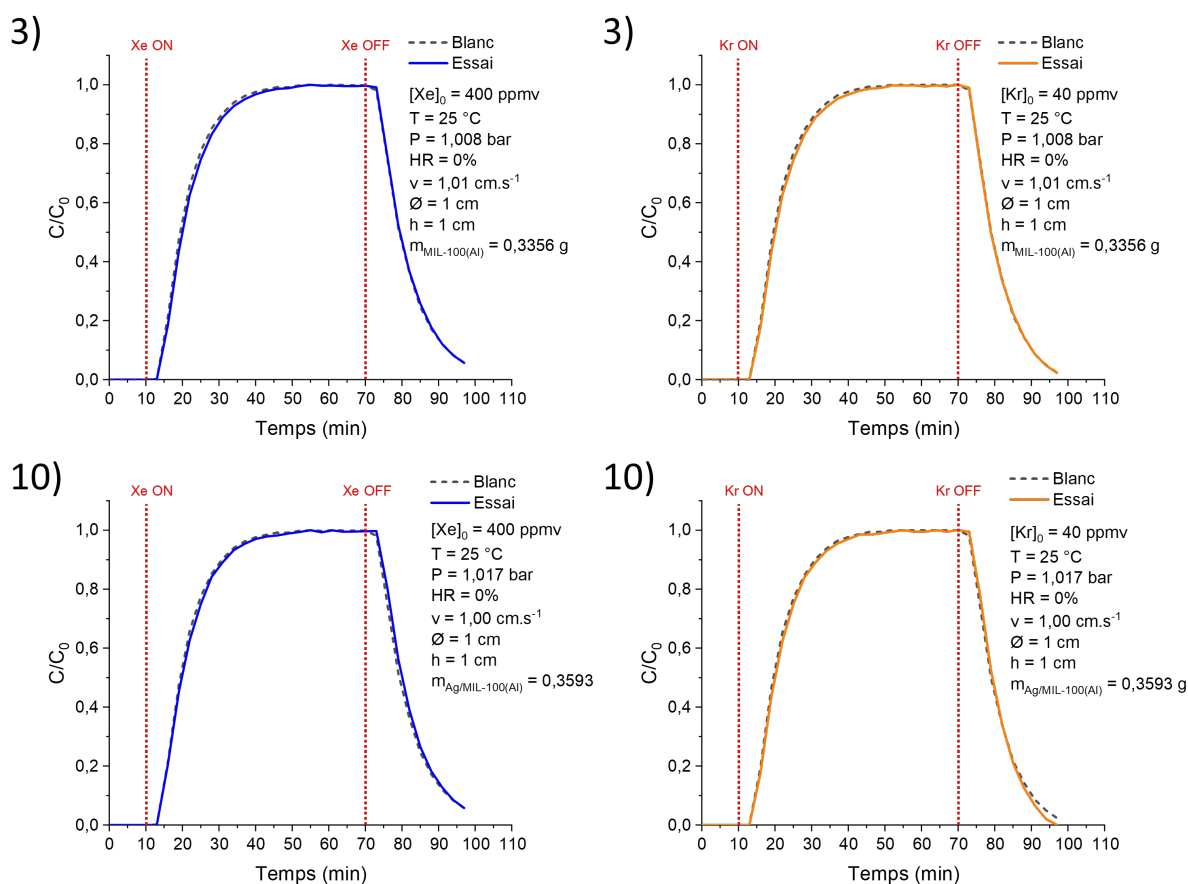


Figure 63 : Courbes de percée du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MIL-100(Al) (n°3) et Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 (n°10) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne 1 cm de diamètre et une vitesse du flux de 1 cm.s⁻¹.

En revanche, les résultats sur une hauteur de lit de 4 cm (Figure 64) permettent d'obtenir un temps de percée des gaz rares (Xe et Kr) légèrement plus important par rapport aux essais sur un lit de 1 cm. Cela est en accord avec les résultats obtenus au Chapitre 2 puisque la hauteur du lit influence sur le temps de séjour du gaz au travers du matériau, mais ne permet pas une augmentation significative de la capacité d'adsorption des gaz rares. Ainsi, lorsque la hauteur du lit est doublé (2 cm), les temps de percée du xénon et du krypton dans le MIL-100(Al) vierge sont légèrement augmentés à environ 1 min contrairement aux essais sur un lit de 1 cm où les gaz rares ont percé immédiatement. De même pour le MIL-100(Al) dopé à l'argent, où une augmentation plus significative du temps de percée est observé

par rapport aux essais sur un lit de 1 cm. Le temps percée du xénon est alors de 2,6 min et celui du krypton de 2,0 min, soit pour les deux gaz, un temps de percée deux fois plus importante que pour le MIL-100(Al) non dopé. Cela peut s'expliquer par une quantité de matériau plus importante malgré une hauteur de lit équivalente, en raison de la densité du MIL-100(Al) augmentée avec le dopage à l'argent.

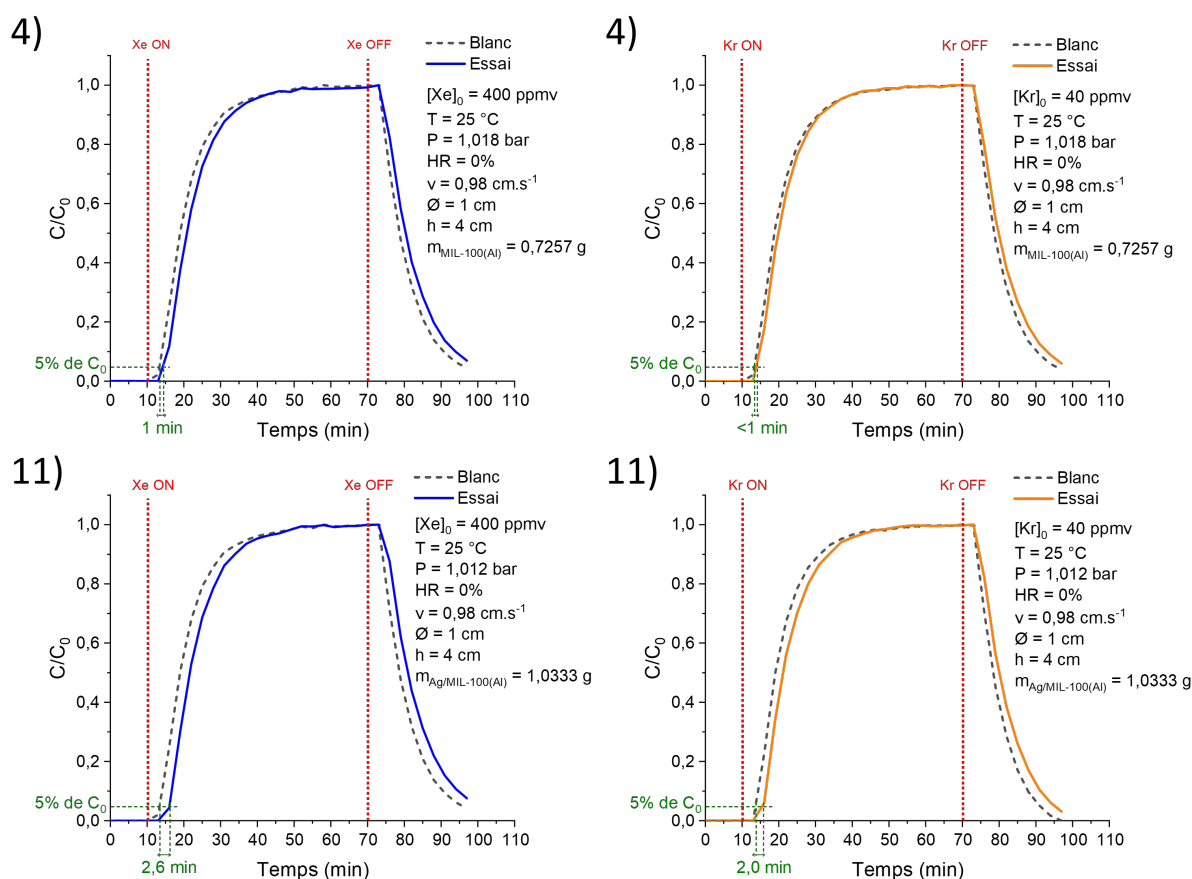


Figure 64 : Courbes de percée du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MIL-100(Al) (n°4) et Ag/MIL-100(Al) dopé à 25/1 (n°11) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 4 cm sur une colonne 1 cm de diamètre et une vitesse du flux de 1 cm.s⁻¹.

5. CONCLUSIONS

Le MIL-100(Al) est un matériau particulièrement intéressant pour l'étude de l'influence du dopage à l'argent sur l'adsorption des gaz rares (Xe et Kr). En effet, ce solide présente de grands avantages tels qu'un protocole de synthèse dans l'eau, une structure mésoporeuse favorable au dopage, ainsi qu'une grande résistance aux conditions d'accident grave nucléaire. Lors de cette étude, le MIL-100(Al) est dopé avec des nanoparticules d'argent à différents rapports molaires Ag/MIL-100(Al) : 1/1, 25/1 et 100/1.

Les différentes caractérisations ont démontrées une conservation de la structure du MIL-100(Al) pour tous les dopages réalisés. Après traitement thermique à 200 °C (activation), l'argent est présent sous forme Ag⁰ majoritairement au sein des pores des matériaux dopés et de façon homogène. En revanche,

des agglomérats d'argent sont observés à l'extérieur du MOF, de manière importante pour le dopage à 100/1. De plus, les analyses par MEB-EDX, ICP-AES ont permis de déterminer le rapport atomique Ag/Al et d'en déduire la densité des matériaux dopés. Celle-ci augmente avec la quantité d'argent insérée dans le milieu réactionnel. En revanche, ces deux techniques sont viables si la densité du solide synthétisée, non dopé, est connue. C'est pourquoi, une mesure de densité à l'aide du pycnomètre à gaz a permis de confirmer la densité des différents MIL-100(Al).

L'influence du dopage à l'argent sur l'adsorption du xénon et du krypton, par les MIL-100(Al) vierge et dopés, est réalisée en conditions statiques à 0, 25 et 50 °C. Ainsi, le xénon est adsorbé environ quatre fois plus que le krypton, en raison de sa polarisabilité plus importante. Cela est confirmé par les chaleurs isostériques d'adsorption où le xénon présente une interaction solide-gaz plus importante. Les densités calculées ont permis de comparer les capacités d'adsorption des gaz rares des différents solides dopés à l'argent ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$). Ainsi, un gain de 5 à 15% de capacité d'adsorption, selon le gaz rare considéré et les paramètres d'essai, est observé avec le dopage à l'argent. Par exemple, $59,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de xénon et $14,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de krypton, sont adsorbés par le solide dopé à 25/1 à 25 °C. Cette étude statique démontre alors pour la première fois la faisabilité de dopage du MIL-100(Al) avec de l'argent. En revanche, le dopage à l'argent n'a pas permis d'augmenter significativement la sélectivité Xe/Kr (4,80 pour le MIL-100(Al) vierge et 5,18 pour le dopage à 25/1 à 25 °C).

Le dopage Ag/MIL-100(Al) à 25/1 est sélectionné pour réaliser l'étude d'adsorption des gaz rares en conditions dynamiques sur le banc SAFARI. En effet, ce dopage est un bon compromis entre quantité d'argent insérée dans les pores, la présence d'argent à l'extérieur du MIL-100(Al) et la quantité adsorbée en conditions statiques. Toutefois, au vu des faibles quantités adsorbées en statique pour le MOF non dopé, les conditions dynamiques n'ont pas permis d'observer l'effet bénéfique de l'argent. En revanche, un essai sur une hauteur de lit de 4 cm a été réalisé et montre un temps de percée plus tardif, sans pour autant adsorber plus de gaz rare en accord avec les résultats obtenus au Chapitre 2.

Chapitre 4

—

Étude de MOF Modèles pour la Capture des Gaz Rares

1. PRÉSENTATION DES MOF SÉLECTIONNÉS

1.1. Présentation générale

Le travail bibliographique du Chapitre 1 a permis de mettre en évidence les paramètres importants à considérer dans le piégeage des gaz rares. Ces paramètres sont la température, la pression, la fonctionnalisation du matériau par des groupements riches en électrons ou par dopage à l'argent, et la taille des cavités poreuses du MOF.

Ainsi, ce travail de thèse s'est poursuivi en investiguant les propriétés d'adsorption des gaz rares pour différents composés MOF tels que la famille des UiO-66 (Zr), ZIF (Zn) ou MIL (Al ou Ti). Leurs modes de synthèse et leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 37, ainsi que leurs structures qui sont illustrées sur la Figure 65. La série des MOF à base de zirconium (UiO-66-X et MOF-808), permet l'analyse de l'influence de la fonctionnalisation (X = -SO₃H, -NH₂, -COOH, -(COOH)₂) et/ou des tailles des pores : de 4,8 Å pour l'UiO-66-fumarate (MOF-801) à 18,4 Å pour le MOF-808. Les MOF à base d'aluminium (MIL-53, MIL-120 et MOF-303), sont intéressants au vu de leurs diamètres de canaux unidirectionnels proches du diamètre cinétique des gaz rares. Dans le cas du MOF-303, l'ajout d'argent sous forme cationique (Ag⁺) complexé sur le ligand a été considéré. Enfin, les ZIF-8(Zn) et MIL-125(Ti) correspondent aux matériaux MOF les plus rencontrés dans la littérature, et sont donc jugés pertinent d'étudier leur efficacité pour la capture de gaz rares.

Tableau 37 : Caractéristiques des composés MOF à base de Zr, Zn, Al et Ti sélectionnés.

Nom commun du MOF	Métal	Ligand	∅ ouverture de pore (Å)	∅ de cage (Å)	Densité calculée (g.cm ⁻³)	Ref.
UiO-66	Zr ⁴⁺	1,4-H ₂ -bdc	5	7,5/12	1,22	[176] [177]
UiO-66-NH ₂	Zr ⁴⁺	H ₂ -bdc-NH ₂	5	7,5/12	-	[178] [179]
UiO-66-(COOH) ₂	Zr ⁴⁺	H ₄ -btcc	5	7,5/12	-	[179] [180]
UiO-66-COOH	Zr ⁴⁺	1,2,4-btc	5	7,5/12	-	[179] [181]
UiO-66-fumarate (MOF-801)	Zr ⁴⁺	Acide fumarique	-	4,8/5,6/7,4	1,68	[182]
UiO-66-SO ₃ H	Zr ⁴⁺	bdc-SO ₃ Na	5	7,5/12	1,18	[183]
MOF-808	Zr ⁴⁺	H ₃ -btc	-	18,4	0,86	[182]
ZIF-8	Zn ²⁺	2-methylimidazole	3,4	11,6	1,14	[184]
MIL-125(Ti)	Ti ⁴⁺	H ₂ -bdc	5 - 7	6,1/12,6	0,81	[185]
MIL-53	Al ³⁺	1,4-H ₂ -bdc	8,5	/	0,98	[186]
MIL-120	Al ³⁺	H ₄ -btcc	4,7 × 5,4	/	1,86	[187]
MOF-303	Al ³⁺	Acide 3,5-pyrazoledicarboxylique	8,7	/	0,99	[140]
Ag@MOF-303	Al ³⁺	Acide 3,5-pyrazoledicarboxylique	5,2	/	1,44	[140]

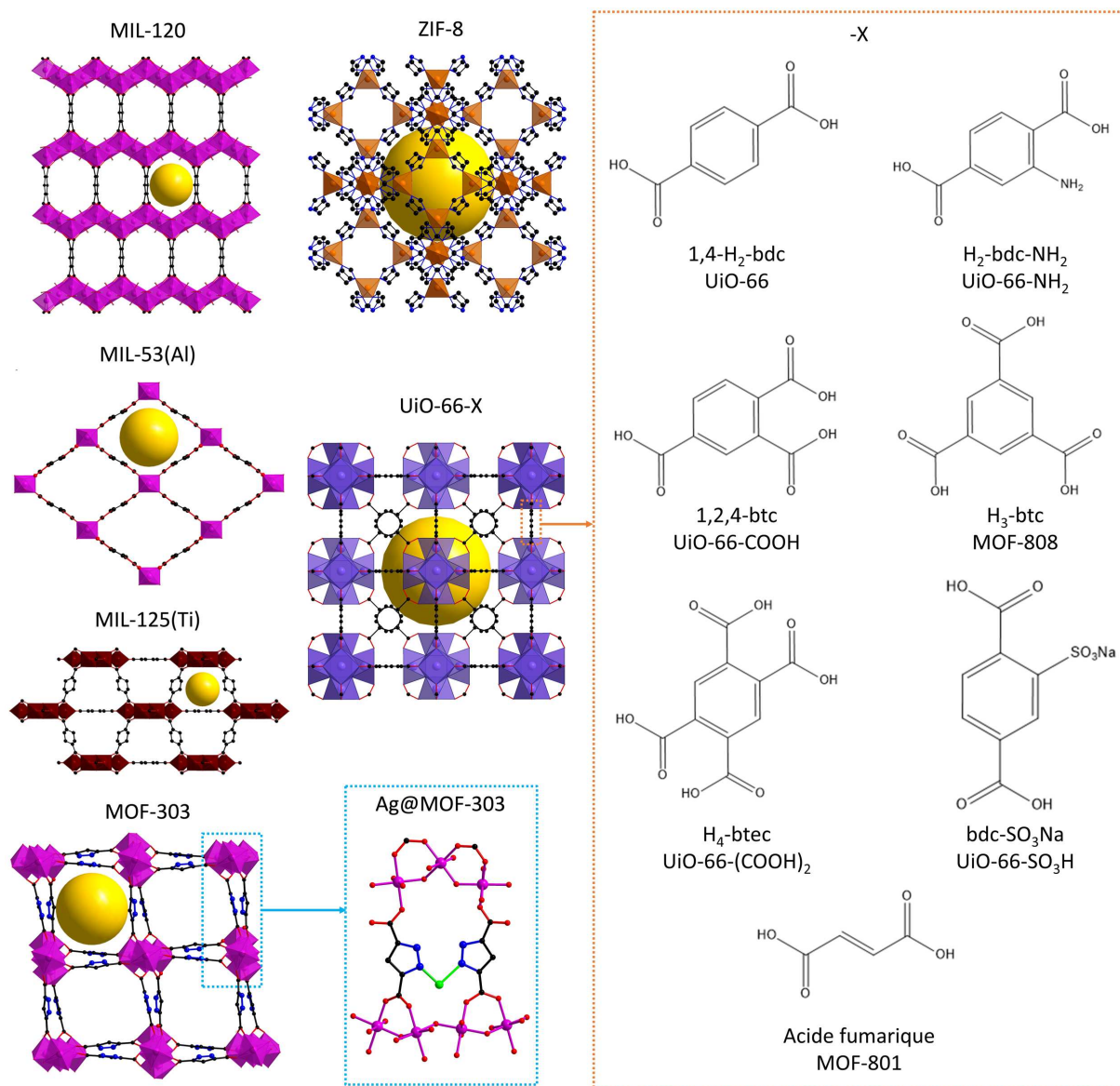


Figure 65 : Illustration des structures des MOF sélectionnés : MIL-120, MIL-53(Al), MIL-125(Ti), MOF-303, Ag@MOF-303, ZIF-8 et UiO-66-X avec X = acide téréphtalique (1,4-H₂-bdc), aminotéréphtalique (H₂-bdc-NH₂), acide pyroméllitique (H₄-btec), acide triméllitique (1,2,4-btc), acide fumarique, acide monosodium-2-sulfotéréphtalique (bdc-SO₃Na) et acide trimésique (H₃-btc). Les sphères jaunes représentent le volume dans les pores. Aluminium : rose, argent : vert, zirconium : violet, zinc : orange, titane : marron, azote : bleu, carbone : noir, oxygène : rouge et hydrogène : gris.

Les capacités d'adsorption des gaz rares ont été déterminées en conditions statiques pour chaque solide (cf. partie 2) et certains ont pu être testés sur le banc SAFARI (cf. partie 3). Par ailleurs, trois composés MOF se sont démarqués en conditions statiques, en raison de leur taille de canaux adaptés : le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303. En effet, comme détaillé dans le chapitre bibliographique, les matériaux avec des tailles de cavités/canaux ou des ouvertures à ces cavités proches du diamètre cinétique des atomes de xénon (4,1 Å) ou de krypton (3,7 Å), ont montré des performances globalement meilleures en termes d'adsorption ou de sélectivité du xénon par rapport au krypton. C'est pourquoi une description plus détaillée de ces composés, MIL-120 et MOF-303 (synthèses et caractérisations) est présentée dans la suite de ce chapitre. Pour les autres solides (UiO-66-X, ZIF-8, MIL-53(Al) et

MIL-125(Ti)), les protocoles de synthèses sont présentés en Annexe 23 et les différentes caractérisations associées sont : en Annexe 24 pour les diagrammes DRX, en Annexe 25 pour les ATG, en Annexe 26 pour les clichés MEB et en Annexe 27 pour les isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K (surfaces spécifiques).

1.2. Le MIL-120

1.2.1. Présentation du MIL-120

Le matériau MIL-120 a été synthétisé à l'Institut Lavoisier de Versailles (France) [187] par la même équipe que le MIL-100 étudié au Chapitre 3. Ce pyroméllite d'aluminium de type MOF et de formule $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_2]$ (Tableau 38) cristallise sous la forme de fins bâtonnets de 5 à 20 μm de long (Figure 66).

Tableau 38 : Caractéristiques principales du MIL-120 [187].

Nom	MIL-120
Formule brute	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Al}_4\text{O}_{21}$
Masse molaire	584,18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densité calculée (forme sèche)	1,86 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Surface spécifique (BET)	500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Stabilité thermique	340 $^\circ\text{C}$
Diamètre des canaux poreux	4,7 \times 5,4 \AA
Volume des pores moyens	0,11 cm^3

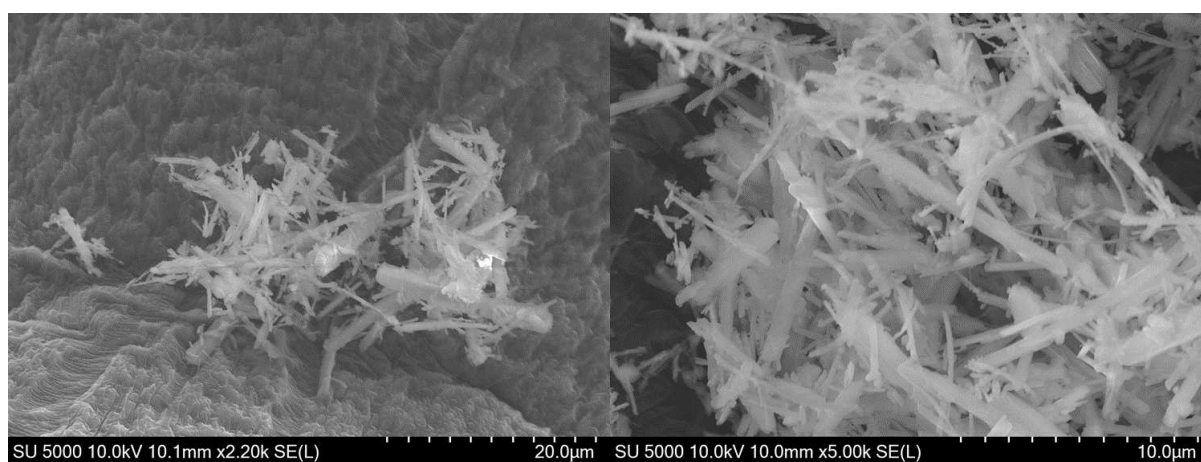


Figure 66 : Clichés MEB de cristaux de MIL-120.

Ce solide possède une densité calculée de 1,86 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, ainsi qu'une surface spécifique de l'ordre de 500 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, relativement faible par rapport aux autres matériaux étudiés. En revanche, la structure du MIL-120 se compose de l'assemblage d'une chaîne de cluster métallique d'aluminium relié par des ligands de pyroméllitate (Figure 67), formant des canaux uniformes et unidimensionnels avec une ouverture hexagonale de 4,7 \times 5,4 \AA . Les atomes d'aluminium sont également reliés entre eux par des groupements hydroxyles (-OH) pointant vers l'intérieur des pores. Ces groupements fonctionnels se sont révélés particulièrement intéressants dans la capture de l'iodométhane (CH_3I). En effet, l'étude de Chebbi *et al.* [116] révèle une adsorption de CH_3I favorisée par des MOF avec des fenêtres ou des

tailles de cavités poreuses proches du diamètre de cette molécule ($\approx 5\text{-}6 \text{ \AA}$). Cela est particulièrement le cas pour les solides avec des ouvertures de géométrie carrée tels que les HKUST-1 et MIL-53(Al), ou hexagonale tel que le MIL-120 qui présente parmi eux, un meilleur confinement de l'iodométhane. Leurs données obtenues par DRIFTS⁵⁴ avec MIL-120, ont mis en évidence l'existence d'interactions de Van Der Waals fortes entre les groupements hydroxyles, le ligand et CH_3I , pouvant ainsi expliquer l'affinité importante de ce MOF avec cette molécule. C'est pourquoi ce solide présente des caractéristiques intéressantes pour la capture des gaz rares avec ses ouvertures de pores adaptées, relativement proche du diamètre cinétique des atomes des gaz rares ($4,1 \text{ \AA}$ pour Xe et $3,7 \text{ \AA}$ pour Kr), mais également des groupements hydroxyles polarisant et pointant vers l'intérieur des canaux. De plus, le MIL-120 se synthétise en solution aqueuse (cf. paragraphe 1.2.2) et démontre une stabilité thermique jusqu'à $340 \text{ }^\circ\text{C}$, ainsi qu'une excellente stabilité sous irradiation ($> 1750 \text{ kGy}$) [82]. Ce solide prometteur n'a, de plus, jamais été étudié dans la littérature pour l'adsorption des gaz rares (Xe et Kr).

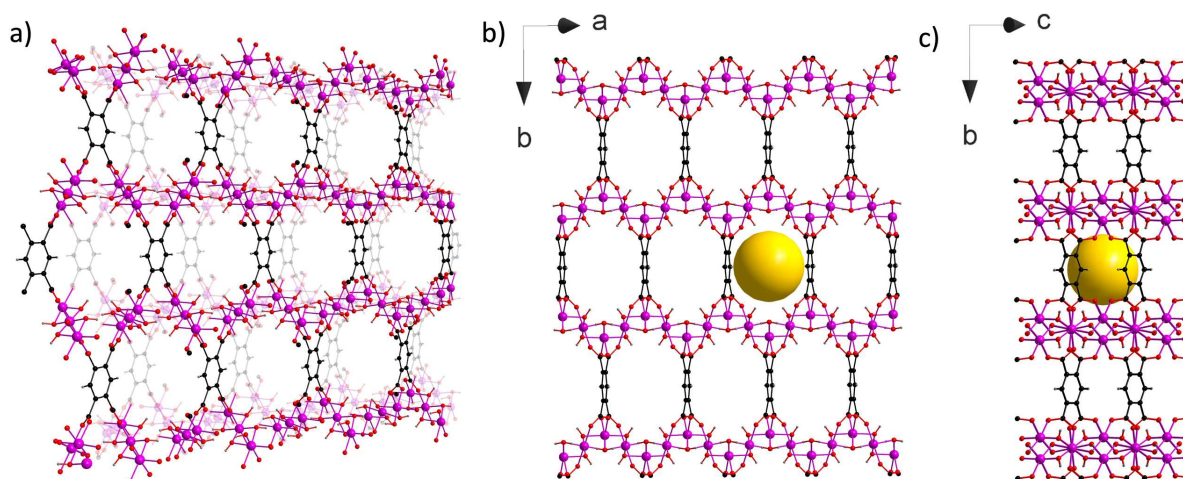


Figure 67 : a) Illustration de la structure en 3D du MIL-120. b) Illustration de la structure du MIL-120 vue de face et c) vue de côté du MIL-120. La sphère jaune représente l'ouverture de pore $\varnothing 4,7 \text{ \AA}$. Aluminium : violet, oxygène : rouge, hydrogène : gris et carbone : noir.

1.2.2. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse du MIL-120 est résumé dans le Tableau 39. Le précurseur de nitrate d'aluminium nonahydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba Reagents, pureté $\geq 98\%$) est d'abord écrasé au mortier afin d'obtenir une poudre fine et favoriser sa dissolution. Par la suite, $3,20 \text{ g}$ ($8,53 \text{ mmol}$) sont introduits dans le réacteur hydrothermal en Téflon de 125 ml . À cela est ajouté $0,50 \text{ g}$ ($1,97 \text{ mmol}$) de ligand d'acide pyroméllitique (Merck, pureté $\geq 98\%$). Une solution de soude NaOH (Merck, pureté $\geq 97\%$, anhydre) à $4,00 \text{ mol.l}^{-1}$ est préparée et $3,4 \text{ ml}$ sont mélangés avec 20 ml d'eau distillée, avant d'être introduits dans le corps en Téflon contenant les réactifs. Le corps en Téflon est ensuite placé dans un autoclave en acier et laissé dans une étuve avec une rampe de température de 1 h jusqu'à $210 \text{ }^\circ\text{C}$,

⁵⁴ Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy.

puis laissé à cette température pendant 24h. À la fin du programme, lorsque l'autoclave est suffisamment refroidi, la solution est centrifugée à 4000 tr.min⁻¹ pendant 20 min afin de récupérer les microcristaux blancs. Ces derniers sont ensuite lavés par centrifugation (4000 tr.min⁻¹ pendant 30 min) avec 3×100 ml d'eau distillée, puis séchés sous vide primaire à 60 °C pendant 3h, avant d'être activés à 200 °C pendant 12h sous vide primaire également. Ce protocole de synthèse permet d'obtenir 0,70 g de MIL-120 sec sous forme de poudre blanche. Afin d'obtenir une quantité plus importante de MIL-120, le protocole décrit doit être répété autant de fois que nécessaire. Ainsi, chaque synthèse est analysée par DRX (cf. paragraphe 1.2.3), afin de confirmer la bonne phase cristalline avant de mélanger l'ensemble des synthèses.

Tableau 39 : Résumé du protocole de synthèse du MIL-120. H₄-btec : 1,2,4,5-benzène-tétracarboxilique (ou acide pyromellitique), TA : Température Ambiante.

	Formule	Code	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Quantités
Précurseur	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	-	375,13	3,20 g (8,53 mmol)
Ligand	C ₁₀ H ₆ O ₈	H ₄ -btec	254,15	0,50 g (1,97 mmol)
Solvant	H ₂ O	-	18,02	20 ml
Modulateur	NaOH [4M]	-	63,01	3,4 ml
Réacteur	Bombe en Téflon de 125 ml			
Rampe de température				
Lavage	Centrifugation 3×H ₂ O puis sécher à 60 °C sous vide			
Activation	Activer à 200 °C/12h sous vide			

L'estimation du coût de production du MIL-120 en laboratoire est donnée dans le Tableau 40. Ce coût est d'environ 964 €/kg de MIL-120, d'après le protocole utilisé dans ce travail de thèse. Comme dans les Chapitre 2 et Chapitre 3, cette estimation est à titre indicatif car tous les frais réels (électricité, eau, main d'œuvre, investissements) ne sont pas considérés. En revanche, parmi tous les MOF synthétisés dans ce travail de thèse, le MIL-120 présente le coût de production le plus faible, bien que les prix des réactifs utilisés pour le calculs soient pour de petits lots.

Tableau 40 : Estimation du coût de la synthèse de 1 kg de MIL-120 selon le protocole utilisé à l'UCCS avec les prix des matières premières selon le fournisseur choisi. Prix consultés en juin 2023.

Matière première	Prix	Fournisseur (référence)	Masse à peser pour 1 kg selon protocole UCCS	Coût pour 1 kg
Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	165,61 €/kg	Carlo Erba Reagents (312007)	4571 g	757 €
H ₄ -btec	241,20 €/kg	Sigma-Aldrich (8007840250)	714 g	172 €
H ₂ O	-	-	29 l	-
NaOH [4M]	45,60 €/kg	Sigma-Aldrich (S5881-1KG)	777 g	35 €
			Total	964 €

1.2.3. Caractérisations

Les analyses par DRX sur poudre des différentes synthèses de MIL-120 ont montré la bonne phase cristalline attendue par comparaison avec son diagramme simulé (Figure 68 ; ATG en Annexe 25).

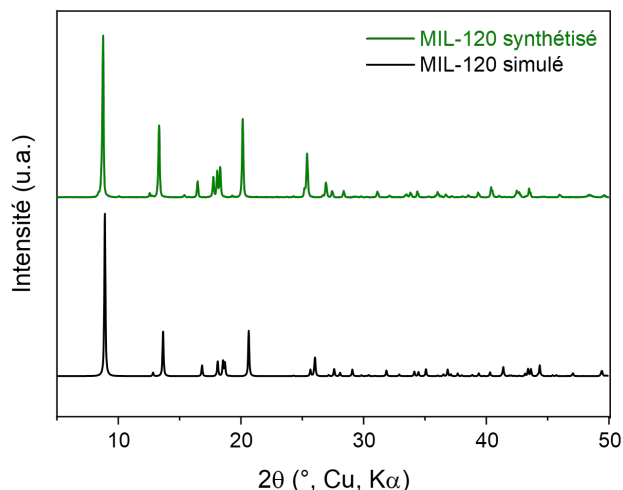


Figure 68 : Diagramme DRX du mélange des différentes synthèses de MIL-120 comparé à son diagramme simulé. u.a. : unité arbitraire.

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K (Figure 69) réalisée comme précédemment (cf. Chapitre 2), a permis de déterminer une surface spécifique de $18,9 \pm 0,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ du MIL-120 par le modèle BET. Cette valeur est très faible par rapport aux autres matériaux utilisés au cours de cette thèse, mais s'explique par des tailles des canaux inadaptées à la diffusion de l'azote (cf. Tableau 38). C'est pourquoi, bien souvent, la surface spécifique de ce MOF est mesurée par l'adsorption du CO_2 à 195 K conduisant à des valeurs supérieures à $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [188].

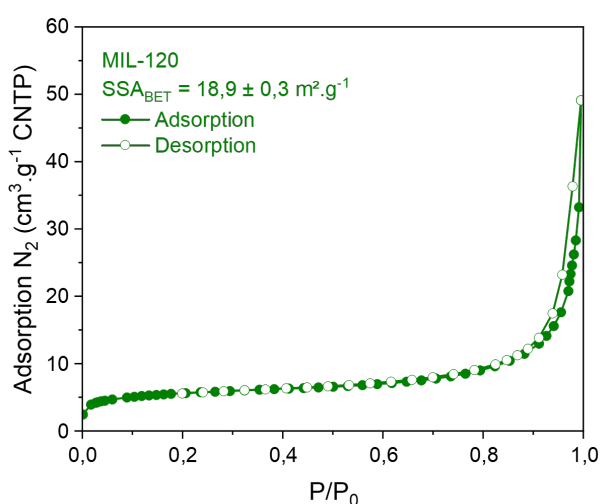


Figure 69 : Isotherme d'adsorption/désorption de l'azote à 77 K pour le MIL-120. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression, SSA : Specific Surface Area.

Pour terminer, la densité du MIL-120 a été mesurée sur un pycnomètre à gaz. Cette densité mesurée permet par la suite de convertir les quantités adsorbées en volume de gaz rare par volume du MOF

($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$), au lieu du volume de gaz rare par masse du MOF ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$). Ainsi, les comparaisons des quantités adsorbées pourront être effectuées entre les trois composés, notamment avec le MOF-303 dopé à l'argent, comme réalisé au Chapitre 3 sur le MIL-100(Al). La moyenne obtenue des densités mesurées du MIL-120 est alors de $2,112 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($m_{\text{pesée}} = 0,1121 \text{ g}$) relativement plus élevée que sa densité théorique égale à $1,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (cf. Tableau 38). Cette différence est liée au mode de calcul de la densité théorique à partir des données cristallographiques et pour un solide sans défaut dans sa forme sèche, contrairement à la synthèse réalisée du MIL-120.

1.3. Le MOF-303

1.3.1. Présentation du MOF-303

Le solide MOF-303 est un matériau apparu dans la littérature récemment (2018), synthétisé en solution aqueuse par l'équipe de Wang *et al.* [140] [189]. Ce pyrazolate d'aluminium constitué d'unité de formule $\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2)$ (Tableau 41), cristallise sous la forme de cube composé d'un empilement de feuillets, avec des cristaux de taille approximative de $5 \mu\text{m}$ (Figure 70). Ce matériau de faible densité ($0,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) possède une surface spécifique BET supérieure à $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ permettant des capacités de stockage de gaz importantes.

Tableau 41 : Caractéristiques principales du MOF-303 [140].

Nom	MOF-303
Formule brute	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{N}_8$
Masse molaire	$792,27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Densité calculée (forme sèche)	$0,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Surface spécifique (BET)	$> 1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Stabilité thermique	$370 \text{ }^\circ\text{C}$
Diamètre des canaux poreux	$8,7 \text{ \AA}$
Volume des pores moyens	$0,58 \text{ cm}^3$

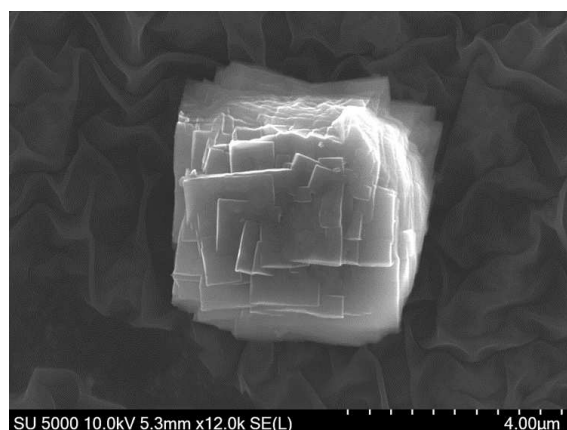


Figure 70 : Cliché MEB d'un cristal de MOF-303.

La structure du MOF-303 se compose de chaînes d'aluminium coordonnés à des ligands de pyrazole-3,5-dicarboxylate (pzdc) conduisant à une structure tridimensionnelle constituée de canaux uniformes de $8,7 \text{ \AA}$ de diamètre (Figure 71). Les atomes adjacents d'azote non-coordonnés peuvent

êtres utilisés pour chélater⁵⁵ de l'Ag⁺ (cf. paragraphe 1.3.3), afin d'optimiser les capacités d'adsorption du matériau. En effet, Wang *et al.* [140] a montré que le MOF-303 dopé à l'Ag⁺ présente des capacités de stockage remarquables pour l'adsorption des gaz rares (4,10 mmol.g⁻¹ de Xe et 0,90 mmol.g⁻¹ de Kr à 25 °C et 1 bar). Ces capacités de stockage ont par ailleurs été optimisées par un dopage à l'Ag⁺, comme cela a été présenté au chapitre bibliographique. En conséquence, la surface spécifique a été diminuée (716 m².g⁻¹) ainsi que la taille des pores (réduite à 5,2 Å). Ces spécificités renforcent l'interaction Xe-charpente (cf. paragraphe 1.3.3).

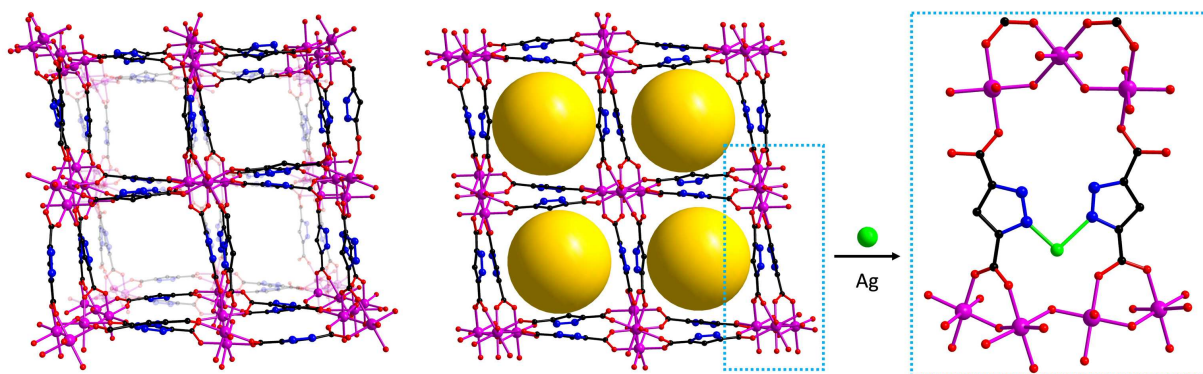


Figure 71 : Illustration de la structure du MOF-303 ainsi qu'un site de complexation de l'argent sur le ligand organique. Le volume dans les cavités est représenté par des sphères jaunes ($\varnothing = 8,7 \text{ \AA}$). Aluminium : violet, argent : vert, oxygène : rouge, carbone : noir et bleu : azote. L'hydrogène n'est pas représenté pour plus de clarté.

1.3.2. Protocole de synthèse

Le protocole de synthèse du MOF-303 est présenté dans le Tableau 42. Une masse de 7,50 g (43,1 mmol) de ligand 3,5-pzdc monohydraté C₅H₄O₄N₂.H₂O (Merck, pureté 97%), ainsi que 2,60 g (65 mmol) de soude NaOH (Merck, pureté $\geq 97\%$, anhydre) sont dissous dans 750 ml d'eau distillée dans une bouteille en verre de type Duran® d'un volume de 1 L. La solution est ensuite laissée dans un bain à ultrasons pendant 10 min puis chauffée pendant 30 min dans une étuve pré-chauffée à 100 °C jusqu'à obtenir une solution claire. Puis, 10,41 g (43,1 mmol) de précurseur de chlorure d'aluminium hexahydraté AlCl₃.6H₂O (Merck, pureté 99%) sont ajoutés à la solution encore chaude. Des précipités peuvent se former, la solution est alors agitée énergiquement pour les dissoudre. La solution est enfin laissée pendant 15h dans l'étuve pré-chauffée à 100 °C. Les cristaux sont récupérés en laissant la solution se décanter, puis le surnageant est retiré. Les cristaux blancs sont ensuite laissés dans ≈ 100 ml d'eau distillée pendant 2h avant de retirer le surnageant et l'opération est répétée 3 fois par jour pendant 2 jours. Cette opération de lavage est recommencée pendant 2 autres jours dans ≈ 100 ml de méthanol (MeOH) puis la poudre est laissée sécher à l'air libre. Enfin, le solide est activé sous vide primaire pendant 6h à 25 °C, puis 6h à 100 °C et encore 6h à 150 °C. Ce protocole de synthèse a permis

⁵⁵ La chélation (ou complexation) est un processus permettant de former un complexe entre le ligand et un cation métallique par au moins deux liaisons de coordination.

d'obtenir 2,70 g de MOF-303 sec sous forme de poudre blanche. Ce protocole a été reproduit afin d'obtenir une plus grande quantité de MOF pour les différents essais et caractérisations.

Tableau 42 : Résumé du protocole de synthèse du MOF-303. 3,5-pzdc : pyrazole-3,5-dicarboxylique, MeOH : méthanol.

	Formule	Code	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Quantités
Précurseur	AlCl ₃ .6H ₂ O	-	241,43	10,41 g (43,1 mmol)
Ligand	C ₅ H ₄ O ₄ N ₂ .H ₂ O	3,5-pzdc	174,11	7,50 g (43,1 mmol)
Solvant	H ₂ O	-	18,02	750 ml
Modulateur	NaOH	-	40,00	2,60 g (65 mmol)
Réacteur	Bouteille en verre pyrex de 1 l			
Rampe de température	100 °C/15h			
Lavage	1) Centrifuger pour récupérer les cristaux 2) Laisser tremper dans H ₂ O×2h×3/jour (répéter l'opération sur 2 jours) 3) Laisser tremper dans ×2h×3/jour (répéter l'opération sur 2 jours) puis sécher à l'air libre			
Activation	Activer à 25°C/6h, 100 °C/6h et 150°C/6h sous vide			

L'estimation du coût de production du MOF-303 en laboratoire est donnée dans le Tableau 43. Ce coût est d'environ 45813 €/kg de MOF-303, d'après le protocole utilisé dans ce travail de thèse. Comme précédemment, cette estimation est à titre indicatif car tous les frais réels (électricité, eau, main d'œuvre...) ne sont pas considérés. En revanche, le MOF-303 présente le coût de production le plus élevé parmi les MOF synthétisés durant la thèse. Cela s'explique notamment par les prix des réactifs utilisés et notamment le ligand organique fabriqué en petits lots.

Tableau 43 : Estimation du coût de la synthèse de 1 kg de MOF-303 selon le protocole utilisé à l'UCCS avec les prix des matières premières selon le fournisseur choisi. Prix consultés en juin 2023.

Matière première	Prix	Fournisseur (référence)	Masse pour 1 kg selon protocole UCCS	Coût pour 1 kg
AlCl ₃ .6H ₂ O	182,60 €/kg	Sigma-Aldrich (237078-500G)	3856 g	704 €
3,5-pzdc	16220,00 €/kg	Sigma-Aldrich (P56801-5G)	2778 g	45 065 €
H ₂ O	-	-	278 L	-
NaOH	45,60 €/kg	Sigma-Aldrich (S5881-1KG)	963 g	44 €
Total				45 813 €

1.3.3. Protocole de dopage

Le protocole de dopage à l'argent du MOF-303 (Tableau 28) est celui décrit par Wang *et al.* [140], et également utilisé au Chapitre 3 pour le dopage à l'argent du MIL-100(Al). En boîte à gants (Jacomex, Ar), 0,12 g (0,61 mmol) de MOF-303 (calcul par unité de structurale soit [Al(OH)(C₅H₂O₄N₂)] pour une masse molaire de 198,07 g.mol⁻¹) et 0,10 g de nitrate d'argent AgNO₃ (Merck, pureté ≥ 99%) sont pesés dans un flacon en verre de 20 ml. Puis 6 ml d'acétonitrile anhydre CH₃CN (Merck, pureté ≥ 99,9%) sont ajoutés avant de fermer le flacon. La solution est alors chauffée dans une étuve à 70 °C pendant 48h.

Le MOF-303 imprégné d'argent est récupéré par centrifugation ($4000 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant 30 min) et lavé 3 fois avec 10 ml d'acétonitrile frais. Enfin, les cristaux sous forme de poudre blanche sont activés à 25°C pendant 2h puis 120°C pendant 12h sous vide primaire, permettant d'obtenir 0,10 g de MOF-303 imprégné d'argent (noté Ag@MOF-303). Les quantités de réactifs peuvent également être augmentées, afin d'obtenir suffisamment de matériau avec une analyse par DRX sur poudre de chaque synthèse. La Figure 72 présente un cliché MEB d'un cristal d'Ag@MOF-303 synthétisé en mode BSE, afin de révéler les éléments lourds, tel que l'argent. Ainsi, le cliché montre sporadiquement de l'argent en surface du cristal sous forme de points blancs. Comme cela a été évoqué au chapitre bibliographique, quel que soit le protocole de dopage, de l'argent peut rester en surface du matériau, ou bien être extrait du solide sous l'influence du faisceau d'électrons. Les caractérisations effectuées dans le paragraphe suivant permettent alors de quantifier l'argent inséré dans le MOF-303 et son état d'oxydation.

Tableau 44 : Résumé du protocole de dopage à l'argent du MOF-303. ACN : acétonitrile

	Formule	Masse molaire (g/mol)	Quantités
MOF	$\text{Al}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_4\text{N}_2)$	198,07	0,120 g (0,61 mmol)
Dopant	AgNO_3	169,87	0,112 g (0,60 mmol)
Solvant	ACN anhydre	41,05	6 ml
Réacteur	Flacon en verre de 20 ml		
Rampe de température	$70^\circ\text{C}/48\text{h}$		
Lavage	Centrifuger $3 \times 10 \text{ ml}$ d'ACN		
Activation	Activer à $25^\circ\text{C}/2\text{h}$ puis $120^\circ\text{C}/12\text{h}$		

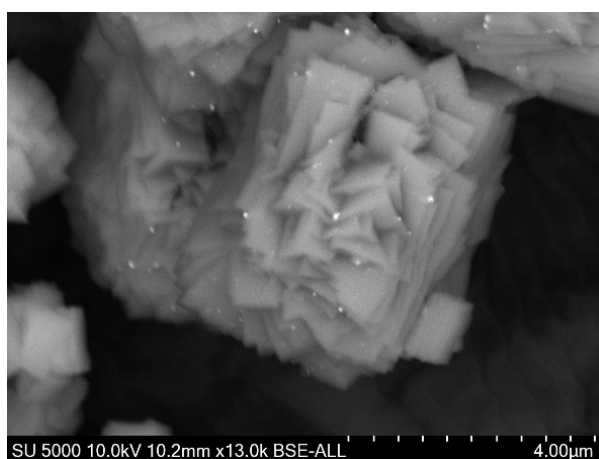


Figure 72 : Cliché MEB en mode BSE d'un cristal de MOF-303 dopé à l'argent.

1.3.4. Caractérisations

L'analyse par DRX (Figure 73) permet de confirmer la bonne cristallisation du MOF-303 par comparaison avec son diagramme simulé. Le diagramme de l'Ag@MOF-303 montre un changement structural avec l'apparition de pics à $13,3^\circ$ coïncidant certainement avec la chélation de l'argent et correspondant également au diagramme DRX obtenu par Wang *et al.* [140].

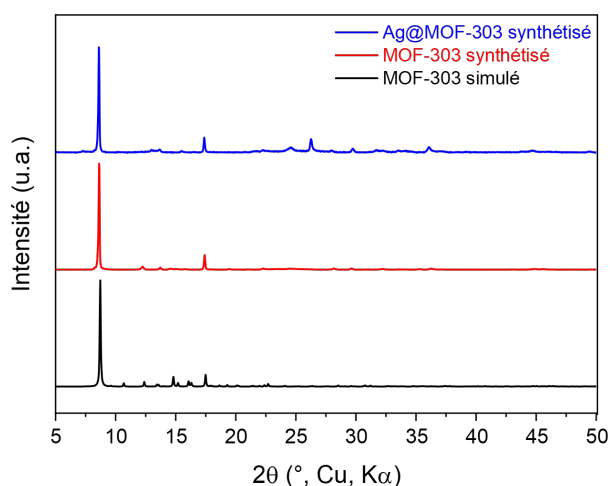


Figure 73 : Diagrammes DRX du MOF-303 et Ag@MOF-303 synthétisés et comparaison avec le diagramme simulé du MOF-303.

Afin de confirmer la présence de l'argent, une ATG est réalisée (Figure 74) sur les MOF-303 et Ag@MOF-303. La perte en masse jusqu'à 100 °C correspond à l'évaporation d'eau et/ou de solvant. Le MOF-303 montre une stabilité thermique jusqu'à 380 °C avant la décomposition du ligand organique entre 380 et 560 °C. La courbe de l'Ag@MOF-303 est très similaire au MOF-303, à la différence d'une stabilité thermique diminuée, comme cela a pu être observé au Chapitre 3 sur le MIL-100(Al) dopé à l'argent. Ainsi, la destruction du ligand organique commence à 275 °C jusqu'à 445 °C, en raison de l'effet catalytique de l'argent (catalyse d'oxydation). En effet, le résidu suite à l'ATG est de couleur grisâtre caractéristique de l'oxyde d'argent Ag_2O (carte PDF n° 01-078-5867).

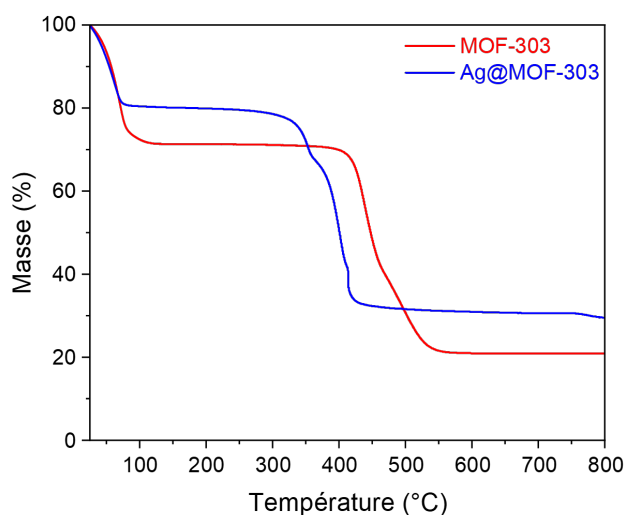


Figure 74 : Analyse thermogravimétrique (ATG) du MOF-303 et Ag@MOF-303 sur une plage de température de 25 à 800 °C sous air et 5°/min.

La cartographie par MEB-EDX (Figure 75) permet de s'assurer de l'homogénéité de l'argent au sein du MOF-303 et la répartition uniforme de ce métal au sein du matériau.

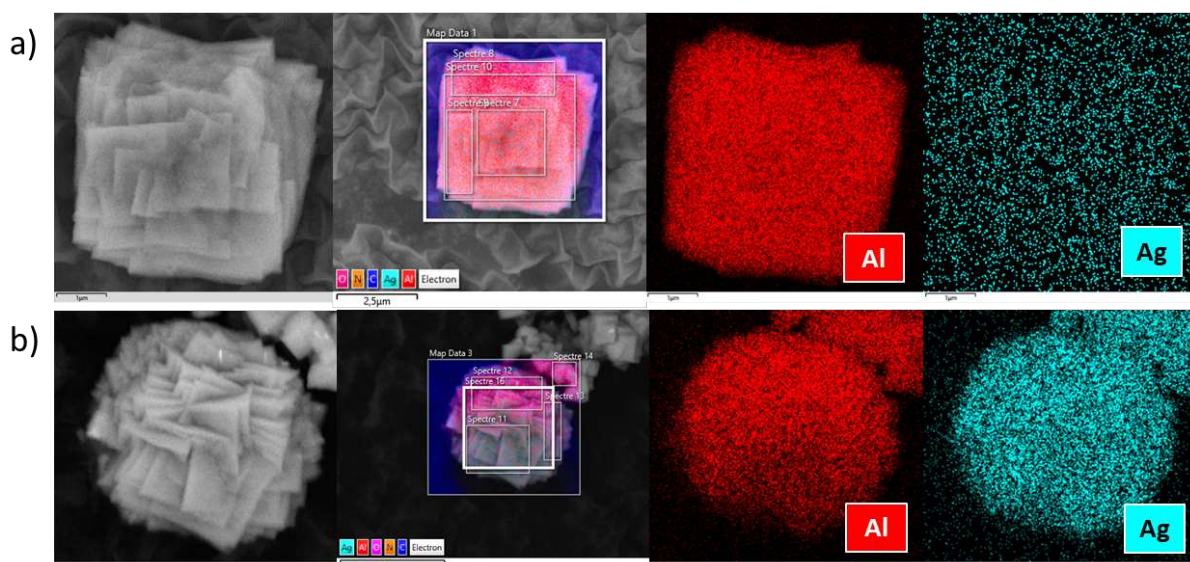


Figure 75 : Cartographies MEB-EDX du a) MOF-303 et b) Ag@MOF-303. Bleu foncé : carbone, rose : oxygène, orange : azote, rouge : aluminium et bleu clair : argent.

Comme détaillé au Chapitre 3, les pourcentages atomiques (%_{at}) de l'aluminium et de l'argent sont déterminés dans l'Ag@MOF-303 grâce à l'analyse EDX. Pour cela, plusieurs spectres sont réalisés sur différentes zones du cristal, lequel est choisi sans argent visible à l'extérieur. Le rapport Ag/Al des pourcentages atomiques est ainsi calculé, puis une moyenne des différentes zones est effectuée, afin d'obtenir la quantité d'argent par aluminium (Annexe 33). Ce rapport Ag/Al permet alors d'en déduire la densité du matériau dopé pour, *in fine*, convertir les capacités d'adsorption des gaz rares en $\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$ (cf. partie 2) et permettre d'observer l'influence de l'argent.

Le rapport Ag/Al pour l'Ag@MOF-303 obtenu par l'analyse EDX est de 0,60. Afin de confirmer ce résultat, une analyse élémentaire par ICP-AES est réalisée (résultats présentés en Annexe 34) et un rapport Ag/Al déterminé à 0,50. Ces rapports Ag/Al, calculés à partir des analyses par EDX et ICP-AES, sont cohérents avec les résultats de l'équipe de Wang *et al.* [140] où un rapport Ag/Al de 0,49 a été déterminé par ICP-AES.

Comme détaillé au Chapitre 3, les matériaux synthétisés dans ce travail peuvent contenir des défauts de structure. C'est pourquoi les densités réelles du MOF-303 et Ag@MOF-303 synthétisés ici ont été mesurées par pycnométrie à gaz. Les densités mesurées du MOF-303 et de l'Ag@MOF-303 sont alors de $1,94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $2,31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ respectivement (Tableau 31). Les densités sont également calculées à partir des rapports Ag/Al obtenus par les analyses EDX et ICP-AES, donnant des valeurs très similaires à la densité mesurée par le pycnomètre à gaz.

Dans la suite de ce chapitre, les densités mesurées du MOF-303 et de l'Ag@MOF-303 (dernière colonne du Tableau 31) sont utilisées pour convertir les quantités adsorbées en volume de gaz par volume du MOF ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$) au lieu du volume de gaz adsorbé par masse du MOF ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{MOF}}$).

Tableau 45 : Densités du MOF-303 et de l'Ag@MOF-303 calculées à partir de la densité mesurée par pycnométrie à gaz du MOF-303 et des rapports Ag/Al déterminés par MEB-EDX et ICP-AES.

MOF	Densité EDX (g.cm ⁻³)	Densité ICP-AES (g.cm ⁻³)	Densité mesurée (g.cm ⁻³)	Formule
MOF-303	-	-	$1,94 \pm 5 \times 10^{-18}$	Al(OH)(C ₅ H ₂ O ₄ N ₂)
Ag@MOF-303	2,57	2,47	$2,31 \pm 7 \times 10^{-2}$	AlAg _{0,35} (OH)(C ₅ H ₂ O ₄ N ₂)

Comme précédemment, les surfaces spécifiques des MOF-303 et Ag@MOF-303 sont déterminées par la méthode BET sur la mesure des isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K (Figure 76). Le MOF-303 donne une surface spécifique de $1086 \pm 26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et l'Ag@MOF-303 une surface spécifique de $649 \pm 15 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Comme attendu, le dopage à l'argent a réduit la surface spécifique du MOF en raison de la chélation des atomes d'argent sur le ligand organique. Par conséquent, l'encombrement stérique augmente, permettant l'optimisation des tailles des cavités poreuses.

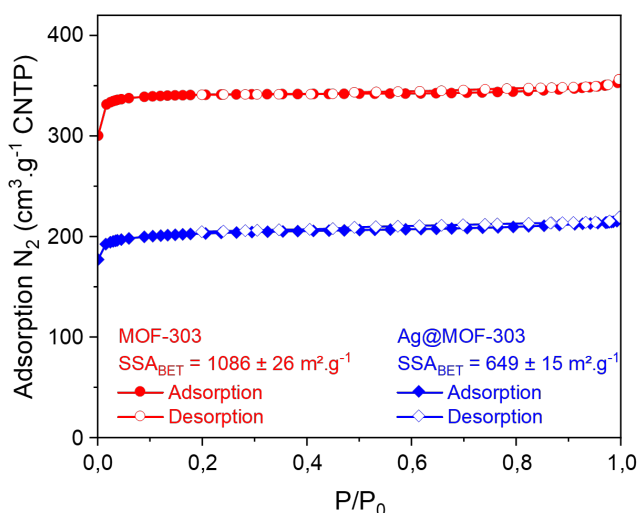


Figure 76 : Isothermes d'adsorption/désorption du MOF-303 et Ag@MOF-303. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression, SSA : Specific Surface Area.

Les précédentes caractérisations ont permis de démontrer la présence homogène de l'argent au sein du matériau. Pour terminer ces caractérisations, l'état d'oxydation de l'argent est déterminé par spectrométrie UV-Visible de réflectance diffuse (DRS UV-Vis). Les bandes d'absorption de l'argent ont été déterminées dans la littérature [175] [69] (cf. Chapitre 3). Pour rappel, les bandes d'absorption de l'espèce Ag⁺ se situe entre 208 et 238 nm, au-dessus de 350 nm pour les nanoparticules Ag⁰ et entre 240 et 350 nm pour des clusters chargés Ag_n^{δ+} (n < 10) et métalliques Ag_m. Les spectres obtenus pour les MOF-303 et Ag@MOF-303 sont présentés en Figure 77. Cette technique permet de confirmer l'état d'oxydation de l'argent, principalement sous forme de clusters chargés et métalliques (Ag_n^{δ+}/ Ag_m), grâce aux bandes d'absorption situées à 265 et 309 nm, respectivement. Une faible absorption de l'espèce Ag⁺ semble présente à 227 nm. Ainsi, contrairement au MIL-100(Al) dopé à l'argent sous forme de nanoparticules Ag⁰, les ligands organiques du MOF-303 ont bien formé un complexe avec l'argent (Ag⁺).

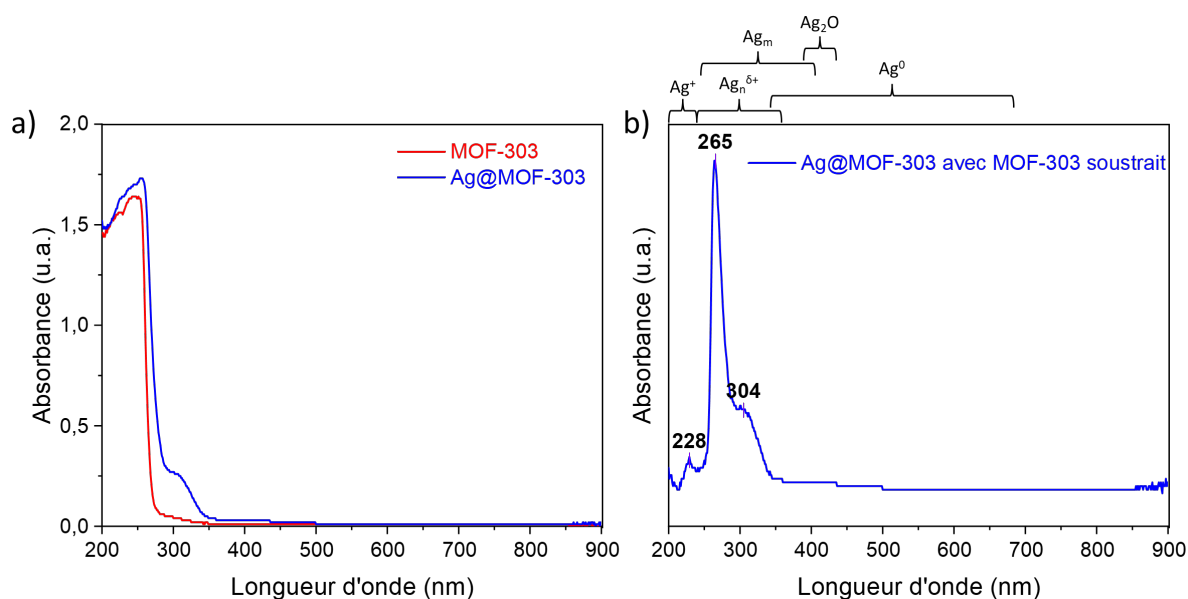


Figure 77 : Spectres d'absorbance obtenus par DRX UV-Vis du MOF-303 et Ag@MOF-303. a) Résultats bruts et b) Soustraction du spectre du MOF-303 afin d'observer les bandes d'absorption de l'argent dans l'Ag@MOF-303. u.a. : unité arbitraire.

2. ÉTUDE STATIQUE DE L'ADSORPTION DES GAZ RARES

L'adsorption des gaz rares (Xe, Kr), en conditions statiques et à température ambiante, a été étudiée pour tous les MOF présentés précédemment. Cette partie présente succinctement les résultats obtenus sur les composés UiO-66-X, ZIF-8, MIL-125(Ti) et MIL-53 (cf. section 2.1). Puis, un focus est réalisé sur les composés MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303 (cf. section 2.2).

2.1. Résultats en conditions statiques des matériaux de type UiO-66-X, ZIF-8, MIL-53(Al) et MIL-125(Ti)

Les capacités d'adsorption des gaz rares et des sélectivités de Henry Xe/Kr obtenus en conditions statiques à 25 °C 1 bar, sont présentés dans le Tableau 46 pour les MOF de type UiO-66, ZIF-8, MIL-53(Al) et MIL-125(Ti). Les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton sont présentées en Annexe 28 et les courbes permettant la détermination des constantes de Henry (k_H), pour les calculs de la sélectivité Xe/Kr, sont en Annexe 29.

Tableau 46 : Comparaison des résultats en conditions statiques des matériaux UiO-66, MIL-53(Al), MIL-125(Ti) et ZIF-8. SSA_{BET} : Surface spécifique. CS : capacité d'adsorption du xénon et du krypton à température ambiante et 1 bar. Les numéros entre parenthèses indiquent l'ordre du plus grand (1) au plus petit (10).

MOF	SSA_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	CS_{Xe} ($mmol.g^{-1}$)	CS_{Xe} ($cm^3.g^{-1}$)	CS_{Xe}/SSA_{BET} ($cm^3.m^{-2}$)	CS_{Kr} ($mmol.g^{-1}$)	CS_{Kr} ($cm^3.g^{-1}$)	CS_{Kr}/SSA_{BET} ($cm^3.m^{-2}$)	$S_{Xe/Kr}$
UiO-66-(COOH) ₂	314	1,39	34,48 (4)	0,110 (1)	0,44	10,84 (5)	0,035 (1)	7,72 (5)
UiO-66-COOH	278	0,75	18,58 (8)	0,067 (2)	0,24	6,06 (7)	0,022 (3)	7,89 (4)
MIL-53	998	2,59	64,28 (2)	0,064 (3)	0,60	14,86 (2)	0,015 (5)	6,31 (6)
UiO-66-NH ₂	1040	2,67	66,22 (1)	0,064 (4)	0,76	18,78 (1)	0,018 (4)	8,09 (2)
UiO-66-fumarate	488	1,25	30,93 (5)	0,063 (5)	0,46	11,46 (4)	0,023 (2)	8,38 (1)
MIL-125(Ti)	1330	2,33	57,84 (3)	0,043 (6)	0,52	12,89 (3)	0,010 (7)	5,14 (7)
UiO-66-SO ₃ H	318	0,48	11,94 (10)	0,038 (7)	0,13	3,24 (10)	0,010 (6)	7,90 (3)
UiO-66	1058	1,24	30,62 (6)	0,029 (8)	0,36	8,97 (6)	0,008 (8)	4,50 (8)
ZIF-8	1233	0,88	21,84 (7)	0,018 (9)	0,22	5,40 (8)	0,004 (9)	3,73 (9)
MOF-808	1576	0,60	14,87 (9)	0,009 (10)	0,18	4,38 (9)	0,003 (10)	3,52 (10)

Ainsi, différents solides à base de zirconium de la famille des UiO-66 ont été étudiés en raison des différentes possibilités de fonctionnalisation des ligands organiques par des groupements polaires, tels que -NH₂, -(COOH)₂, -COOH, , -SO₃H, ou permettant une optimisation des tailles de pores tels que l'UiO-66-fumarate (MOF-801) et le MOF-808. Dans cette famille de composés, l'UiO-66-NH₂ obtient la meilleure capacité d'adsorption du xénon (2,67 mmol.g⁻¹) et du krypton (0,76 mmol.g⁻¹), mais également parmi tous ceux présentés dans le Tableau 46, dont les résultats sont concordants avec la littérature [152] [153] (cf. Chapitre 1). En termes de sélectivité du xénon par rapport au krypton, l'UiO-66-fumarate obtient la meilleure sélectivité ($S_{Xe/Kr} = 8,38$), suivi de près par l'UiO-66-NH₂ ($S_{Xe/Kr} = 8,09$). En revanche, le rapport de la quantité adsorbée de xénon sur la surface spécifique du MOF indique que le solide UiO-66-(COOH)₂ adsorbe davantage de xénon par surface accessible ($CS_{Xe}/SSA_{BET} = 0,110 cm^3.m^{-2}$) que tous les autres MOF. Les performances de ces deux composés sont attribuées à la fonctionnalisation du ligand par les groupements -NH₂ et -(COOH)₂, riches en électrons et polaires, permettant également l'optimisation des fenêtres poreuses ($\approx 5-6 \text{ \AA}$), comme c'est aussi le cas pour l'UiO-66-fumarate. En effet, cela permet des interactions de Van der Waals importantes entre le dipôle permanent polaire du ligand organique et le dipôle induit des atomes de xénon, tel que démontré par Lee *et al.* [152] sur différents UiO-66-X fonctionnalisés (cf. Chapitre 1).

Concernant la famille des MIL, le solide MIL-53(Al), avec une sélectivité égale à 6,31, obtient la plus grande capacité d'adsorption du xénon (2,59 mmol.g⁻¹) et du krypton (0,60 mmol.g⁻¹), juste après l'UiO-66-NH₂. Cette capacité d'adsorption est cohérente avec l'étude de Boutin *et al.* [138] qui obtient une adsorption de 3,00 mmol.g⁻¹ de xénon, attribuée à la flexibilité de la structure du MIL-53(Al). En effet, cette étude a montré un phénomène de respiration de la charpente, permettant un élargissement des canaux sur une certaine plage de température (220 – 292 K), favorisant ainsi l'adsorption d'espèces apolaires telles que les gaz rares. Ce phénomène de respiration se manifeste par une hystérésis sur

l'isotherme d'adsorption du xénon, telle qu'observée sur la courbe d'isotherme du MIL-53(Al) obtenue à 21 °C et présentée en Figure 78.

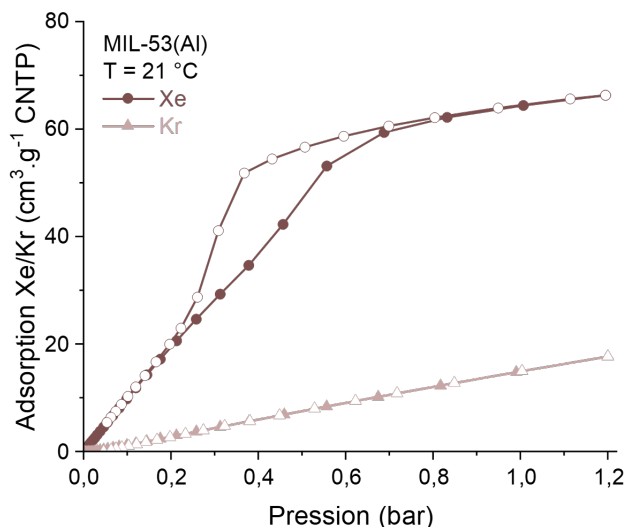


Figure 78 : Isotherme d'adsorption/désorption du xénon (cercle) et krypton (triangle) à 21 °C dans le MIL-53. Symbole plein : adsorption, symbole vide : désorption, CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.

Enfin, le composé ZIF-8 à base de clusters de zinc a été testé en raison de ses performances démontrées pour l'adsorption d'espèces iodées [190]. Ce solide adsorbe ainsi 0,88 mmol.g⁻¹ de xénon et 0,22 mmol.g⁻¹ de krypton à 25 °C et sous 1 bar, pour une sélectivité Xe/Kr de 3,73. Ces résultats sont très proches de l'étude de Wang *et al.* [66] qui obtient des capacités d'adsorption de 0,90 mmol.g⁻¹ de xénon et de 0,19 mmol.g⁻¹ de krypton à 25 °C et 1 bar. Toutefois, le ZIF-8 fait partie des composés MOF les moins performants testés au cours de ce travail de thèse avec le MOF-808, en termes de volume de gaz rare adsorbé par unité de surface spécifique (CS/SSA_{BET}). En effet, le ZIF-8 possède des fenêtrés d'accès trop petites (3,4 Å) et le MOF-808 possède des cages d'un diamètre trop grand (18,4 Å), ne favorisant pas l'adsorption des gaz rares.

2.2. Résultats en conditions statiques des matériaux MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303

Les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton par les trois matériaux étudiés (MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303) sont mesurées à 25 °C. La Figure 79 présente les courbes obtenues en volume de gaz rare adsorbé par volume de MOF (cm³_{gaz}.cm⁻³_{MOF}), déduit à partir des densités mesurées des matériaux (cf. Tableau 31). Comme détaillé au Chapitre 3, cela permet une meilleure comparaison, notamment pour l'Ag@MOF-303, afin d'observer l'effet du dopage à l'argent sur l'adsorption des gaz rares. En Annexe 35 sont données les isothermes d'adsorption en volume de gaz rare adsorbé par gramme de MOF (cm³.g⁻¹).

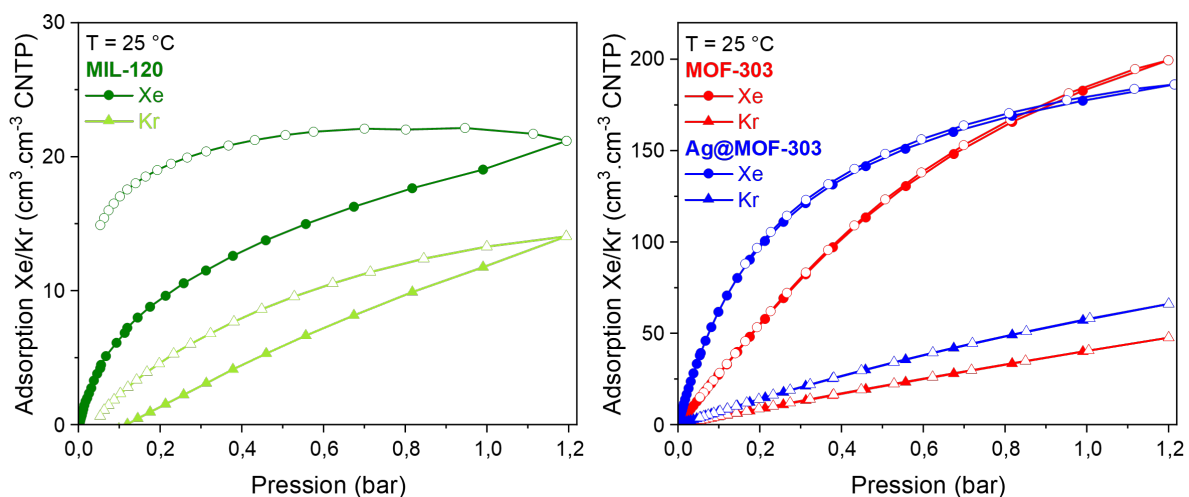


Figure 79 : Isothermes d'adsorption/désorption ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$) du xénon (cercle) et du krypton (triangle) par le MIL-120 (gauche), le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 (droite) obtenus à 25 °C.

Les isothermes d'adsorption permettent d'observer à nouveau, une adsorption plus élevée du xénon par rapport au krypton, quel que soit le MOF. Les capacités d'adsorption des gaz rares sont résumées dans le Tableau 47 avec une comparaison du volume adsorbé de Xe ou Kr, par unité de surface accessible du matériau ($\text{CS}/\text{SSA}_{\text{BET}}$).

Les courbes du MIL-120 sont de type I (caractéristique des adsorbants microporeux) et montrent (pour les deux gaz) une courbe d'adsorption différente de la courbe de désorption. Ce phénomène, qui traduit une affinité du xénon sur la charpente, s'explique par une taille de canaux adaptée voire légèrement trop petites en raison des groupements hydroxyles pointant vers l'intérieur des pores (4,7 Å en théorie [187] ; cf. Tableau 38) par rapport au diamètre cinétique du xénon (4,1 Å). Ainsi, la pression nécessaire au remplissage du solide est plus élevée que la pression nécessaire pour vider les pores. La capacité d'adsorption du xénon est alors de $19,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($9,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,37 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $48,58 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et celle du krypton de $11,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($5,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,23 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $19,27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sous 1 bar à 25 °C (Tableau 47).

Les courbes d'adsorption du MOF-303 et de l'Ag@MOF-303 sont également de type I. Le dopage à l'argent permet d'observer une quantité adsorbée du xénon par l'Ag@MOF-303 de $177,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($77,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $3,11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $408,32 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et du krypton de $57,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($24,87 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $83,98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) sous 1 bar à 25 °C (Tableau 47). Ces quantités sont légèrement inférieures à celles obtenues pour le MOF-303 qui adsorbe $183,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($102,96 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $4,16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $546,18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de xénon et $40,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ($24,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, $0,97 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $81,46 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) de krypton dans les mêmes conditions. Cela peut être la conséquence d'un dopage à l'argent moins efficace que prévu, et notamment une moins bonne chélation de Ag^+ par le ligand. En revanche, à basse pression (0,2 bar) l'Ag@MOF-303 permet une adsorption du xénon significativement plus élevée que le MOF-303 ($97,68 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ et $54,81 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ respectivement), soit 78% de plus.

Cela s’explique par une diffusion plus favorable du xénon au sein des pores et ainsi, une meilleure accessibilité à l’ensemble de la porosité du matériaux. Par ailleurs, ces capacités d’adsorption des gaz rares sont supérieures à celles obtenues par Wang *et al.* [140]. En effet, Wang et son équipe obtiennent une adsorption du xénon de $90 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le MOF-303 et de $72 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l’Ag@MOF-303 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1 bar. Ces valeurs ne sont pas comparées en volume de xénon adsorbé par volume de MOF ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) car dans la référence, les densités théoriques ont été utilisées, tandis qu’ici ce sont les densités mesurées qui ont permis de convertir les unités.

Tableau 47 : Capacités d’adsorption (CS) du xénon et du krypton du MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303. d : densité mesurée par pycnométrie à gaz, SSA : Specific Surface Area.

MOF	$d_{\text{mesurée}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	SSA_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	SSA_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)	CS_{Xe} ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	$CS_{\text{Xe}}/SSA_{\text{BET}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$)	CS_{Kr} ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$)	$CS_{\text{Kr}}/SSA_{\text{BET}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$)
MIL-120	2,11	18,9	39,9	19,20	0,481	11,86	0,297
MOF-303	1,94	1086	2106	183,22	0,090	40,07	0,019
Ag@MOF-303	2,31	649	1499	177,57	0,118	57,45	0,038

En termes de capacité d’adsorption du xénon, le MOF-303 obtient des valeurs supérieures à celles obtenues par l’Ag@MOF-303. En terme de volume de gaz rare (Xe ou Kr) adsorbé par unité de surface accessible (CS/SSA_{BET}), l’Ag@MOF-303 ($0,118 \text{ cm}^3_{\text{Xe}} \cdot \text{m}^{-2}$ et $0,038 \text{ cm}^3_{\text{Kr}} \cdot \text{m}^{-2}$) est plus performant que le MOF-303 ($0,090 \text{ cm}^3_{\text{Xe}} \cdot \text{m}^{-2}$ et $0,019 \text{ cm}^3_{\text{Kr}} \cdot \text{m}^{-2}$). En revanche, c’est le MIL-120 qui détient des performances remarquables, avec un rapport de volume adsorbé par unité de surface de $0,481 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ pour le xénon et de $0,297 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ pour le krypton. Cela est dû à sa très faible surface spécifique mentionnée précédemment ($18,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ seulement mesurée à l’azote à 77 K). Cependant, ces performances exceptionnelles du MIL-120 sont à modérer s’il est tenu compte de la surface spécifique mesurée par l’adsorption du CO_2 à 195 K pouvant atteindre $529 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [188].

La sélectivité du xénon par rapport au krypton (notée $S_{\text{Xe/Kr}}$) a également été calculée pour les trois MOF par la méthode décrite au Chapitre 2. Le Tableau 48 résume les constantes de Henry et les sélectivités obtenues à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les trois MOF étudiés (courbes en Annexe 36). Ainsi, l’Ag@MOF-303 obtient la meilleure sélectivité du xénon par rapport au krypton ($S_{\text{Xe/Kr}} = 11,11$), tandis que le MOF-303 et le MIL-120 obtiennent des sélectivités très proches de 6,02 et 6,71 respectivement. Par ailleurs, les valeurs de sélectivités Xe/Kr obtenues pour le MOF-303 et Ag@MOF-303 sont proches de celles obtenues par Wang *et al.* [140], égales à 6,6 et 10,4 respectivement. Leurs sélectivités sont calculées pour un mélange Xe/Kr ($v/v = 20/80$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et basées sur la théorie de la solution adsorbée idéale (IAST de l’anglais *ideal adsorbed solution theory*).

Tableau 48 : Constantes de Henry et sélectivités calculées pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 à 25 °C.

MOF	k_H (cm ³ .g ⁻¹ .bar ⁻¹)		$S_{Xe/Kr}$
	Xe	Kr	
MIL-120	42,37 ± 1,16	7,04 ± 0,31	6,02
MOF-303	141,16 ± 0,30	21,04 ± 0,32	6,71
Ag@MOF-303	336,36 ± 1,53	30,29 ± 0,10	11,11

Ainsi, cette étude statique met en évidence l'intérêt du MOF-303 en raison des capacités d'adsorption records obtenues, de sa surface spécifique élevée et de sa structure composée de canaux uniformes permettant des interactions gaz-charpente favorisées. De plus, l'effet bénéfique du dopage à l'argent est démontré, permettant notamment une meilleure sélectivité Xe/Kr, ainsi qu'une quantité adsorbée plus importante à basse pression. Le solide MIL-120, malgré sa faible surface spécifique mesurée à l'azote (77 K), est un candidat prometteur pour l'adsorption des gaz rares en raison de ses tailles de canaux adaptées et permet un volume de stockage des gaz rares par unité de surface plus important que tous les matériaux étudiés au cours de ce travail de thèse.

3. ÉTUDE DYNAMIQUE DE L'ADSORPTION DES GAZ RARES

Tous les matériaux présentés précédemment n'ont malheureusement pas pu être testés sur le banc de filtration dynamique SAFARI par manque de temps. D'une part, quelques essais à température ambiante ont été réalisés sur les matériaux les plus performants en termes de capacité d'adsorption en statique du xénon du Tableau 46, à savoir l'UiO-66-NH₂ et le MIL-53(Al), mais également le ZIF-8 (cf. section 3.1.). D'autre part, les composés MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303, faisant l'objet de ce dernier chapitre de thèse, ont été étudiés sous différentes conditions de vitesse du flux, température, hauteur du lit et en présence d'humidité relative (cf. section 3.2).

3.1. Résultats en conditions dynamiques des composés UiO-66-NH₂, MIL-53(Al) et ZIF-8

Le protocole d'essai est identique à celui présenté au Chapitre 2, avec une colonne en verre de diamètre 1 cm et pour une hauteur de lit de MOF de 1 cm à 25 °C. Tous les solides (activés et conservés en boîte à gants suite à leur synthèse) sont réactivés environ 30 min à leur température d'activation : 200 °C pour le MIL-53(Al), 120 °C pour l'UiO-66-NH₂ et 65 °C pour le ZIF-8. Un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv ou bien 500 ppmv de Xe (ou Kr), dilués dans de l'air sec, est injecté à une vitesse de 1 ou 0,25 cm.s⁻¹. Le Tableau 49 présente les quantités adsorbées (CS_{ads}) et désorbées (CS_{des}) du xénon et du krypton, ainsi que les temps de percée sur les composés MIL-53, UiO-66-NH₂ et ZIF-8 (les courbes de percées sont en Annexe 30, Annexe 31 et Annexe 32 respectivement).

Le solide MIL-53, malgré des capacités d'adsorption des gaz rares intéressantes en conditions statiques, n'obtient pas de résultats significatifs sur le banc SAFARI à une vitesse du flux relativement faible

(0,25 cm.s⁻¹). En effet, les courbes de percée avec et sans MOF (essai et blanc), pour l'injection d'un mélange à 400/40 ppmv Xe/Kr à 25 °C, se superposent parfaitement. Les quantités adsorbées sont alors de 1,06 μmol.g⁻¹ de xénon tandis que le krypton n'est pas retenu par le MIL-53, donnant une sélectivité Xe/Kr de 13,10. Des essais à une vitesse plus élevée, et ainsi une pression en amont du lit plus importante, permettrait potentiellement une meilleure diffusion du gaz au sein du MIL-53, en accord avec les résultats obtenu au Chapitre 2. En effet, en conditions dynamiques, le solide MIL-53(Al) conserve sa forme « fermée » contrairement à l'étude en conditions statiques où la pression partielle du xénon est plus importante. En maintenant l'équilibre des pressions pour la mesure, cela permet au gaz de se diffuser au sein des pores et « d'ouvrir » les canaux (saut sur l'isotherme d'adsorption ; cf. Figure 78) [191].

Concernant le solide UiO-66-NH₂, une vitesse du flux de 1 cm.s⁻¹ est utilisée pour l'injection de Xe ou Kr à 500 ppmv ou bien un mélange de 400/40 ppmv Xe/Kr, dilués dans de l'air sec à 25 °C. Les capacités d'adsorption du xénon sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour le MIL-53, avec 1,37 μmol.g⁻¹ de xénon adsorbé lorsque 500 ppmv sont injectés et 1,62 μmol.g⁻¹ lorsque 400 ppmv sont injectés avec 40 ppmv de krypton, donnant une faible sélectivité Xe/Kr de 1,63. Le krypton est par ailleurs légèrement adsorbé, de l'ordre de 0,61 μmol.g⁻¹ lorsque 500 ppmv dans l'air sec sont injectés sans xénon. Le ZIF-8 obtient des résultats similaires, très peu de xénon et de krypton sont adsorbés comme attendu (1,41 μmol.g⁻¹ et 0,18 μmol.g⁻¹ respectivement) pour une concentration initiale de 400/40 ppmv Xe/Kr donnant une sélectivité Xe/Kr de 1,59 seulement.

Tableau 49 : Résultats des essais SAFARI sur les composés UiO-66-NH₂, MIL-53 et ZIF-8. C₀ : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, m : masse de MOF activé, CS : capacité d'adsorption/désorption, t_{percée} : temps de percée, hauteur du lit : 1 cm et diamètre de la colonne : 1 cm.

MIL-53												
C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	P _{exp} (bar)	v _{exp} (cm.s ⁻¹)	m (g)	CS _{ads(Xe)} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des(Xe)} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	CS _{ads(Kr)} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des(Kr)} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	S _{Xe/Kr}
400	40	25	1,01	0,25	0,26	1,06	0,83	<1	0,00	0,00	<1	13,10
UiO-66-NH ₂												
C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	P _{exp} (bar)	v _{exp} (cm.s ⁻¹)	m (g)	CS _{ads(Xe)} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des(Xe)} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	CS _{ads(Kr)} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des(Kr)} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	S _{Xe/Kr}
500	-	25	1,02	1,00	0,34	1,37	2,09	<1	-	-	-	-
-	500	25	1,03	0,99	0,33	-	-	-	0,61	0,62	<1	-
400	40	25	1,03	0,99	0,38	1,62	1,83	<1	0,18	0,11	<1	1,63
ZIF-8												
C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	P _{exp} (bar)	v _{exp} (cm.s ⁻¹)	m (g)	CS _{ads(Xe)} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des(Xe)} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	CS _{ads(Kr)} (μmol.g ⁻¹)	CS _{des(Kr)} (μmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	S _{Xe/Kr}
500	-	25	1,03	0,99	0,39	1,50	1,58	<1	-	-	-	-
-	500	25	1,03	0,99	0,39	-	-	-	0,31	0,47	<1	-
400	40	25	1,03	0,99	0,35	1,41	1,40	<1	0,18	0,08	<1	1,59
400	40	25	1,01	0,25	0,43	0,57	0,05	<1	0,09	0,00	<1	0,60

3.2. Résultats en conditions dynamiques des matériaux MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303

L'étude statique sur le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 a montré une faisabilité de piégeage des gaz rares avec notamment un effet bénéfique du dopage à l'argent. Ces trois matériaux ont alors été testés en conditions dynamiques sur le banc SAFARI selon le protocole d'essai décrit au Chapitre 2. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 50 pour les trois matériaux, ainsi que les capacités d'adsorption des gaz rares et les temps de percée obtenus. Tous les solides (activés et conservés en boîte à gants suite à leur synthèse) sont réactivés environ 30 min à leur température d'activation : 150 °C pour le MOF-303, 120 °C pour l'Ag@MOF-303 et 200 °C pour le MIL-120. Les essais sont réalisés à 25 °C pour tous les composés ainsi que deux essais supplémentaires à 50 °C, avec et sans humidité relative à 89%, pour les MOF-303 et Ag@MOF-303. Différentes concentrations en gaz rares diluées dans de l'air sec sont injectées (500 ppmv de Xe ou Kr, ou bien un mélange à 400/40 ppmv) à une vitesse du flux de 0,25 ou 1,00 cm.s⁻¹. La colonne de 1 cm de diamètre est utilisée pour deux hauteurs de lit du MOF différentes (1 ou 4 cm). Les capacités d'adsorption présentés (Tableau 50) sont données en volume de gaz rare adsorbé par volume de matériau (cm³.cm⁻³) calculées à partir des densités mesurées (cf. Tableau 47). De plus, le numéro de l'essai (première colonne) est reporté sur la courbe de percée associée. L'Annexe 37 présente les capacités d'adsorption en quantité de matière par masse de MOF (μmol.g⁻¹).

Tableau 50 : Conditions expérimentales des essais SAFARI sur le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303, résultats des capacités d'adsorption/désorption (CS_{ads} et CS_{des}), temps de percée ($t_{percée}$) et sélectivité ($S_{Xe/Kr}$). N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée, C_0 : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, $P_{amont/aval}$: pression mesurée en amont et aval du lit de MOF, v_{exp} : vitesse réelle du flux, m : masse de MOF activé, %HR : pourcentage d'humidité relative.

*Correspondant à un pourcentage massique d'eau de 7,1%_w pour un débit massique d'eau (Q_{mH_2O}) de 0,21 g.h⁻¹ et une masse totale d'eau injectée de 210 mg.

MIL-120															
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	m (g)	h (cm)	%HR	Xénon			Krypton			$S_{Xe/Kr}$
									CS_{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS_{des} (cm ³ .cm ⁻³)	$t_{percée}$ (min)	CS_{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS_{des} (cm ³ .cm ⁻³)	$t_{percée}$ (min)	
1	500	-	25	1,03	0,99	0,26	1	-	0,27	0,27	1,0	-	-	-	-
2	-	500	25	1,02	0,99	0,24	1	-	-	-	-	0,15	0,04	0,0	-
3	400	40	25	1,03	0,99	0,24	1	-	0,19	0,14	<1	0,02	0,01	<1	1,10
4	400	40	25	1,01	0,25	0,32	1	-	0,15	0,13	3,5	0,00	0,00	0,0	13,59
MOF-303															
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	m (g)	h (cm)	%HR	Xénon			Krypton			$S_{Xe/Kr}$
									CS_{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS_{des} (cm ³ .cm ⁻³)	$t_{percée}$ (min)	CS_{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS_{des} (cm ³ .cm ⁻³)	$t_{percée}$ (min)	
5	500	-	25	1,02	1,00	0,21	1	-	0,18	0,14	0,0	-	-	-	-
6	-	500	25	1,01	1,01	0,30	1	-	-	-	-	0,22	0,06	0,0	-
7	400	40	25	1,01	0,98	0,75	4	-	0,28	0,22	4,2	0,01	0,01	2,7	2,49
8	400	40	25	1,01	0,25	0,39	1	-	0,17	0,12	5,9	0,00	0,00	0,0	4,89
9	400	40	50	1,00	1,01	0,25	1	-	0,07	0,10	0,0	0,00	0,00	0,0	2,42
10	356	36	50	1,00	1,02	0,27	1	88,5*	0,14	0,02	0,0	0,01	0,00	0,0	1,79
Ag@MOF-303															
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	m (g)	h (cm)	%HR	Xénon			Krypton			$S_{Xe/Kr}$
									CS_{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS_{des} (cm ³ .cm ⁻³)	$t_{percée}$ (min)	CS_{ads} (cm ³ .cm ⁻³)	CS_{des} (cm ³ .cm ⁻³)	$t_{percée}$ (min)	
11	500	-	25	1,01	1,01	0,32	1	-	0,31	0,30	1,7	-	-	-	-
12	-	500	25	1,02	1,00	0,35	1	-	-	-	-	0,00	0,08	0,0	-
13	400	40	25	1,02	0,98	1,07	4	-	0,29	0,26	5,3	0,01	0,01	1,0	3,11
14	400	40	25	1,01	0,25	0,36	1	-	0,21	0,13	5,9	0,00	0,00	0,0	5,49
15	400	40	50	1,01	1,00	0,33	1	-	0,18	0,30	1,5	0,02	0,02	<1	1,10
16	356	36	50	1,01	1,01	0,37	1	89,0*	0,15	0,03	1,5	0,01	0,00	0,0	1,56

3.2.1. Adsorption dynamique des gaz rares dans le MIL-120

D'après le Tableau 50 et les courbes de percée de la Figure 80, pour une vitesse de balayage de $1,00 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et un lit de 1 cm de hauteur à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, le solide MIL-120 adsorbe $0,27 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ (ou $5,23 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) de xénon lorsque 500 ppmv sont injectés (sans krypton). Lorsque 400 ppmv de xénon sont injectés avec 40 ppmv de krypton, $0,19 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ (ou $3,82 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) sont adsorbés. Quelle que soit la concentration en Xe, des temps de percée inférieurs à 1 min sont observés. Cependant, lorsque le xénon est injecté avec une vitesse du flux de $0,25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, le MIL-120 adsorbe $0,15 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ (ou $2,84 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) de xénon avec, cette fois, un temps de percée de 3,5 min et une sélectivité Xe/Kr de 13,59. Concernant le krypton, quelles que soient les conditions d'expérience, celui-ci n'est pas retenu par le MIL-120. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus au Chapitre 2. En effet, lorsque la vitesse du flux est diminuée (ici de $1,00$ à $0,25 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$), le temps de séjour du xénon au sein du MIL-120 augmente, conduisant à un temps de percée plus tardif (ici de 1 à 3,5 min). A l'inverse, lorsque cette vitesse est augmentée, le temps de séjour diminue, mais la diffusion du xénon et ainsi la quantité adsorbée de Xe au sein des pores est favorisée (ici de $0,15$ à $0,19 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$).

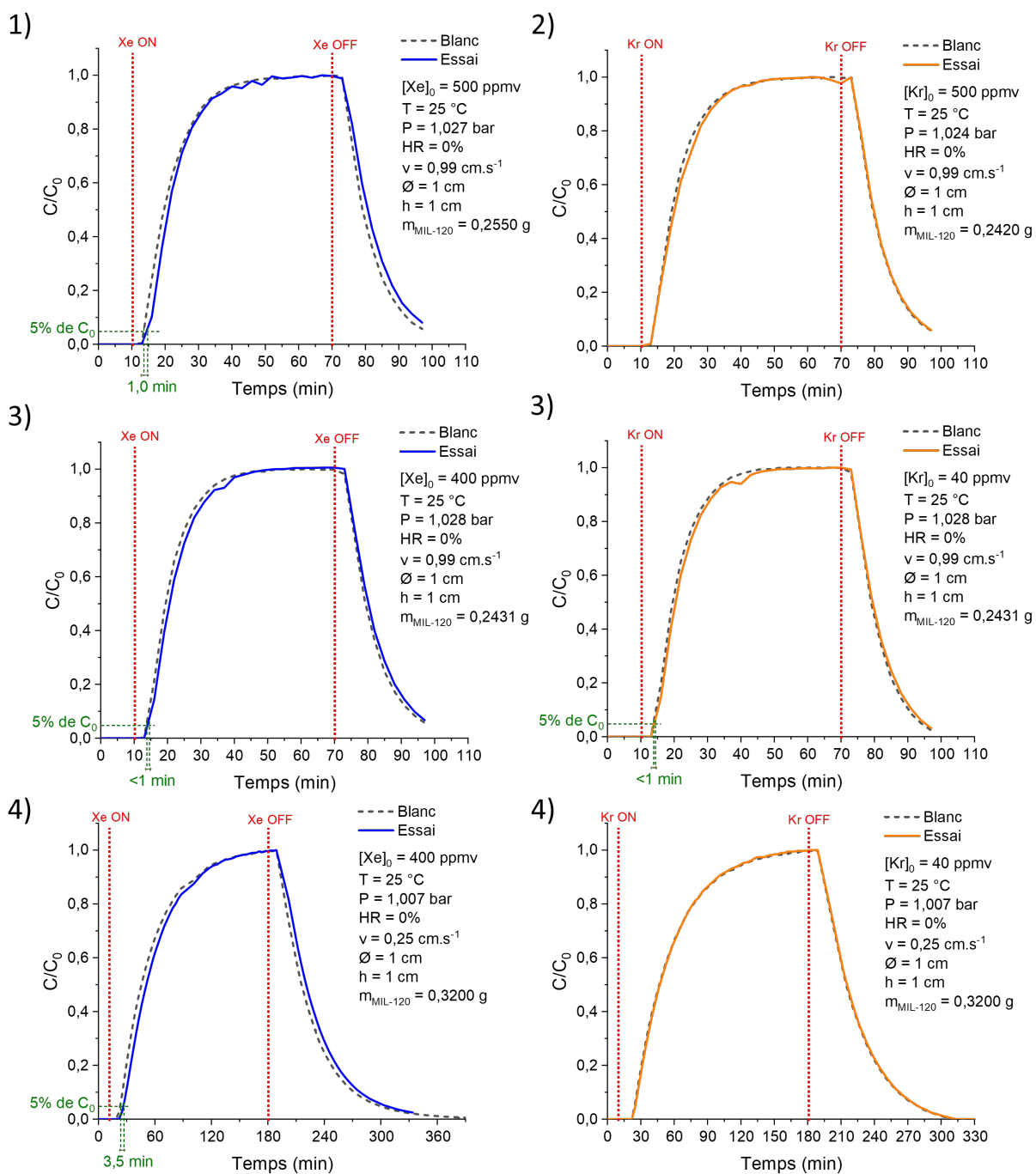


Figure 80 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MIL-120 sous 1 bar et 25 °C, pour différentes concentrations injectées (Xe ou Kr à 500 ppmv, ou mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv, dans l'air sec). Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 cm.s⁻¹ (n° 1, 2 et 3) ou 0,25 cm.s⁻¹ (n° 4).

3.2.2. Adsorption dynamique des gaz rares dans les MOF-303 et Ag@MOF-303

Les résultats du Tableau 50 et les courbes de percées en Figure 81 ($v = 1,00 \text{ cm.s}^{-1}$) et Figure 82 ($v = 0,25 \text{ cm.s}^{-1}$) montrent que le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 obtiennent des résultats similaires avec une tendance supérieure pour le MOF imprégné d'argent. En effet, à température ambiante et pour une vitesse du flux d'air de $1,00 \text{ cm.s}^{-1}$ contenant 500 ppmv de xénon sur un lit de MOF de 1 cm , le MOF-303 adsorbe $0,18 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ et l'Ag@MOF-303 adsorbe $0,31 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$. De plus, le xénon obtient un temps de percée supérieur dans l'Ag@MOF-303 égal à $1,7 \text{ min}$ contre moins d'une minute pour son homologue non dopé attestant de l'effet bénéfique de l'argent. En revanche, le krypton n'est que très faiblement adsorbé par les deux composés.

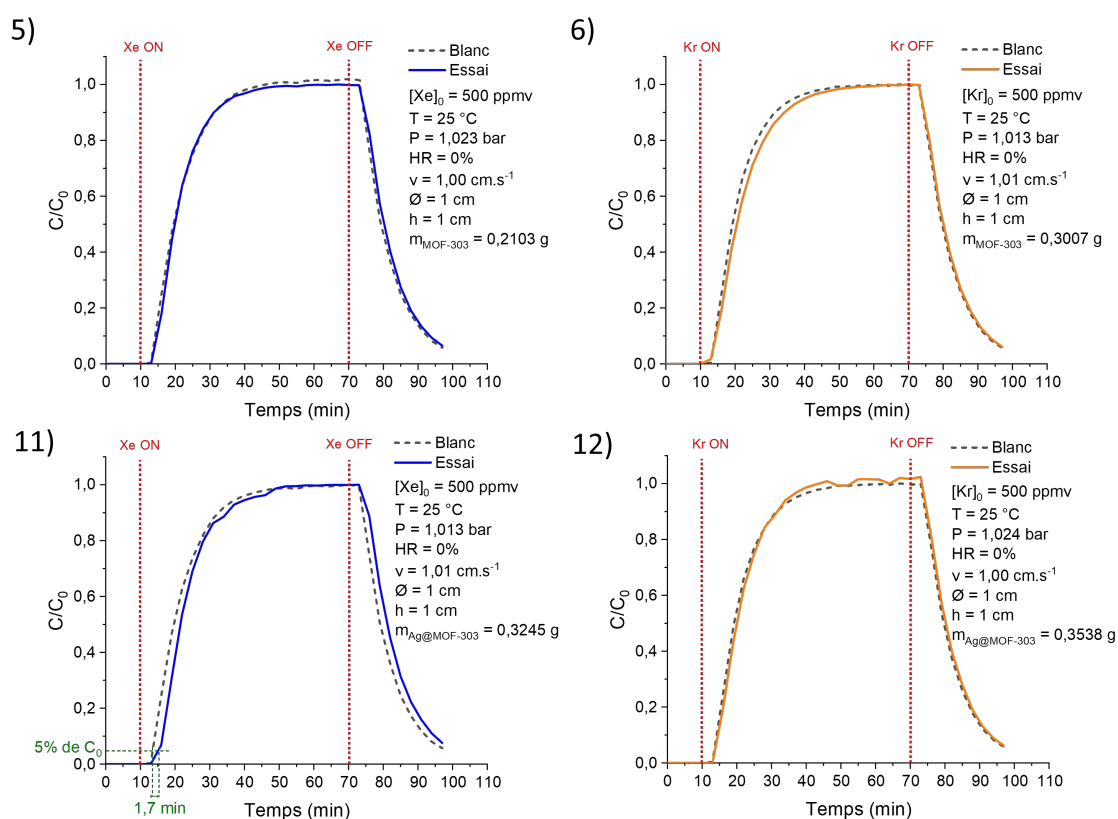


Figure 81 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pour l'injection de 500 ppmv de Xe ou Kr dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 cm.s^{-1} .

Dans les mêmes conditions mais à vitesse plus faible ($0,25 \text{ cm.s}^{-1}$) et pour un flux d'air contenant $400/40 \text{ ppmv}$ Xe/Kr, le MOF-303 adsorbe alors $0,17 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$ de xénon et l'Ag@MOF-303 en adsorbe $0,21 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$. Ces valeurs sont inférieures que celles obtenues à vitesse plus élevée, mais des temps de percée plus importants sont observés (environ 6 min pour les deux matériaux). De nouveau, ces résultats sont cohérents puisque le temps de séjour est plus long, mais la diffusion du Xe au sein du MOF est moins favorisée à vitesse plus faible. De plus, une sélectivité Xe/Kr de $4,89$ pour le MOF-303 et de $5,49$ pour l'Ag@MOF-303 permettent de confirmer l'effet bénéfique du dopage à l'argent, avec toutefois des valeurs inférieures à celles déterminées en condition statique (cf. Tableau 48).

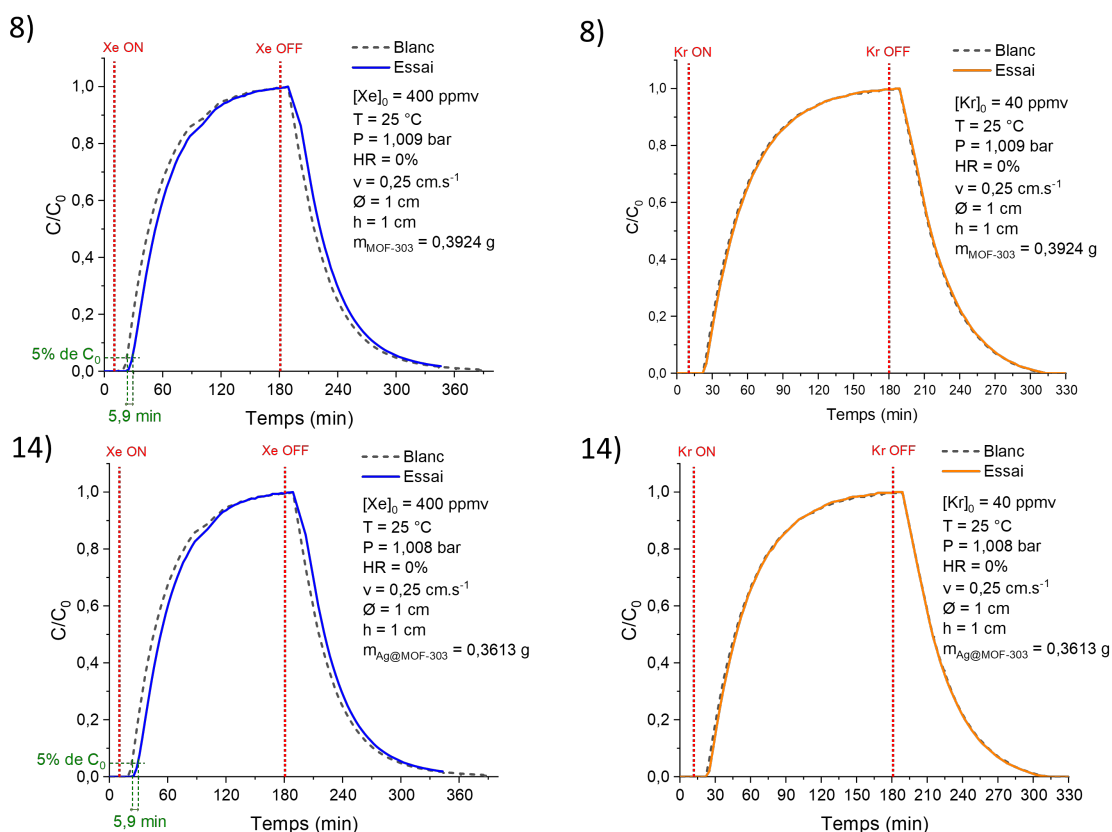


Figure 82 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 25 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 0,25 cm.s⁻¹.

Une étude dynamique a également été réalisée par l'équipe de Wang *et al.* [140] dans des conditions similaires sur le MOF-303 et Ag@MOF-303. Un mélange de Xe/Kr 20/80 (V/V) est injecté avec une vitesse de 0,24 cm.s⁻¹, estimée à partir des données de l'article (colonne de 7 cm de long sur 0,6 cm de diamètre pour un débit de 4 Nml.min⁻¹) à 25 °C. Les capacités d'adsorption ne sont pas données dans la référence, mais les temps de percées obtenus dans le MOF-303 sont de 25 min.cm⁻³ pour le xénon et de 6 min.cm⁻³ pour le krypton. Quant à l'Ag@MOF-303, le temps de percée du Xe est de 55 min.cm⁻³ contre 10 min.cm⁻³ pour le krypton. Cette unité de temps par unité de volume (min.cm⁻³) est peu courante et se calcule probablement en connaissant la masse de matériau utilisée et sa densité. Ainsi, d'après les données de l'étude de Wang *et al.* (densité de 0,99 g.cm⁻³ pour 543 mg de MOF-303 et 1,44 g.cm⁻³ pour 540 mg d'Ag@MOF-303), les temps de percées ramenés en minutes, seraient de 14 min pour le xénon et 3 min pour le krypton dans le MOF-303. Dans l'Ag@MOF-303, le temps de percée serait de 21 min pour le xénon et 4 min pour le krypton, plus de deux fois supérieurs aux temps de percées obtenues ici, dans ce chapitre, pour une vitesse du flux similaire. Cette différence vient probablement de la hauteur du lit de MOF, supposée d'au moins 2 cm dans l'étude de Wang *et al.*, en raison de la masse du MOF-303 et Ag-MOF-303 plus importante insérée ($\approx 0,54$ g pour les deux composés) et du diamètre de la colonne utilisée plus petit (0,6 cm). Ainsi, sous réserve d'une estimation

correcte de leurs vitesses de passage, les résultats de Wang *et al.* semblent cohérents avec la présente étude : la hauteur du lit de MOF influence principalement le temps de séjour du gaz au sein du matériau (donc le temps de percée), comme cela a été démontré au Chapitre 2 et ci-après.

Afin d'obtenir un temps de percée plus important, un essai est réalisé sur une hauteur du lit de 4 cm (diamètre de la colonne de 1 cm) pour les deux composés MOF (Figure 83). Un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dilué dans l'air sec est injecté avec une vitesse du flux de $1,00 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à 25°C . Le MOF-303 adsorbe alors $0,28 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ de Xe pour un temps de percée de 4,2 min contre $0,29 \text{ cm}^3\cdot\text{cm}^{-3}$ et un temps de percée de 5,3 min dans l'Ag@MOF-303. Ainsi, les temps de percée ont bien augmenté d'un facteur 4 par rapport au même essai sur un lit de 1 cm de haut (pour l'injection de 500 ppmv de Xe) en accord avec les résultats obtenus au Chapitre 2, sur l'étude sur l'influence du lit de MOF.

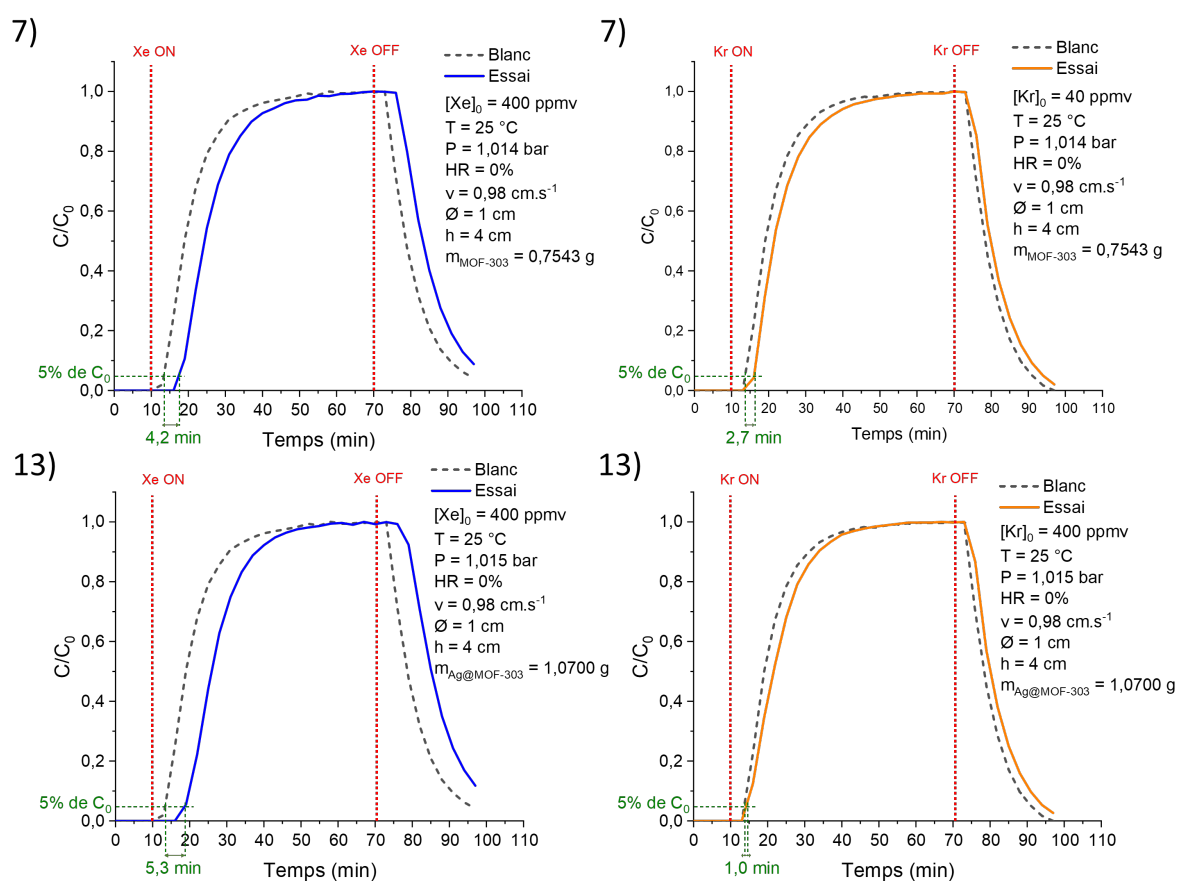


Figure 83 : Courbes de percée du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans le MOF-303 (haut) et l'Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 25°C , pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 4 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de $1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour terminer, deux essais pour chacun des MOF-303 et Ag@MOF-303, sont réalisés à température plus élevée (50°C), pour une vitesse du flux de $1,00 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et sur une hauteur du lit de 1 cm (diamètre de colonne = 1 cm). Le mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv est injecté dilué dans de l'air sec pour l'un des essais (Figure 84), l'autre étant en présence de 89% d'humidité relative (Figure 85), correspondant à un pourcentage massique d'eau de $7,1\%_w$ (soit 210 mg d'eau injecté au total au cours de l'expérience).

Pour le MOF-303, une faible adsorption du xénon à 50 °C est mesurée sans vapeur d'eau ($0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$). Pour l'Ag@MOF-303, étonnamment, une adsorption de $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ est mesurée dans les mêmes conditions, laissant supposer un effet positif de l'argent à cette température sur l'adsorption du xénon. Cela semble possible au vu des capacités d'adsorption du xénon élevées obtenues à 25 °C en conditions statiques (cf. section 2.2) et des chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}) calculées par Wang *et al.* [140] à $24,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le MOF-303 et à $28,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'Ag@MOF-303 (à partir de trois mesures d'isothermes d'adsorption à 0, 10 et 25 °C). Un essai de répétabilité pourrait permettre de confirmer ce résultat étonnant.

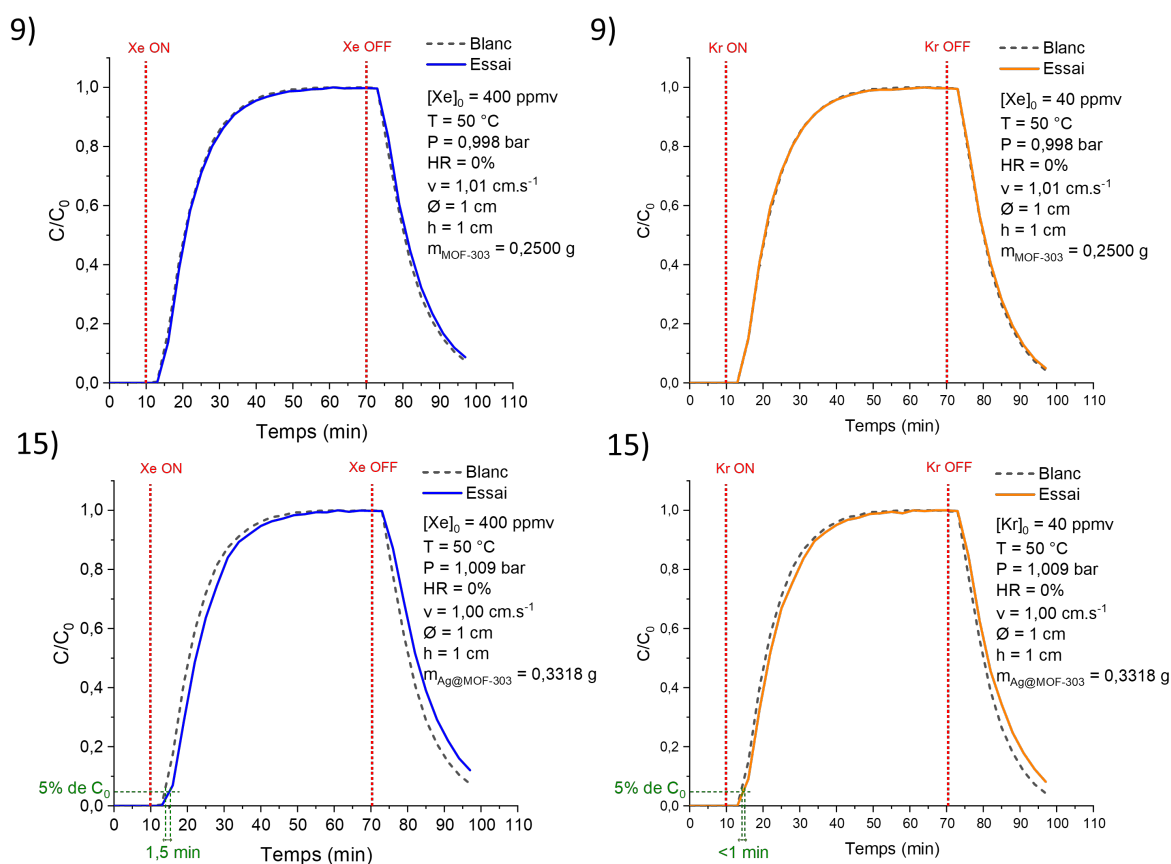


Figure 84 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 50 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 400/40 ppmv dans l'air sec. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$.

En revanche, en présence de vapeur d'eau ($\text{HR} = 89\%$) et toujours à 50 °C pour une vitesse de $1,00 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, les gaz rares ne sont plus adsorbés par les deux composés (Figure 85). Cependant, un léger décalage est observé entre la courbe de percée avec (essai) et sans (blanc) MOF lors de la phase d'adsorption seulement. Cette différence peut être la conséquence de l'instabilité du générateur de vapeur d'eau. En effet, pour une humidité relative de 89%, un débit massique d'eau de $0,21 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ est appliqué. Or, cette valeur se situe dans la gamme basse du régulateur de débit d'eau (incertitude de 2% de la pleine échelle égale à $10 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$).

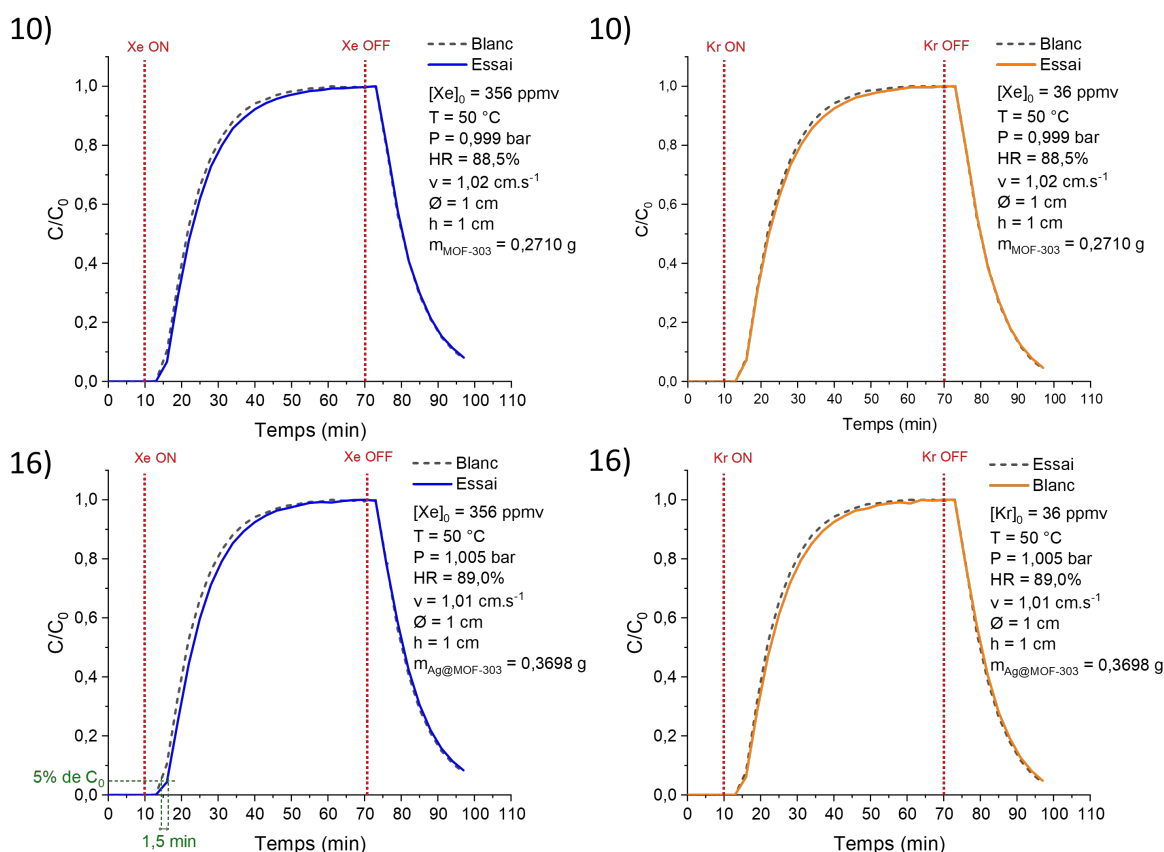


Figure 85 : Courbes de percées du xénon (gauche) et du krypton (droite) dans les MOF-303 (haut) et Ag@MOF-303 (bas) sous 1 bar et 50 °C, pour l'injection d'un mélange de Xe/Kr à 356/36 ppmv dans l'air avec 89% d'humidité relative. Hauteur du lit de 1 cm sur une colonne de 1 cm de diamètre, vitesse du flux de 1 cm.s⁻¹.

3.2.3. Comparaison des performances dynamiques du MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303

L'étude dynamique réalisées sur les solides MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303, montre des capacités d'adsorption du xénon relativement proches quelles que soient les conditions d'expérience, tandis que le krypton n'est que faiblement adsorbé. Ainsi, pour une vitesse du flux d'air de 0,25 cm.s⁻¹, le MIL-120 obtient une capacité d'adsorption du xénon de 0,15 cm³.cm⁻³, suivi du MOF-303 avec 0,17 cm³.cm⁻³ et de l'Ag@MOF-303 avec 0,21 cm³.cm⁻³ de Xe. Par ailleurs, les résultats d'adsorption du MOF-303 et Ag@MOF-303 sont cohérents avec la littérature et l'étude statique, montrant l'effet bénéfique de l'argent sur l'adsorption des gaz rares. Or, le MIL-120 présente également des performances très intéressantes au vu de sa faible surface spécifique (18,9 m².g⁻¹, pour rappel mesuré à l'azote à 77 K). Cela se confirme notamment avec les sélectivités Xe/Kr obtenues pour une vitesse de 0,25 cm.s⁻¹ à 25 °C, où celle du MIL-120 est la plus élevée ($S_{Xe/Kr} = 13,59$) suivi de l'Ag@MOF-303 ($S_{Xe/Kr} = 5,49$), puis du MOF-303 ($S_{Xe/Kr} = 4,89$). Ces résultats sont inversement proportionnels aux tailles des canaux des composés MOF : MIL-120 (4,7 Å) < Ag@MOF-303 (5,2 Å) < MOF-303 (8,7 Å). Cela permet de confirmer qu'un diamètre de pores adapté favorise davantage la sélectivité Xe/Kr, tandis que le dopage à l'argent favorise l'adsorption du xénon par des interactions gaz-adsorbant plus importantes. Par ailleurs, la

tendance générale du Tableau 50 montre que le temps de percée du xénon est plus important dans les MOF-303 et Ag@MOF-303 que dans le MIL-120. Cela peut être attribuée aux surfaces spécifiques plus élevée des MOF-303 ($1086 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et Ag@MOF-303 ($649 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et de ce fait, un temps de séjour plus long que dans le MIL-120. De plus, la diffusion du xénon est compliquée au sein du MIL-120 en raison d'une faible porosité et d'une ouverture des canaux très petite, du fait de la présence des groupements hydroxyles pointant vers l'intérieur des pores. Cela ne permet pas au MIL-120 d'accepter un flux conséquent d'atomes de Xe en conditions dynamiques, au vu des faibles pressions partielles de Xe dans le flux et en l'absence de temps d'équilibre, contrairement aux mesures d'isothermes d'adsorption réalisées à l'équilibre.

4. CONCLUSIONS

En conclusion de ce quatrième chapitre de thèse, treize MOF archétypaux appartenant à différentes familles à base de zirconium (UiO-66-X avec X = $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-(\text{COOH})_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, -fumarate et MOF-808), de zinc (ZIF-8), de titane (MIL-125) et d'aluminium (MIL-53, MIL-120 et MOF-303 avec et sans dopage à l'Ag) ont été étudiés. Parmi eux, trois composés MOF se sont démarqués, à savoir le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 qui ont fait l'objet de ce dernier chapitre de thèse.

Ces trois composés présentent des protocoles de synthèses en phase aqueuse avec des ouvertures poreuses sous forme de canaux uniformes. Ainsi, une étude de l'influence de la taille des canaux est réalisée en conditions statique et dynamique sur l'adsorption des gaz rares et la sélectivité Xe/Kr. Le MIL-120 possède des ouvertures de forme hexagonale de $4,7 \times 5,4 \text{ \AA}$, tandis que le MOF-303 possède des ouvertures de forme cubique de $8,7 \text{ \AA}$. De plus, les atomes d'azote non-coordonnés des ligands du MOF-303 peuvent être chélatés par de l'argent sous forme chargée (Ag^+), résultat confirmé par DRS UV-visible, permettant d'optimiser la taille des cavités de l'Ag@MOF-303 à $5,2 \text{ \AA}$. L'imprégnation à l'argent est révélée par MEB-EDX de façon homogène au sein du MOF-303, avec sporadiquement de l'argent en surface des cristaux. La présence d'argent est confirmée par DRX sur poudre avec l'apparition de pics et par l'ATG avec une réduction de la résistance thermique de l'Ag@MOF-303, en raison de l'effet de la catalyse d'oxydation de l'argent.

L'étude statique réalisée à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, a permis de montrer que malgré la faible surface spécifique du MIL-120 ($18,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ mesurée à l'azote à 77 K), celui-ci permet un volume adsorbé de xénon par unité de surface record de $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ sous 1 bar. Ces performances sont attribuées au diamètre des pores du MIL-120 ($4,7 \text{ \AA}$) relativement proche du diamètre cinétique des atomes de Xe ($4,1 \text{ \AA}$). Toutefois, en termes de capacités d'adsorption des gaz rares, le MOF-303 obtient des quantités adsorbées remarquables de $183,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de xénon et de $40,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de krypton sous 1 bar en raison de sa surface spécifique élevée ($1086 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le dopage à l'argent a réduit, comme attendu, la surface

spécifique du MOF-303 à $649 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Toutefois, ce dopage n'a pas permis d'augmenter l'adsorption du xénon ($177,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) contrairement au krypton ($57,45 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$) à 25 °C et 1 bar par rapport au MOF-303 vierge d'argent. Cependant, les capacités d'adsorption des MOF-303 et Ag@MOF-303 restent supérieures à celles obtenues par le MIL-120 ($19,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de Xe et $11,86 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de Kr). En revanche, à faible pression ($0,2 \text{ bar}$), l'Ag@MOF-303 adsorbe 78% de xénon de plus que le MOF-303. Ces performances sont attribuées aux interactions du xénon avec la charpente plus importante en présence d'argent, confirmées par les chaleurs isotériques d'adsorption du xénon (Q_{st}^0) déterminées dans l'étude de Wang *et al.* [140] à $23,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le MOF-303 et $28,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'Ag@MOF-303. L'étude dynamique montre des capacités d'adsorption du xénon relativement proches pour les trois composés MOF avec une tendance supérieure dans l'Ag@MOF-303. En effet, pour un flux contenant 500 ppmv de Xe dilué dans l'air sec à 25 °C et $1 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, l'Ag@MOF-303 adsorbe $0,31 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de xénon contre $0,27 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ dans le MIL-120 et $0,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ dans le MOF-303. Ainsi, les interactions Xe-adsorbant sont favorisées grâce au dopage à l'argent, ainsi qu'à l'optimisation des tailles des pores. En revanche, en termes de sélectivité Xe/Kr, le MIL-120 est le plus performant avec une sélectivité de 13,59, suivi de l'Ag@MOF-303 ($S_{Xe/Kr} = 5,49$) et du MOF-303 ($S_{Xe/Kr} = 4,49$). Ces résultats sont attribués aux tailles des cavités poreuses adaptées et sont inversement proportionnels aux diamètres des canaux des matériaux : MIL-120 ($\varnothing = 4,7 \text{ Å}$) < Ag@MOF-303 ($\varnothing = 5,2 \text{ Å}$) < MOF-303 ($\varnothing = 8,7 \text{ Å}$). Enfin, en termes de temps de percée, ce sont les MOF-303 et Ag@MOF-303 qui permettent une rétention plus importante des gaz rares. Cela s'explique par leur surface spécifique très élevée permettant un temps de séjour prolongé, mais également en raison de la diffusion des gaz difficile dans le MIL-120 liée à la faible pression partielle du xénon dans le flux.

En perspective de travail, la détermination des enthalpies d'adsorption des gaz rares dans le MIL-120 pourra être envisagée (cf. chapitres 2 et 3 pour les déterminations d'enthalpies d'adsorption des gaz rares respectivement dans HKUST-1 et MIL-100), afin de conforter les résultats obtenus en conditions statiques avec une mesure de la surface spécifique par adsorption de CO_2 . En conditions dynamiques, des expériences sur un lit de MIL-120 plus épais devront être effectuées, ainsi qu'à des températures plus élevées en présence également de vapeur d'eau. De même pour l'Ag@MOF-303, un essai à 50 °C et sur un lit plus épais pourra être mesuré, afin de confirmer l'adsorption du xénon. De plus, au vu des résultats obtenus, les matériaux MIL-160 [192] et/ou CAU-10-X (avec X = -H, -CH₃, -OCH₃, -NO₂, -NH₂, -OH) [193] seraient de bonnes alternatives aux MOF étudiés. En effet, ces solides à base d'aluminium présentent des canaux uniformes unidirectionnels d'ouverture carrée, avec des tailles de cavités intermédiaires entre le MIL-120 et l'Ag@MOF-303 ($\approx 5\text{-}6 \text{ Å}$). Ces solides présentent également des surfaces spécifiques supérieures à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le MIL-160 et $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le CAU-10 et sont bien moins chers à produire que le MOF-303.

Conclusion Générale et Perspectives

L'objectif de ce travail de thèse a été d'évaluer la faisabilité de piégeage du xénon et du krypton par des matériaux poreux innovants de type Metal-Organic Framework (MOF) dans un contexte d'accident nucléaire. En cas d'accident grave (fusion du cœur) sur un réacteur à eau pressurisée (REP), des systèmes de dépressurisation appelés *Filtered Containment Venting System* (FCVS) par voie sèche (pré-filtre métallique et lit de sable), permettent de répondre à deux objectifs antagonistes de sûreté :

- limiter la surpression de l'enclume de confinement, due à la puissance résiduelle du cœur, par évacuation des gaz ;
- filtrer les produits de fission (PF), afin d'éviter leur rejet à l'environnement.

Ces systèmes de filtration sont efficaces vis-à-vis des radioisotopes sous forme non-volatiles tels que les aérosols, mais ne permettent pas la capture des gaz rares. En effet, le xénon et le krypton sont majoritairement présents au sein du cœur du réacteur et sont les premiers à se disséminer lors d'un accident grave. Cela concerne notamment les isotopes Xe-133 et Kr-85, qui possèdent des périodes radioactives de 5,3 jours et 10,8 ans respectivement, pouvant alors engendrer une source de contamination à court et moyen termes. Ces gaz rares sont par nature peu réactifs donc difficilement piégeables et séparables. Les MOF sont des matériaux très prometteurs pour la capture de Xe et Kr, en raison de leur surface spécifique élevée, leur résistance à l'irradiation pour certains MOF, ainsi que leur fonctionnalisation presque illimitée grâce au dopage avec des nanoparticules métalliques et/ou par des groupements organiques.

La littérature est largement fournie en termes d'expériences en conditions statiques, permettant d'évaluer les performances d'adsorption des gaz rares. Ainsi, des matériaux avec des surfaces spécifiques élevées permettent des capacités de stockage relativement importantes, comme pour le CO₂ par exemple. Cette capacité d'adsorption peut être modulée par une fonctionnalisation des ligands organiques avec des groupements riches en électrons ou par dopage avec des nanoparticules/cations métalliques tels que l'argent. En effet, les mécanismes d'adsorption mis en jeu sont de type Van der Waals, donc de la physisorption, avec des interactions gaz-charpente de faibles énergies et réversibles par la création d'un dipôle induit. De plus, le xénon étant plus polarisable que le krypton, celui-ci est préférentiellement adsorbé, notamment lorsque les tailles des cavités/canaux sont proches du diamètre cinétique de l'atome, ainsi qu'en présence de sites métalliques ouverts (insaturés). La littérature présente plus rarement quelques expériences en conditions dynamiques, où les paramètres cités précédemment jouent un rôle important dans la capture du xénon et du krypton. De même, très peu d'études ont exploré la faisabilité de piégeage des gaz rares en situation d'accident nucléaire. De plus, cette littérature ne permet pas une comparaison optimale des différents MOF en raison d'une méthodologie qui diffère d'une étude à l'autre et du manque de précisions sur les conditions expérimentales (pression, gaz de balayage, vitesse du flux, dimensionnement du lit de MOF...).

Ce travail de thèse a donc permis de définir les paramètres pouvant influencer la capture des gaz rares en conditions dynamiques en établissant des courbes de percée. Pour ce faire, le banc expérimental SAFARI a été développé, afin d'étudier la filtration du xénon et du krypton sous différentes conditions, allant de douces à plus proche de celles d'un accident grave au niveau du FCVS. Le matériau HKUST-1 a été sélectionné en raison des nombreuses études disponibles dans la littérature et de ses performances d'adsorption des gaz rares. Ce solide a été synthétisé à grande échelle (220 g par synthèse) au cours de ce travail, et des capacités d'adsorption de $3,62 \text{ mmol.g}^{-1}$ de xénon et $0,86 \text{ mmol.g}^{-1}$ de krypton ont été mesurées à 21 °C et 1 bar . L'étude statique à différentes températures ($0 - 50 \text{ °C}$) a permis de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption égales à $28,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le xénon et $19,03 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le krypton, ainsi qu'une sélectivité Xe/Kr de 10,06. Le HKUST-1 a permis d'optimiser et de valider le fonctionnement du banc, notamment avec le développement de la mesure en ligne par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Cette analyse par échantillonnage *in situ* a permis d'obtenir des courbes de percée fiables et reproductibles, afin de déterminer une capacité d'adsorption et un temps de percée du xénon et du krypton, par comparaison des essais avec et sans matériaux.

Ainsi, une étude paramétrique a été réalisée afin d'analyser l'influence de la température, de la concentration, de la présence de vapeur d'eau, de la mise en forme du lit de MOF et de la vitesse de passage du flux gazeux sur le lit de filtration. Le temps de percée correspond au temps au bout duquel 5% de la concentration initiale injectée est retrouvée en aval du lit de MOF. Un temps de percée important indique alors une rétention élevée par le MOF, soit par des interactions adsorbat-adsorbant favorisées, soit en raison d'une surface spécifique importante. Ce temps est étroitement lié à la hauteur du lit de MOF, permettant un temps de séjour au sein des pores plus long, mais est également lié à la vitesse du flux. Ainsi, à faible vitesse et pour un lit de MOF suffisamment épais, le temps de percée du gaz est plus important. En revanche, la hauteur du lit n'a pas d'influence significative sur la quantité adsorbée (par unité de masse de matériau), contrairement à la vitesse du flux. En effet, une capacité d'adsorption du xénon plus importante est observée à une vitesse de 1 cm.s^{-1} qu'à $0,15 \text{ cm.s}^{-1}$. Cela s'explique par une pression plus élevée en amont du matériau et ainsi une diffusion du gaz favorisée au sein des pores de HKUST-1, dépendant de la vitesse du flux. Alors, une vitesse et une hauteur de lit optimales sont à déterminer en fonction du matériau étudié, afin d'obtenir un compromis entre temps de percée et quantité adsorbée. De plus, les capacités d'adsorption dépendent également de la concentration en gaz rare dans le flux, notamment lorsque la capacité de stockage du MOF déterminée en conditions statiques est élevée, liée à une surface spécifique importante. Enfin, des températures élevées et la présence de vapeur d'eau ont un effet défavorable sur la capture des gaz rares comme attendu.

Par la suite, l'influence du dopage à l'argent du matériau MIL-100(Al) sur l'adsorption du xénon et du krypton a été étudiée, le dopage censé accentuer les phénomènes de polarisation. Le MIL-100(Al) présente une structure mésoporeuse favorable au dopage, ainsi qu'une stabilité aux conditions d'accident grave nucléaire en termes de température et d'irradiation. Parmi les différents métaux de transition, l'argent présente l'avantage d'avoir différents états d'oxydation et ainsi une électronégativité importante, permettant alors de fortes interactions dipôle-dipôle induit avec les gaz rares en raison de leur forte polarisabilité. Ainsi, une étude est réalisée sur l'influence de la quantité d'argent insérée dans le MIL-100(Al) sur l'adsorption des gaz rares. Pour cela, des solutions contenant différents rapports molaires Ag/MIL-100(Al) : 1/1, 25/1 et 100/1, ont été réalisés lors de l'imprégnation du MOF à l'argent. Les différentes caractérisations ont montré un dopage à l'argent sous forme métallique (Ag^0), de façon homogène au sein du MOF sans modification de structure. Cela démontre pour la première fois la faisabilité de dopage du MIL-100(Al) avec de l'argent. En revanche, quelques agglomérats d'argent sont observés en surface, notamment lorsqu'une quantité importante est utilisée lors de l'imprégnation (100/1). Afin de comparer les quantités adsorbées de xénon et de krypton par le MIL-100(Al) d'origine et les différents dopages, les densités des matériaux ont été déterminées par EDX et ICP-AES, puis confirmées par pycnométrie à gaz. Cela permet de s'affranchir de la prise en masse du MIL-100(Al) due à la présence d'argent et d'obtenir des volumes de gaz adsorbés par volume du MOF ($\text{cm}^3_{\text{gaz}} \cdot \text{cm}^{-3}_{\text{MOF}}$). Ainsi, un gain de 5 à 15% de capacité d'adsorption, selon le gaz rare considéré et les paramètres d'essai, est observé avec le dopage à l'argent. Par exemple, $59,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de xénon et $14,83 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de krypton, sont adsorbés à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 bar par le solide dopé initialement au rapport Ag/MIL-100(Al) à 25/1. En revanche, le dopage à l'argent n'a pas permis d'augmenter significativement la sélectivité Xe/Kr (4,80 pour le MIL-100(Al) vierge et 5,18 pour le dopage à 25/1 à $25 \text{ }^\circ\text{C}$). De plus, au vu des faibles quantités adsorbées en conditions statiques pour le MOF non dopé, les expériences dynamiques sur le banc SAFARI n'ont pas permis d'observer l'effet bénéfique de l'argent, quelles que soient les conditions. Enfin, une série de treize MOF archétypaux appartenant à différentes familles à base de zirconium (UiO-66-X avec $X = -\text{NH}_2, -\text{COOH}, -(\text{COOH})_2, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{fumarate}$ et MOF-808), de zinc (ZIF-8), de titane (MIL-125) et d'aluminium (MIL-53, MIL-120 et MOF-303 avec et sans dopage à l'Ag) ont été étudiés. Ces matériaux peuvent se diviser en deux catégories de structures poreuses : à cages et à canaux. Parmi ces derniers, trois composés se sont démarqués, à savoir le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303. En effet, malgré sa faible surface spécifique, le MIL-120 présente un volume adsorbé de xénon par unité de surface record de $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 bar, attribué à ses tailles de canaux proches du diamètre cinétique du xénon ($4,7 \text{ \AA}$). Toutefois, en termes de capacités d'adsorption des gaz rares, le MOF-303 obtient des quantités adsorbées remarquables de $183,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de xénon et de $40,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ de krypton sous 1 bar en raison de sa surface spécifique élevée ($1086 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Le dopage à l'argent du

MOF-303 a réduit la surface spécifique à $649 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ comme attendu, mais n'a pas permis une meilleure adsorption du xénon ($177,57 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$) contrairement au krypton ($57,45 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et 1 bar également.

L'étude dynamique montre des capacités d'adsorption du xénon relativement proches pour les trois composés MOF avec une tendance supérieure pour l'Ag@MOF-303, en raison des interactions Xe-adsorbant favorisées par le dopage à l'argent, ainsi qu'à l'optimisation des tailles des pores. En revanche, en termes de sélectivité Xe/Kr, le MIL-120 est le plus performant avec une sélectivité de 13,59, suivi de l'Ag@MOF-303 ($S_{\text{Xe/Kr}} = 5,49$) et du MOF-303 ($S_{\text{Xe/Kr}} = 4,49$). Ces résultats sont attribués aux tailles des cavités poreuses adaptées et sont inversement proportionnels aux diamètres des canaux des matériaux : MIL-120 ($\varnothing = 4,7 \text{ \AA}$) < Ag@MOF-303 ($\varnothing = 5,2 \text{ \AA}$) < MOF-303 ($\varnothing = 8,7 \text{ \AA}$). Enfin, en termes de temps de percée, ce sont les matériaux MOF-303 et Ag@MOF-303 qui permettent une rétention plus importante des gaz rares. Cela s'explique par leur surface spécifique relativement élevée permettant un temps de séjour allongé, mais également en raison de la diffusion des gaz difficile dans le MIL-120 liée à la faible pression partielle du xénon dans le flux.

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence les paramètres importants à considérer lors de l'étude dynamique de filtration des gaz rares. Au vu des résultats obtenus, une étude des solides MIL-160 ou CAU-10-X (avec X = -H, -CH₃, -OCH₃, -NO₂, -NH₂, -OH) pourra être envisagée (Figure 86). En effet, ces solides à base d'aluminium présentent les pré-requis pour une adsorption favorable des gaz rares. Ces MOF possèdent une surface spécifique importante ($> 1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), une structure composée de canaux uniformes, unidirectionnels de forme carrée avec des diamètres intermédiaires entre le MIL-120 et l'Ag@MOF-303 ($\approx 5\text{-}6 \text{ \AA}$) et sont bien moins chers à produire que le MOF-303.

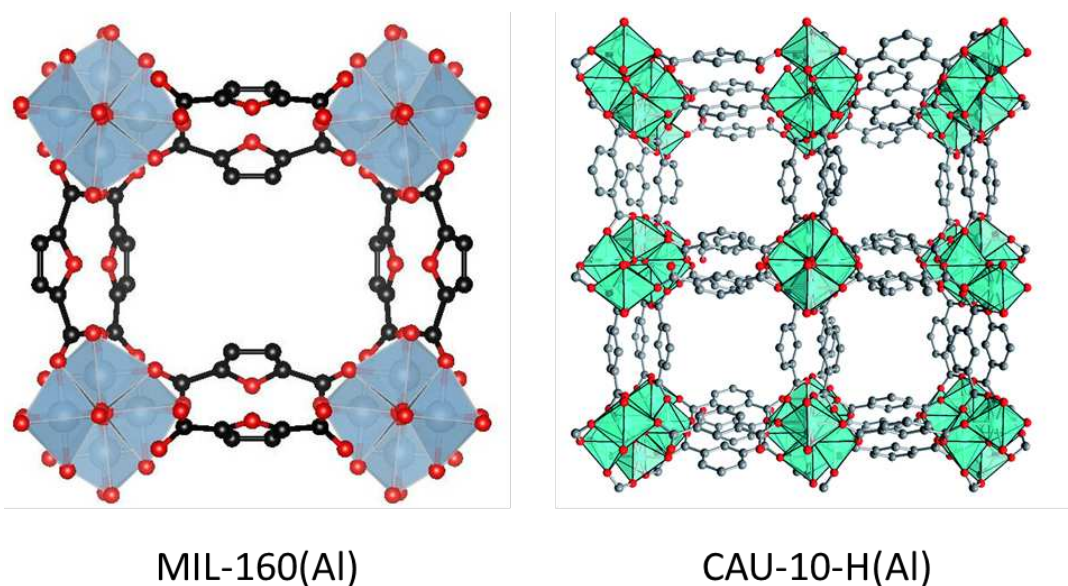


Figure 86 : Illustration de la structure du MIL-160 [194] (gauche) et du CAU-10-H [195] (droite).

Pour une application plus industrielle, une perspective intéressante serait des études sur la mise en forme du matériau (pastille, granulé...) afin d'optimiser la quantité de MOF présent dans le systèmes filtrants, tout en conservant les capacités de piégeage. Le développement de procédés de synthèse à grande échelle serait un préalable à une utilisation industrielle notamment dans un contexte nucléaire. Néanmoins, compte-tenu des faibles performances d'adsorption en condition dynamique, une stratégie intéressante serait de développer des systèmes permettant de se rapprocher des conditions statiques. Par exemple, des enceintes dédiés contenant des MOF avec des systèmes de déviations du flux, pourraient venir compléter les lignes de dépressurisation des centrales, à l'image du système ION-X développé par la société Numat pour le piégeage de gaz toxiques. En effet, les études statiques réalisées au cours de ce travail ont démontré que les MOF n'arrivent pas à saturation jusqu'à 1,2 bar traduisant une grande capacités de stockage (environ 1 000 fois plus élevées en statique qu'en dynamique pour un gaz pur). De plus, des systèmes à double lit de MOF, tels que proposés par Elsaïdi *et al.* [26], pourraient également permettre l'épuration du xénon, majoritairement présent, avant l'épuration du krypton. De même, le développement de systèmes à membrane à base de MOF pourrait permettre une séparation efficaces des gaz rares [196] [197].

Enfin, ces résultats de thèse, à caractère exploratoire, sont encourageants dans la poursuite de travaux pour le piégeage des gaz rares par des matériaux de type MOF, ceci malgré les performances modestes obtenues en conditions dynamiques. En effet, ces résultats expérimentaux combinés à la simulation GCMC permettraient notamment d'explorer davantage les possibilités offertes par les nombreuses structures existantes des MOF dans la capture des gaz rares [198] [199]. Par ailleurs, une extension naturelle serait aussi la capture du radon, sixième gaz noble après le xénon, présent uniquement sous forme d'isotopes radioactifs et connu pour les problèmes sanitaires liés à sa radiotoxicité.

Références

- [1] « Radioactivité : Production radioisotopes ». https://www.laradioactivite.com/site/pages/Production_Radioisotopes.htm (consulté le 9 février 2021).
- [2] « Le nucléaire en chiffres », *EDF France*, 20 juillet 2015. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres> (consulté le 8 février 2021).
- [3] « La sûreté criticité ». https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/La_surete_Nucleaire/surete-usine/Pages/7-surete-criticite.aspx#.YCVUsdhKiUk (consulté le 11 février 2021).
- [4] « Réacteur nucléaire : principe de fonctionnement et schémas, filières, chiffres clés », 30 mars 2011. <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/principes-de-fonctionnement-d-un-reacteur-nucleaire> (consulté le 8 février 2021).
- [5] F. Lévêque, « Le risque d'accident nucléaire majeur: calcul et perception des probabilités », 2013.
- [6] L. E. Rangel et F. Lévêque, « How did Fukushima-Daiichi core meltdown change the probability of nuclear accidents? », 2012.
- [7] H. Alsmeyer *et al.*, *Nuclear Safety in Light Water Reactors : Severe Accident Phenomenology*, Bal Raj Sehgal. Elsevier, 2012. doi: 10.1016/C2010-0-67817-5.
- [8] A. CHABRE et B. BONIN, *Réacteurs nucléaires expérimentaux*. in E-den, Une monographie de la Direction de l'énergie nucléaire. CEA Saclay; Groupe Moniteur, 2012. Consulté le: 25 février 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01153131>
- [9] A. Michel, « Etude du comportement des gaz de fission dans le dioxyde d'uranium : mécanismes de diffusion, nucléation et grossissement de bulles », Université de Caen, 2012.
- [10] Y. Pontillon et G. Ducros, « Behaviour of fission products under severe PWR accident conditions: The VERCORS experimental programme—Part 2: Release and transport of fission gases and volatile fission products », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 240, n° 7, p. 1853-1866, 2010, doi: 10.1016/j.nucengdes.2009.06.024.
- [11] « Le panache radioactif ». https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Installations_nucleaires/Les-accidents-nucleaires/accident-tchernobyl-1986/consequences-homme-environnement/Pages/3-Le_panache_radioactif.aspx?dId=257bc933-f16a-4c99-819e-ca843037559c&dwId=45d76c24-3232-45e5-9089-89cf5d3e2b35#.YJCzdHkiUk (consulté le 9 février 2021).
- [12] « Le radon ». <https://www.irsn.fr/FR/connaissances/Environnement/expertises-radioactivite-naturelle/radon/Pages/Le-radon.aspx> (consulté le 3 mars 2023).
- [13] J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner, et S. A. Rice, « The chemistry of xenon », *Chemical Reviews*, vol. 65, n° 2, p. 199-236, 1965.
- [14] J. F. Lehmann, H. P. Mercier, et G. J. Schrobilgen, « The chemistry of krypton », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 233, p. 1-39, 2002.
- [15] T. M. Van Heest, « Identification of metal-organic framework materials for adsorptive separation of the rare gases: applicability of IAST and effects of inaccessible regions », 2012.
- [16] S. S. Shcheka et H. Keppler, « The origin of the terrestrial noble-gas signature », *Nature*, vol. 490, n° 7421, p. 531-534, 2012.
- [17] A. Dewaele *et al.*, « Synthesis and stability of xenon oxides Xe₂O₅ and Xe₃O₂ under pressure », *Nature chemistry*, vol. 8, n° 8, p. 784-790, 2016.
- [18] N. R. Soelberg *et al.*, « Radioactive Iodine and Krypton Control for Nuclear Fuel Reprocessing Facilities », vol. 2013, p. e702496, 2013, doi: <https://doi.org/10.1155/2013/702496>.
- [19] G. Offutt et C. Bendixsen, « Rare gas recovery facility at the Idaho chemical processing plant », Idaho Nuclear Corp., Idaho Falls, 1969.
- [20] D. Pence, « Critical review of noble gas treatment systems », vol. 2, p. 989-1013, 1980.

- [21] H. Yusa, M. Kikuchi, H. Tsuchiya, O. Kawaguchi, et T. Segawa, « Application of cryogenic distillation to Krypton-85 recovery », *Nuclear Engineering and Design*, vol. 41, n° 3, p. 437-441, 1977.
- [22] W. R. Goossen, G. Eichholz, et D. Tedder, « Treatment of gaseous effluents at nuclear facilities », Harwood Academic Publishers, New York, New York (United States), 1991.
- [23] P. Taylor, « A survey of methods for separating and immobilizing Krypton-85 arising from a nuclear fuel reprocessing plant », 1990.
- [24] D. I. Dunthorn et M. J. Stephenson, « Solvent purification system for the fluorocarbon absorption system », Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant, Tenn. (USA), K-L-6325, 1973. doi: 10.2172/4319665.
- [25] R. Glass, P. Haas, R. Lowrie, et M. Whatley, « HTGR head-end processing: a preliminary evaluation of processes for decontaminating burner off-gas », Oak Ridge National Lab., 1972.
- [26] S. K. Elsaidi *et al.*, « Radiation-resistant metal-organic framework enables efficient separation of krypton fission gas from spent nuclear fuel », *Nature Communications*, vol. 11, n° 1, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-16647-1.
- [27] P. Lebedev et V. Pryanichnikov, « Present and future production of xenon and krypton in the former USSR region and some physical properties of these gases », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 327, n° 1, p. 222-226, 1993.
- [28] M. Patterson et S. Benson, « NEXT ion propulsion system development status and performance », présenté à 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2007, p. 5199.
- [29] J. Leclerc, R. Nieuviarts, B. Tavernier, B. Vallet, et P. Scherpereel, « Anesthésie au xénon : du mythe à la réalité », *Annales Françaises d'Anesthésie et de Réanimation*, vol. 20, n° 1, p. 70-76, 2001, doi: 10.1016/S0750-7658(00)00327-0.
- [30] T. Goto, Y. Nakata, Y. Ishiguro, Y. Niimi, K. Suwa, et S. Morita, « Minimum alveolar concentration-awake of xenon alone and in combination with isoflurane or sevoflurane », *Anesthesiology*, vol. 93, n° 5, p. 1188-1193, 2000, doi: 10.1097/00000542-200011000-00009.
- [31] K. Bartik *et al.*, « Xenon NMR as a probe for microporous and mesoporous solids, polymers, liquid crystals, solutions, flames, proteins, imaging », *Actual. Chim*, vol. 287, p. 16-34, 2005.
- [32] G. Brindelle, « Etude du relâchement de gaz de fission entre 600 °C et 800 °C lors de transitoire thermique sur combustible irradié », Paris-Saclay, 2017.
- [33] D. Jacquemain, *Les accidents de fusion du coeur des réacteurs nucléaires de puissance*, IRSN. in Collection sciences et techniques. edp sciences, 2013.
- [34] « Rapport d'information du site Orano La Hague : Edition 2020 », 2020.
- [35] M. Petit, « Comportement thermomécanique de la gaine du combustible », IRSN, Laboratoire d'études du combustible, Rapport scientifique et technique, 2015.
- [36] J. Couturier, *Eléments de sûreté nucléaire, les réacteurs à eau sous pression*, IRSN. in Collection sciences et techniques. edp sciences, 2020.
- [37] L. Deliere, « Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent », Thèse, Université Claude Bernard - Lyon I, France, 2016. Consulté le: 15 juin 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01276352>
- [38] Y. V. Dubasov *et al.*, « The АРИК-01 automatic facility for measuring concentrations of radioactive xenon isotopes in the atmosphere », *Instruments and Experimental Techniques*, vol. 48, p. 373-379, 2005.
- [39] P. Champion, « The standardization of radioisotopes by the beta-gamma coincidence method using high efficiency detectors », *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, vol. 4, n° 3-4, p. 232-248, 1959.
- [40] A. Ringbom, T. Larson, A. Axelsson, K. Elmgren, et C. Johansson, « SAUNA—a system for automatic sampling, processing, and analysis of radioactive xenon », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 508, n° 3, p. 542-553, 2003.

- [41] J.-P. Fontaine, F. Pointurier, X. Blanchard, et T. Taffary, « Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring », *Journal of environmental radioactivity*, vol. 72, n° 1-2, p. 129-135, 2004.
- [42] D. Jacquemain *et al.*, « OECD/NEA/CSNI status report on filtered containment venting », Organisation for Economic Co-Operation and Development, 45089842, 2014.
- [43] O. Leroy et C. Monsanglant-Louvet, « Trapping measurements of volatile iodine by sand bed and metallic filters », *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 322, n° 2, p. 913-922, 2019.
- [44] C. Gilbert, *Nuclear reactor safety-a review of the Rasmussen Report (WASH-1400)*. Australian Atomic Energy Commission, 1979.
- [45] P. Nerisson, H. Hu, J. F. Paul, L. Cantrel, et C. Vesin, « Filtration tests of gaseous ruthenium tetroxide by sand bed and metallic filters », *J Radioanal Nucl Chem*, vol. 321, n° 2, p. 591-598, 2019, doi: 10.1007/s10967-019-06612-8.
- [46] D. Hartzog et S. Sircar, « Sensitivity of PSA process performance to input variables », *Adsorption*, vol. 1, n° 2, p. 133-151, 1995.
- [47] C.-H. Nicolas, « Captage du CO₂ par procédé membranaire : application au transport routier », These de doctorat, Lyon 1, 2011. Consulté le: 18 mars 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://theses.fr/2011LYO10191>
- [48] K. S. Sing *et al.*, « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) », *Pure appl. chem*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, 1985.
- [49] D. W. Underhill, « The adsorption of argon, krypton and xenon on activated charcoal », *Health Phys.*, vol. 71, n° 2, p. 160-166, 1996, doi: 10.1097/00004032-199608000-00006.
- [50] S. Jalili et R. Majidi, « Study of Xe and Kr adsorption on open single-walled carbon nanotubes using molecular dynamics simulations », *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 39, n° 1, p. 166-170, 2007.
- [51] M. Muris, N. Dufau, M. Bienfait, N. Dupont-Pavlovsky, Y. Grillet, et J. Palmari, « Methane and krypton adsorption on single-walled carbon nanotubes », *Langmuir*, vol. 16, n° 17, p. 7019-7022, 2000.
- [52] T. Vazhappilly, T. K. Ghanty, et B. Jagatap, « Adsorption properties of fission gases Xe and Kr on pristine and doped graphene: A first principle DFT study », *Journal of Nuclear Materials*, vol. 490, p. 174-180, 2017.
- [53] J. Hu, L. Zhao, J. Du, et G. Jiang, « Adsorption of rare gases on pristine and doped phosphorene », *Applied Surface Science*, vol. 504, p. 144326, 2020.
- [54] K. Mitev, D. Pressyanov, I. Dimitrova, S. Georgiev, T. Boshkova, et V. Zhivkova, « Measurement of krypton-85 in water by absorption in polycarbonates », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 603, n° 3, p. 491-494, 2009.
- [55] D. Pressyanov, K. Mitev, S. Georgiev, et I. Dimitrova, « Sorption and desorption of radioactive noble gases in polycarbonates », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 598, n° 2, p. 620-627, 2009, doi: 10.1016/j.nima.2008.09.044.
- [56] L. Deliere, B. Coasne, S. Topin, C. Gréau, C. Moulin, et D. Farrusseng, « Breakthrough in Xenon Capture and Purification Using Adsorbent-Supported Silver Nanoparticles », *Chemistry—A European Journal*, vol. 22, n° 28, p. 9660-9666, 2016.
- [57] C. J. Jameson, A. K. Jameson, et H. Lim, « Competitive adsorption of xenon and argon in zeolite Na A. ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance studies and grand canonical Monte Carlo simulations », *The Journal of chemical physics*, vol. 104, n° 4, p. 1709-1728, 1996.
- [58] D. Ianovski *et al.*, « Adsorption of Noble Gases on H-Mordenite », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 39, n° 11, p. 1213-1218, 2002, doi: 10.1080/18811248.2002.9715313.
- [59] K. Munakata, S. Kanjo, S. Yamatsuki, A. Koga, et D. Ianovski, « Adsorption of noble gases on silver-mordenite », *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 40, n° 9, p. 695-697, 2003.

- [60] K. Jin, B. Lee, et J. Park, « Metal-organic frameworks as a versatile platform for radionuclide management », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 427, p. 213473, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213473.
- [61] D. Banerjee, C. M. Simon, S. K. Elsaidi, M. Haranczyk, et P. K. Thallapally, « Xenon Gas Separation and Storage Using Metal-Organic Frameworks », *Chem*, vol. 4, n° 3, p. 466-494, 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2017.12.025.
- [62] S. Potapov, A. Fomkin, V. Sinitsyn, et A. Shkolin, « Krypton adsorption on microporous adsorbents at higher pressures », *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 46, n° 6, p. 639-643, 2010.
- [63] L. Chen *et al.*, « Separation of rare gases and chiral molecules by selective binding in porous organic cages », *Nature Materials*, vol. 13, n° 10, Art. n° 10, 2014, doi: 10.1038/nmat4035.
- [64] J. Liu, P. K. Thallapally, et D. Strachan, « Metal–Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr from Nuclear Fuel Reprocessing Plants », *Langmuir*, vol. 28, n° 31, p. 11584-11589, 2012, doi: 10.1021/la301870n.
- [65] P. K. Thallapally, J. W. Grate, et R. K. Motkuri, « Facile xenon capture and release at room temperature using a metal–organic framework: a comparison with activated charcoal », *Chem. Commun.*, vol. 48, n° 3, p. 347-349, 2011, doi: 10.1039/C1CC14685H.
- [66] Q. Wang, S. Xiong, Z. Xiang, S. Peng, X. Wang, et D. Cao, « Dynamic separation of Xe and Kr by metal-organic framework and covalent-organic materials: a comparison with activated charcoal », *Sci. China Chem.*, vol. 59, n° 5, p. 643-650, 2016, doi: 10.1007/s11426-016-5582-3.
- [67] Y. Yu, X. Li, X. Min, M. Shang, P. Tao, et T. Sun, « Influences of channel morphology and Brønsted acidity on ETS-10, ZSM-5, and SSZ-13 for xenon and krypton separation », *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 10, n° 1, 2022, doi: 10.1016/j.jece.2021.106982.
- [68] « Activated charcoal - Charcoal activated, Activated charcoal ». <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/substance/activatedcharcoal12017440440> (consulté le 9 avril 2023).
- [69] M. Chebbi, « Piégeage d'espèces iodées volatiles sur des adsorbants poreux de type zéolithique dans le contexte d'un accident nucléaire grave », Université de Lorraine, 2016.
- [70] M. Chebbi, S. Chibani, J.-F. Paul, L. Cantrel, et M. Badawi, « Evaluation of volatile iodine trapping in presence of contaminants: A periodic DFT study on cation exchanged-faujasite », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 239, p. 111-122, 2017, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.09.047.
- [71] M. Chebbi, B. Azambre, C. Monsanglant-Louvet, B. Marcillaud, A. Roynette, et L. Cantrel, « Effects of water vapour and temperature on the retention of radiotoxic CH3I by silver faujasite zeolites », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 409, p. 124947, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124947.
- [72] L. Deliere *et al.*, « Role of silver nanoparticles in enhanced xenon adsorption using silver-loaded zeolites », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 43, p. 25032-25040, 2014.
- [73] C. Daniel *et al.*, « Xenon capture on silver-loaded zeolites: characterization of very strong adsorption sites », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, n° 29, p. 15122-15129, 2013.
- [74] S. U. Nandanwar, K. Coldsnow, V. Utgikar, P. Sabharwall, et D. Eric Aston, « Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review », *Chemical Engineering Journal*, vol. 306, p. 369-381, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.07.073.
- [75] I. M. Hönicke *et al.*, « Balancing mechanical stability and ultrahigh porosity in crystalline framework materials », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, n° 42, p. 13780-13783, 2018.
- [76] Z. Niu *et al.*, « Self-Adjusting Metal–Organic Framework for Efficient Capture of Trace Xenon and Krypton », *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 61, n° 11, 2022, doi: 10.1002/anie.202117807.
- [77] M. V. Parkes, H. Demir, S. L. Teich-McGoldrick, D. S. Sholl, J. A. Greathouse, et M. D. Allendorf, « Molecular dynamics simulation of framework flexibility effects on noble gas diffusion in HKUST-1 and ZIF-8 », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 194, p. 190-199, 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.03.027.
- [78] C. Moises A et V. Surendar R, « Chapter 1: Metal-Organic Frameworks History and Structural Features », in *Metal-Organic Framework Membranes for Molecular Gas Separations*, in Series on Chemical Engineering, vol. 6. WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2018. doi: 10.1142/9781786346735_0001.

- [79] A. J. Howarth *et al.*, « Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks », *Nat Rev Mater*, vol. 1, n° 3, Art. n° 3, 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2015.18.
- [80] N. C. Burtch, H. Jasuja, et K. S. Walton, « Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 20, p. 10575-10612, 2014, doi: 10.1021/cr5002589.
- [81] R. Giovine *et al.*, « The Surprising Stability of Cu₃(btc)₂ Metal–Organic Framework under Steam Flow at High Temperature », *Crystal Growth & Design*, vol. 18, n° 11, p. 6681-6693, 2018, doi: 10.1021/acs.cgd.8b00931.
- [82] C. Volkringer *et al.*, « Stability of metal–organic frameworks under gamma irradiation », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 84, p. 12502-12505, 2016, doi: 10.1039/C6CC06878B.
- [83] A. U. Czaja, N. Trukhan, et U. Müller, « Industrial applications of metal–organic frameworks », *Chemical Society Reviews*, vol. 38, n° 5, p. 1284-1293, 2009.
- [84] D. Liu, K. Lu, C. Poon, et W. Lin, « Metal–organic frameworks as sensory materials and imaging agents », *Inorganic chemistry*, vol. 53, n° 4, p. 1916-1924, 2014.
- [85] M. Wu et Y. Yang, « Metal–organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 23, p. 1606134, 2017.
- [86] S. Ma et H.-C. Zhou, « Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications », *Chemical Communications*, vol. 46, n° 1, p. 44-53, 2010.
- [87] D. Banerjee *et al.*, « Metal–organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation », *Nature Communications*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, 2016, doi: 10.1038/ncomms11831.
- [88] D. J. Collins et H.-C. Zhou, « Hydrogen storage in metal–organic frameworks », *Journal of materials chemistry*, vol. 17, n° 30, p. 3154-3160, 2007.
- [89] V. Isaeva et L. Kustov, « The application of metal-organic frameworks in catalysis », *Petroleum Chemistry*, vol. 50, n° 3, p. 167-180, 2010.
- [90] J. Ren, X. Dyosiba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, et S. Liao, « Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs) », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 352, p. 187-219, 2017.
- [91] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, et U. Müller, « The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 157, p. 131-136, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.08.016.
- [92] J. U. September 2016, « World's first commercial MOF keeps fruit fresh », *Chemistry World*. <https://www.chemistryworld.com/news/worlds-first-commercial-mof-keeps-fruit-fresh/1017469.article> (consulté le 10 avril 2023).
- [93] S. Chopra, S. Dhumal, P. Abeli, R. Beaudry, et E. Almenar, « Metal-organic frameworks have utility in adsorption and release of ethylene and 1-methylcyclopropene in fresh produce packaging », *Postharvest Biology and Technology*, vol. 130, p. 48-55, 2017, doi: 10.1016/j.postharvbio.2017.04.001.
- [94] « ION-X OEM Data », *NuMat Technologies*. <https://www.numat.tech/ion-x-oem-data> (consulté le 7 décembre 2021).
- [95] J.-B. Lin *et al.*, « A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture », *Science*, vol. 374, n° 6574, p. 1464-1469, 2021, doi: 10.1126/science.abi7281.
- [96] K. Griffiths, N. R. Halcovitch, et J. M. Griffin, « Long-Term Solar Energy Storage under Ambient Conditions in a MOF-Based Solid–Solid Phase-Change Material », *Chemistry of Materials*, vol. 32, n° 23, p. 9925-9936, 2020.
- [97] « HKUST-1, Cu-BTC Basolite C300 produced by BASF HKUST-1 ». <http://www.sigmaaldrich.com/> (consulté le 9 avril 2023).
- [98] C. McKinstry, R. J. Cathcart, E. J. Cussen, A. J. Fletcher, S. V. Patwardhan, et J. Sefcik, « Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals », *Chemical Engineering Journal*, vol. 285, p. 718-725, 2016.

- [99] A. Polyzoidis, M. Schwarzer, S. Loebbecke, et C. G. Piscopo, « Continuous synthesis of UiO-66 in microreactor: Pursuing the optimum between intensified production and structural properties », *Materials Letters*, vol. 197, p. 213-216, 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.091.
- [100] F. Şahin, B. Topuz, et H. Kalipçılar, « Synthesis of ZIF-7, ZIF-8, ZIF-67 and ZIF-L from recycled mother liquors », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 261, p. 259-267, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.11.020.
- [101] M. I. Severino, E. Gkaniatsou, F. Nouar, M. L. Pinto, et C. Serre, « MOFs industrialization: a complete assessment of production costs », *Faraday Discuss.*, 2021, doi: 10.1039/D1FD00018G.
- [102] W. Mu *et al.*, « Efficient and irreversible capture of strontium ions from aqueous solution using metal-organic frameworks with ion trapping groups », *Dalton Trans.*, vol. 48, n° 10, p. 3284-3290, 2019, doi: 10.1039/C9DT00434C.
- [103] M. Carboni, C. W. Abney, S. Liu, et W. Lin, « Highly porous and stable metal-organic frameworks for uranium extraction », *Chemical Science*, vol. 4, n° 6, p. 2396-2402, 2013.
- [104] B. Aguila, D. Banerjee, Z. Nie, Y. Shin, S. Ma, et P. K. Thallapally, « Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 35, p. 5940-5942, 2016, doi: 10.1039/C6CC00843G.
- [105] S. Rapti *et al.*, « Exceptional TcO₄⁻ sorption capacity and highly efficient ReO₄⁻ luminescence sensing by Zr₄⁺ MOFs », *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n° 42, p. 20813-20821, 2018, doi: 10.1039/C8TA07901C.
- [106] J. Wei, W. Zhang, W. Pan, C. Li, et W. Sun, « Experimental and theoretical investigations on Se(IV) and Se(VI) adsorption to UiO-66-based metal-organic frameworks », *Environ. Sci.: Nano*, vol. 5, n° 6, p. 1441-1453, juin 2018, doi: 10.1039/C8EN00180D.
- [107] C. Xiao, M. A. Silver, et S. Wang, « Metal-organic frameworks for radionuclide sequestration from aqueous solution: a brief overview and outlook », *Dalton Transactions*, vol. 46, n° 47, p. 16381-16386, 2017.
- [108] D. Banerjee *et al.*, « Potential of Metal-Organic Frameworks for Separation of Xenon and Krypton », *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, n° 2, p. 211-219, 2015, doi: 10.1021/ar5003126.
- [109] X. Zeng, F. Chen, et D. Cao, « Screening metal-organic frameworks for capturing radioactive gas Rn in indoor air », *Journal of hazardous materials*, vol. 366, p. 624-629, 2019.
- [110] D. F. Sava, T. J. Garino, et T. M. Nenoff, « Iodine Confinement into Metal-Organic Frameworks (MOFs): Low-Temperature Sintering Glasses To Form Novel Glass Composite Material (GCM) Alternative Waste Forms », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 2, p. 614-620, 2012, doi: 10.1021/ie200248g.
- [111] C. Falaise, C. Volkringer, R. Giovine, B. Prelot, M. Huve, et T. Loiseau, « Capture of actinides (Th 4+, [UO₂]²⁺) and surrogating lanthanide (Nd 3+) in porous metal-organic framework MIL-100 (Al) from water: selectivity and imaging of embedded nanoparticles », *Dalton Transactions*, vol. 46, n° 36, p. 12010-12014, 2017.
- [112] T. Loiseau, I. Mihalcea, N. Henry, et C. Volkringer, « The crystal chemistry of uranium carboxylates », *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 266-267, p. 69-109, 2014, doi: 10.1016/j.ccr.2013.08.038.
- [113] C. Falaise, J.-S. Charles, C. Volkringer, et T. Loiseau, « Thorium Terephthalates Coordination Polymers Synthesized in Solvothermal DMF/H₂O System », *Inorg. Chem.*, vol. 54, n° 5, p. 2235-2242, 2015, doi: 10.1021/ic502725y.
- [114] N. P. Martin *et al.*, « Synthesis and structural characterization of the first neptunium based metal-organic frameworks incorporating {Np₆O₈} hexanuclear clusters », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 51, p. 6979-6982, 2018, doi: 10.1039/C8CC03121E.
- [115] A. M. Hastings *et al.*, « Role of Metal Selection in the Radiation Stability of Isostructural M-UiO-66 Metal-Organic Frameworks », *Chem. Mater.*, vol. 34, n° 18, p. 8403-8417, 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.2c02170.
- [116] M. Chebbi, B. Azambre, C. Volkringer, et T. Loiseau, « Dynamic sorption properties of Metal-Organic Frameworks for the capture of methyl iodide », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 259, p. 244-254, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.10.018.

- [117] M. Leloire, « Utilisation de matériaux poreux de type Metal-Organic Framework (MOF) pour l'adsorption de molécules gazeuses (I₂, RuO₄) dans le contexte d'un accident de réacteur nucléaire », Université de Lille, 2021.
- [118] M. Leloire *et al.*, « Stability and radioactive gaseous iodine-131 retention capacity of binderless UiO-66-NH₂ granules under severe nuclear accidental conditions », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 416, p. 125890, 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125890.
- [119] M. Leloire *et al.*, « Capture and immobilization of gaseous ruthenium tetroxide RuO₄ in the UiO-66-NH₂ metal-organic framework », *Dalton Transactions*, vol. 51, n° 42, p. 16170-16180, 2022.
- [120] P. Nerisson, M. Barrachin, L. Cantrel, et L. Philippe, « Volatilization and trapping of ruthenium under a loss of cooling accident on high level liquid waste (HLLW) storage tanks in reprocessing plants », présenté à GLOBAL 2019-International Nuclear Fuel Cycle Conference and TOP FUEL 2019-Light Water Reactor Fuel Performance Conference, 2019, p. 659-667.
- [121] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, et J. Pastre, « Metal-organic frameworks—prospective industrial applications », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 16, n° 7, p. 626-636, 2006.
- [122] Z. Zhu *et al.*, « Efficient Xe/Kr separation on two Metal-Organic frameworks with distinct pore shapes », *Separation and Purification Technology*, vol. 274, p. 119132, 2021.
- [123] M.-B. Kim, A. J. Robinson, M. L. Sushko, et P. K. Thallapally, « Aluminum-based microporous metal-organic framework for noble gas separation », *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 118, p. 181-186, 2023, doi: 10.1016/j.jiec.2022.11.003.
- [124] C. Zhang *et al.*, « Balancing uptake and selectivity in a copper-based metal-organic framework for xenon and krypton separation », *Separation and Purification Technology*, vol. 291, p. 120932, 2022.
- [125] X.-L. Wu *et al.*, « Enhanced adsorption and separation of xenon over krypton via an unsaturated calcium center in a metal-organic framework », *Inorganic Chemistry*, vol. 60, n° 3, p. 1506-1512, 2021.
- [126] B. Liu *et al.*, « Boosting Xe/Kr separation by a Mixed-linker strategy in Radiation-Resistant Aluminum-Based Metal-Organic frameworks », *Separation and Purification Technology*, vol. 311, p. 123335, 2023.
- [127] K. V. Lawler, Z. Hulvey, et P. M. Forster, « Nanoporous metal formates for krypton/xenon separation », *Chemical Communications*, vol. 49, n° 93, p. 10959-10961, 2013.
- [128] H. Wang *et al.*, « The first example of commensurate adsorption of atomic gas in a MOF and effective separation of xenon from other noble gases », *Chemical Science*, vol. 5, n° 2, p. 620-624, 2014.
- [129] L. Guo *et al.*, « Double-Accessible Open Metal Sites in Metal-Organic Frameworks with Suitable Pore Size for Efficient Xe/Kr Separation », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 61, n° 21, p. 7361-7369, 2022.
- [130] C. A. Fernandez, J. Liu, P. K. Thallapally, et D. M. Strachan, « Switching Kr/Xe Selectivity with Temperature in a Metal-Organic Framework », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 22, p. 9046-9049, 2012, doi: 10.1021/ja302071t.
- [131] J. J. Perry IV, S. L. Teich-McGoldrick, S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. Haranczyk, et M. D. Allendorf, « Noble gas adsorption in metal-organic frameworks containing open metal sites », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, n° 22, p. 11685-11698, 2014.
- [132] A. Soleimani Dorcheh, D. Denysenko, D. Volkmer, W. Donner, et M. Hirscher, « Noble gases and microporous frameworks; from interaction to application », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 162, p. 64-68, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.06.004.
- [133] S. K. Elsaidi, D. Ongari, W. Xu, M. H. Mohamed, M. Haranczyk, et P. K. Thallapally, « Xenon Recovery at Room Temperature using Metal-Organic Frameworks », *Chemistry – A European Journal*, vol. 23, n° 45, p. 10758-10762, 2017, doi: 10.1002/chem.201702668.
- [134] Z. Hulvey *et al.*, « Noble Gas Adsorption in Copper Trimesate, HKUST-1: An Experimental and Computational Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 39, p. 20116-20126, 2013, doi: 10.1021/jp408034u.

- [135] S. T. Meek, S. L. Teich-McGoldrick, J. J. Perry, J. A. Greathouse, et M. D. Allendorf, « Effects of polarizability on the adsorption of noble gases at low pressures in monohalogenated isorecticular Metal–Organic Frameworks », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, n° 37, p. 19765-19772, 2012.
- [136] X.-P. Fu, Z.-R. Li, Q.-Y. Liu, H. Guan, et Y.-L. Wang, « Microporous Metal–Organic Framework with Cage-within-Cage Structures for Xenon/Krypton Separation », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 61, n° 21, p. 7397-7402, 2022.
- [137] X. Wang *et al.*, « Efficient Xe/Kr Separation Based on a Lanthanide–Organic Framework with One-Dimensional Local Positively Charged Rhomboid Channels », *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 14, n° 19, p. 22233-22241, 2022.
- [138] A. Boutin *et al.*, « Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Upon Xenon Adsorption », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, n° 44, p. 8314-8317, 2009, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.200903153>.
- [139] S.-J. Lee *et al.*, « Adsorptive separation of xenon/krypton mixtures using a zirconium-based metal-organic framework with high hydrothermal and radioactive stabilities », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 320, p. 513-520, 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.057.
- [140] H. Wang *et al.*, « Docking of CuI and AgI in Metal–Organic Frameworks for Adsorption and Separation of Xenon », *Angewandte Chemie*, vol. 133, n° 7, p. 3459-3463, 2021.
- [141] W. Gong *et al.*, « Programmed Polarizability Engineering in a Cyclen-Based Cubic Zr (IV) Metal–Organic Framework to Boost Xe/Kr Separation », *Journal of the American Chemical Society*, 2023.
- [142] J. Liu, D. M. Strachan, et P. K. Thallapally, « Enhanced noble gas adsorption in Ag@MOF-74Ni », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 4, p. 466-468, 2013, doi: 10.1039/C3CC47777K.
- [143] M. Kang, J. H. Choe, H. Kim, H. Yun, D. W. Kim, et C. S. Hong, « Ultramicroporous hydrogen-bond decorated robust metal–organic framework for high xenon capture performances », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 10, n° 46, p. 24824-24830, 2022.
- [144] F. Zheng *et al.*, « Shell-like Xenon Nano-Traps within Angular Anion-Pillared Layered Porous Materials for Boosting Xe/Kr Separation », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 61, n° 20, p. e202116686, 2022.
- [145] G. Li *et al.*, « Efficient and selective capture of xenon over krypton by a window-cage metal–organic framework with parallel aromatic rings », *Separation and Purification Technology*, vol. 295, p. 121281, 2022.
- [146] W. Gong *et al.*, « Creating optimal pockets in a clathrochelate-based metal–organic framework for gas adsorption and separation: experimental and computational studies », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 144, n° 8, p. 3737-3745, 2022.
- [147] H. B. Andrews, P. K. Thallapally, et A. J. Robinson, « Monitoring Xenon Capture in a Metal Organic Framework Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy », *Micromachines*, vol. 14, n° 1, p. 82, 2023.
- [148] X. Chen *et al.*, « Direct Observation of Xe and Kr Adsorption in a Xe-Selective Microporous Metal–Organic Framework », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 22, p. 7007-7010, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b02556.
- [149] S. K. Elsaidi *et al.*, « Effect of ring rotation upon gas adsorption in SIFSIX-3-M (M= Fe, Ni) pillared square grid networks », *Chemical science*, vol. 8, n° 3, p. 2373-2380, 2017.
- [150] Y. Liu *et al.*, « Porous hydrogen-bonded frameworks assembled from metal-nucleobase entities for Xe/Kr separation », *CCS Chemistry*, vol. 4, n° 1, p. 381-388, 2022.
- [151] L. Li *et al.*, « A robust squarate-based metal–organic framework demonstrates record-high affinity and selectivity for xenon over krypton », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 141, n° 23, p. 9358-9364, 2019.
- [152] S.-J. Lee, S. Kim, E.-J. Kim, M. Kim, et Y.-S. Bae, « Adsorptive separation of xenon/krypton mixtures using ligand controls in a zirconium-based metal-organic framework », *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, p. 345-351, 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.10.155.

- [153] A. Abramova *et al.*, « Extrusion-Spheronization of UiO-66 and UiO-66_NH₂ into Robust-Shaped Solids and Their Use for Gaseous Molecular Iodine, Xenon, and Krypton Adsorption », *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022.
- [154] D. C. Fairchild, M. I. Hossain, J. Cordova, T. G. Glover, et F. J. Uribe-Romo, « Steric and Electronic Effects on the Interaction of Xe and Kr with Functionalized Zirconia Metal–Organic Frameworks », *ACS Materials Letters*, vol. 3, n° 5, p. 504-510, 2021.
- [155] S. Xiong *et al.*, « A flexible zinc tetrazolate framework exhibiting breathing behaviour on xenon adsorption and selective adsorption of xenon over other noble gases », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 20, p. 10747-10752, 2015.
- [156] J. Pei, X.-W. Gu, C.-C. Liang, B. Chen, B. Li, et G. Qian, « Robust and radiation-resistant hofmann-type metal–organic frameworks for record xenon/krypton separation », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 144, n° 7, p. 3200-3209, 2022.
- [157] R. T. Yang, *Adsorbents: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [158] Y. He, W. Zhou, T. Yildirim, et B. Chen, « A series of metal–organic frameworks with high methane uptake and an empirical equation for predicting methane storage capacity », *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, n° 9, p. 2735-2744, 2013, doi: 10.1039/C3EE41166D.
- [159] B. Azambre et M. Chebbi, « Evaluation of Silver Zeolites Sorbents Toward Their Ability to Promote Stable CH₃I Storage as AgI Precipitates », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, n° 30, p. 25194-25203, 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02366.
- [160] C. Zlotea *et al.*, « Pd nanoparticles embedded into a metal-organic framework: synthesis, structural characteristics, and hydrogen sorption properties », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, n° 9, p. 2991-2997, 2010.
- [161] X. Qian *et al.*, « Loading MIL-53(Al) with Ag nanoparticles: Synthesis, structural stability and catalytic properties », *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, n° 26, p. 14496-14502, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.11.052.
- [162] L. Liu, X. Deng, Y. Liao, D. Xiao, et M. Wang, « Activated carbon/attapulgite composites for radon adsorption », *Materials Letters*, vol. 285, p. 129177, 2021.
- [163] X. Wang *et al.*, « Thermodynamics-Kinetics-Balanced Metal–Organic Framework for In-Depth Radon Removal under Ambient Conditions », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, n° 30, p. 13634-13642, 2022, doi: 10.1021/jacs.2c04025.
- [164] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, et I. D. Williams, « A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA) ₂ (H₂O) ₃] n », *Science*, vol. 283, n° 5405, p. 1148-1150, 1999.
- [165] M. D. Donohue et G. L. Aranovich, « Classification of Gibbs adsorption isotherms », *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 76-77, p. 137-152, 1998, doi: 10.1016/S0001-8686(98)00044-X.
- [166] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, et E. Teller, « On a theory of the van der Waals adsorption of gases », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 62, n° 7, p. 1723-1732, 1940.
- [167] A. L. Myers et J. M. Prausnitz, « Thermodynamics of mixed-gas adsorption », *AIChE Journal*, vol. 11, n° 1, p. 121-127, 1965.
- [168] J. Liu, J. Tian, P. K. Thallapally, et B. P. McGrail, « Selective CO₂ Capture from Flue Gas Using Metal–Organic Frameworks—A Fixed Bed Study », *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 17, p. 9575-9581, 2012, doi: 10.1021/jp300961j.
- [169] P. J. Marriott, « GAS CHROMATOGRAPHY | Principles », in *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, P. Worsfold, A. Townshend, et C. Poole, Éd., Oxford: Elsevier, 2005, p. 7-18. doi: 10.1016/B0-12-369397-7/00218-1.
- [170] C. Volkringer, « Synthèse et caractérisation de nouveaux carboxylates de type metal organic framewok (MOF) à base d'aluminium, de gallium et d'indium », Thèse de doctorat, Université Versailles-St-Quentin-en-Yvelines, 2009.

- [171] C. Volkringer *et al.*, « Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100 », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 24, p. 5695-5697, 2009, doi: 10.1021/cm901983a.
- [172] T. Loiseau *et al.*, « MIL-96, a porous aluminum trimesate 3D structure constructed from a hexagonal network of 18-membered rings and μ 3-oxo-centered trinuclear units », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n° 31, p. 10223-10230, 2006.
- [173] C. Volkringer *et al.*, « A microdiffraction set-up for nanoporous metal-organic-framework-type solids », *Nature materials*, vol. 6, n° 10, p. 760-764, 2007.
- [174] R. J. Houk *et al.*, « Silver cluster formation, dynamics, and chemistry in metal-organic frameworks », *Nano letters*, vol. 9, n° 10, p. 3413-3418, 2009.
- [175] R. Bartolomeu *et al.*, « Particular characteristics of silver species on Ag-exchanged LTL zeolite in K and H form », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 169, p. 137-147, 2013, doi: 10.1016/j.micromeso.2012.10.015.
- [176] J. H. Cavka *et al.*, « A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 42, p. 13850-13851, 2008, doi: 10.1021/ja8057953.
- [177] L. Valenzano *et al.*, « Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 1700-1718, 2011, doi: 10.1021/cm1022882.
- [178] M. Kandiah *et al.*, « Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs », *Chem. Mater.*, vol. 22, n° 24, p. 6632-6640, 2010, doi: 10.1021/cm102601v.
- [179] Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, et D. Zhao, « A Modulated Hydrothermal (MHT) Approach for the Facile Synthesis of UiO-66-Type MOFs », *Inorg. Chem.*, vol. 54, n° 10, p. 4862-4868, 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00435.
- [180] Q. Yang *et al.*, « A Water Stable Metal-Organic Framework with Optimal Features for CO₂ Capture », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n° 39, p. 10316-10320, 2013, doi: 10.1002/anie.201302682.
- [181] S. Biswas *et al.*, « Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks », *Dalton Trans.*, vol. 42, n° 13, p. 4730-4737, 2013, doi: 10.1039/C3DT32288B.
- [182] H. Furukawa *et al.*, « Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 11, p. 4369-4381, 2014, doi: 10.1021/ja500330a.
- [183] Z. Hu *et al.*, « Direct Synthesis of Hierarchically Porous Metal-Organic Frameworks with High Stability and Strong Brønsted Acidity: The Decisive Role of Hafnium in Efficient and Selective Fructose Dehydration », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 8, p. 2659-2667, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00139.
- [184] K. S. Park *et al.*, « Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, n° 27, p. 10186-10191, 2006.
- [185] M. Dan-Hardi *et al.*, « A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 31, p. 10857-10859, 2009, doi: 10.1021/ja903726m.
- [186] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, et A. Percheron-Guégan, « Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O₂C-C₆H₄-CO₂)(M = Al³⁺, Cr³⁺), MIL-53 », *Chem. Commun.*, n° 24, p. 2976-2977, 2003, doi: 10.1039/B308903G.
- [187] C. Volkringer *et al.*, « Occurrence of Uncommon Infinite Chains Consisting of Edge-Sharing Octahedra in a Porous Metal Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate Al₄(OH)₈[C₁₀O₈H₂] (MIL-120): Synthesis, Structure, and Gas Sorption Properties », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 24, p. 5783-5791, 2009, doi: 10.1021/cm9023106.
- [188] F. Zhang *et al.*, « Thermodynamic-kinetic synergistic separation of CH₄/N₂ on a robust aluminum-based metal-organic framework », *AIChE Journal*, vol. 69, n° 6, p. e18079, 2023, doi: 10.1002/aic.18079.
- [189] F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, et O. M. Yaghi, « Practical water production from desert air », *Science advances*, vol. 4, n° 6, p. eaat3198, 2018.

-
- [190] D. F. Sava Gallis, I. Ermanoski, J. A. Greathouse, K. W. Chapman, et T. M. Nenoff, « Iodine gas adsorption in nanoporous materials: a combined experiment–modeling study », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 56, n° 8, p. 2331-2338, 2017.
- [191] A. Boutin *et al.*, « Breathing transitions in MIL-53 (Al) metal–organic framework upon xenon adsorption », *Angewandte Chemie*, vol. 121, n° 44, p. 8464-8467, 2009.
- [192] A. Cadiau *et al.*, « Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation », *Advanced Materials*, vol. 27, n° 32, p. 4775-4780, 2015, doi: 10.1002/adma.201502418.
- [193] H. Reinsch *et al.*, « Structures, Sorption Characteristics, and Nonlinear Optical Properties of a New Series of Highly Stable Aluminum MOFs », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 1, p. 17-26, 2013, doi: 10.1021/cm3025445.
- [194] M. Solovyeva, I. Krivosheeva, L. Gordeeva, et Y. Aristov, « MIL-160 as an adsorbent for atmospheric water harvesting », *Energies*, vol. 14, n° 12, p. 3586, 2021.
- [195] D. Fröhlich *et al.*, « Water adsorption behaviour of CAU-10-H: a thorough investigation of its structure–property relationships », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n° 30, p. 11859-11869, 2016, doi: 10.1039/C6TA01757F.
- [196] T. Wu, J. Lucero, Z. Zong, S. K. Elsaidi, P. K. Thallapally, et M. A. Carreon, « Microporous Crystalline Membranes for Kr/Xe Separation: Comparison between AlPO-18, SAPO-34, and ZIF-8 », *ACS Applied Nano Materials*, vol. 1, n° 1, p. 463-470, 2018, doi: 10.1021/acsnm.7b00343.
- [197] X. Wang *et al.*, « High-silica CHA Zeolite Membrane with Ultra-high Selectivity and Irradiation Stability for Krypton/Xenon Separation », *Angewandte Chemie*, 2021.
- [198] W. Lin, X. Xiong, H. Liang, et G. Chen, « Multiscale Computational Screening of Metal–Organic Frameworks for Kr/Xe Adsorption Separation: A Structure–Property Relationship-Based Screening Strategy », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 15, p. 17998-18009, 2021, doi: 10.1021/acsmi.1c02257.
- [199] W. Lin, Z. Yu, K. Jiang, H. Liang, X. Xiong, et G. Chen, « Data-mining based assembly of promising metal-organic frameworks on Xe/Kr separation », *Separation and Purification Technology*, vol. 304, p. 122357, 2023, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122357.

Annexes

Table des Annexes

Annexe 1. Conversion des l.min ⁻¹ en Nl.min ⁻¹ à partir de la loi des gaz parfait.	217
Annexe 2. Isothermes d'adsorption à très basse pression du xénon et du krypton pour la détermination des constantes de Henry (k _H) dans HKUST-1.	218
Annexe 3. Exemple de la détermination des constantes de Henry (k _H) et de la sélectivité Xe/Kr (S _{Xe/Kr}) pour HKUST-1 à 21 °C.	219
Annexe 4. Courbes de ln(P) en fonction de 1/T du xénon et du krypton à différents taux de recouvrement (θ) pour la détermination de la chaleur d'adsorption (Q _{st}) dans HKUST-1.	220
Annexe 5. Courbes de ln(k _H) en fonction de 1/T du xénon et du krypton pour la détermination de la chaleur d'adsorption à un taux de recouvrement à la limite de zéro (Q _{st} ⁰) dans HKUST-1.	221
Annexe 6. Exemple de la détermination des chaleurs d'adsorption Q _{st} et Q _{st} ⁰ du xénon dans HKUST-1.	222
Annexe 7. Schémas du principe de l'analyse en ligne par GC-MS développée au cours de cette thèse.	224
Annexe 8. Courbes de percées du Xe et Kr des différents essais SAFARI dans HKUST-1 présentés.	225
Annexe 9. Comparaison des températures d'activation (120 et 200 °C) du MIL-100(Al) dopé à l'argent au rapport molaire 25/1.	231
Annexe 10. Cartographies MEB-EDX des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1 et 100/1).	232
Annexe 11. Pourcentages atomiques de l'argent et de l'aluminium et rapport Ag/Al des MIL-100(Al) dopés obtenus par MEB-EDX.	234
Annexe 12. Résultats des analyses ICP-AES et calculs des rapports Ag/Al des MIL-100(Al) vierge et dopés.	235
Annexe 13. Comparaison des isothermes d'adsorption des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (volume adsorbé en cm ³ .g ⁻¹) à différentes températures.	236
Annexe 14. Comparaison des isothermes d'adsorption entre les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'Ag (volume adsorbé en cm ³ .g ⁻¹).	237
Annexe 15. Détermination des constantes de Henry du xénon (k _{H(Xe)}).	238
Annexe 16. Détermination des constantes de Henry du krypton (k _{H(Kr)}).	240
Annexe 17. Courbes de ln(P) en fonction de 1/T du xénon.	242
Annexe 18. Courbes de ln(P) en fonction de 1/T du krypton.	244
Annexe 19. Courbes de ln(k _H) en fonction de 1/T du xénon et du krypton.	246
Annexe 20. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le MIL-100(Al).	248
Annexe 21. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le MIL-100(Al) dopé à 25/1 d'argent.	250
Annexe 22. Capacités d'adsorption/désorption (μmol.g ⁻¹) et temps de percée obtenus pour le MIL-100(Al) vierge et dopé à l'Ag (25/1).	252

Annexe 23. Protocole de synthèses des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).	253
Annexe 24. Diagrammes des analyses DRX sur poudre des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).	256
Annexe 25. Courbes d'ATG des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al), MIL-125(Ti) et MIL-120(Al).	257
Annexe 26. Clichés MEB des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).	259
Annexe 27. Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).	260
Annexe 28. Isothermes d'adsorption du xénon et du krypton à température ambiante des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn) et MIL-125(Ti).	262
Annexe 29. Courbes permettant le calcul des sélectivités de Henry Xe/Kr des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).	263
Annexe 30. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le MIL-53(Al).	264
Annexe 31. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur l'UiO-66-NH ₂	265
Annexe 32. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le ZIF-8.	266
Annexe 33. Pourcentages atomiques de l'argent et de l'aluminium et rapport Ag/Al du MOF-303 et Ag@MOF-303 obtenus par MEB-EDX.	267
Annexe 34. Résultats des analyses par ICP-AES et calculs des rapports Ag/Al du MOF-303 et Ag@MOF-303.	268
Annexe 35. Isothermes d'adsorption des gaz rares mesurées à 25 °C pour les matériaux MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303 (volume adsorbé en cm ³ .g ⁻¹).	269
Annexe 36. Détermination des constantes de Henry du xénon ($k_{H(Xe)}$) et du krypton ($k_{H(Kr)}$) pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303.	270
Annexe 37. Capacités d'adsorption/désorption ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) et temps de percée obtenus pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303.	271

Annexe 1. Conversion des $l.min^{-1}$ en $Nl.min^{-1}$ à partir de la loi des gaz parfait.

$$P_0V_0 = nRT_0 \Leftrightarrow P_1V_1 = nRT_1$$

$$P_0V_0 = T_0 \Leftrightarrow P_1V_1 = T_1$$

$$V_0 = \frac{T_0}{P_0} \Leftrightarrow V_1 = \frac{T_1}{P_1}$$

$$\frac{V_0}{\Delta t} = \frac{T_0}{P_0\Delta t} \Leftrightarrow \frac{V_1}{\Delta t} = \frac{T_1}{P_1\Delta t}$$

$$Qv_0 = \frac{T_0}{P_0\Delta t} \Leftrightarrow Qv_1 = \frac{T_1}{P_1\Delta t}$$

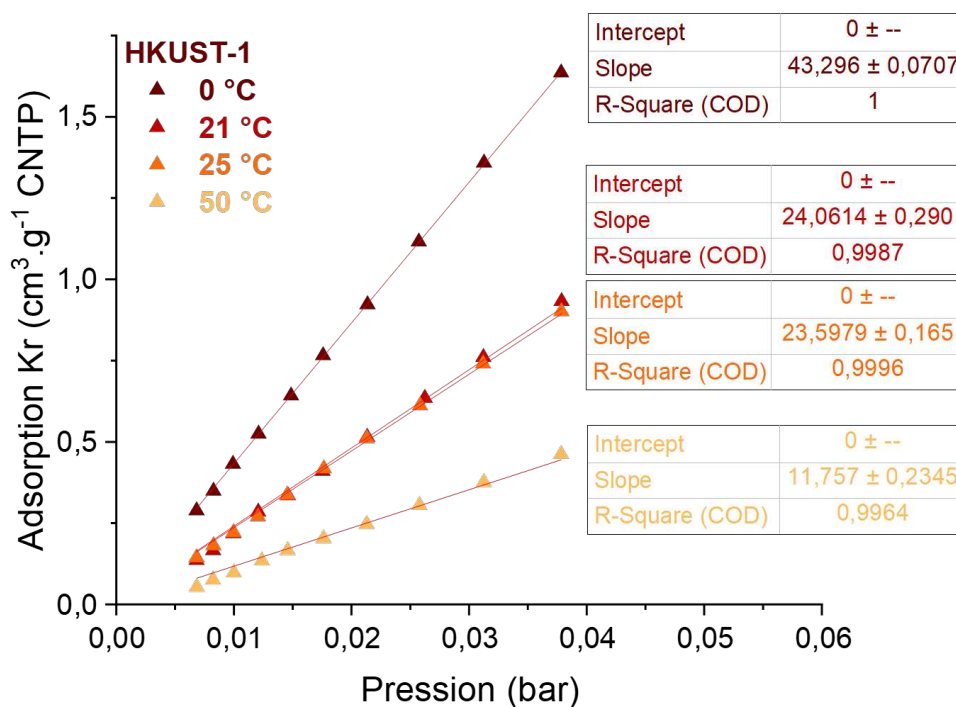
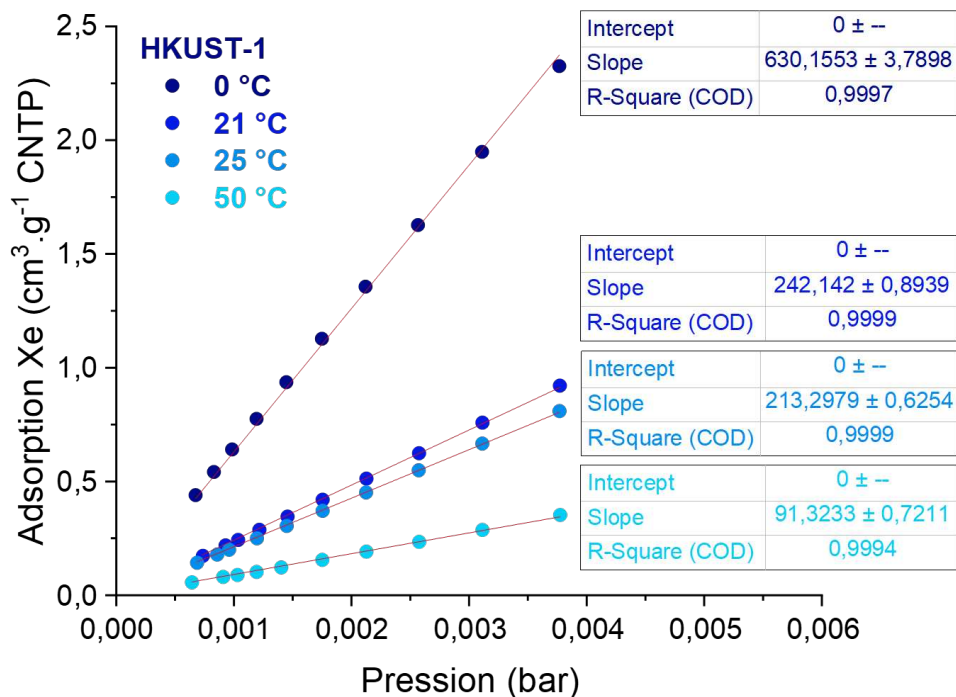
$$\frac{Qv_0}{Qv_1} = \frac{T_0P_1}{T_1P_0}$$

$$Qv_0 = Qv_1 \times \frac{T_0P_1}{T_1P_0}$$

Avec P_i : les pressions (bar), V_i : les volumes (l), T_i : les températures (K), n : la quantité de matière (mol) et R : la constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), t : le temps (min) et Qv_i : les débits volumiques ($l.min^{-1}$).

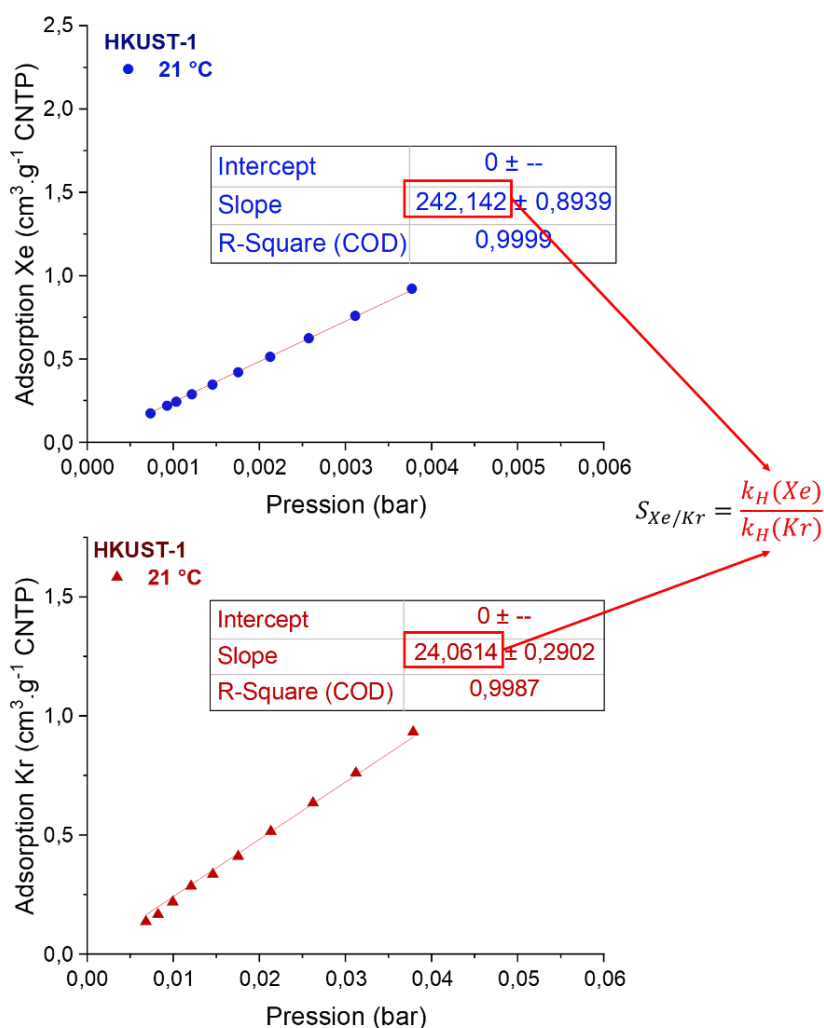
Annexe 2. Isothermes d'adsorption à très basse pression du xénon et du krypton pour la détermination des constantes de Henry (k_H) dans HKUST-1.

Les constantes de Henry sont déterminées par la pente (slope) de l'équation linéaire de Langmuir appliquée sur les isothermes d'adsorption du xénon (haut) et du krypton (bas) pour HKUST-1 à 0, 21, 25 et 50 °C à très basse pression (< 0,05 bar). CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.



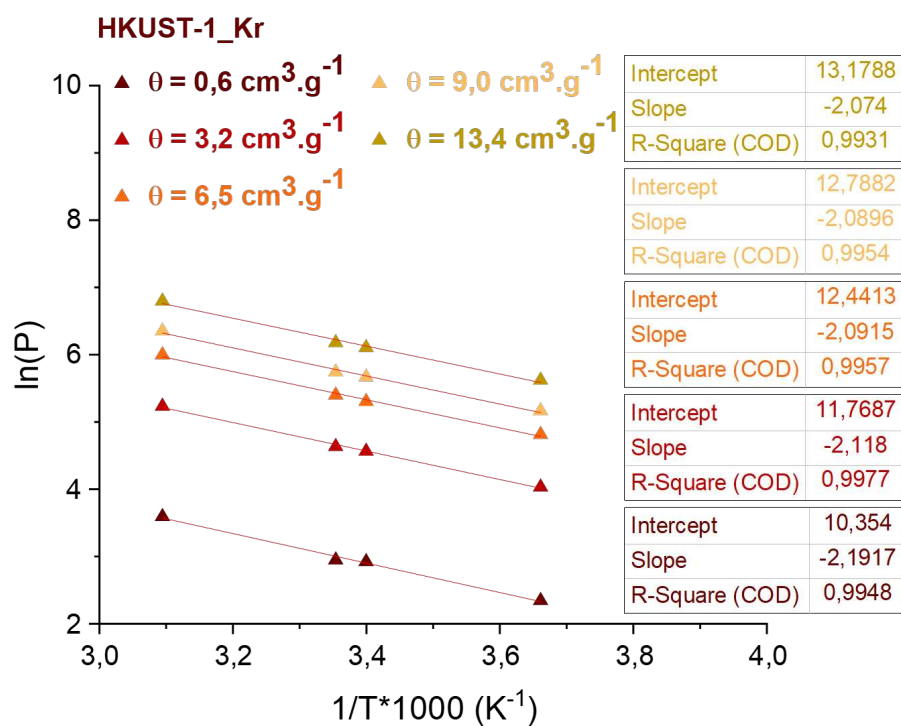
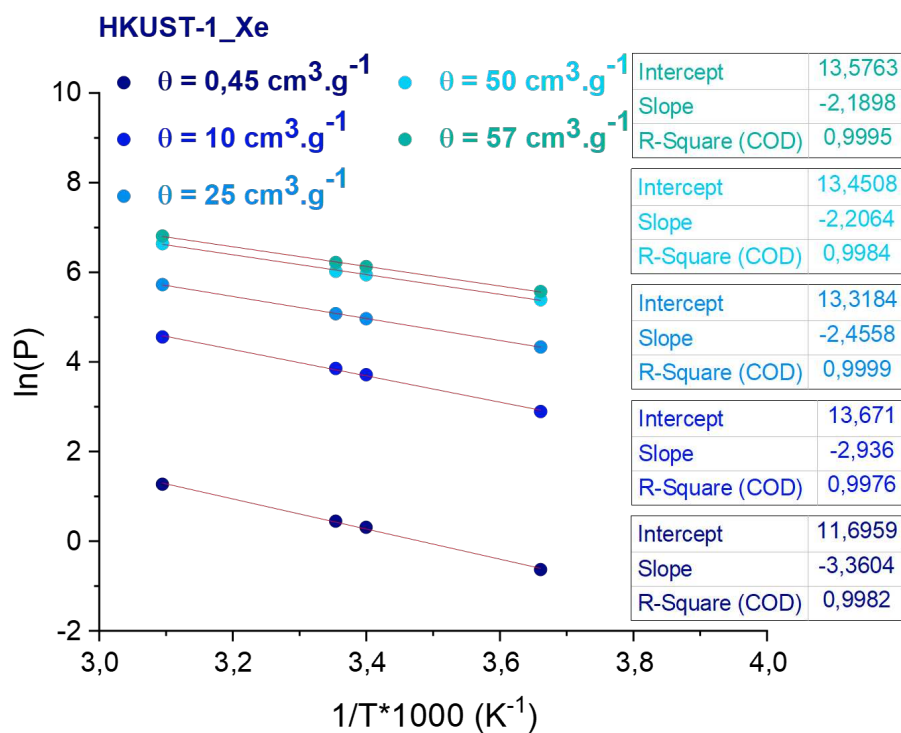
Annexe 3. Exemple de la détermination des constantes de Henry (k_H) et de la sélectivité Xe/Kr ($S_{Xe/Kr}$) pour HKUST-1 à 21 °C.

Les constantes de Henry (k_H) sont déterminées sur les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton (volume adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à la même température (ici 21 °C) et à très basse pression (cf. Annexe 2). Les gammes des basses pressions des isothermes d'adsorption sont presque linéaires, correspondant au domaine de la loi de Henry (Équation 5). L'idéal est d'obtenir un coefficient de corrélation R^2 le plus proche de 1. Ainsi, en appliquant une courbe de tendance linéaire de la forme $y = ax$ sur les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton, la pente obtenue (a ou *slope* en anglais) correspond à la constante de Henry. Afin de garantir la validité dans le domaine de la loi de Henry, la tendance est appliquée sur $P < 0,05$ bar. Pour cet exemple, sur les isothermes d'adsorption du HKUST-1 à 21 °C, la pente est de $242,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour le xénon ($k_{H(Xe)}$) et $24,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ pour le krypton ($k_{H(Kr)}$). Le rapport de ces deux valeurs permet de calculer la sélectivité $S_{Xe/Kr}$ (selon l'Équation 4) égal à 10,06 pour HKUST-1 à 21 °C. Cette méthode est ainsi appliquée pour HKUST-1 à chaque température, afin d'obtenir les constantes de Henry et les sélectivités Xe/Kr du Tableau 12 de la section 2.3.



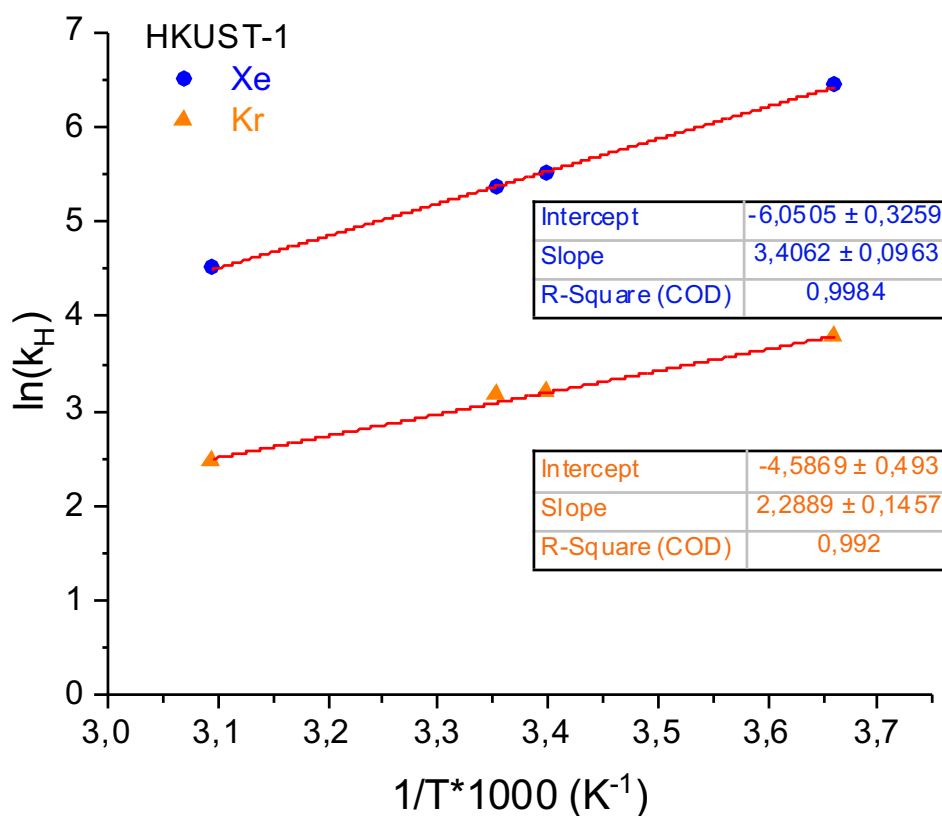
Annexe 4. Courbes de $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ du xénon et du krypton à différents taux de recouvrement (θ) pour la détermination de la chaleur d'adsorption (Q_{st}) dans HKUST-1.

Ces courbes permettent de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}), pour un taux de recouvrement (θ) choisi, sur les isothermes d'adsorption du xénon (haut) et du krypton (bas) obtenues à quatre températures (0, 21, 25 et 50 °C) pour HKUST-1.



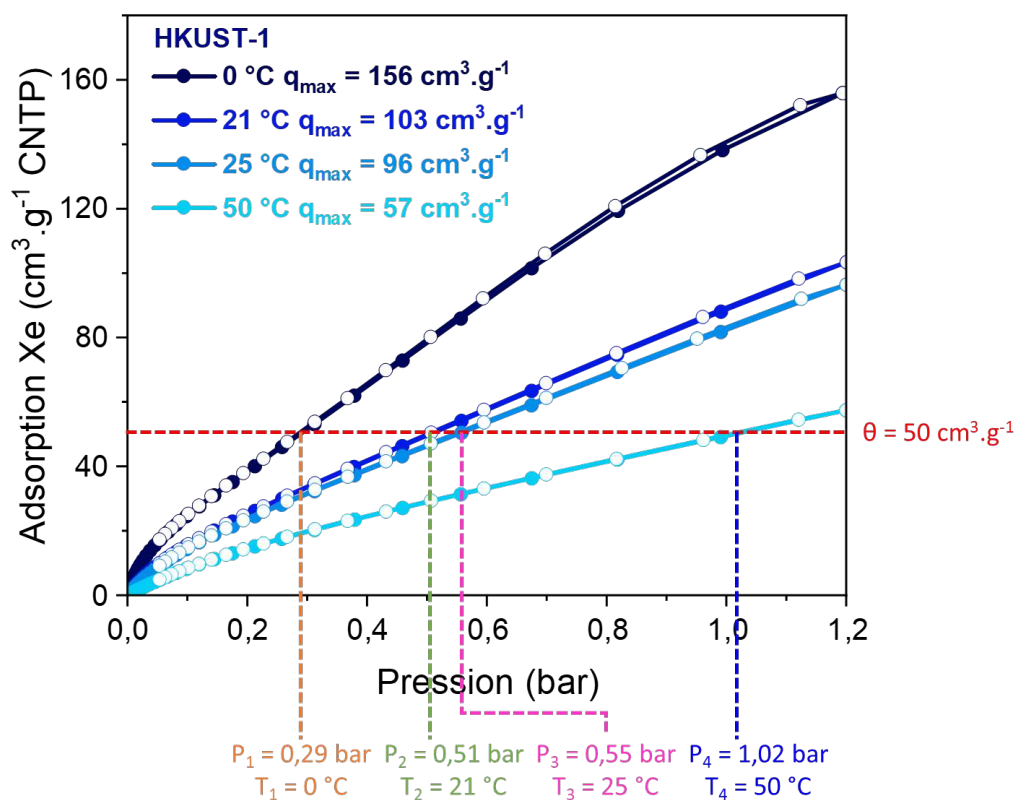
Annexe 5. Courbes de $\ln(k_H)$ en fonction de $1/T$ du xénon et du krypton pour la détermination de la chaleur d'adsorption à un taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0) dans HKUST-1.

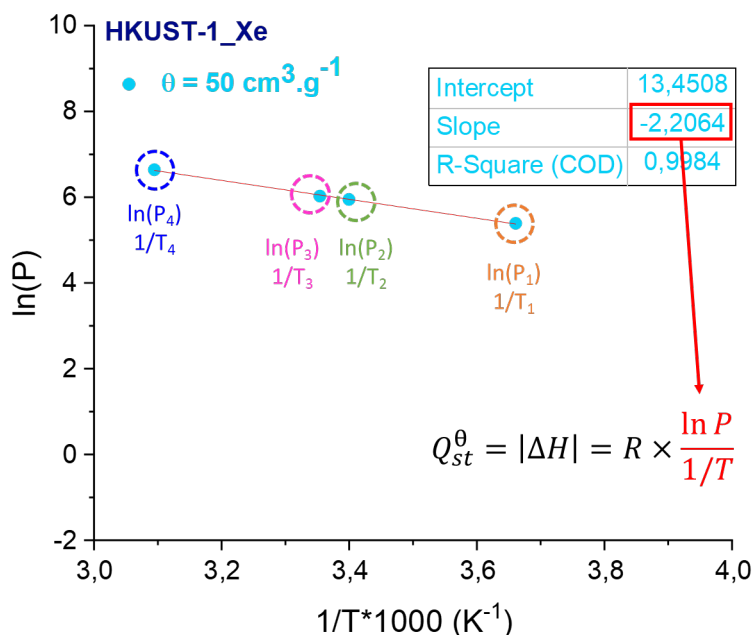
Ces courbes permettent de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption pour un taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0) à partir des constantes de Henry (k_H), du xénon (cercle) et du krypton (triangle) par HKUST-1.



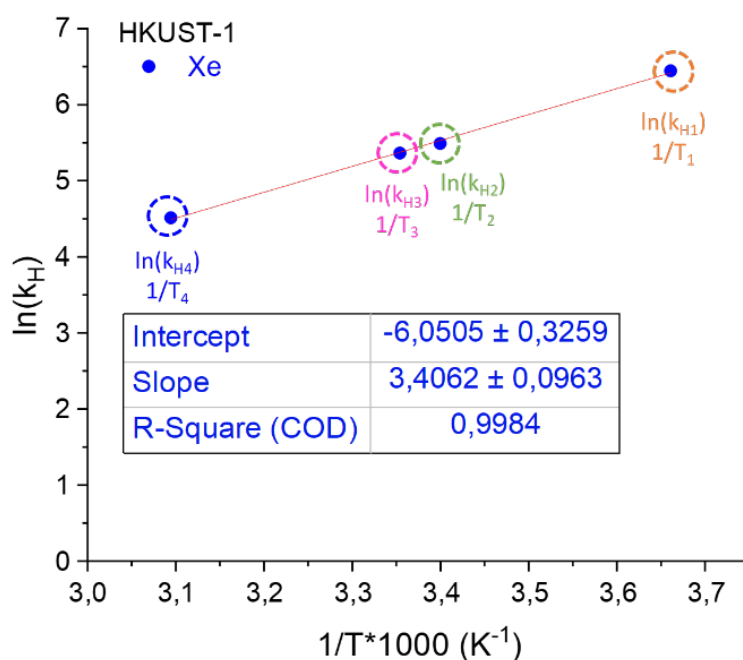
Annexe 6. Exemple de la détermination des chaleurs d'adsorption Q_{st} et Q_{st}^0 du xénon dans HKUST-1.

Les chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}) sont déterminées à partir des isothermes d'adsorption du xénon pour un volume adsorbé ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à trois températures (0, 21, 25 et 50 °C). Un taux de recouvrement θ est choisi, afin de recouper les quatre isothermes du HKUST-1. Les pressions (P_1 , P_2 , P_3 et P_4) sont relevées aux intersections des courbes à T_1 (0 °C), T_2 (21 °C), T_3 (25 °C) et T_4 (50 °C). Cela permet ensuite de tracer le logarithme de la pression ($\ln(P)$) en fonction de $1/T$. Ainsi, en appliquant une courbe de tendance linéaire de la forme $y = ax + b$ (selon Équation 7), la pente (ici $a = -2,2064$) multipliée par la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) permet d'obtenir la chaleur isostérique d'adsorption du xénon ($Q_{st} = 18,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) au taux de recouvrement (ici $\theta = 50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Ce calcul est répété pour chaque isotherme d'adsorption du xénon et du krypton, mesurée à quatre températures (0, 21, 25 et 50 °C) et sur cinq taux de recouvrement θ (cf. Annexe 4).

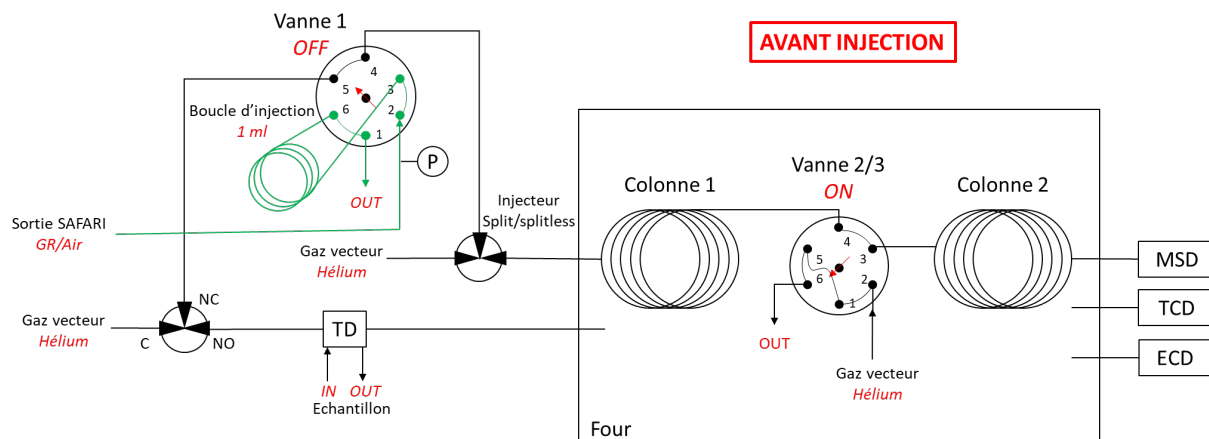




Les chaleurs isostériques d'adsorption pour un taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0) sont déterminées de manière similaire. Dans cet exemple, le logarithme des constantes de Henry (k_H) obtenues pour HKUST-1 à 0, 21, 25 et 50 °C (cf. Tableau 12), est tracé en fonction de $1/T$. En appliquant une courbe de tendance linéaire (selon Équation 9) de la forme $y = ax + b$, la pente (ici $a = 3,4062$) multipliée par la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) permet d'obtenir la chaleur isostérique d'adsorption du xénon pour HKUST-1, pour un taux de recouvrement à la limite de zéro ($Q_{st}^0 = 28,32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Ce calcul est reproduit pour le krypton (cf. Annexe 5), afin d'obtenir les chaleurs isostériques d'adsorption pour un taux de recouvrement à la limite de zéro (cf. section 2.4).



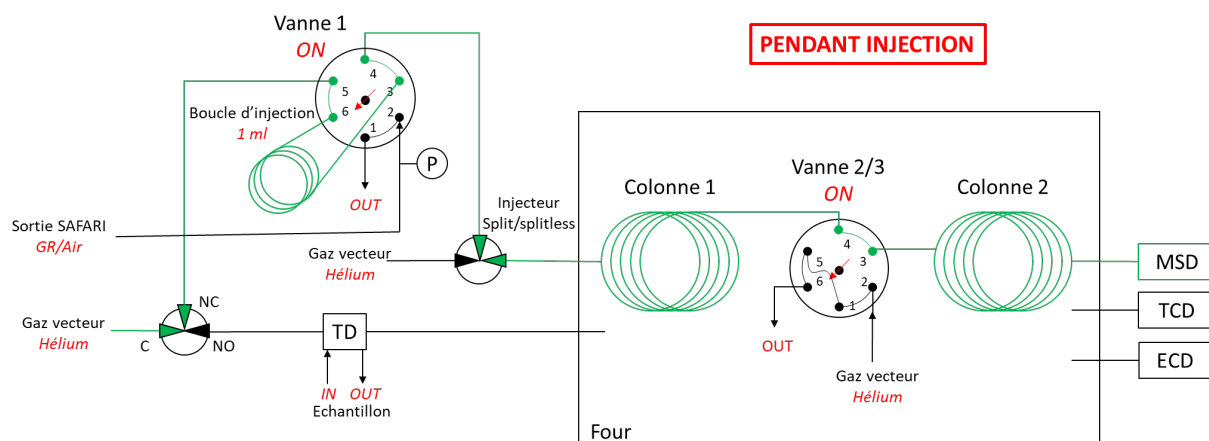
Annexe 7. Schémas du principe de l'analyse en ligne par GC-MS développée au cours de cette thèse.



NO : normalement ouvert (Normal Open)
 NC : normalement fermé (Normal Close)

C : ouvert en continu (Continue)

IN : entrée
 OUT : sortie



NO : normalement ouvert (Normal Open)
 NC : normalement fermé (Normal Closed)

C : ouvert en continu (Continue)

IN : entrée
 OUT : sortie

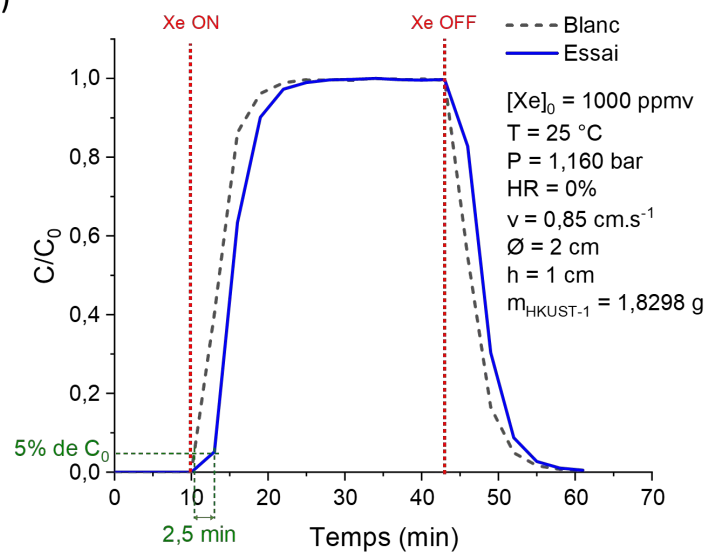
Annexe 8. Courbes de percées du Xe et Kr des différents essais SAFARI dans HKUST-1 présentés.

Conditions expérimentales et résultats des différents essais SAFARI réalisés avec HKUST-1. N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée, C₀ : concentration injectée (Xe ou Kr), T : température, %_{HR} : pourcentage d'humidité relative, %_w : pourcentage massique d'eau, m_{H₂O} : masse totale d'eau injectée, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, m_{HKUST-1} : masse de HKUST-1, h : hauteur du lit, Ø : diamètre interne de la colonne, CS : capacité d'adsorption ou désorption, t_{percée} : temps de percée et S_{Xe/Kr} : sélectivité Xe/Kr.

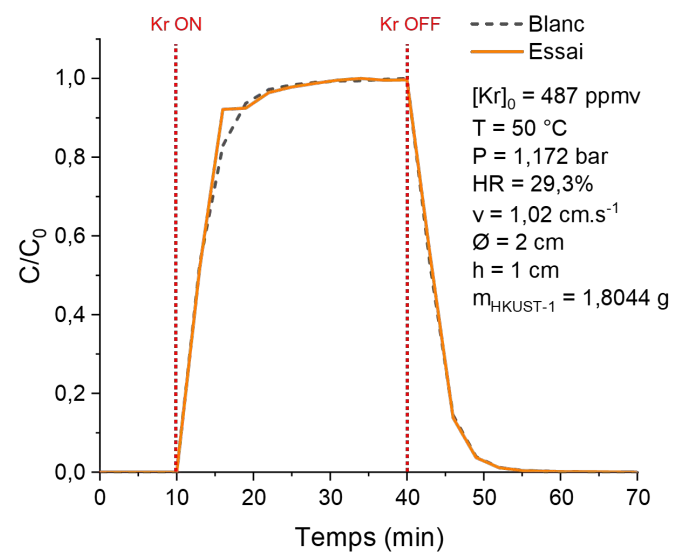
* Non mesurée car essai stoppé avant la fin de la désorption.

N°	C ₀ Xe (ppmv)	C ₀ Kr (ppmv)	T (°C)	% _{HR}	% _w	m _{H₂O} (g)	P _{exp} (bar)	v _{exp} (cm.s ⁻¹)	m _{HKUST-1} (g)	h (cm)	Ø (cm)	Xénon			Krypton			S _{Xe/Kr}
												CS _{ads} (µmol.g ⁻¹)	CS _{des} (µmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	CS _{ads} (µmol.g ⁻¹)	CS _{des} (µmol.g ⁻¹)	t _{percée} (min)	
1	1000	-	25	-	-	-	1,16	0,85	1,8298	1	2	9,73	6,92	2,5	-	-	-	-
2	-	487	50	29,3	1,94	0,140	1,17	1,02	1,8044	1	2	-	-	-	0,00	0,11	0,0	-
3	-	458	50	84,5	5,65	0,425	1,18	1,08	1,7793	1	2	-	-	-	0,00	0,25	0,0	-
4	-	204	150	14,0	47,77	4,805	1,17	2,47	1,8059	1	2	-	-	-	0,00	0,00	0,0	-
5	290	29	50	29,1	1,92	0,140	1,18	1,03	1,7913	1	2	1,37	0,00	0,0	0,04	0,00	0,0	3,06
6	273	27	50	83,6	5,60	0,425	1,18	1,09	1,8058	1	2	2,04	0,43	0,0	0,00	0,04	0,0	1,17
7	122	12	150	13,9	47,97	4,805	1,11	2,50	1,8317	1	2	1,04	0,00	0,0	0,23	0,08	0,0	0,47
8	500	-	25	-	-	-	1,21	1,04	1,8524	1	2	5,15	5,23	2,4	-	-	-	-
9	500	-	25	-	-	-	1,02	1,00	0,7825	1	1	4,20	3,81	2,6	-	-	-	-
10	500	-	25	-	-	-	1,02	1,00	0,5020 (poudre)	1	1	3,13	-*	1,1	-	-	-	-
11	500	-	25	-	-	-	1,02	1,00	0,6846 (compacté)	1	1	2,44	-*	2,3	-	-	-	-
12	400	40	25	-	-	-	1,02	0,25	0,7165	1	1	3,28	2,47	8,3	0,05	0,02	0,0	6,57
13	500	-	25	-	-	-	1,00	0,15	1,8330	1	2	3,46	3,21	7,3	-	-	-	-
14	500	-	25	-	-	-	1,03	0,25	1,9301	1	2	3,81	3,29	4,7	-	-	-	-

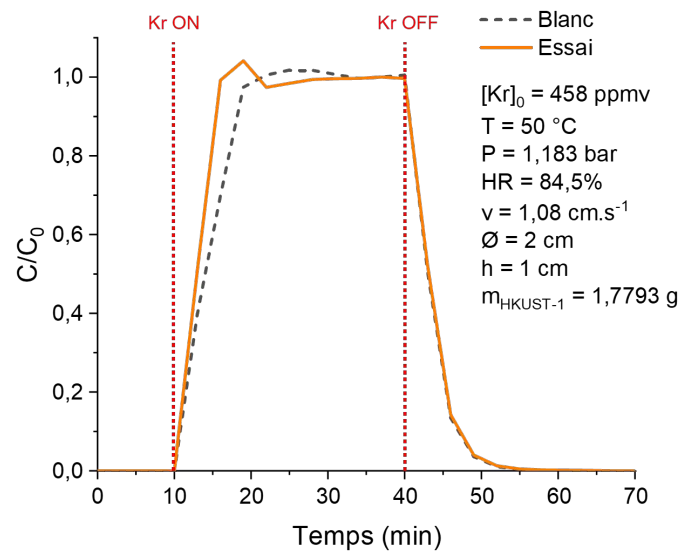
1)



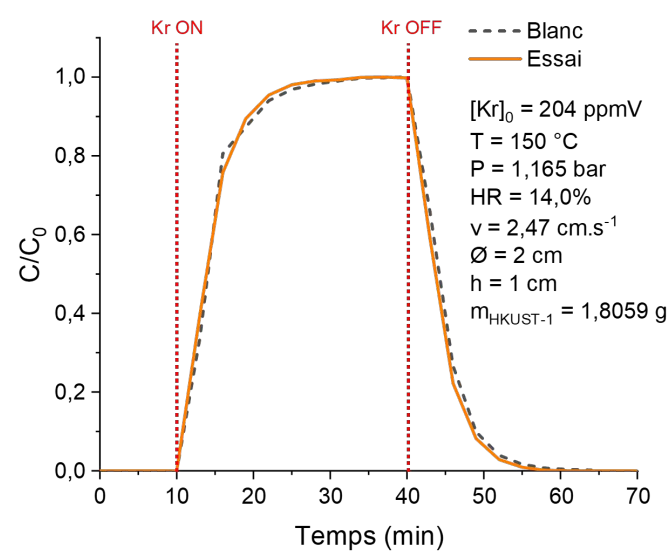
2)



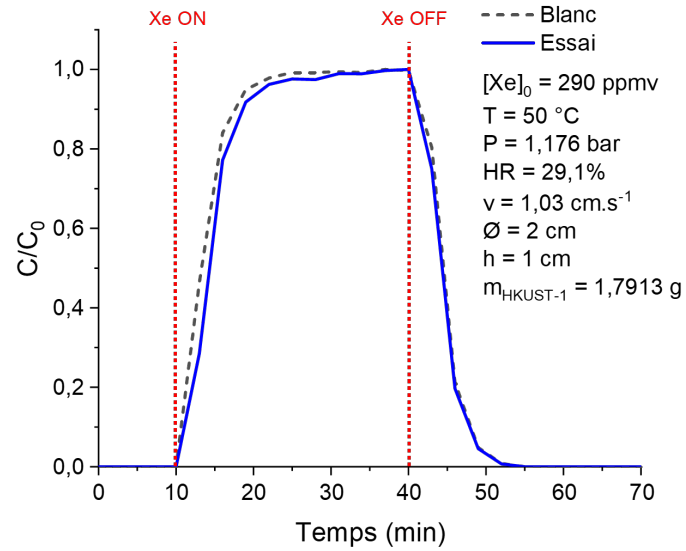
3)



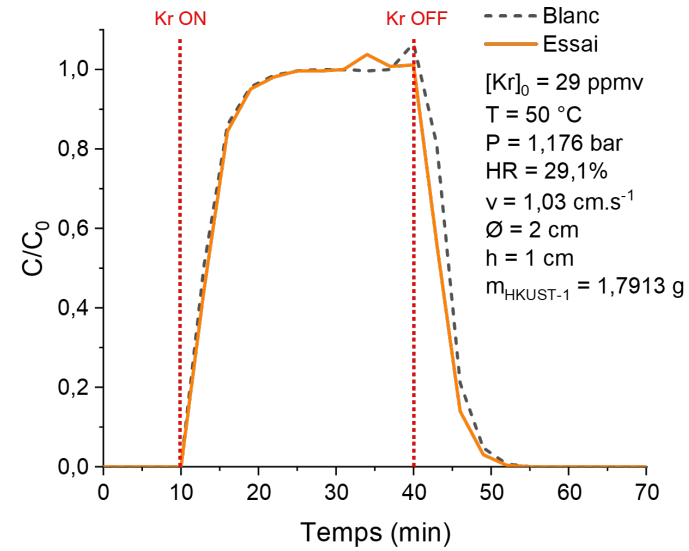
4)



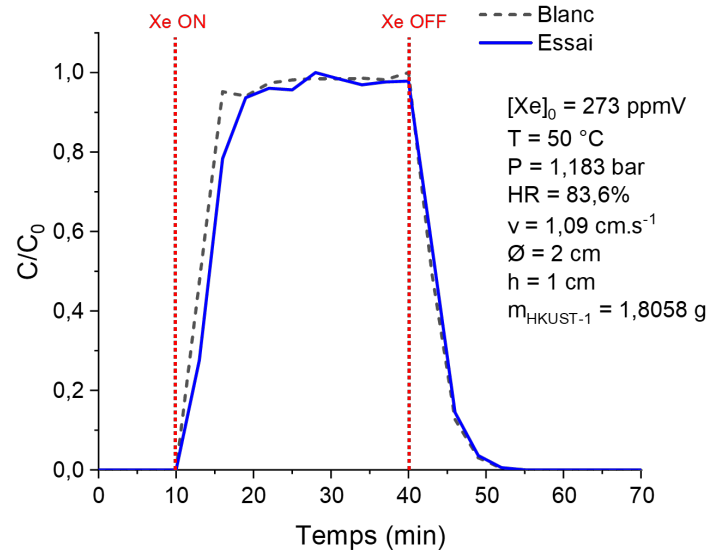
5)



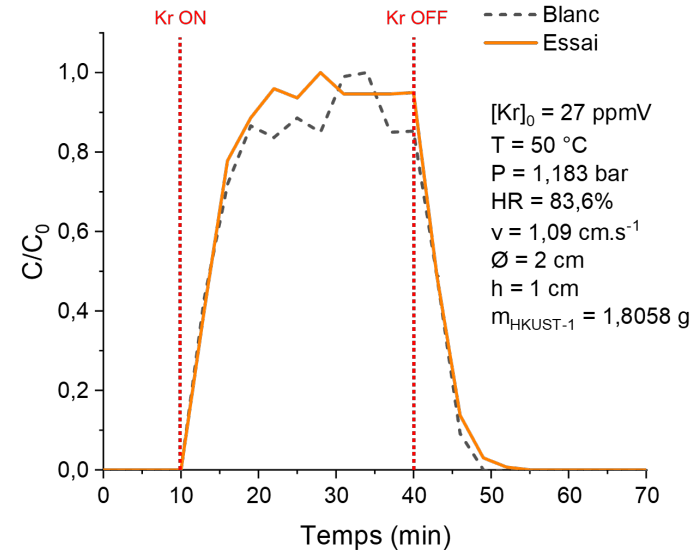
5)



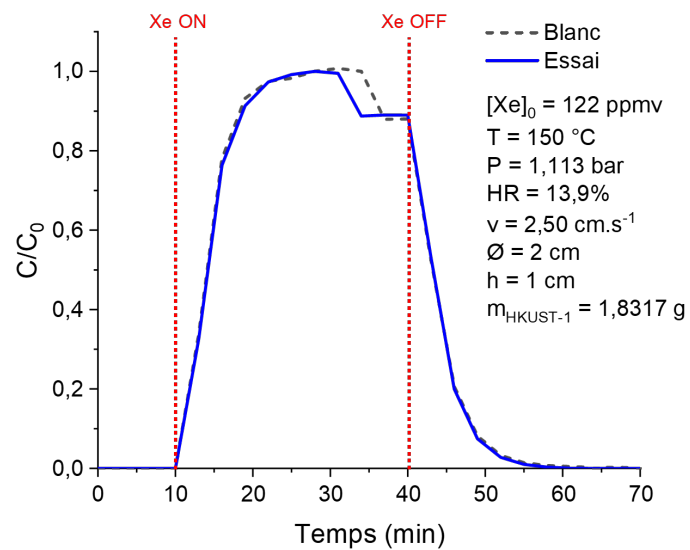
6)



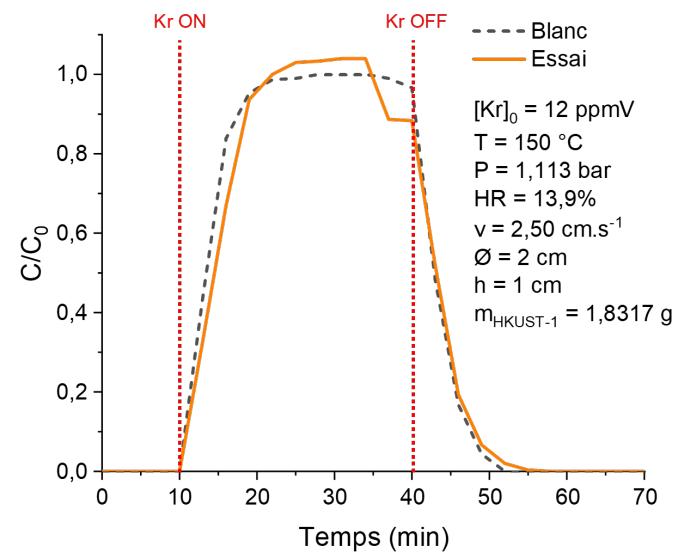
6)



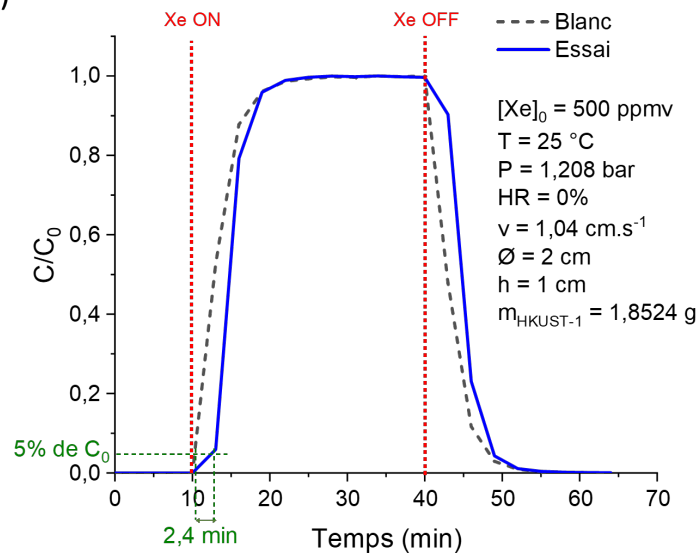
7)



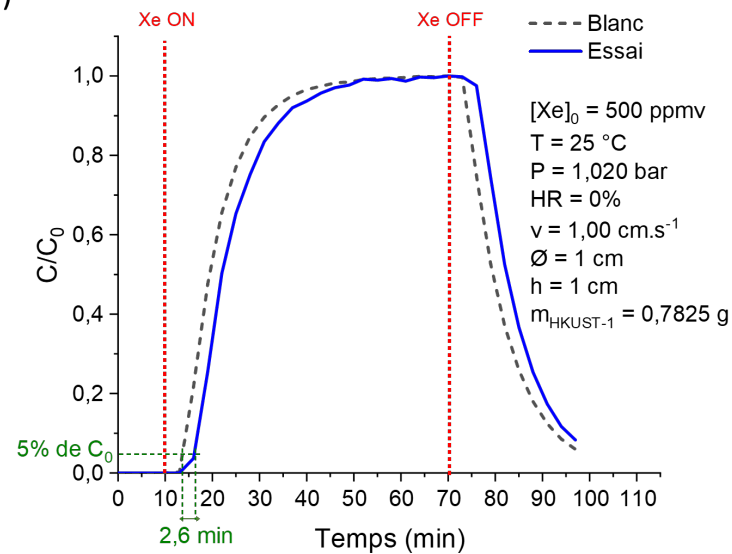
7)



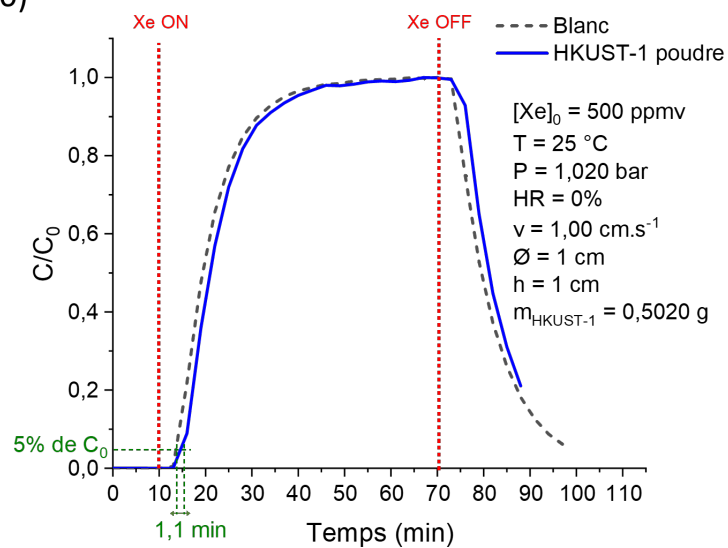
8)



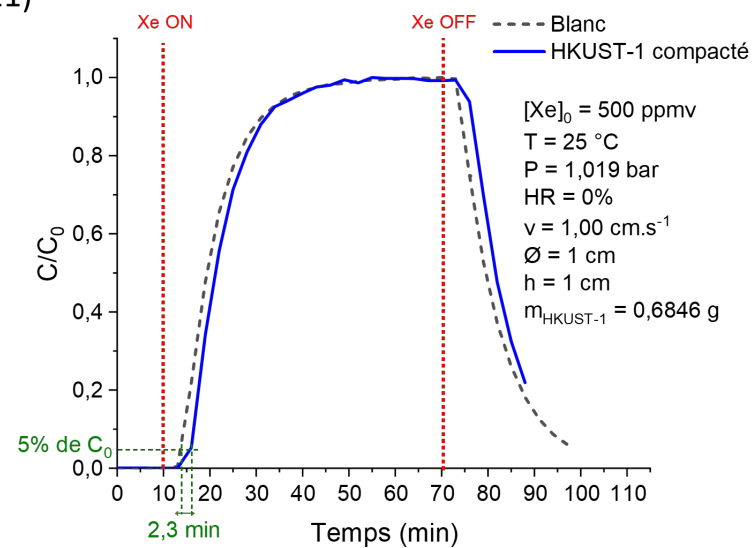
9)



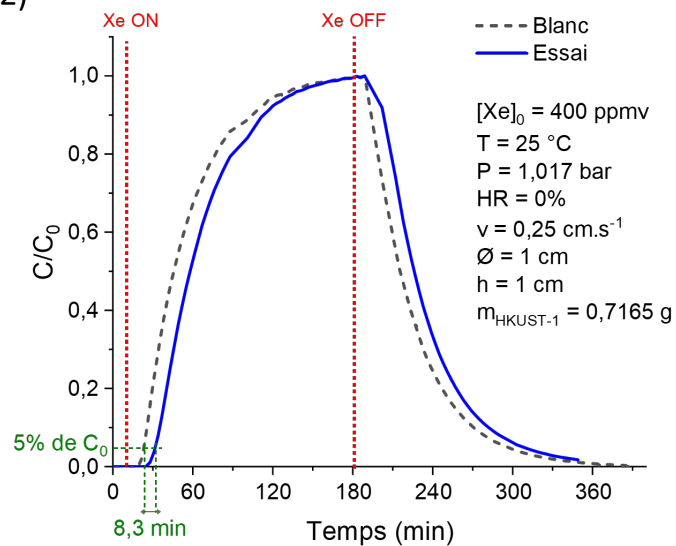
10)



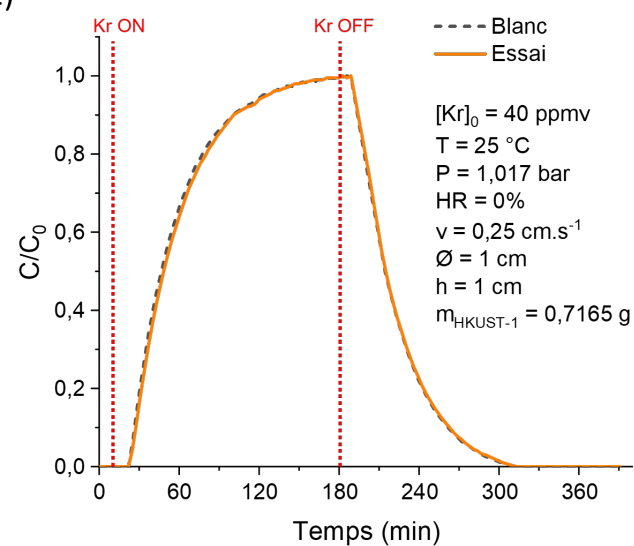
11)



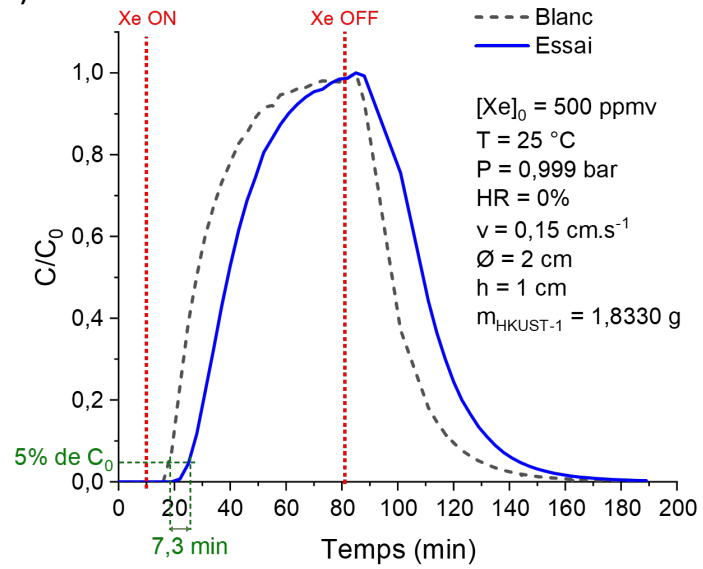
12)



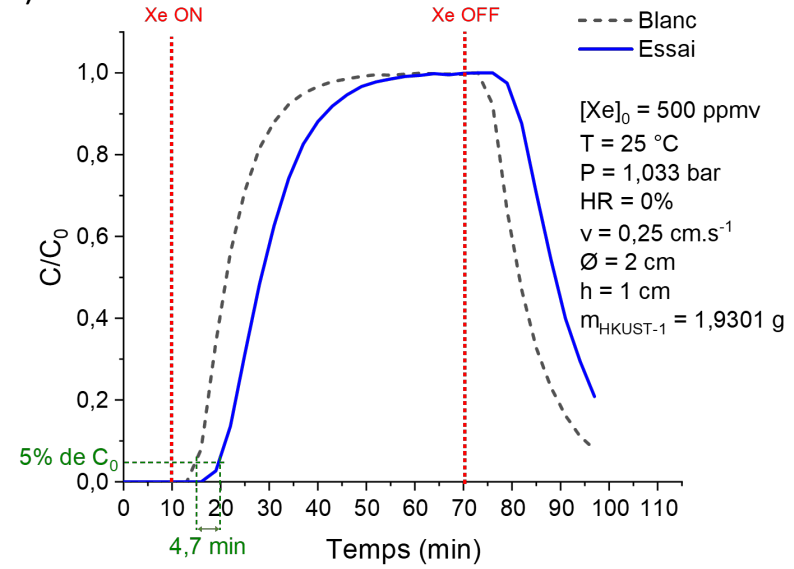
12)



13)



14)



Annexe 9. Comparaison des températures d'activation (120 et 200 °C) du MIL-100(Al) dopé à l'argent au rapport molaire 25/1.

La température d'activation du matériau MIL-100(Al) est de 200 °C. Le protocole de dopage à l'argent, inspiré de la référence [140], indique une température d'activation de 120 °C. Alors, les deux températures ont été testées pour déterminer celle qui convenait le mieux pour l'adsorption des gaz rares. D'après la Figure 87, la température d'activation de 200 °C permet une meilleure activation du MOF et ainsi une capacité d'adsorption du xénon et du krypton accrue. C'est pourquoi, la température de 200 °C est utilisée pour l'activation des MIL-100(Al) dopés.

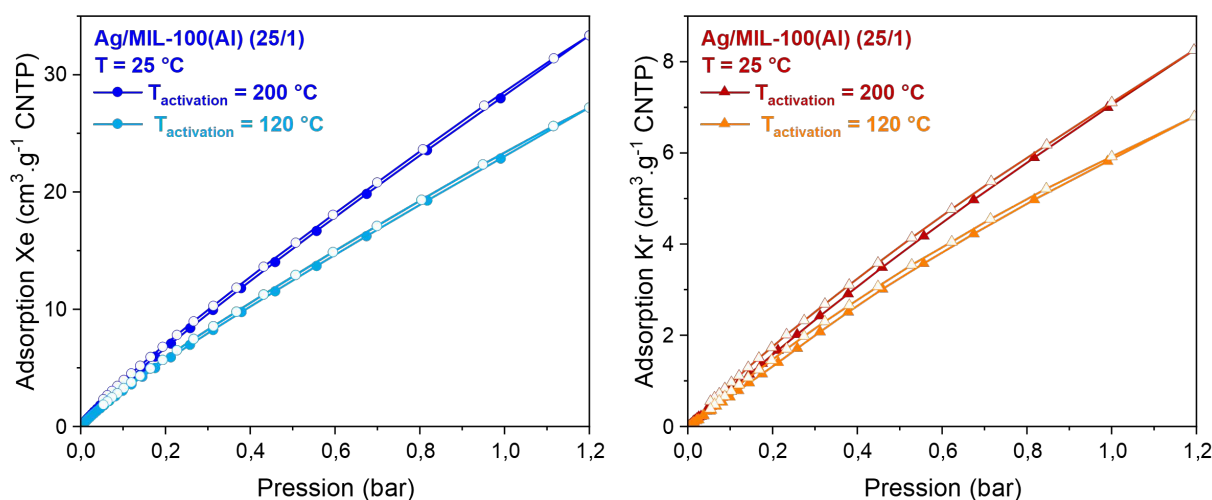
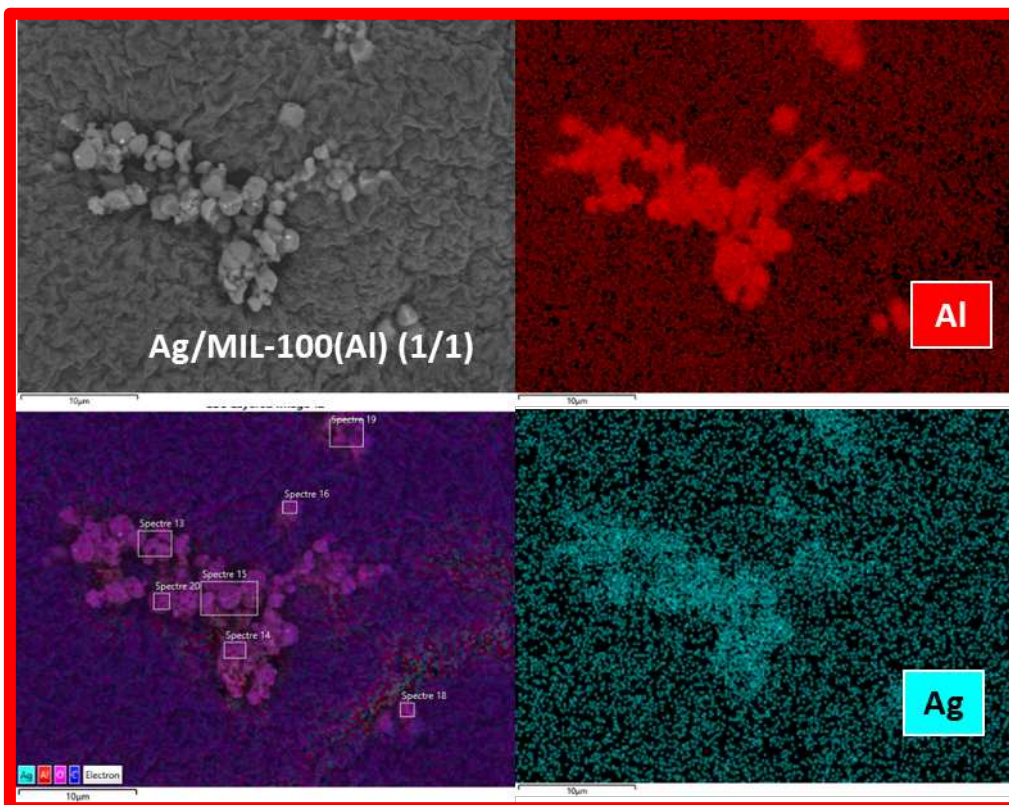
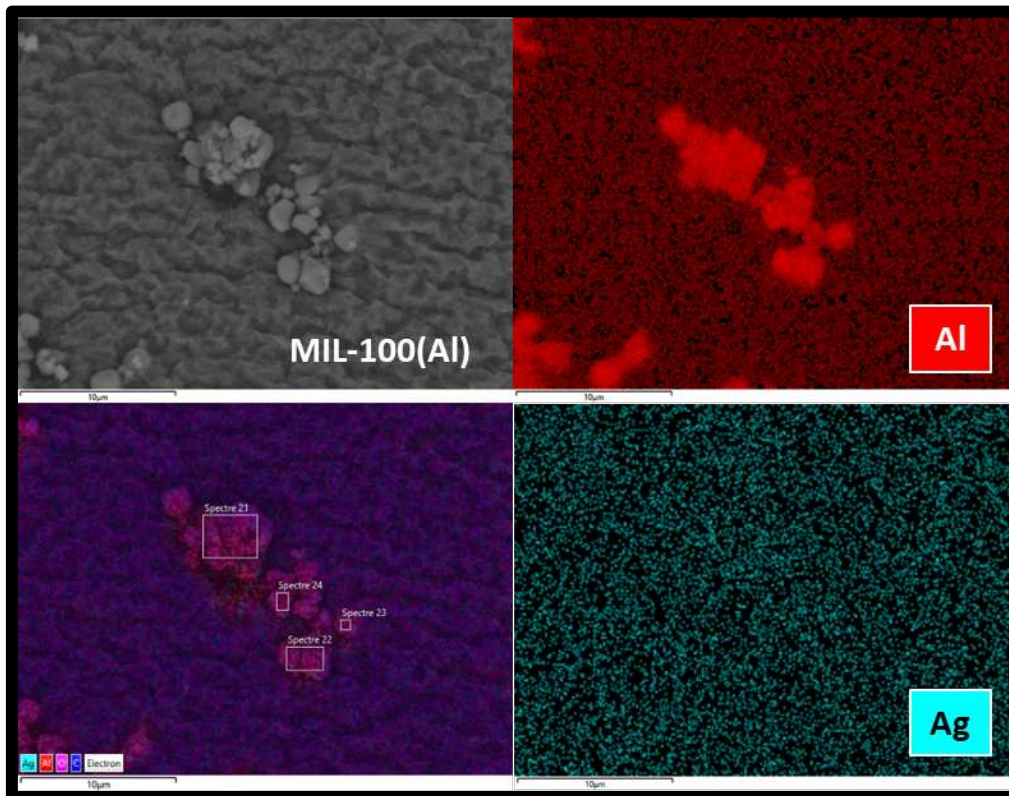
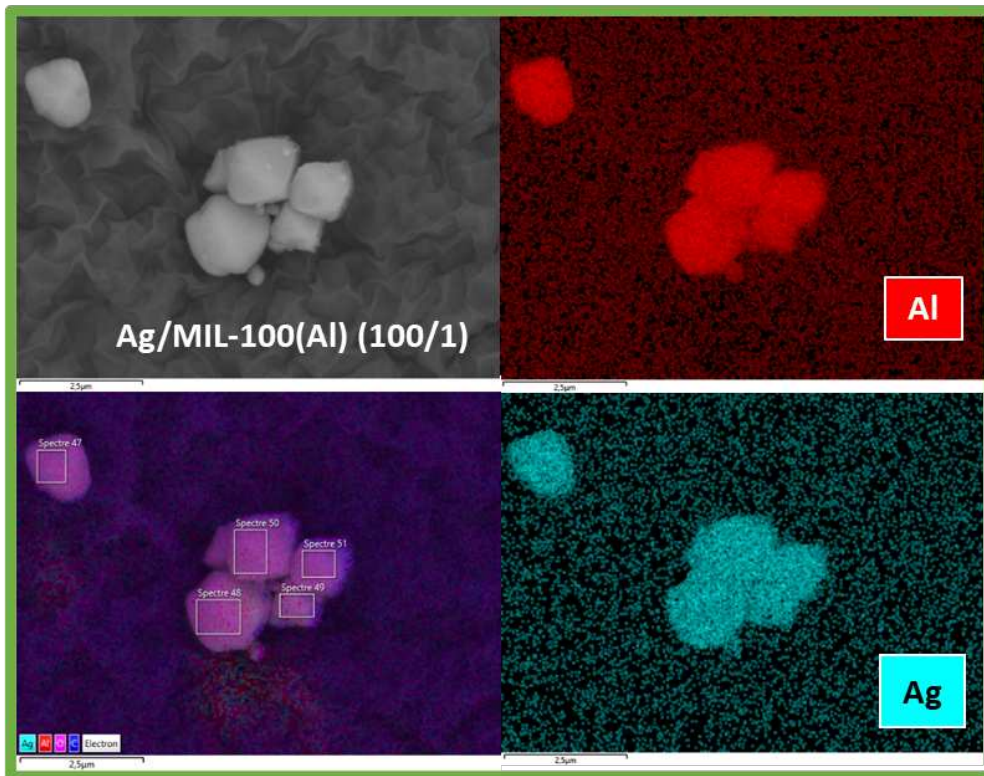


Figure 87 : Isothermes d'adsorption à 25 °C du xénon (gauche) et du krypton (droite) pour le MIL-100(Al) dopé à l'argent à 25/1 (rapport molaire Ag/MOF) pour une température d'activation de 120 et 200 °C. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. CNTP : Conditions Normales de Températures et de Pression. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.

Annexe 10. Cartographies MEB-EDX des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (1/1 et 100/1).





Annexe 11. Pourcentages atomiques de l'argent et de l'aluminium et rapport Ag/Al des MIL-100(Al) dopés obtenus par MEB-EDX.

MIL-100(Al)				
Site	Zone	%at		Ag/Al
		Al	Ag	
1	MAP	7,4	0,4	0,05
	21	23,7	0	0,00
	22	26,8	0	0,00
	23	20,2	0	0,00
	24	23,8	0	0,00
Moyenne Ag/Al				0,01

Ag/MIL-100(Al) (1/1)				
Site	Zone	%at		Ag/Al
		Al	Ag	
1	MAP	8,0	1,1	0,14
	8	18,3	2,4	0,13
	9	14,6	2,0	0,14
	10	18,3	0,0	0,00
2	MAP	24,6	3,4	0,14
	11	24,6	3,4	0,14
3	12	22,1	3,1	0,14
	MAP	9,8	1,5	0,15
	13	20,1	2,5	0,12
	14	26,5	0,0	0,00
	15	19,8	3,4	0,17
	16	17,7	0,0	0,00
	18	20,5	0,0	0,00
	19	16,1	2,5	0,16
20	19,7	2,9	0,15	
Moyenne Ag/Al				0,10

Ag/MIL-100(Al) (25/1)					
Site	Zone	%at		Ag/Al	
		Al	Ag		
1	MAP	10,5	2,9	0,28	
	25	19,2	4,3	0,22	
	26	18,6	5,7	0,31	
	27	18,1	5,3	0,29	
	28	15,6	6,6	0,42	
	29	19,4	6,3	0,32	
	30	19,5	5,9	0,30	
	2	MAP	6,0	2,0	0,33
		1	17,8	4,9	0,28
		2	23,8	7,7	0,32
3		16,9	5,0	0,30	
31		19,7	5,2	0,26	
3	MAP	12,3	3,5	0,28	
	5	21,0	5,3	0,25	
	6	17,9	4,9	0,27	
	7	20,5	6,9	0,34	
	32	11,3	3,7	0,33	
	33	18,7	4,8	0,26	
	34	21,4	5,3	0,25	
Moyenne Ag/Al				0,30	

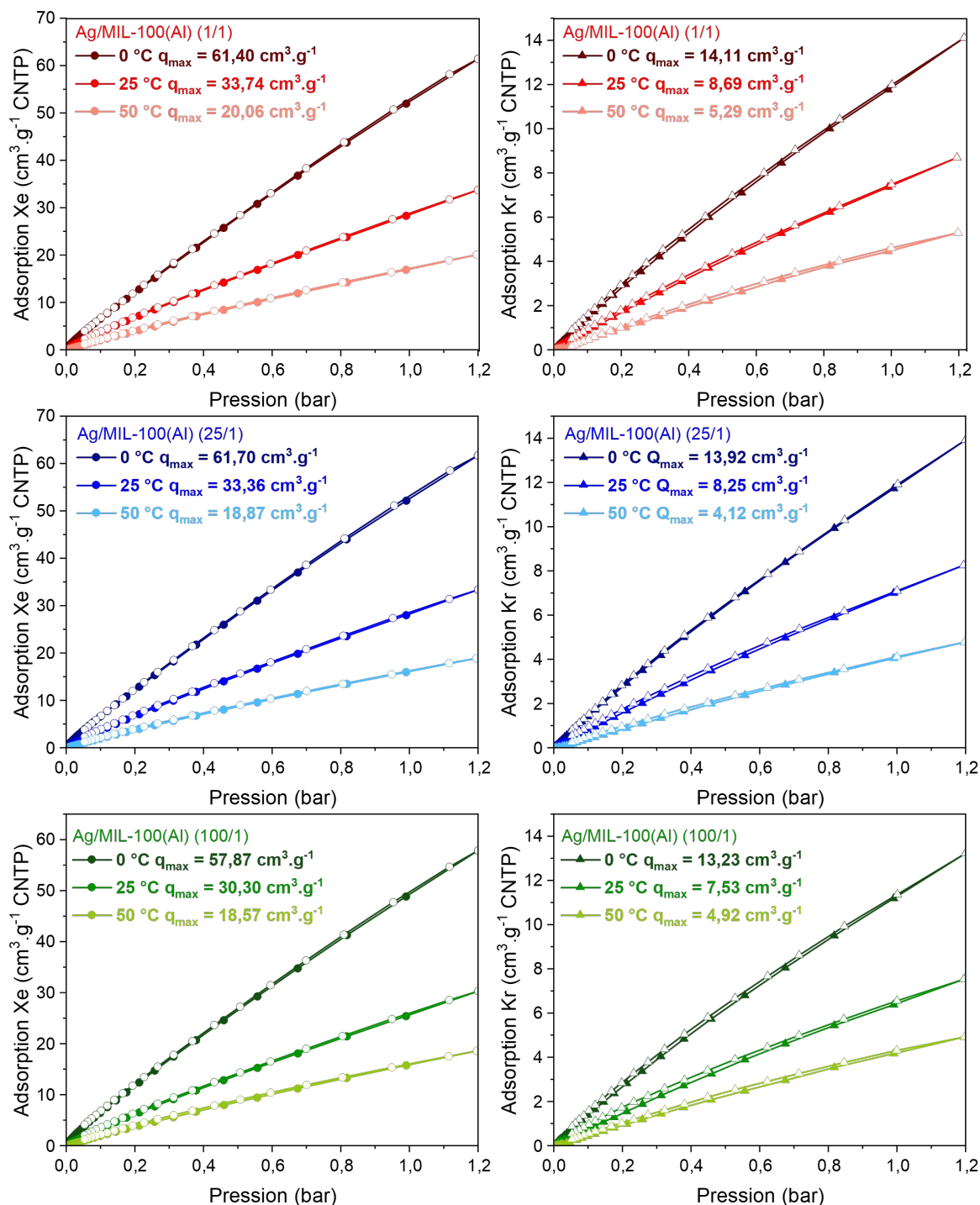
Ag/MIL-100(Al) (100/1)				
Site	Zone	%at		Ag/Al
		Al	Ag	
1	MAP	10,1	4,6	0,46
	35	14,5	5,7	0,39
	36	16,8	6,5	0,39
	38	14,3	5,5	0,38
	39	18,9	6,7	0,35
2	MAP	5,0	2,4	0,48
	40	17,8	7,0	0,39
	41	14,1	5,8	0,41
	42	16,9	6,5	0,38
	43	18,6	7,9	0,42
	44	17,5	7,1	0,41
	45	14,5	6,8	0,47
	46	20,3	7,5	0,37
3	MAP	8,3	3,5	0,42
	47	18,1	7,8	0,43
	48	21,2	7,7	0,36
	49	26,4	12,5	0,47
	50	18,5	7,3	0,39
	51	17,5	7,5	0,43
Moyenne Ag/Al				0,41

Annexe 12. Résultats des analyses ICP-AES et calculs des rapports Ag/Al des MIL-100(Al) vierge et dopés.

Ag/MIL-100(Al)	m _{pesé} (g)	V (l)	[Ag] ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	[Al] ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	Facteur de dilution	[Ag]*FD ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	[Al]*FD ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	[Ag] (mol)	[Al] (mol)	Ag/Al	Ag/Al*3
0/1	0,0034	0,02	0,00	394,31	50	0,00	19715,39	0,00	14,61	0,00	0,00
1/1	0,0034	0,02	181,89	428,56	50	9094,40	21427,78	1,69	15,88	0,11	0,32
25/1	0,0019	0,02	166,69	193,87	50	8334,48	9693,49	1,55	7,19	0,22	0,65
100/1	0,0015	0,02	307,68	211,86	50	15383,96	10592,89	2,85	7,85	0,36	1,09

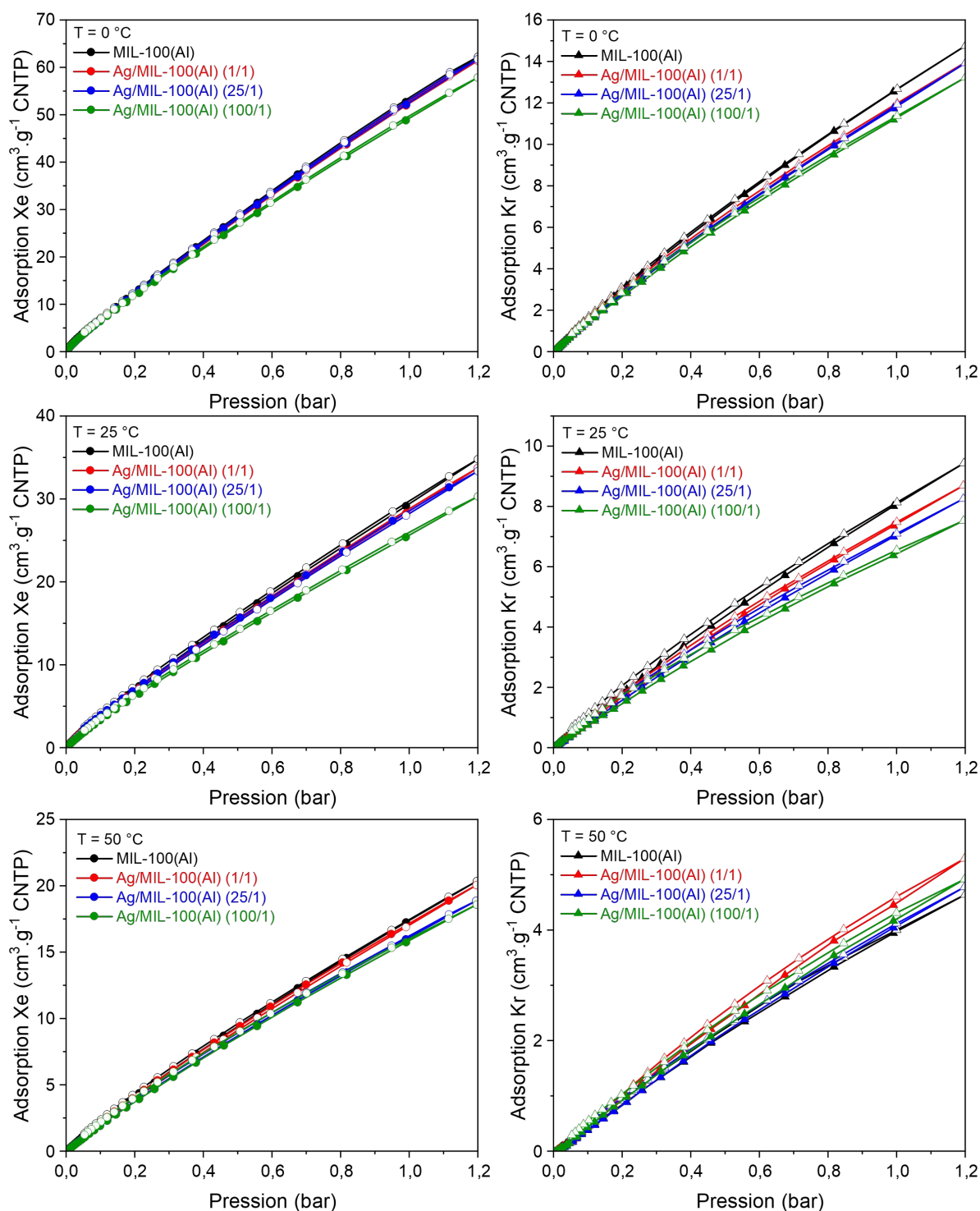
Annexe 13. Comparaison des isothermes d'adsorption des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent (volume adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à différentes températures.

Comparaison des isothermes d'adsorption du xénon (gauche) et du krypton (droite) de chacun des MIL-100(Al) dopés à l'argent à 0, 25 et 50 °C. Rouge : 1/1, bleu : 25/1 et vert : 100/1. Q_{max} = quantité adsorbée maximale à 1,2 bar. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression. Incertitude de mesure de $\pm 3\%$.



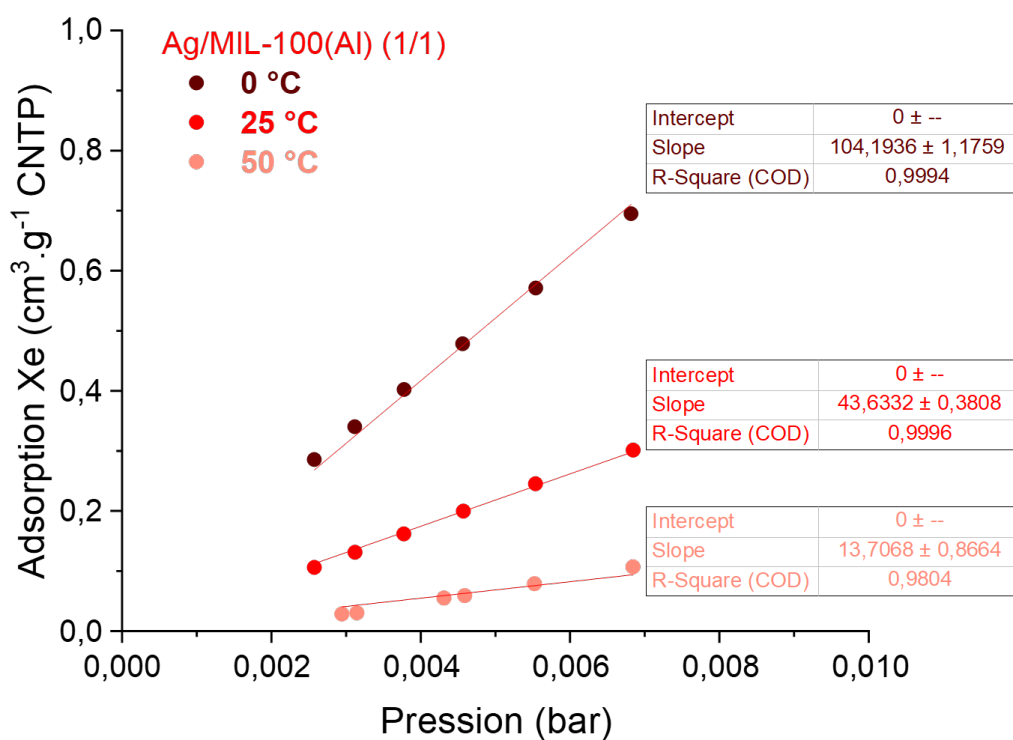
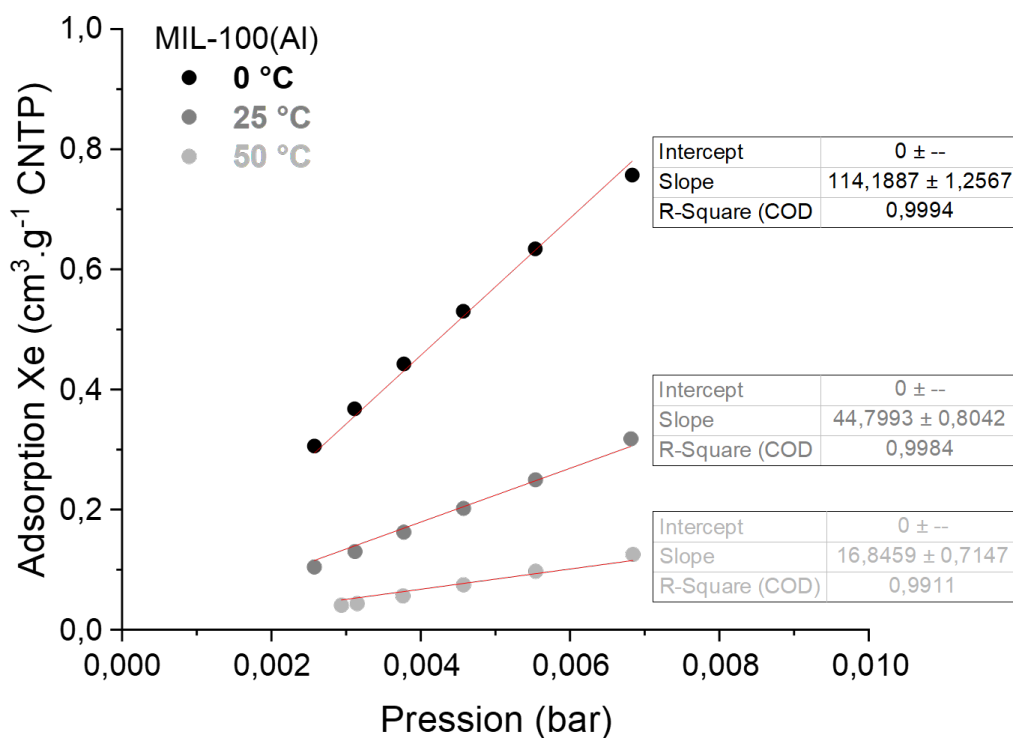
Annexe 14. Comparaison des isothermes d'adsorption entre les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'Ag (volume adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

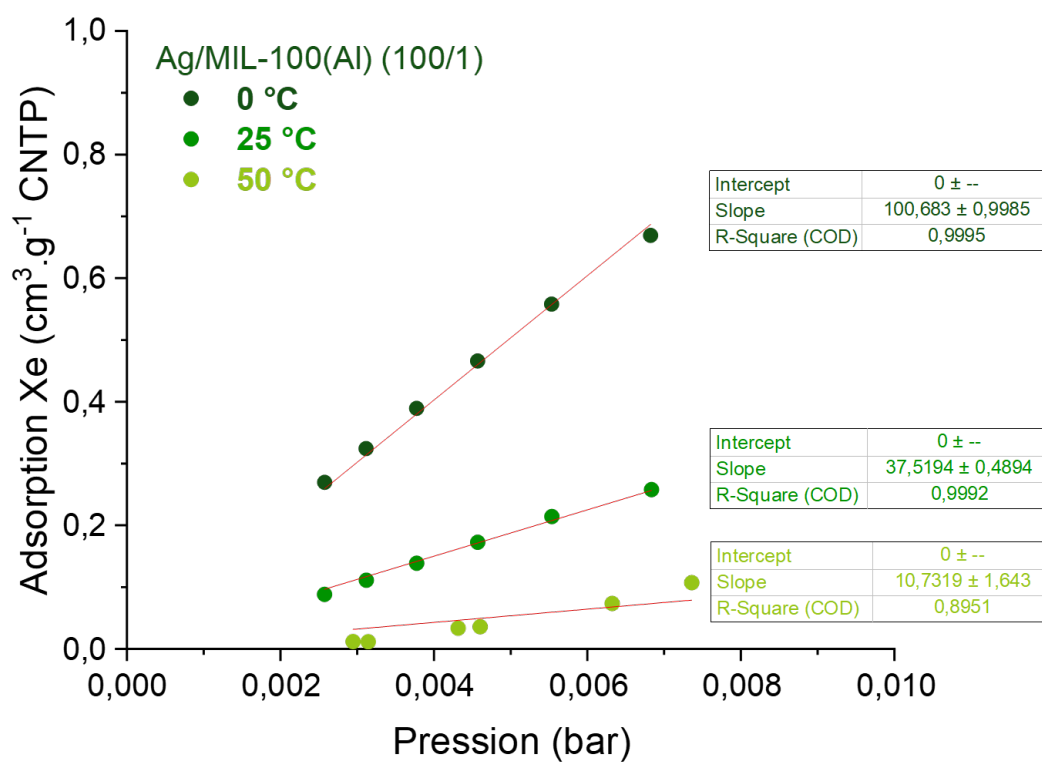
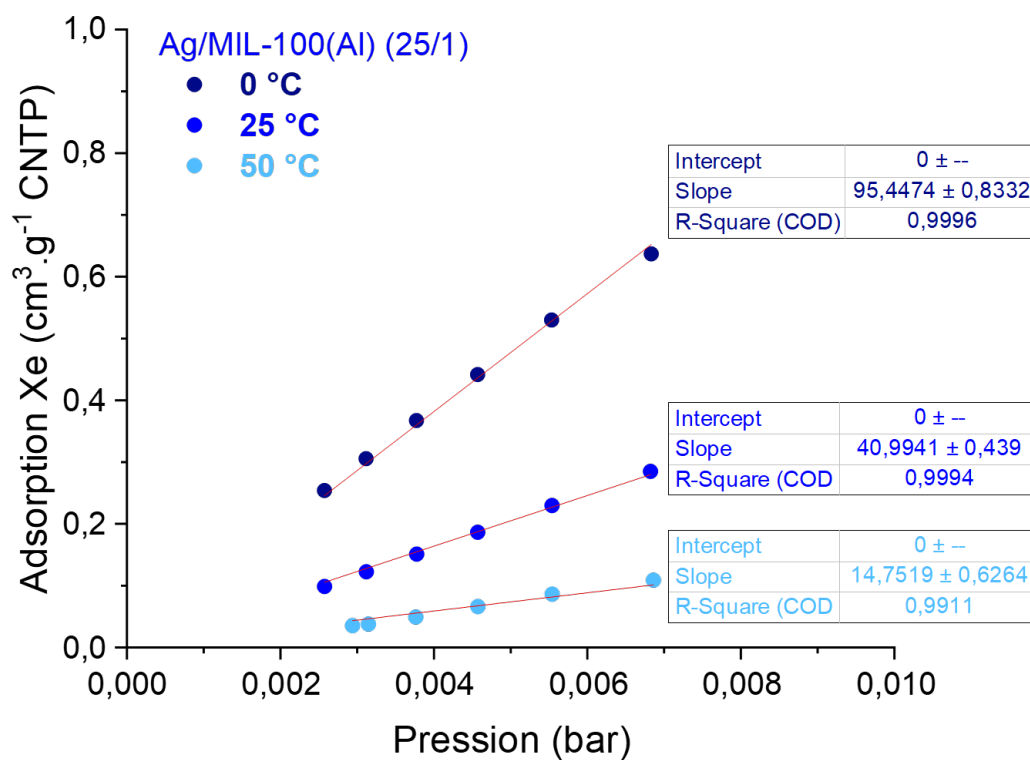
Comparaison des isothermes d'adsorption (volume adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) du xénon (gauche) et du krypton (droite) des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à 0, 25 et 50 °C. Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1 et vert : 100/1. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.



Annexe 15. Détermination des constantes de Henry du xénon ($k_{H(Xe)}$).

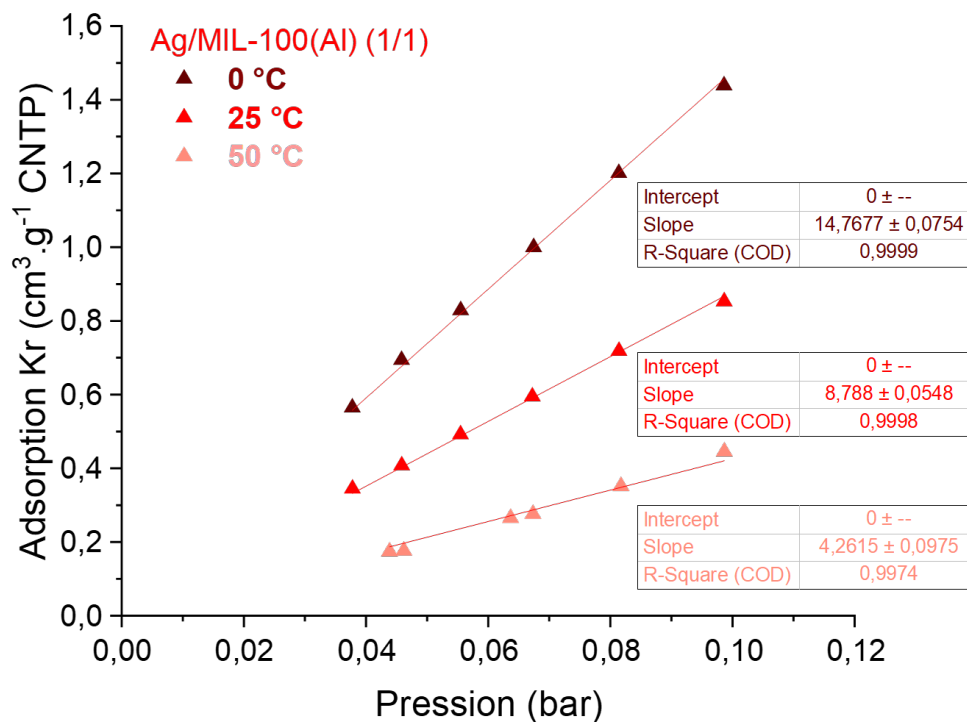
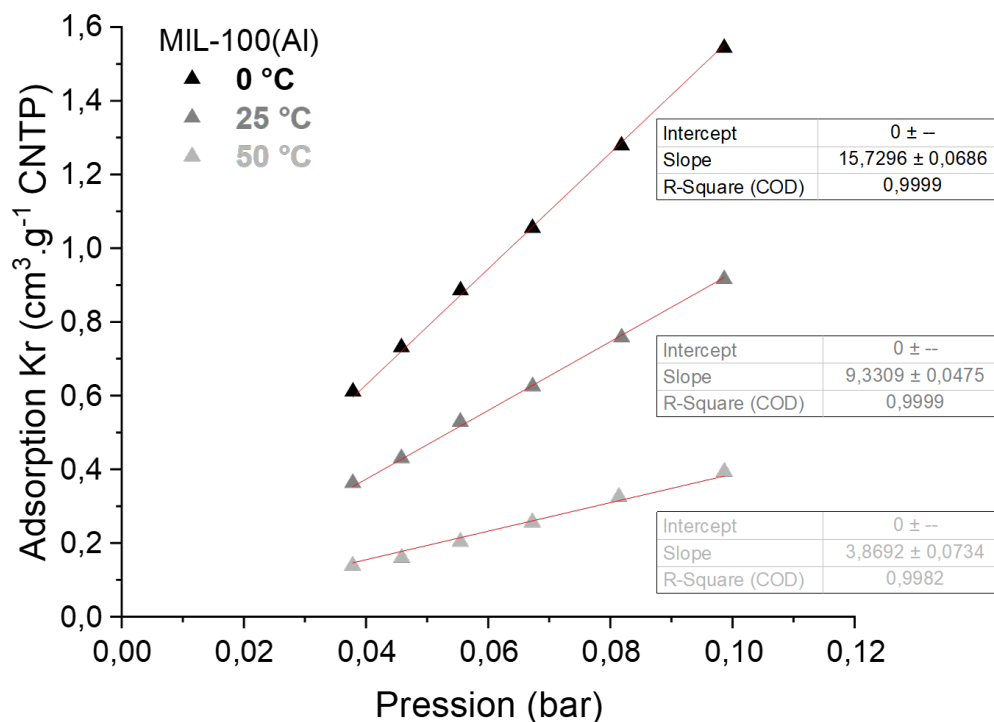
Les constantes de Henry sont déterminées par la pente (*slope*) sur les isothermes d'adsorption du xénon pour les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à 0, 25 et 50 °C à très basse pression (< 0,01 bar). Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1 et vert : 100/1. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.

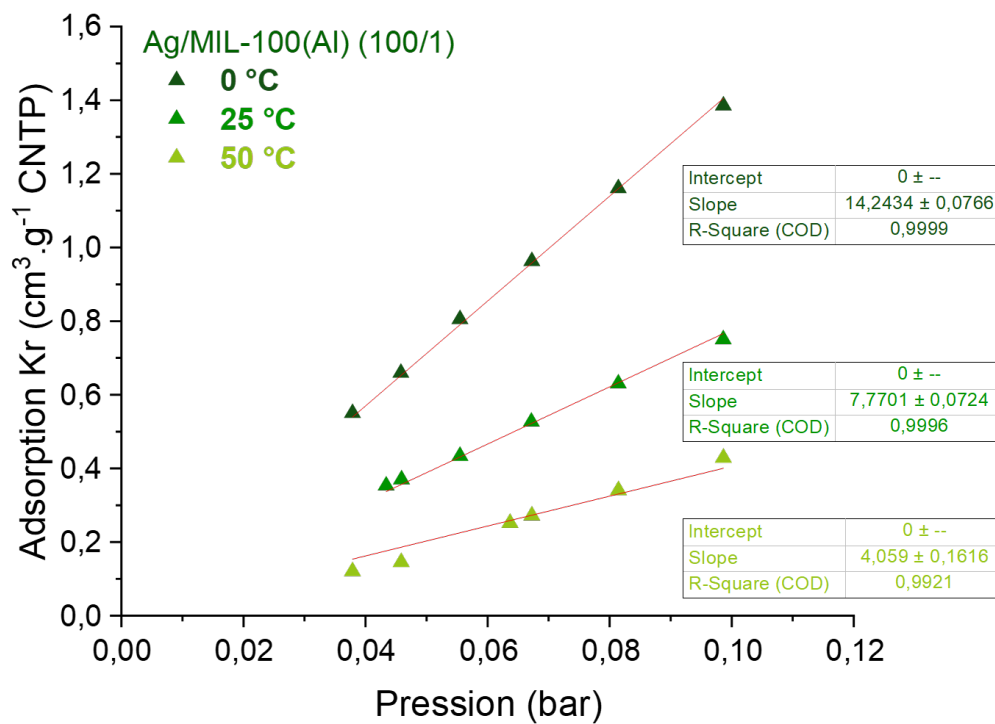
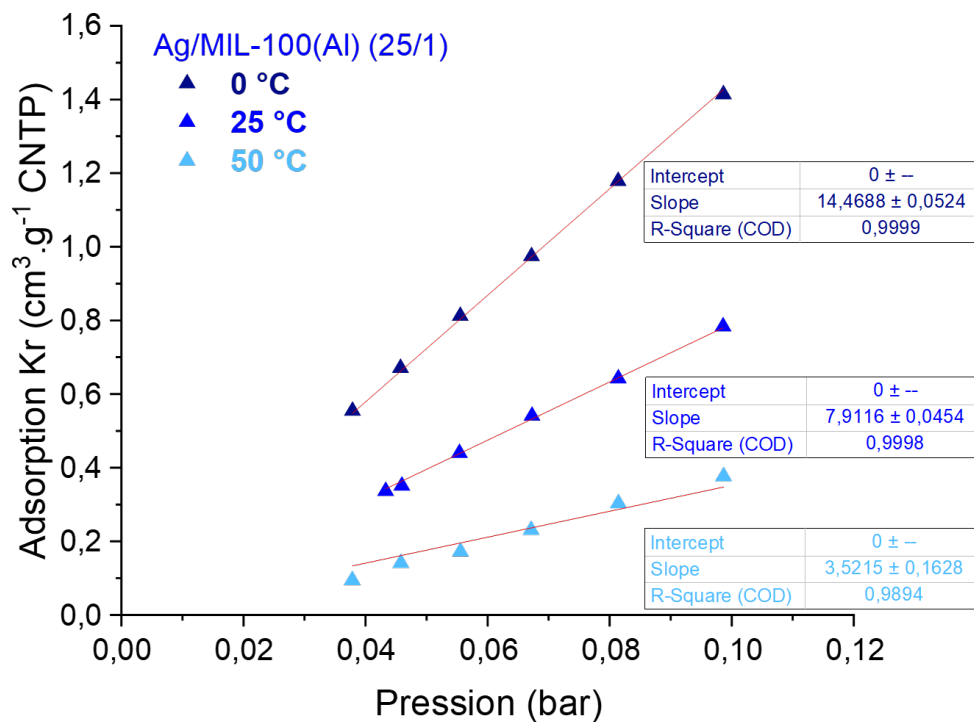




Annexe 16. Détermination des constantes de Henry du krypton ($k_{H(Kr)}$).

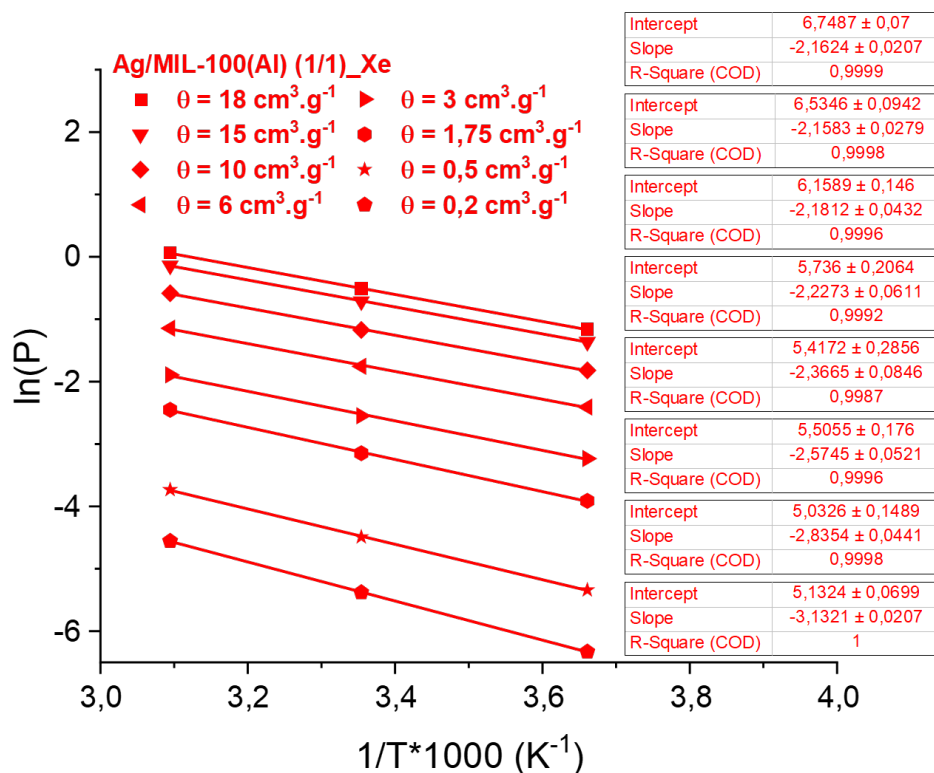
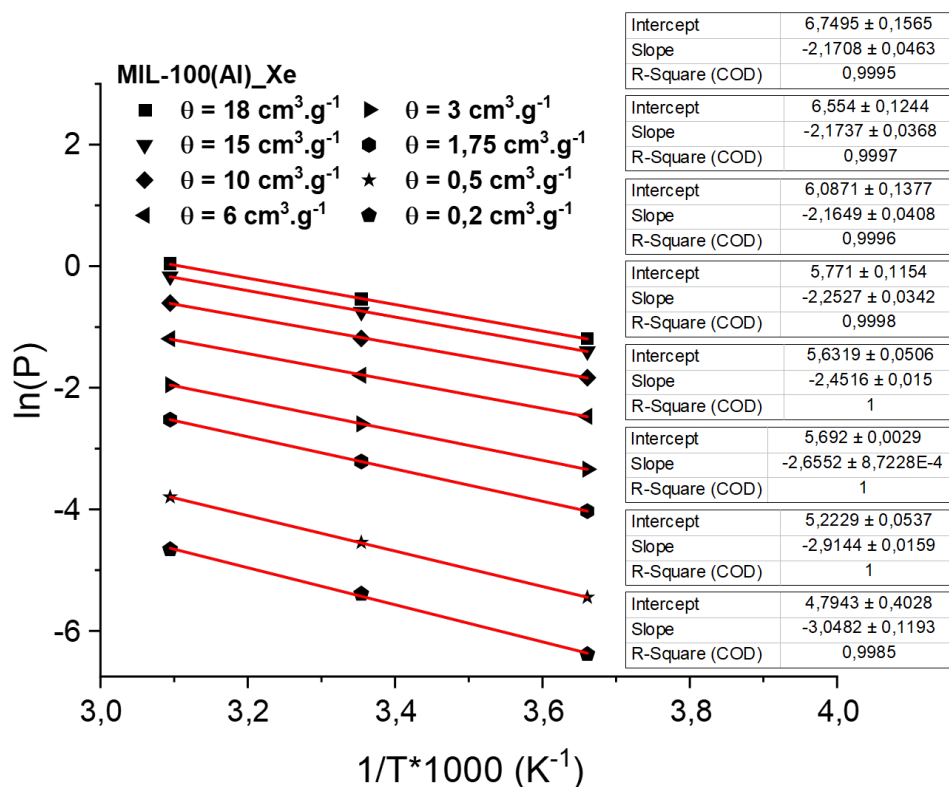
Les constantes de Henry sont déterminées par la pente (*slope*) sur les isothermes d'adsorption du krypton des MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent à très basse pression (< 0,01 bar). Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1 et vert : 100/1. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.

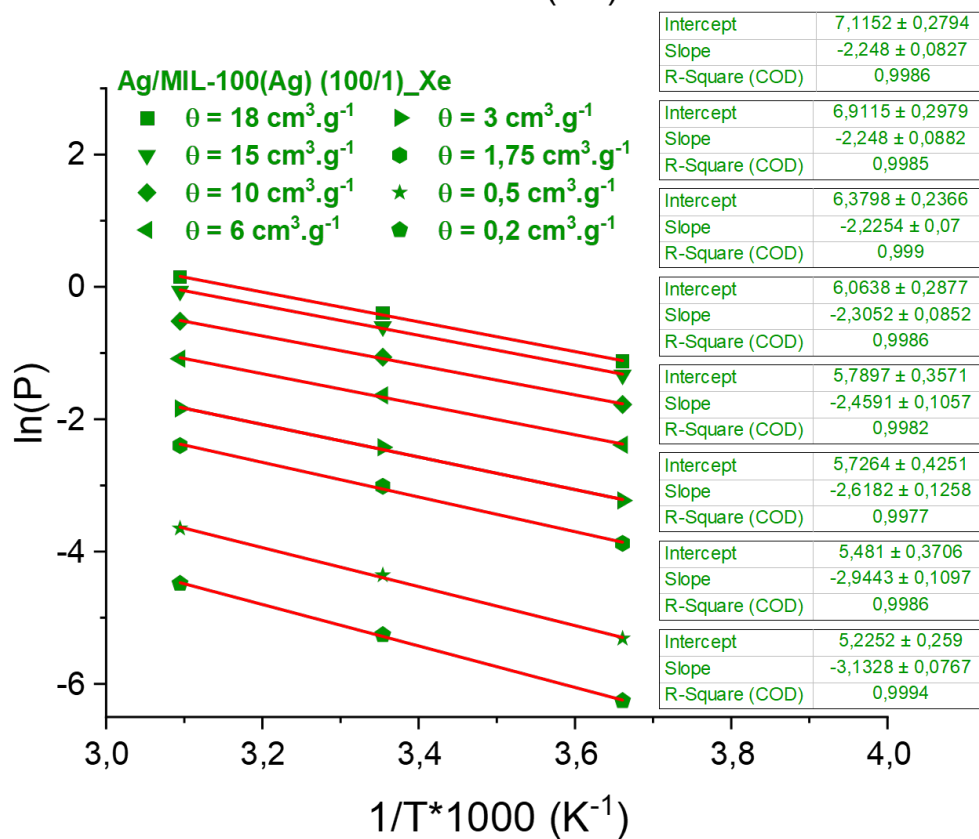
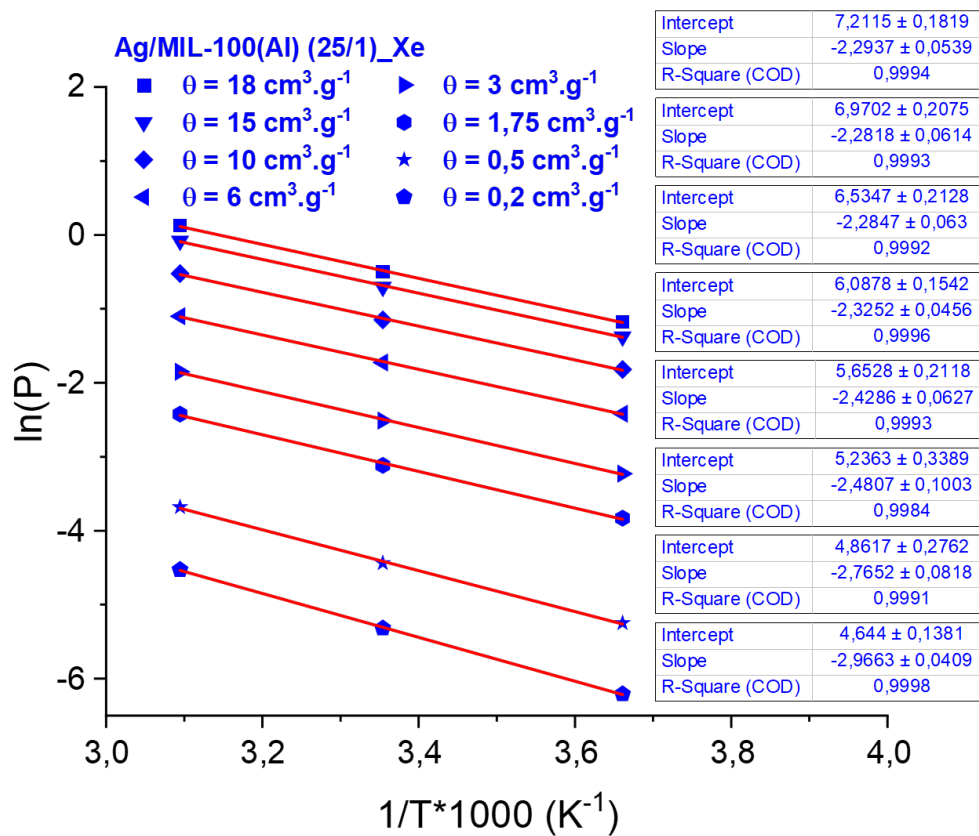




Annexe 17. Courbes de $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ du xénon.

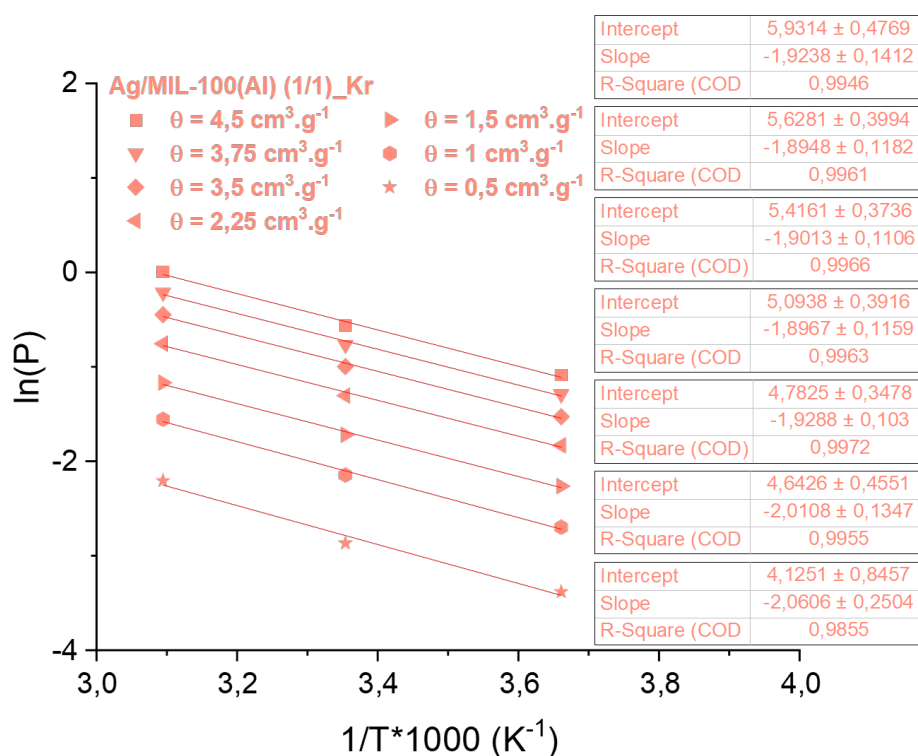
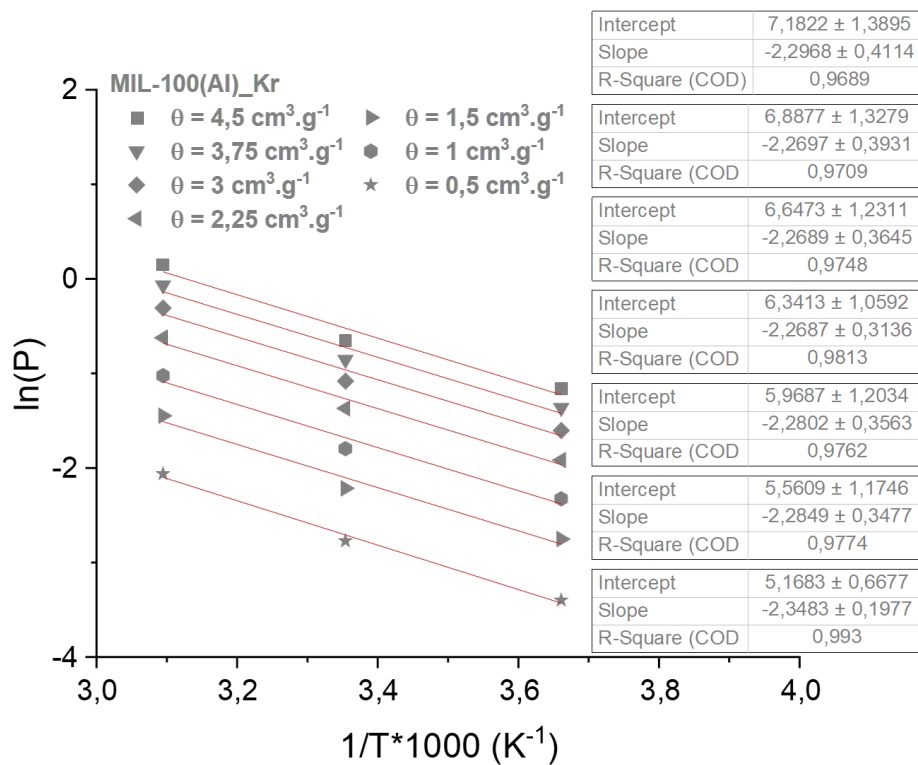
Ces courbes permettent de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}), pour un taux de recouvrement θ choisi sur les isothermes d'adsorption obtenues à trois températures, du xénon par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1, vert : 100/1.

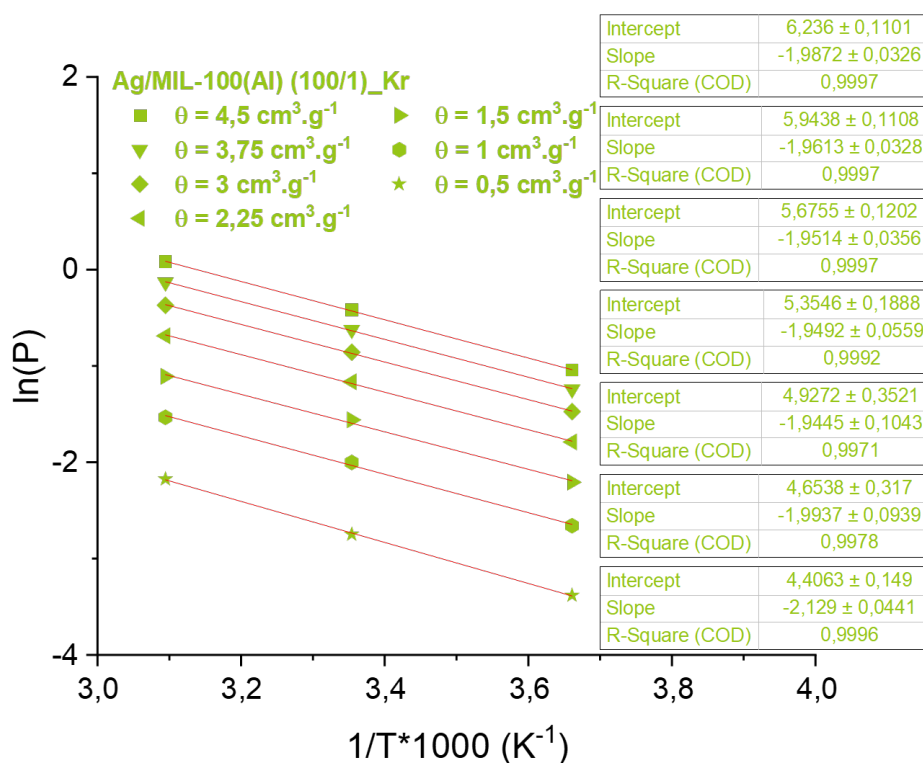
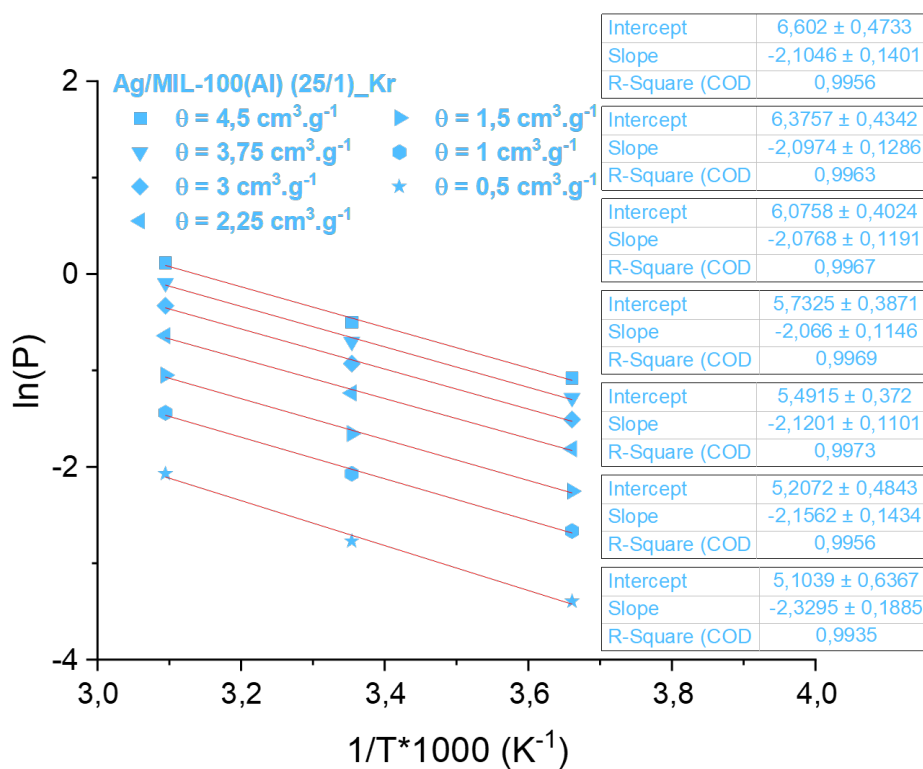




Annexe 18. Courbes de $\ln(P)$ en fonction de $1/T$ du krypton.

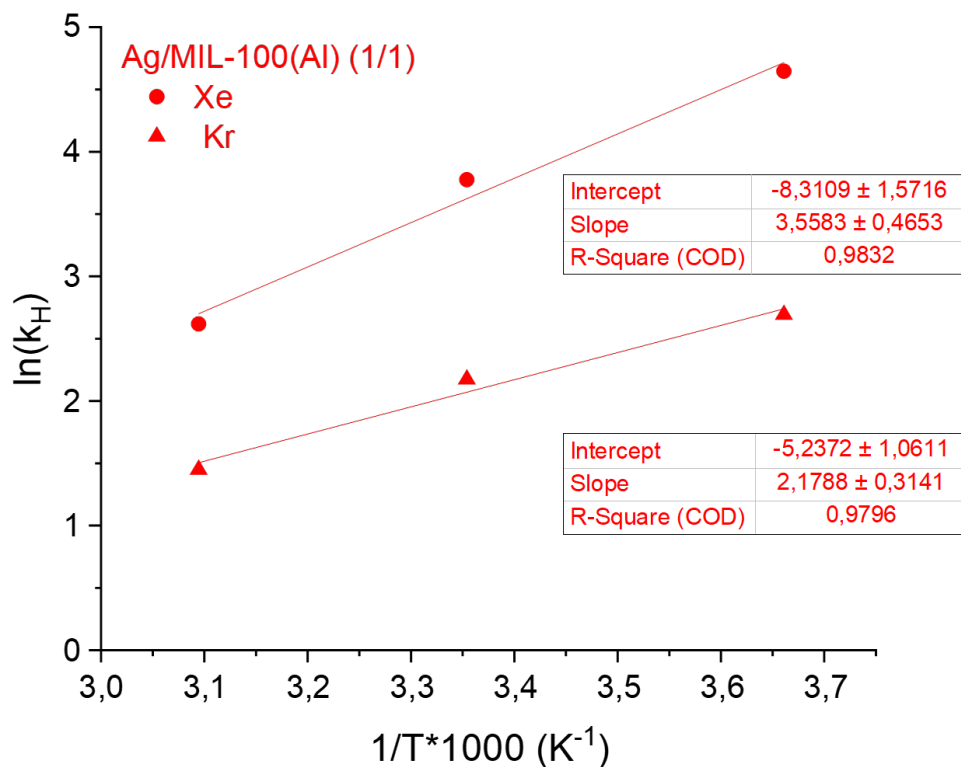
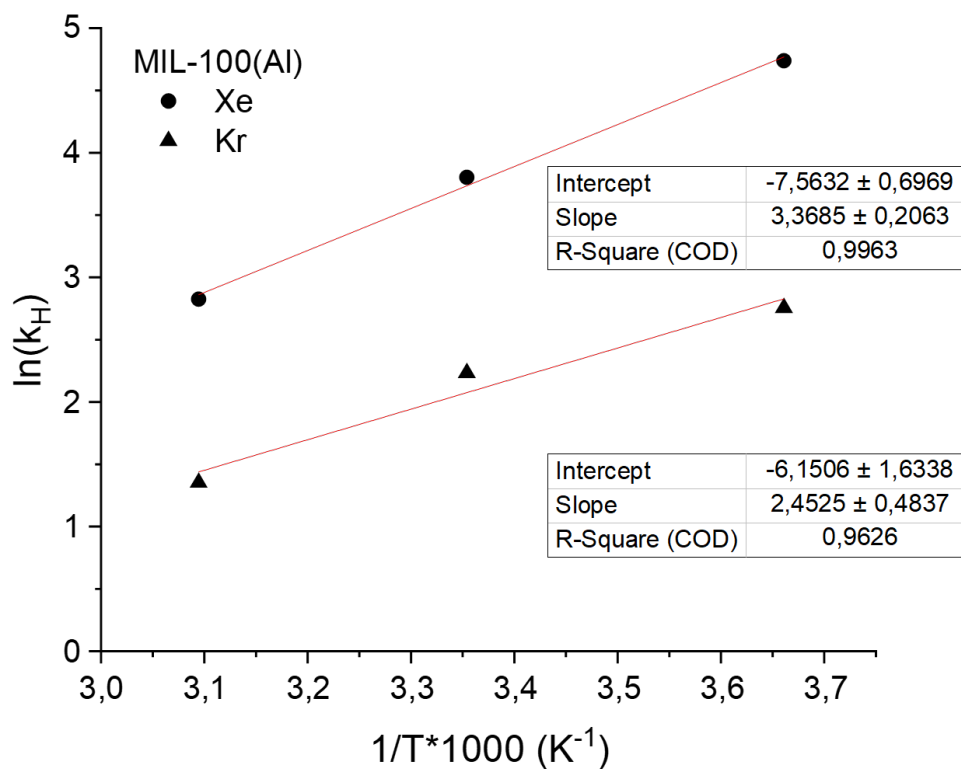
Ces courbes permettent de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption (Q_{st}), pour un taux de recouvrement θ choisi sur les isothermes d'adsorption obtenues à trois températures, du krypton par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Gris : MIL-100(Al) vierge, rouge clair : 1/1, bleu clair : 25/1, vert clair : 100/1.

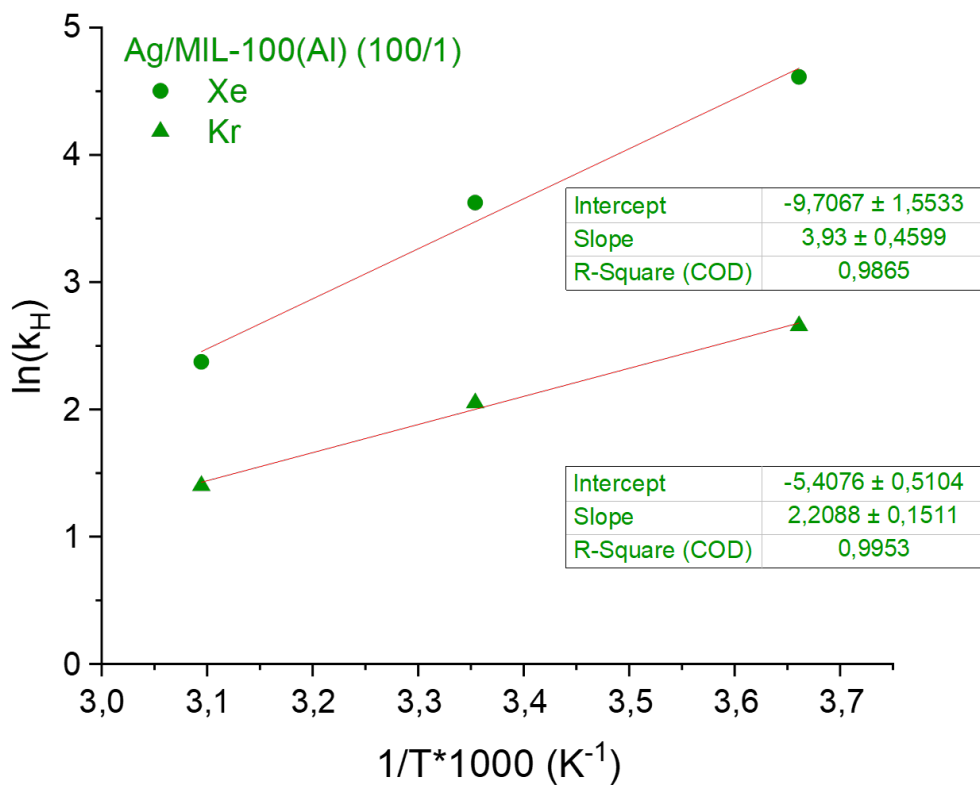
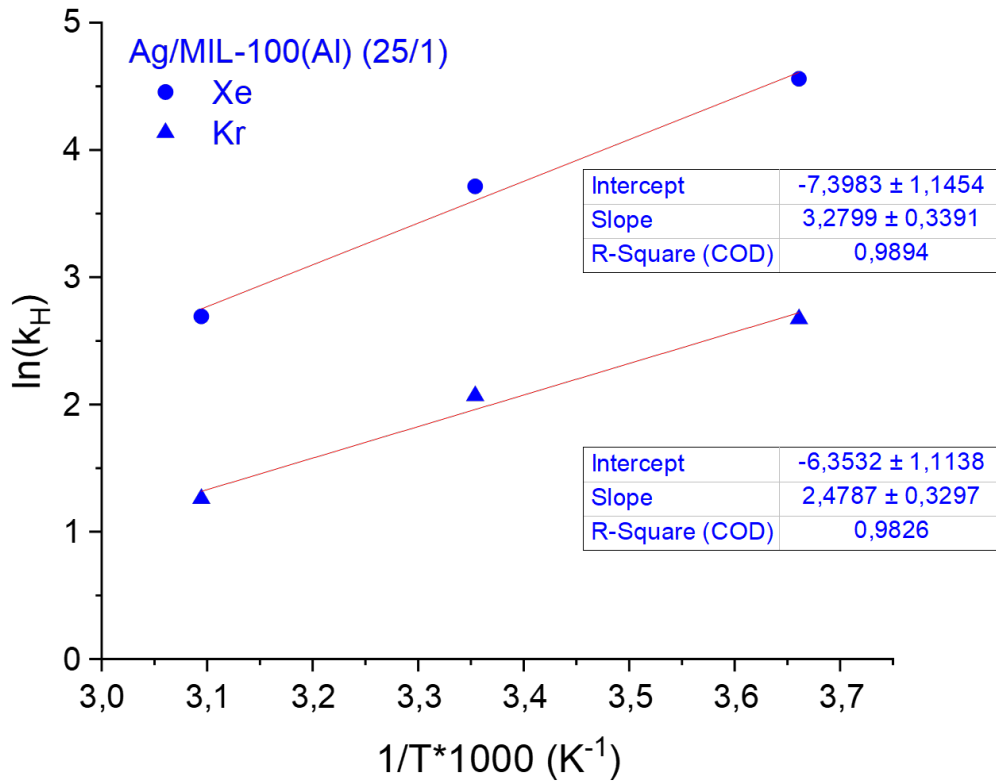




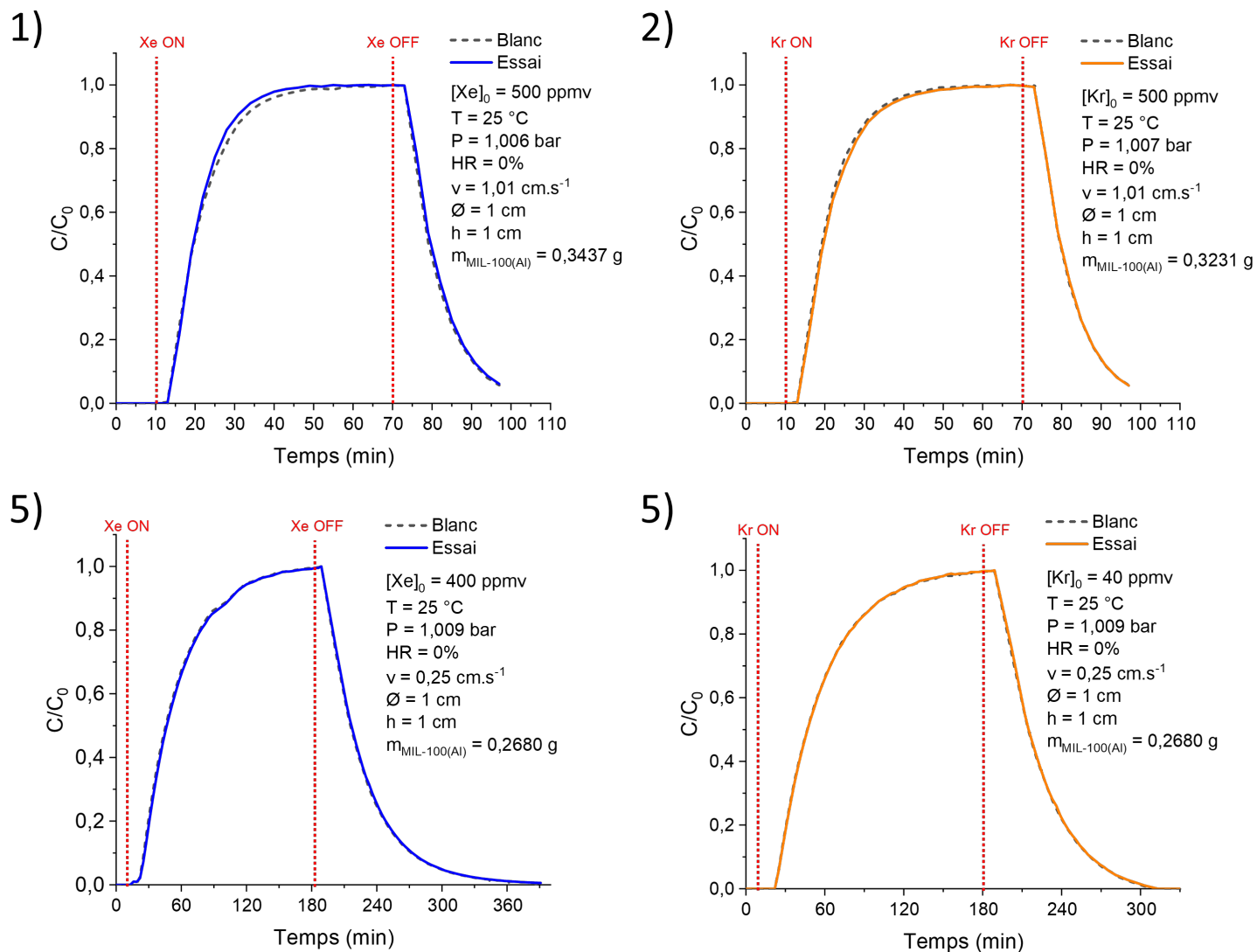
Annexe 19. Courbes de $\ln(k_H)$ en fonction de $1/T$ du xénon et du krypton.

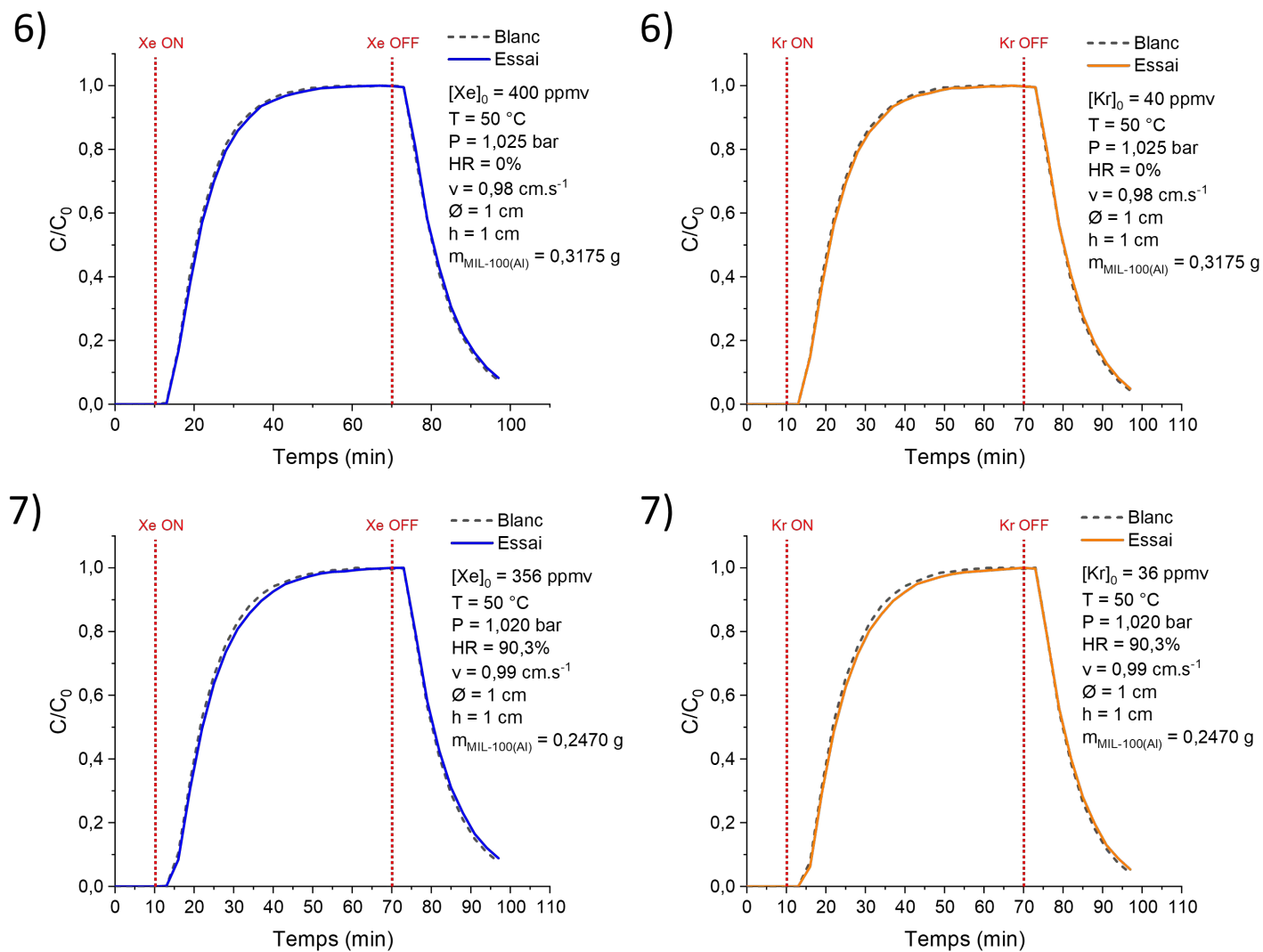
Ces courbes permettent de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption, pour un taux de recouvrement à la limite de zéro (Q_{st}^0), du xénon (cercle) et du krypton (triangle) par les MIL-100(Al) vierge et dopés à l'argent. Noir : MIL-100(Al) vierge, rouge : 1/1, bleu : 25/1, vert : 100/1.



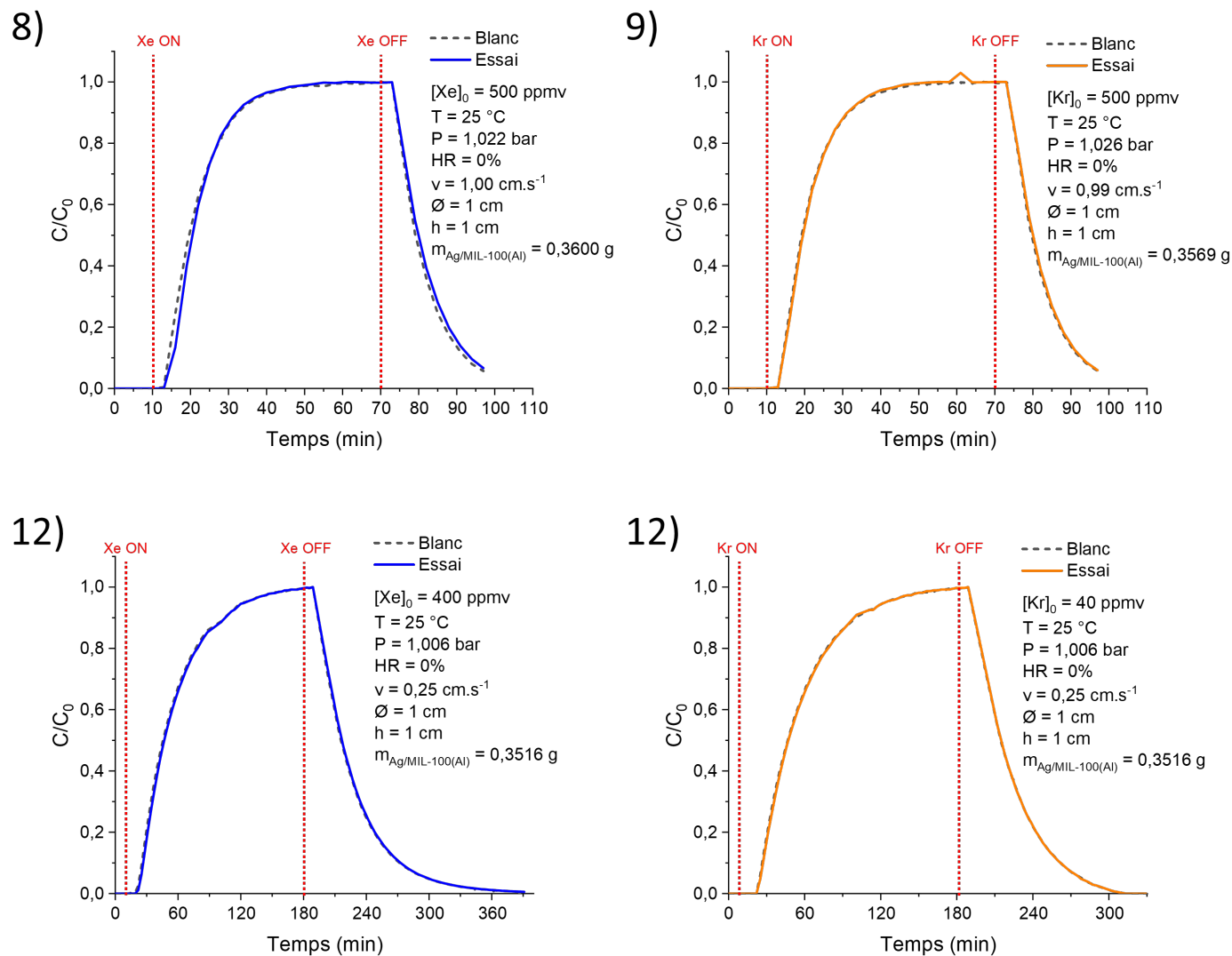


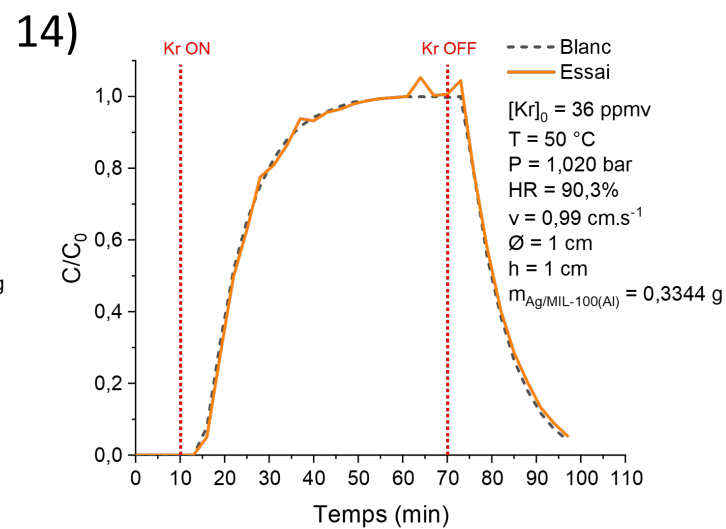
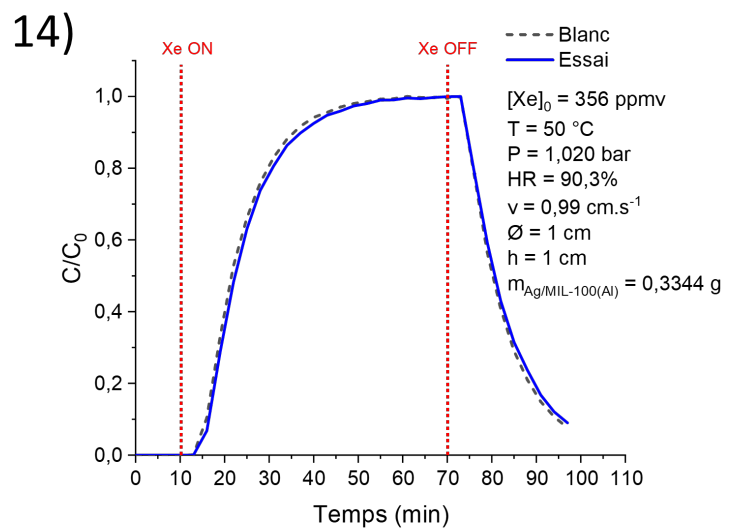
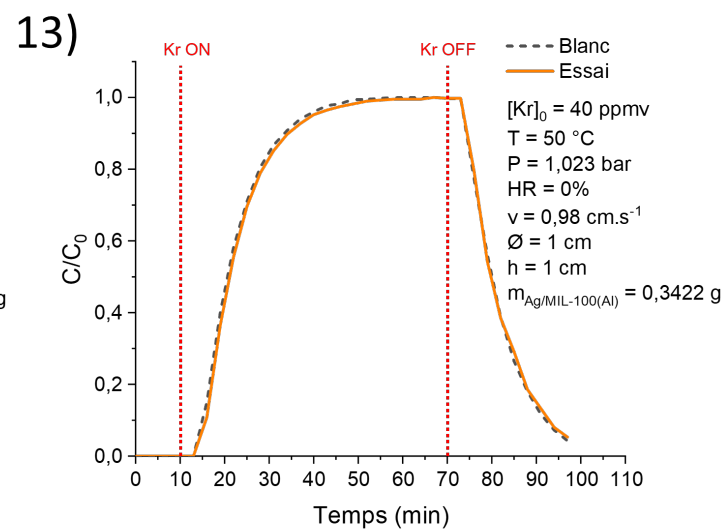
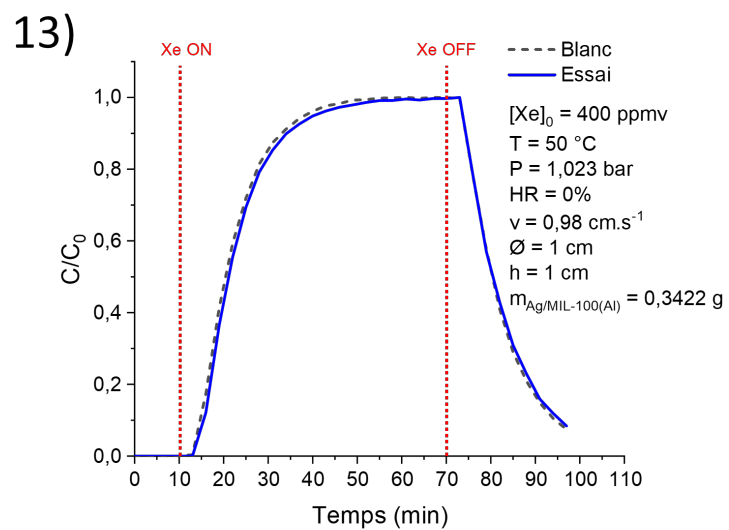
Annexe 20. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le MIL-100(AI).





Annexe 21. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le MIL-100(Al) dopé à 25/1 d'argent.





Annexe 22. Capacités d'adsorption/désorption ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) et temps de percée obtenus pour le MIL-100(Al) vierge et dopé à l'Ag (25/1).

Capacités d'adsorption/désorption (CS_{ads} et CS_{des}) et temps de percée ($t_{\text{percée}}$) obtenus pour le MIL-100(Al) vierge et dopé à l'Ag (25/1) dans une colonne de 1 cm de diamètre. N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée, C_0 : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, h : hauteur du lit, $\%_{\text{HR}}$: humidité relative, et $S_{\text{Xe/Kr}}$: sélectivité Xe/Kr.

* Correspondant à un pourcentage massique d'eau de 7,1%_w pour un débit massique ($Q_{\text{mH}_2\text{O}}$) de 0,21 g.h⁻¹ et une masse totale d'eau injectée de 210 mg.

MIL-100(Al)														
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	h (cm)	$\%_{\text{HR}}$	Xénon			Krypton			$S_{\text{Xe/Kr}}$
								CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	
1	500	-	25	1,01	1,01	1	-	0,00	1,27	0	-	-	-	-
2	-	500	25	1,01	1,01	1	-	-	-	-	1,88	0,15	0	-
3	400	40	25	1,01	1,01	1	-	1,50	0,30	0	0,11	0,01	0	1,30
4	400	40	25	1,02	0,98	4	-	2,01	1,81	1	0,09	0,15	<1	2,27
5	400	40	25	1,01	0,25	1	-	0,77	0,51	0	0,02	0,03	0	3,17
6	400	40	50	1,03	0,98	1	-	1,32	0,73	0	0,09	0,06	0	1,42
7	356	36	50	1,02	0,99	1	90,3*	2,03	1,04	0	0,19	0,08	0	1,04

Ag/MIL-100(Al) (25/1)														
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	h (cm)	$\%_{\text{HR}}$	Xénon			Krypton			$S_{\text{Xe/Kr}}$
								CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	
8	500	-	25	1,02	1,00	1	-	1,30	1,81	<1	-	-	-	-
9	-	500	25	1,03	0,99	1	-	-	-	-	0,12	0,65	0	-
10	400	40	25	1,02	1,00	1	-	1,79	0,94	0	0,14	0,07	0	1,25
11	400	40	25	1,01	0,98	4	-	2,15	1,88	2,6	0,18	0,16	2,0	1,30
12	400	40	25	1,01	0,25	1	-	0,68	0,38	0	0,04	0,00	0	1,88
13	400	40	50	1,02	0,98	1	-	2,15	0,58	0	0,13	0,04	0	1,57
14	356	36	50	1,02	0,99	1	90,3*	1,76	0,91	0	0,02	0,10	0	9,34

Annexe 23. Protocole de synthèses des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).

Les quantités de réactifs des synthèses décrites ici peuvent être augmentées afin d'obtenir davantage de matériaux.

UiO-66 : une solution de 8,0 g (34,3 mmol) de chlorure de zirconium(IV) ($ZrCl_4$) et 11,2 g (67,5 mmol) d'acide téréphtalique (1,4- H_2 -bdc) dans 650 ml de N,N-dyméthylformamide (DMF) et 130 ml d'acide formique, est préparée dans une bouteille en verre Pyrex de 1 L. La solution est chauffée avec une rampe de 1h jusqu'à 120 °C et laissée 24h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 3×100 ml de DMF à température ambiante, en laissant tremper 2h les deux premières fois et toute la nuit la troisième fois. Cette opération est répétée avec 3×100 ml d'éthanol. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 120 °C pendant 12h sous vide primaire. 9,8 g d'UiO-66 sont obtenus sous forme de poudre blanche.

UiO-66-NH₂ : une solution de 4,0 g (17,2 mmol) de chlorure de zirconium(IV) ($ZrCl_4$) et 6,0 g (33,1 mmol) d'acide aminotéréphtalique (H_2 -bdc-NH₂) dans 650 ml de N,N-dyméthylformamide (DMF) et 32 ml d'acide formique, est préparée dans une bouteille en verre Pyrex de 1 L. La solution est chauffée avec une rampe de 1h jusqu'à 120 °C et laissée 24h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 3×100 ml de DMF à température ambiante, en laissant tremper 2h les deux premières fois et toute la nuit la troisième fois. Cette opération est répétée avec 3×100 ml d'éthanol. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 120 °C pendant 12h sous vide primaire. 6,3 g d'UiO-66-NH₂ sont obtenus sous forme de poudre jaunâtre.

UiO-66-SO₃H : une solution de 8,4 g (47,2 mmol) de chlorure de zirconyle ($ZrOCl_2$) et 7,0 g (26,0 mmol) d'acide monosodium-2-sulfotéréphtalique (bdc-SO₃H) dans 252 ml de N,N-dyméthylacétamide (DMA) et 98 ml d'acide formique, est préparée dans un corps en Téflon de 500 ml. La solution est chauffée avec une rampe de 70 min jusqu'à 150 °C et laissée 24h avant d'être refroidie avec une rampe de 70 min jusqu'à 30 °C, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 3×100 ml de DMF à température ambiante, en laissant tremper 2h les deux premières fois et toute la nuit la troisième fois. Cette opération est répétée avec 3×100 ml d'éthanol. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 120 °C pendant 12h sous vide primaire. 4,8 g d'UiO-66-SO₃H sont obtenus sous forme de poudre blanche.

UiO-66-COOH : une solution de 1,0 g (2,81 mmol) de sulfate de zirconium tétrahydraté ($Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) et 1,2 g (5,71 mmol) d'acide trimellitique (1,2,4-btc) dans 100 ml d'eau distillée, est préparée dans un corps en Téflon de 500 ml. La solution est chauffée à 100 °C pendant 3h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 100 ml d'eau distillée en laissant tremper 2h à 50 °C sous

agitation et l'opération est répétée jusqu'à obtenir un pH neutre. Les cristaux sont ensuite trempés dans 100 ml d'éthanol toute la nuit sous agitation à 50 °C. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 100 °C pendant 12h sous vide primaire. 0,6 g d'UiO-66-COOH sont obtenus sous forme de poudre blanche.

UiO-66-(COOH)₂ : une solution de 7,0 g (30,1 mmol) de chlorure de zirconium(IV) (ZrCl₄) et 7,6 g (30,0 mmol) d'acide pyromellitique (H₄-btec) dans 120 ml d'acide acétique et 180 ml d'eau distillée, est préparée dans une bouteille en verre Pyrex de 1 L. La solution est chauffée à 100 °C pendant 24h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 3×100 ml de méthanol à température ambiante, en laissant tremper 2h les deux premières fois et toute la nuit la troisième fois. Cette opération est répétée avec 3×100 ml de dichlorométhane. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 120 °C pendant 24h sous vide primaire. 10,1 g d'UiO-66-(COOH)₂ sont obtenus sous forme de poudre blanche.

UiO-66-fumarate : une solution de 0,3 g (1,29 mmol) de chlorure de zirconium(IV) (ZrCl₄) et 0,425 g (3,66 mmol) d'acide fumarique dans 50 ml de N,N-dyméthylformamide (DMF) et 1,45 ml d'acide formique, est préparée dans une bouteille en verre Pyrex de 250 ml. La solution est chauffée avec une rampe de 1h jusqu'à 120 °C et laissée 24h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 3×100 ml de DMF à température ambiante, en laissant tremper 2h les deux premières fois et toute la nuit la troisième fois. Cette opération est répétée avec 3×100 ml d'éthanol. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 130 °C pendant 12h sous vide primaire. 0,3 g d'UiO-66-fumarate sont obtenus sous forme de poudre blanche.

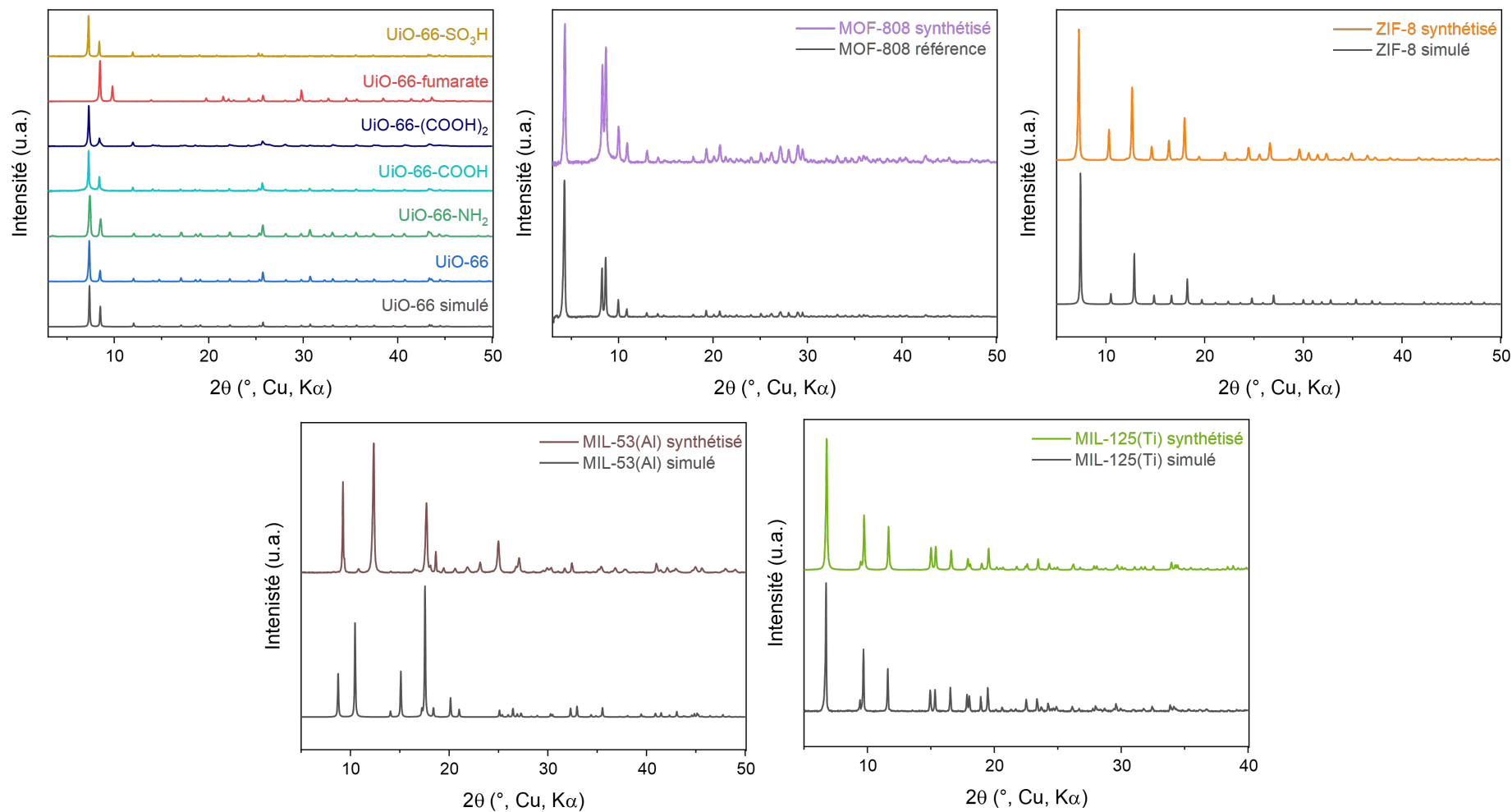
MOF-808 : 0,33 g (1,84 mmol) de chlorure de zirconyle (ZrOCl₂) sont dissous dans 7,5 ml de N,N-dyméthylformamide (DMF) sous agitation dans un flacon en verre pour micro-onde de 30 ml. Puis 0,074 g (0,35 mmol) d'acide trimellitique (1,2,4-btc) et enfin 7,5 ml d'acide formique sont ajoutés. La solution est chauffée par micro-onde à 400 W avec une rampe de 2 min jusqu'à 130 °C et laissée 30 min avant de laisser refroidir jusqu'à 55 °C, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 2×50 ml de DMF puis avec 1×50 ml d'éthanol, à température ambiante. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 80 °C pendant 12h sous vide primaire. 0,25 g de MOF-808 sont obtenus sous forme de poudre blanche.

ZIF-8 : une solution de 6,67 g (22,4 mmol) de nitrate de zinc hexahydraté (Zn(NO₃)₂.6H₂O) dans 45,36 g d'eau distillée et une solution de 128,8 g (1,57 mol) de 2-méthylimidazole dans 453,6 g d'eau distillée, sont mélangées dans un bécher de 1 L sous agitation à température ambiante pendant 5 min. Les cristaux sont récupérés par centrifugation puis lavés dans 5×100 ml d'eau distillée puis avec 5×50 ml de

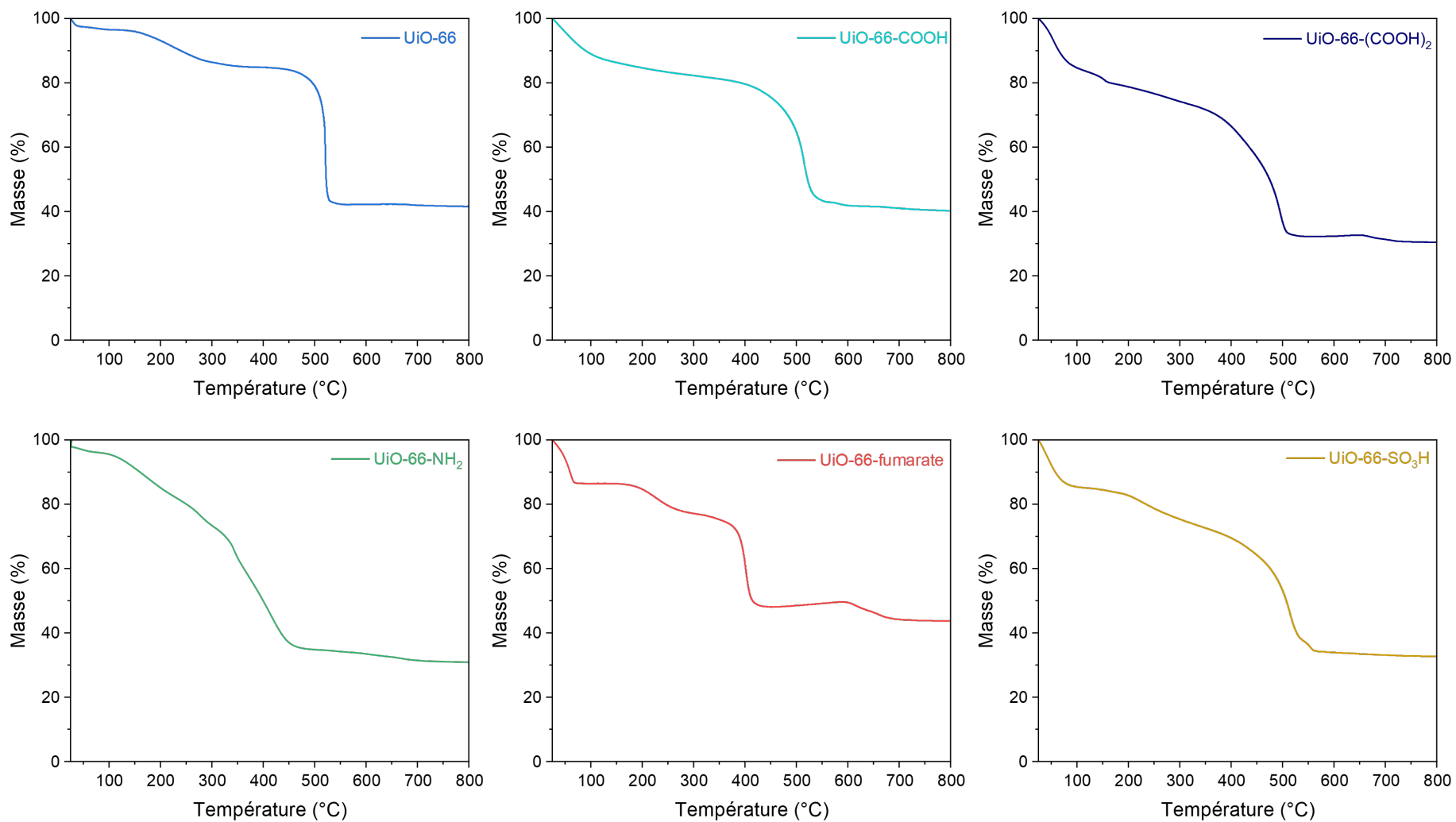
méthanol, à température ambiante. Enfin, les cristaux sont activés à 65 °C pendant 12h sous vide primaire. 1,98 g de ZIF-8 sont obtenus sous forme de poudre blanche.

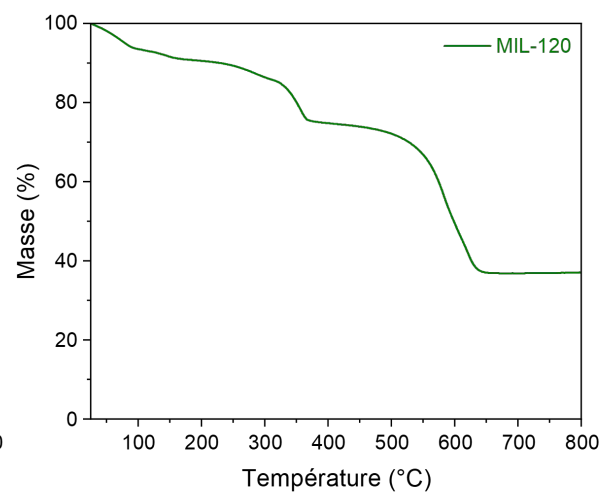
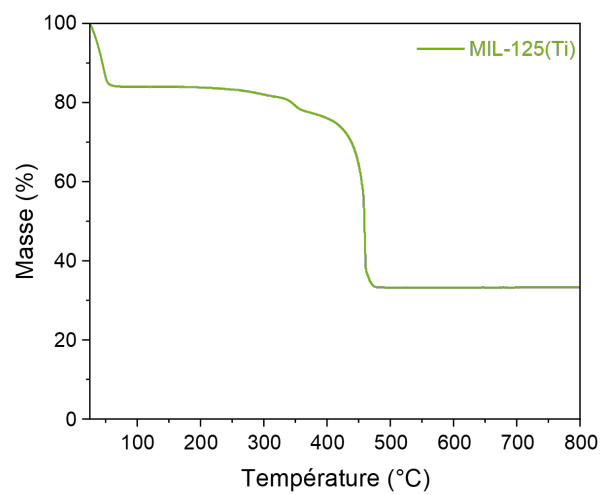
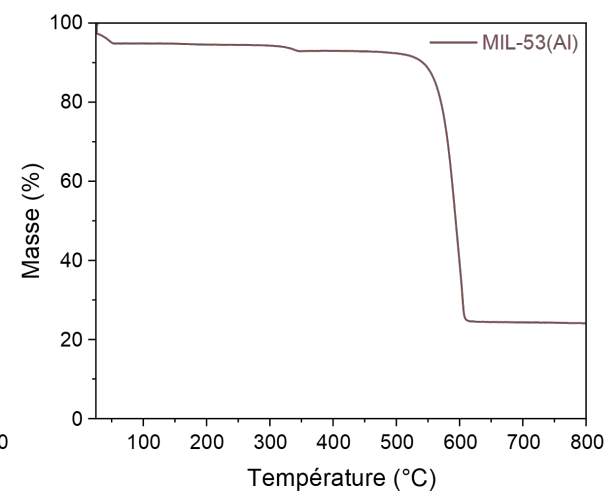
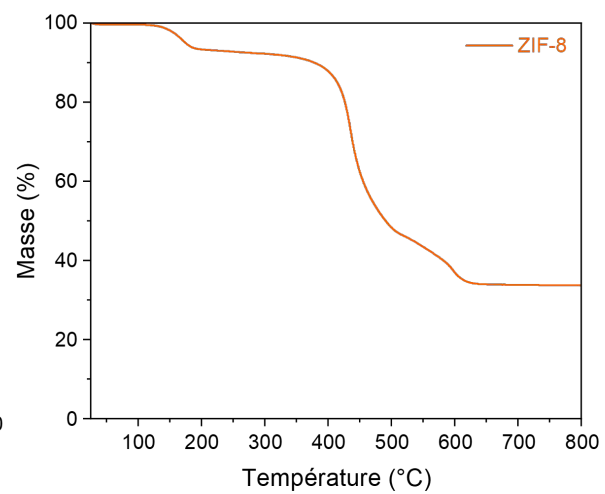
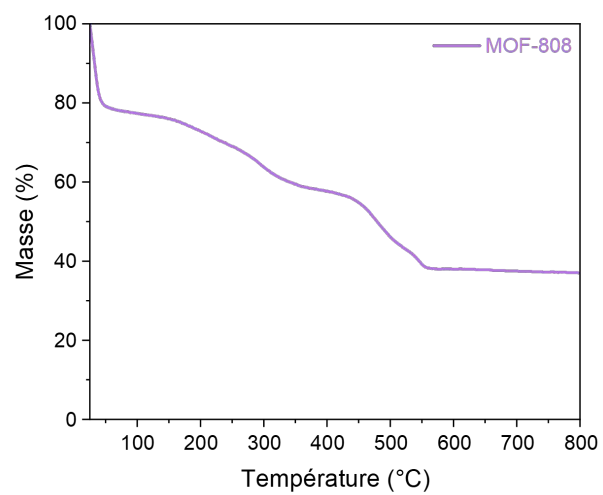
MIL-53(Al) : une solution de 12,5 g (33,3 mmol) de nitrate d'aluminium nonahydraté ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et 7,5 g (45,2 mmol) d'acide téréphthalique (1,4- H_2 -bdc) dans 125 ml d'eau distillée, est préparée dans un corps en Téflon de 500 ml. La solution est chauffée avec une rampe de 1h jusqu'à 180 °C et laissé 24h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés avec 3×100 ml d'eau distillée puis séchés à 60 °C. Les cristaux sont ensuite introduits dans un corps en Téflon de 500 ml avec 125 ml de DMF et placés à l'étuve avec une rampe de 1h jusqu'à 150 °C puis laissés 12h. Les cristaux sont ensuite récupérés par centrifugation et lavés avec 3×100 ml d'éthanol. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 200 °C pendant 12h sous vide primaire. 2,1 g de MIL-53(Al) sont obtenus sous forme de poudre blanche/beige.

MIL-125(Ti) : en boîte à gants, une solution de 4,5 ml de N,N-dyméthylformamide (DMF) avec 0,5 ml de méthanol et 300 µl de titanium isopropoxide à 97% (TTIP) est préparée dans un bécher de 100 ml puis laissée sous agitation pendant 5 min. Laisser dissoudre si un gel se forme après l'ajout de méthanol. Puis, 459 µl d'acide butyrique et 0,273 g (1,64 mmol) d'acide téréphthalique (1,4- H_2 -bdc) sont ajoutés à la solution, qui est laissée sous agitation pendant 10 min. La solution est ensuite introduite dans un corps en Téflon de 125 ml préalablement laissé à l'étuve 12h à 60 °C. La solution est alors chauffée avec une rampe de 1h jusqu'à 120 °C et laissée 24h, puis les cristaux sont récupérés par centrifugation. Les cristaux sont lavés dans 3×100 ml de DMF à température ambiante, en laissant tremper 2h les deux premières fois et toute la nuit la troisième fois. Cette opération est répétée avec 3×100 ml de méthanol. En raison de la forte odeur caractéristique de l'acide butyrique, ces opérations sont conseillées d'être réalisées en boîte à gants et de sortir la solution seulement pour les centrifugations. Enfin, les cristaux sont séchés à 60 °C puis activés à 120 °C pendant 24h sous vide primaire. 0,21 g de MIL-125(Ti) sont obtenus sous forme de poudre blanche.

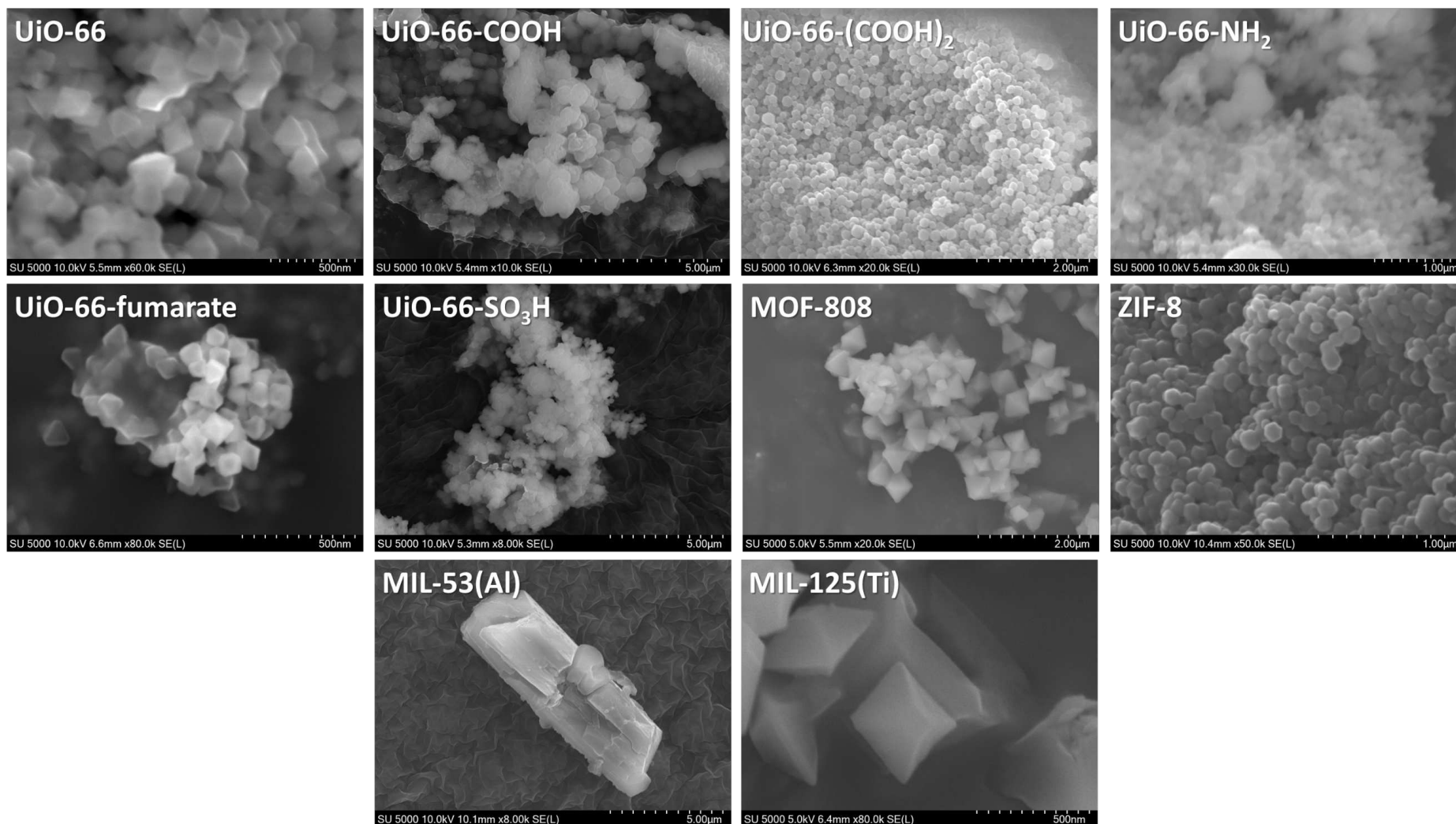
Annexe 24. Diagrammes des analyses DRX sur poudre des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).

Annexe 25. Courbes d'ATG des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al), MIL-125(Ti) et MIL-120(Al).

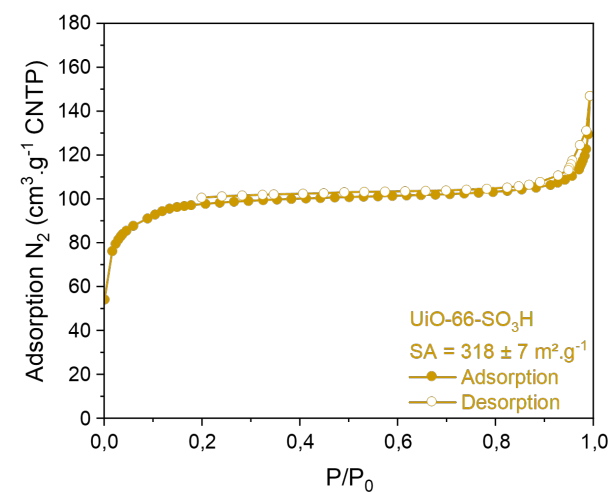
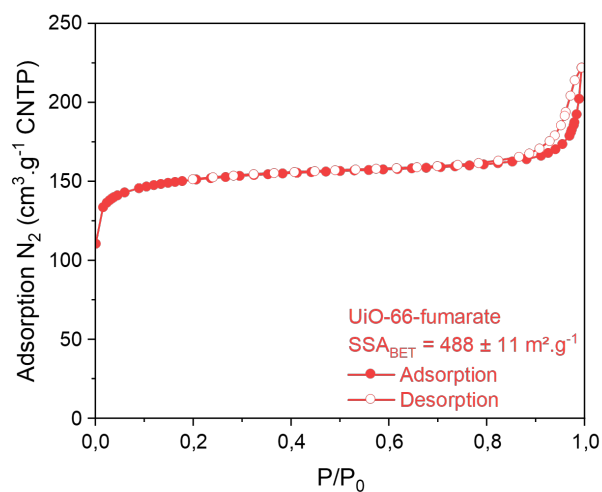
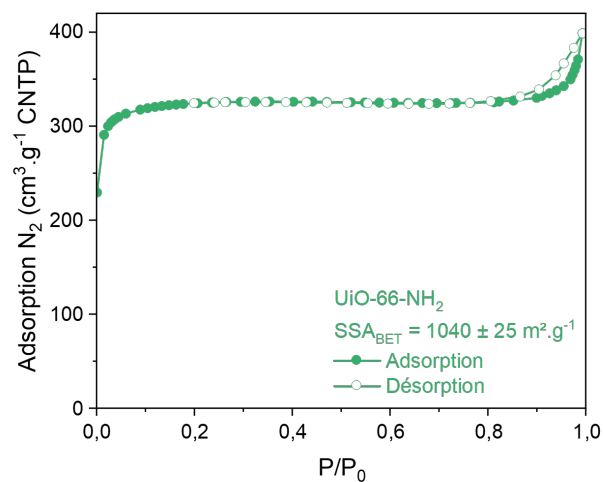
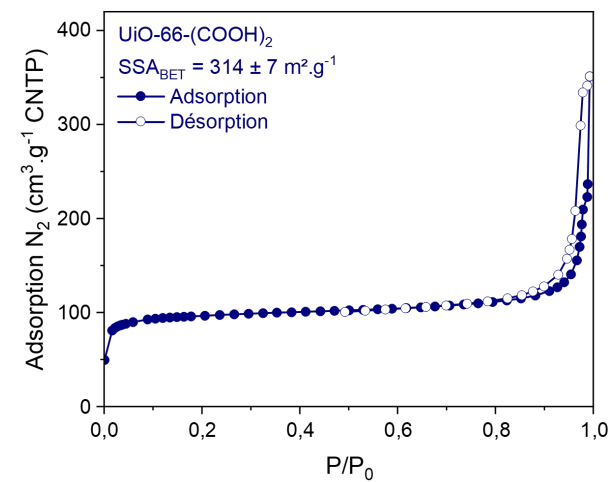
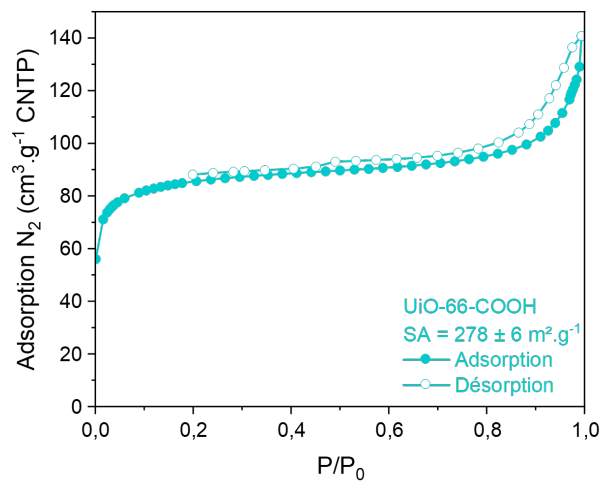
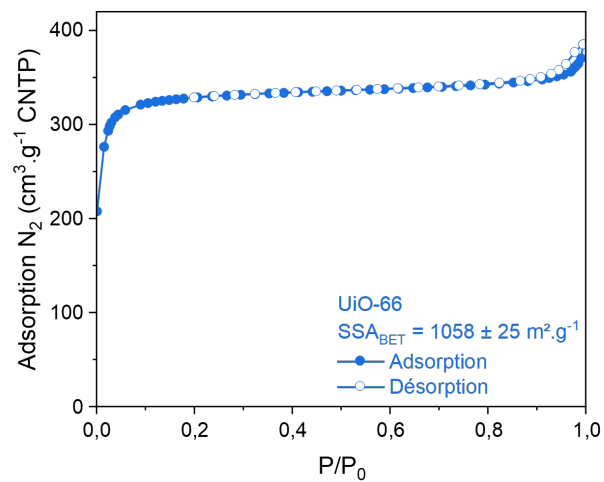


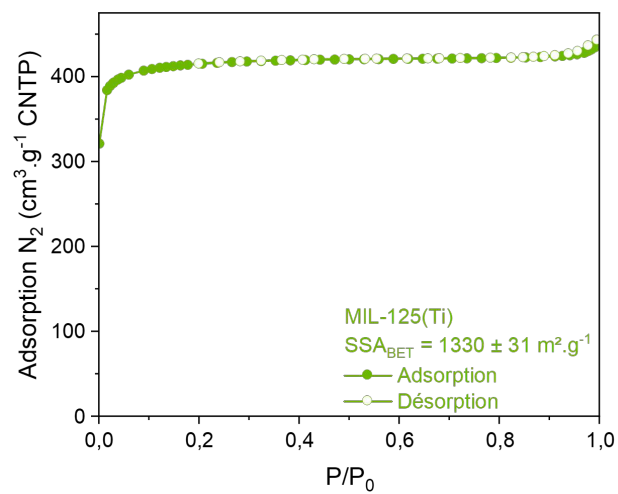
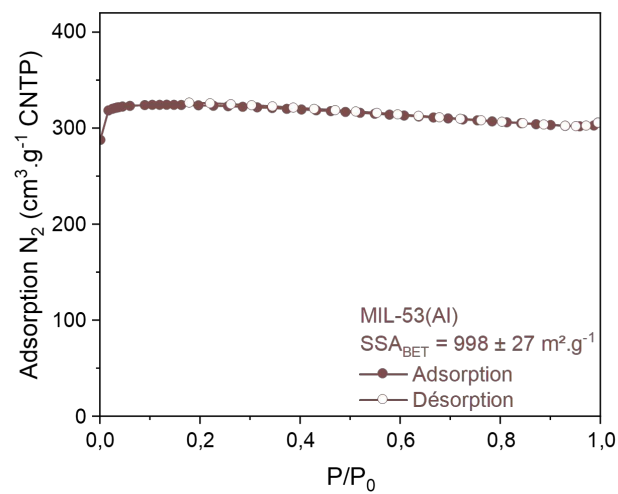
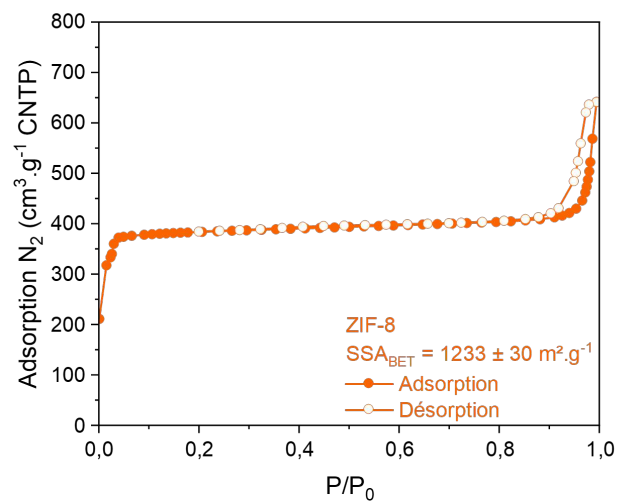
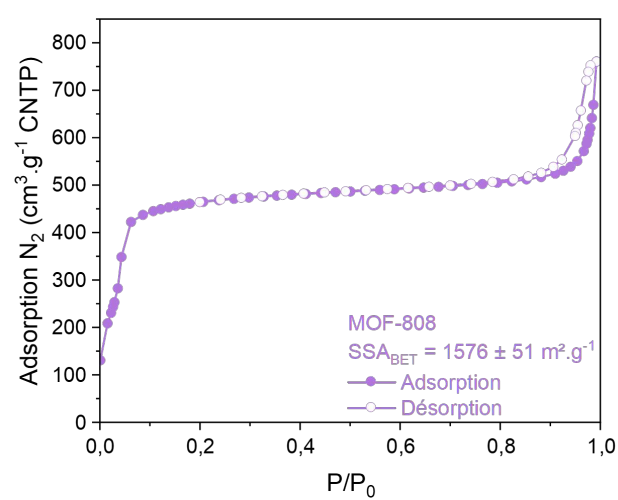


Annexe 26. Clichés MEB des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).

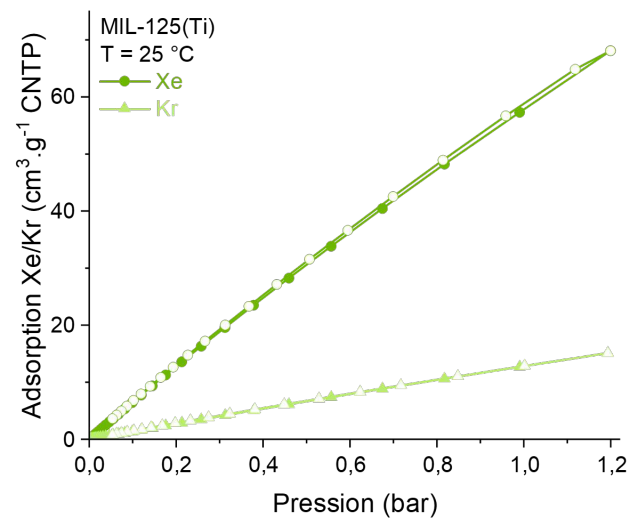
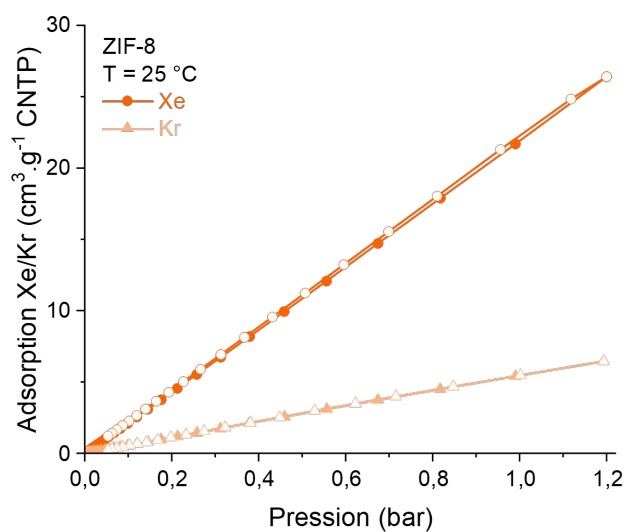
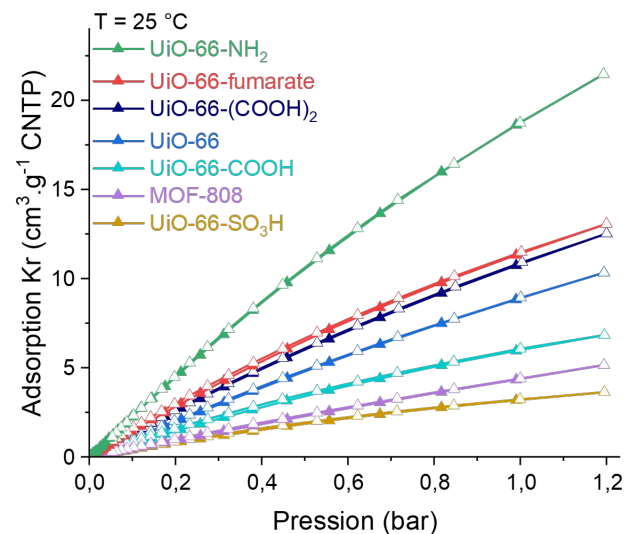
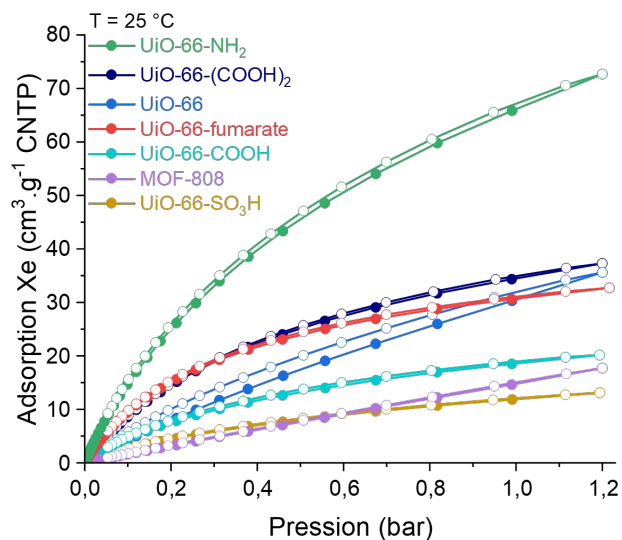


Annexe 27. Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).

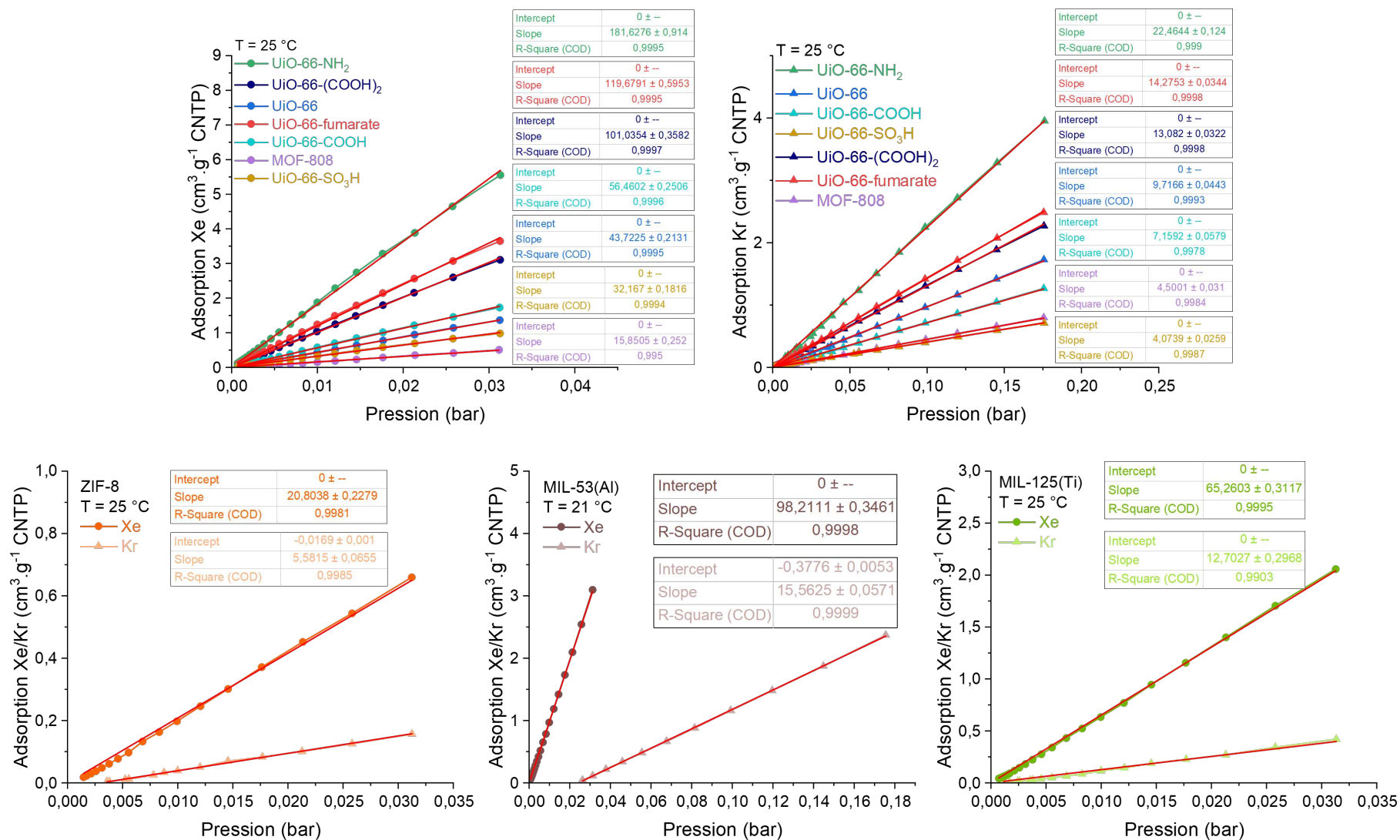


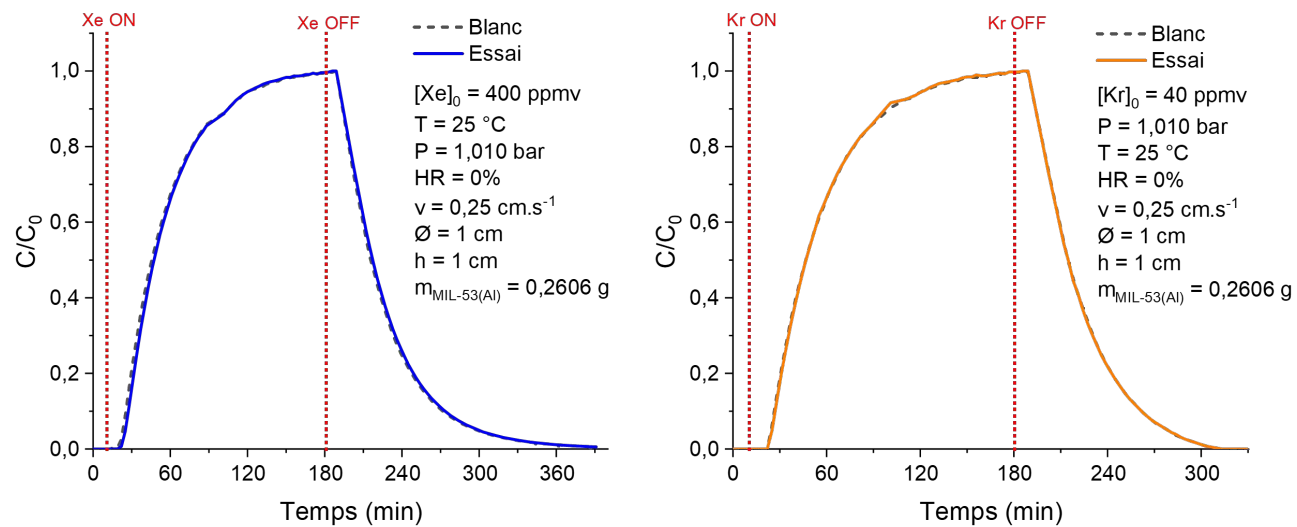


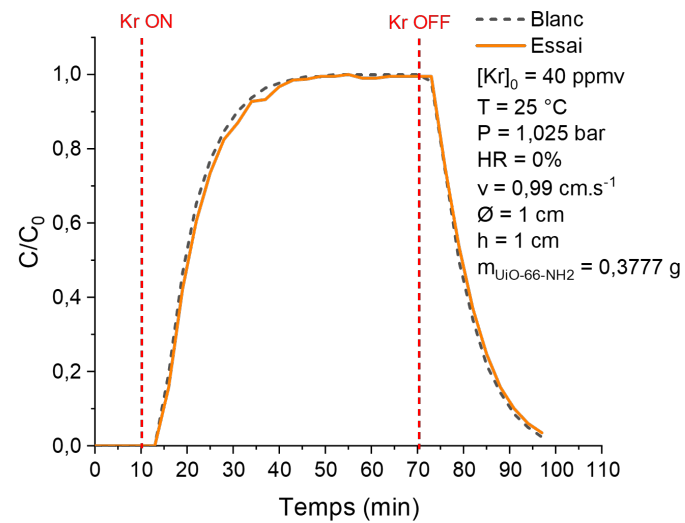
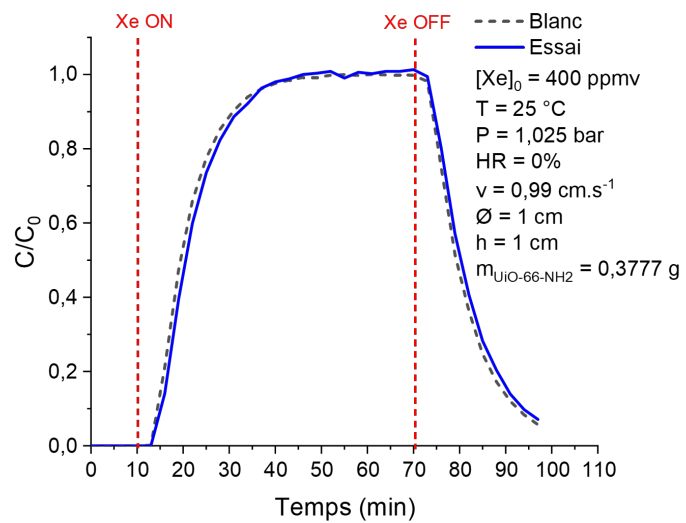
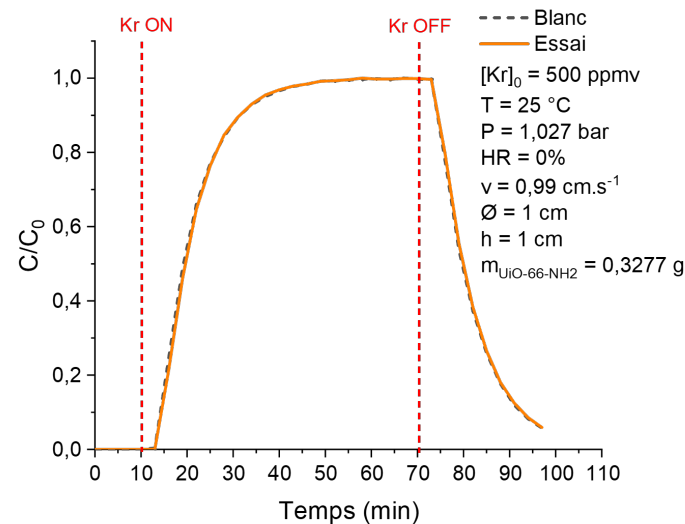
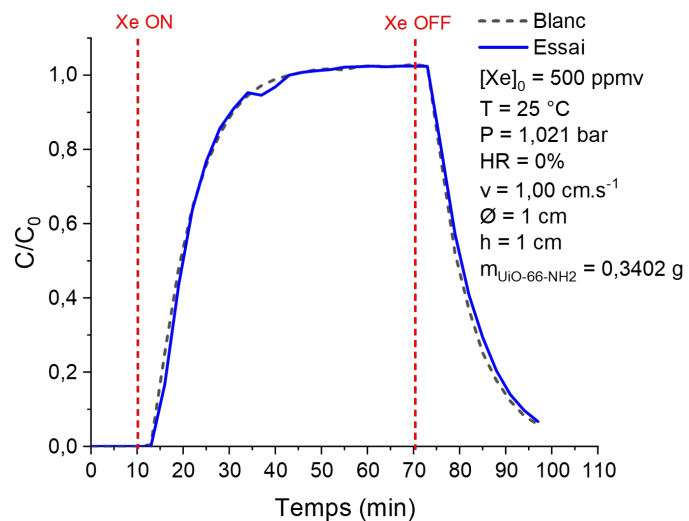
Annexe 28. Isothermes d'adsorption du xénon et du krypton à température ambiante des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn) et MIL-125(Ti).



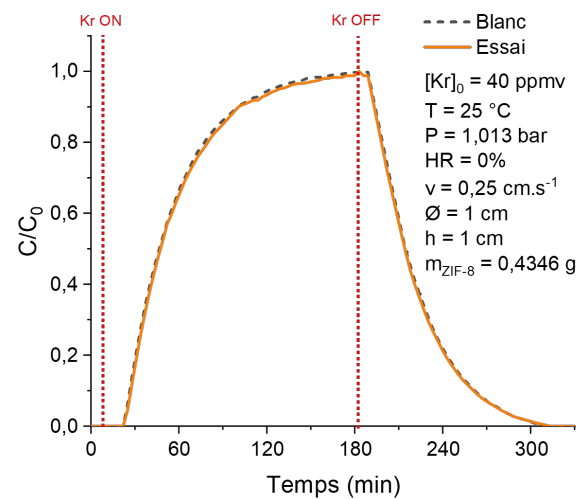
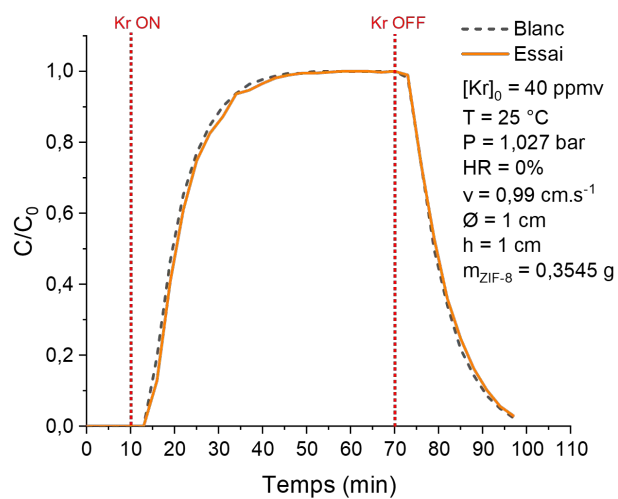
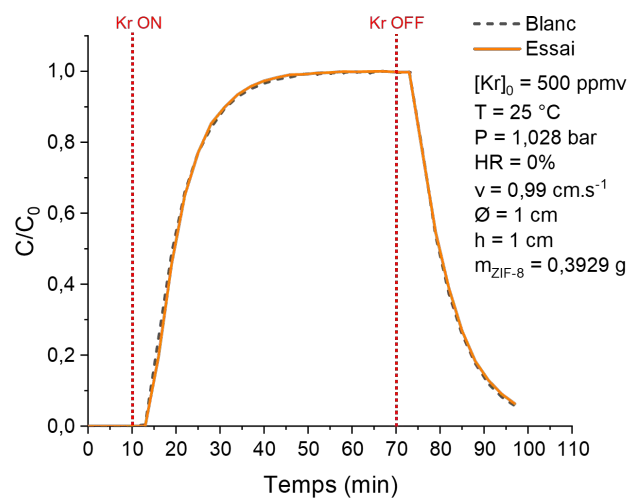
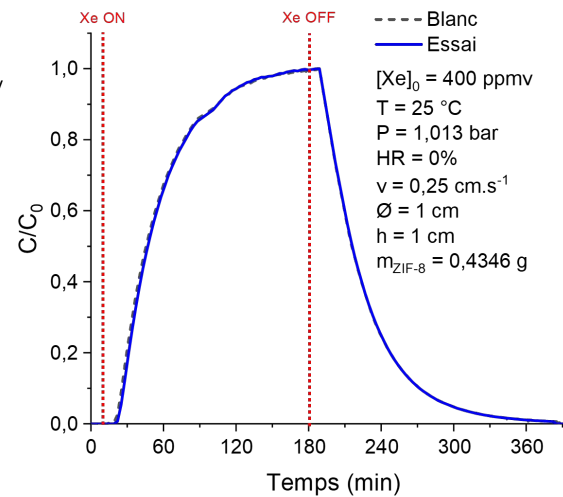
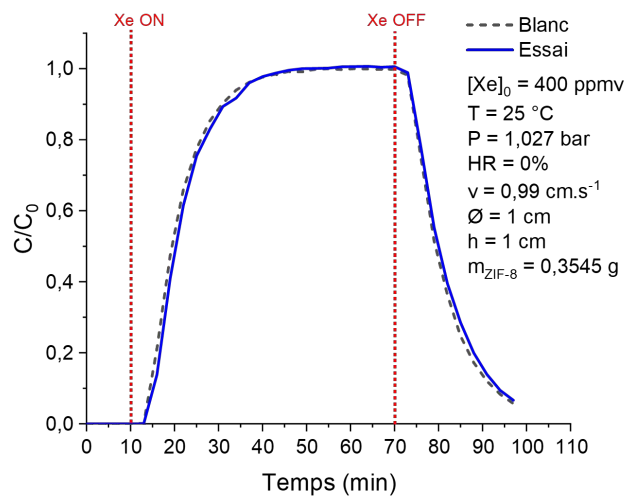
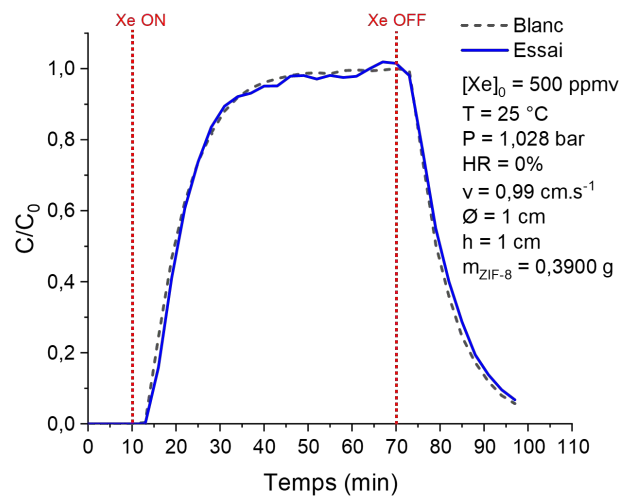
Annexe 29. Courbes permettant le calcul des sélectivités de Henry Xe/Kr des matériaux de type UiO-66, ZIF-8(Zn), MIL-53(Al) et MIL-125(Ti).



Annexe 30. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le MIL-53(Al).

Annexe 31. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur l'UiO-66-NH₂.

Annexe 32. Courbes de percées dynamiques du Xe et Kr des essais SAFARI sur le ZIF-8.



Annexe 33. Pourcentages atomiques de l'argent et de l'aluminium et rapport Ag/Al du MOF-303 et Ag@MOF-303 obtenus par MEB-EDX.

MOF-303				
Site	Zone	%at		Ag/Al
		Al	Ag	
1	MAP	4,30	0	0,00
	7	8,90	0	0,00
	8	4,90	0	0,00
	9	7,60	0	0,00
	10	7,20	0	0,00
Moyenne Ag/Al				0,00

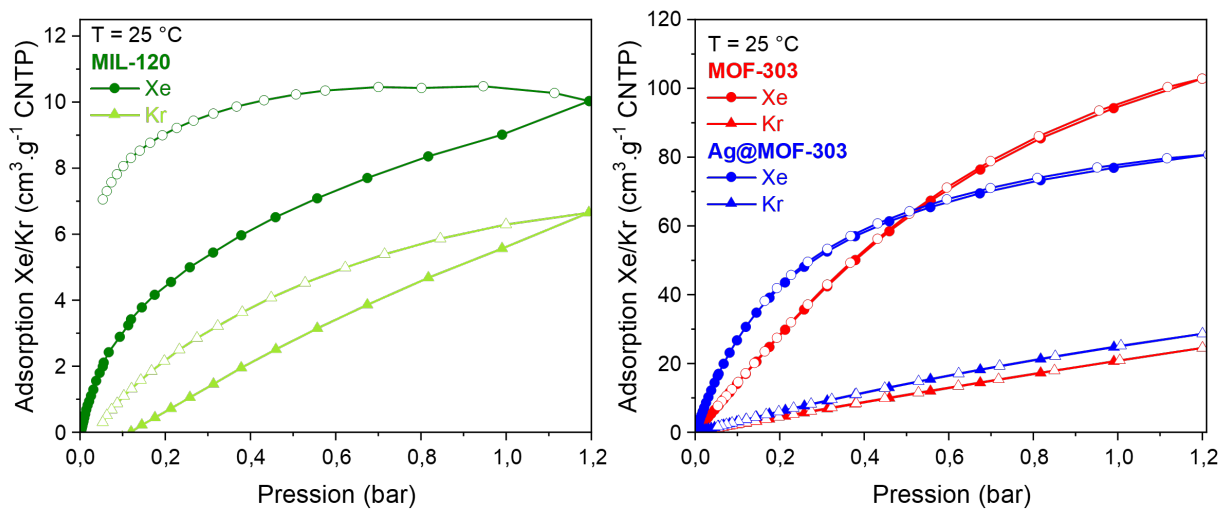
Ag@MOF-303				
Site	Zone	%at		Ag/Al
		Al	Ag	
1	MAP	3,90	2,4	0,62
	11	12,70	9,7	0,62
	12	6,10	3,0	0,76
	13	7,60	4,5	0,49
	14	5,60	3,1	0,59
	15	8,40	5,1	0,61
2	MAP	5,20	3,3	0,63
	17	7,80	4,0	0,51
	18	6,80	3,5	0,51
	19	3,90	3,0	0,77
	20	7,20	3,9	0,54
22	5,80	3,4	0,59	
Moyenne Ag/Al				0,60

Annexe 34. Résultats des analyses par ICP-AES et calculs des rapports Ag/Al du MOF-303 et Ag@MOF-303.

	m _{pesé} (g)	V (L)	[Ag] ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	[Al] ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Facteur de dilution	[Ag]*FD ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	[Al]*FD ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	[Ag] (μmol)	[Al] (μmol)	Ag/Al
MOF-303	0,0021	0,020	0	222	50	0	11105	0,00	8,23	0,00
			0	113	100	0	11290	0,00	8,37	0,00
Ag@MOF-303	0,0042	0,020	718	356	50	35910	17820	6,66	13,20	0,50
			361	181	100	36130	18140	6,70	13,40	0,50

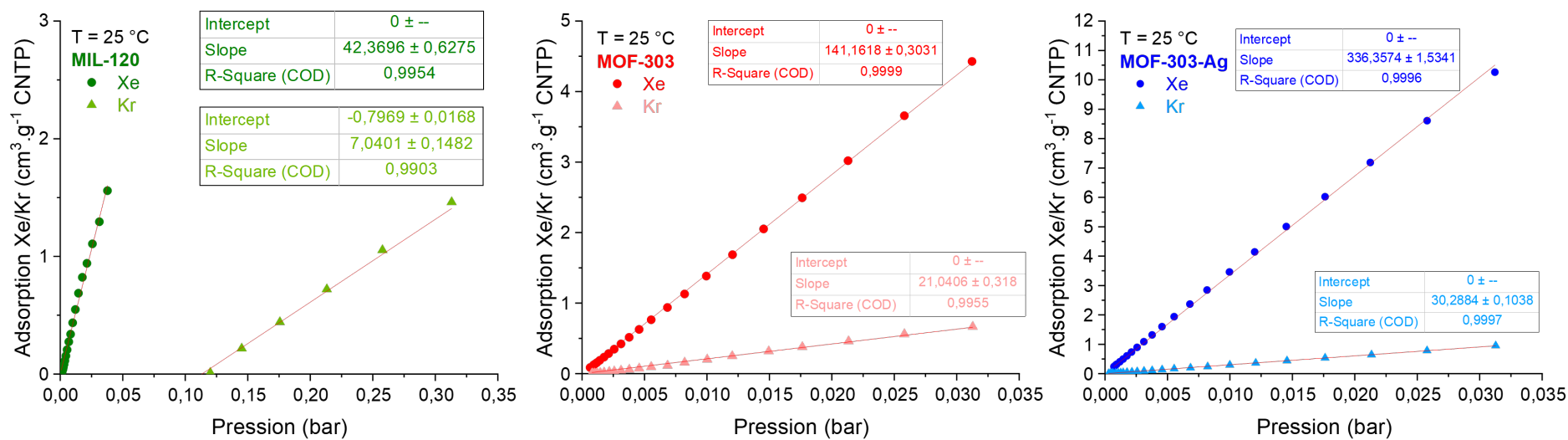
Annexe 35. Isothermes d'adsorption des gaz rares mesurées à 25 °C pour les matériaux MIL-120, MOF-303 et Ag@MOF-303 (volume adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

Comparaison des isothermes d'adsorption/désorption (volume adsorbé en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), du xénon (cercles) et du krypton (triangles) par le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303. Les symboles pleins sont les points d'adsorption et les symboles vides sont les points de désorption. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.



Annexe 36. Détermination des constantes de Henry du xénon ($k_{H(Xe)}$) et du krypton ($k_{H(Kr)}$) pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303.

Les constantes de Henry sont déterminées par la pente (*slope*) sur les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton à 25 °C et à très basse pression (< 0,35 bar). La sélectivité Xe/Kr est alors le rapport des constantes de Henry. CNTP : Conditions Normales de Température et de Pression.



Annexe 37. Capacités d'adsorption/désorption ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) et temps de percée obtenus pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303.

Capacités d'adsorption/désorption (CS_{ads} et CS_{des}) et temps de percée ($t_{\text{percée}}$) obtenus pour le MIL-120, le MOF-303 et l'Ag@MOF-303 dans une colonne de 1 cm de diamètre. N° : numéro de l'essai reporté sur la courbe de percée associée, C_0 : concentration injectée (Xe/Kr), T : température, P_{exp} : pression mesurée, v_{exp} : vitesse réelle, h : hauteur du lit, $\%_{\text{HR}}$: humidité relative et $S_{\text{Xe/Kr}}$: sélectivité Xe/Kr.

* Correspondant à un pourcentage massique d'eau de 7,1%_w pour un débit massique d'eau ($Q_{m_{\text{H}_2\text{O}}}$) de 0,21 g.h⁻¹ et une masse totale d'eau injectée de 210 mg.

MIL-120														
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	h (cm)	$\%_{\text{HR}}$	Xénon			Krypton			$S_{\text{Xe/Kr}}$
								CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	
1	500	-	25	1,03	0,99	1	-	5,23	5,24	1,0	-	-	-	-
2	-	500	25	1,02	0,99	1	-	-	-	-	2,93	0,73	0,0	-
3	400	40	25	1,03	0,99	1	-	3,82	2,68	<1	0,33	0,15	<1	1,10
4	400	40	25	1,01	0,25	1	-	2,84	2,55	3,5	0,02	0,03	0,0	13,59

MOF-303														
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	h (cm)	$\%_{\text{HR}}$	Xénon			Krypton			$S_{\text{Xe/Kr}}$
								CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	
5	500	-	25	1,02	1,00	1	-	3,79	3,00	0,0	-	-	-	-
6	-	500	25	1,01	1,01	1	-	-	-	-	4,59	1,16	0,0	-
7	400	40	25	1,01	0,98	4	-	5,95	4,63	4,2	0,30	0,19	2,7	2,49
8	400	40	25	1,01	0,25	1	-	3,56	2,47	5,9	0,07	0,03	0,0	4,89
9	400	40	50	1,00	1,01	1	-	1,40	1,84	0,0	0,00	0,07	0,0	2,42
10	356	36	50	1,00	1,02	1	88,5*	2,73	0,35	0,0	0,15	0,03	0,0	1,79

Ag@MOF-303														
N°	C_0 Xe (ppmv)	C_0 Kr (ppmv)	T (°C)	P_{exp} (bar)	v_{exp} (cm.s ⁻¹)	h (cm)	$\%_{\text{HR}}$	Xénon			Krypton			$S_{\text{Xe/Kr}}$
								CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	CS_{ads} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	CS_{des} ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	$t_{\text{percée}}$ (min)	
11	500	-	25	1,01	1,01	1	-	5,49	5,35	1,7	-	-	-	-
12	-	500	25	1,02	1,00	1	-	-	-	-	0,00	1,51	0,0	-
13	400	40	25	1,02	0,98	4	-	5,21	4,70	5,3	0,17	0,16	1,0	3,11
14	400	40	25	1,01	0,25	1	-	3,63	2,31	5,9	0,06	0,00	0,0	5,49
15	400	40	50	1,01	1,00	1	-	3,00	4,95	1,5	0,26	0,32	<1	1,10
16	356	36	50	1,01	1,01	1	89,0*	2,49	0,41	1,5	0,15	0,05	0,0	1,56

Étude Expérimentale de la Faisabilité de Piégeage des Gaz Rares (Xe, Kr) par des Matériaux Poreux Innovants de Type Metal-Organic Framework

Le xénon et le krypton sont des gaz rares produits par les réactions de fission au sein du combustible nucléaire. Lors d'une situation accidentelle (accident grave survenant à un réacteur, dénoyage des piscines de stockage du combustible usagé...), ces rejets de gaz peuvent conduire à un risque radiologique à court et moyen termes, notamment pour les opérateurs. En effet, certains isotopes radioactifs ont une période de demi-vie pouvant aller jusqu'à quelques années (10,8 ans pour le Kr-85 et 5,3 jours pour le Xe-133). Très peu réactifs chimiquement et très volatils, ces gaz rares sont difficilement piégeables et séparables. Or, depuis plus d'une décennie, une nouvelle classe de matériaux poreux appelés Metal-Organic Framework (MOF), ont démontré des capacités de piégeage des gaz efficaces. En effet, ces matériaux hybrides métal-ligand cristallins, sont modulables à souhait avec des diamètres de pores très variables, des surfaces spécifiques élevées ainsi qu'une fonctionnalisation presque illimitée liée au ligand organique. L'objectif de la thèse consiste alors en une étude expérimentale de faisabilité de piégeage des gaz rares par ces matériaux poreux. Pour ce faire, différents MOF à base de cuivre, d'aluminium, zirconium ou zinc ont été synthétisés et testés en conditions statiques. Les chaleurs isostériques d'adsorption et les sélectivités de Henry ont été déterminées, ainsi que l'influence du dopage à l'argent sous forme métallique (Ag^0) dans le MIL-100(Al) et sous forme chargée (Ag^+) dans le MOF-303. Les MOF prometteurs ont ensuite été étudiés en conditions dynamiques sur le banc expérimental nommé SAFARI. Ce banc dédié à la filtration dynamique en condition représentative d'accident nucléaire a été développé avec le solide HKUST-1, avec notamment l'analyse en ligne des gaz rares par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les influences sur le piégeage des gaz rares des paramètres tels que la température, la vitesse du flux, les concentrations, le taux d'humidité relative et la quantité de MOF ont été étudiées. Ainsi, le temps de percée du gaz d'intérêt dépend de la surface spécifique du MOF, de la vitesse de passage, de la hauteur du lit et de sa mise en forme. Les capacités d'adsorption dépendent également de la vitesse du flux liée à la diffusion du gaz au sein des pores, ainsi que de la concentration des gaz rares dans le flux gazeux. Comme attendu, des températures et un taux de vapeur d'eau élevés ont un impact négatif sur la capture du Xe et Kr. Par ailleurs, les solides étudiés peuvent se diviser en deux groupes : les MOF à cage et à canaux. Ainsi, les MOF constitués de canaux uniformes, avec des diamètres proches du diamètre cinétique des atomes des gaz rares, ont montré des capacités de piégeage plus importants, en raison d'interactions gaz-charpente favorisées. Ces premiers résultats ouvrent sur des perspectives de recherche notamment concernant la sélectivité Xe/Kr en vue d'une valorisation industrielle.

Mot-clefs : xénon, krypton, matériaux microporeux, Metal-Organic Framework, piégeage, expérience de percée, accident nucléaire

Experimental Study on the Feasibility of Trapping Noble Gases (Xe, Kr) with Innovative Porous Materials of the Metal-Organic Framework Type

Xenon and Krypton are noble gases produced by fission reactions in nuclear fuel. In case of an accidental situation (severe accident in a nuclear reactor, dewatering of spent fuel storage pools, etc.), these gas releases can lead to a radiological risk in the short and medium terms, particularly for operators. Indeed, some radioactive isotopes have a half-life of up to a few years (10.8 years for Kr-85 and 5.3 days for Xe-133). Chemically unreactive and highly volatile, noble gases are difficult to trap and separate. However, for more than a decade, a new class of porous materials called Metal-Organic Framework (MOF), have demonstrated effective gas trapping capabilities. Indeed, these crystalline metal-ligand hybrid materials can be modulated as desired with very variable pore diameters, high specific surface areas as well as an almost unlimited functionalization linked to the organic ligand. The objective of the thesis then consists in an experimental feasibility study of the trapping of noble gases by these porous materials. Thus, different MOF based on copper, aluminum, zirconium or zinc have been synthesized and tested in static conditions. Isothermic heats of adsorption and selectivities of Henry have been determined as well as the influence of silver doping in metallic form (Ag^0) in MIL-100(Al) and in charged form (Ag^+) in MOF-303. The promising MOFs were then studied under dynamic conditions on the experimental device called SAFARI. This bench dedicated to dynamic filtration in representative condition of a nuclear accident was developed with the HKUST-1 material, with in particular the on-line analysis of noble gases by gas chromatography coupled with a mass spectrometer. Influences on the trapping of noble gases of parameters such as temperature, flow velocity, concentrations, relative humidity and amount of MOF have been studied. Thus, the breakthrough time of the gas of interest depends on the specific surface of the MOF, the flow rate, the height of the bed and its shaping. The adsorption capacities also depend on the flow velocity linked to the diffusion of the gas within the pores as well as on the concentration of noble gases in the gas flow. As expected, high temperatures and a high-water vapor rate have a negative impact on the capture of Xe and Kr. Moreover, the solids studied can be divided into two groups: cage and channel MOFs. Thus, the MOFs made up of uniform channels, with diameters close to the kinetic diameter of noble gases atoms, showed greater trapping capacities due to favored gas-framework interactions. These initial results open up new avenues of research, particularly in Xe/Kr selectivity, with a view to industrial valorization.

Key words: xenon, krypton, microporous materials, Metal-Organic Framework, trapping, breakthrough experiment, nuclear accident