

Abstract

Since the recent nuclear accident in Fukushima (2011), many R&D works were focused on the design of improved dry filters for the capture of radioactive fission products such as volatile iodine species (mainly I_2 and CH_3I). In this study, a novel class of organic/inorganic hybrid adsorbents with high affinity for iodine was investigated. About 20 different organically-modified silica sorbents with periodic mesoporosity (SBA-15 and PMOs) were prepared using one-pot or two-pot synthesis strategies. These sorbents were characterized by elemental analysis, TGA, N_2 porosimetry at 77K, SAXS, DR-UV-Vis, Raman, ATR/IR and DRIFT spectroscopies to establish the relationships between their chemical, structural and textural properties on one hand, and their iodine adsorption behavior on the other hand. Their adsorption capacities and thermal trapping stabilities, were obtained from liquid and gas-phase (breakthrough) experiments carried out at different temperatures (20-100°C). After-test characterization of the spent sorbents was used to shed light on the nature of surface interactions existing between amine species and iodine.

The syntheses of different lots of parent SBA-15 material at a scale of ≈ 10 g was found to be rather reproducible with specific surface areas ≈ 700 -800 m^2/g , porous volume ≈ 0.8 -0.9 cm^3/g and uniform pore size distribution *ca* 7-8 nm (from BJH method). The post-incorporation of different types of amines, aminosilanes, or thiols with N (or S) content in the range 2-8 wt% by reflux in toluene at 90°C led to a rather significant decrease of textural characteristics (by 60-80%) and in general an acceptable preservation of the hexagonal SBA-15 structure (SAXS $d_{100} = 9.7$ nm and $a_0 = 11.2$ nm). However, one-pot synthesis strategies (co-condensation and direct synthesis of Periodic Mesoporous Organosilicas (PMOs) led to sorbents with a lower degree of organization, with sometimes very low textural characteristics and probably less accessible -N or -S adsorption sites embedded within the pore walls. Iodine adsorption tests carried out in cyclohexane solvent at 20°C or using breakthrough experiments at 100°C led to rather similar conclusions. The modification with amine- and thiol-containing compounds is essential to enhance the adsorption capacities, especially in the case of I_2 , while CH_3I was about 10 times less easily adsorbed. The most influential material parameter on I_2 adsorption capacities is the N (or S) elemental content of the adsorbents, with sometimes quasi-linear relationships existing between both sets of data. On the other hand, other parameters such as the textural characteristics

and the type (primary, secondary...) and density of amine groups were found to be less important, except when the surface specific area is very low.

SBA-15 adsorbents impregnated with different loadings (19, 38, 51 wt%) of branched polyethyleneimine (PEI) were also investigated for iodine adsorption. Owing to a high density of amine groups and high N content (up to 16.6 wt%), these adsorbents displayed improved characteristics for I₂ adsorption, in a way rather similar to what was shown in the literature for CO₂ adsorption. For a 38 wt% PEI loading, an exceptionally high I₂ adsorption capacity exceeding 2g/g was found for an extended range of adsorption conditions. Above this threshold, the presence of excess PEI led to a total collapse of textural characteristics and a decrease of adsorption capacity. The usable temperature range of these sorbents is however limited to 150-200°C due to limited thermal stability of organic groups.

The after-test spectroscopic investigations of different amine-modified SBA-15 sorbents, shows that besides physisorption phenomena, iodine adsorption proceeds via charge-transfer complex formation. Once formed, these CT complexes partially transformed in presence of humidity or silanol groups to ionic species of higher thermal stability.

Key-words: iodine, adsorption, SBA-15 mesoporous silica, charge-transfer complex, breakthrough

Résumé

Depuis l'accident nucléaire de Fukushima en 2011, de nombreuses études ont été consacrées à la conception de systèmes dédiés à la capture de produits de fission, notamment les espèces iodées volatiles (principalement I₂ et CH₃I). Dans cette thèse, une nouvelle classe d'adsorbants hybrides organiques/inorganiques présentant une forte affinité pour l'iode a été étudiée. Nous avons utilisé différentes stratégies de synthèse en une ou deux étapes afin d'obtenir une large gamme d'adsorbants siliciques mésostructurés (notamment SBA-15) comportant des fonctionnalités de type amine ou thiol. Ces adsorbants ont été caractérisés par analyse élémentaire, ATG, porosimétrie à l'azote, SAXS, spectroscopies DR-UV-Vis, Raman, ATR/IR et DRIFT afin

d'établir des relations entre leurs propriétés chimiques, structurales et texturales d'une part, et leur comportement d'adsorption pour l'iode d'autre part. Des données d'adsorption, telles que les capacités d'adsorption ou la stabilité thermique de piégeage ont pu être recueillies à partir d'expériences en phases liquide et gazeuse à différentes températures (20-100 °C).

Les synthèses de silice SBA-15 parente à une échelle de 10g se sont révélées plutôt reproductibles.. La post-incorporation par reflux dans le toluène à 90°C de différents types d'amines, aminosilanes ou de thiols (avec une teneur en N (ou S) comprise entre 2 et 8%) a conduit à une diminution des caractéristiques texturales (de 60 à 80%) mais la structure hexagonale du SBA-15 reste en général bien préservée. Par ailleurs, les stratégies de synthèse en une étape (condensation et synthèse directe d'organosilices mésoporeuses périodiques (PMOs)) ont donné en général des adsorbants moins bien organisés, avec des caractéristiques texturales parfois très faibles et des sites d'adsorption -N ou -S d'accessibilité variable. Des tests d'adsorption d'iode effectués dans le cyclohexane à 20 ° C ou en mode dynamique à 100 ° C en phase gazeuse ont abouti à des conclusions assez similaires. La modification de la silice par des composés de type amines ou thiols est essentielle pour améliorer les capacités d'adsorption en iode, en particulier dans le cas d'I₂, CH₃I étant nettement moins adsorbé (environ 10 fois moins). Le paramètre matériau le plus influant sur les capacités d'adsorption d'I₂ est la teneur en N (ou S) des adsorbants, et des relations parfois quasi-linéaires existant entre ces deux paramètres. A cet égard, d'autres paramètres tels que les caractéristiques texturales et le type (primaire, secondaire...) et la densité des fonctions amines semblent avoir un effet moins important, sauf lorsque la surface spécifique est très faible.

Des adsorbants SBA-15 imprégnés de polyéthylèneimine ramifié à des teneurs massiques croissantes (19, 38 et 51%) ont également été étudiés pour déterminer leur capacité à adsorber

l'iode. En raison de leur forte densité en groupes amines et de leurs teneurs élevées en azote (jusqu'à 16,6% en masse), ces adsorbants présentent des caractéristiques améliorées pour l'adsorption d'I₂, d'une manière assez similaire à celle décrite dans la littérature pour l'adsorption du CO₂. Pour une charge de 38% en PEI, une capacité d'adsorption en iode exceptionnelle et supérieure à 2 g/g a pu être mesurée sur un large éventail de conditions d'adsorption. Au-dessus de cette teneur en PEI, la présence d'un excès de polymère entraîne un effondrement total des caractéristiques texturales et une diminution de la capacité d'adsorption.

D'après les investigations spectroscopiques effectuées après test, il apparaît que, outre les phénomènes de physisorption, l'adsorption d'iode a lieu via la formation de complexes de transfert de charge. Des liaisons halogène sont formées entre la paire d'électrons non liante de l'hétéroatome (le donneur) et l'iode (l'accepteur). Une fois formés, ces complexes de CT sont partiellement transformés en présence d'humidité ou des groupes silanols en espèces ioniques de stabilité thermique supérieure.

Mots-clés: iode, adsorption, silice mésoporeuse SBA-15, complexe de transfert de charge, courbes de percée.