

Augmentation des capacités d'adsorption du xénon

par dopage à l'argent d'une zéolithe - rôle des nanoparticules d'argent

L. DELIERE - S. TOPIN / CEA – DAM Île-de-France
S. DE VITO / CEA – Le Ripault

Le développement de matériaux fortement adsorbant pour la capture du xénon est un enjeu majeur pour la production industrielle de xénon ou pour les systèmes de surveillance des essais nucléaires. Le dopage à l'argent de zéolithes (matériaux adsorbants) leur confère des capacités d'adsorption du xénon, à hauteur des teneurs proches du xénon atmosphérique, de l'ordre du ppm, supérieures de deux ordres de grandeur à celles de leurs homologues non dopés. Le couplage expérience/simulation permet de caractériser les sites d'adsorption spécifiques du xénon à l'échelle moléculaire. Mise en évidence expérimentalement, la présence des nanoparticules en surface du matériau permet d'expliquer l'adsorption du xénon à basses concentrations. La simulation Monte Carlo a montré la forte interaction entre le xénon et les nanoparticules et a ainsi permis d'élucider le rôle des nanoparticules sur l'adsorption du xénon.

La récupération du xénon (Xe) de l'air est requise pour des applications majeures comme la production industrielle de xénon (lumière, anesthésiant, etc.) ou la surveillance des essais nucléaires. La faible teneur en xénon dans l'atmosphère (0,087 ppm) implique la mise en œuvre de matériaux qui l'adsorbent fortement. Récemment, la présence d'un site préférentiel (site fort) spécifique à basses concentrations (0,1

à 100 ppm) qui confère à la zéolithe des capacités d'adsorption supérieures de 2 ordres de grandeur à celles des matériaux habituellement utilisés comme les charbons actifs ou les zéolithes non échangées, a été identifié pour la première fois par des équipes du CEA – DAM et de l'IRCE [1]. En revanche, les différents mécanismes d'adsorption du xénon dans les zéolithes dopées à l'argent n'ont alors pas pu être identifiés. La caractérisation et la compréhension des mécanismes d'adsorption est un enjeu crucial dans le développement de nouveaux matériaux. Le couplage expérience/simulation a permis pour la première fois d'identifier ces mécanismes.

La première étape des travaux est la caractérisation physico-chimique, par l'expérience, des matériaux dopés, permettant d'accéder aux données d'entrée nécessaires à la simulation. La caractérisation du matériau par microscopie électronique en transmission (MET) a permis de

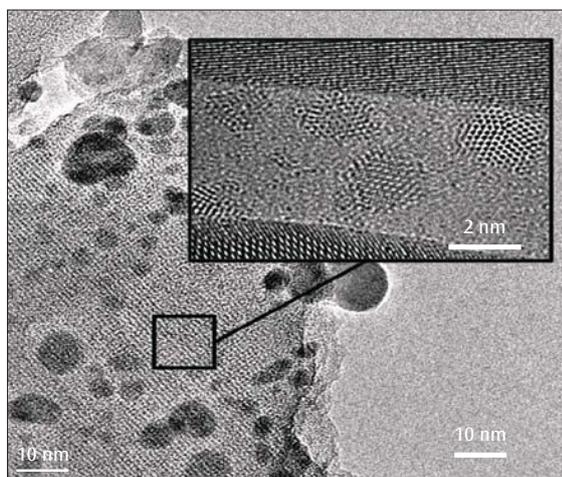


Figure 1. Images MET permettant d'identifier la présence de nanoparticules d'argent. Le zoom (MET-Haute résolution) montre la présence de particules nanométriques.

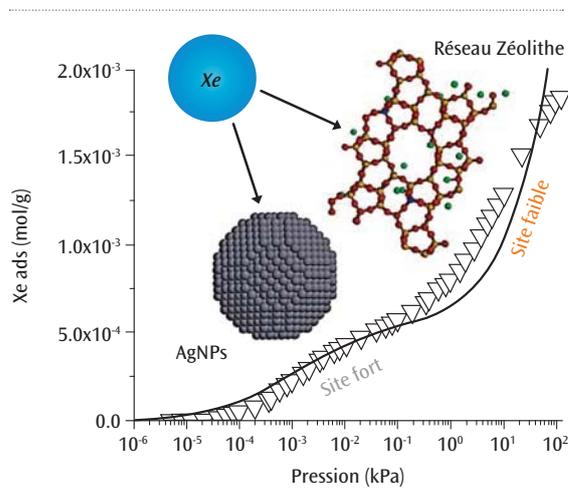


Figure 2. Isotherme d'adsorption expérimentale (▽) et simulée (—) du xénon dans une zéolithe Ag@ZSM-5 à 303 K. Identification des sites d'adsorption : rôle des nanoparticules d'argent (site fort) sur l'adsorption du xénon à basses pressions partielles (i. e. basses concentrations).

mettre en évidence la formation de nanoparticules d'argent en surface du matériau (**figure 1**), qui a ensuite été confirmée par la diffraction X (DRX) et l'absorption des rayons X (EXAFS).

Sur la base des données expérimentales, la simulation de l'adsorption du xénon a été étudiée de manière distincte d'une part sur le réseau de la zéolithe ZSM-5 (zéolithe de type MFI: Modernite Framework Inverted) et d'autre part à la surface de nanoparticules d'argent, noté AgNPs sur la **figure 2**. La simulation dans le réseau de la zéolithe montre une adsorption quasi-nulle pour des pressions inférieures à 10⁻¹ kPa et ne reproduit pas l'isotherme d'adsorption à basses pressions. Inversement, l'adsorption à la surface des nanoparticules a été caractérisée à très basses pressions (des 10⁻⁵ kPa), avec une saturation de la surface des particules autour de 10⁻¹ kPa. Les chaleurs d'adsorption du xénon extraites par simulation sont de l'ordre de -50 à -65 kJ/mol pour les nanoparticules d'argent et -30 à -35 kJ/mol pour le réseau de la zéolithe. Ces données de simulation sont en accord avec les chaleurs d'adsorption expérimentales estimées autour de -60 kJ/mol pour le site fort (basses pressions) et -34 kJ/mol pour le site faible. Afin de simuler l'isotherme d'adsorption expérimentale (**figure 2**), une relation entre les deux sous-systèmes, le réseau de la zéolithe et les nanoparticules d'argent a été mise en place. Ce modèle simple permet de simuler l'adsorption d'un gaz sur un système mixte composé de zéolithe et de nanoparticules de métaux. Le principe est de coupler les isothermes d'adsorption simulées sur le réseau de zéolithe et les nanoparticules d'argent afin de reproduire le comportement du matériau. Appliqué à notre système, l'isotherme d'adsorption du xénon dans Ag@ZSM-5 a été simulée

en accord avec l'expérience (**figure 2**). L'accord entre l'expérience et la simulation a permis de confirmer l'effet de la présence de nanoparticules d'argent à la surface de l'échantillon sur l'adsorption du xénon à très basses concentrations [2].

Conclusion

Sur la base de la simulation Monte Carlo, et en accord avec l'expérience, le mécanisme d'adsorption du xénon dans les zéolithes dopées à l'argent a été identifié pour la première fois. D'après les calculs numériques, l'interaction spécifique, entre le xénon et la zéolithe dopée à l'argent, observée à basses pressions de xénon (i. e. basses concentrations) est expliquée par la présence de nanoparticules d'argent localisées majoritairement à la surface de l'échantillon. La caractérisation des sites d'adsorption a été possible grâce au couplage expérience/simulation et notamment, au développement d'un modèle simple permettant de simuler l'adsorption de gaz sur des systèmes composites.

Références

- [1] C. DANIEL *et al.*, "Xenon capture on silver-loaded zeolites: characterization of a very strong adsorption sites", *J. Phys. Chem. C.*, **117**, p. 15122-15129 (2013).
- [2] L. DELIÈRE *et al.*, "Role of silver nanoparticles in enhanced xenon adsorption using silver-loaded zeolites", *J. Phys. Chem. C.*, **118**, p. 25032-25040 (2014).