

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
13 mars 2014 (13.03.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/037353 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01J 20/32 (2006.01) *G21F 9/04* (2006.01)
B01J 20/22 (2006.01) *C01C 3/11* (2006.01)
B01D 53/02 (2006.01) *C01C 3/12* (2006.01)
G21F 9/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2013/068196

(22) Date de dépôt international :

3 septembre 2013 (03.09.2013)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

12 58304 5 septembre 2012 (05.09.2012) FR

(71) Déposants : **COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 Rue Leblanc Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, Rue Michel-Ange, F-75016 Paris (FR). **UNIVERSITE DE MONTPELLIER 2** [FR/FR]; Place Eugène Bataillon, F-34000 Montpellier (FR).

(72) Inventeurs : **GRANDJEAN, Agnès**; Route d'Uzès, F-30330 Saint Marcel De Careiret (FR). **BARRE, Yves**; 784 Route de Mornas, F-84100 Uchaux (FR). **TOKAREV, Alexey**; 101 bât B, résidence Le Clos de l'olivier, 8 rue du Cours Ladroit, F-30200 Bagnols sur Cèze (FR). **CAUSSE, Jérémy**; 1213 Chemin de Loriau, F-30131 Pujaut (FR). **GUARI, Yannick**; 151 rue des Erables, F-34730 Prades Le Lez (FR). **LARIONOVA, Joulia**; 151 rue des Erables,

F-34730 Prades Le Lez (FR). **MASSASSO, Giovanni**; 378 Avenue du Val de Montferrand, F-34090 Montpellier (FR). **LONG, Jérôme**; Le Domitien, Bât A, 23 rue Jacques Brives, F-34090 Montpellier (FR).

(74) Mandataires : **AHNER, Philippe** et al.; c/o Brevaex, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF A HOFMANN CLATHRATE MATERIAL FOR EXTRACTING MOLECULAR IODINE

(54) Titre : UTILISATION D'UN MATERIAU TYPE CLATHRATE DE HOFMANN POUR L'EXTRACTION DE L'IODE MOLECULAIRE

(57) Abstract : The present invention relates to the use, for extracting molecular iodine, of a material comprising a first material corresponding to the following formula (I): $M(L)_x[M'(CN)_4]$ in which: - M and M' are chosen, independently of one another, from Fe and Ni; - x is a positive integer; and - L is an organic ligand chosen from optionally aromatic, heterocyclic compounds comprising at least one nitrogen atom. Use in the field of spent fuel reprocessing.

(57) Abrégé : La présente invention a trait à l'utilisation pour l'extraction d'iode moléculaire d'un matériau comprenant un premier matériau répondant à la formule (I) suivante: $M(L)_x[M'(CN)_4]$ dans laquelle: - M et M' sont choisis indépendamment, l'un de l'autre parmi Fe et Ni; - x est un entier positif; et - L est un ligand organique choisi parmi les composés hétérocycliques, éventuellement aromatiques, comprenant au moins un atome d'azote. Application au domaine du retraitement des combustibles usés.



WO 2014/037353 A1

UTILISATION D'UN MATERIAU TYPE CLATHRATE DE HOFMANN POUR L'EXTRACTION
DE L'IODE MOLECULAIRE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à
5 l'utilisation de nouveaux matériaux solides aptes à
piéger de l'iode moléculaire.

Cette invention trouve notamment des
applications dans le domaine du retraitement des
combustibles nucléaires usés où elle est susceptible
10 d'être utilisée pour extraire puis conditionner l'iode
radioactif contenu dans différents types d'effluents
(liquides, gazeux, ...) qui sont produits au cours de ce
retraitement et, en particulier, l'iode 129.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

15 Le retraitement des combustibles nucléaires
usés implique une étape de dissolution de ces
combustibles produisant des effluents gazeux, qui ne
peuvent pas être directement rejetés dans l'atmosphère,
car ils contiennent des produits de fission volatils
20 et, plus particulièrement de l'iode moléculaire I₂.

L'iode est un produit de fission qui est
présent dans les combustibles nucléaires usés et dont
l'isotope 129 possède une demi-vie de 15,7 millions
d'années, qui présente une radiotoxicité pour l'homme,
25 qui est étroitement liée à son affinité pour la glande
thyroïdienne dans laquelle il se concentre.

C'est la raison pour laquelle il est indispensable de procéder au piégeage de cet iode volatil par voie liquide ou par voie solide.

Concernant la voie liquide, celle-ci
5 consiste plus précisément à faire subir un lavage sodique aux gaz de dissolution comprenant l'iode, moyennant quoi l'iode moléculaire est transformé en iodure de sodium, les effluents de lavage contenant l'iodure de sodium étant ensuite rejeté en mer.

10 Concernant la voie solide, celle-ci consiste à mettre en contact les gaz de dissolution comprenant l'iode avec un composé solide apte à adsorber l'iode (lequel peut être qualifié d'adsorbant), moyennant quoi les gaz se trouvent ainsi
15 débarrassés de l'iode nocif.

Actuellement, des adsorbants couramment utilisés sont des supports solides minéraux à base de silice ou d'alumine imprégnée de nitrate d'argent. Au contact de ces supports, l'iode est piégé sous forme de
20 particules d'iodure d'argent AgI ou d'iodate d'argent AgIO₃. Ces particules ne se trouvent pas liées en tant que telles aux supports. Pour permettre un stockage de ces derniers en surface, il est nécessaire, en vue d'un déclassement, de procéder à une décontamination
25 partielle de ceux-ci en voie aqueuse, consistant en des lavages successifs du support par des solutions sodiques réductrices, des solutions acides et par de l'eau. Les effluents liquides résultants, sont, au même titre que pour la voie liquide susmentionnée, rejetés
30 en mer, ce qui n'est pas sans conséquence néfaste pour l'environnement.

D'autres types d'adsorbants ont été proposés dans la littérature, sans qu'ils n'aient été mis en œuvre, à l'heure actuelle, à l'échelle industrielle.

5 C'est le cas des adsorbants décrits dans Choi et al. (*Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 256, N°1 (2003), 19-26)), qui consistent en des zéolites à échanges d'ions à base d'argent, l'argent remplissant le rôle de piègeur de
10 l'iode. Toutefois, la cinétique d'adsorption de l'iode sur ces zéolites est limitante, à cause d'une diffusion très lente de l'iode au sein de la structure poreuse de la zéolite.

Riley et al. (RSC Adv., 2011, 1, 1704-1715)
15 ont proposé comme adsorbants des aérogels à base d'éléments chalcogènes, qualifiés ainsi de chalcogels, et en particulier, des chalcogels du type Pt-Ge-S préparés par réaction en milieu aqueux d'un précurseur à base de germanium ($R_4Ge_4S_{10}$ avec R correspondant à un
20 groupe $(CH_3)_4N$) et d'un précurseur à base de platine (K_2PtCl_4). Pour appliquer ces matériaux à l'échelle industrielle, il faudrait pouvoir s'assurer de la tenue en lixiviation à long terme de ceux-ci, donnée qui reste inconnue à l'heure actuelle.

25 Ampelogova et al. (Atomic Energy, vol. 92, n°4, 2002) ont élaboré des matériaux du type busofite à base de fibres de carbone. Ces matériaux présentent, toutefois, l'inconvénient de ne pas pouvoir être immobilisés dans une matrice oxyde du type ciment ou
30 verre et également celui de ne pas pouvoir être éliminés par calcination du fait de la volatilité de

l'iode. La seule possibilité reste ainsi le stockage en surface, qui impose une désextraction de l'iode ainsi piégé par un procédé en voie aqueuse, tel que défini ci-dessus avec tous les inconvénients liés au rejet des effluents aqueux résultants dans la mer.

Enfin, Huang et al. (Chem. Commun., 2012, 48, 3227-3229) proposent des matériaux organiques formant une cage à base de ligand(s) comprenant des ponts disulfures aptes à absorber l'iode contenu dans des effluents gazeux. Toutefois, ces absorbants ne permettent pas une captation irréversible de l'iode, ce qui les rend peu compatibles avec une utilisation à l'échelle industrielle dans le domaine nucléaire.

Au regard de ce qui existe et des inconvénients susmentionnés, les auteurs de la présente invention ont pu découvrir que des matériaux solides poreux spécifiques sont aptes à adsorber l'iode moléculaire, en particulier celui issu du retraitement des combustibles usés, et, qui plus est, qui sont aptes à être confinés, soit par fermeture de la porosité de ces matériaux soit par encapsulation de ces derniers dans une matrice réfractaire, telle qu'une matrice en ciment ou une matrice en verre basse température.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ainsi, l'invention a trait à l'utilisation pour l'extraction d'iode moléculaire d'un matériau comprenant un premier matériau répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

-M et M' sont choisis indépendamment, l'un de l'autre, parmi Fe et Ni;

-x est un entier positif ; et

5 -L est un ligand organique choisi parmi les composés hétérocycliques, éventuellement aromatiques, comprenant au moins un atome d'azote.

Comme mentionné ci-dessus, L est un ligand organique choisi parmi les composés hétérocycliques, éventuellement aromatiques, comprenant au moins un atome d'azote, ce qui couvrent à la fois :

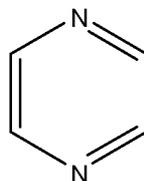
-les composés hétérocycliques aromatiques comprenant au moins un atome d'azote ;

15 -les composés hétérocycliques non aromatiques comprenant au moins un atome d'azote.

Plus spécifiquement, les composés hétérocycliques aromatiques susmentionnés peuvent comprendre, avantageusement, au moins deux atomes d'azote dans un cycle, de tels composés pouvant être choisis parmi les composés pyrazines, les composés pyridazines, les composés pyrimidines, les composés triazines et les composés tétrazines.

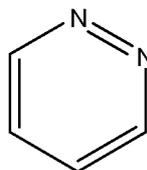
Par composé pyrazine, on entend un composé 1,4-diazine, c'est-à-dire un composé comprenant un groupe phényle dont les atomes de carbone en positions 1 et 4 sont remplacés par un atome d'azote, un ou plusieurs atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du cycle pouvant être substitué(s) par un autre groupe.

30 Le composé pyrazine non substitué répond à la formule suivante :



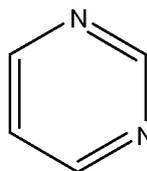
Par composé pyridazine, on entend un composé 1,2-diazine, c'est-à-dire un composé comprenant un groupe phényle dont les atomes de carbone en positions 1 et 2 sont remplacés par un atome d'azote, un ou plusieurs atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du cycle pouvant être substitué(s) par un autre groupe.

10 Le composé pyridazine non substitué répond à la formule suivante :



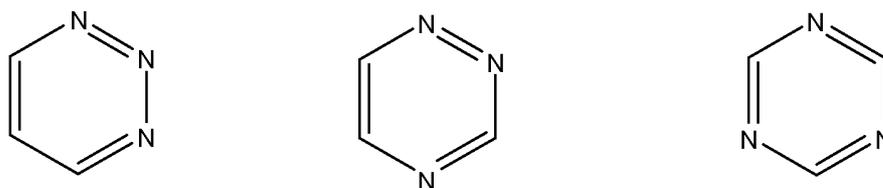
Par composé pyrimidine, on entend un composé 1,3-diazine, c'est-à-dire un composé comprenant un groupe phényle dont les atomes de carbone en positions 1 et 3 sont remplacés par un atome d'azote, un ou plusieurs atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du cycle pouvant être substitué(s) par un autre groupe.

20 Le composé pyrimidine non substitué répond à la formule suivante :



Par composé triazine, on entend un composé comprenant un groupe phényle dont trois des atomes de carbone du cycle sont remplacés par des atomes d'azote, un ou plusieurs atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du cycle pouvant être substitué(s)
5 par un autre groupe. Ce composé peut exister sous différentes formes isomères selon la position relative des atomes d'azote les uns par rapport aux autres, les formes isomères pouvant correspondre au 1,2,3-triazine,
10 au 1,2,4-triazine ou au 1,3,5-triazine.

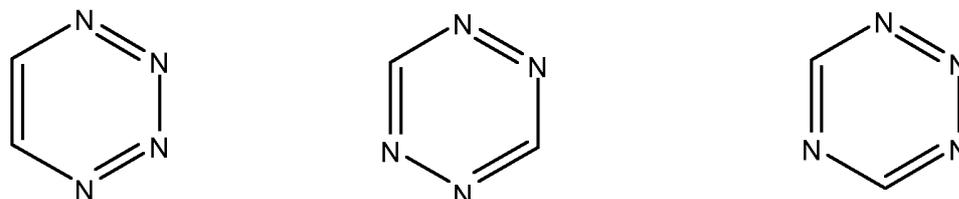
Les formes isomères du composé triazine non substitué répondent aux formules suivantes :



15

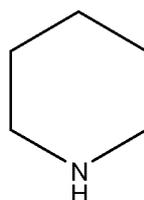
Par composé tétrazine, on entend un composé comprenant un groupe phényle dont quatre des atomes de carbone du cycle sont remplacés par des atomes d'azote, un ou plusieurs atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du cycle pouvant être substitué(s)
20 par un autre groupe. Ce composé peut exister sous différentes formes isomères selon la position relative des atomes d'azote les uns par rapport aux autres, les formes isomères pouvant correspondre au 1,2,3,4-tétrazine, la 1,2,4,5-tétrazine et la 1,2,3,5-tétrazine.
25

Les formes isomères du composé triazine non substitué répondent aux formules suivantes :



Plus spécifiquement, les composés hétérocycliques non aromatiques comprenant au moins un atome d'azote peuvent être un composé pipéridine, c'est-à-dire un composé hexahydroazine, un ou plusieurs atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone du cycle pouvant être substitué(s) par un autre groupe.

Le composé pipéridine non substitué répond à la formule suivante :



10

Des matériaux spécifiques répondant à cette définition sont des matériaux pour lesquels, dans le premier matériau de formule (I), M et M' sont choisis indépendamment, l'un de l'autre, parmi Fe et Ni et L est un composé pyrazine, des exemples spécifiques étant Fe(L) [Ni(CN)₄] et Ni(L) [Ni(CN)₄] avec L étant un ligand pyrazine.

Les premiers matériaux de formule (I) sont également qualifiés par l'expression de clathrates de Hoffmann.

Les matériaux de l'invention peuvent se présenter sous forme d'un matériau massif (c'est-à-dire, constitué uniquement du premier matériau de formule (I), sans adjonction à un autre matériau), par exemple, sous forme d'une poudre ou peuvent comprendre,

25

en outre, un deuxième matériau, ce dernier pouvant être un support dudit premier matériau, auquel cas on précise que les matériaux de l'invention comprennent, en outre un deuxième matériau, qui est un support dudit premier matériau. Ce deuxième matériau peut être lié audit premier matériau.

La liaison au support peut consister en au moins une liaison de coordination entre au moins un groupe du support et l'élément M et/ou l'élément M' du premier matériau de formule (I).

Ledit au moins un groupe du support peut être un groupe comprenant au moins un atome porteur d'un doublet libre ou d'une charge négative.

Plus spécifiquement, ledit au moins un groupe du support est un groupe porteur d'un atome d'azote pourvu d'un doublet libre.

Ce support peut être en un matériau solide inorganique poreux, tel qu'un matériau oxyde. Plus spécifiquement, le support peut être en oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde de zirconium ou oxyde d'aluminium, ledit matériau de formule (I) étant lié audit support, notamment au sein de la porosité dudit support.

Plus spécifiquement, il peut s'agir d'un support solide mésoporeux (par exemple, des supports poreux dont la taille de pores varie de 2 à 50 nm) sous forme particulière, la taille des particules pouvant être supérieure à 10 μm , moyennant quoi les premiers matériaux de formule (I) liés à de tels supports peuvent être utilisés dans le cadre d'un procédé d'extraction de l'iode en colonne.

Avantageusement, le support doit être en un matériau compatible avec les matériaux de confinement classiquement utilisés dans le cadre du retraitement de combustible nucléaire, tels que les ciments, les
5 verres.

Des exemples précis répondant à cette spécificité peuvent être :

-un matériau comprenant un premier matériau de formule $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4]$, L étant un ligand pyrazine,
10 ce dernier se présentant sous forme de particules et comprenant un deuxième matériau, qui est un support constitué par des billes en silice poreuse, auxquelles sont liées lesdites particules ;

-un matériau comprenant un premier matériau de formule $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4]$, L étant un ligand pyrazine,
15 ce dernier se présentant sous forme de particules et comprenant un deuxième matériau, qui est un support constitué par des billes en verre, auxquelles sont liées lesdites particules ; ou

-un matériau comprenant un premier matériau de formule $\text{Ni(L)[Ni(CN)}_4]$, L étant un ligand pyrazine,
20 ce dernier se présentant sous forme de particules et comprenant un deuxième matériau, qui est un support constitué par des billes en verre, auxquelles sont
25 liées lesdites particules.

Les matériaux décrits dans le cadre de cette invention sont synthétisés par des voies différentes, selon qu'ils comprennent ou non un deuxième matériau, qui est un support dudit premier
30 matériau.

Lorsque les matériaux de l'invention comprennent, en outre, un deuxième matériau, qui est un support, le procédé de l'invention comprend, en premier lieu, une étape de mise en contact avec un support
5 comprenant des groupes aptes à réagir ultérieurement avec l'élément M et/ou l'élément M' pour former une liaison de coordination.

Pour ce faire, il peut être nécessaire de procéder à une étape préalable de fonctionnalisation
10 d'un support, de sorte à introduire sur ce dernier lesdits groupes.

A titre d'exemple, lorsque le support est constitué de billes de silice, l'étape préalable de fonctionnalisation peut consister à mettre en contact
15 lesdites billes avec un agent de fonctionnalisation du type silane, par exemple, un agent de fonctionnalisation du type alcoxysilane porteur d'au moins un groupe (par exemple, un groupe amino ou un groupe porteur d'un atome d'oxygène) apte à former une
20 liaison de coordination avec l'élément M et/ou M', cette mise en contact étant pratiquée dans des conditions opératoires pour permettre la liaison, de préférence, par covalence, dudit agent sur le support.

Un autre type d'agent de fonctionnalisation
25 peut être un agent du type phosphonate.

Dans le cas d'un agent du type alcoxysilane, le greffage avec le support se fait par réaction entre les groupes alcoxy et des groupes présents à la surface du support.

30 A titre d'exemple, l'agent de fonctionnalisation du type alcoxysilane peut être un

composé alcoxysilane comprenant au moins un groupe amino, tel que le N-2-aminoéthyl-3-aminopropyltriméthoxysilane.

Le support est, en deuxième lieu, soumis à
5 un cycle d'étapes successives comprenant :

-une étape d'imprégnation avec un sel de M ;

-une étape d'imprégnation avec un ligand L ; et

10 -une étape d'imprégnation avec un sel de M' du type cyanure de M',

ces étapes étant réalisées dans des conditions appropriées pour former ledit matériau de l'invention et ce cycle pouvant être répétée une ou
15 plusieurs fois selon les cas de figure.

A l'issue de ce ou ces cycles, le support se trouve ainsi pourvu de particules (par exemple, des nanoparticules) du premier matériau de formule (I) tel que défini ci-dessus.

20 Les matériaux de l'invention sont aptes à être utilisés dans le cadre de l'extraction de l'iode moléculaire présent, par exemple, en milieu liquide et/ou gazeux, ce qui signifie, en d'autres termes, que les matériaux susmentionnés sont destinés à être mis en
25 œuvre dans le cadre d'un procédé d'extraction de l'iode moléculaire d'un milieu le comprenant, par exemple un milieu liquide et/ou gazeux, ce procédé comprenant une étape de mise en contact dudit milieu avec lesdits matériaux, moyennant quoi l'iode moléculaire se
30 retrouve piégé par lesdits matériaux suivie,

éventuellement, d'une étape d'isolement dudit matériau ayant piégé l'iode moléculaire.

Les matériaux décrits dans le cadre de l'utilisation sont particulièrement adaptés pour le piégeage de l'iode moléculaire issu du retraitement des combustibles usés, car, une fois le piégeage effectué, ils sont à même, du fait de leurs caractéristiques intrinsèques, à être incorporés dans un matériau de confinement du type de ceux utilisés classiquement dans le retraitement des combustibles nucléaires, tel que le verre, le ciment ou tout autre type de matériau de confinement, cette incorporation pouvant se faire dans le cadre d'un procédé de confinement comprenant l'incorporation d'un complexe formé dudit matériau tel que défini ci-dessus et d'iode moléculaire dans un matériau de confinement, par exemple, du type verre, ciment pour former un matériau de stockage.

Ainsi, l'invention peut avoir trait également à :

- 20 -un procédé de confinement tel que défini ci-dessus ;
- un complexe comprenant ledit matériau de l'invention tel que défini ci-dessus et de l'iode moléculaire ;
- 25 -un matériau de stockage comprenant ledit complexe et ledit matériau de confinement, dans lequel est piégé ledit complexe.

Une fois incorporés dans un matériau de confinement, les matériaux de l'invention ayant piégé de l'iode moléculaire peuvent être stockés par entreposage sans nuisance pour l'environnement.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit qui se rapporte à un exemple de préparation d'un module conforme à l'invention.

5 Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

10

EXEMPLE 1

Le présent exemple illustre, dans un premier temps, la préparation d'un matériau conforme à l'invention comprenant :

15 -un premier matériau du type clathrate de Hoffmann de formule $(\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4])$ (avec pz étant un ligand pyrazine), ce dernier se présentant sous forme de nanoparticules ; et

20 - un deuxième matériau qui est un support solide, lequel support est une silice poreuse présentant une surface spécifique de $717 \text{ m}^2/\text{g}$, auquel sont liées lesdites particules.

La préparation de ce matériau est réalisée de la manière suivante.

25 Dans un premier temps, il est procédé à la préparation de la silice.

Pour ce faire, 8,75 g de HCl (37% v/v) et 4 g de Pluronic P123 sont ajoutés dans 120 mL d'eau distillée et la solution est agitée jusqu'à complète
30 dissolution. Ensuite, la solution est chauffée à 35°C et 6,8 g de triméthylbenzène sont ajoutés. Après 3

heures, 8,5 g de tétraéthoxysilane sont ajoutés. Après 1 heure, la solution est insérée dans un autoclave de 600 mL et traitée à 100°C pendant 24 heures. A l'issue de ces 24 heures, le produit résultant est filtré puis
5 est traité à 550°C pendant 6 heures. Le produit résultant est une silice mésoporeuse.

Dans un deuxième temps, il est procédé à la préparation d'une silice fonctionnalisée à partir de la silice, dont la préparation est explicitée ci-dessus.

10 Pour ce faire, 2 g de silice mésoporeuse sont agités pendant 3 jours dans une solution comprenant du toluène portée à reflux, préalablement distillée sous atmosphère inerte, en présence d'un composé diamine de formule $C_8H_{22}N_2SiO_3$: la N-2-aminométhyl-3-aminopropyltriméthylloxysilane, moyennant
15 quoi l'on obtient une silice fonctionnalisée.

Dans un troisième temps, il est procédé à la synthèse du clathrate de formule $(Fe(pz)[Ni(CN)_4])$ sur la silice fonctionnalisée.

20 Pour ce faire, dans un tube de Schlenk, 1 g de silice fonctionnalisée est placé sous agitation avec une solution de 0,6 g de $Fe(BF_4) \cdot 6H_2O$ dans du méthanol sous atmosphère inerte pendant 2 jours. Ensuite, la solution est prélevée et une solution de 0,2 g de
25 pyrazine dans du méthanol est ajoutée au solide sous agitation pendant 2 jours. A l'issue de ces 2 jours, la solution est, à nouveau, prélevée et une solution de 1 g de $TBA_2Ni(CN)_4$ (TBA signifiant tétrabutylammonium) dans du méthanol est ajoutée au solide sous agitation
30 pendant 2 jours. La succession d'étapes mentionnée ci-dessus est répétée une deuxième fois pour assurer la

croissance des nanoparticules dans les pores de la silice. Le matériau résultant présente une couleur orange similaire à celle de la poudre de $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ massive.

5 Le matériau obtenu est utilisé pour procéder à l'extraction de l'iode moléculaire.

Pour ce faire, on prépare une solution de 100 mL de cyclohexane contenant de l'iode moléculaire à hauteur de 1,2 mmol/L. A cette solution, on ajoute 0,5
10 g du matériau susmentionné et on agite l'ensemble pendant 24 heures.

A l'issue de ces 24 heures, l'analyse de la solution indique une concentration en iode moléculaire de 10^{-3} mmol/L.

15 Le matériau ainsi préparé est donc apte à capter l'iode moléculaire avec une capacité de piégeage de 0,2 mmol/g.

En parallèle, des essais ont été effectués avec de l'iode moléculaire gazeux sous trois conditions
20 différentes (à 40°C, à 80°C et à 80°C en présence d'eau). Les essais sont effectués en plaçant le matériau et l'iode dans des piluliers séparés, lesquels sont insérés dans un conteneur fermé hermétiquement et conservé à température constante pendant 3 jours. Le
25 rapport massif iode/matériau est de 0,5. La pression de vapeur d'iode est de 1 mm Hg à 40°C et de 15 mm Hg à 80°C. L'iode sublimé est capturé par le matériau et aucune trace n'est observée hors des piluliers. Dans
30 tous les cas testés, on observe une coloration du matériau après ces tests d'extraction, laquelle a été également observée après analyse.

EXEMPLE 2

Le présent exemple illustre la préparation d'un matériau conforme à l'invention comprenant :

5 -un premier matériau du type clathrate de Hoffmann de formule $(\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4])$ (avec pz étant un ligand pyrazine) se présentant sous forme de nanoparticules ; et

 -un deuxième matériau, qui est un support
10 solide, qui consiste en des billes de verre d'un diamètre allant de 310 à 500 μm , auxquelles sont liées lesdites nanoparticules.

Dans un premier temps, il est procédé à une activation de ces billes (avant liaison) en les plaçant
15 sous vide à 150°C pendant une nuit.

Dans un deuxième temps, il est procédé à la fonctionnalisation de ces billes.

Pour ce faire, 2 g de billes de verre sont agités pendant 3 jours dans une solution comprenant du
20 toluène portée à reflux, préalablement distillée sous atmosphère inerte, en présence d'un composé diamine de formule $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{SiO}_3$: la N-2-aminométhyl-3-aminopropyltriméthoxyloxysilane, moyennant quoi l'on obtient des billes fonctionnalisées.

25 Dans un troisième temps, il est procédé à la synthèse du clathrate de formule $(\text{Fe}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4])$ sur ces billes fonctionnalisées.

Pour ce faire, dans un tube de Schlenk, 2 g de billes de verre sont placés sous agitation avec une
30 solution de 1,2 g de $\text{Fe}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans du méthanol sous argon pendant 2 jours. Ensuite, la solution est

prélevée et une solution de 0,4 g de pyrazine dans du méthanol est ajoutée au solide sous agitation pendant 2 jours. A l'issue de ces 2 jours, la solution est, à nouveau, prélevée et une solution de 2 g de $\text{TBA}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ dans du méthanol est ajoutée au solide sous agitation pendant 2 jours. La succession d'étapes mentionnée ci-dessus est répétée une deuxième fois pour assurer la croissance des nanoparticules à la surface des billes. Le matériau résultant présente une couleur orange
10 similaire à celle de la poudre de $\text{Fe}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ massive.

Le matériau obtenu est utilisé pour procéder à l'extraction de l'iode moléculaire.

Pour ce faire, on prépare une solution de
15 50 mL de cyclohexane contenant de l'iode moléculaire à hauteur de 3,41 mmol/L. A cette solution, on ajoute 0,5 g du matériau susmentionné et on agite l'ensemble pendant 24 heures.

A l'issue de ces 24 heures, l'analyse de la
20 solution indique une concentration en iode moléculaire de 10^{-3} mmol/L.

Le matériau ainsi préparé est donc apte à capter l'iode moléculaire avec une capacité de piégeage de 0,68 mmol/g.

25 Des essais d'extraction d'iode en milieu gazeux ont été réalisés dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. On observe également une coloration du matériau après les essais d'extraction, qui atteste de la présence d'iode.

30 Le matériau obtenu est lavé pour éliminer l'iode cristallisé sur la surface et l'iode physisorbé.

D'après l'analyse MED/EDX, 1 g de matériau capture $7,8 \cdot 10^{-4}$ moles de I_2 à 40°C et $8,6 \cdot 10^{-4}$ moles de I_2 à 80°C et $5,2 \cdot 10^{-4}$ moles de I_2 à 80°C en présence de vapeur d'eau.

5

EXEMPLE 3

Le présent exemple illustre la préparation d'un matériau conforme à l'invention comprenant :

-un premier matériau du type clathrate de Hoffmann de formule $(\text{Ni}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4])$ (avec pz étant un ligand pyrazine), se présentant sous forme de nanoparticules ; et

-un deuxième matériau, qui est un support solide, qui consiste en des billes de verre d'un diamètre allant de 310 à 500 μm , auxquelles sont liées lesdites nanoparticules.

Dans un premier temps, il est procédé à une activation de ces billes (avant liaison) de la même manière que l'exemple 2.

Dans un deuxième temps, il est procédé à la fonctionnalisation de ces billes de la même manière que dans l'exemple 2.

Dans un troisième temps, il est procédé à la synthèse du clathrate de formule $(\text{Ni}(\text{pz})[\text{Ni}(\text{CN})_4])$ sur ces billes fonctionnalisées.

Pour ce faire, dans un tube de Schlenk, 2 g de billes de verre sont placés sous agitation avec une solution de 1,2 g de $\text{Ni}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans du méthanol sous air pendant 2 jours. Ensuite, la solution est prélevée et une solution de 0,4 g de pyrazine dans du méthanol est ajoutée au solide sous agitation pendant 2 jours. A

l'issue de ces 2 jours, la solution est, à nouveau, prélevée et une solution de 2 g de $\text{TBA}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ (TBA signifiant tétrabutylammonium) dans du méthanol est ajoutée au solide sous agitation pendant 2 jours. La
5 succession d'étapes mentionnée ci-dessus est répétée une deuxième fois pour assurer la croissance des nanoparticules à la surface des billes. Le matériau résultant présente une couleur rosée similaire à celle de la poudre de matériau $\text{Ni}(\text{pz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ massif.

10 Le matériau obtenu est utilisé pour procéder à l'extraction de l'iode moléculaire.

Pour ce faire, on prépare une solution de 50 mL de cyclohexane contenant de l'iode moléculaire à hauteur de 3,86 mmol/L. A cette solution, on ajoute 0,5
15 g du matériau susmentionné et on agite l'ensemble pendant 1 semaine.

A l'issue de ce contact, l'analyse de la solution indique une concentration en iode moléculaire de 0,09 mmol/L.

20 Le matériau ainsi préparé est donc apte à capter l'iode moléculaire avec une capacité de piégeage de 0,2 mmol/g.

REVENDICATIONS

1. Utilisation pour l'extraction d'iode
moléculaire d'un matériau comprenant un premier
5 matériau répondant à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

10 -M et M' sont choisis indépendamment, l'un
de l'autre parmi Fe et Ni;

-x est un entier positif ; et

-L est un ligand organique choisi parmi les
composés hétérocycliques, éventuellement aromatiques,
15 comprenant au moins un atome d'azote.

2. Utilisation selon la revendication 1,
dans laquelle L est un composé hétérocyclique
aromatique comprenant au moins deux atomes d'azote dans
20 un cycle.

3. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle L est choisi
parmi les composés pyrazines, les composés pyridazines,
25 les composés pyrimidines, les composés triazines et les
composés tétrazines.

4. Utilisation selon l'une quelconque des
revendications précédentes, dans laquelle L est un
30 composé pyrazine.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le premier matériau de formule (I) répond à la formule suivante :



5 L étant un ligand pyrazine.

6. Utilisation selon la revendication l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle le premier matériau de formule (I) répond à la formule
10 suivante :



L étant un ligand pyrazine.

7. Utilisation selon l'une quelconque des
15 revendications précédentes, dans laquelle le matériau comprend, en outre, un deuxième matériau, qui est un support dudit premier matériau.

8. Utilisation selon la revendication 7,
20 dans laquelle le premier matériau de formule (I) est lié au support *via* au moins une liaison de coordination entre au moins un groupe du support et l'élément M et/ou l'élément M' du premier matériau de formule (I).

9. Utilisation selon la revendication 8,
25 dans laquelle ledit au moins un groupe du support est un groupe comprenant au moins un atome porteur d'un doublet libre ou d'une charge négative.

10. Utilisation selon la revendication 9,
30 dans laquelle ledit au moins un groupe du support est

un groupe porteur d'un atome d'azote pourvu d'un doublet libre.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans laquelle ledit support est un matériau solide inorganique poreux.

12. Utilisation selon la revendication 11, dans laquelle le support est en un matériau oxyde.

10

13. Utilisation selon la revendication 12, dans laquelle le support est en oxyde de silicium, oxyde de titane, oxyde de zirconium ou oxyde d'aluminium.

15

14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le matériau est :

-un matériau comprenant un premier matériau de formule $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4]$, L étant un ligand pyrazine, ce dernier se présentant sous forme de particules et comprenant un deuxième matériau, qui est un support constitué par des billes en silice poreuse, auxquelles sont liées lesdites particules ;

25

-un matériau comprenant un premier matériau de formule $\text{Fe(L)[Ni(CN)}_4]$, L étant un ligand pyrazine, ce dernier se présentant sous forme de particules et comprenant un deuxième matériau, qui est un support constitué par des billes en verre, auxquelles sont liées lesdites particules ; ou

30

-un matériau comprenant un premier matériau de formule $Ni(L)[Ni(CN)_4]$, L étant un ligand pyrazine, ce dernier se présentant sous forme de particules et comprenant un deuxième matériau, qui est
5 un support constitué par des billes en verre, auxquelles sont liées lesdites particules.

15. Complexe comprenant un matériau tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 14
10 et de l'iode moléculaire.

16. Matériau de stockage comprenant au moins un complexe tel que défini à la revendication 15 et comprenant un matériau de confinement, dans lequel
15 est piégé ledit complexe.

17. Procédé de confinement d'iode moléculaire comprenant une étape d'incorporation d'un complexe tel que défini à la revendication 15 dans un
20 matériau de confinement pour former un matériau de stockage tel que défini à la revendication 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/068196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J20/32 B01J20/22 B01D53/02 G21F9/02 G21F9/04 C01C3/11 C01C3/12 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC
--

B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J B01D G21F C01C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GLORIA AGUSTÍ ET AL: "Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 48, no. 47, 23 October 2009 (2009-10-23), pages 8944-8947, XP055056970, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200904379	1-6, 15-17
A	page 8944, right-hand column; compounds 1, 2I page 8946, right-hand column, paragraph 3 section : "Synthesis"; page S2 section : "Additional information concerning X-ray studies"; page S2	7-14
	----- -/--	

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input type="checkbox"/> See patent family annex.
--	---

* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 20 September 2013	Date of mailing of the international search report 01/10/2013
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Klemps, Christian
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2013/068196

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SAIOA COBO ET AL: "Multilayer Sequential Assembly of Thin Films That Display Room-Temperature Spin Crossover with Hysteresis", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 45, no. 35, 26 July 2006 (2006-07-26) , pages 5786-5789, XP055056971, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200601885 schéma 1; page 5787; figure 1 page S1 - page S2; figures S1, S2 -----</p>	1-17
A	<p>CARLOS BARTUAL-MURGUI ET AL: "High quality nano-patterned thin films of the coordination compound {Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]} deposited layer-by-layer", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 35, no. 10, 26 May 2011 (2011-05-26), page 2089, XP055056973, ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/c1nj20212j section : "Experimental"; schéma 1; page 2090, left-hand column page 2091; figure 1 -----</p>	1-17
Y	<p>ANNA SOPKOVÁ ET AL: "The preparation of tetracyanonickelates showing electrical conductivity", JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHEMISTRY, vol. 7, no. 4, 1 August 1989 (1989-08-01), pages 401-412, XP055056865, ISSN: 0923-0750, DOI: 10.1007/BF01079775 abstract section : "2.1. PREPARATION"; page 402 - page 403; compound 4I -----</p>	1-6, 15-17
A	<p>A. T. OZA: "Oxidation of tetracyanonickellate(II) in the presence of organic cation", CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY, vol. 24, no. 7, July 1989 (1989-07), pages 711-716, XP055056867, ISSN: 0232-1300, DOI: 10.1002/crat.2170240715 the whole document -----</p>	1-17

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2013/068196

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01J20/32 B01J20/22 B01D53/02 G21F9/02 G21F9/04 C01C3/11 C01C3/12 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B01J B01D G21F C01C Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	GLORIA AGUSTÍ ET AL: "Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 48, no. 47, 23 octobre 2009 (2009-10-23), pages 8944-8947, XP055056970, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200904379	1-6, 15-17
A	page 8944, colonne de droite; composés 1, 2I page 8946, colonne de droite, alinéa 3 section : "Synthesis"; page S2 section : "Additional information concerning X-ray studies"; page S2 ----- -/--	7-14
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 20 septembre 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 01/10/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Klemps, Christian

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>SAIOA COBO ET AL: "Multilayer Sequential Assembly of Thin Films That Display Room-Temperature Spin Crossover with Hysteresis", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 45, no. 35, 26 juillet 2006 (2006-07-26), pages 5786-5789, XP055056971, ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.200601885 schéma 1; page 5787; figure 1 page S1 - page S2; figures S1, S2 -----</p>	1-17
A	<p>CARLOS BARTUAL-MURGUI ET AL: "High quality nano-patterned thin films of the coordination compound {Fe(pyrazine)[Pt(CN)4]} deposited layer-by-layer", NEW JOURNAL OF CHEMISTRY, vol. 35, no. 10, 26 mai 2011 (2011-05-26), page 2089, XP055056973, ISSN: 1144-0546, DOI: 10.1039/c1nj20212j section : "Experimental"; schéma 1; page 2090, colonne de gauche page 2091; figure 1 -----</p>	1-17
Y	<p>ANNA SOPKOVÁ ET AL: "The preparation of tetracyanonickelates showing electrical conductivity", JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHEMISTRY, vol. 7, no. 4, 1 août 1989 (1989-08-01), pages 401-412, XP055056865, ISSN: 0923-0750, DOI: 10.1007/BF01079775 abrégé section : "2.1. PREPARATION"; page 402 - page 403; composé 4I -----</p>	1-6, 15-17
A	<p>A. T. OZA: "Oxidation of tetracyanonickellate (II) in the presence of organic cation", CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY, vol. 24, no. 7, juillet 1989 (1989-07), pages 711-716, XP055056867, ISSN: 0232-1300, DOI: 10.1002/crat.2170240715 le document en entier -----</p>	1-17