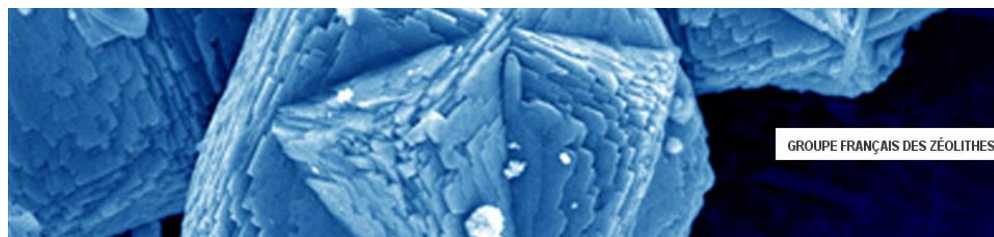


GFZ 2023



PROGRAMME



38^{ème} réunion annuelle du GFZ

du 27 mars au 30 mars 2023 au VVF La plaine d'Alsace d'Obernai



Institut de Science
des Matériaux de Mulhouse



Lundi 27 mars

14h30	Navette depuis Strasbourg
16h00	Accueil des participants à la réunion annuelle GFZ et installation poster
16h30	Cérémonie d'ouverture
16h45	Plénière J.M. Lehn
17h30	Session exposants
18h00	Quartier libre
19h30	Apéritif de bienvenue
20h00	Dîner

Mardi 28 mars

09h00	Plénière S. Mintova
09h45	O1.1. E. Clatworthy
	O1.2. J.-P. Gilson
	O1.3. A. Legrand
10h30	Pause
11h00	O1.4. J. Dhainaut
	O1.5. N. Mahmoud
	O1.6. M. Teixeira
	O1.7. S. Compère
12h15	Déjeuner
13h45	Keynote J.-L. Paillaud
14h15	Session flashes
14h45	Session poster
16h00	Pause
16h30	Quartier libre
19h00	Dîner
21h00	Escape Game

Mercredi 29 mars

09h00	Plénière C. Chizallet
09h45	O3.1. E. Dib
	O3.2. I.-E. Golub
	O3.3. M. Fahda
10h30	Pause
11h00	O3.4. L. Benariac Doumal
	O3.5. M. Benamar
	O3.6. S. Ehrling
12h15	Déjeuner
13h45	Plénière P. Llewellyn
14h30	O2.1. A. Omran
	O2.2. N. Pichot
	O2.3 H. Cruchade
15h15	Pause
15h45	Session poster
17h00	Quartier libre
18h00	Dégustation bières sponsorisée 2S Instrument
19h30	
20h00	Banquet
22h00	soirée dansante

Jeudi 30 mars

09h00	O2.4. A. Bayout
	O2.5. F. Liu
	O2.6. M. Ollivier
09h45	Pause
10h15	AG et remise des prix
11h45	Clôture de la réunion
12h30	Navette pour Strasbourg

38^{ème} réunion du GFZ 2023

Programme Scientifique de la réunion annuelle	
<i>Lundi 27 mars 2023 après midi</i>	
16h00	Accueil des participants et installation des posters
16h30	Ouverture du congrès
Chairmen: Benoît Louis et Jean Daou	
16h45	Conférence plénière: "From Supramolecular Chemistry towards Adaptive Chemistry - A Journey" Jean-Marie Lehn (UniStra)
17h30	Présentations Exposants
EXP-1	<i>Présentation de la société Mercer Instruments (Microtrac BEL & Hiden Isochema)"</i> <i>M. Mercer</i>
EXP-2	<i>Présentation de la société Courtage Analyses Services / 2S-Instruments</i> <i>S. Sigrist</i>
EXP-3	<i>Présentation de la société Ribori instrumentation</i> <i>Y. Ricci</i>
EXP-4	<i>Présentation de la société Anton Paar</i> <i>R. Behling</i>
EXP-5	<i>Présentation de la société Micromeritics</i> <i>A. Moury</i>
18h00	Quartier libre
19h30	<i>Apéritif de bienvenue et dîner</i>

Mardi 28 mars 2023

Chair(wo)men: Louwanda Lakiss et Jean-Louis Paillaud

09h00	Conférence plénière: "Challenges in the Discovery and Sustainability of Nanozeolites" Svetlana Mintova (LCS)
09h45	Oral 1 Thème 1: E. Clatworthy , R. Guillet-Nicolas, P. Boullay, N. Barrier, J.-P. Gilson, N. Nesterenko, S. Mintova: "Synthesis of Ultra-Thin BPH Nanosheets with High H ₂ O Adsorption"
10h00	Oral 2 Thème 1: J.-P. Gilson , L. Lakiss, S. Mintova, V. Valtchev, C. Kouvatas, S. Abdo, R. Bedard, J. Bricker: "Extrusion de Zeolithes Y – Rôle de la Surface Externe"
10h15	Oral 3 Thème 1: A. Legrand , S. Furukawa: "Stimuli-responsive gelation of linked metal-organic cages using pH and light"
10h30	<i>Pause</i>
Chairmen: Alexander Sachse et Nicolas Brun	
11h00	Oral 4 Thème 1: N. Hammi, N. Couzon, T. Loiseau, C. Volkringer, A.S. Royer, J. Dhainaut : "Hierachically porous MOF-biopolymer beads for CO ₂ storage"
11h15	Oral 5 Thème 1: N. Mahmoud , B. Lebeau, M. Cormier, J. Toufaily, J.-T. Daou, J.-P. Goddard: "Élaboration de catalyseurs hybrides poreux pour la catalyse photo-redox hétérogène"
11h30	Oral 6 Thème 1: M. Teixeira , R.-A. Maia, B. Louis, S.-A. Baudron: "Impact of Deep Eutectic Solvents on MOF synthesis and properties"
11h45	Oral 7 Thème 1: S. Compère , T. Aumond, I. Batonneau-Gener, A. Sachse: "Impact du mécanisme de transformation de l'éthylène dans la synthèse de Zeolite Templated Carbons"
12h15	<i>Déjeuner</i>

Chairman: Jean Daou

13h45	Keynote: "Use of symmetric and asymmetric diquaternary ammonium salts in zeolite synthesis" Jean-Louis Paillaud (IS2M)
14h15	Présentations flash Thème 1 (Synthèse et mise en forme), Thème 2 (Applications pour l'environnement, l'énergie et la santé) et Thème 3 (Caractérisation et modélisation)
P1-1	Des catalyseurs verts pour la réaction de DéshydroAromatisation du Méthane (MDA) C. Longue, L. Pinard, B. Louis
P1-2	Changes in CO₂ adsorption kinetics on nano-sized zeolites synthesized using alkaline earth metal cations A. Magisson, E.-B. Clatworthy, S. Ghojavand, P. Bazin, S. Mintova

P1-3	Elaboration de films composites zéolithe/polymère(s) pour l'adsorption de COVs émis par les emballages M. Froehly, G. Chaplais, H. Nouali, P. Forler, J.-T. Daou
P1-4	Impact of compression over textural and structural properties of CPO-27(Ni) G. Trierweiler Gonçalves, L. Michelin, L. Josien, J-L. Paillaud, G. Chaplais
P2-1	Performance d'un système de stockage des NO_x et du CO par adsorption avec des faujasites X et Y: sodium versus argent I. Karamanis, M. Marchal, E. Hessou, A. Daouli, M. Badawi, H. Monnier
P2-2	Transport de vapeur de dichlorobenzène dans des billes de Faujasite V. Wernert, A. Janulyte, L. Tortet, A. Simon-Masseron, Y. Zerega
P2-3	Development of multifunctional hydrogels based on zeolite/biopolymer composites for the treatment of chronic wounds B. Zarbaliyev, F. Gens, B. Louis, G. Lutzweiler
P2-4	Application of MOFs for the chemical warfare agents (CWAs) simulants adsorption L. Boudjema, E. Bloch, S. Bourrelly, G. Maurin
P3-1	Ab initio screening of divalent cations embedded in chabazite for separation operations involving CH₄, CO₂, H₂ and N₂ J. Rey, A. Daouli, E.H. Lahrar, V. Valtchev, M. Badawi, R. Guillet-Nicolas
P3-2	Détermination facile et rapide de la topologie des matériaux poreux cristallins avec CrystalNets.jl L. Zoubritzky, F.-X. Coudert
P3-3	Localisation par 3D ED des cations Na⁺ dans la zéolithe ECR-1 T. Örs, I. Déroche, C. Chatelard, M. Dodin, R. Martinez-Franco, A. Tuel, J.-L. Paillaud
14h45	Session poster / <i>Pause</i>
16h30	Quartier libre
19h00	<i>Dîner</i>
21h00	Escape Game

Mercredi 29 mars 2023

Chairmen: Christophe Bouchy et Benoît Louis

09h00	Conférence plénière: "Accounting for mechanistic and structural sources of complexity in the atomic scale simulation of Brønsted acidic zeolite catalysts" Céline Chizallet (IFP Energies nouvelles)
09h45	Oral 1 Thème 3: E. Dib , S. Mintova, M.H. Levitt, G.N. Vayssilov, H.A. Aleksandrov, M. Carravetta: "Symmetry-based recoupling in ²⁹ Si NMR to disentangle hydroxyl groups in zeolites"
10h00	Oral 2 Thème 3: I.E. Golub , J. Al-Atrach, V. Valtchev, R. Guillet-Nicolas: "Impact of pore structure of CHA and GIS on gas separation"
10h15	Oral 3 Thème 3: M. Fahda , J. Fayek, L. Lakiss, C. Alayrac, B. Witulski, V. Valtchev: "Spectroscopic examination of the stability and accessibility of acid sites in an extra-large pore zeolite ZEO-1"
10h30	<i>Pause</i>

Chair(wo)men: Céline Chizallet et Ludovic Pinard

11h00	Oral 4 Thème 3: L. Bénariac-Doumal , C. Dejoie, J.-L. Paillaud, T. Ors, L. McCusker, C. Baerlocher, D. Xie, A. Fitch: "Etude de l'adsorption de CO ₂ sur une série de zéolithes en combinant diffraction des rayons X sur poudre in situ et simulation"
11h15	Oral 5 Thème 3: M. Benamar , A. Sachse, C. Miqueu, I. Batonneau-Gener: "L'évolution de la microporosité des zéolithes à poches latérales lors des traitements de hiérarchisation"
11h30	Oral 6 Thème 3: S. Ehrling : "Characterization of porous materials with CO ₂ around 195 K"
12h15	<i>Déjeuner</i>

Chairm(wo)men: Emily Bloch et Stijn Van Daele

13h45	Conférence plénière: "What are the roles for porous materials in a net zero world?" Philip Llewellyn (TotalEnergies)
14h30	Oral 1 Thème 2: A. Omran , N. Nesterenko, V. Valtchev: "Zeolites Promoters for Sustainable Methane Storage"
14h45	Oral 2 Thème 2: N. Pichot , Y. Pouilloux, A. Dufour, L. Pinard: "Activité et stabilité de catalyseurs de différentes structures et acidités pour la transformation de l'anisole sur zéolithes"
15h00	Oral 3 Thème 2: M. Cheng, H. Cruchade , E. Dib, L. Pinard, Y. Wang, Z. Qin, X. Liu, S. Mintova: "Mo-ZSM-5 "donut-like" catalysts for the methane dehydroaromatization reaction"
15h15	Session poster / <i>Pause</i>
17h00	Quartier libre
18h00	<i>Dégustation de bières sponsorisée par 2S Instrument</i>
20h00	<i>Banquet</i>
22h00	<i>Soirée dansante</i>

Jeudi 30 mars 2023

Chair(wo)men: Louwanda Lakiss et Nicolas Brun

09h00	Oral 4 Thème 2: A. Bayout , C. Cammarano, I. Medeiros Costa, G. Veryasov, V. Hulea: "Production de para-xylène par alkylation Friedel-Crafts du toluène par le méthyle mercaptan avec des catalyseurs zéolithiques"
09h15	Oral 5 Thème 2: B. Gikonyo, C. Journet, E. Montero Lanzuela, H. Garcia Baldovi, S. Navalon Oltra, T. Devic, N. Guillou, D. Tiana, F. Liu : "A Mixed Metal Porphyrinic Metal Organic Framework for solar driven overall water splitting"
09h30	Oral 6 Thème 2: M. Ollivier , J.-P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhy: "Evaluation des performances des zéolithes pour le piégeage de composés organiques volatils (COVs) émis lors des feux de forêt"
09h45	<i>Pause</i>
10h15	Assemblée Générale / Remise des prix jeune chercheur, thèse, oraux et posters / Renouvellement partiel du bureau du GFZ
11h45	Clôture de la réunion
12h30	Navette pour Strasbourg

PLENIERES



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Challenges in the Discovery and Sustainability of Nanozeolites

Svetlana Mintova

Laboratory of Catalysis and Spectrochemistry, CNRS, ENSICAEN, Normandy University, Caen, France

This presentation will review the challenges and progress made in the field of nanosized zeolites including the synthesis, advanced characterization and related applications. A great effort has been dedicated in recent years to improve the fundamental understanding of the synthesis process, with the overall aim of increasing control over the zeolite properties. The latest studies on zeolites crystallizing in colloidal suspensions by addition of various inorganic structural directing agents and diverse framework elements will be revealed. The one-pot and staged synthesis approaches for preparation of nanosized zeolites with controlled porous structures, structural imperfections and atomically dispersed metals will be presented. The mysterious imperfections associated with the generation of various silanol species, Brønsted acid sites, and vacancies as integral parts of the reaction center of nanozeolites and their relation to the framework flexibility will be discussed.

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Accounting for mechanistic and structural sources of complexity in the atomic scale simulation of Brønsted acidic zeolite catalysts

C. Chizallet

IFP Energies nouvelles, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize

The impact of first principles calculations on discoveries made for industrially relevant systems is growing year after year. The present talk will discuss and illustrate these various stages of the catalyst understanding and performance prediction where computational catalysis has a role to play, for the simulation of complex proton-exchanged zeolite catalysts.^[1] Periodic calculations were performed in the framework of the density functional theory (DFT). Comparison with experimental spectroscopic or catalytic feature is key to get advance knowledge and to validate the prediction procedures. First, most of the time, the location of the acid site in the framework is unknown. DFT investigation of the respective reactivities of each kind of site is fruitful to locate the most active sites, which we will illustrate in the case of ethylcyclohexane hydroisomerization by a bifunctional catalyst, with the EU-1 zeolite as the zeolite phase.^[2] The finding of new mechanisms for butanol dehydration will also be illustrated.^[3] Static approaches are, however, insufficient to capture the good order of magnitude for the rate constants of elementary steps in large pores zeolites, as we will show in the case of the hydroconversion of n-heptane, for which ab initio molecular dynamics is necessary.^[4] But once accurate enough rate constants are obtained, microkinetic models can be built, based on the findings from first principles calculations, with a satisfactory prediction ability.^[5] However, taking into account the reactivity of the bulk sites only may not be representative enough of the real catalyst, for which efforts need to be dedicated in terms of simulation of defects, external surfaces, and interaction with binders present in the course of the preparation and shaping of the catalyst.^[6] Future directions will also be suggested, based on the need for ever more exhaustive and accurate models of catalytic sites and catalytic reactions representative of industrial systems, and for speed up in catalyst understanding and discovery.

[1] C. Chizallet, ACS Catal., 2020, 10, 5579.

[2] E. Gutierrez-Acebo, J. Rey, C. Bouchy, Y. Schuurman, C. Chizallet, ACS Catalysis, 2019, 9, 1692.

[3] M. Gesvandtnerova, T. Bucko, P. Raybaud, C. Chizallet, J. Catal., 2022, 413, 786.

[4] J. Rey et al., J. Catal., 2019, 373, 361; Ang. Chem. Int. Ed., 2020, 59, 18938

[5] Gutierrez et al., ChemCatChem, 2021, 13, 3434, JM. Schweitzer et al, ACS Catal., 2022, 12, 1068

[6] J. Rey et al., ChemCatChem, 2017, 9, 2176 ; L. Treps et al., ACS Catal., 2020, 10, 3297 ; J. Phys. Chem. C, 2021, 125, 2163 ; K. Kennes et al., ACS Catal., 2022, 12, 6794.

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

What are the roles for porous materials in a net zero world?

P. Llewellyn

TotalEnergies, OneTech R&D, Pau, France

As we move towards a net zero society, keywords for the energy transition include: avoid, reduce, and compensate. We need to avoid using fossil fuels where possible with the use of renewables or other low carbon energy sources. We can equally avoid and reduce our emissions via the use of better process integration. To further reduce emissions, we need to capture residual CO₂ from unavoidable emissions such as those from the process sector (cement, ammonia ...). This CO₂ needs to be transported and permanently sequestered. Finally, for those residual emissions which cannot be captured, these must be compensated for with carbon reduction (or negative emission) technologies. Carbon reduction (CDR) also is also required to capture and permanently sequester historical emissions and so reduce the concentration of CO₂ in the atmosphere to around 350 ppm. A net zero society will still need carbon-based energy, for example in the form of sustainable air fuel, but this must form part of a carbon-circular economy, again avoiding the use of fossil-carbon.

One can pose the question as to where R&D can be applied to the above picture, and this discussion will pose the question specifically for porous materials in the areas of carbon capture, including carbon dioxide reduction, as well as CO₂ utilization / conversion.

The realm of porous materials is vast and so highlights will be chosen from the literature and from the work carried out by, or sponsored by, TotalEnergies.

We will see that porous materials can be used for CO₂ capture from point sources and from the air. Porous materials can be used as catalysts for the conversion of CO₂ into value added products. Porous materials can be used in the transport of greenhouse gases. As a side point, it should not be forgotten that the permanent sequestration of CO₂ is carried out in a porous material.

It is hoped that this discussion will highlight how fundamental research is still necessary to discover new uses of porous materials, but also to further understand the behavior of confined species with the aim to optimize capture and conversion – in view of a significant reduction in greenhouse gas emissions by 2030 and a net zero society in 2050.

KEYNOTES



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Use of symmetric and asymmetric diquaternary ammonium salts in zeolite synthesis

J.-L. Paillaud^{a,b}

^a Université de Haute-Alsace, CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, France

Different approaches for the synthesis of zeolites have been developed since the last century. Among them, the use of organic structure-directing agents (OSDA) has allowed the discovery of many new topologies. Most findings have been made using ammonium salts as OSDAs, but also sulfonium and phosphonium salts. In addition, the use of OSDAs combined with the use of heteroelements other than aluminum in combination with silicon in the hydrothermal synthesis of microporous materials has also led to the discovery of new topologies. Among these heteroelements, germanium holds a good position due to its ability to form the specific double four-membered ring (*d4r*) composite building unit. Another important parameter to consider in the hydrothermal synthesis of zeolites is the pH of the starting gel. Thus, the alkaline route is well adapted to the synthesis of microporous aluminosilicates with a more or less low Si/Al ratio, whereas the fluoride route allows to work at an almost neutral pH and to obtain high or even infinite Si/Al ratios. This presentation focuses on the use of symmetric and asymmetric diquaternary ammoniums (diquats) as OSDAs (Fig.1) for the hydrothermal synthesis of zeolites in the Si and (Si,Ge) systems (1,2). It will be illustrated by selected examples for which particular attention has been paid to the structural study.

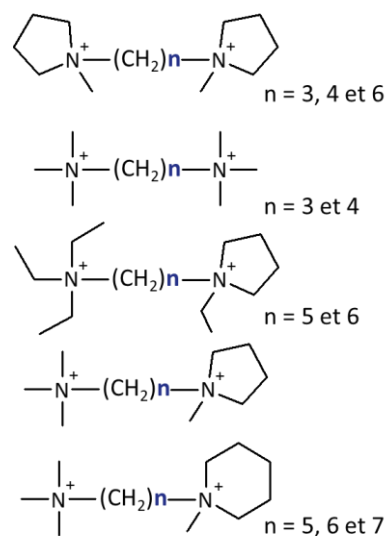


Fig. 1: Symmetric and asymmetric diquats used in synthesis of microporous silicates and germanosilicates.

References:

- [1] C. Isaac, J.-L. Paillaud, T. J. Daou and A. Ryzhikov, *Microporous and Mesoporous Materials* **312**, 1-10 (2021).
 [2] C. Isaac, I. Deroche, J.-L. Paillaud, T. J. Daou, A. Ryzhikov, L. Michelin, S. Rigolet, L. Josien and H. Nouali, *Crystal Growth & Design* **21**, 4013-4022 (2021).

ORAUX

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Synthesis of Ultra-Thin BPH Nanosheets with High H₂O Adsorption

E. Clatworthy^a, R. Guillet-Nicolas^a, P. Boullay^b, N. Barrier^b, J.-P. Gilson^a, N. Nesterenko^c, S. Mintova^a

^a *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*

^b *Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux (CRISMAT), Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*

^c *TotalEnergies One Tech Belgium, Industrial Zone Feluy C, B-7181, Seneffe, Belgium*

Nanozeolites offer key advantages over their conventional micron-sized counterparts such as high surface areas providing greater access to more active sites, rapid diffusion properties, and rich silanol chemistry for the introduction of heteroatoms.

Here we describe the direct synthesis of ultra-thin BPH nanosheets from an alkali aluminosilicate colloidal precursor suspension using inorganic SDAs only at mild hydrothermal conditions (60 °C). The sheet thickness was halved from approximately 10 to 5 nm and the Si/Al is slightly increased from 1.3 to 1.5 resulting in an improved thermal stability compared to samples earlier reported from our group [1]. N₂ sorption analysis reveals the nanosheets impart high interparticle mesoporosity to the zeolite, reflected by its exceptional adsorption properties. Thermogravimetric analysis (TGA) reveals that the nanozeolite adsorbs an incredible amount of water, up to 50 wt%, the highest value of any zeolite material. Water isotherm analysis also shows that the high interparticle mesoporosity is responsible for the exceptional water adsorption performance due to the S-shaped isotherm. This is corroborated by the TGA results whereby the majority of the weight loss, or desorption of water, occurs at temperatures below 100 °C.

The diffusion properties of the ultra-thin BPH nanosheets were further explored by breakthrough curve analysis of CO₂ revealing exceptionally sharp curves indicative of the rapid diffusion properties due to the ultra-thin morphology of the sheets. The unique adsorption properties of the ultra-thin BPH nanosheets makes them an interesting candidate for CO₂ capture from humid streams.

References: [1] E. B. Clatworthy, M. Debost, N. Barrier, S. Gascoin, P. Boullay, A. Vicente, J.-P. Gilson, J.-P. Dath, N. Nesterenko, and S. Mintova, (2020), *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 24–28 (2020)



O1-2

THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Extrusion de Zeolites Y – Rôle de la Surface Externe

Jean-Pierre Gilson,^{1*} Louwanda Lakiss¹, Svetlana Mintova¹, Valentin Valtchev¹, Cassandre Kouvatat¹, Suheil Abdo², Robert Bedard² and Jeffery Bricker²

¹Laboratoire de Catalyse & Spectrochimie, Normandy University, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS Caen, France

²Honeywell UOP, Des Plaines, USA

A systematic IR study of bulky probe molecules to selectively monitor acidity of the external surface of Y zeolite indicates that only TTBPpy (1.1 nm) measures the acidity of the Y surface, Figure 1. All other bulky probe molecules diffuse, albeit slowly, in the microporosity. 2% of the acid sites (60 $\mu\text{mol.g}^{-1}$) are located on the zeolite external surface. Another bulky ³¹P NMR probe molecule, triphenylphosphine oxide [TPhPO, 1.1 nm] gives a close value (53 $\mu\text{mol.g}^{-1}$), giving credence to both methodologies. When applied to derived hierarchical zeolites, like CBV720 and CBV 760, both methods give equally close results.

Upon extrusion of Y zeolites with pseudoboehmite, the resulting technical bodies are characterized by TG, XRD, N₂ physisorption, ²⁷Al NMR, IR of adsorbed pyridine and CO, catalytic test with a bulky molecule (1,3,5 tri-isopropylbenzene, 0.95 nm). Figure 1 shows an interesting feature of the extrudates, *i.e.*, a conversion superior to the pure zeolites and physical mixtures zeolite/ γ -Al₂O₃. This indicates that a chemical reaction takes place at the interface of the zeolite and the binder.

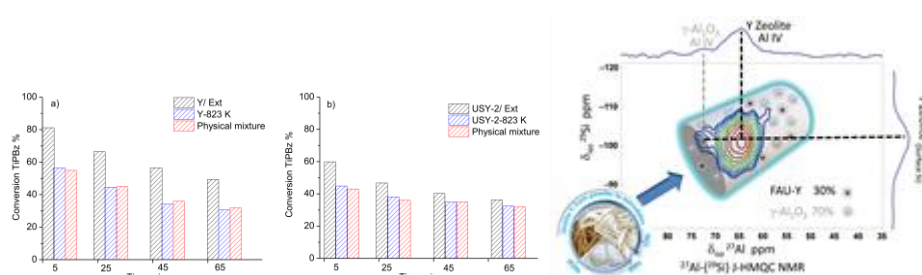


Figure 1. TiPBz conversion ($T = 493 \text{ K}$, $W/F^\circ = 29 \text{ kg}_{\text{zeol}}.\text{h}.\text{mol}^{-1}$) at different times on stream a) Y/Ext, Y, physical mixture Y (30 wt%)/ γ -Al₂O₃ (70 wt%) b) USY-2/Ext, USY-2, physical mixture USY-2 (30 wt%)/ γ -Al₂O₃ (70 wt%). All samples calcined at 823 K.

Figure 2. ²⁷Al-²⁹Si} J-HMQC spectra of dehydrated extrudates Y/ γ -Al₂O₃.

²⁷Al-²⁹Si} J-HMQC MAS NMR, Figure 2, indicates that Si on the external zeolite surface) is bound to tetrahedral Al from the γ -Al₂O₃ binder.

Références

- L. Lakiss, A. Vicente, J-P Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, A. Vimont, R. Bedard, S. Abdo, J. Bricker *ChemPhysChem* **2020**, *21*, 1873-1881.
- L. Lakiss, J-P Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, A. Vicente, A. Vimont, R. Bedard, S. Abdo, J. Bricker, *Microporous Mesoporous Mat.* **2020**, *299*, 110114
- L. Lakiss, C. Kouvatat, J-P Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, C. Fernandez, R. Bedard, S. Abdo, J. Bricker, *J. Phys Chem C* **2021**, *125*, 20028–20034



O1-3

THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Stimuli-responsive gelation of linked metal-organic cages using pH and light

 A. Legrand,^{a,b} S. Furukawa^b
^a Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France

^b Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

Materials chemistry assumes a pioneering role to address the scientific challenges of our age. To fully achieve such potential, researchers look for creative ways to exert control over the matter from nanoscopic to macroscopic levels. A novel class of solids termed **metal-organic cages (MOCs)** exhibit improved prospects for materials processing because of their **solubility**, **discrete molecular nature**, and **reactivity** when compared to traditional porous materials. They can be designed via the coordination reaction between bend ligands and metal ions that form 0D cages with defined geometries.¹ We recently demonstrated the multi-scale self-assembly of Rh-based cuboctahedral MOCs into porous gels through controlled reactivity with ditopic N-donor linkers.^{2,3} In contrast to heat, which offers a limited control over the self-assembly process, chemical and physical stimuli such as pH and light respectively can offer temporal and spatial control. Here we show that the change in pH can prompt the supramolecular polymerization reaction of coordinatively trapped MOCs. Indeed, acid and base are well-known chemical trigger of the self-assembly process of various building blocks (proteins, metal nanoparticles, polymers) into hierarchical structures (gels, colloids, and micelles). The effect of pH on the kinetics of the reaction and architecture will be discuss as well as the resulting mechanical properties of the soft materials. In addition, the combination of light with a photoacid allows the selective patterning of the solution into a gel of desired shape (Figure 1).⁴

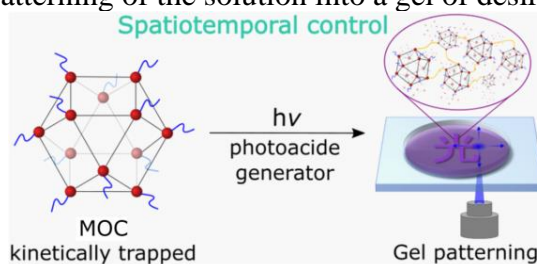


Fig. 1. Strategy to achieve spatiotemporal control of the supramolecular assembly of kinetically trapped MOCs into a colloidal gel network with desired shape.

- [1] Lee, S.; Jeong, H.; Nam, D.; Lah, M. S.; Choe, W., *Chem. Soc. Rev.*, **50** (1), 528–555 (2021).
 [2] Carné-Sánchez, A.; Craig, G. A.; Larpent, P.; Hirose, T.; Higuchi, M.; Kitagawa, S.; Matsuda, K.; Urayama, K.; Furukawa, S., *Nat Commun.*, **9** (1), 2506 (2018).
 [3] Legrand, A.; Craig, G. A.; Bonneau, M.; Minami, S.; Urayama, K.; Furukawa, S., *Chem. Sci.*, **10** (47), 10833–10842, (2019).
 [4] Legrand, A.; Liu, L.-H.; Royle, P.; Aoyama, T.; Craig, G. A.; Carné-Sánchez, A.; Urayama, K.; Weigand, J. J.; Lin, C.-H.; Furukawa, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **143** (9), 3562–3570 (2021).



THÈME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Hierarchically porous MOF-biopolymer beads for CO₂ storage

N. Hammi,^{a,b} N. Couzon,^a T. Loiseau,^a Christophe Volkringer,^a A. S. Royer,^a **J. Dhainaut^a**

^a UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

^b FR 2638 – IMEC – Institut Michel-Eugène Chevreul, 59000 Lille, France.

The shaping of porous Metal–Organic Frameworks (MOFs) is a vibrant area of research for the development of next generation adsorption technologies.¹ In this perspective, MOFs have been shaped into various structures, including millimetric beads which is a major shape for adsorption, separation and catalytic processes. The typical techniques based on extrusion and granulation induce a strong loss of performances due to partial amorphization and pore blockage by binders. Another pathway is to form hydrogel beads following the gelation of (bio)polymers, as in molecular gastronomy. But a significant decrease of porosity is typically reported when MOFs are mixed with solutions of biopolymers which are then gelated.

Our group recently proposed a novel strategy for the *in-situ* growth of microporous MOFs within chitosan microspheres.² Following drying, the resulting beads present hierarchical pore networks as well as high mechanical stability. As a further step toward their use, we prepared two series of MOFs (ZIF-67 and HKUST-1) with high MOF loadings (80 wt.%) and subjected them to cycles of CO₂ sorption (see Figure 1). The best materials presented high uptake (1.40 mmol g⁻¹ at 273 K 1 bar, vs. 1.44 mmol g⁻¹ for the ZIF-67 powder) and excellent cyclability (-2 % after 6 cycles).

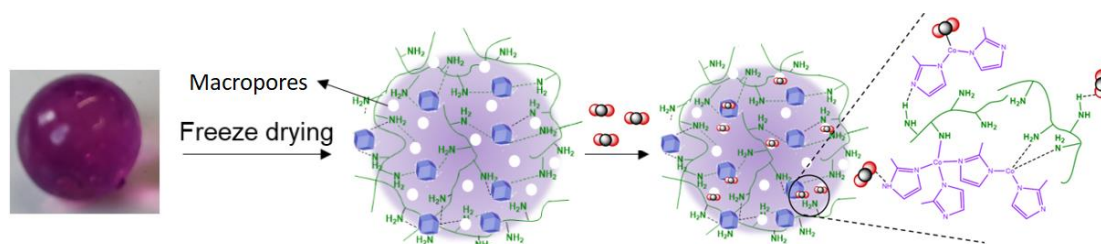


Fig. 1. Illustration of the structure of the composite beads and their interactions with CO₂.

References:

[1] B. Yeskendir, J.-P. Dacquin, Y. Lorgouilloux, C. Courtois, S. Royer, J. Dhainaut, *Mater. Adv.* **2**, 7139 (2021).

[2] N. Hammi, S. Chen, A. Primo, S. Royer, H. Garcia, A. El Kadib, *Green Chem.* **24**, 4533 (2022).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Élaboration de catalyseurs hybrides poreux pour la catalyse photo-redox hétérogène

N. Mahmoud^{a,b,c,d}, B. Lebeau^{b,c}, M. Cormier^a, J. Toufaily^d, J.T. Daou^{b,c},
J.P. Goddard^a

^a Université de Haute-Alsace, Université de Strasbourg, CNRS, LIMA UMR 7042, 68100 Mulhouse, France.

^b Université de Haute Alsace (UHA), Université de Strasbourg, CNRS, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), (IS2M), UMR 7361, 68100 Mulhouse, France

^c Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg

^d Laboratory of Applied Studies for Sustainable Development and Renewable Energy (LEADDER), Doctoral School for Science and Technology(EDST), Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beyrouth, Lebanon

La tendance mondiale actuelle à suivre le concept de la chimie verte favorise le développement de voies photochimiques utilisant la lumière solaire.¹ Malgré les avantages de la lumière visible pour la synthèse chimique, la faible interaction entre les molécules organiques et la lumière limite les applications potentielles des réactions photochimiques.² Les colorants organiques qui sont ni coûteux ni toxiques peuvent être utilisés comme photocatalyseurs (PC).³ Ainsi, pour renforcer les aspects verts de ces transformations organiques, l'hétérogénéisation du PC sur des silices poreuses organisées a été réalisée.⁴ Ces matériaux peuvent jouer un double rôle dans les synthèses organiques, le premier en supportant les PC et l'autre par effet de confinement en impactant la réactivité et la sélectivité des réactions.

Dans ce contexte, l'éosine Y a été liée de manière covalente à différentes silices mésoporeuses pour obtenir un système photocatalytique hétérogène dont les performances en synthèse organique ont été évaluées.

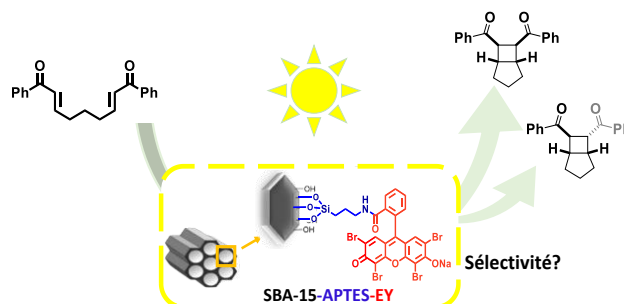


Fig. 1. Catalyse photorédox dans les pores de SBA-15

[1] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 102-113 (2011).

[2] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.*, **116**, 10035-10074 (2016).

[3] Y. Lee, M. S. Kwon, *Eur. J. Org. Chem.*, **38**, 6028-6043 (2020).

[4] X. S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, F. Y. Lee, *Mater. Today*, **9**, 32-39 (2006).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Impact of Deep Eutectic Solvents on MOF synthesis and properties

M. Teixeira,^a R. A. Maia,^a B. Louis,^b S. A. Baudron^a

^a UMR 7140, University of Strasbourg-CNRS, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg

^b UMR 7515, University of Strasbourg-CNRS, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg

Deep Eutectic Solvents (DESs) represent an emerging class of solvents featuring some characteristics of their ionic liquid cousins - low vapor pressure, relatively wide liquid range, non-flammability and the ability to dissolve polar species - along with unique specificities, such as their limited toxicity and an improved biocompatibility [1]. Their use as media for the ionothermal preparation of Metal-Organic Frameworks (MOFs) has been recently explored, showing that not only DESs represent green and less toxic alternatives to solvents commonly used in the synthesis of these porous crystalline materials, but also that they may play different roles in the MOF construction [2]. Aiming at further investigating the potential of DESs for MOF synthesis and their impact on the properties of the materials, we are exploring their use for the preparation of prototypical MOFs as well as of new architectures [3-4]. For example, we have recently reported that the choline chloride/urea (1:2) DES reline and its analogue based on ethylene-urea can be used for the preparation of Mg-MOF-74 as well as of novel Ca-based MOFs. Interestingly, these mediums were shown to have an impact on the crystal morphology and textural properties, and were demonstrated to allow the preparation of otherwise water-sensitive materials [4]. These results and more recent efforts will be presented in this contribution.



[1] E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder, *Chem. Rev.*, **114**, 11060 (2014).

[2] a) E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature*, **430**, 1012 (2004). b) R. A. Maia, B. Louis, S. A. Baudron, *CrystEngComm.*, **23**, 5016 (2021).

[3] R. A. Maia, B. Louis, S. A. Baudron, *Dalton Trans.*, **50**, 4145 (2021).

[4] a) M. Teixeira, R. A. Maia, L. Karmazin, *CrystEngComm*, **24**, 601 (2022). b) M. Teixeira, R. A. Maia, S. Shanmugam, B. Louis, S. A. Baudron, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **343**, 112148 (2022).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Impact du mécanisme de transformation de l'éthylène dans la synthèse de Zeolite Templated Carbons

S. Compère,^a T. Aumond,^a I. Batonneau-Gener,^a A. Sachse^a

^aInstitut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP UMR 7285, 4 Rue Michel Brunet, 86073 POITIERS CEDEX 9, France.

Les Zeolite-Templated Carbons (ZTCs) sont des matériaux carbonés nanostructurés et hautement poreux obtenus par répllication négative de zéolithes. Ils sont très prometteurs pour l'électrocatalyse en raison de leur remarquable conductivité.[1] Bien que différents aspects de la synthèse de ZTCs aient été étudiés,[2] l'impact de la température de synthèse sur les propriétés de ces matériaux n'a pas encore été élucidé. Dans cette communication, nous présenterons l'effet de la température de synthèse sur les propriétés des ZTC obtenus. Pour une zéolithe beta purement silicique nous avons constaté que la conversion d'éthylène ne se produisait pas avant 700 °C. A partir de cette température la conversion d'éthylène peut être observée menant à la formation de carbone turbostratique en surface de la zéolithe. L'utilisation d'une zéolithe beta protonique (Si/Al = 12.9) permet la conversion à une température bien plus faible. Entre 590 et 690 °C des ZTCs de qualité peuvent être obtenus (Fig. 1). La conversion de l'éthylène est dans ce cas catalysée par l'acidité de la zéolithe. A des températures plus élevées la décomposition thermique de l'éthylène comme réaction secondaire mène à la formation de ZTC de propriétés texturales de moindre qualité.

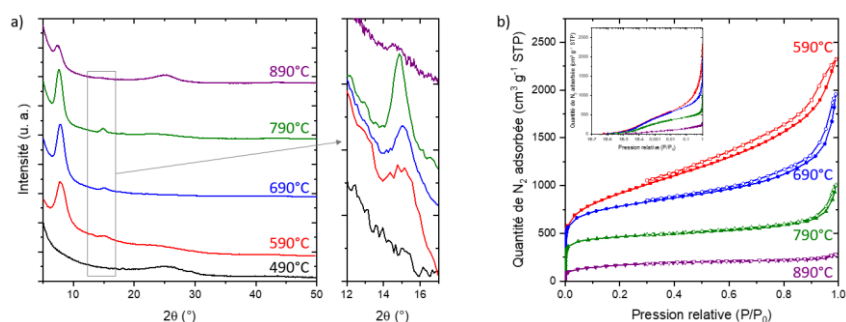


Fig. 1. Diffractogrammes de rayons X (a) et isothermes de physisorption d'azote à 77 K des ZTCs obtenus à différentes températures à partir d'une zéolithe beta protonique.

Référence :

[1] H. Nishihara, T. Kyotani, *Chem. Commun.*, 54, 5648 (2018).

[2] T. Aumond, I. Batonneau, A. Moissette, A. Sachse, *Mater. Today Chem.* 26, 101053 (2022).



O2-1

THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

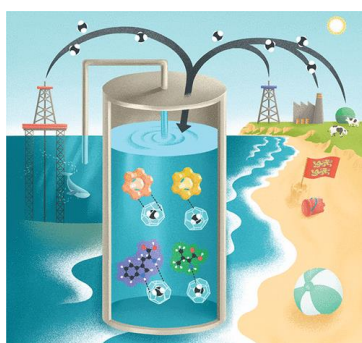
Zeolites Promoters for Sustainable Methane Storage

A. Omran^a, N.Nesterenko^b, V.Valtchev^a

^a Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14050, Caen, France

^b TotalEnergies One Tech Belgium, Zone Industrielle C, 7181, Seneffe, Belgium

Zeolitic ice or clathrate hydrates are promising non-stoichiometric green materials offering great potential in energy storage. However, their industrial-scale applicability is hindered by sluggish formation kinetics and intense energy cooling requirements. Conventional kinetic promoters (KHPs) resulted in serious drawbacks such as a reduction of storage capacity and foaming [1]. To overcome those drawbacks, we combined experimental and computational studies to investigate the role of zeolites as green KHPs that can enhance the hydrate formation kinetics. Our experimental results showed that the acidic zeolite (H-Y, FAU-type) exhibited superior performance over the basic one (Na-X, FAU-type), reaching its optimum at 0.5 wt % zeolite, which agreed well with the DFT calculations. The experimental data showed that the presence of the H-SSZ-13 acted as nucleation sites and outperformed other KHPs and significantly reduced the reaction time, and increased the volumetric storage capacity to 96% of the theoretical value under 6 MP and 293.15 K. Furthermore, our results revealed that hydrophobic zeolites (USY-40) has a superior performance over hydrophilic one (USY-10) in terms hydrate formation kinetics with a methane uptake of 40 mmol gas/mol water; the highest reported under ambient temperature using seawater. This series of studies revealed a new use of green acidic zeolite for sustainable energy storage.



Références:

[1] Omran, A., Nesterenko, N., & Valtchev, V., *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **168**, 112768(2022).

[2] Omran, A., Nesterenko, N., & Valtchev, V., *Sustainable Chemistry & Engineering* 10(35) (2022).



02-2

THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Activité et stabilité de catalyseurs de différentes structures et acidités pour la transformation de l'anisole sur zéolithes.

Nathan Pichot^{a,b,c}, Yannick Pouilloux^a, Anthony Dufour^b, Ludovic Pinard^{c*}

^a IC2MP, Université de Poitiers, UMR7285, Poitiers, France

^b LRGP, Université de Lorraine, UMR7274, Nancy, France

^c LCS, ENSICAen, UMR6506, Caen, France

Dans cette étude, l'anisole est utilisé comme molécule modèle des produits de pyrolyse primaire de la lignine (dans le contexte de la pyrolyse catalytique de la biomasse^[1]) ; trois structures de zéolithes (MFI, FAU, BEA) sont testées pour la transformation de l'anisole à 400°C, sous flux de N₂ et avec P_{Anisole} = 0.048atm, afin

d'évaluer l'activité, la stabilité et la désactivation de ces catalyseurs (à relative isoacidité, cf Tableau 1). (Pour la figure 1b, des MFI avec 9<Si/Al<201 sont également testées sur la réaction).

	AB ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	AL ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Vmicro ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	Vmeso ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	MR
MFI (43)	258	45	0.16	0.08	10
FAU (15)	270	101	0.31	0.21	12
BEA (12,5)	356	383	0.15	0.57	12

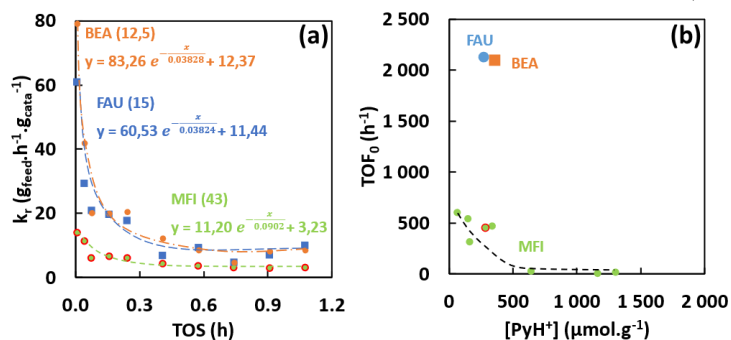
Tableau 1 : Acidité et porosité des catalyseurs testés.

En traçant $|\ln(1-X)|$ en fonction du temps de contact ($W/F, g_{\text{cata}}.h.g_{\text{Anisole}}^{-1}$), il apparaît que la transformation de l'anisole sur zéolithe, peu importe le temps de réaction, suit une équation de vitesse de réaction apparente d'ordre 1 (droite passant par l'origine). En relevant puis

traçant les pentes de ces droites (constantes de réaction k_r) en fonction du temps de réaction (Figure 1a), on observe que la fonction de désactivation de cette réaction suit une loi exponentielle inverse, menant à un état stationnaire après une vingtaine de minute, quel que soit la structure du catalyseur testé. Le calcul des activités initiales puis des TurnOver

Frequencies (Figure 1b, $\text{TOF}_0, \text{h}^{-1}$) indique une

transformation de l'anisole bien plus rapide sur les zéolithes Beta et Faujasite que sur la MFI, ainsi que l'impact du rapport Si/Al (et donc de l'acidité et de la distribution des aluminiums) sur la transformation de l'anisole, et donc sur la pyrolyse catalytique de la biomasse.



[1] Jia, L. Y.; Raad, M.; Hamieh, S.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Bettahar, M.; Mauviel, G.; Tarrighi, M.; Pinard, L.; Dufour, A. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass : Superior Selectivity of Hierarchical Zeolite to Aromatics. Green Chem. 2017, 19 (22), 5442–5459


THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Mo-ZSM-5 “donut-like” catalysts for the methane dehydroaromatization reaction

Ming Cheng,^a **Hugo Cruchade**,^b Eddy Dib,^b Ludovic Pinard,^b Ye Wang,^a Zhengxing Qin,^{a*} Xinmei Liu,^a Svetlana Mintova^{a,b*}

^a State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), No. 66, West Changjiang Road, Huangdao District, 266580 Qingdao, China

^b Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France

Methane dehydro-aromatization (MDA) is one of the most intensively investigated reaction for the direct conversion of methane to value-added chemicals. The MDA reaction is carried out at 700 °C on bi-functional Mo/HZSM-5 catalysts and allows a selective production of benzene ($\approx 70\%$) [1]. However, MDA development is hindered by catalyst deactivation due to coke formation and irreversible damages [2]. The present work assesses the impact of diffusion path reduction by crystal core removal on the MDA reaction. A parent zeolite (Z_P) with silicalite-1 core surrounded by ZSM-5 crystal was synthesized and subjected to two different treatments: NH_4F etching (Z_F) and alkaline leaching (Z_{OH}), leading to hierarchical “donut-like” structures (**Fig 1**). MDA reaction was carried out on Molybdenum-impregnated Z_P , Z_F and Z_{OH} materials.

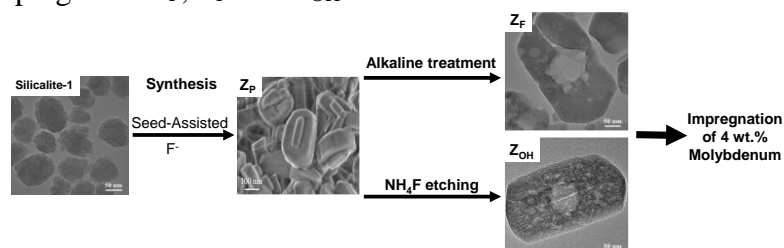


Fig. 1. Synthesis strategy of “donuts” ZSM-5 materials and scanning electron microscopy images of bare zeolites.

The “donuts”-shaping of catalysts modifies the nature of the coke deposit and shifts its location from microporosity towards the additional mesoporosity. Thus, crystal core removal of the catalyst mitigates its deactivation by coke while improving benzene production.

[1] N. Kosinov, E. J. M. Hensen, *Adv. Mater.* **32**, 2002565 (2020).

[2] H. Cruchade, I. C. Medeiros-Costa, N. Nesterenko, J.-P. Gilson, L. Pinard, A. Beuque, S. Mintova, *ACS Catal.* **12**, 14533-14558 (2022).


THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

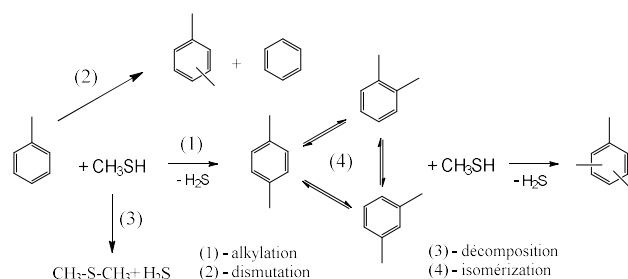
Production de *para*-xylène par alkylation Friedel-Crafts du toluène par le méthyle mercaptan avec des catalyseurs zéolithiques

A. Bayout^a, C. Cammarano^a, I. Medeiros Costa^b, G. Veryasov^b, V. Hulea^a

^a ICGM, Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier

^b Total Research and Technology Feluy

Le méthyl mercaptan (CH₃SH) est une impureté majeure du gaz naturel dont la valorisation est un enjeu industriel. Le toluène (Tol) est largement excédentaire parmi les hydrocarbures aromatiques industriels et les xylènes, essentiellement le *para*-xylène (40 millions/an) sont déficitaires sur le marché. Dans cette contribution nous montrons pour la première fois que l'alkylation Friedel-Crafts du toluène par CH₃SH en présence de zéolithes est possible. La réaction a été comparée à la réaction bien connue entre le toluène et le méthanol, qui est une application industrielle. Plusieurs réactions peuvent être activées par les



catalyseurs utilisés (schéma à gauche). Par rapport au méthanol, le méthyle mercaptan a montré une réactivité très faible dans les réactions secondaires amenant aux hydrocarbures légers. L'activité catalytique, la compétition entre réactions, ainsi que la désactivation des catalyseurs ont été évalués en relation avec la texture des

zéolithes (MFI, BEA, FAU), leur acidité et les conditions opératoires. Ces performances/différences peuvent être analysées à travers les données résumées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Performance catalytiques des zéolithes (Si/Al = 15)^a

Zéolithe	Acidité, mmol/g ^b		Conv CH ₃ SH, %		Conv Tol, %	Produits aromatiques, %mol				p-X/ΣX ^g %	R ^h %	
	Faible	Forte	DMS ^c	alkyl. ^d		B ^c	p-X	m-X	o-X			TMB ^f
HZSM-5	0.45	0.34	42.5	34.5	30	1	37	31	8	23	49	28.6
HY	0.21	0.25	26.8	2.2	10	39	15	32	12	2	26	6.2
HBéta	0.50	0.38	71.0	8.0	11	11	38	33	12	6	46	9.6

^a Conditions : réacteur à lit fixe, T = 375 °C, débit volumique (à 25 °C) = 30 mL/min (5% T, 5% CH₃SH, 90% N₂), masse de catalyseur = 30 mg (mélangé avec 120 mg quartz) ; données mesurées à TOS = 20 min. ^b-par TPD NH₃, ^c-en diméthyle sulfure, ^d-en alkylation, ^e-benzène par dismutation du toluène, ^f-tri-méthyle benzène, ^g-sélectivité en *para*-xylène, ^h-rendement en alkylation



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

A Mixed Metal Porphyrinic Metal Organic Framework for solar driven overall water splitting

Ben Gikonyo^a, Catherine Journet^a, Eva Montero Lanzuela^b, Hermengildo Garcia Baldovi^b, Sergio Navalón Oltra^b, Thomas Devic^c, Nathalie Guillou^d, Davide Tiana^e,
Fangbing Liu^a

^a Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Université Claude Bernard Lyon 1, UMR CNRS 5615, F-69622 Villeurbanne, France

^b Instituto Universitario de Tecnología Química CSIC-UPV and Departamento de Química, Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, Spain

^c Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes Université, UMR CNRS 6502, 44322 Nantes, France

^d Institut Lavoisier, Université Paris-Saclay, UMR CNRS 8180, 78035 Versailles, France

^e School of Chemistry, University College Cork, College Rd, Cork, Ireland

Catalytical properties of porphyrin-based Metal Organic Frameworks (MOFs) are being extensively investigated given the major involvement of these molecules in enzymatic processes and the possibility to combine them with inorganic units in ordered porous structures of MOFs[1]. To enhance the chemical stability, tailor-made porphyrins with original coordinating functions have been recently developed [2], that extended the coordination chemistry well beyond carboxylates. We recently reported an especially robust polyphenolate porphyrin- based framework: MIL-173(Zr) [3]. A new synthesis strategy allowed us to replace up to 40% of Zr by Ti, thus impacting the band gap and photophysical properties (Figure 1). MIL-173(Zr/Ti) is active for the photocatalytic overall water splitting. This material operates efficiently under a photoinduced charge separation mechanism as revealed by photocurrent measurements and photoluminescence spectroscopy.

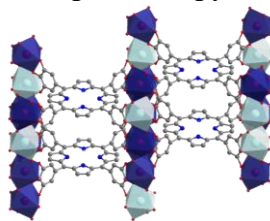


Fig. 1. Mixed-metal MIL-173(Zr/Ti)

- [1] X. Zhang et al., *Coord. Chem. Rev.* 429, 213615 (2021).
 [2] S. De, T. Devic, and A. Fateeva, *Dalton Trans* 50, 1166 (2021).
 [3] G. Mouchaham et al., *Chem. Commun.* 53, 7661 (2017).
 [4] B. Gikonyo al., *J. Mater. Chem. A*, 10, 24938 (2022).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Evaluation des performances des zéolithes pour le piégeage de composés organiques volatils (COVs) émis lors des feux de forêt

M. Ollivier, J.-P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhyy

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

Chaque année, plus de 5000 feux de forêt sont recensés en France [1]. Les fumées émises lors de ces incendies sont composées de nombreuses substances, parmi lesquelles les COVs telles que le toluène, l'octane, la butanone, l'acétate de méthyle, ... [2]. En fonction de leur nature, de leur concentration et de la durée d'exposition, ces COVs peuvent causer des effets néfastes à plus ou moins long terme sur la santé, en particulier sur celle des pompiers qui sont souvent exposés à de la fumée lors de leurs interventions.

Un des objectifs de notre travail est d'évaluer l'effet de la structure et de la composition de zéolithes sur leur efficacité à piéger des COVs émis au cours des feux de forêt. Trois types de zéolithe avec des tailles de pores en adéquation avec les caractéristiques géométriques des molécules à éliminer ont été retenues : MFI, FAU et *BEA. Les propriétés d'adsorption de ces solides ont été étudiées à l'équilibre par thermogravimétrie et en dynamique par la mesure des courbes de perçage.

Les isothermes d'adsorption de COVs par les trois zéolithes seront présentées. L'analyse des données montre qu'à une concentration en COVs de 1000 ppm, les quantités adsorbées par les zéolithes augmentent selon la séquence : FAU > *BEA > MFI. Le caractère hydrophobe des matériaux a été évalué par adsorption de vapeur d'eau. Les capacités de ces matériaux seront reliées à leurs propriétés physico-chimiques (taille de pores, volume microporeux, surface spécifique, ...), afin d'identifier le matériau le plus efficace. Une attention particulière sera portée sur la relation existante entre leur rapport Si/Al et leur capacité d'adsorption des COVs. Les performances de ces adsorbants en conditions dynamiques sous atmosphère sèche ou humide seront aussi présentées.

Références :

[1] H. Ndedy Dicka, H. Saintobert et J. Triquet, *Projet d'évaluation des risques sanitaires Feux de biomasse EHASP Ingénieur du génie sanitaire*, 1-70 (2011).

[2] P. Ciccio, M. Centritto et F. Loreto, *Biogenic volatile organic compound emissions from vegetation fires Plant Cell and Environment*, **37**, 1810-1825 (2014).

**THEME**

☒ Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Symmetry-based recoupling in ^{29}Si NMR to disentangle hydroxyl groups in zeolites**Eddy Dib^{a,b}**, Svetlana Mintova^a, Malcolm H. Levitt^b, Georgi N. Vayssilov^c, Hristiyan A. Aleksandrov^c, Marina Carravetta^b^a *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), Normandie University, ENSICAEN, CNRS, 6 boulevard du Marechal Juin, 14050 Caen, France*^b *School of Chemistry, University of Southampton, SO17 1BJ, United Kingdom*^c *Faculty of Chemistry and Pharmacy, University of Sofia, 1126 Sofia, Bulgaria*

Tuning the location of acid sites in zeolites' catalysts would allow the control of their acidity to enhance the yield of a specific reaction [1]. However, the distribution of heteroatoms is still challenging many researchers around the world since the experimental methods used for their localization, are reaching their limits in terms of resolution nowadays [2]. ^{29}Si NMR spectroscopy was the first to be explored in zeolites thanks to the pioneering works of Engelhardt and co-workers giving a robust and simple way to assign silicon sites differing in their coordination state and consequently their isotropic chemical shifts [3]. Although the substitution of Si by Al is possible thanks to the similarities in size and electron density of both atoms, the peaks' assignment of the corresponding spectra is still a complex task even with the help of DFT calculations, especially when structures with many overlapping non-equivalent tetrahedral sites are examined [4]. Moreover, a wealth of precious structural information is held by anisotropic interactions that are often averaged out by magic angle spinning (MAS) hindering their direct determination while enhancing the spectral resolution. To keep the advantageous resolution in the spectra and get access to the anisotropic interactions, symmetry-based recoupling techniques were introduced, allowing the introduction of anisotropic interactions selectively [5]. In this contribution, we show a complete methodology how the nature and location of heteroatoms could be disentangled in defect-free nanosized ZSM-5 zeolites.

Acknowledgments

We acknowledge the support of the International Exchange program of the Royal Society of Chemistry and the Label of Excellence for the Centre for zeolites and nanoporous materials by the Region of Normandy (CLEAR).

References

- [1] A. B. Pinar, L. Gómez-Hortigüela, L. B. McCusker, J. Pérez-Pariente, *Chem. Mater.*, 25, 3654 - 3661, (2013).
- [2] E. Dib, I.M. Costa, G.N. Vayssilov, H.A. Aleksandrov, S. Mintova, *J Mater. Chem. A*, 9 (48), 27347-27352, (2021).
- [3] G. Engelhardt, D. Michel, ISBN 10: 0471915971, (1987).
- [4] E. Dib, T. Mineva, E. Veron, V. Sarou-Kanian, F. Fayon, B. Alonso, (2018), *J. Phys. Chem. Lett.*, 9 (1), 19–24, (2018).
- [5] M. H. Levitt, *Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance*, 9, 165–196, (2002).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Impact of pore structure of CHA and GIS on gas separation

I. E. Golub,^a J. Al-Atrach, V. Valtchev, R. Guillet-Nicolas*

LCS, ENSICAEN, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14000 Caen, France

The proposed work focuses on two zeolites being built from the same unit blocks but exhibiting two different final pore structures: chabazite (CHA) and gismondine (GIS) (Figure 1). The CHA framework is formed by hexagonal prisms, stacked in layers and linked by tilted 4-membered rings (4MR). It is characterized by a 3D pore system with $[4^{12}6^28^6]$ ellipsoidal shaped cages of $6.7 \times 10 \text{ \AA}^2$ interconnected via 8MR windows ($0.38 \times 0.38 \text{ nm}^2$). The GIS zeolite is composed of two orthogonally connected double crankshaft chains, which form 10-hedral $[4^68^4]$ cages with four 8MR openings ($0.31 \times 0.44 \text{ nm}^2$) in $[100]$ and ($0.26 \times 0.49 \text{ nm}^2$) in $[010]$ forming an interconnected channel-like system. The absence of 6MRs and D6R in the GIS structure combined with the differences in the geometric parameters of the 8MR windows are of particular interest respective to the adsorption performance, especially considering various divalent extraframework cations.

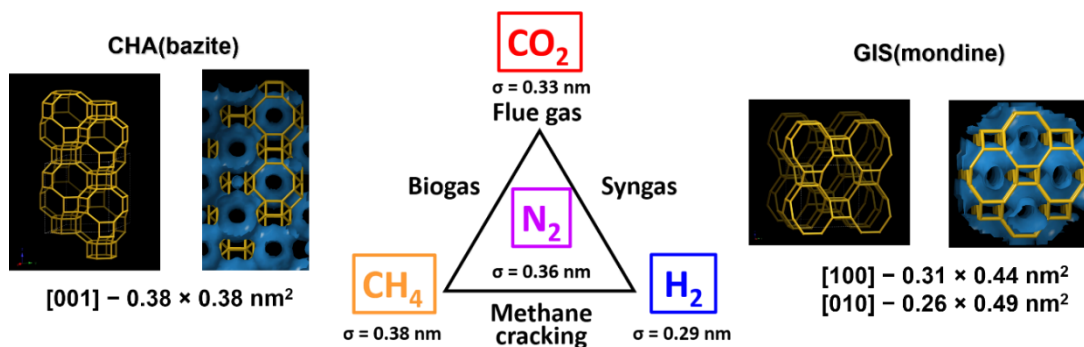


Fig. 1. Gas separations, the structure, pore network & size of 8MR aperture of CHA and GIS.

To rationalize and quantify the importance and extent of these effects, we propose a systematic study combining both synthesis and thorough characterization of micro- and nanosized zeolites of CHA and GIS topology with variable Si/Al ratio (1.9–3.0) and different counter cations (Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , etc.). The influence of the zeolite topology, the particle size, Si/Al ratio, as well as the nature and loading of the extraframework cation on small gases ($\text{H}_2/\text{N}_2/\text{CO}_2/\text{CH}_4$) adsorption capacity was analysed in details by high-pressure (up to 200 bar) single component adsorption. The gas chemisorption was studied by *in-situ* FTIR gas adsorption. Finally, realistic gas separation efficiency was investigated by dynamic column breakthrough adsorption experiments.



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Spectroscopic examination of the stability and accessibility of acid sites in an extra-large pore zeolite ZEO-1

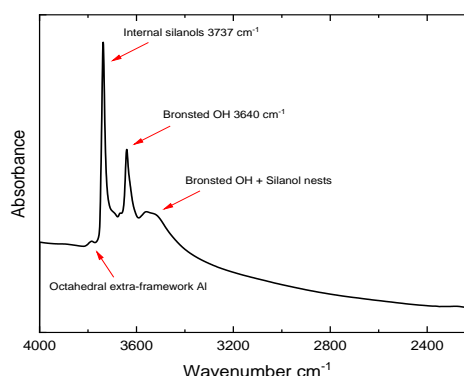
Mohammad Fahda^a, Jawad Fayek^b, Louwanda Lakiss^a, Carole Alayrac^b, Bernard Witulski^b, Valentin Valtchev^{a,*}

^a Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, 14000 Caen, France

^b Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique, 14000 Caen, France

Bridging the gap between microporous and mesoporous zeolites is one of the key targets for the zeolite synthesis community. The development of extra-large pore zeolites over time paved the route towards realizing this goal (UTD-1, EMM-23, etc.), yet the major drawback of these materials is the difficulty of inserting tetrahedral Al into the framework during synthesis [1]. Recently, a stable extra-large pore (16-membered ring) aluminosilicate ZEO-1 has been reported. ZEO-1 is reported to crystallize with a relatively low Si/Al = 15, thus showing promising potential for catalytic applications [2]. Here in, we thoroughly investigate the stability and accessibility of acid sites within the ZEO-1 framework by combining in-situ infra-red and NMR spectroscopy. Our preliminary results show that ZEO-1 possesses two different chemical environments for Al coordination within its framework. Furthermore, ZEO-1 suffers from severe dealumination upon calcination. We intend to calcine ZEO-1 in a benign way to understand the factors causing aluminum leaching. Moreover, a variety of infrared probe molecules will be used to assess the nature, strength, and accessibility of Bronsted and Lewis acid sites.

Figure 1. FTIR spectra in the OH region of ZEO-1 after calcination.



References:

- [1] Jiang, J.; Yu, J.; Corma, A. Extra-Large-Pore Zeolites: Bridging the Gap between Micro and Mesoporous Structures. *Angewandte Chemie International Edition* 2010, 49 (18), 3120–3145.
 [2] Lin, Q. F.; Gao, Z. R.; Lin, C.; Zhang, S.; Chen, J.; Li, Z.; Liu, X.; Fan, W.; Li, J.; Chen, X.; Cambor, M. A.; Chen, F. J. A Stable Aluminosilicate Zeolite with Intersecting Three-Dimensional Extra-Large Pores. *Science* (1979) 2021, 374 (6575), 1605–1608.



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Etude de l'adsorption de CO₂ sur une série de zéolithes en combinant diffraction des rayons X sur poudre *in situ* et simulation

L. Bénariac-Doumal^a, C. Dejoie^a, J-L. Paillaud^b, T.Ors^b, L. McCusker^c,
 C. Baerlocher^c, D. Xie^d, A. Fitch^a

^a European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue des Martyrs, Grenoble

^b Université de Haute Alsace, IS2M, 15 rue Jean Starcky, Mulhouse

^c Dept. Materials, ETH Zurich, 8093 Zurich

^d Mater.Inno, 2031 Tamalpais Ave, El Cerrito, 94530, Californie

La capture sélective du CO₂ contenu dans les fumées de combustion (N₂, CO₂, CH₄, H₂O ...) est aujourd'hui un enjeu sociétal majeur. En effet, on observe une compétition pour les sites d'adsorption les plus favorables, conduisant à une diminution drastique de la sélectivité de la zéolithe envers CO₂.

Nous avons réalisé une série de simulations Monte-Carlo afin de suivre l'adsorption du CO₂ sur différentes zéolithes, en particulier Si-STT (Fig. 1A). En parallèle, l'évolution de la structure cristallographique en fonction de la pression appliquée en CO₂, de 0 à 25 bar, a été suivie *in situ* par diffraction des rayons X de poudre haute résolution (ID22, ESRF). Nous avons ainsi pu extraire des affinements de Rietveld les différentes positions spécifiques des molécules de CO₂ (Fig. 1B), ainsi que les isothermes d'adsorption expérimentales associées. A cette information globale sur le mécanisme d'adsorption du CO₂, une information locale, propre à chaque site d'adsorption, a également été obtenue à partir d'affinements de Rietveld paramétriques (Fig. 1C) [1]. Ces affinements, combinés aux simulations moléculaires, permettent ainsi d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption du CO₂, mais aussi de percevoir l'homogénéité du système à travers les interactions molécule-réseau et molécule-molécule propres à chaque zéolithe.

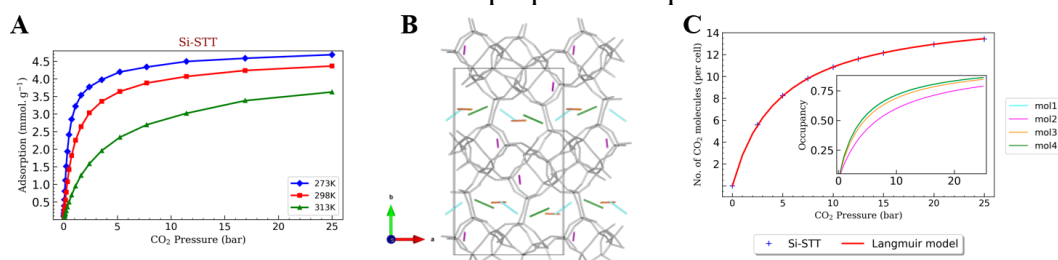


Figure 1. A - Isotherme d'adsorption simulée du CO₂ sur Si-STT. B - Modèle cristallographique pour CO₂@STT à 25 bar. C - Isotherme d'adsorption du CO₂ et isothermes spécifiques de chaque site issu de l'affinement paramétrique de Rietveld pour Si-STT.

Références :

[1] J. Lill, C. Dejoie, C. Giacobbe, A. Fitch, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 2214-2225 (2022).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

L'évolution de la microporosité des zéolithes à poches latérales lors des traitements de hiérarchisation

M. Benamar^{a*}, A. Sachse^a, C. Miqueu^b, I. Batonneau-Gener^a

^a *Université de Poitiers, IC2MP, UMR 7285 CNRS, 86073, Poitiers (France).*

^b *Université de Pau & PA, LFCR, UMR 5150 CNRS, 64000, Pau (France).*

La hiérarchisation des zéolithes aboutit à la formation de mésopores intracrystallins tout en préservant l'intégrité des micropores. De nombreuses méthodes de hiérarchisation ont été décrites pour créer une porosité secondaire dans les zéolithes, et leur impact sur le développement des mésopores a été largement décrit dans la littérature¹. Pourtant, la caractérisation assidue de l'évolution de la texture microporeuse et l'impact des traitements de hiérarchisation sur la distribution et l'accessibilité des micropores n'est que très peu discutée²⁻³⁻⁴. Dans cette communication, nous présentons tout d'abord l'impact des traitements de hiérarchisation sur l'évolution du système microporeux de zéolithes à porosité monodimensionnelle avec poches latérales. Pour cela, deux zéolithes de type MOR et EUO ont été modifiées par différents traitements de hiérarchisation (Steaming, lavage acide et traitement au fluorure d'ammonium). L'adsorption de molécules sonde de différents diamètres cinétiques (N₂, Ar, n-nonane, n-hexane, toluène, 2,3-DimethylButane).

Nos résultats montrent que l'impact des traitements de hiérarchisation va au-delà d'une légère diminution du volume microporeux. Pour les zéolithes de type MOR, la distribution de taille bimodale des micropores (poches latérales et canaux principaux) est impactée de manière importante et dépend du traitement de hiérarchisation. La destruction des poches latérales dans les zéolithes MOR a deux conséquences : (i) l'élargissement de la microporosité et (ii) l'obtention d'un réseau poreux tridimensionnel permettant une meilleure diffusion des molécules organiques. Un indice de microporosité élargie (ϕ_{Ar}) a pu être calculé en combinant la physisorption d'argon à 87 K et la préadsorption mesurées de n-nonane. La valeur 1 est atteinte pour des échantillons à microporosité élargie, pour lesquels la taille des micropores ne permet plus le confinement des molécules de n-nonane. Nos résultats ont montré que l'évolution de cet indice est bien corrélée aux capacités d'adsorption d'hydrocarbures et coefficient de diffusion d'hydrocarbures de diamètres cinétiques différents.

Référence :

[1] J. Perez-Ramirez, C. H. Christensen, K. Egeblad, , *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2530 (2008).

[2] A. Sachse, T. Aumond, J. Rousseau, I. Batonneau-Gener, *Adv. Mater. Interfaces* **8**, 210035 (2021).

[3] H. Issa, J. Toufaily, T. Hamieh, J. D. Comparot, A. Sachse, L. Pinard, *J. Catal.* **374**, 409 (2019).

[4] A. A. C. Reule, J. A. Sawada, N. Semagina, *J. Catal.* **349**, 98 (2017).

**THÈME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Characterization of porous materials with CO₂ around 195 K

S. Ehrling

3P Instruments, Leipzig, Germany

Sorption studies with CO₂ are still in the spot light of current research projects. Not only because of climate related investigations but also to characterize nano-sized and porous materials. Within in this project we want to showcase different applications where CO₂ can be used to gain a deeper understanding.

Classically, CO₂ at elevated temperatures is used to study very narrow micropores. Despite the fact that the use of CO₂ at 195 K is also common practice, there is actually no consistency for the use of adsorbate parameters. The biggest discrepancy can be found in the value of p_0 - the saturation pressure. Some authors assume the sublimation pressure of solid CO₂ for measurements below the triple point of 216.59 K (-56.56 °C).^[1] Others used the vapor pressure of the undercooled liquid^[2] But which one is correct? To answer this question we used a mesoporous material, namely MCM-41 to investigate the adsorption of CO₂ at different temperatures. From these experiments we could extract the heat of adsorption of CO₂ on MCM-41 which is lower than the sublimation energy but higher than heat of condensation. We therefore can prove a liquid-like state of CO₂ within the pores of CO₂.

In addition we studied the adsorption behavior of a flexible MOF with altering metal composition (DUT-8)^[3,4] to get an insight in the energetic barrier involved during the reversible switching between different porous states. The understanding of such phenomena in switchable porous materials is essential to pave the way for their successful implementation in highly selective separation and sensing applications.

References

- [1] S. Yang et.al, *Nat. Mater* **11**, 710 (2012).
- [2] P. Wu et. al. *Nat. Commun* **10**, 4362 (2019).
- [3] S. Ehrling et al. *J. Mater. Chem. A* **7**, 21459 (2019).
- [4] S. Ehrling et al. *Chem. Mater.* **32**, 5670 (2020).

POSTERS

THEME 1

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Des catalyseurs verts pour la réaction de DéshydroAromatisation du Méthane (MDA).

C. Longue,^a L. Pinard,^b B. Louis^a

^a ICPEES – Université de Strasbourg, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

^b Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14050 Caen, France

La conversion directe du méthane en aromatiques est très attractive. Elle permet d'obtenir des molécules à haute valeur ajoutée telles que l'hydrogène ou le benzène. Néanmoins, elle est fortement endothermique et doit s'opérer dans des conditions drastiques comme une température minimum de 700°C et un temps de contact élevé.¹ Le catalyseur retenu pour cette réaction est une zéolithe ZSM-5 imprégnée avec du molybdène. Plusieurs travaux rapportent l'activité faible et la désactivation rapide du catalyseur, laquelle est due à la formation de coke engendrée par la force des sites acides de Brønsted (12% de conversion pendant quelques heures au mieux).^{2,3}

Les récents travaux de Beuque *et al.* ont permis de clairement identifier les propriétés nécessaires du catalyseur pour activer la réaction.⁴ La zéolithe doit avoir l'acidité la plus forte possible afin de faciliter l'intégration du molybdène sur les paires d'aluminium qu'elle contient. Nos catalyseurs ont été synthétisés à base de différentes biomasses. Pour s'assurer de l'activité catalytique et dans un souci d'organisation, les premiers essais catalytiques ont été effectués avec la réaction Méthanol-To-Olefins (MTO).

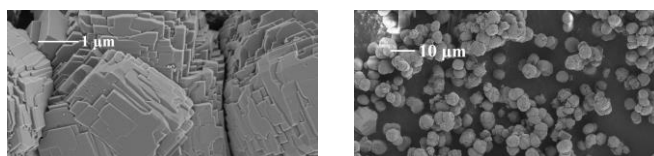


Fig. 1. Images issues du MEB (Microscope Electronique à Balayage) d'une zéolithe ZSM-5.

L'objectif de cette présentation portera sur la synthèse des ZSM-5 et sur leur activité dans le MTO.

- [1] U. Menon, M. Rahman, S. J. Khatib, *Appl. Catal. Gen.* **608**, 117870 (2020).
[2] E. Clatworthy, S. Konnov, F. Dubray, *Angew. Chem.* **132**, 19582-19600 (2020).
[3] A. Beuque, H. Hao, E. Berrier, *Appl. Catal. B Environ.* **309**, 121274 (2022)
[4] A. Beuque, H. Hao, E. Berrier, *Catal. Today.* **405-406**, (2022).



THÈME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Changes in CO₂ adsorption kinetics on nano-sized zeolites synthesized using alkaline earth metal cations

Aymeric Magisson,^a Edwin B. Clatworthy,^a Sajjad Ghojavand,^a Philippe Bazin,^a Svetlana Mintova,^{a*}

^a Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14050 Caen, France

Solid adsorbents such as zeolites are prime candidates for CO₂ capture and storage (CCS) applications. Zeolites are microporous solids possessing molecule-sized systems of channels and cages containing extra-framework cations. Moreover, nanosized zeolites possess significantly high surface area and reduced diffusion path length for guest molecules compared to their micron-sized counterparts [1].

Here we present the synthesis of two nano-sized chabazite (CHA) zeolite samples using higher charge-density alkaline earth metal cations (Ba²⁺, Ca²⁺). The hydrothermal treatment was performed over different crystallization time to investigate the evolution of the nano-sized zeolites. The nano-sized CHA zeolites were characterized by ICP-MS, SEM, XRD, DLS, TGA, N₂ and CO₂ physisorption, and ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR. As a reference material, nanosized CHA zeolite with crystals size of 200 nm and a Si/Al ratio of 2 was used [2]. Microscopic and powder XRD analysis showed that the CHA nanocrystals synthesised in the presence of Ba²⁺ crystallises faster under the same ageing and hydrothermal treatment conditions while retaining the same size and morphology. Thus, only 4 h of hydrothermal treatment is needed to obtain a fully crystalline nano-sized CHA in the presence of Ba²⁺ compared to 7 hours for the reference sample. Similarly, nano-sized CHA synthesised in the presence of Ca²⁺ crystallises less rapidly than in the presence of Ba²⁺.

CO₂ adsorption capacity of nano-sized CHA samples was evaluated by *in situ* FTIR spectroscopy. The measurements at an equilibrium pressure of 0.77 kPa CO₂ under static conditions showed slower CO₂ adsorption kinetics and lower uptake on the CHA sample prepared in the presence of Ba²⁺ than the reference CHA sample synthesised with Na⁺, K⁺ and Cs⁺ only [2]. The adsorption-desorption cycling of CO₂ at 6.6 kPa shows that the uptake is retained after regeneration using high vacuum treatment at room temperature in three subsequent cycles.

References

- [1] Mintova, S., Gilson, J.-P., Valtchev, V., *Nanoscale* **5**, 6693 (2013).
[2] Debost, M., Klar, P. B., Barrier, N., Clatworthy, E. B., Grand, J., Laine, F., Brázda, P., Palatinus, L., Nesterenko, N., Boullay, P., Mintova, S., *Angew Chem.* **59**, 23491–23495 (2020).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Elaboration de films composites zéolithe/polymère(s) pour l'adsorption de COVs émis par les emballages

M. Froehly,^{a,b} G. Chaplais,^b H. Nouali,^b P. Forler,^a T. J. Daou^a

^a *APTAR-CSP Technologies, 67110 Niederbronn les Bains*

^b *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Université de Haute Alsace (UHA), Université de Strasbourg (UniStra), CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France*

La contamination moléculaire est un problème important pouvant affecter la qualité et la performance d'un aliment ou d'un médicament, et donc, la santé des consommateurs. Selon les conditions de stockage des produits, certaines molécules polluantes et/ou odorantes provenant de l'air, du dégazage des matériaux constitutifs de l'emballage ou de la maturation de certains aliments peuvent accélérer les processus de dégradation. Pour répondre à ces différentes problématiques, les zéolithes de type MFI à fort rapport Si/Al, qui présentent de très fortes capacités d'adsorption vis-à-vis des COVs et une moindre affinité pour l'humidité de l'air, s'avèrent les meilleures candidates [1]. Cependant, afin de viser des applications industrielles, la poudre de zéolithe doit être mise en forme. La stratégie appliquée est d'incorporer la zéolithe au sein d'une matrice polymère par extrusion de films (Fig. 1) en conservant l'accessibilité aux micropores. Ainsi, des films avec différentes proportions de charge (30-60 % en masse) et épaisseurs (150-600 μm) ont été préparés. Les analyses réalisées sur ces films par MEB-EDX montrent une distribution homogène des particules de zéolithe. Enfin, des mesures d'adsorption de *n*-hexane ont permis d'évaluer les cinétiques et les taux d'adsorption de ces matériaux composites.



Fig. 1. Cliché photographique de film zéolithe/polymère élaboré par une extrudeuse de laboratoire

[1] I. Kabalan, B. Lebeau, H. Nouali, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Koubaissy, J-P. Bellat, T. J. Daou, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2688–2697 (2016)



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Impact of compression over textural and structural properties of CPO-27(Ni)

G. Trierweiler Gonçalves^{a,b}, L. Michelin^{a,b}, L. Josien^{a,b}, J-L. Paillaud^{a,b}, G. Chaplais^{a,b}
^a *Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée, F-68100, Mulhouse, France*
^b *Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France*

CPO-27 (also known as MOF-74), is a Metal-Organic Framework (MOF) that assembles divalent metal cations (*e.g.*, Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺) to the organic linker 2,5-dihydroxyterephthalate (dhtp) *via* the oxygen atoms of both the carboxylate and phenolate groups. Each M²⁺ is also coordinated to one oxygen atom from an adsorbed water molecule, which may be desorbed upon heating, generating an unsaturated metal site [1] with great potential to perform alkane/alkene separation. Despite the dense information found in the literature concerning the syntheses approaches and their obtained physical-chemical properties, the latter lacks on information concerning the impact of shaping over the material's properties. It is important, however, to outline the importance of shaping for viability in industrial applications [2].

The aim of this work is to assess the impact of compression over the textural and structural properties of CPO-27(Ni). Disks have been prepared by compressing the powder at a range of forces (5 to 90 kN). The compressed samples were characterized by means of XRD, TGA, SEM and N₂ adsorption/desorption at -196.15 °C. The results reveal a significant change of textural properties for compressed samples compared to the powder form (**Fig. 1**), especially for those compressed at higher forces. It is worthy to note that the samples compressed at lower forces (10 kN and below) show similar textural properties with rather low crystallinity loss.

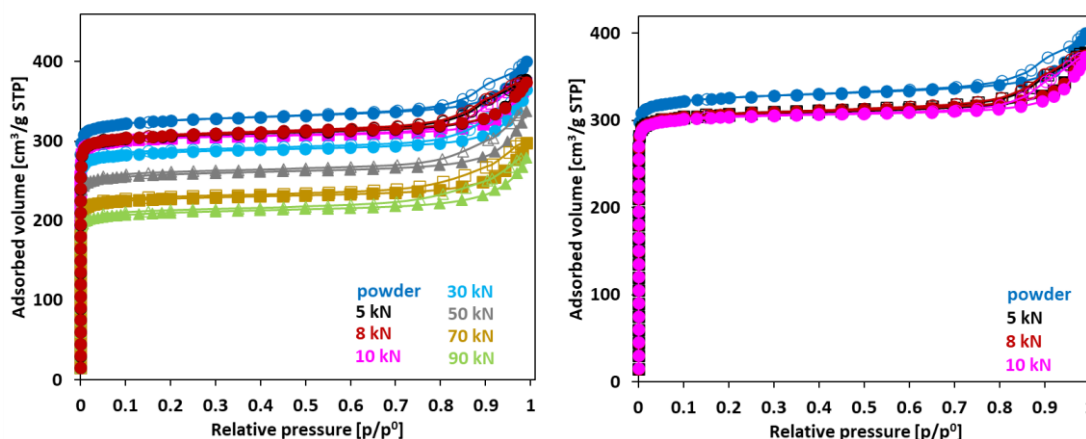


Fig. 1. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of CPO-27(Ni) at -196.15 °C (activation at 200 °C for 12 h) in powder and in compressed disks at different compression pressures.

References:

- [1] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Comm.*, **9**, 959-961 (2006).
- [2] D. Bazer Bachi, L. Assié, V. Lecocq, B. Harbuzaru, V. Falk, *Powder. Technol.*, **255**, 52-59 (2014).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

**Rôle des radicaux dans la synthèse des Zeolite templated Carbons :
une nouvelle approche à l'état solide**

Alain Moissette^a, Thibaud Aumond^b, Annaig Le Person^a, Isabelle Batonneau-Gener^b,
Hervé Vezin^a, Alexander Sachse^b

^aLASIRE, UMR CNRS 8516, FST, University of Lille, France

^bIC2MP, UMR CNRS 7285, UFR SFA, University of Poitiers, France

Les Zeolite Templated Carbons (ZTC) se distinguent par leurs propriétés uniques combinant conductivité électrique et topologie adaptée des micropores. Alors que de nombreux précurseurs carbonés gazeux et liquides ont déjà été utilisés [1], nous décrivons pour la première fois l'utilisation d'un précurseur carboné solide pour la synthèse de matériaux carbonés ZTC ayant la même morphologie que la zéolithe de base. Cette étude vise à comprendre les différentes étapes de la formation des matériaux ZTC à partir du simple mélange d'anthracène solide et de USY (Si/Al = 2,6) comme matériau hôte. Tout d'abord, le remplissage des micropores de la zéolithe est réalisé par l'incorporation par sublimation de l'anthracène qui s'ionise spontanément dans le volume interne. Le rôle crucial de ces radicaux réagissant entre eux par condensation pour former des composés polyaromatiques plus importants est mis en évidence. Ensuite, un traitement thermique à 700, 800, 900 ou 1000 °C a été appliqué aux précurseurs Anth@FAU résultants pour préparer les matériaux hybrides. Les ZTC ont finalement été obtenus pour chacun des matériaux hybrides après dissolution complète de la zéolithe dans une solution aqueuse de HF. Les échantillons ont été entièrement caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermogravimétrique, physisorption de l'azote, microscopie électronique, mesures de conductivité électrique et spectroscopie Raman.

Les répliques carbonées obtenues ont des propriétés morphologiques, texturales et structurales similaires, bien que l'utilisation de hautes températures semble favoriser une meilleure condensation des espèces aromatiques dans la porosité de la zéolithe. Néanmoins, en raison du plus grand diamètre cinétique et des contraintes stériques de la molécule d'anthracène par rapport à la microporosité interne, tout le volume interne de la zéolithe semble ne pas être rempli de manière homogène. Bien que seul un faible ordre structurel à longue distance ait été observé pour ces ZTC, cette nouvelle approche de synthèse s'avère efficace et devrait être développée davantage en utilisant des molécules plus flexibles.

[1] T. Aumond, I. Batonneau-Gener, Y. Pouilloux, L. Pinard, D. Wisser, M. Moreau, H. Vezin, A. Moissette, *Materials Today Chemistry*, **26**, 101053 (2022)



P1-6

THEME

Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux

Elaboration de peintures zéolithiques noires pour l'absorption de la lumière parasite et la décontamination moléculaire en orbite

M. Diboune ^{a,b}, H. Nouali ^a, G. Rioland ^b, D. Faye ^b, J. Patarin ^c, M. Soulard ^c,
T.J. Daou ^a

^a *Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS, Université de Haute-Alsace (UHA), 3 bis rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse, France*

^b *Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 31401 Toulouse, France*

^c *Zéphir Alsace, 68350 Brunstatt-Didenheim, France*

La contamination moléculaire ainsi que la lumière parasite sont des problématiques majeures de l'industrie spatiale. En effet, lorsque les satellites sont en orbite, les molécules organiques contenues dans les matériaux constitutifs des satellites peuvent dégazer et se condenser sur les surfaces sensibles des instruments comme les optiques conduisant ainsi à une perte de performance. Les performances de ces optiques peuvent également être dégradées par la lumière parasite. Pour répondre à ces différentes problématiques, des peintures zéolithiques noires basées sur les formulations de peintures zéolithiques optimisées [1] ont été développées. Les zéolithes ayant pour rôle de piéger les molécules organiques présentes à l'état de traces dans le satellite et le carbone celui d'absorber la lumière dans l'UV-Visible et le proche Infra-Rouge. La zéolithe 13X (FAU), le noir de carbone et une résine silicone (HK-46, liant) ont ainsi été utilisés pour élaborer les peintures zéolithiques carbonées avec une proportion massique en zéolithe et en carbone comprise entre 80 et 60 % et 20 et 1%, respectivement. De très bonnes propriétés d'adhésion, d'adsorption de COVs et d'absorption de lumière ont été obtenues pour les peintures zéolithiques carbonées appliquées sur un support en alliage d'aluminium. L'adsorption du *n*-hexane (pression partielle : 120 mmHg à 20 °C) a conduit à des capacités d'adsorption à saturation de 106 mg/g_{zéolithe anhydre} et l'absorption de lumière a un coefficient solaire de 0,93 pour la formulation FAU-HK46-NoC₅ (Fig.1).

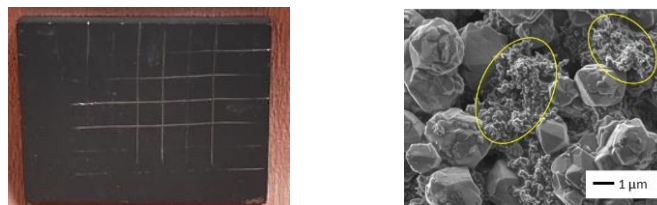


Fig.1. Film de peinture zéolithique noire FAU-HK46-NoC₅ déposé sur un support en alliage d'aluminium Al6061 et cliché MEB

Références :

[1] M. Diboune, H. Nouali, M. Soulard, J. Patarin, G. Rioland, D. Faye & T. J. Daou, CNES; CNRS; Zéphir Alsace ; UHA. FR3108332A1, EP3892691A1 (2021)



P1-7

THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Optimisation et mise en forme de zéolithes pour l'adsorption de gaz à température ambiante

S. Pernet^a, J. Daou^a, B. Lebeau^a, R. Gadiou^a, H. Nouali^a, C. Vaultot^a, A. Beda^a

^a IS2M, 3 bis rue Alfred Werner / 15 rue Jean Starcky, 68100 Mulhouse

Les zéolithes sont des objets très prisés dans des applications telles que la catalyse, la séparation ou le stockage de gaz. Leur intérêt dans ces cas pratiques est éminent : ce sont des objets très versatiles, dont les propriétés peuvent être finement ajustées afin de s'adapter au mieux à l'utilisation prévue [1]. Une des manières dont les propriétés des zéolithes peuvent être ajustées est l'échange cationique : un traitement servant à permuter les cations de compensation présents dans une zéolithe. En fonction du cation utilisé, il est possible de modifier le volume accessible dans la zéolithe, ou même d'induire des interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et les cations de compensation présents au sein de la zéolithe [2]. Enfin, la zéolithe doit être mise en forme, en vue de son application industrielle. Dans cette étude, le but est de vérifier si l'optimisation d'une zéolithe (ici de la faujasite 13X) permet de compenser les pertes engendrées par l'opération de pastillage de la zéolithe.

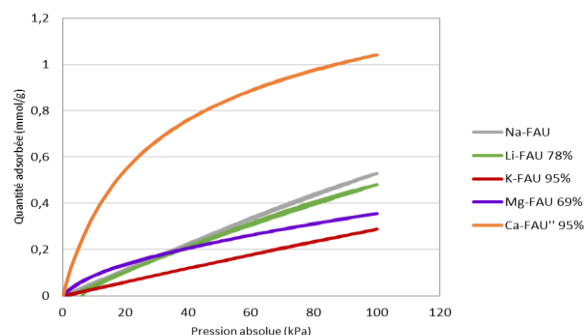


Figure 1 : Isothermes d'adsorption de diazote sur des faujasites X échangées à différents cations

Références :

- [1] G. Maurin, P. L. Llewellyn, T. Poyet et B. Kuchta, «Adsorption of argon and nitrogen in X-faujasites: relationships for understanding the interactions with monovalent and divalent cations,» *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 53-59, 2005.
- [2] Z. Tahraoui, H. Nouali, C. Marichal, P. Forler, J. Klein et J. T. Daou, «Influence of the Compensating Cation Nature on the Water Adsorption Properties of Zeolites,» *Molecules*, vol. 4, n° 1944, pp. 20-25, 2020.

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Morphological Engineering of MFI Zeolites

Qiudi Yue^a, Pierre Ruterana^b, Chaowei Liu^c, Hongjuan Zhao^c, Honghai Liu^c, Zhengxing Qin^d, Svetlana Mintova^{ad*}

^a *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, 14050 Caen, France*

^b *Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique, CIMAP-ENSICAEN, UMR 6252, 14050 Caen, France*

^c *Petrochemical Research Institute, PetroChina, 730060 Lanzhou, China*

^d *College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, China*

Zeolites are a family of crystalline microporous materials. These materials with open frameworks capable of hosting guest molecules are widely used as solid acid catalysts, adsorbents, and ion exchangers. Nevertheless, the mass transport is limited by slow molecule diffusion. Crystal engineering of morphology enhances the diffusion-dependent catalytic and adsorption properties of zeolitic materials.

ZSM-5 zeolite with MFI type framework structure is the core catalyst in many important industrial processes owing to its shape selectivity. Considering the anisotropic diffusion of molecules in two channels of MFI zeolite, the diffusion in the sinusoidal channels is much slower than in the straight ones. Therefore, MFI nanosheets with short *b*-axis thickness (short straight channel) are highly desired materials to reduce diffusion resistance. However, the design and development of eco-friendly synthesis protocols with low-cost and high efficiency remain elusive.

In this work, a brief review on the synthetic strategies used and our recent results on new methodology for preparing MFI nanosheets with tunable short *b*-axis thickness will be presented. The utilization of urea additive for the preparation of MFI nanosheets was systematically studied and the synthetic conditions and crystallization time were optimized. As a result, controllable *b*-thicknesses ranging from 50-100 nm of both Silicalite-1 and ZSM-5 zeolites were achieved. The role of urea in the facilitation of plate-like crystal formation through the inhibition of (010) face growth was revealed.



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Partially alkali-exchanged GIS for optimized CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations

J. Al Atrach,^a Y. Xiong,^a I. Golub,^a E. B. Clatworthy^a, R. Guillet-Nicolas,^a V. Valtchev^a

^a *Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14000 Caen, France.*

The small-pore zeolites have received much attention in the last few years. Their framework topology comprised of eight-member rings (8MR) with a pore diameter of 3.0–4.5 Å. Thus, they could have suggested them as essential materials for separating small gases^[1]. Generally, post-synthesis treatment can alter their separation and adsorption properties^[2]. Small-pore zeolite P1 has a gismondine (GIS) type framework, its pore diameter of 3.0 Å can be adjusted for the separation of CO₂ over others gases such as N₂ and CH₄. In this context, we present a template-free synthesis of GIS followed by ion exchange with Ca²⁺ and Mg²⁺ cations. Then, the CO₂ separations of different gas mixtures over the alkali-exchanged adsorbents were compared.

Using breakthrough curve analysis, the separation performance order of alkali-GIS sorbents was Na > Mg > Ca. The cation type, as well as its, content, and location in the GIS framework, control the CO₂ adsorption. Na⁺ cations result in the opening of cage windows (breathing mechanism), while Ca²⁺ and Mg²⁺ cations lead to partial pore blocking and thus to lower CO₂ adsorption.

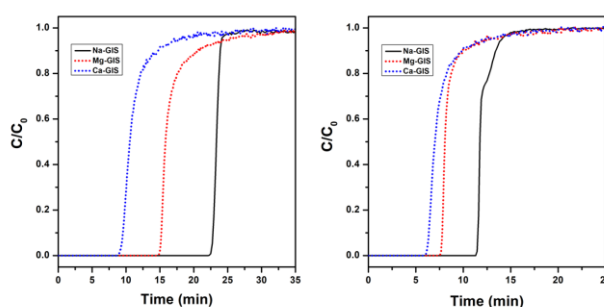


Fig. 1. CO₂ breakthrough curves at 25 °C of alkali-exchanged GIS obtained from competitive dynamic adsorption experiments (CO₂/N₂/He, 5/25/70) and (CO₂/CH₄/He, 20/30/50).

References:

- [1] M. Dusselier & M. E. Davis, *Chemical Reviews* 2018, 118 (11), 5265-5329.
- [2] Sharma, Pankaj, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no 7, 2013, p. 2602.

POSTERS

THEME 2



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Performance d'un système de stockage des NO_x et du CO par adsorption avec des faujasites X et Y : sodium versus argent

I. Karamanis^{a,b}, M. Marchal^b, E. Hessou^a, A. Daouli^a, M. Badawi^a, **H. Monnier^b**

^aLaboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS, Université de Lorraine

^bINRS: Institut National de Recherche et de Sécurité

Dans le cadre de la prévention des rejets nocifs des moteurs thermiques, les faujasites NaX et AgX ont été étudiées pour leur capacité à piéger sélectivement les polluants CO, NO et NO₂ de l'eau et de l'oxygène. Des calculs DFT ont été effectués sur une série de faujasites X et Y échangées par des cations monovalents. AgX a été sélectionné comme le matériau le plus sélectif [1]. Les équilibres et des expériences en dynamiques ont été réalisées pour (1) valider les calculs DFT et (2) proposer une comparaison entre l'argent et le sodium qui est meilleur marché. Les isothermes ont permis d'atteindre les enthalpies prédites. De plus, les expériences en dynamiques ont montré que l'AgX est matériau efficace, notamment pour le NO₂ qui est éliminé par des réactions chimiques de surface (Fig.1). Des investigations sur sa régénération ont montré qu'AgX offre de grandes performances et une stabilité à long terme. Cependant, bien que l'AgX se soit révélé être un piège très efficace, son affinité pour l'eau reste trop élevée. Or, si NaX est moins efficace que AgX, elle peut être utilisée pour déshumidifier en amont le gaz à traiter.

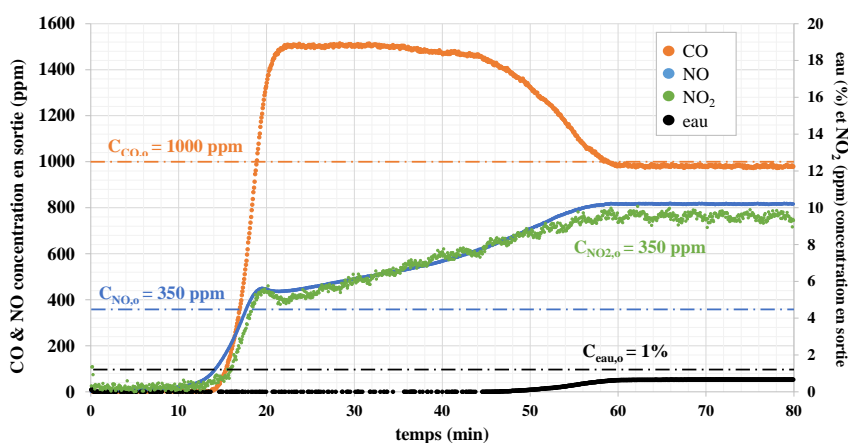


Fig. 1. Courbe de percée obtenue pour un mélange de CO, NO, NO₂, O₂ et eau avec AgX

Références :

- [1] E.P. Hessou, W.G. Kanhounon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallières, S. Lebègue, M. Badawi, Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation, Theor Chem Acc. 137 (2018) 161.

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Transport de vapeur de dichlorobenzène dans des billes de Faujasite

Véronique Wernert^a, Aurika Janulyte^b, Laurence Tortet^a, Angélique Simon-Masseron^{c, d}, Yves Zerega^a

^a Aix-Marseille Université, CNRS, MADIREL, UMR 7246, Marseille

^b Aix-Marseille Université, CNRS, PIIM, UMR 7345, Marseille

^c Université de Haute-Alsace, CNRS UMR 7361, IS2M, Mulhouse

^d Université de Strasbourg

Les dichlorobenzènes (DCB) sont des composés aromatiques chlorés très utilisés dans l'industrie (solvants, pesticides, etc.). Ils sont également utilisés comme molécules modèles des dioxines car ils ont une composition chimique similaire tout en étant moins toxiques. La toxicité des dioxines dépend de la position des atomes de chlore sur les cycles aromatiques. L'adsorption est une des techniques utilisées pour réduire la pollution. Les zéolithes telles que les faujasites 13X (FAU) ayant une ouverture de pores de 7,4 Å peuvent être utilisées pour adsorber certaines dioxines toxiques [1,2]. L'objectif de ces travaux est d'étudier le transport du 1,2-DCB en phase gazeuse à travers un lit de billes de faujasite à 298 K. Pour éviter une perte de charge trop importante, des billes commerciales de 0,6 mm de diamètre (Arkema) sont utilisées. Le dispositif permettant l'obtention de courbe de percée a été mis au point au laboratoire. Le 1,2-DCB liquide est introduit dans le montage thermostaté à 298 K à l'aide d'un pousse seringue, puis il est vaporisé dans un flux d'azote contrôlé par un débitmètre massique. Les vapeurs de DCB sont transportées vers la colonne contenant les billes de FAU (environ 100 mg) et sont détectées en sortie de colonne par un spectromètre de masse (SM) en ligne (Hiden Analytical). Le spectromètre permet de suivre la masse de quatre composés différents avec un temps de cycle d'analyse inférieur à la minute et une grande sensibilité de détection de 10 ppm. Les courbes de percée ont été obtenues pour différentes concentrations en DCB. Les isothermes d'adsorption sont obtenues à partir de ces courbes. Les échantillons ayant adsorbés le DCB sont *a posteriori* désorbés par un couplage ATG-SM (Perkin Elmer). Le spectromètre de masse en ligne permet d'identifier et de quantifier les composés désorbés selon leurs sites d'adsorption. Nous pouvons ainsi séparer l'adsorption de surface de celle de la porosité.

Références :

[1] M. Ben Abda, O. Schäf, Y. Zerega, *Microporous and Mesoporous Materials* **217**, 178-183 (2015).

[2] O. Schäf, L. Tortet, A. Simon-Masseron, J. Patarin, S. Defour, R. Blanc, C. Coste and Y. Zerega, *Chemosphere* **259**, 127457 (2020).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Development of multifunctional hydrogels based on zeolite/biopolymer composites for the treatment of chronic wounds.

B. Zarbaliyev,^a F. Gens,^b B. Louis,^a G. Lutzweiler^b

^a ICPEES, UMR 7515 CNRS, Université de Strasbourg,
25 rue Becquerel 67087 Strasbourg Cedex 2

^b Laboratoire PBS Polymères, Biopolymères & Surfaces UMR 6270 – Université de Rouen Normandie – 55 rue Saint Germain, 27000 Évreux

Wound healing following injuries or traumas is a multi-step process where inflammation is orchestrated by immune cells, and plays a central role in protecting, remodeling and regenerating tissues. Hence, a proper design of instructive biomaterials is necessary to guarantee a positive outcome by guiding the immune response toward a pro regenerative process. The goal of this project is to extend this concept by first studying the self-assembly of zeolite crystals in a biopolymer solution and second to leverage those crystal / polymer interactions as a way to crosslink the polymeric solution, leading the formation of a hydrogel composite that might be applicable in wound healing. As the physically crosslinked hydrogels of gelatin are the temperature dependent, they directly pass from gel to sol at 35°C which restricts their applications. To overcome this drawback of gelatin hydrogels, the crosslinkers are used to chemically crosslink the materials, but the toxicity of the crosslinkers create new challenge in the application of hydrogels. Other ways to increase the thermomechanical properties of gelatin hydrogels are to use the kosmotropic ions[1] and some nanofillers [2]. From this experience, we decided to load the zeolite nanocrystals inside the gelatin hydrogels in presence of the kosmotropic anions. In the first studies, it has been observed that the presence of the zeolite nanoparticles improves the temperature characteristics at pH 6 (Fig. 1) and kosmotropic anions play a key role in controlling the gelation kinetics.

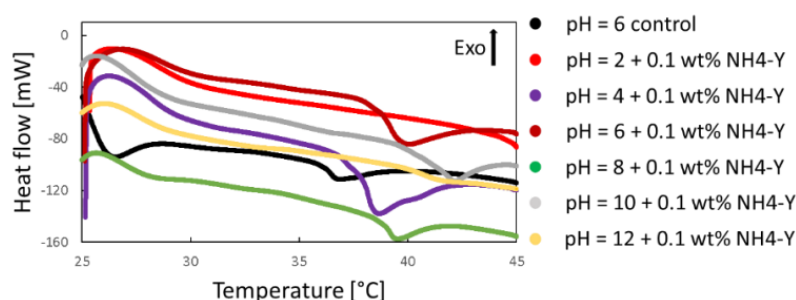


Fig. 1. DSC Analysis of hydrogel composites containing the constant amount of zeolites at different pH values.

[1] Ball, V. J. Phys. Chem. B 123, 8405 (2019).

[2]. Dannert, C., Stokke, B. T. & Dias, R. S. Polymer. 11, 275 (2019)



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Applications of MOFs for the chemical warfare agents (CWAs) simulant adsorption

L. Boudjema[a], E. Bloch[a], S. Bourrelly[a], G. Maurin[b]

^a MADIREL, UMR 7246, Aix-Marseille University, CNRS, Centre de St Jérôme, 13013 Marseille Cedex, France

^b Institut Charles Gerhardt Montpellier, UMR-5253, Université de Montpellier, ENSCM, Place E. Bataillon, Montpellier cedex 05, 34095, France

Chemical warfare agents (CWAs), such as sarin and sulfur mustard, VX chemical components lead to death with only traces of a few micrograms. The use of rapid decontamination of these compounds under harsh conditions remains a great technological challenge. Adsorption is still considered one of the most efficient methods that can be chosen to adsorb such compounds. Metal–Organic Frameworks (MOFs) are efficient materials for the decontamination of CWAs because of their high porosity and tunable reactivity [1]. In this study, a serie of stable MOFs, differing in surface area/pore volume, secondary building unit (SBU) connectivity, defects, pore functionalization, and open metal sites were examined in order to assess their adsorption performances. The simulants of CWAs have been taken to mimic the real CWAs [2]. The adsorption microcalorimetry and the force field Monte Carlo simulation are employed to understand the adsorption behaviours of these systems.

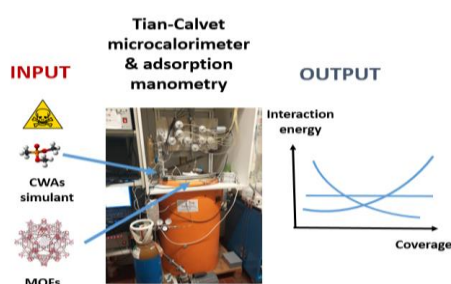


Fig. 1. Adsorption microcalorimetry combines adsorption manometry with a Tian-Calvet microcalorimeter, allowing the direct measurement of adsorption energies as a function of amount adsorbed

References

- [1] Hong-Cai Zhou, Jeffrey R. Long, and Omar M. *Chem. Rev.* 112, 2, 673–674, 2012.
 [2] C. Vieira Soares, A.A. Leitão, G. Maurin. *Microporous and Mesoporous Materials*, 280, 97-104, 2019.

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Gadolinium-loaded LTL nanosized zeolite for efficient oxygen delivery and magnetic resonance imaging

Abdallah Amedlous^a, Charly Hélaine^b, Rémy Guillet-Nicolas^a, Oleg Lebedev^c, Samuel Valable^b, Svetlana Mintova^{*a}

^a Normandie Université, ENSICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie (LCS), 14050 Caen, France.

^b Normandie Université, UNICAEN, CNRS, ISTCT, GIP CYCERON, 14000 Caen, France

^c Normandie Université, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire de Cristallographie et Science des Matériaux (CRISMAT), 14050 Caen, France.

Glioblastoma is characterized by its high resistance to conventional treatments, such as radiation therapy and chemotherapy¹. This is primarily due to the hypoxic environment, which is a major characteristic of glioblastoma². Therefore, the growing interest in finding efficient oxygen carriers is essential as oxygen is the critical substrate to produce more cytotoxic reactive oxygen species to exert cancer-killing effects². Herein, we report a template-free synthesis of K-LTL nanosized zeolite crystals with a diameter of 10–15 nm followed by ion exchange with gadolinium to improve the clarity and definition of the tumor using magnetic resonance imaging and also to improve their ability to release oxygen.

The injectable Gd-LTL nanosized zeolite exhibited high crystallinity, narrow size distribution, high colloidal stability, and high oxygen capacity. The toxicity of the Gd-LTL zeolite was evaluated in human glioblastoma-derived cell lines, and the results confirmed that nanocrystals are non-toxic and safe. Interestingly, the Gd-LTL nanosized zeolite not only provided high adsorption capacity but also high oxygen release under hypoxic conditions as demonstrated by time-dependent O₂ release detected by an oxygen sensor.

References:

- [1] R. Li, H. Wang, Q. Liang, L. Chen and J. Ren, *Biomater. Sci.*, 2022, **10**, 892–908.
[2] C. Qiao, Z. Yang, X. Liu, R. Zhang, Y. Xia, L. Wang, Z. Chen, Q. Jia, R. Wang, Y. Yang and Z. Wang, *Nano Lett.*, 2022, **22**, 8250–8257.



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Influence de la concentration et de la nature du cation sur l'intrusion-extrusion de solutions salines dans la Silicalite-1 à haute pression : étude par calorimétrie

A. Ryzhikov^{a,b}, A. Astafan^{a,b}, H. Nouali^{a,b}, T. J. Daou^{a,b}, G. Chaplais^{a,b}, C. Dirand^c, I. Bezverkhyy^c, J.-P. Bellat^c

^a Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée, F-68100, Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France.

^c Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB UMR 6303 CNRS), Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France

Les zéolithes purement siliciques (zéosils), à caractère hydrophobe, présentent un grand intérêt pour les applications dans le domaine de l'absorption et du stockage d'énergie mécanique par intrusion-extrusion d'eau et de solutions salines sous haute pression. L'utilisation de solutions salines aqueuses permet d'augmenter considérablement les performances énergétiques des systèmes impliqués [1]. Cependant, le mécanisme de l'intrusion des solutions salines n'est pas encore clairement établi. Sa compréhension repose sur l'évaluation de l'influence des différents paramètres tels que la concentration, la nature des ions ainsi que celle des effets thermiques mis en jeu lors du phénomène d'intrusion-extrusion.

Ce travail porte sur l'intrusion-extrusion de solutions concentrées de chlorures de métaux dans le zéosil de type MFI (Silicalite-1) afin d'estimer l'impact de la nature du cation et de la concentration sur les performances énergétiques et les effets thermiques par la calorimétrie *in situ*. Les tests montrent que la pression d'intrusion augmente avec la concentration du sel ainsi qu'avec la diminution de la taille du cation. Cette tendance est en corrélation avec l'enthalpie d'hydratation des ions. Les mesures calorimétriques montrent que la concentration de la solution a une influence très forte sur les effets thermiques. En effet, l'intrusion d'eau est endothermique, tandis que l'extrusion est exothermique ce qui est en accord avec des résultats antérieurs [2]. Pour les solutions de LiCl avec les rapports molaires H₂O/LiCl de 10 et 12 les valeurs de la chaleur d'intrusion et d'extrusion sont similaires à celles de l'eau. En revanche, pour les solutions plus concentrées, la chaleur d'intrusion diminue fortement et devient négative pour le rapport H₂O/LiCl de 4, tandis que la chaleur d'extrusion suit la variation inverse. Pour les solutions de métaux alcalins avec le rapport H₂O/sel de 12, l'intrusion est endothermique à l'exception de celle de NaCl. La chaleur d'intrusion diminue fortement avec l'augmentation de la taille du cation.

Références

[1] L. Tzanis, M. Trzpit, M. Souldard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20389 (2012).

[2] T. Karbowski, C. Paulin, A. Ballandras, G. Weber, J.-P. Bellat, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9898 (2009).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Activités antibactériennes du MOF ZIF-8

L. Premet,^{a,b} E. Oheix,^a G. Chaplais,^a L. Pieuchot,^a T. J. Daou^b

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), Université de Haute Alsace (UHA), Université de Strasbourg (UniStra), CNRS, IS2M UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^bAPTAR-CSP Technologies, 67110 Niederbronn les Bains

La contamination bactérienne est une problématique industrielle très importante dans les domaines agroalimentaires et pharmaceutiques. Elle peut, en effet, affecter la qualité d'un aliment ou contaminer un patient, impactant directement la santé du consommateur. Les matériaux de type MOF, solides hybrides organiques-inorganiques microporeux, apparaissent comme d'excellents composés antibactériens à cause de leurs compositions chimiques et/ou leurs capacités à encapsuler des substances agissant comme agents bactéricides [1]. Le MOF ZIF-8 est constitué d'ions divalents de zinc tétracoordinés par des ligands de type imidazolate [2]. Son activité antibactérienne a été testée sur *Escherichia Coli* par méthode de dilution sur AGAR. Les résultats obtenus indiquent une activité bactéricide permettant d'éliminer presque la totalité des bactéries pour une concentration de l'ordre de 0,4 mg/mL (Figure 1). Cette activité est comparée à celles des composants individuels (sel de zinc, source organique) et à d'autres agents antibactériens (zéolithe échangée au zinc,...). Une autre problématique est ensuite d'utiliser ce matériau, qui est sous forme de poudre, dans un emballage. Des essais de mise en forme pourront être réalisés.

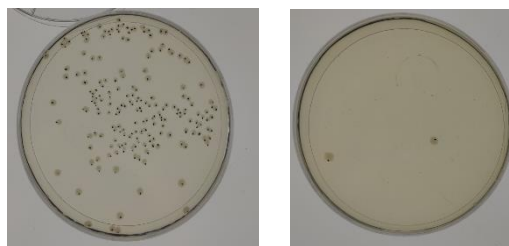


Fig. 1. Représentation de l'activité antibactérienne du ZIF-8, de 0 (à gauche) à 0,4 (à droite) mg/mL sur *Escherichia Coli*.

[1] R. Karimi Alavijeh, S. Beheshti, K. Akhbari, A. Morsali, *Polyhedron* **156**, 257 (2018).

[2] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 10186 (2006).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications des matériaux poreux
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

A Photoassisted electrochemical preparation of connected Silver clusters with plasmonic behaviors in host-zeolite channels

M. Lafjah^a, M. El-Roz^b, M. Djafri^a, F. Douma^b

^a *Laboratoire de chimie des matériaux, Université Ahmed ben Bella Oran1, Oran 31000, Algérie*

^b *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Université de Normandie, 14050 Caen, France*

Like-molecule silver clusters have been reported to show a unique electro-optical behavior resulting from the discrete energy transitions and the strong fluorescence. Silver clusters have widely employed in different fields like: imaging, sensing, optoelectronic, catalytic and extended to photocatalytic applications. In this work Bismuth ($\text{Bi}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$)-doped zeolite nanoparticles (ZX-Bi), successfully prepared using one-pot hydrothermal synthesis and stabilized as colloidal suspensions, were used for the preparation of bridged silver clusters. UV-irradiation of the ZX-Bi suspensions in the presence of silver nitrate promotes the formation of reduced silver particles ($\text{Ag}@\text{ZX-Bi}$) in the zeolite micropore space. The set of experimental results revealed that the optical behavior of the confined silver particles depends on the Bi concentration initially introduced into the zeolite. The composite sample's UV-visible absorbance shows narrow bands in the visible range (400–800 nm), which is characteristic of metal nanoparticles with well-defined sizes. The TEM analysis, the photoluminescence results, and the boundary element method (BEM) approach showed that the unique optical behavior of Ag is a consequence of the formation of interconnected silver clusters (silver quasi-nanoparticles) through the zeolite channels. The IR operando analysis of the samples in the dark and under visible-light irradiation confirmed the surprising plasmonic behavior of the $\text{Ag}@\text{ZX-Bi}$ samples and registered local heating equivalent to 190 °C under visible irradiation, behavior that is characteristic of plasmonic nanoparticles. Therefore, to our knowledge, the gap between clusters and plasmonic nanoparticles with the well-controlled and reproducible size of Ag-QNPs is bridged for the first time. The simplicity of the used method allows easy scale-up for different possible applications (μ -sensors, electronics, optics, etc.).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

L'influence de la nature du cation sur l'intrusion-extrusion de solutions salines dans le zéosil de type *BEA

Y.-M. Chaib-Draa^{a,b}, A. Astafan^{a,b}, H. Nouali^{a,b}, G. Chaplais^{a,b}, A. Ryzhikov^{a,b}

^a Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée, F-68100, Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France.

Les zéolithes purement siliciques (zéosils) à caractère hydrophobe présentent un grand intérêt pour les applications dans le domaine de l'absorption et du stockage d'énergie mécanique par intrusion-extrusion d'eau et de solutions salines aqueuses sous haute pression. L'utilisation de solutions salines concentrées permet d'augmenter considérablement les performances énergétiques de ces systèmes [1]. Il a été montré que la nature de l'anion de ces solutions salines a une forte influence sur le comportement énergétique du système « zéosil de type MFI – solution saline » et la pression d'intrusion [2], tandis que la nature de cation impacte uniquement la dernière. L'étude de cette influence sur les performances énergétiques de systèmes impliquant d'autres zéosils de topologie différente présente un grand intérêt pour déterminer si elle dépend de la structure zéolitique.

Ce travail porte sur l'intrusion-extrusion de solutions aqueuses de chlorures de métaux alcalins et alcalino-terreux (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) avec un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{sel} = 12$ dans le zéosil de type *BEA (3D canaux avec les ouvertures de pores à 12 atomes Si). Les expériences montrent que l'intrusion est irréversible pour l'eau et les solutions de chlorures de métaux alcalins démontrant un comportement de type pare-choc. Cela est expliqué par la formation de défauts silanols, générés par la rupture de ponts siloxanes (Si-O-Si) dans la charpente du zéosil lors de l'intrusion. Le piégeage des molécules intrusées dans les pores est ainsi favorisée par ces défauts. Avec les solutions à base de cations alcalino-terreux, ce phénomène semble moins prononcé puisqu'une combinaison de comportements de type pare-choc et ressort est observé dans le premier cycle. Ainsi, une forte influence de la nature du cation sur le comportement a été observée pour la première fois dans un système à base de zéosil.

Ce paramètre impacte également la pression d'intrusion. En effet, celle-ci augmente avec la charge du cation et diminue avec sa taille pour les métaux alcalins. Ces tendances sont en corrélation avec l'enthalpie d'hydratation des cations et sont très proches à celles obtenues pour le zéosil de type MFI ayant une topologie similaire (3D canaux), mais des pores plus étroites (ouvertures à 10 atomes Si).

Références

- [1] L. Tzanis, M. Trzpit, M. Souldard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C* **116**, 20389 (2012).
[2] A. Ryzhikov, H. Nouali, T. J. Daou, J. Patarin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 6462 (2018).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Progress in the design of the carbide-based catalyst for ethane processing in the presence of CO₂

V. Bikbaeva,^a N. Nesterenko,^{b,c} V. Valtchev^a

^a *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France*

^b *TotalEnergies One Tech Belgium, Zone Industrielle C, 7181 Feluy, Belgium*

^c *SULZER Technology Commercialization Gas Solutions GTB, Neuwiesenstrasse 15, 8401 Winterthur, Switzerland*

With new environmental and industrial standards, the processing of light alkanes into valuable chemicals is undergoing major changes. The present study is focused on alternatives to ethane steam cracking. Reaching net-zero emissions of greenhouse gases according to the global plan by 2050 is not plausible if the current technologies are not dramatically improved. Thus, the modernization of mature technologies is one of the preferable solutions. For example, ethane processing to ethylene could be combined with CO₂ processing, i.e., by oxidative ethane dehydrogenation with CO₂ (ODH-CO₂).

Here we report on using Co-doped Mo₂C-decorated embryonic zeolite as the catalyst ODH-CO₂. The basic characteristics of precursors and ultimate catalysts were studied by complementary physicochemical methods such as ²⁹Si, ²⁷Al MAS NMR, Raman spectroscopy, XPS, powder X-ray diffraction, TGA, and N₂ physisorption.

Mo-Co carbides supported on embryonic zeolites show high potential in ODH-CO₂ with selective ethylene production. In contrast to monometallic carbides [1], Co-doped samples were able to apply for ODH-CO₂ under milder conditions. At 700 °C, ethane conversion reached about 20%, and CO₂ conversion was 22%, retaining 95% ethylene selectivity. On the same catalyst and temperature, by tuning settings was possible to improve CO₂ conversion 3 times. However, it was accompanied by a decrease in ethylene selectivity. Co-doping also stabilizes the carbide phase and prevents oxidation to inactive MoO₃. Thus, Mo-Co systems open a new possibility for the design of carbide catalytic systems for application under CO₂ flow. The catalyst's performance will be discussed in detail.

References:

[1] V. Bikbaeva, N. Nesterenko, S. Konnov, T.-S. Nguyen, J.-P. Gilson, V. Valtchev, *Applied Catalysis B: Environmental*, **320**, 122011 (2023).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Performance of a CeO₂-CuO/SBA-15 SO_x adsorbent in a desulfurization process (DeSO_x) in presence of water vapor

G. Guicheney,^{a,b,c,d} H. Nouali,^{b,c} S. Dorge,^{a,c} B. Lebeau,^{b,c} A-C. Houdon,^d J. Patarin,^e M. Soulard,^e M. Molière,^f M. Vierling,^f J-F. Brilhac,^{a,c}

^a Université de Haute-Alsace, LGRE, UMR 2334, F-68100 Mulhouse, France

^b Université de Haute-Alsace, IS2M-CNRS UMR 7361, F-68100 Mulhouse, France

^c Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France

^d ADEME, F-49004 Angers, France

^e Zéphir Alsace, F-68350 Brunstatt-Didenheim, France

^f GE Energy, F-90007 Belfort, France

In industrial plants, the combustion of solid and liquid fossil fuels leads to the SO_x emissions that are harmful to human health and the environment. To overcome this problem, SO_x abatement technologies have been developed such as the cyclic DeSO_x process using a regenerable SO_x adsorbent based on CuO supported on an organized mesoporous silica SBA-15 (CuO/SBA-15) [1]. However, as component of combustion fumes, H₂O vapour affects the CuO/SBA-15's SO₂ adsorption properties along the adsorption/regeneration cycles [2]. To improve the desulfurization performance under H₂O vapour, CeO₂ was added to the previous adsorbent, as SO₂ adsorption promoter and migration/coalescence limiter. Thus, the addition of CeO₂, with a CeO₂/Cu molar ratio equal to 0.7, allows to increase the SO₂ adsorption capacity up to 4 times higher than that of the CuO/SBA-15 adsorbent and stabilizes SO₂ adsorption performance at the breakthrough (Fig. 1).

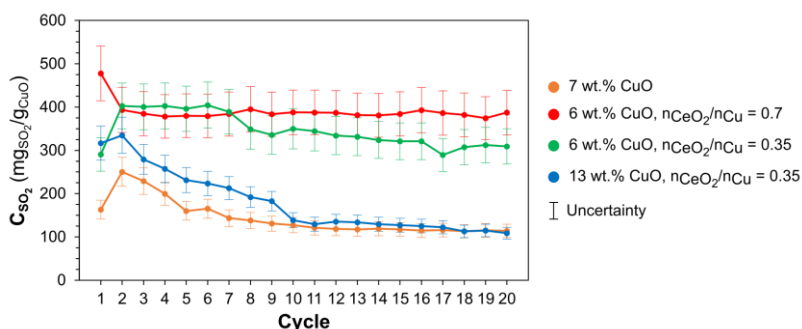


Fig. 1. Evolution of SO₂ (C_{SO₂}) adsorption capacity at the breakthrough of CeO₂-CuO/SBA-15 adsorbent at different CeO₂/CuO molar ratios in presence of water vapour

References:

[1] M. Berger, H. Nouali, S. Dorge *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **384**, 202–213 (2020)

[2] G. Guicheney, S. Dorge, H. Nouali *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **450**, 138056, (2022).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

**Porous materials for hybrid functional nanocomposites:
metal and organic nanowires confined in zeolites and mesoporous
silica**

M. Fabbiani^a, J. Haines^a, R. Viennois^a, B. Alonso^a, F. Di Renzo^a

^a ICGM, CNRS, Univ. Montpellier, ENSCM, Montpellier

Nanocomposites are a class of hybrid materials at a molecular level. They show properties arising from the combination of the different natures of their components. Therefore, the control of the chemistry and physics of nanocomposites allows the achievement of new and better properties for selected applications such as gas sensing and energy production. The key advantage lays in the formation nanostructures, e.g., of polymers and metals. Porous materials offer a compelling solution thanks to the possibility to tune their pores dimensions and arrangements. Among them, zeolites are of particular interest for their nano-porosity, tuneable chemistry, frameworks topologies and thermal stability.

In my research, I start from the synthesis of the desired zeolite hosts to be combined with guest molecules and metals in order to obtain the final nanocomposite. The characterization of the host-guest interactions and of the composite properties is the driving force for the achievement of functional materials. At ICGM, I have been working on the formation of Bi nanowires inside nano- and meso- porous materials for thermoelectric applications and on the polymerization of diphenylbutadiene (DPB) in aluminophosphates for photochemical hydrogen production. Moreover, nanostructuring BN inside the linear pores of high silica zeolites represents a promising way to obtain far UV diodes.

[1] M. Fabbiani, S. Romi, F. Alabarse, A. Celeste, F. Capitani, F. Borondics, C. Sandt, S. Contreras, L. Konczewicz, J. Rouquette, M. Santoro, J. Haines *CrystEngComm* **24**, 7109-7117 (2022).

[2] D. Paliwoda, M. Fabbiani, M. Wynn, F. Alabarse, A. Rosenthal, W. Crichton, L. Konczewicz, M. Bockowski, D. Maurin, T. Michel, U. B. Demirci, J. Rouquette, P. Hermet, F. Di Renzo, A. Van Der Lee, G. Cassabois, S. Bernard, *J. Inorg. Chem.* **61**, 18059-18066 (2022).

[3] M. Fabbiani, S. Al Nahari, L. Piveteau, E. Dib, V. Veremeienko, A. Gaje, D. Dumitrescu, P. Gaveau, T. Mineva, D. Massiot, A. van der Lee, J. Haines, B. Alonso *Chem. Mater.* **34**, 366-387 (2022).

[4] F. Alabarse, M. Polisi, M. Fabbiani, S. Quartieri, R. Arletti, B. Joseph, F. Capitani, S. Contreras, L. Konczewicz, J. Rouquette, B. Alonso, F. Di Renzo, G. Zambotti, M. Baù, M. Ferrari, V. Ferrari, A. Ponzoni*, M. Santoro*, J. Haines *ACS App. Mater. Inter.* **13** 27237-27244 (2021).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Recovering bio-isobutanol from model fermentation gases using an all-silica beta zeolite

B. Claessens,^a G. Wittevrongel,^a F. Rey,^b S. Valencia,^b J.F.M. Denayer^a

^a *Department of Chemical Engineering, Vrije Universiteit Brussel, Belgium*

^b *Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València, Spain*

Isobutanol is an important renewable chemical building block, produced from waste biomass in a fermentation process. During this fermentation, isobutanol can be continuously removed from the fermenter using gas-stripping or via flash evaporation. However, the resulting vapor mixture still contains a large amount of water vapor and a small amount of ethanol. A subsequent separation step is still needed to recover isobutanol.

In this contribution, we investigated the use of an in-house synthesized all-silica beta zeolite (Si-BEA) to recover isobutanol from such vapor mixtures. The Si-BEA zeolite was extensively characterized (XRD, SEM, Ar isotherms, vapor isotherms) and was shown to be essentially defect-free and highly hydrophobic. IAST calculations showed that the material is potentially more selective than previously identified commercial hydrophobic adsorbents [1]. Dynamic column breakthrough experiments confirmed the high selectivity of this material for isobutanol over water ($\alpha = 35$) and over ethanol ($\alpha = 10$). Sharp isobutanol breakthrough profiles were obtained, leading to a fraction of unused bed of only 6% at very short gas residence times (0.6s). The adsorbed isobutanol could be fully recovered via an isothermal purge step followed by mild heating (120 °C). This material thus appears to be highly promising for isobutanol recovery.[2]

[1] Claessens, B.; De Staercke, M.; Verstraete, E.; Baron, G.; Cousin-Saint-Remi, J.; Denayer, J. F. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020

[2] Claessens, B.; Wittevrongel, G. R.; Rey, F.; Valencia, S.; Cousin-Saint-Remi, J.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. *Chemical Engineering Journal* 2021, 412



THÈME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Ligand or metal center? Which one is more important in MOF design for CO₂ capture? In the example of glyme-modified MOFs

N. Israfilov^{a,c}, K. Soukup^b, B. Louis^c, J. M. Planeix^a

^a CNRS, CMC UMR 7140, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg, France.

^b Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, Rozvojová 135, 16502 Prague 6, Czech Republic.

^c CNRS, ICPEES UMR 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg, France.

The use of conventional amine-based adsorbents for Carbon Capture and Storage (CCS) comes slowly to an end. Their degradation, toxicity, and high regeneration cost of CO₂ led to low efficiency [1]. Therefore, it is primordial to find alternatives for it. One of the promising adsorbents are MOFs. The tunability of pores (both nature and size) differentiates them from other solid adsorbents. In general, while said MOFs in CCS the first idea that comes is a pre- or post-modification of MOFs with amines. The reason is the ability of amines to make carbamates with CO₂. But in general, it leads to high adsorption enthalpies, which decrease the energy efficiency of the desorption. In our work, we found that using glyme-modified ligands, especially with diglyme (Di(ethylene glycol) ethyl ether)) increased CO₂ adsorption at higher pressures, not much depending on the metal center.

MOF	SUM-103	SUM-153	SUM-303	SUM-403	Li@H4L3
Metal ion	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Li ⁺
CO ₂ adsorption (273K, 10 bar), mmol g ⁻¹	38.5	17.6	14.9	27	18.6

Table 1. CO₂ adsorption of MOFs.

[1] . A. Rey, Camille Gouedard, N. Ledirac, Albert Cohen, J. Dugay, et al., *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **19**, 576-583 (2013).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Lit sorbant/catalyseur pour une production de méthanol améliorée

F. Bihl ^a, A-C. Roger ^a B. Louis ^a

^a ICPEES – Université de Strasbourg, UMR 7515, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

Le méthanol est une molécule plateforme, utilisée comme solvant, réactif et chimique et carburant. La production annuelle mondiale est de 160 million de tonnes (métriques), témoignant de son importance pour de multiples applications. La principale voie de synthèse du méthanol s’effectue à partir de dihydrogène et de dioxyde de carbone ($CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O$) à 220-280 °C et 50-100 bars. Néanmoins, la thermodynamique peu favorable de cette réaction conduit à de faibles rendements (< 30%).

Le procédé « Sorption Enhanced Reaction Process » (SERP) est une technique complexe pour contourner les limites imposées par la thermodynamique.¹ Ce dernier est basé sur l’adsorption d’un produit pour déplacer l’équilibre de la réaction. Dans le cas de la synthèse du méthanol, il s’agit de l’adsorption d’eau au sein d’un lit catalytique par l’intermédiaire de matériaux poreux (zéolithes/MOFs). Le matériau poreux synthétisé pour notre étude est une zéolithe 13X,² en raison de ses capacités d’adsorption d’eau mais également pour sa robustesse dans les conditions de synthèse de méthanol.³

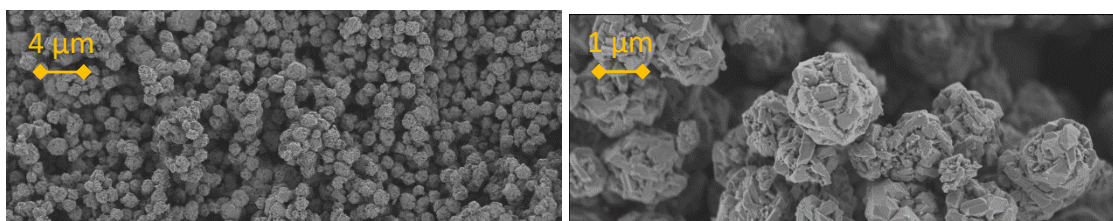


Fig. 1. Image MEB de la zéolithe 13X.

Surface spécifique BET (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)
700	28	0,4	0,3

Table 1. Analyse texturale de la zéolithe 13X par adsorption de N₂.

L’objectif est de présenter au congrès les 1^{ers} résultats du procédé SERP avec la zéolithe 13X synthétisée comme adsorbant de l’eau.

[1] A. Arora, S. Iyer, I. Bajaj, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 14143–14161 (2018).
 [2] H. Lechert, P. Staelin, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials 2nd Edition*, 150 (2002).
 [3] F. Fischer, W. Lutz, J-C. Buhl, *Microporous and Mesoporous Materials* **262**, 258-268 (2018).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Metal/Acid Bifunctional Catalysts as an Efficient Strategy to Boost Bio-LOHC Hydrogenation Storing hydrogen

P. Bazin, L. Pinard, **M. El Zayed**

Laboratoire de Chromatographie et de Spectrochimie (LCS), Université de Caen, CNRS, F-14000, Caen, France

Since hydrogen is a fairly light gas, storing it is a serious challenge. H₂'s unique properties call for particular infrastructures, which has thus far hindered its widespread application to the energy sector. Recent advances in science and technology have made it possible to handle hydrogen in a chemically bound form to liquid organic hydrogen carriers (LOHC), which enhances the technological concept that a future hydrogen economy might function without handling significant volumes of elemental hydrogen through the established fuel infrastructure. Pairs of hydrogen-rich and hydrogen-lean organic molecules make up LOHC systems, which store hydrogen through recurrent catalytic hydrogenation and dehydrogenation cycles [1]. Typically, the hydrogenation of aromatic compounds over heterogeneous catalysts is promoted by noble and transition metals, such as Pt and Pd, or Ni, respectively, deposited on a support, like alumina and carbon. The impact of intimacy between active sites in the observed synergy between zeolite and platinum is similar to that observed in bifunctional reactions [2,3]. During the hydrogenation of absorbed pyridine H_{sp}, diffuse from platinum sites into the acid sites, where the molecules are located, for the reaction to take place. This study will focus on the development of optimized catalytic materials for the hydrogenation and dehydrogenation cycles of LOHC. In this study bifunctional catalysts (hybrid Pt/Al₂O₃-Zeolite) will be developed, where different zeolite types (MFI, FAU, BEA) and metal/acid ratios are investigated for the hydrogenation of LOHC. Their acidity will be assessed by pyridine adsorption followed by FTIR showing only small changes before and after Pt introduction, on the very first automated probe molecule adsorption cell, PELICAEN, designed at LCS.

Références :

- [1] E. Southall and L. Lukashuk, *Johnson Matthey Technol*, **66**, 271–284 (2022).
[2] N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, M. Guisnet, *J. Catal.* **307**, 121-131 (2013).
[3] J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, *Appl. Catal. Gen.* **206**, 43-56 (2001).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Complexes à transfert de charge entre l'iode et MOFs à base de titane MIL-125 et MIL-125(NH₂)

Pedro H. M. Andrade^a, Christophe Volkringer^b, Thierry Loiseau^b, Hervé Vezin^a,
Matthieu Hureau^a, Alain Moissette^a

^aLASIRE, UMR CNRS 8516, FST, Université de Lille, France

^bUCCS, UMR CNRS 8181, FST, Université de Lille, France

Les MOFs à base de titane constituent une famille bien établie de matériaux poreux particulièrement intéressants en raison de leur activité redox, de leurs propriétés photocatalytiques et de leur faible toxicité. Le composé MIL-125 est un exemple de MOF de grande porosité à base de Ti, constitué d'une structure tétragonale quasi-cubique formée par des octaèdres de TiO₅(OH) et de liaisons BDC (1,4-benzènedicarboxylate) [1]. Son parent, le MIL-125(NH₂), peut être obtenu en fonctionnalisant le ligand BDC avec des groupes amino. Le MIL-125 et le MIL-125(NH₂) peuvent être utilisés, entre autres applications possibles, pour l'adsorption de polluants gazeux. L'adsorption de I₂ par le MIL-125 et le MIL-125(NH₂) a été étudiée après la synthèse des matériaux. De plus, pour évaluer l'influence du titane sur la capture de I₂, un MOF à base d'aluminium, CAU-1, isoréticulaire des composés MIL-125 a également été synthétisé. Les composés préparés ont été caractérisés à l'aide de la DRX sur poudre, de spectroscopies FTIR, Raman, UV-Vis en réflexion diffuse, RPE, mesures de sorption de N₂. Un changement de couleur a été observé après le contact entre les MOFs et l'iode gazeux : du blanc à l'orange dans le MIL-125, et du jaune au brun-orange dans le MIL-125(NH₂) et le CAU-1. Cette caractéristique a été étudiée en profondeur en utilisant l'absorption UV-visible et la diffusion Raman qui ont permis de mettre en évidence la présence des espèces I₂ et I₃⁻. En particulier, une étude cinétique a été menée par spectroscopie Raman pour évaluer la transformation de I₂ en I₃⁻ après contact entre les MOFs et I₂ en évaluant leurs contributions respectives au sein de la structure des matériaux. En utilisant la RPE, il a également été montré qu'un transfert de charge du ligand au métal (LMTC) dû à la réduction des sites Ti⁴⁺ en Ti³⁺ est photoinduit dans les composés à base de Ti lors de l'irradiation du MOF en l'absence de I₂. Cependant, il est intéressant de noter que la photo-irradiation du MIL-125 adsorbé avec de l'iode conduit à une diminution significative de la signature spectrale de Ti³⁺, démontrant que I₂ interfère avec le transfert d'électrons à l'intérieur des composés MIL-125.

[1] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, **131**, 10857-10859 (2009).



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

High pressure intrusion of potassium salt aqueous solutions in ZIF-8 for mechanical energy storage: influence of anion nature

A. Astafan^{a,b}, H. Nouali^{a,b}, A. Ryzhikov^{a,b}, J. Daou^{a,b}, C. Marichal^{a,b}, G. Chaplais^{a,b}

^a Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée, F-68100, Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, F-67000 Strasbourg, France.

Since 2001, our team has been studying the process of intrusion-extrusion of non-wetting liquids into a lyophobic porous material for absorption and storage of mechanical energy [1,2]. Depending on various physicochemical and structural parameters related to porous material combined with the nature of non-wetting liquid “porous solid–non-wetting liquid” system is able to restore, dissipate or absorb the supplied mechanical energy during the intrusion step and therefore to display a spring, shock-absorber or bumper behavior [1,2].

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs), a subclass of metal-organic frameworks may display both required hydrophobic and porous nature for a such application. The “ZIF-8–water” system has been shown to possess a spring behavior with a stored energy of 13 J/g [2]. Later, the use of aqueous salt solutions has been found as a way to improve the energetic performances of such systems in comparison with water [3].

The purpose of the present work is to evaluate the influence of anion ($X=I^-$, Br^- , Cl^- , and F^-) nature and the salt solution concentration on the intrusion-extrusion characteristics of “ZIF-8–KX aqueous solutions”. The results highlight that the intrusion pressure rises with salt concentration regardless the salt solution, and this rise becomes also more pronounced for smaller anions. This trend is also in correlation with the hydration enthalpy values of the anions which increase from I^- to F^- anion.

Furthermore, it has been observed that the anion nature influence on the behavior of “ZIF-8–KX aqueous solution” systems. When KCl, KBr and KI (contrary to KF) are used, at the same H_2O/KX molar ratio of 12, a bumper component appears even if it remains very minor compared to the spring behavior. It is also worthy to note that a remarkable stored energy of 64 J/g is achieved for the “ZIF-8–KF” system which displays a shock-absorber behavior.

At last, the characterizations (XRD and N_2 adsorption-desorption) of the post-intruded materials demonstrate the stability of ZIF-8 framework after intrusion-extrusion experiments for all studied systems.

Références

- [1] V. Eroshenko, R. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *Energetics*, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8129 (2001).
[2] G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4888 (2013).
[3] G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, *J. Phys. Chem C*, **118**, 7321 (2014).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Microporous materials for atmospheric water harvesting

H. Zhao,^a R. Guillet-Nicolas,^a X. Yang,^{b,*} V. Valtchev,^{a,b,*}

^a *Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie University, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, F-14050 Caen, France.*

^b *The ZeoMat Group, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technologies, CAS, Laoshan District, CN-266101 Qingdao, China.*

The freshwater scarcity is a global challenge credited to the entire world's population. Atmospheric water is emerging as an alternative resource and adsorption-based atmospheric water harvesting (AWH) has been proposed as a promising strategy. Ideal sorbent materials for AWH are required to have high water capacity, fast water adsorption/desorption kinetic, low energy consumption for regeneration, stable cycling performance, and reasonable cost.

As one of the important water sorbents, zeolite materials show high hydrophilicity (IUPAC type I isotherm) due to the abundance of extra-framework cations and the negatively charged framework. However, the zeolites need a high temperature to be regenerated (> 200°C), resulting in high energy consumption. Aluminophosphates (AIPOs) are zeolitic materials but with a neutral framework. The link between AIPOs and water is weak, therefore, their dehydration process can be carried out at a much lower temperature (~ 150°C). Apart from zeolitic materials, metal-organic framework (MOF) is also an emerging class of porous water sorbent. Their hydrophilicity can be modified by adjusting the concentration and species of ligands and metals. However, their mechanical instability and problematic large-scale production remain major challenges to date.

Here, for evaluating and screening suitable water sorbents for AWH, 10 different microporous materials, including zeolites, AIPOs, SAPOs, and MOFs, and their water adsorption behaviors are investigated. Among them, AIPO-18 and AIPO-34 show high water capacity, fast adsorption kinetics at even relatively dry conditions (<15% RH), low-temperature regeneration of 150 °C, and acceptable stability. Detailed information will be illustrated in the presentation.

Références:

- [1] X. Zhou, H. Lu, F. Zhao, G. Yu, *ACS Materials Lett.* **2**, 671 – 684 (2020).
[2] E.-P. Ng, S. Mintova, *Microporous and Mesoporous Materials.* **114**, 1–26 (2008).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

A systematic DFT screening of cationic faujasite-type zeolites for the adsorption of NO, NO₂ and H₂O

Ioannis Karamanis^{a,b}, Ayoub Daouli^b, Hubert Monnier^a, Marie-Antoinette Dziurla^c, Michael Badawi^{bc,*}

^a Institut National de Recherche et de Sécurité, 1 Rue du Morvan, CS60027, 54519 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

^b Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques, UMR CNRS 7019, Université de Lorraine, F-54000, Nancy, France

^c IUT de Moselle-Est, Université de Lorraine, Saint-Avold, France.

Abstract

In previous years lots of resources have been invested in the exploration of ways to reduce NO_x (NO and NO₂) emissions from internal engine sources including means of transport. NO_x released by engines in a confined working environment lacking in ventilation and exhaust treatments, represent a major health and safety problem. Solutions have been proposed which can tackle the problem in higher temperatures (> 200 °C) but until that temperature is reached the fumes are free to be released.

To treat this issue, materials that can capture NO_x at low temperatures and release them at higher ones are introduced, the *passive NO_x adsorbers* (PNA). Pt and Pd promoting zeolites constitute an attractive contestant because of their good mechanical stability and their porous structures offering high adsorption capacities and capabilities. In addition, they deal well with the sulphur poisoning which had limited the application of previously researched PNA. However, their price is too high to be implemented in an industrial scale so, in the current study, an alternative solution is researched.

Faujasite exchanged with monovalent and divalent cations and Si/Al = {47, 23, 2.43, 1.4} has been investigated theoretically, using – the popular nowadays at designing adsorbents[1,2] – DFT with a sophisticated dispersion correction scheme. Adsorption energies have been obtained for, H₂O and NO_x at 0 K. The selectivity and efficiency of the different cation exchanged structures are explored, indicating Fe²⁺ as a valid candidate..

References:

- [1] E.P. Hessou, W.G. Kanhounon, D. Rocca, H. Monnier, C. Vallières, S. Lebègue, M. Badawi, Adsorption of NO, NO₂, CO, H₂O and CO₂ over isolated monovalent cations in faujasite zeolite: a periodic DFT investigation, *Theor Chem Acc.* 137 (2018) 161. <https://doi.org/10.1007/s00214-018-2373-2>.
- [2] A. Daouli, E. Hessou, H. Monnier, D. Marie-Antoinette, A. Hasnaoui, G. Maurin, M. Badawi, Adsorption of NO, NO₂ and H₂O in divalent cation faujasite type zeolites: A Density Functional Theory screening approach, *Physical Chemistry Chemical Physics.* (2022). <https://doi.org/10.1039/D2CP00553K>.

POSTERS
THEME 3



THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
- Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
- Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Ab initio screening of divalent cations embedded in chabazite for separation operations involving CH₄, CO₂, H₂ and N₂

J. Rey^a, A Daouli^b, E.H. Lahrar^a, V. Valtchev^a, M. Badawi^a, R. Guillet-Nicolas^a

^aLaboratoire Catalyse et Spectrochimie, Univ. Normandie, ENSICAEN, CNRS, France.

^bLaboratoire de Physique et Chimie Théoriques, CNRS, Univ. Lorraine, France.

Separation and adsorption of gases are processes of utmost importance in purification of CH₄ rich mixture (biogas or natural gas), in CO₂ capture or in valorization of H₂. The selectivity of CO₂/CH₄, N₂/CH₄ or N₂/H₂ separations is crucial.^[1] Here we will focus on chabazite, a small pore zeolite with many industrial applications in separation, adsorption, and catalysis. So far, most of the studies deal with monovalent cations exchanged chabazites.^[2] Herein, we present the results of a systematic computation screening (i.e., periodic DFT calculations and TS/HI dispersion correction, implemented in VASP code)^[3] of a series of divalent cations, selected among cheap and commonly available metal divalent cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Sn²⁺) distributed over different sites of chabazite (Fig 1.a). Mg-chabazite has revealed to be the most promising for CO₂/CH₄ separation (Fig 1.b). To complement this static investigation at T = 0 K, *ab-initio* molecular dynamics at finite temperature (T = 300 K) has further confirmed the potential interest of this material. For the purification of H₂ rich mixture, Ca-chabazite could be proposed. Experimental work is ongoing to harness these findings.

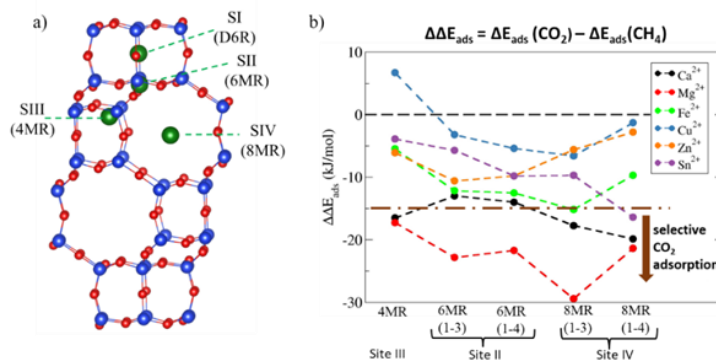


Fig. 1. a) Extraframework cation binding sites SI to SIV. b) Difference of adsorption energies of CO₂ and CH₄ on the series of divalent cation exchanged chabazites.

Références:

- [1] E. Pérez-Botella, S. Valencia, F. Rey, F., *Chem. Rev.*, in press (2022)
- [2] S. Ghojavand, B. Coasne, E. B. Clatworthy, R. Guillet-Nicolas, P. Bazin, M. Desmurs, L. Jacobo Aguilera, V. Ruaux, S. Mintova, *ACS Appl. Nano Mater.*, 5 (4), 5578–5588 (2022)
- [3] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bučko, M. Badawi. *J. Chem. Phys.*, 144, 244705 (2016)


THEME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Détermination facile et rapide de la topologie des matériaux poreux cristallins avec CrystalNets.jl

L. Zoubritzky^{a,b}, F.-X. Coudert^a

^a Chimie ParisTech PSL, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, Paris, France

^b Air Liquide, Campus Innovation Paris, Les Loges-en-Josas, France

L'étude topologique d'un matériau est le calcul des propriétés résultant du graphe de ses liaisons chimiques. Cette représentation simplifiée d'une structure s'abstrait du positionnement précis des atomes et de leur nature, ce qui permet de classifier ensemble une grande variété de matériaux partageant la même topologie. Cependant, l'identification d'une topologie, aussi appelée la canonisation de graphe, est un problème computationnellement complexe, particulièrement pour les graphes infinis périodiques qui caractérisent les matériaux cristallins.

CrystalNets.jl est un nouveau logiciel libre écrit en Julia pour l'identification des topologies d'un matériau poreux cristallin [1]. Il est très efficace même pour les structures larges, et implémente plusieurs algorithmes de regroupement d'atomes afin de pouvoir explorer les différentes représentations topologiques d'un même matériau.

Nous présenterons l'algorithme de CrystalNets.jl et son application à l'identification topologique de plusieurs bases de données de matériaux divers (zéolites, MOFs, aluminophosphates, etc.). Nous montrerons aussi son interface web qui permet d'utiliser intuitivement le logiciel, sans installation et sans prérequis.

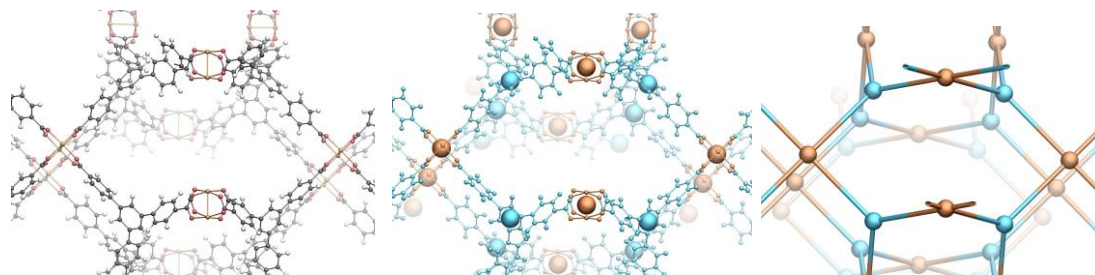


Fig. 1. Décomposition du MOF-143 [2] en sa topologie sous-jacente **pto**

Références :

[1] Lionel Zoubritzky, François-Xavier Coudert, *SciPost Chem.* **1**, 005 (2022)

[2] H. Furukawa, Y. Bok Go, N. Ko, Y. Kwan Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **50**, 9147 (2011)

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Localisation par 3D ED des cations Na⁺ dans la zéolithe ECR-1

**T. Örs^{a,b}, Irena Déroche^{a,b}, C. Chatelard^{c,d}, M. Dodin^c,
R. Martinez-Franco^c, A. Tuel^d, J.-L. Paillaud^{a,b}**

^a *Université de Haute-Alsace, Institut de Science de Matériaux de Mulhouse, UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, 68100 Mulhouse, France*

^b *Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France*

^c *IFP Energies Nouvelles-Etablissement de Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360, Solaize, France*

^d *Université de Lyon, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, IRCELYON, UMR CNRS 5256, Université Lyon 1, 2 av. Einstein, 69626, Villeurbanne Cedex, France*

En présence de trioxane et en faisant varier différents paramètres de synthèse dont la température et le rapport Na₂O/Si, les zéolithes mazzite (MAZ) et ECR-1 (EON) peuvent être obtenues pures mais également sous forme de mélange de phase [1]. Les poudres étant constituées d'agrégats de cristaux de taille nanométrique, la technique de diffraction des rayons X n'est pas ici la plus adaptée pour une étude structurale. Cependant, les méthodes émergentes de diffraction des électrons en 3D (3D ED) permettent de résoudre les structures à partir de tels matériaux nanocristallins, elles s'approprient très bien donc à la détermination de la structure des zéolithes [2].

Dans cette étude, la technique 3D ED sur microscope électronique en transmission (MET) avec la précession des électrons a permis de situer 75% des cations Na⁺ sur 3 positions cristallographiques distinctes dans une ECR-1 pure de formule chimique Na₁₁[(Al₁₁Si₄₉O₁₂₀)]. Ces positions diffèrent de celles obtenues précédemment par la méthode Rietveld dans une ECR-1 hydratée de formule très proche Na_{10.97}Ca_{0.36}(H₂O)_x[Al_{11.54}Si_{48.46}O₁₂₀] [3]. De toute évidence, le vide (~ 10⁻⁵ Pa) au niveau du porte objet du MET a fortement déshydraté l'échantillon et évacué une majeure partie des molécules de trioxane non chargées. Afin de confirmer les positions cationiques obtenues expérimentalement, une étude par simulation Monte Carlo dans l'ensemble canonique a été entreprise, basée sur les paramètres de champ de force adaptés aux zéolithes contenant le Na⁺ [4].

Références :

- [1] C. Chatelard, M. Dodin, R. Martinez-Franco, A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.*, **318** 111015 (2021).
[2] G. Steciuk, O. Schäf, L. Tortet, H. Pizzala, L. Palatinus, W. Hornfeck, J.-L. Paillaud, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021** 628–638 (2021).
[3] A.F. Gualtieri, S. Ferrari, E. Galli, F. Di Renzo, W. Van Beek, *Chem. Mater.* **18** 76–84 (2006).
[4] A. M. Thomas, S. Nag, D. K. Yadav, S. Uniyal, S. Uma, Y. Subramanian, *Microporous Mesoporous Mater.*, **300** 110119 (2020).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Propane / propylene separation with cation exchanged LTA zeolites

M. A. Benchaabane,^a **B. Claessens**,^a G. Trierweiler Gonçalves,^b J.-L. Paillaud,^b G. Chaplais,^b J. Daou,^b E. Bloch,^a S. Bourrelly,^a

^a*Aix-Marseille Université, CNRS, MADIREL UMR7246, Centre de St Jérôme, 13013 Marseille, France*

^b*Université de Haute-Alsace, CNRS, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, F-68093 Mulhouse, France*

Propane / propylene separation by cryogenic distillation is a challenging separation, which could be performed more efficiently via adsorption. LTA zeolites have been identified as promising adsorbents,^[1-4] but few systematic studies of the effect of the extra-framework cation on the adsorption of propane and propylene have been reported.^[5]

In this work, the adsorption behavior of pure silica LTA was compared with LTA zeolites exchanged with different extra framework cations (Na, Mg, Ca, Cu, Zn). Adsorption isotherms of propane and propylene were measured on an *in-house* developed setup, allowing the simultaneous measurement of the pseudo-differential enthalpy. For LTA zeolite samples exchanged with divalent cations, a strong interaction of propylene with the framework was observed, opening perspectives for equilibrium-based propylene / propane separations. For LTA zeolites exchanged with monovalent cations, slow diffusion of propane was observed, opening perspectives for a kinetic separation.

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Adsorption de radon dans les zéolithes

R. Fischbach^{a,b}, I. Déroche^{a,b}, T. Örs^{a,b}, J.-L. Pailaud^{a,b}

^a *Université de Haute-Alsace, Institut de Science de Matériaux de Mulhouse, UMR 7361, 15 RUE Jean Starcky, 68100 Mulhouse, France*

^b *Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France*

Les zéolithes sont utilisées comme adsorbants dans de nombreuses applications, dont la décontamination (COV, ...) et la séparation de divers mélanges gazeux, incluant les gaz monoatomiques [1,2]. Néanmoins, concernant l'adsorption du radon par les zéolithes, seulement quelques études ont été reporté dans la littérature [3]. Or, trouver un matériau pour l'adsorption sélective de ce gaz monoatomique, radioactif constitue un vrai challenge à la fois pour la recherche fondamentale (physique subatomique) et appliquée (décontamination).

Nous avons étudié l'adsorption du Rn dans les zéolithes purement silicatées (composition chimique SiO₂) afin de relier les propriétés d'adsorption du Rn aux propriétés structurales du matériau (densité, dimension des pores, tailles des fenêtres, ...). Ainsi, la technique de simulation Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, employant des potentiels interatomiques adaptés pour décrire les interactions [4] nous a permis d'obtenir les isothermes d'adsorption et les chaleurs isostériques. Par une analyse détaillée de ces grandeurs nous avons mis en évidence une relation entre l'affinité de l'adsorbat pour les surface zéolithique et les propriétés structurales. Par conséquent, nous avons pu identifier les structures zéolithiques adaptées pour l'adsorption sélective du Rn. L'étape suivante de l'étude consiste alors à faire varier la composition chimique des structures sélectionnées afin d'optimiser les zéolithes pour l'adsorption du Rn et la séparation du mélange gazeux Rn/Xe.

Références :

[1] F. Guo, Y. Liu, J. Hu, H. Liu, Y. Hu, *PCCP* **20**, 28193 (2018).

[2] R. Anderson, B. Schweitzer, T. Wu, M.A. Carreon, D.A. Gomez-Gualdron, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 582 (2018).

[3] I. Bikit, D. Mrdja, K. Bikit, S. Grujic, D. Knezevic, S. Forkapic, U. Kozmidis-Luburic, *Radiation Measurements* **72**, 70 (2015).

[4] J.R. Mick, M. S. Barhaghi, J.J. Potoff, *J. Chem. Eng. Data* **61**, 1625 (2016).

**THEME**

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

Zeolites “local redox potential” by studying photoelectron transfer according to the Marcus theory.Matthieu Hureau^a, Pedro H. M. Andrade^a, Alain Moissette^a^a *Univ. Lille, UMR 8516 – LASIRE, F-59655 Villeneuve d'Ascq, France*

Photoinduced electron-transfer (PET) processes are of fundamental importance in photochemical processes of biological and chemical systems. The ability to induce and maintain the charge separated states (CSS) is essential for the vitality of artificial light energy harvesting systems and then, the possibility of stabilizing sufficiently long CSSs to reduce the back electron transfer is essential. In order to slow down the rate of the recombination reactions, the use of confined media such as zeolites seems to be a promising way [1]. Zeolites are crystalline microporous aluminosilicates with a regular structure composed of channels and cavities of molecular dimensions. Thus, the internal pore volume of such dehydrated host material can easily accommodate guest molecules. The substitution of Al(III) for Si(IV) in the zeolite framework requires charge compensating extra framework cations M^+ to ensure the charge neutrality. The aim of our study is to identify the parameters allowing a chemical control and a tunable lifetime of the CSSs using two probe molecule and various zeolite structures and compositions. The first probe molecule is 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (DPH) which is known to generate radical cation upon UV photoexcitation [2]. The second probe is the 1,4 dicyanobenzene (DCB) well-known to generate radical anion under photoexcitation.

Previous studies showed that the stabilization of CSS depends markedly on the pore size, on the framework aluminum content and on the nature of the extraframework cation [3]. However, currently all the energetic and dynamic reasons for the long-lived charge separation are not yet well understood and are still under investigations. Among the energetic factors, the knowledge of the activation energy is of high importance because it can help to show the correlation between the electron transfer rate and the free energy by demonstrating a Marcus type dependence for such mechanisms. In that context, we demonstrated previously by studying the effect of the aluminium content on the recombination mechanism that the recombination kinetics in sodium exchanged MFI zeolites doesn't depend on the activation energy [2]. These experiments showed indeed that the stabilization of photoejected electron and radical cation depends only on the average distance between aluminum atoms.

In the present work, we report the experimental determination of local redox potential in zeolites after the study of a radical cation-electron or radical anion-hole recombination after photoionization of probe molecule incorporated in the internal volume of various channel-type zeolites. With the use of DPH we have been able to determine the redox potential of $\text{Zeo}/\text{Zeo}^\bullet$ which can explain partially the property of stabilizing electron in zeolite. By the use of electron acceptor (DCB), we demonstrate the ability of the zeolite to eject an electron and stabilizing an electronic hole in the materials and we determine the redox potential of $\text{Zeo}^{+\bullet}/\text{Zeo}$ by using Marcus theory.

References

- [1] M. Hureau, A. Moissette, H. Vezin, C. Brémard, M. Orio *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 1812 - 1825
[2] M. Hureau, A. Moissette, J. Gaillard, C. Brémard *Photochem. Photobiol. Sci.* 2012, 11, 1515 - 1519
[3] M. Hureau, A. Moissette, A. Legrand, F. Luchez, M. Sliwa, C. Brémard *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 9092 - 9105



THÈME

- Thème 1 : Elaboration et mise en forme de matériaux poreux
 Thème 2 : Applications pour environnement, énergie et santé
 Thème 3 : Modélisation et caractérisation de matériaux poreux

FT-IR characterization on zeolite templated carbon doped with nitrogen and phosphorous

Shuang Tan,^{1,2} **Francesco Dalena**,² Eddy Dib,² Igor E. Golub,² Hailing Guo,¹ Svetlana Mintova^{1,2}

¹China University of Petroleum, Qingdao 266580, China

²Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Caen, 14000, France

Zeolite Templated Carbon (ZTC) is a class of microporous, nano-ordered, carbon-based materials synthesized using zeolites' framework as a template. The resulting ZTC framework consists of assembled sp^2 carbon atoms exhibiting a high specific surface area and a uniform microporous network [1]. Consequently, the ZTC is a promising support for metals with applications in catalysis [2].

The FT-IR spectroscopic characterization of these materials is still a challenging task due to the black color rendering the acquisition of FT-IR spectra thus hiding a wealth of structural information. In this work we studied the ZTC by FT-IR spectroscopy with emphasis on their functional groups. The pure, nitrogen-doped, and phosphorus-doped ZTC were studied and the FT-IR spectra are shown in Figure 1. Additional XPS, NMR, XRD, SEM-EDS, BET and RAMAN results in combination with DFT theoretical calculations will be presented.

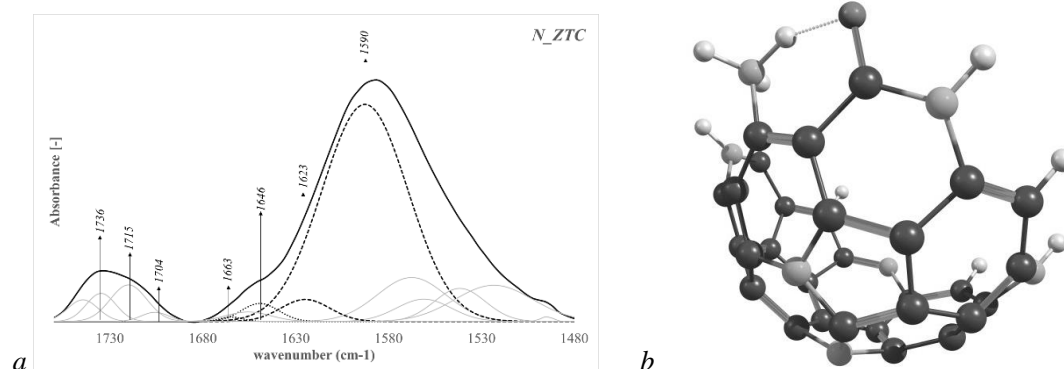


Fig. 1. IR spectrum of nitrogen-doped ZTC in the 1730-1480 cm^{-1} region containing the stretching vibrations of the C = O and C = C sp^2 (a) and the DFT model of the same sample. (b)

- [1] T. Kyotani, Z. Ma, A. Tomita, *Carbon* **41** 1451–1459 (2003).
 [2] H. Nishihara, T. Kyotani, *Chem. Commun.* **54** 5648–5673 (2018).

LISTE DES PARTICIPANTS

Nom	Prénom	Adresse électronique
Aguesse	Joël	joel.aguesse@ensicaen.fr
Al Atrach	Jaouad	lcs@ensicaen.fr
Amedlous	Abdallah	abdallah.amedlous@ensicaen.fr
Andrade	Pedro Henrique	mapedroh@gmail.com
Astafan	Amir	amir.astafan@uha.fr
Badawi	Michael	michael.badawi@univ-lorraine.fr
Batonneau-Gener	Isabelle	isabelle.gener@univ-poitiers.fr
Bayout	Abdelilah	abdelilah.bayout@enscm.fr
Behling	Ronan	marine.serralta@anton-paar.com
Bellat	Jean-Pierre	jean-pierre.bellat@u-bourgogne.fr
Benamar	Mohamed	mohamed.benamar@univ-poitiers.fr
Benariac-Doumal	Loïc	loic.benariac-doumal@esrf.fr
Bihl	François	francois.bihl@etu.unistra.fr
Bikbaeva	Vera	bikbaeva@ensicaen.fr
Bloch	Emily	emily.bloch@univ-amu.fr
Bouchy	Christophe	christophe.bouchy@ifpen.fr
Boudjema	Lotfi	lotfi.boudjema@univ-amu.fr
Bourrelly	Sandrine	sandrine.bourrelly@univ-amu.fr
Brun	Nicolas	nicolas.brun@enscm.fr
Bryant	Megan	megan.bryant@aptar.com
Chaib Draa	Yacine Malik	yacine-malik.chaib-draa@uha.fr
Chaplais	Gérald	gerald.chaplais@uha.fr
Chettouh	Feriel	marine.serralta@anton-paar.com
Chizallet	Céline	celine.chizallet@ifpen.fr
Claessens	Benjamin	benjamin.claessens@univ-amu.fr
Clatworthy	Edwin	edwin.clatworthy@ensicaen.fr
Coasne	Benoit	benoit.coasne@univ-grenoble-alpes.fr
Compère	Steven	steven.compere@univ-poitiers.fr
Coutier	Claire	claire_coutier@etu.u-bourgogne.fr
Cruchade	Hugo	hugo.cruchade@ensicaen.fr
Dalena	Francesco	francesco.dalena@ensicaen.fr
Daou	Jean	jean.daou@aptar.com
Decrom	Julien	julien.decrom@totalenergies.com
Deroche	Irena	irena.deroche@uha.fr
Dhainaut	Jérémy	jeremy.dhainaut@univ-lille.fr
Dib	Eddy	eddy.dib@ensicaen.fr
Ehrling	Sebastian	sebastian.ehrling@3p-instruments.com
El Zayed	Maya	maya.el-zayed@gmail.com
Fabbiani	Marco	marco.fabbiani@umontpellier.fr
Fahda	Mohammad	mohammad.fahda@ensicaen.fr
Faryssy	Mohamed	mohamed.faryssy@ribori-instrumentation.com
Forler	Patrice	patrice.forler@aptar.com
Froehly	Marie	marie.froehly@uha.fr
Gay	Anne-Sophie	anne-sophie.gay@ifpen.fr
Geloso	Marco Giuseppe	lcs@ensicaen.fr
Ghojavand	Sajjad	sajjad.ghojavand@ensicaen.fr
Gilson	Jean-Pierre	gilson@ensicaen.fr
Golub	Igor	seraph347@gmail.com
Got	Clément	clement.got@ifp.fr

Guicheney	Grégory	gregory.guicheney@uha.fr
Guillet-Nicolas	Rémy	remy.guillet@ensicaen.fr
Hureau	Matthieu	matthieu.hureau@univ-lille.fr
Israfilov	Nizami	nisrafilov@unistra.fr
Karamanis	Ioannis	giannis.karamanis@univ-lorraine.fr
Lafjah	Mama	mlafjah@gmail.com
Lakiss	Louwanda	louwanda.lakiss@ensicaen.fr
Lazarova	Hristina	hristina.lazarova@ensicaen.fr
Legrand	Alexandre	alexandre.legrand@univ-lille.fr
Lehn	Jean-Marie	
Liu	Fangbing	fangbing.liu@univ-lyon1.fr
Llewellyn	Philip	philip.llewellyn@totalenergies.com
Longue	Camille	camille.longue@ensicaen.fr
Louis	Benoit	blouis@unistra.fr
Magisson	Aymeric	aymeric.magisson@ensicaen.fr
Mahmoud	Nadine	nadine.mahmoud@uha.fr
Martinez Franco	Raquel	raquel.martinez-franco@ifpen.fr
Mercer	Michelle	michelle@mercerc-instruments.com
Mintova	Svetlana	svetlana.mintova@ensicaen.fr
Moisette	Alain	alain.moisette@univ-lille.fr
Monnier	Hubert	hubert.monnier@inrs.fr
Moury	Alexandre	alexandre.moury@micromeritics.com
Nouali	Habiba	habiba.nouali@uha.fr
Oheix	Emmanuel	emmanuel.oheix@uha.fr
Ollivier	Marie	marie_ollivier@etu.u-bourgogne.fr
Omran	Ahmed	omran@ensicaen.fr
Ors	Taylan	taylan.ors@uha.fr
Pace	Ludovica	ludovica.pace@ensicaen.fr
Paillaud	Jean-Louis	jean-louis.paillaud@uha.fr
Pernet	Samuel	samuel.pernet@uha.fr
Picard	Olivier	olivier.picard@micromeritics.com
Pichot	Nathan	nathan.pichot@univ-poitiers.fr
Pinard	Ludovic	ludovic.pinard@ensicaen.fr
Premet	Laura	laura.premet@uha.fr
Rey	Jérôme	jerome.rey@univ-lorraine.fr
Ricci	Yannice	yannice.ricci@ribori-instrumentation.com
Roland	Pascal	pascal.roland@ensicaen.fr
Rusev	Rusi	rusi.rusev@ensicaen.fr
Ryzhikov	Andrey	andrey.ryzhikov@uha.fr
Sachse	Alexander	alexander.sachse@univ-poitiers.fr
Sebbat	Malik	malik.sebbat@hotmail.com
Sigrist	Arnaud	a.sigrist@onlinecas.com
Sigrist	Stefan	sigrist@onlinecas.com
Teixeira	Michaël	michael.teixeira@etu.unistra.fr
Thibault-Starzyk	Frédéric	frederic.thibault-starzyk@cnsr.fr
Tortet	Laurence	laurence.tortet@univ-amu.fr
Travert	Arnaud	arnaud.travert@ensicaen.fr
Trierweiler Goncalves	Gabriel	gabriel.trierweiler-goncalves@uha.fr
Valtchev	Valentin	valentin.valtchev@ensicaen.fr
Van Daele	Stijn	stijn.van-daele@totalenergies.com

Wang	Risheng	risheng.wang@ensicaen.fr
Weber	Guy	guy.weber@u-bourgogne.fr
Wernert	Véronique	veronique.wernert@univ-amu.fr
Wu	Junwei	junwei.wu@ensicaen.fr
Yue	Qiudi	qiudi.yue@ensicaen.fr
Zarbaliyev	Baylar	beyler.zarbaliyev@etu.unistra.fr
Zerega	Yves	yves.zerega@univ-amu.fr
Zhang	Ruizhe	ruizhe.zhang@ensicaen.fr
Zhao	Haonuan	zhaohaonuan@163.com
Zoubritzky	Lionel	lionel.zoubritzky@chimieparistech.psl.eu

ASSEMBLEE GENERALE

Jeudi 30 mars 2023 à 10h15

A l'issue du renouvellement des membres du Comité du GFZ par l'Assemblée Générale de l'association qui s'est tenue le 30 mars 2022, le nombre de personnes siégeant au Comité du GFZ était de 9, conformément aux statuts de l'association.

Composition du comité :

- Jean Daou (Président), APTAR-CSP Technologies – Mulhouse
- Christophe Bouchy (Secrétaire), IFPEN – Solaize
- Emily Bloch (Trésorière), Madirel – UMR 7246 – Marseille
- Nicolas Brun (Membre), ICG – Montpellier
- Ludovic Pinard (Membre) LCS – UMR 6506 – Caen
- Louwanda Lakiss (Membre), LCS – UMR 6506 – Caen
- Alexander Sachse (Membre), IC2MP – Poitiers
- Benoît Louis (Membre), ICPEES – Strasbourg
- Stijn Van Daele (Membre), TotalEnergies – Feluy

L'assemblée devra procéder au remplacement ou renouvellement de trois membres du comité :

- Jean Daou (Président), APTAR-CSP Technologies – Mulhouse
- Nicolas Brun (Membre), ICG – Montpellier
- Ludovic Pinard (Membre) LCS – UMR 6506 – Caen

Pour pouvoir au remplacement de ces membres sortants, le comité recevra les candidatures lors de la réunion du GFZ. Ces candidatures seront soumises au vote lors de l'Assemblée Générale. Les candidats sont priés de se faire connaître auprès d'un membre du bureau avant le mercredi 29 mars, 18 heures.

Le bureau du Groupe Français des Zéolithes remercie les sponsors pour leur participation.

