Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type Metal-Organic Frameworks

Elsa Alvarez

▶ **To cite this version:**

Elsa Alvarez. Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type Metal-Organic Frameworks. Chimie inorganique. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLV006 . tel-01369767

HAL Id: tel-01369767

https://theses.hal.science/tel-01369767

Submitted on 21 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2016SACLV006

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ÉCOLE DOCTORALE N°571
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

Mme Elsa Alvarez

Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type "Metal-Organic Frameworks"

Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 19 janvier 2016 :

Composition du Jury :
M. P. Mialane, Professeur à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Président du Jury
M. G. De Weireld, Professeur à l'Université de Mons, Rapporteur
Mme. B. Lebeau-Talamona, Directrice de Recherche, CNRS, Rapporteur
Mme. V. Briois, Directrice de Recherche, Synchrotron Soleil, Examinatrice
M. C. Serre, Directeur de Recherche CNRS, Directeur de thèse
M. M. Daturi, Professeur à l'ENSICAEN, Co-Encadrant
Mme. K. Pajot, Ingénieur de Recherche, Peugeot Citroën PSA, Co-Encadrante

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre d'une convention CIFRE établie entre PSA Peugeot Citroën, l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV) et le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen (LCS). Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à leur réalisation.

En premier lieu je tiens, à remercier vivement les membres du jury de thèse, à leur exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux de recherche. Je remercie Monsieur Pierre Mialane, Professeur à l'Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines, qui m'a fait l'honneur de présider le jury. Je remercie les rapporteurs de cette thèse, Monsieur Guy De Weireld, Professeur à l'Université de Mons et Madame Bénédicte Lebeau, Directrice de Recherche CNRS à Mulhouse. Je remercie également Madame Valérie Briois, Directrice de Recherche au Synchrotron Soleil.

Je remercie vivement Monsieur Christian Serre, mon directeur de thèse ainsi que Monsieur Marco Daturi et Madame Karine Pajot, mes co-encadrants. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Christian de m'avoir acceptée en thèse au sein de l'ILV et laissé la liberté nécessaire à l'accomplissement de mes travaux, tout en gardant un regard expert et critique. Je lui suis très reconnaissante de m'avoir encouragée à découvrir le travail passionnant de chercheur à travers cette thèse. Mes remerciements vont également à Marco pour ses conseils en spectroscopie ainsi que pour l'accueil et les conditions de travail offerts lors de mes trois séjours au LCS. J'adresse de chaleureux remerciements à Karine, pour son attention, son écoute et ses conseils. Je tiens également à remercier Monsieur Gilbert Blanchard qui est à l'origine de ce projet de doctorat.

Je remercie vivement Madame Patricia Horcajada pour son encadrement lors de mon stage de Master 2 à l'ILV et tous les conseils avisés qu'elle a pu me prodiguer et qui m'ont été fortement utiles par la suite.

Ces travaux sont le fruit de nombreuses collaborations, il me tient particulièrement à cœur de remercier :

- *Monsieur Farid Nouar pour son soutien tout au long de ces trois ans et tout particulièrement son aide précieuse sur la mise à l'échelle des MOFs.*
- *Monsieur Thomas Devic pour l'intérêt porté à mon travail, sa disponibilité et son avis éclairé.*
- *Madame Nathalie Guillou, Monsieur Guillaume Maurin et Madame Charlotte Martineau, sans qui la résolution structurale de la Basolite A520 n'aurait pu se faire.*
- *Madame Samia Benchabane, de m'avoir permis d'utiliser la chambre de simulation environnementale.*
- *Monsieur Jérôme Delafoy pour son aide technique et sa disponibilité.*
- *Monsieur Philippe Bazin pour son aide précieuse et sa constante disponibilité lors des caractérisations à l'aide de la cellule Jumpipe.*
- *Monsieur Guillaume Clet pour son aide précieuse lors des caractérisations par spectroscopie Raman.*

Je suis également très reconnaissante aux étudiants de Master 2 que j'ai eu le plaisir d'encadrer : Clément Le Guillouzer et Jérémy Gracieux. Je les remercie pour la contribution qu'ils ont apportée à cette thèse.

Je remercie également tous les membres de l'ILV, qui, par leur bonne humeur, leur aide et leur soutien m'ont permis de mener ce projet à bien, dans une ambiance de travail particulièrement agréable. Je pense notamment à : Antoine, Carine, Clémence, Damien, Fay, Florence, Georges, Hala, Hubert, Lucy, Marvin, Maame, Mazheva, Monica, Nastya, les deux Nathalie, les deux Paul, Rhizlaine, Saad, Sujing, Tanay, Tania.

Merci enfin à tous ceux que j'aurais pu oublier involontairement.

Je clos ces remerciements en dédiant cette thèse de doctorat à mes parents, qui m'ont toujours soutenue, aidée, et encouragée.

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I – Bibliographique

1 Air intérieur : que respirons-nous ? 5
1.1 La qualité de l'air 5
1.2 L'air de l'habitacle automobile 5

2 La problématique des COV 7
2.1 Etude des COV 7
2.2 Les COV dans l'habitacle automobile 8
2.3 Les réglementations 9

3 Le traitement des COV 11
3.1 Panorama des solutions existantes 11
3.2 L'adsorption 14
3.3 Les matériaux poreux de référence 16
3.4 Etat de l'art technologique 19
3.5 Conclusions et perspectives 20
3.6 Cahier des charges PSA 21

4 Les matériaux hybrides cristallisés 23
4.1 Introduction aux MOFs 23
4.2 Adsorption des COV par les MOFs 31
4.3 Etape de pré-screening 38

5 Références 39

Chapitre II - Synthèse de MOFs

1 Synthèse et caractérisation de MOFs de référence 48
1.1 Les solides mésoporeux MIL-100(Al) et MIL-100(Fe) 51
1.2 MIL-127 (Fe) 62
1.3 Basolite A520 68
1.4 MIL-53(Al)-BDC 73
1.5 MIL-88B_2CF_3(Fe) 76
1.6 MIL-103 (Y) 80
1.7 MIL-140C (Zr) 83
1.8 MIL-96(Al) 86

2 Synthèse et caractérisation de nouveaux MOFs 90
5.1 2.1 Série fumarate : Ga, V, In 90
5.2 2.2 Zr / TAzBz 100
5.3 2.3 Conclusions et perspectives 106

3 Références 106

Chapitre III - Caractérisation par spectroscopie

1 Introduction 110

2 Théorie 113
2.1 Sites d'adsorption 113
2.2 Chaleur d'adsorption 114
2.3 Confinement 115
2.4 Acides et Bases 115
2.5 Molécules sondes 116
2.6 Etudes des MOFs par spectroscopie IR 117

3 Spectroscopie *in situ* 119
3.1 Description du système 119
3.2 Protocole expérimental 121
3.3 Analyse quantitative 122
3.4 Résultats sur l'acétaldéhyde 122
3.5 Résultats sur le toluène 127

***4* Spectroscopie *operando* 129**
4.1 Description du système 129
4.2 Protocole expérimental 132
4.3 Résultats sur l'acétaldéhyde 136
4.4 Résultats sur le toluène 153
4.5 Résultats sur le méthanol 158
4.6 Résultats comparatif 172
4.7 Conclusion 173

5 Références 174

Chapitre IV - Tests applicatifs

1 Introduction 177
3.1 Principe de la mise en forme 178
3.2 Dispositif et protocole expérimentaux 178
3.3 Mise en forme de la Basolite A520 181
3.4 Caractérisations des agglomérats de Basolite A520 182
3.5 Mise en forme du MIL-100 (Fe) 184
3.6 Caractérisations des agglomérats de MIL-100(Fe) 185
3.7 Mise en forme du MIL-127(Fe) 187
3.8 Caractérisations des agglomérats de MIL-127(Fe) 188

4 Tests applicatifs en chambre de simulation environnementale .190
4.1 Description du dispositif 190
4.2 Protocole expérimental 191
4.3 Résultats 194
4.4 Conclusion et perspectives 207

5 Caractérisation à l'aide de la cellule « Jumpipe » 210
5.1 Description du dispositif 210
5.2 Protocole expérimental 211
5.3 Résultats 212
5.7 Conclusion 222

6 Références 222

Conclusion générale et perspectives 225

Introduction générale

Au sein de l'habitacle d'un véhicule, en espace confiné, les sources de pollution identifiées peuvent être issues de : l'air extérieur, la désorption de molécules présentes au sein des éléments constitutifs de l'habitable (laques, colles, textiles, cuirs artificiels...). Les émissions issues de ces matériaux sont d'autant plus importantes que les véhicules sont neufs et que la température ambiante est élevée. Signalons également la possibilité qu'une pollution supplémentaire provienne des occupants (lorsqu'il s'agit d'un fumeur par exemple). La pollution provenant de l'air extérieur contient les polluants typiques du lieu où circule le véhicule. Les lieux les plus critiques sont les zones à fort trafic où la pollution comprend typiquement des composés tels que les particules, les oxydes d'azotes, le monoxyde de carbone et les composés organiques volatils (COV), ce phénomène étant accru à proximité des zones industrielles ou encore lors de journées à forte pollution généralisée sur le territoire (épisodes de pollution par les particules, par exemple).

La limitation de la concentration de polluants dans l'air intérieur, dont les COV, est devenue ces dernières années un sujet majeur. Ceci est d'autant plus vrai dans les agglomérations à forte pollution telles que celles localisées en Asie. C'est ainsi que ces dernières années en Corée (2015) puis en Chine (2015) des réglementations viennent limiter les teneurs en COV dans l'habitacle en condition statique (uniquement liée à la désorption des matériaux).

A l'heure actuelle, dans un véhicule, afin de limiter la teneur en COV, deux stratégies sont développées. En prévention, la première solution consiste à étudier scrupuleusement tous les matériaux utilisés dans le véhicule et choisir parmi ceux qui désorberont peu voire pas du tout. En curatif, la seconde solution a pour objet de traiter les COV présents dans l'habitacle. L'adsorption est l'une des principales méthodes de piégeage des COV. Il s'agit d'une opération au cours de laquelle les COV contenus dans le gaz pollué sont transférés vers la surface d'un solide poreux (adsorbant). Les matériaux poreux utilisés sont typiquement des charbons actifs ou des zéolithes. Les charbons actifs sont essentiellement constitués de matière carbonée possédant une structure poreuse (micro, méso, macro) non organisée. Ils présentent généralement de faibles sélectivités pour la séparation, en raison de leur large distribution de tailles de pores et leur faible polarité de surface. Les zéolithes, quant à elles, sont des solides cristallins microporeux (des aluminosilicates). Leur structure cristalline régulière est caractérisée par la présence de cavités et de canaux de dimensions moléculaires. Les zéolithes présentent de ce fait de remarquables propriétés d'adsorption sélective et de tamisage moléculaire. Toutefois, elles sont plus difficiles à régénérer puisqu'il est nécessaire de les chauffer fortement pour les activer ou les réactiver. De plus, pour certaines zéolithes

industrielles, l'emploi d'amines en tant qu'agent structurant rend leur synthèse parfois onéreuse.

L'utilisation de nouveaux matériaux hybrides présentant des propriétés remarquables, à savoir les Metal-Organic Frameworks (MOFs), pourrait donc constituer une alternative intéressante pour le traitement des COV par rapport aux systèmes poreux traditionnels. Depuis près d'une vingtaine d'années, cette nouvelle classe de solides, aussi nommés polymères de coordination poreux (PCPs pour « Porous Coordination Polymers ») est apparue. Ces solides résultent d'assemblages par liaisons iono-covalentes de ligands organiques (carboxylates, N-donneurs, sulfonates, phosphonates, etc.) et d'entités métalliques (zinc, cuivre, chrome, fer, titane, zirconium, etc.), conduisant à des structures mono-, bi- ou tridimensionnelles avec une large diversité chimique et structurale. Parmi les nombreux intérêts de ces solides, en comparaison avec les matériaux de l'état de l'art (charbons actifs, zéolithes, etc.), on citera leur plus grande diversité de compositions et de structures (rigides ou flexibles), leur porosité et surface spécifique parfois exceptionnelles (conduisant à des capacités de stockage et/ou des propriétés de séparation remarquable) et leur régénération peu coûteuse sur le plan énergétique. De par leur squelette hybride, ils possèdent une porosité régulière et accrue, une plus grande variété de composition et de structures, comparés aux zéolithes, conduisant dans certains cas à une amélioration des performances voire parfois à de nouvelles applications potentielles.

Mon projet de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation de MOFs pour le traitement de l'air automobile et plus particulièrement du traitement des COV dans l'habitacle. Pour mener à bien ce travail, nous avons sélectionné différentes structures hybrides de type MOFs afin de caractériser par spectroscopie *operando* leurs propriétés d'adsorption d'acétaldéhyde, de toluène, puis de méthanol. Un soin particulier a été pris pour sélectionner les meilleurs MOFs en termes de sites actifs pour l'adsorption des COV tout en étudiant l'impact de leur composition et structure ainsi que leur propension à être stables chimiquement et facilement mis à l'échelle. Les MOFs les plus prometteurs ont ensuite été évalués pour l'adsorption d'un mélange de COV en chambre environnementale. Ces travaux de recherche ont été réalisés à l'Institut Lavoisier de Versailles, au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie à Caen et chez le partenaire industriel, PSA Peugeot-Citroën à Vélizy-Villacoublay.

Le présent manuscrit s'articule finalement autour de quatre chapitres :

Chapitre I : Etude bibliographique

Une première partie est dédiée à la qualité de l'air dans l'habitacle et aux techniques d'abattement des COV. Une seconde partie est consacrée à la présentation de l'état de l'art pour les solides hybrides poreux cristallins (MOFs). L'historique, les

conditions de synthèse, les propriétés et les applications potentielles de ces solides y sont détaillés. Enfin une troisième partie concerne le cahier des charges du constructeur.

Chapitre II : Synthèse de MOFs

Ce second chapitre présente la synthèse à l'échelle du gramme et la caractérisation d'une série de MOFs. La mise à l'échelle (centaine de grammes), des matériaux les plus prometteurs, a également été réalisée. En parallèle, l'étude structurale d'un fumarate d'aluminium : la Basolite A520 - une phase MOF de structure inconnue commercialisée par BASF à l'échelle de la tonne - a été conduite. Ces résultats sont présentés sous la forme d'un article.

En parallèle du travail principal de la thèse, à savoir la synthèse de MOFs pour le traitement de l'air habitacle, une série de MOFs à base de ce même ligand (le fumarate) et de divers métaux (gallium, vanadium, indium) a été synthétisée ainsi qu'un MOF à base de zirconium et d'acide tétracarboxylique.

Chapitre III : Caractérisation par spectroscopie *in situ* et *operando*

Dans ce troisième chapitre, l'ensemble des MOFs ainsi qu'un charbon actif (la référence) et une zéolithe ont été testés par spectroscopie *operando* en présence d'acétaldéhyde, de toluène et méthanol. Cette série de caractérisations a permis de déduire une tendance générale sur les comportements des MOFs en présence de ces COV et de sélectionner les MOFs les plus prometteurs vis-à-vis de leur capacité à adsorber des COV.

Chapitre IV : Tests applicatifs

Dans ce dernier chapitre, la mise en forme par granulation des MOFs les plus prometteurs à savoir la Basolite A520, le MIL-127 (Fe) et le MIL-100(Fe) est décrite. Les tests applicatifs en chambre environnementale ainsi que des caractérisations par spectroscopie *via* une nouvelle cellule sont également analysés.

Finalement, une conclusion et des perspectives seront proposées pour cloturer ce travail.

Sommaire de nomenclature

- ATG = Analyse Themogravimétrique
- as = as synthesized (brut de synthèse)
- BDC =1,4-benzènedicarboxylate
- BET = Brunauer, Emmett et Teller
- BPDC= 4,4′-biphenyldicarboxylate
- BTB = 1,3,5-benzènetrisbenzoate
- BTC = 1,3,5-benzènetricarboxylate
- COV = Composé Organique Volatil
- d = densité optique / absorbance (ou l'aire d'une bande)
- DMF = N,N-Diméthylformamide
- Diffraction des Rayons X
- $\boldsymbol{\varepsilon}_v$ = coefficient d'absorption molaire ($cm.mol^{-1}$)
- EtOH = éthanol
- FA = fumarate
- HKUST = Hong-Kong University of Science and Technology
- IR = Infra-Rouge
- IRMOF = Isoreticular MOF
- MEB = Microscopie Electronique à Balayage
- MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier
- MOF = Metal- Organic Framework
- PM = Matière Particulaire (de l'anglais : Particulate Matter)
- UiO = University of Oslo
- RMN = Résonance Magnétique Nucléaire
- TAzbz = 3,3',5,5' azobenzènetétracarboxylate
- ZIF = Zeolites Imidazolate Framework

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

1 Air intérieur : que respirons-nous ? 5
1.1 La qualité de l'air 5
1.2 L'air de l'habitacle automobile 5

2 La problématique des COV 7
2.1 Etude des COV 7
2.2 Les COV dans l'habitacle automobile 9
2.3 Les réglementations 9

3 Le traitement des COV 11
3.1 Panorama des solutions existantes 11
3.2 L'adsorption 14
Définition 14
Isothermes d'adsorption 15
3.3 Les matériaux poreux de référence 16
Les charbons actifs 16
Les zéolithes 17
3.4 Etat de l'art technologique 19
3.5 Conclusions et perspectives 20
3.6 Cahier des charges PSA 21
COV d'intérêt 21
Choix des matériaux 22
Critères de régénération 22

4 Les matériaux hybrides cristallisés, une alternative à l'abattement des COV 23
4.1 Introduction aux MOFs 23
Historique 23
Synthèse 25
Propriétés 26
Applications potentielles 27
4.2 Adsorption des COV par les MOFs 31
4.3 Etape de pré-screening 38

5 Références 39

1 Air intérieur : que respirons-nous ?

1.1 La qualité de l'air

L'air est un élément vital, chaque jour nous en consommons près de 15 kilolitres soit 5,4 millions de litres d'air respirés chaque année. Il est composé à 78 % de diazote, 21 % de dioxygène, 0,9 % d'argon ainsi que d'autres gaz tels que le néon, le krypton, le dioxyde de carbone, le méthane, etc. présents à l'état de traces. Son état originel peut être perturbé par la présence de polluants pouvant représenter jusqu'à 0,05 % de sa composition. Les polluants sont définis comme des substances (naturelles ou anthropiques) ajoutées au milieu en concentration suffisante pour produire un effet mesurable sur l'homme, les animaux, la végétation ou les matériaux de construction. On en distingue deux grandes classes : les primaires, émises directement par des sources identifiables et les secondaires qui sont issues des réactions entre polluants primaires et/ou secondaires entre eux et/ou avec les composants de l'atmosphère.

Les polluants ont un impact sur le plan *i)* sanitaire (augmentations de risques de maladies respiratoires, de maladies cardio-vasculaires, etc.), *ii)* environnemental, notamment en dégradant les bâtiments ou agissant sur l'écosystème naturel (eutrophisation, diminution du rendement des cultures, etc.) et *iii)* économique. Citons l'exemple de la Chine,[1],[2],[3] qui connaît actuellement des pics de pollution atmosphérique plus que préoccupants et dont le coût du traitement des affections associées se chiffre à 1,08 milliard de dollars en 2012 (pour les seules villes de Pékin, Shanghai, Guangzhou et Xi'an). Les principales causes de cette pollution atmosphérique sont les émissions provoquées par la combustion du charbon qui concerne 70 % de l'énergie produite dans ce pays et celles issues des constructions liées à la forte croissance des villes, du parc automobile, de l'agriculture...

1.2 L'air de l'habitacle automobile

Selon la source INSEE, Le temps passé à l'intérieur d'un véhicule pour la majorité des automobilistes est de 56 minutes par jour en moyenne.[4] Ce lieu de séjour est un espace confiné dans lequel peuvent s'accumuler les particules en suspension, les gaz polluants, la microbiologie (moisissures, bactéries, allergènes, etc.) et les odeurs (bonnes ou mauvaises).

Afin d'étudier la qualité de l'air habitacle spécifiquement liée aux émissions du trafic routier, une campagne exploratoire a été menée en 2007 par Airparif.[5] Pour cela, des mesures de dioxyde d'azote (NO_2) ont été réalisées dans l'habitacle et le long des portières. Le NO_2 est en effet directement émis par les sources motorisées de transport et dans une moindre mesure par le chauffage résidentiel. Il est par conséquent un très bon indicateur du trafic routier. Son comportement est généralisable à l'ensemble des gaz polluants issus de l'échappement automobile tels que : les oxydes d'azote (NOx), le

monoxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils (COV). Il a été ainsi montré que les teneurs en NO_2 à l'intérieur des voitures suivent parfaitement les teneurs à l'extérieur avec néanmoins un effet tampon qui amortit les pics de concentration (le pic de pollution apparaît 40 secondes plus tard à l'intérieur de l'habitacle avec une intensité plus faible de 40 %). Mais le renouvellement de l'air étant plus faible à l'intérieur qu'à l'extérieur; la pollution persiste plus longtemps à l'intérieur du véhicule (**Figure 1**).

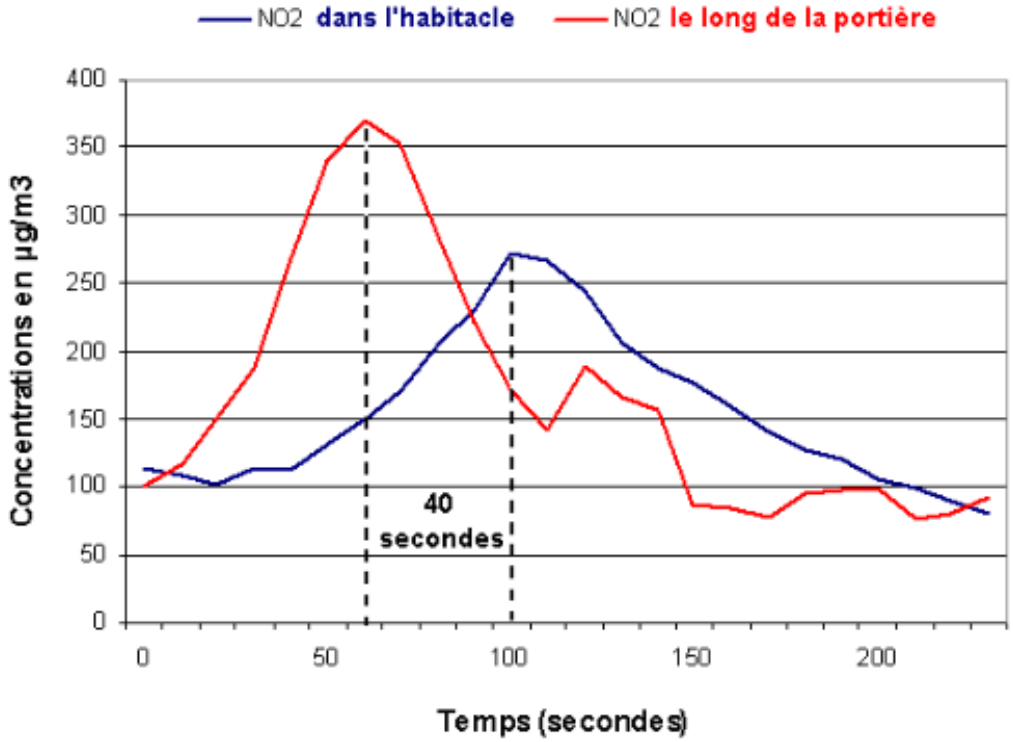


Figure 1. *Concentrations de NO_2 relevées dans l'habitacle et le long de la portière du véhicule test, lors d'un trajet sur le quai de Bercy (Paris) – le 18 mai 2007.*[5]

En France, alors que les usagers du métro et RER sont plutôt exposés à la pollution particulaire[6] (liée au freinage des rames de métro et RER au niveau des stations), l'usager de la voiture serait quant à lui plus exposé aux polluants gazeux et notamment en conditions de trafic dense aux polluants issus des échappements des véhicules automobiles (**Figure 2**).

Ce constat confirmé par l'analyse bibliographique de l'INERIS qui montre que l'occupant d'un véhicule est plutôt exposé au NO_2, CO et toluène.[7] Ces tendances ne sont néanmoins qu'indicatives et sont à prendre avec précaution. En effet, des distorsions peuvent être introduites par des modes de transports et des polluants qui sont plus ou moins bien étudiés (en nombre et qualité des études disponibles). Ces facteurs entraînant une hétérogénéité des populations de données. C'est ainsi que les travaux menés au sein de cette thèse vont s'orienter sur des solutions de traitement des polluants gazeux et notamment de COV, présents dans l'habitacle, à l'aide de matériaux poreux innovants.

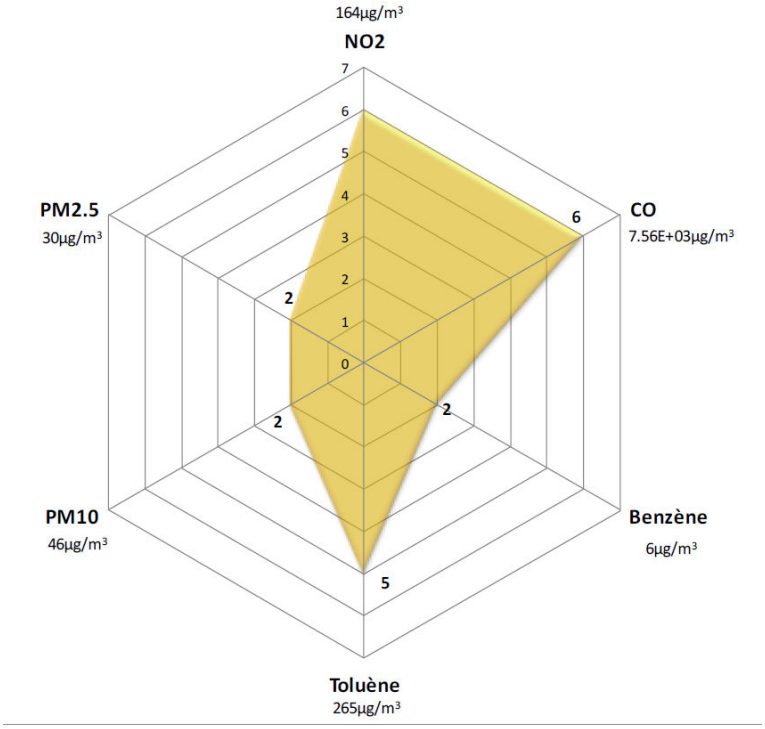


Figure 2. *Classements obtenus pour chaque polluant à partir des concentrations moyennes en Europe pour l'habitacle voiture à partir d'une étude bibliographique effectuée par l'INERIS.* [7]

2 La problématique des COV

2.1 Etude des COV

D'après la directive 1999/13/CE (Directive Solvants), le vocable COV recouvre les composés organiques volatils (à l'exclusion du méthane), contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphore, le silicium, etc. à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et des bicarbonates inorganiques. Les COV regroupent toutes les substances organiques dont la pression de vapeur saturante est supérieure ou égale à 0,01 kPa à 20 °C. Une autre façon de définir les COV repose sur la température d'ébullition : les COV regroupent tous les composés organiques dont la température, mesurée à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieure ou égale à 250 °C. La famille des COV est très riche, et se compose des hydrocarbures aliphatiques, alicycliques, aromatiques et substitués (parmi lesquels on distingue les halogénés, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les éthers, les esters, les acides, les amines, et les nitriles).

Il faut toutefois attendre le début des années 1980 avec l'essor de nouvelles méthodes analytiques telles que la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM) pour que la détection et la mesure des COV soient réalisables (**Figure 3).** Dès lors, la qualité de l'air intérieur en général a fait l'objet d'une surveillance croissante. En raison : *i)* d'une part de l'apparition de matériaux source d'émission de nombreux polluants chimiques et *ii)* d'autre part de l'évolution des modes de vie qui se traduit par une augmentation du temps passé à l'intérieur des locaux (logement, lieu de travail, transports, etc.).

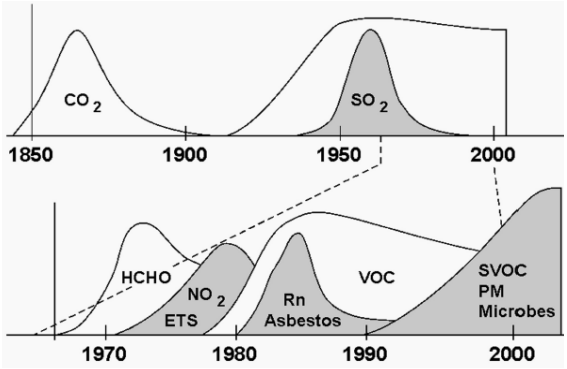


Figure 3. *Suivi temporel de l'intérêt pour les polluants de l'air atmosphérique et intérieur. (ETS : Environmental Tabacco Smoke, soit fumée de tabac environnementale, Rn : radon, sVOC : (semi) Volatile Organic Compounds soit composés organiques (semi) volatils).* [8]

La qualité de l'air à l'intérieur des logements se distingue de celle de l'air extérieur par des concentrations le plus souvent très nettement supérieures et par la présence de substances chimiques non détectées à l'extérieur. A titre d'exemple, la **Figure 4** résulte d'une analyse par chromatographie gazeuse de l'air intérieur d'habitation. Cette étude datant de 2007, s'est en effet intéressée à la détection de 20 COV dans 567 résidences principales françaises.[9]

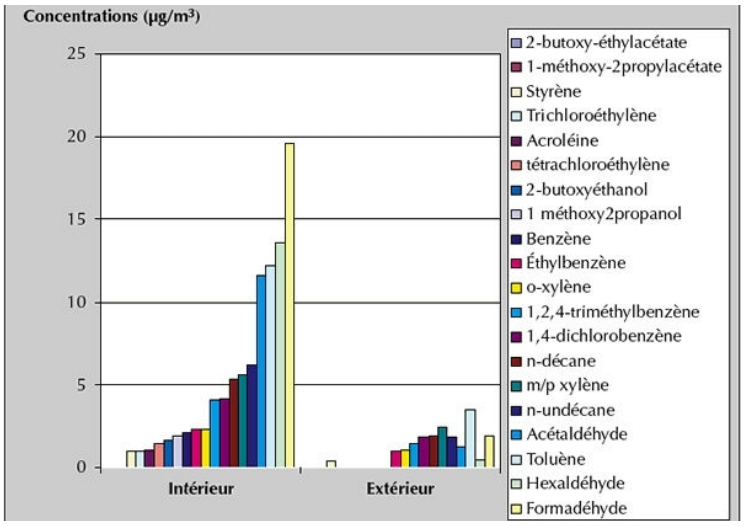


Figure 4. *Analyse par chromatographie gazeuse d'une pièce d'habitation.*[9]

2.2 Les COV dans l'habitacle automobile

Dans l'habitacle des véhicules, les COV sont principalement issus de l'air extérieur, en ville, par combustion du bois dans le résidentiel,[10] et au sein d'un trafic dense par la combustion et évaporation du carburant. Contrairement aux autres polluants, ils peuvent également avoir une origine intérieure à l'habitacle, causée par la désorption de substances chimiques employées lors de la fabrication des différents matériaux présents dans le véhicule (à savoir : les laques, les colles, les textiles, les cuirs artificiels, etc.), mais également liée aux habitudes des automobilistes (tabagisme, présence de désodorisants, etc.).

Une étude américaine[11] menée en 2003 a eu pour objectif d'évaluer les différents COV et leurs concentrations respectives dans l'air habitacle de voitures récentes et plus anciennes, à l'arrêt sans ventilation ou bien en condition de roulage avec ventilation (air conditionné ou fenêtres ouvertes). Trois conclusions ont pu en être tirées :

- Le type de COV présent à l'intérieur de voitures et leur concentration qui dépendent de nombreux facteurs : l'âge de la voiture, son type, sa température intérieure, mais également l'utilisation de produits désodorisants (par exemple le 2-butoxy éthanol).
- La concentration totale en COV est nettement moins élevée (4 à 10 fois moins selon la voiture étudiée) en condition de roulage avec ventilation qu'à l'arrêt sans ventilation, et ce indépendamment du type de ventilation (air conditionné ou bien fenêtres ouvertes).
- Le type de COV et leur concentration sont différents que l'on soit à l'arrêt ou en condition de roulage.

En 2007, une étude taiwanaise[12] a complété ces conclusions :

- La concentration totale en COV est plus importante dans les véhicules neufs que dans les anciens. Toutefois elle diminue très rapidement dans les voitures neuves après fabrication.
- La variabilité de la concentration totale en COV intra-modèles est de 47% et de 95 % en inter-marques
- L'élévation de température augmente le « relargage » des COV.

2.3 Les réglementations

❖ Dans les logements

De nos jours, des méthodes de hiérarchisation sont employées afin de classer les substances chimiques présentes dans l'environnement selon le risque sanitaire ou environnemental associé. Les polluants de l'air intérieur sont nombreux et ne présentent pas tous un intérêt équivalent en termes de santé publique.

Ainsi, en 2002, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)[13] a présenté une étude de hiérarchisation sanitaire des substances chimiques à surveiller dans les logements. Parmi ces polluants dits hautement prioritaires, on trouve : le formaldéhyde, le benzène, l'acétaldéhyde, le toluène, le trichloréthylène et le tétrachloroéthylène. En France, les Valeurs Guides de la Qualité de l'Air Intérieur[1] (VGAI) sont établies par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) pour seulement quelques composés. [14] Pour compléter ces valeurs, les VGAI établies par l'OMS en 2010[15] ou reconnues à l'échelle européenne (projet INDEX[16]) ont été ajoutées depuis (**Tableau 1**).

Tableau 1 : *VGAI des polluants hautement prioritaires sur court terme (≤ 24 heures). ANSES : Agence Nationale de la SEcurité Sanitaire en charge de l'alimentation, de l'environnement et du travail. OMS : Organisation Mondiale de la Santé. * Durée associée à la VGAI non précisée.* [15] [16]

	France	Internationale	
	ANSES	**Europe/Index**	**OMS**
Formaldéhyde	50 µg/ m³ (2 heures)	30 µg/ m³ (30 minutes)	100 µg/ m³ (30 minutes)
Benzène	30 µg/ m³ (1-14 jours)	-	-
Acétaldéhyde	-	200 µg/ m³*	-
Toluène	-	15 µg/ m³*	-
Tétrachloroéthylène	1380 µg/ m³ (1-14 jours)	-	-
Trichloroéthylène	-	-	-

❖ Dans les voitures

A ce jour, les réglementations françaises et européennes ne concernent que la qualité de l'air intérieur des bâtiments et ne prennent pas en compte les spécificités de la qualité de l'air de l'habitacle automobile. En effet, le temps passé quotidiennement à l'intérieur des logements est de 16h10min[17] contre 56min[4] en voiture. De plus, la pollution dans l'habitacle est un phénomène ponctuel, fonction de la pollution extérieure qui peut apparaître sur le trajet de l'automobiliste (présence d'une usine, tunnel, etc.).

Une démarche volontaire des constructeurs européens a été mise en place depuis 1980 spécifiquement pour l'automobile et contrôle scrupuleusement la limitation d'émission de substances chimiques émises par les matériaux dans le véhicule (**Tableau**

[1] *Les VGAI sont établies sur la base de données toxicologiques, cliniques et épidémiologiques. Il s'agit de valeurs indicatives, qui n'ont, pour l'instant, pas de portée réglementaire.*

2). Les pays asiatiques, quant à eux, commencent à légiférer. Une première réglementation spécifique à l'air habitacle est ainsi entrée en vigueur en Corée en septembre 2014 (**Tableau 2**). La Chine, disposant d'une norme d'application volontaire, est passée également au stade réglementaire en 2015.

Tableau 2. Valeurs Limites réglementaires et volontaires pour les substances chimiques émises par les matériaux présents dans l'habitacle véhicule (statique).[18]

Concentration ($\mu g.m^{-3}$)	Japon (volontaire)	Corée (réglementaire)	Chine (réglementaire)	Europe
Température du test (°C)	40 - 23	25 +/-2	25 +/-2	Valeurs limites volontaires propres aux constructeurs
Age véhicule (jours)	14 - 28	14 - 28	tous	
Formaldéhyde	100	210	100	
Acétaldéhyde	48	50	50	
Acroléine		50	50	
Benzène		30	110	
Toluène	260	1000	1100	
Ethylbenzène	3800	1000	1500	
Xylène	870	870	1500	
Styrène	220	220	260	
Tetradécane	330			
Dichlorobenzène	240			
Butylphatlate	220			
Hexylphtalate	330			

Il faut préciser qu'à ce jour, aucune réglementation n'existe sur la limitation de niveau de substances admissibles provenant de l'air extérieur dans l'habitacle d'un véhicule roulant.

3 Le traitement des COV

3.1 Panorama des solutions existantes[19]

Afin de diminuer les émissions de COV issues de l'habitacle, il est possible d'agir directement à la source. Il s'agit alors d'éviter toute source supplémentaire de pollution (désodorisant, cigarette,…), de réduire la consommation de solvants ou de les remplacer par des substances plus neutres lors de la conception du véhicule, d'utiliser des matériaux moins émissifs, etc. Ces techniques sont dites primaires. Citons l'exemple de la substitution du formaldéhyde présent dans les colles par des colles au tanin. [20] [21] Si ces techniques ne sont pas applicables (présence de fumeur) et/ou dans le cas d'une pollution en provenance de l'air extérieur, il est également possible d'agir en présence des polluants : on parle alors de techniques secondaires. En milieu industriel, il existe deux types de traitement des COV : *i)* la récupération directe avec revalorisation de la matière par concentration et condensation en phase liquide et *ii)* la destruction avec ou non récupération de chaleur, citons l'oxydation ; réaction exothermique (**Tableau 3**).

Parmi tous les procédés de traitement des COV, aucun n'est universel. Leur applicabilité dépend du domaine d'application, du type de COV (**Tableau 4**), du débit de gaz à traiter et des concentrations en COV (**Figure 5**) des avantages et inconvénients des différentes techniques (**Tableau 3**), et de leur coût. (**Tableau 5**).[22],[23]

Tableau 3. *Résumé des différentes techniques de traitement des COV ainsi que leurs avantages et inconvénients respectifs.* [24]

	Techniques	Principes	Avantages	Inconvénients
Récupération	**Adsorption**	Fixation réversible de molécules sur des surfaces solides poreuses (charbons actifs ou zéolithes)	- Permet le traitement de COV chlorés - Utilisation facile, concentration de pollution large - Variations de flux possibles	- Coûts (exploitation, régénération) - Humidité - Auto-ignition aux fortes concentrations - Régénération obligatoire
	Lavage	Transfert de molécules entre gaz et liquide (aqueux ou organique)	- Utilisation facile - Souplesse (variation de charge et de flux - Retire la vapeur d'eau	- Coûts (exploitation, régénération) - Solubilité (COV / liquide) - Transfert de pollution (rejet ou régénération)
	Biofiltration	Transfert sélectif des COV à travers une couche épaisse à base de silicone	- Récupération des COV - Traitement à température élevée (200 °C)	- Sensibilité aux variations de débits et de concentrations
	Condensation	Abaissement de la température, passage de l'état vapeur à l'état liquide (échangeur de chaleur, cryogénie)	- Récupération des COV	- Performances limitées, coût énergétique - Température de -20 à -80 °C
Destruction	**Photocatalyse**	Sous l'action d'un rayonnement (UV, visible), un semi-conducteur (TiO_2) produit des radicaux très oxydants permettant la destruction des COV adsorbés en surface	- Auto-régénération du support	- Constantes de temps des réactions photo catalytiques longues
	Oxydation	Combustion à 750 °C (250 - 400 °C en présence d'un catalyseur)	- Dégradation complète des gaz	- Coûts (investissements, énergie, maintenance)

Tableau 4. *Technologies employées pour les différentes familles de COV.* [23]

Technologies	Principales familles de COV rencontrées dans l'industrie				
	Hydrocarbures aliphatiques	Hydrocarbures aromatiques	Hydrocarbures halogénés	Alcools, etc.[a]	Carbonyles
Adsorption	✓	✓	✓	✓	[b]
Lavage	✓	✓	✓		
Biofiltration	✓	✓	Parfois	✓	✓
Condensation	✓	✓	Parfois	✓	✓
Photocatalyse	✓	✓	✓	✓	✓
Oxydations thermique et catalytique	✓	✓	✓	✓	✓

a) alcools, glycol, éthers, époxydes et phénols, b) en ce qui concerne l'adsorption, seule une utilisation pour le traitement des cétones est contre-indiquée : celles-ci tendent en effet à polymériser, ce qui conduit à un empoisonnement de l'adsorbant.

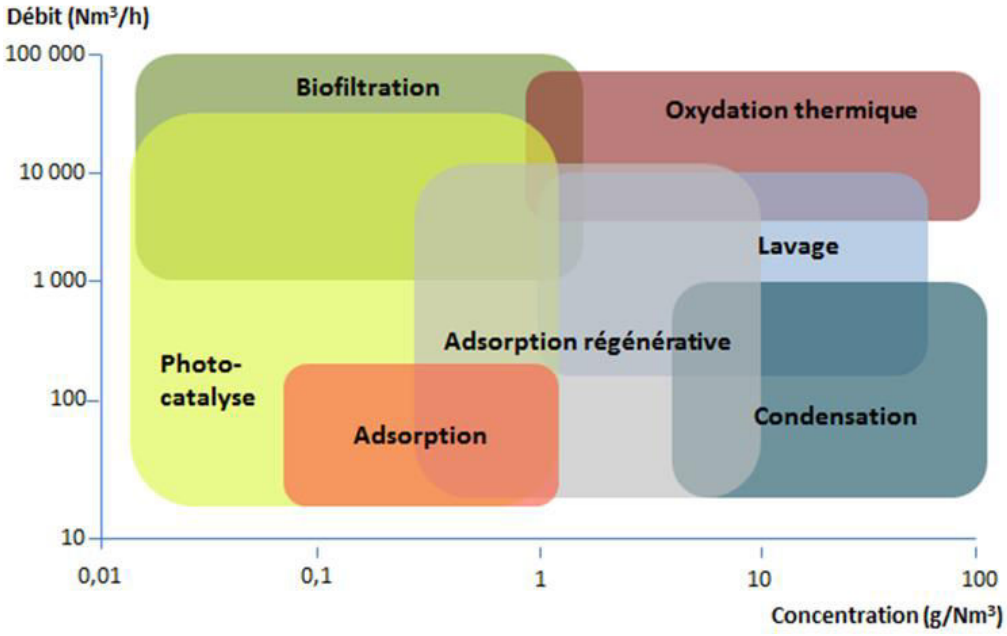


Figure 5. *Choix indicatif d'une technique de traitement de composés organiques volatils en fonction du débit et de la concentration de rejet.* [25]

Tableau 5. *Choix indicatif d'une technique de traitement de composés organiques volatils en fonction notamment du coût.* [22]

Coût ↑

Procédé	Efficacité (%)	Investissement (€/(m^3.h^{-1}))	Coût de fonctionnement (€/1000 m^3 traités)
Oxydation thermique	95 à 99	5 à 200	1 à 10
Oxydation catalytique	90 à 98	5 à 96	0,6 à 6,2
Absorption	95 à 98	7 à 32	1,7 à 8,2
Adsorption sur charbon actif	80 à 90	7 à 55	0,7 à 2,4
Condensation	50 à 90	5 à 37	1,4 à 8,2
Biodégradation	60 à 99 Souvent >90	15 à 25	0,2 à 0,5

3.2 L'adsorption

❖ Définition

A l'heure actuelle, dans un véhicule, l'adsorption est l'une des principales méthodes de piégeage de COV. Il s'agit d'une opération au cours de laquelle les COV contenus dans le gaz pollué sont transférés vers la surface d'un solide poreux (adsorbant) via un processus exothermique basé sur des interactions entre molécule hôte et espèce adsorbée. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes générées par les pores et les cavités. Deux cas sont à distinguer (**Figure 6**) :

- L'adsorption chimique ou chimisorption : les interactions sont fortes (> 40 kJ/mol [26]) et s'effectuent soit par voie chimique soit par un transfert de charge grâce à des liaisons à caractère covalent ou ionique. Seule une monocouche est adsorbée par chimisorption.
- L'adsorption physique ou physisorption : lorsque les interactions sont faibles entre site d'adsorption et molécule cible (typiquement des interactions de type van der Waals). L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). La physisorption produit une monocouche suivie à plus forte concentration en molécule adsorbée, si la taille des pores de l'adsorbant le permet, par la formation de multicouches associées à l'établissement d'interactions entre molécules adsorbées.

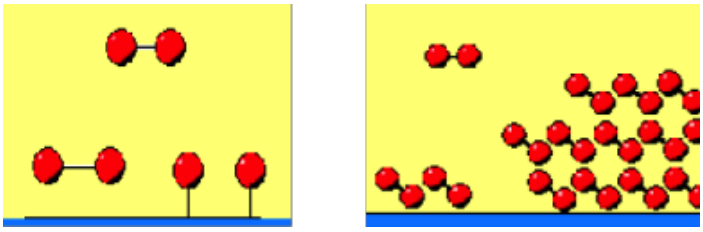


Figure 6. *Représentations schématiques des adsorptions chimique (à gauche) et physique (à droite).*[27]

Des paramètres physiques communs à tous les adsorbants régissent les capacités d'adsorption : *i)* leur surface spécifique ; la capacité d'adsorption y étant proportionnelle dans le cas des solides microporeux et *ii)* le diamètre de leurs pores ; celui-ci devant être supérieur au diamètre cinétique du COV afin d'y permettre sa diffusion à l'intérieur du volume.

❖ Isothermes d'adsorption

Les propriétés d'un solide poreux dépendent, outre leur composition chimique, essentiellement de la géométrie et de la taille des pores ainsi que de leur distribution. D'après la nomenclature établie par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), [28] on distingue :

Tableau 6. *Classification de différents types de matériaux poreux selon la taille des pores.*

Types de poreux	Largeur des pores (Angströms)
Microporeux	< 20
Mésoporeux	20 - 500
Macroporeux	> 500

La quantité de gaz adsorbée par un solide poreux donné dépend de la température, la pression et l'étendue de l'interface gaz/solide. A une température donnée, une isotherme d'adsorption correspond à l'ensemble des états d'équilibre à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante de la substance adsorbable. Elle est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable étudié.

Expérimentalement, la détermination de l'isotherme d'adsorption consiste donc à mesurer la quantité de gaz qui s'adsorbe à la surface du solide à une température donnée. Elle est représentée sous une forme graphique en reportant la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative d'équilibre (notée p/p_o ou p/p_s et égale au rapport de la pression d'équilibre du gaz adsorbable sur sa pression de vapeur saturante à la température considérée).[29] Les différents types d'isothermes sont liées à des interactions et des types de porosité différents (**Figure 7**) :

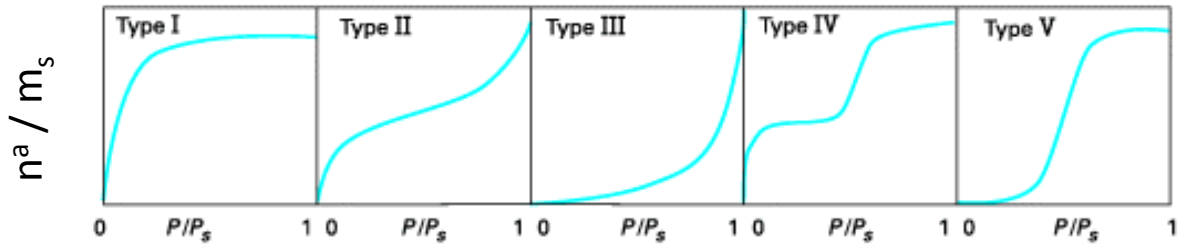


***Figure 7**. Catégories d'isothermes d'adsorption (avec Ps la pression de vapeur saturante et n^a/m_s : la quantité adsorbée (n^a) par gramme d'adsorbant (m_s) [30]*

L'isotherme de type I, souvent appelée isotherme de Langmuir, est observée pour des solides possédant des micropores. Elle est caractéristique d'une adsorption monocouche et présente un plateau de saturation lorsque la couche est complète.

L'isotherme de type II est associée à des solides non poreux ou macroporeux. On y observe une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme de type IV est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire (la phase gaz présente dans le pore se condense brutalement sous l'effet des interactions avec la surface du solide, avec formation d'un ménisque à l'interface du liquide et du gaz). Elle a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses, tandis que pour les pressions relatives les plus élevées elle comporte un palier de saturation.

Les isothermes de type III et V sont beaucoup moins fréquentes et sont observées dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. Elles sont de nature équivalente aux isothermes d'adsorption du type II et IV (respectivement) mais diffèrent aux pressions les plus faibles. Le changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est dû à des interactions adsorbant/adsorbable faibles.

3.3 Les matériaux poreux de référence

❖ Les charbons actifs

Les charbons actifs[31] sont constitués d'un assemblage aléatoire de cristallites de graphite. Ils sont obtenus par pyrolyse (carbonisation) de matières premières carbonées généralement peu coûteuses : tourbe, bois, lignite, charbon bitumineux ou noix de coco, etc. La carbonisation a lieu aux alentours de 400-500 °C sous un courant continu de gaz inerte. A ce stade-ci, les pores des matrices carbonées obtenues sont obstrués par des goudrons et autres matières carbonées une étape d'activation - physique ou bien chimique- est alors nécessaire. Celle-ci permettra de créer de nouveaux pores et d'élargir ceux déjà créés lors de la pyrolyse.[32],[33] Les charbons actifs obtenus par activation physique (oxydation à haute température, de 800 à 1000 °C) possèdent une microporosité directement reliée à la surface extérieure. Ils sont essentiellement utilisés

pour les adsorptions de gaz et vapeurs.[34] Leur coût se situe généralement entre 1 et 5 €/kg. Tandis que les charbons actifs obtenus par activation chimique[35] (réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, etc.) possèdent une large gamme de porosité dans laquelle les micropores sont reliés aux mésopores puis aux macropores qui débouchent vers l'extérieur permettant l'accès de l'adsorbat à l'ensemble de la particule (**Figure 8**) [36] Ils trouvent des applications dans le traitement d'eau. Leur coût est alors nettement plus élevé (100 à 300 €/kg).

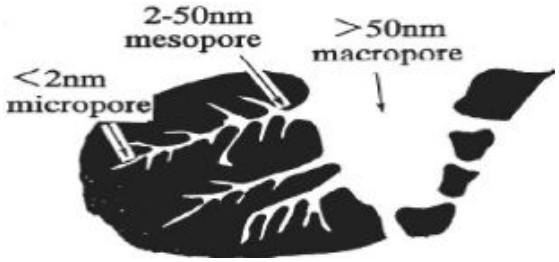


Figure 8. *Représentation schématique de la structure des pores des charbons actifs obtenus par activation chimique. [37]*

De par ses origines variées et ses divers procédés de fabrication, les charbons actifs sont des matériaux connus pour leur hétérogénéité de structure et de composition. La surface spécifique de ces matériaux est comprise typiquement entre 300 et 3000 $m^2.g^{-1}$ ce qui leur permet de jouer leur rôle d'adsorbants dans des domaines variés allant des industries chimiques et pharmaceutiques aux applications environnementales. Cependant, plus le charbon est actif (donc divisé), plus il est friable et part en poussière dans l'air qu'il est censé traiter. Ces matériaux possèdent une surface non polaire ou faiblement polaire qui leur permet d'adsorber de grandes quantités de produits non polaires, même en présence d'eau. Il est toutefois possible d'augmenter la polarité des charbons actifs en introduisant un plus grand nombre de fonctions oxygénées à leur surface ou en exaltant leur acidité par traitement chimique. Ces traitements contribuent à la diminution des capacités d'adsorption de composés apolaires (benzène ou toluène [38]) et à l'augmentation des capacités d'adsorption de composés polaires tels que l'acétone ou l'acétonitrile.[39]

- Les zéolithes [40] [41]

Les zéolithes (du grec *zein* : bouillir et *lithos* : pierre) sont des aluminosilicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux hydratés et cristallisés découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt. Il existe près de 40 zéolithes naturelles et plus de 229 synthétiques (**Figure 9**) qui peuvent se présenter sous la forme de billes ou de cylindres par exemple. Elles sont toutes répertoriées par un code à trois lettres attribué à chaque type structural.[42]

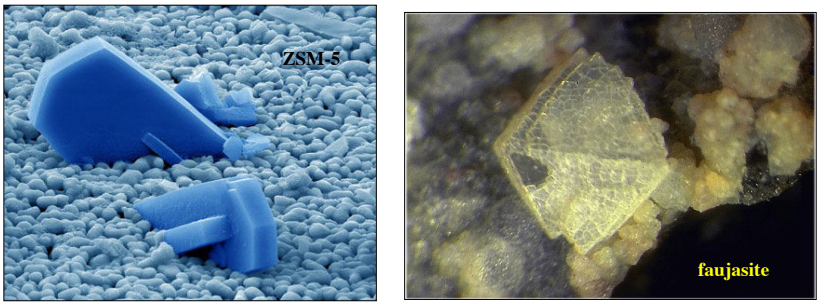


Figure 9. *Clichés MEB de deux zéolithes. A gauche la ZSM-5 : une zéolithe industrielle, à droite la faujasite : une zéolithe naturelle.* [41]

Ces solides microporeux sont constitués de tétraèdres TO_4 (T = Al^{III} ou Si^{IV}) liés entre eux par leurs sommets, qui donnent lieu à une charpente minérale tridimensionnelle délimitant des cages, cavités et canaux moléculaires où viennent se loger des molécules d'eau et des cations (**Figure 10**). Ainsi, leur formule générale est $M^{n+}_{x/n}$ $[(AlO_2)_x (SiO_2)_y]$ wH_2O) où :

- w correspond au nombre de molécules d'eau. L'eau occupant le réseau poreux et peut être désorbée par chauffage (400 °C), libérant ainsi un volume microporeux qui représente de 20 à 50 % du cristal.
- x au nombre de cations M^{n+} nécessaires pour compenser la charpente négative due à la présence d'aluminium substitué au silicium. Ces cations sont des alcalins ou alcalino-terreux (Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) à l'état naturel, et le plus souvent des cations Na^+ pour les zéolites synthétiques. Pour ces dernières, le cation alcalin va être échangé par le cation ammonium (NH_4^+), qui va par la suite être modifié par calcination et conduire à la présence d'un proton acide.

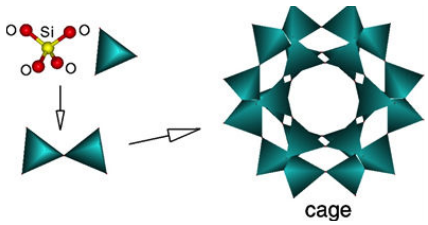


Figure 10. *Représentation schématique de l'assemblage d'une zéolithe.*[41]

Le rapport Si/Al (nombre d'atomes de Si sur le nombre d'atomes d'Al) est compris entre 1 et +∞. Selon la règle de Lowenstein, le nombre d'atomes d'aluminium peut être au maximum égal au nombre d'atomes de silicium, en raison des répulsions des charges négatives de tétraèdres AlO_4^- directement reliés. En jouant sur le rapport Si/Al et en échangeant le cation de compensation par le proton, il est possible de modifier le nombre et la répartition des sites actifs et de moduler le comportement acide du matériau. Ainsi en augmentant le rapport Si/Al, la stabilité hydrothermale et le caractère hydrophobe augmentent, à contrario en le diminuant l'acidité augmente.[43]

La taille des pores des zéolithes (**Tableau 7**) est fonction du nombre de tétraèdres SiO_4 par cycle (Membered Rings), typiquement entre 4 et 10, délimitant l'accès aux cages ou tunnels ; la taille accessible des pores des zéolithes varie généralement entre 3 Å et 10 Å. Cette taille « limitée » des fenêtres d'accès aux pores/cages de la zéolithe ne permet pas l'accès à toutes les molécules, d'où un effet de sélectivité des réactifs et/ou des produits ainsi qu'un contrôle de la diffusion. Ainsi certaines zéolithes, une fois déshydratées, peuvent agir comme des filtres à l'échelle moléculaire (des tamis moléculaires) et adsorber sélectivement des molécules en fonction de leur taille et de leur géométrie.

Tableau 7. *Taille accessible en fonction du nombre de tétraèdres par cycle de trois zéolithes caractéristiques.*[41]

Zéolithe	**Nombre de tétraèdres par cycle**	**Taille accessible (Angströms)**
Sodalite	**4**	**2,6**
Zéolithe-A	**8**	**4,1**
ZSM-5	**10**	**5,5**

La nature des cations de compensation est un paramètre d'optimisation de la sélectivité de l'adsorbant. Ainsi la zéolithe A synthétisée sous la forme Na^+, présente un diamètre de pores effectif de 3,8 Å (type 4A). Par échange du Na^+ avec du K^+ on prépare le type 3A qui présente une ouverture de pore plus petite à cause de la plus grande taille de l'ion K^+. Cela permet d'obtenir une zéolithe laissant entrer les molécules d'eau mais excluant les oléfines, qui est ainsi utilisée pour le séchage des coupes oléfiniques.

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont également dépendantes – comme pour tout adsorbant - de la surface spécifique (qui est comprise entre 300 et 700 $m^2.g^{-1}$) [44] et de la dimensionnalité du réseau poreux (1D, 2D, 3D), plus celle-ci est élevée, meilleures sont les capacités d'adsorption.

Depuis leur découverte il y a près de deux siècles, certaines zéolithes naturelles ont été commercialisées comme adsorbants. Le Japon est le plus gros utilisateur de zéolithes naturelles. La Mordenite et la Clinoptilolite sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air. Certaines zéolithes naturelles trouvent également des applications dans l'industrie papetière, dans les ciments et bétons, dans les engrais et comme compléments alimentaires pour le bétail. Concernant les zéolithes industrielles, elles sont utilisées pour la séparation d'isoparaffines, comme catalyseur pour les réactions d'isomérisation ou dans les réactions de craquage de molécule et comme remplaçants des phosphates dans la fabrication des détergents (grâce à leurs caractéristiques d'échangeuses d'ions).

3.4 Etat de l'art technologique

Face à la problématique de la pollution de l'air extérieur et de ce fait de l'air habitacle, en Europe mais surtout en Chine, PSA Peugeot Citroën a mis en place des

systèmes de filtration de l'air visant à améliorer la qualité de l'air habitacle. Ces systèmes sont positionnés le plus souvent dans le système de chauffage et de climatisation. On recense le filtre à pollens, qui bloque l'accès aux particules les plus grosses (poussières et pollens). Il peut être combiné à des charbons actifs : le filtre hybride (particules/gaz) et le filtre « haute efficacité » qui contient une quantité supérieure de charbons actifs ainsi que des niveaux de filtration plus efficaces vers les très fines particules (**Figure 11**). Dans les prochaines années va apparaître la centrale de dépollution « Pure Air » programmable et activable à distance (**Figure 11**). Elle pourra contenir des charbons actifs et/ou des catalyseurs et/ou des zéolithes combinés à la filtration des particules. Les systèmes de filtration combinés à un basculement en mode recyclage (certains véhicules sont déjà équipés d'un capteur de pollution permettant de basculer automatiquement en mode de recyclage d'air) ont un réel impact sur la dépollution habitacle. Une étude réalisée par Airparif en 2007[5] a montré que la quantité de polluants (benzène et NO_2) présents dans l'habitacle d'un véhicule non équipé d'un de ces systèmes est deux fois plus importante que celle dans un véhicule équipé d'un filtre à charbon actif et trois fois supérieure à celle d'un véhicule équipé d'un capteur de pollution relié à la gestion de la recirculation d'air.

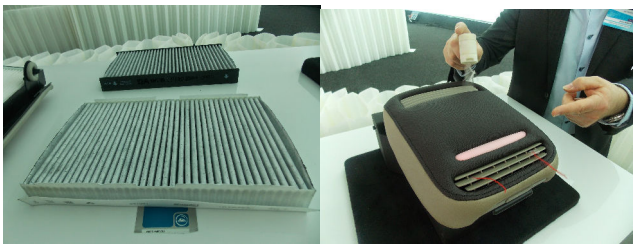


Figure 11. *Filtre à charbon (à gauche) et de la centrale de dépollution (à droite).* [45]

Chez la concurrence (Nissan, etc.) les équipementiers (Bosch, etc.) ou les centres de maintenance (Midas, etc.) nous retrouvons également l'utilisation d'un filtre à base de charbon actif. Par ailleurs, un projet français (MADAIR) mené par Valéo avec la participation de Renault s'est achevé en 2010. Il avait pour objectif l'oxydation de COV sur des formulations de charbons actifs et zéolithes. [46] En parallèle, il existe des modes « actifs » de dépollution de l'air habitacle automobile. Citons par exemple l'électrofiltre. Dans ce type de filtre, le gaz traverse un champ électrique qui va ioniser les particules et les gaz. Ces composés ainsi chargés sont ensuite déviés par le champ électrique vers des plaques de collectes, le plus souvent les parois du filtre. Ce système filtre une partie des COV et les poussières sans restrictions de taille, la sélectivité de ce filtre se fait en fonction de la résistivité des composés chimiques (particules et COV) et donc de leur fonctions chimiques.

3.5 Conclusions et perspectives

Les matériaux poreux, notamment les charbons actifs sont ceux actuellement utilisés comme adsorbants pour capturer les COV pour faire face aux problématiques de la qualité de l'air intérieur et notamment dans l'habitacle véhicule. Cependant, ces

matériaux possèdent plusieurs inconvénients : leurs capacités d'adsorption sont limitées; ils sont très peu sélectifs (rapide saturation par les molécules d'eau par exemple); ils peuvent relarguer très facilement certains COV dès la température ambiante (exemple : l'acétaldéhyde) et certains d'entre eux sont difficiles à être régénérés, puisqu'il est nécessaire de les chauffer fortement pour les activer ou les réactiver.[47] Concernant les zéolithes, la forte acidité de ces matériaux, si elle est favorable à une meilleure rétention des COV, peut engendrer des réactions chimiques dégradant ces COV en produits parfois toxiques tout en restant adsorbés sur la zéolithe. De plus, pour certaines zéolithes industrielles, l'emploi d'amines en tant qu'agent structurant, rend leur synthèse souvent onéreuse. L'utilisation de nouveaux matériaux hybrides présentant des propriétés remarquables, à savoir les Metal-Organic Frameworks (MOFs) pour l'adsorption des COV pourrait donc constituer une alternative intéressante aux systèmes poreux traditionnels.

3.6 Cahier des charges PSA

❖ COV d'intérêt

Trois COV cibles ont été sélectionnés : l'**acétaldéhyde**, le **toluène** et le **méthanol**. Les concentrations des deux premiers COV sont réglementées par la Corée et priorisées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (2002).

- Les aromatiques

Les COV les plus étudiés sont les hydrocarbures aromatiques monocycliques, notamment le benzène et le toluène. Ce dernier est émis soit directement lors de l'évaporation des carburants (station essence, transport et stockage des carburants, etc.), soit il est le produit de tout type de combustion (trafic, industriel, etc.). Les autres émissions proviennent des matériaux à l'intérieur de l'habitacle, lorsque le toluène y est utilisé comme solvant notamment dans les anciens véhicules. Du fait de la valeur constante du rapport benzène/toluène, les observations relatives à l'un sont transposables à l'autre. Il a été relevé que les niveaux de ces polluants sont plus importants lorsque le trafic est congestionné [48] et plus élevés dans les véhicules à essence que dans les véhicules diesel.[49] Dans une étude taiwanaise [12] visant à évaluer la qualité de l'air habitacle dans différentes voitures, des concentrations alarmantes en statique (lorsque le véhicule est à l'arrêt, la présence de COV est uniquement due à la désorption des matériaux présents dans l'habitacle) ont été constatées dans les véhicules fabriqués à Taiwan : une concentration moyenne en toluène de 2700 +/- 2300 $\mu g.m^{-3}$, près de dix fois celles enregistrées pour les voitures importées !

- Les aldéhydes

Concernant les aldéhydes, peu d'études[50],[51] portent sur leurs concentrations en statique dans l'habitacle automobile. Il a été montré, aux Etats-Unis et en Corée, que sur 80 trajets réalisés par 40 voitures différentes, la teneur moyenne est de 24 $\mu g.m^{-3}$

(valeur maximale 48 µg.m^{-3}) en formaldéhyde et de 16 µg.m^{-3} (maximum 53 µg.m^{-3}) en acétaldéhyde. Les aldéhydes sont des composés particulièrement présents dans les milieux clos car émis par les meubles, les revêtements de sol, les vernis, les colles, les tissus, etc. Toutefois, les aldéhydes peuvent également être issus du tabagisme. Dans un pays comme la Chine qui compte près de 350 millions de fumeurs, la limitation des concentrations en aldéhydes présente un enjeu de taille, qui pousse des entreprises comme Philip Morris à encourager financièrement des recherches portant sur l'adsorption et la catalyse de ces produits carbonylés.[52]

- Les alcools

En général, on remarquera que les nouveaux carburants issus de la biomasse, à fortes teneurs en composés oxygénés (notamment les alcools), ont tendance à augmenter les teneurs en COV, particulièrement en acétaldéhyde après combustion. De plus, les nouvelles essences mélangées à l'éthanol (type E10) ont fait apparaitre ces nouveaux types de polluants par évaporation, notamment en période de fortes chaleurs ou lors des démarrages à froid des véhicules. Le méthanol est un composé modèle très représentatif de cette classe de polluants.

❖ Choix des matériaux

Le choix de formulation de matériaux de type MOFs sera effectué vis-à-vis des capacités d'adsorption de COV par ces derniers, voire de leur capacité de désorption. En effet, il peut être également envisagé d'inclure un processus de régénération du matériau utilisant les énergies thermiques inexploitées dans les véhicules, telle la chaleur du radiateur ou des gaz d'échappement. Cet effort s'inscrit dans une prospective plus verte que ce qui nous est proposé aujourd'hui, à savoir pouvoir recycler l'adsorbant.

❖ Critères de régénération

La **Figure 12** illustre les trois stratégies qui peuvent être envisagées.

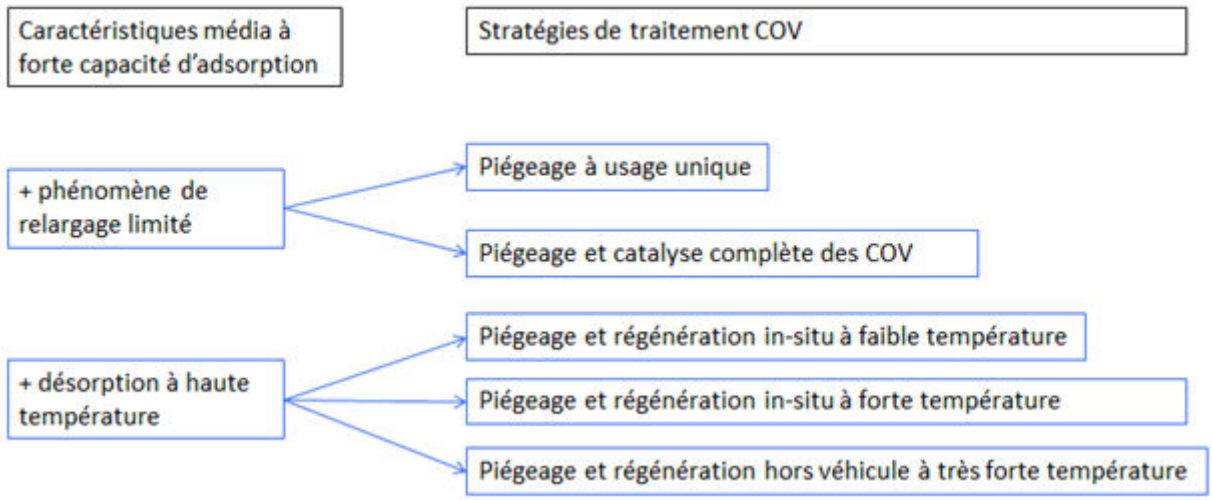


Figure 12. *Diverses stratégies de piégeage et de régénération du média adsorbant.*

4 Les matériaux hybrides cristallisés

4.1 Introduction aux MOFs

❖ Historique

Apparus au cours des années 1990, les Metal-Organic Frameworks (MOFs) ou Porous Coordination Polymers (PCPs) sont une nouvelle classe de matériaux hybrides cristallisés, qui suscite un intérêt croissant au fil des années (**Figure 13**).

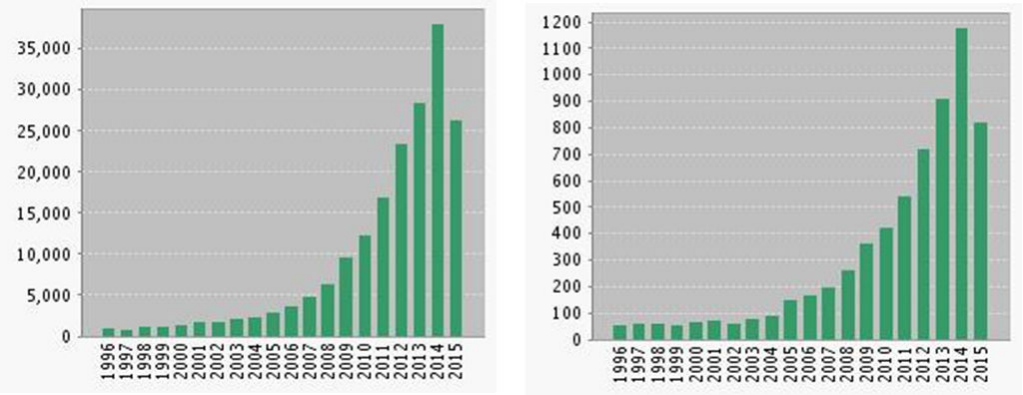
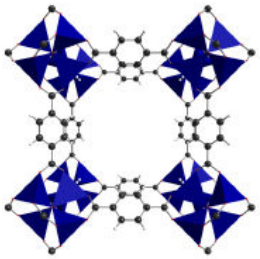


Figure 13. *Évolution du nombre annuel de publications sur les MOFs en fonction des années et leur impact en nombre de citations.* [53]

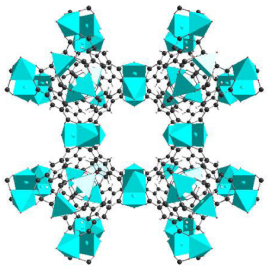
Il s'agit de solides micro ou méso poreux cristallins hybrides résultant de l'association de briques inorganiques et de ligands organiques exclusivement connectés par des liaisons fortes de type iono-covalent. Les MOFs sont des réseaux étendus. Ils sont constitués d'une charpente tridimensionnelle, délimitant parfois des pores (cages, tunnels) à l'échelle nanométrique. Une définition plus formelle a été introduite en 2013 dans le journal officiel de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Ainsi, les MOFs sont désormais considérés comme des réseaux de coordination avec des ligands organiques et contenant du vide potentiel.[54]

Pour le moment, bien qu'il n'y ait pas encore de nomenclature universelle pour les types structuraux des MOFs, on retrouve les sigles : ZIF (Zeolites Imidazolate Framework), IRMOF (isoreticular MOF), etc. et des acronymes qui font parfois référence à l'institution académique où le matériau a été synthétisé : MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier, UiO pour University of Oslo, HKUST (Hong-Kong University of Science and Technology), etc.

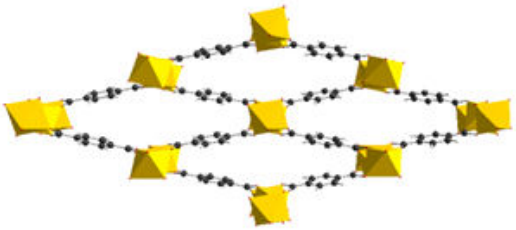
Parmi les milliers de structures de MOFs recensées, quelques composés dits de « référence » servent de modèles dans la littérature. Citons de manière non exhaustive : le MOF-5,[55] le HKUST-1,[56] le MIL-53,[57] le MIL-100,[58] le MIL-101, [59] le ZIF-8,[60] l'UiO-66[61] et le MIL-125[62] (**Figure 14**).



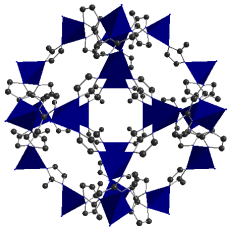
MOF-5
Φpores = 12 Å
S_{BET} ~3500 m².g⁻¹



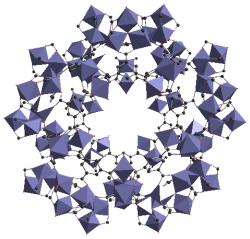
HKUST-1
Φcages = 9 Å
Φfenêtres = 3,5 Å
S_{BET} ~ 2000 m².g⁻¹



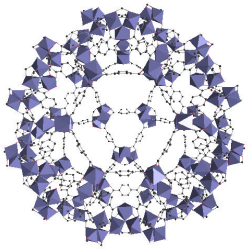
MIL-53
Porosité dynamique
Φpores = 3-8 Å
S_{BET} = 1000-1500 m².g⁻¹



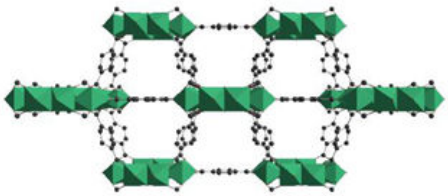
ZIF-8
Φcages = 12 Å
Φfenêtres = 3,4 Å
S_{BET} ~ 1600 m².g⁻¹



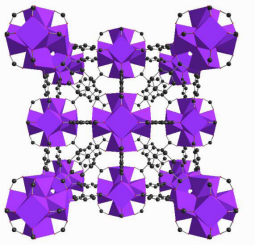
MIL-101
Φcages = 29 Å et 34 Å
Φfenêtres = 14,7 Å et 12 Å
S_{BET} ~ 4000 m².g⁻¹



MIL-100
Φcages = 24 Å et 27 Å
Φfenêtres = 5,5 Å et 8,6 Å
S_{BET} ~ 2000 m².g⁻¹



MIL-125
Φcages = 12 Å et 6 Å
Φfenêtres = 5-7 Å
S_{BET} ~ 1500 m².g⁻¹



UiO-66
Φcages = 6 Å et 11 Å
Φfenêtres = 4 Å
S_{BET} ~ 1200 m².g⁻¹

Figure 14. *Structure des MOFs dits de « référence ».*

❖ Synthèse

Les MOFs sont généralement synthétisés à partir d'un ligand et d'un précurseur métallique (généralement un sel) par voie hydro-solvothermale.[63] Il s'agit d'un procédé qui met en jeu un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermal, non aqueux = solvothermal) dans un milieu confiné à une température généralement plus élevée que la température d'ébullition du solvant donc à une pression supérieure à la pression ambiante. Ces conditions sont utilisées dans le but de favoriser la croissance cristalline et l'obtention de monocristaux. Il existe cependant des exemples de synthèse de MOFs à température ambiante.[64],[65]

Les conditions de synthèses (la stœchiométrie métal-ligand, la nature du solvant, le pH, la température et le temps de chauffe, etc.), vont impacter fortement la nature des briques ainsi que la structure du solide résultant (**Figure 15**). Citons les exemples des trimésates d'Al MIL-100(Al), MIL-96(Al) et MIL-110(Al), tous trois obtenus à partir du même système (sel métallique, ligand, solvant) mais à des pH et temps de chauffe différents.[66]

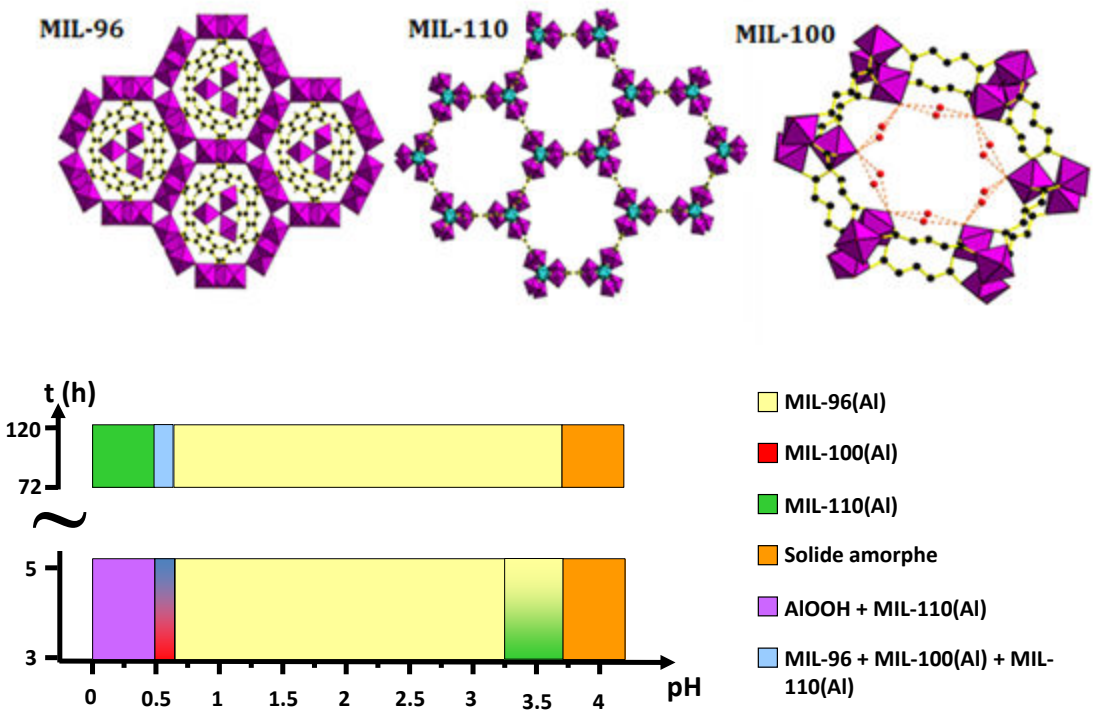


Figure 15. *Structure des MIL-96(Al), MIL-110(Al) et MIL -100(Al) et diagramme de phase du système Al-Me3BTC-eau montrant l'influence du pH de la solution initiale et de la durée et température de chauffage sur la formation de ces trois MOFs.* [64]

L'utilisation des micro-ondes, permet généralement d'obtenir des particules cristallines d'une taille inférieure au micron.[67] L'énergie fournie par les micro-ondes est alternative au chauffage conventionnel. Elle permet un chauffage homogène et quasi-instantané qui est basé sur la capacité de certains matériaux (diélectriques, comme l'eau) à transformer l'énergie électromagnétique en chaleur (via deux mécanismes : la

rotation des dipôles et la conduction ionique). Les avantages de cette méthode de synthèse sont liés à la meilleure solubilisation des précurseurs permettant d'avoir une nucléation/croissance rapide et accéder à un meilleur contrôle de la taille des particules ainsi que des phases produites.

D'autres voies de synthèse se sont récemment développées telles que les voies ultrason,[68],[69] mécanique, électrochimique,[70] liquide ionique,[71] spray-drying,[72] etc.

❖ Propriétés

Contrairement aux solides poreux purement inorganiques, les MOFs peuvent être obtenus quasiment avec tous les cations qu'ils soient alcalins, alcalino-terreux, de transition, 3p, ou terres rares, voire même actinides. Les entités inorganiques peuvent aller du simple polyèdre métallique à des clusters polymétalliques voire des chaînes, plans ou réseaux 3D inorganiques (**Figure 16**).

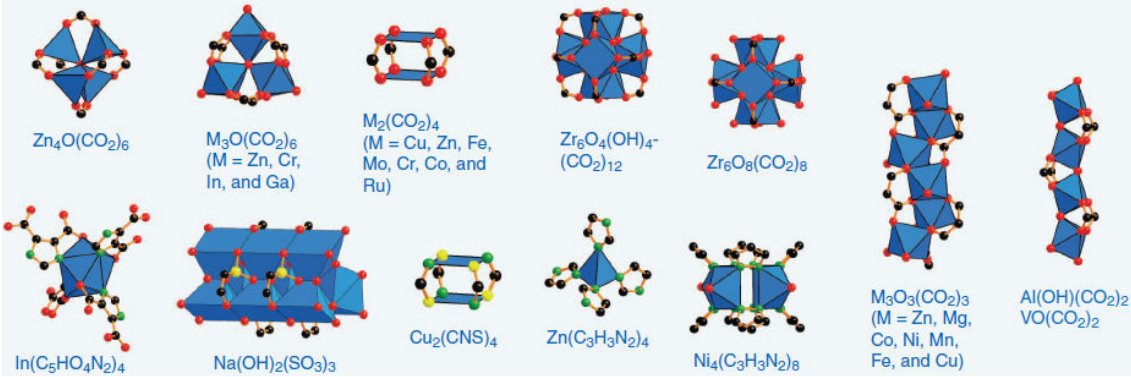


Figure 16. *Exemple de briques hybrides inorganiques-organiques.*[73]

Concernant la partie organique, toutes les molécules sont envisageables à condition qu'elles comportent un espaceur (le plus souvent rigide et donc aromatique) et contiennent au minimum deux groupements polyfonctionnels. Les fonctions les plus courantes sont des carboxylates, phosphonates, imidazolates, et donneurs N, etc. Signalons qu'un grand nombre de ligands carboxylates ou N-donneurs sont disponibles commercialement.

Il résulte de cette combinaison quasi-illimitée de métaux et de ligands une versatilité chimique et structurale exceptionnelle : *i)* le squelette définissant les propriétés physiques du matériau (optique, magnétique), *ii)* la surface permettant le déroulement de phénomènes chimiques (catalyse, réactions d'oxydo-réduction, etc.) et *iii)* les pores pouvant générer des matériaux microporeux et mésoporeux et jouant ainsi un rôle au niveau de la sélectivité, le stockage et la séparation des molécules.[75] Un autre intérêt de ces solides poreux réside dans leur surface spécifique. Une fois les pores vidés, celle-ci peut atteindre 6000 $m^2.g^{-1}$, dépassant celle des autres solides poreux cristallins.[74] A titre de comparaison, la zéolithe possédant le plus grand diamètre accessible (12,7 Å) a une surface de 1000 $m^2.g^{-1}$.[75]

❖ Applications potentielles

▪ La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est l'une des premières applications envisagée pour les MOFs[76] et l'intérêt pour ce type d'application a été validé expérimentalement.[77] Bien que les zéolithes demeurent la classe de catalyseurs la plus importante,[78] en particulier pour le 'craquage' de molécules aromatiques, l'intérêt pour les propriétés catalytiques des MOFs s'affirme progressivement (on dénombre aujourd'hui une vingtaine de MOFs reconnus pour leurs propriétés catalytiques[79]) de par :

- la présence de centres métalliques insaturés (Approche 1, **Figure 17**) qui permet par exemple la conversion du benzyl chlorure dans la réaction de Friedel-Crafts catalysé par le MIL-100(Fe). [80] Notons également l'existence de MOFs bimétalliques. Ces matériaux contiennent deux types de métaux et ont été développés dans le but que l'un des métaux joue le rôle de site actif et l'autre assemble la structure.[81]
- le greffage et les modifications post-synthétiques.[82] Il est possible d'incorporer directement dans la structure une unité catalytiquement active ou d'effectuer des modifications post synthétiques en greffant par exemple une espèce catalytiquement active sur le ligand ou sur la brique inorganique. (Approche 2, **Figure 20**). Citons la condensation de Knoevenagel catalysée par le MIL-101(Cr) avec un groupement amino greffé.[83]

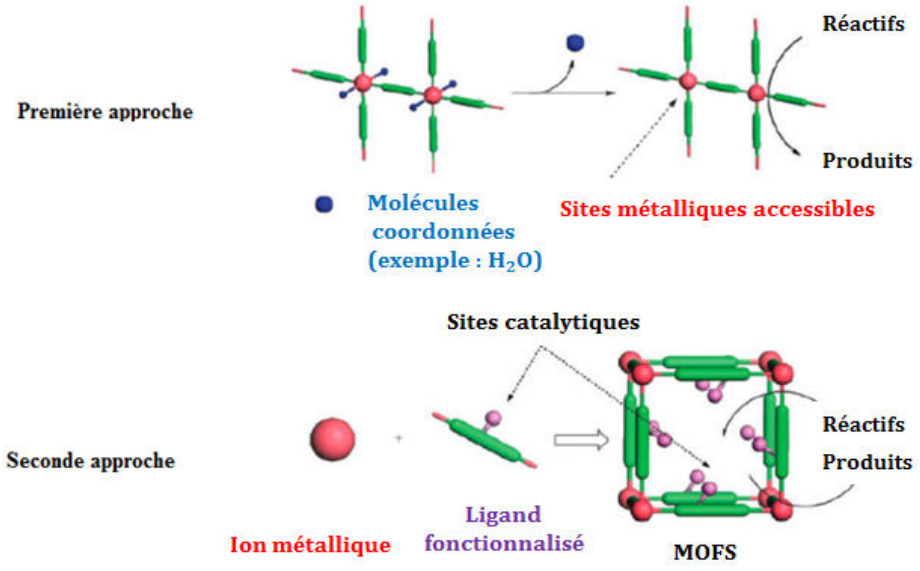


Figure 17. *Description schématique de deux approches possibles en catalyse hétérogène pour les MOFs.[84]*

D'autres stratégies consistent à incorporer des molécules « hôtes » dans les pores des MOFs qui peuvent agir comme des centres catalytiques. Citons par exemple les nanoparticules métalliques.[85],[86] (en or, platine ou ruthénium) ou encore des polyoxométallates (POM).[87],[88]

- Le stockage de gaz

Lorsque l'on confronte les capacités d'adsorption de matériaux poreux, il est indispensable de considérer la densité des matériaux et de comparer les quantités d'espèces adsorbées par unité de volume du matériau adsorbant.

Ainsi le MOF-177 adsorbe 0,62 % en masse de H_2 à 298 K et 10 MPa,[89] ce qui correspond à l'une des plus fortes capacités de stockage de H_2 jamais observée dans un matériau poreux (physisorption). A titre de comparaison, dans les mêmes conditions, la capacité d'adsorption de H_2 dans la zéolithe Ca-LSX (un matériau reconnu pour ses capacités de stockage de H_2 intéressante), atteint 0,5 % en masse, alors que les quantités adsorbées dans les nanotubes de carbone ne dépassent pas les 0,1 %.[90],[91]

L'application industrielle des MOFs la plus avancée à notre connaissance, concerne le stockage embarqué de méthane par la Basolite A520. Il s'agit d'un fumarate d'aluminium,[92] produit par BASF à l'échelle de la tonne en milieu aqueux avec un rendement exceptionnel (le 'Space-Time-Yield' (STY) est de 3600 $kg.m^3.jour^{-1}$; à titre de comparaison celui des zéolithes[93] est compris entre 50 et 150 $kg.m^3.jour^{-1}$). Pour une température et un volume donnés, il y aurait une augmentation de 40 % de l'autonomie du véhicule avec le container contenant la Basolite A520 (**Figure 18**).

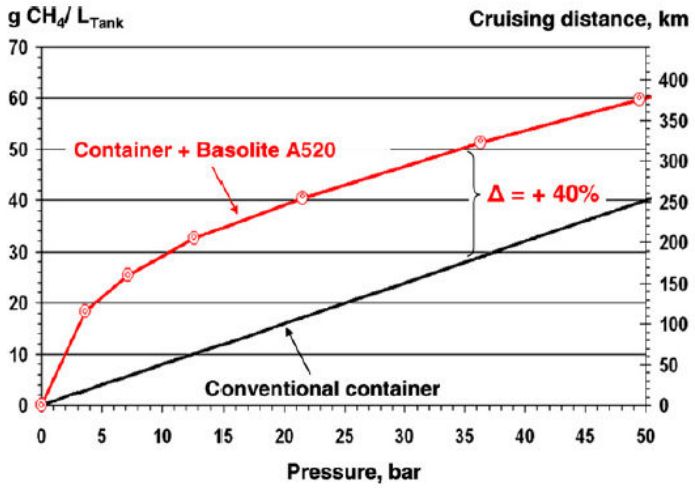


***Figure 18**. Distance théoriquement parcourue en utilisant un container habituel et un container rempli de Basolite A520.[93]*

- Le domaine biomédical

Il est possible d'utiliser des MOFs biocompatibles poreux comme système de libération contrôlée de médicaments.[94] En effet, ces matériaux peuvent incorporer dans leur pores d´importantes quantités d´ibuprofène (jusqu'à 1,4 g de médicament par gramme de solide) et les libérer en totalité en conditions physiologiques. Ces cinétiques de libération dépendent de la nature de l´interaction entre le médicament et le solide, ainsi que de la topologie et de la porosité du MOF (entre trois et six jours selon la nature du MOF). Lorsque le principe actif possède au moins une fonctionnalité complexante, une alternative consiste à l'incorporer dans le réseau directement. On peut imaginer que la dégradation du matériau entraine alors la libération du principe actif.

- La détection chimique

Les MOFs luminescents peuvent être utilisés comme détecteurs, lorsque leur luminescence (provenant soit de la présence de centres de type lanthanides ou de ligands fluorescents) peut être influencée par la nature et la quantité d'espèces adsorbées.[95]

- Les pompes à chaleur

Les MOFs peuvent trouver également des applications dans le domaine des pompes à chaleurs/climatiseurs dont le fonctionnement est basé sur des processus d'adsorption et de désorption réversibles d'eau (**Figure 19**). Les MOFs, généralement amphiphiles et à grands volumes poreux, sont une alternative prometteuse aux gels de silice qui adsorbent à des pressions relatives trop élevées, ainsi qu'aux zéolithes hydrophiles qui demandent des températures de régénération élevées (au-dessus de 150°C).[96]

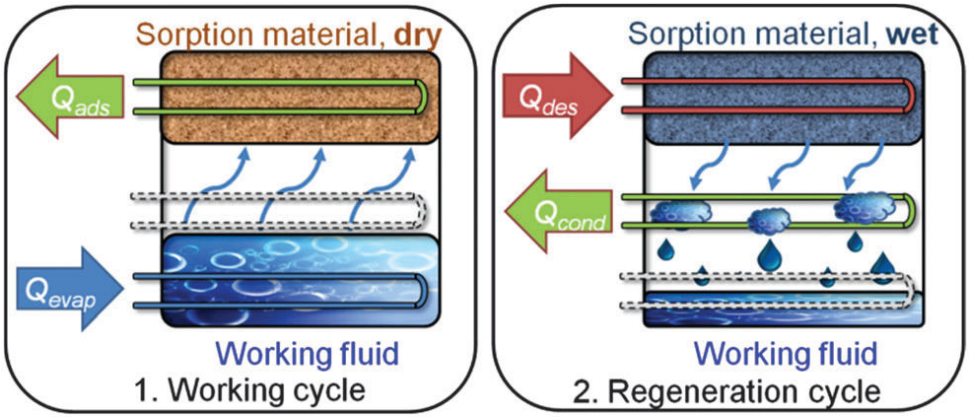


***Figure 19**. Fonctionnement d'une pompe à chaleur. Pendant le cycle de travail, le fluide s'évapore avec une enthalpie d'évaporation $Q_{évap}$. Il est par la suite adsorbé, libérant une enthalpie d'adsorption Q_{ads}. Pendant le cycle de régénération, la désorption est réalisée en appliquant une chaleur Q_{des} au matériau poreux : le fluide alors libéré se condense en dégageant Q_{cond} et est à nouveau disponible. Le dispositif peut servir de refroidisseur (Q_{evap} = utile et Q_{ads} + Q_{cond} = rejetés) ou de pompe à chaleur (Q_{ads} + Q_{cond} = utiles, Q_{evap} provient de l'environnement).* [97]*

Le MIL-160(Al),[98] un dicarboxylate d'aluminium poreux synthétisé en conditions « vertes » à partir d'un ligand bio-sourcé, a été récemment reporté dans la littérature. Sa structure est isoréticulaire à celle du CAU-10 (**Figure 20**). Son réseau se compose de chaînes inorganiques d'octaèdre d'aluminium reliées par leurs sommets. Ces chaînes sont connectées par les carboxylates des ligands. Les octaèdres sont entourés par des atomes d'oxygènes, quatre provenant des ligands et deux des groupes hydroxyles. Les deux OH sont en position cis et relient les centres Al pour créer les chaînes. Les ligands sont liés à quatre octaèdres appartenant à deux chaînes. Ceci conduit à un réseau tridimensionnel délimitant des canaux sinusoïdaux de forme carrée et d'un diamètre de 5 Å. Les performances de ce nouveau matériau s'avèrent être

supérieures à celles du silicoaluminophosphate SAPO-34 couramment employées dans ce type d'applications.

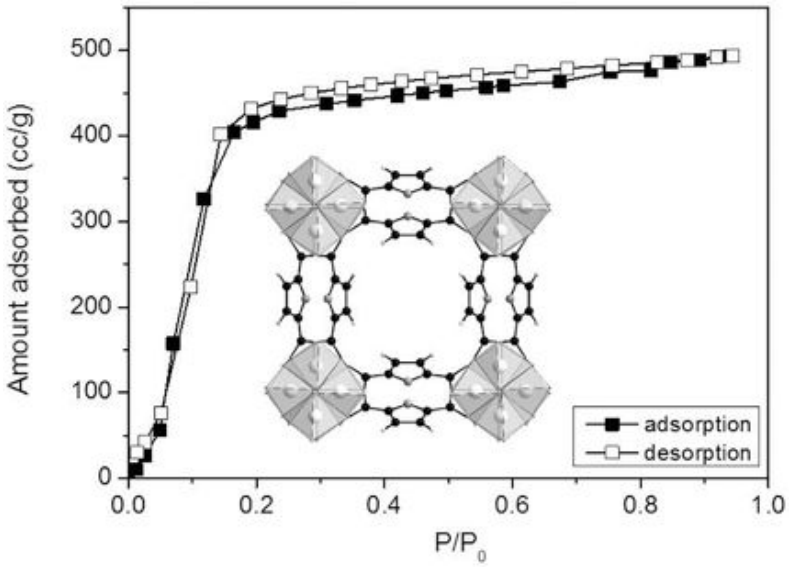


Figure 20. *Canaux en forme de carrée du MIL-160(Al) (les polyèdres d'aluminium, les atomes de carbone, oxygène et hydrogène sont respectivement en gris clair, noir, gris et blanc. Isothermes de sorption de l'eau à 30°C du MIL-160(Al) (l'adsorption est représentée à l'aide de carrés noirs, la désorption de carrés blancs et la simulation correspond aux lignes noires).*[96]

- La séparation de gaz

La séquestration du CO_2 est un enjeu environnemental important. Ainsi, certains travaux se sont penchés sur son adsorption par des MOFs.[99] Il a été ainsi montré que les MIL-100, MIL-101 et MOF-177 adsorbent entre deux et trois fois plus, à haute pression, que les adsorbants usuels. Le CO_2 l'un des principaux gaz produits par l'activité humaine, en plus de sa séquestration, sa capture (sélectivité), et son transport suscitent également un vif intérêt. Afin de le récupérer dans les différentes conditions de sa production, il est nécessaire de le séparer des autres constituants. Afin d'y arriver, l'adsorbant devra posséder non seulement une bonne capacité d'adsorption aux pressions/températures considérées, mais aussi une bonne sélectivité par rapport aux autres gaz ou vapeurs présents dans le flux. Deux qualités dont disposent les MOFs, en raison d'une part de la modulation possible de la taille/géométrie de leurs pores et fenêtres et d'autre part de la présence de fonctionnalités polaires ou apolaires.

Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les centres métalliques peuvent jouer un rôle dans la capture de CO_2 (mais également sur celle des COV) ainsi que la fonctionnalisation. En effet, la fonctionnalisation des MOFs avec des groupements amines, aromatiques ou aliphatiques, permet d'augmenter les capacités de capture du CO_2 en comparaison de leurs homologues non modifiés, et ce même en présence d'eau.[100] Citons les exemples de la série IRMOF et du MIL-53(Al) portant un groupement amino.[101],[102] Précisons néanmoins que la grande capacité d'adsorption du CO_2 par le MIL-53(Al)_NH_2 ne résulte pas dans ce cas de la forte affinité de cette molécule pour les groupements amino mais de la stabilisation du solide dans la forme

narrow pore (NP). Le greffage d'amines sur des MOFs avec centres acides de Lewis permet également de capturer très efficacement le CO_2 dans les fumées même en présence d'eau.[103]

4.2 Adsorption des COV par les MOFs

Certaines caractéristiques intrinsèques du MOF peuvent avoir un impact sur les capacités d'adsorption :

- Acidité de Lewis

La présence de sites acides de Lewis [104] (insaturation de coordination sur les cations métalliques, en anglais CUS : Coordinatively Unsaturated Site) va permettre de moduler les interactions avec les COV selon leur nature. Prenons l'exemple du MIL-100(Fe) (**Figure 21**), l'élimination de l'eau, observée sous vide en dessous 150°C, crée des sites de coordination insaturés Fe^{3+} (CUS). En activant l'échantillon entre 150 °C et 250 °C, on observe l'apparition de sites supplémentaires Fe^{2+} CUS ce qui conduit à la création d'une interaction spécifique avec les molécules sensibles à la rétrodonation : la présence d'un électron d supplémentaire favorise en effet les transferts vers une orbitale antiliante π* de certaines molécules comme CO et le propène. [105]

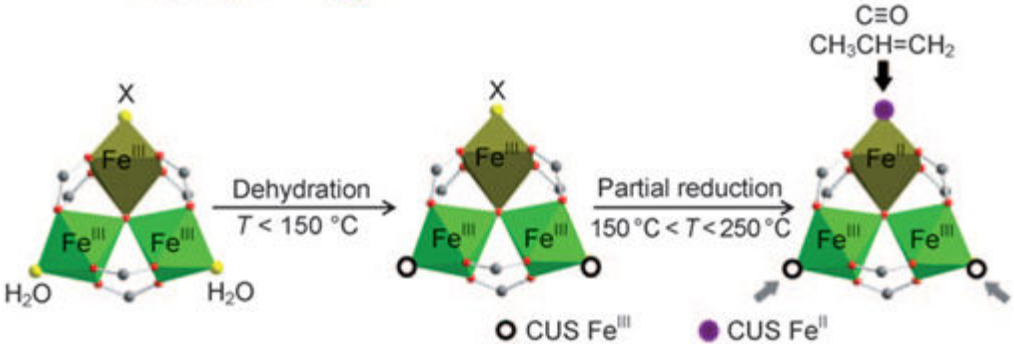


Figure 21. *Processus schématique de l'impact de la réduction du trimère de fer du MIL-100(Fe).* [102]

En effet, les affinités « métal (acide)-ligand (base) » peuvent être expliquées par les critères de Pearson (théorie HSAB) [106] : les interactions acides durs / bases dures donnent des composés d'addition plus stables que les interactions acides mous / bases dures et acides durs / bases molles. Même constat pour les acides mous et les bases molles. On qualifie de dure (respectivement molle) une espèce dont le nuage chimique est peu (respectivement facilement) déformable.

Ainsi les MOFs peuvent être utilisés pour la séparation de mélanges de molécules ayant des degrés et/ou un nombre d'insaturations différent grâce à une sélectivité modulable par le contrôle de la réduction du MOF. [107]

La force acide des CUS peut également être modulée en jouant sur le cation métallique. Citons l'exemple de la série isoréticulaire CPO-27-M (M = Mg, Co, Ni, Zn) connue pour présenter de bonnes capacités de capture du CO_2. Le CPO-27-Zn [108]

(également appelé MOF-74), de formule chimique Ni_2(DOT) avec DOT désignant le 2,5-dihydroxytéréphthalate, fut le premier synthétisé. Il possède une structure tridimensionnelle construite à partir de centres métalliques ZnO_6 assemblés en chaînes reliées entre elles par le ligand 2,5-dihydroxytéréphtalate (**Figure 22**). Il en résulte un arrangement de canaux parallèles de section hexagonale (10,3 Å). Les cations Zn^{2+} sont détectés aux sommets des hexagones et génèrent des sites de coordination insaturés pentacoordinés par élimination d'eau. Il a été constaté que l'adsorption de CO_2 est dépendante de l'acidité des sites de Lewis (Mg(II) > Co(II) > Ni (II) > Zn (II)). [109] Ainsi à 0,1 atm, le CPO-27-Mg capte environ 12 molécules de CO_2 par maille élémentaire, les CPO-27-CO et CPO-27-Ni captent tous deux environ 7 molécules, tandis que le CPO-27-Zn seulement 4 par maille élémentaire.

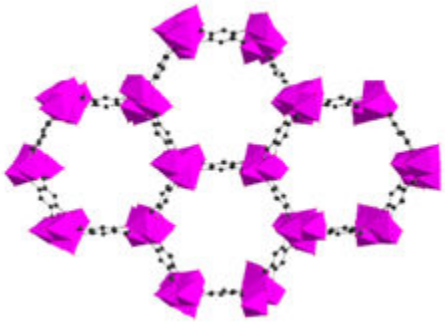


Figure 22. *Structure du CPO-27.*

❖ Taille et forme des pores

Afin de moduler la taille des pores, il est possible de modifier la longueur du ligand organique. Cette possibilité a été initialement mise en avant dans le cas de la série des IRMOFs. [110] L'augmentation de la longueur du ligand mène à l'augmentation de la taille des pores et du volume poreux. Cette série de MOFs isoréticulaires conduit à des solides micro ou mésoporeux dont la taille des pores varie de 4 à 19 Å (**Figure 23**). On observe dans cette série un changement dans la forme de l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K qui passe du type I au type IV (**Figure 24**). Cette stratégie a cependant des limites, car l'utilisation de ligand de grande taille peut entraîner la formation de réseaux interpénétrés ou de porosité non permanente. Notons que ces phases sont également très instables à l'eau.

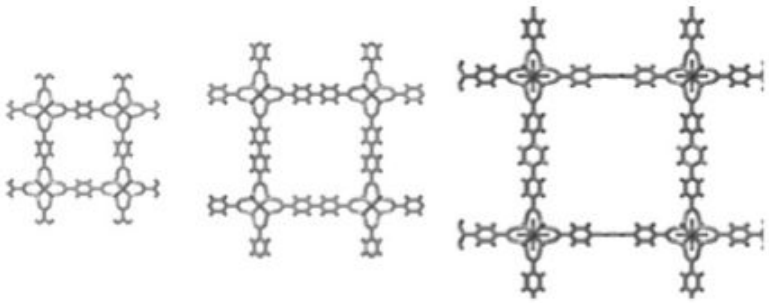


Figure 23*. Structures des IRMOF-1, IRMOF-10 et IRMOF-16 (de gauche à droite). Les sommets minéraux correspondent à des tétraèdres de* ZnO_4*. Ils sont reliés respectivement*

par des benzène-1,4-dicarboxylates, biphényl-4,4'-dicarboxylates et terphényl-4,4''-dicarboxylates.[111]

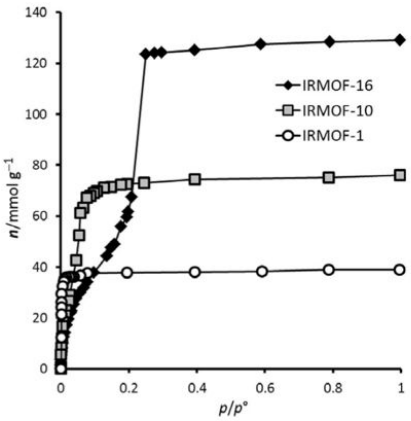


***Figure 24**. Isothermes d'adsorption d'azote (77 K) des IRMOF-1, IRMOF-10, IRMOF-16.* [108], [111]

Il peut également être intéressant d'utiliser des MOFs présentant une porosité dite hiérarchique en raison de la présence de deux types de pores de dimensions différentes. Citons l'exemple des MIL-100 (**Figure 25**).

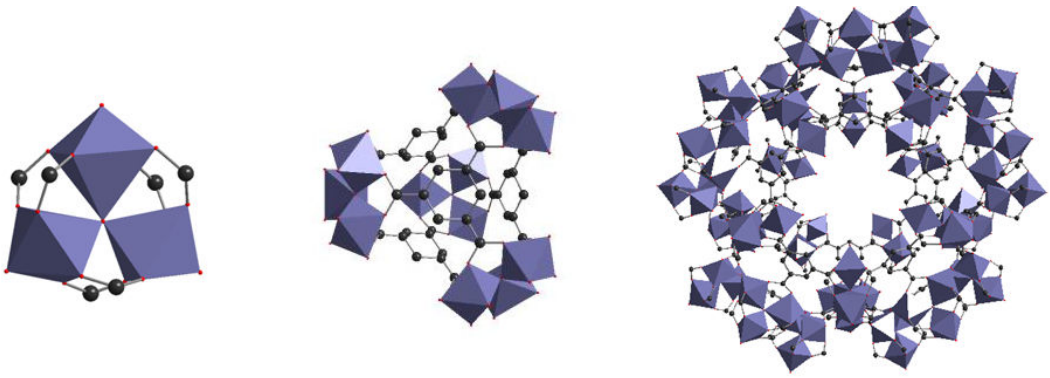


***Figure 25**. Représentation schématique de l'assemblage du MIL-100. De gauche à droite : un trimère d'octaèdres métalliques, un super tétraèdre, une fenêtre.*

Les solides MIL-100(M^{3+}) sont constitués d'un métal trivalent (M^{3+}= Cr^{3+},[56] Fe^{3+},[112] Al^{3+},[113] V^{3+},[114] Sc^{3+}[115]) possédant un environnement octaédrique conduisant à la formation de trimères autour d'un μ_3-O. L'association de ces trimères avec le 1,3,5-benzènetricarboxylate conduit à la formation de super-tétraèdres qui, reliés entre eux par ce même ligand, mènent à la formation d'une structure tridimensionnelle ayant une architecture de type zéolitique (topologie MTN). Le matériau est composé de cages de différentes tailles. Pour le MIL-100(Fe), la plus grande possède un diamètre libre de 27 Å et elle est accessible par des fenêtres hexagonales de 8,6 Å de diamètre et des fenêtres pentagonales de 5,5 Å. La cage de 24 Å de diamètre n'est accessible que grâce aux fenêtres pentagonales. Enfin, il existe des cages microporeuses au centre des super-tétraèdres. Ces solides sont très intéressants pour l'adsorption : l'accès au site actif (situé dans les micropores) peut se faire *via* les mésopores ce qui permet de diminuer le

temps de diffusion des molécules tout en gardant l'effet de confinement et la sélectivité des sites acides.

Citons également l'exemple des MIL-68(M) (M = V^{3+}, [116] Al^{3+}, [117] In^{3+}, [118] Ga^{3+}, [115] Fe^{3+}, [119]) qui possèdent une structure tridimensionnelle construite à partir de chaînes d'octaèdre de $MO_4(OH)_2$ reliées entre elles par les ligands dicarboxylates (**Figure 26**). Les unités octaédriques sont reliées par des groupements hydroxyles en position *trans* et les octaèdres adjacents également par les fonctions carboxylates. Ce qui conduit à la formation de deux types de canaux 1D, des triangulaires (diamètre libre ~6 Å) et des hexagonaux (diamètre libre ~16 Å).

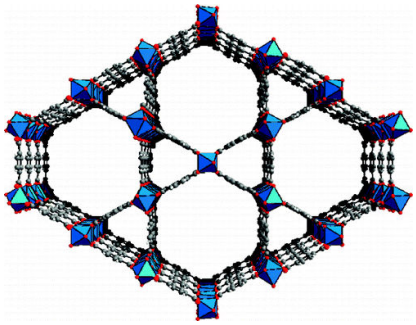


Figure 26. *Structure du MIL-68.*

Les MIL-68 et MIL-68-NH_2 présentent une isotherme d'adsorption de l'eau en forme de « S » (**Figure 27**).[120] Ces isothermes sont de type V (cf. classification IUPAC). Ainsi, contrairement à ce que l'on pouvait penser (notamment en raison de liaisons hydrogène entre l'eau et les OH pontant), le MIL-68 est hydrophobe aux basses pressions. Il a été supposé que ce comportement s'expliquait par la présence de canaux 1D associés à une grande microporosité. Les isothermes d'adsorption sont réversibles en raison de la présence de ces pores dont le diamètre est inférieur à 20 Å et l'hystérèse très étroite peut venir d'une faible flexibilité sous adsorption. La fonctionnalisation du MIL-68 par un groupement hydrophile (-NH_2) a conduit à la diminution de la pression de remplissage des pores (0,44 au lieu de 0,57 pour le MIL-68 non modifié). Il s'agit là de la première isotherme en forme de "S" réversible pour un MOF.

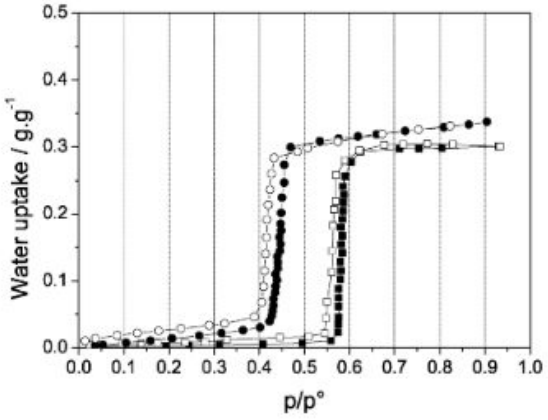


Figure 27. *Isothermes de sorption de l'eau du MIL-68(In) (représentés par des carrés) et du MIL-68(In)-NH2 (représentés par des cercles). Les symboles en noir sont pour l'adsorption, les blancs pour la désorption.* [121]

❖ Fonctionnalisation

Il a été montré [121] que la chimie de surface (pores) pouvait être modifiée par la présence de groupements de différentes polarité, hydrophobicité, ou acidité (-Cl, -Br, -CF_3, -CH_3, -NH_2, -OH, -CO_2H…). Cette fonctionnalisation peut s'effectuer sur le ligand ou la partie inorganique ou par greffage sur les centres acides de Lewis du MOF. La force des interactions adsorbat-adsorbant dépend alors des groupements présents, ce qui permet de moduler les propriétés d'adsorption/stockage de gaz et de sélectivité et, dans certains cas (MIL-53, MOF-77, etc.), d'influencer l'ouverture ainsi que l'effet de respiration dans les MOFs flexibles (cf. paragraphe suivant).

❖ Flexibilité

Certains MOFs ont la particularité d'avoir un réseau dit 'flexible' avec des variations très importantes du volume de maille. La taille des pores peut ainsi varier selon la nature des molécules adsorbées, voire d'autres stimuli tels que la pression mécanique ou la température. [122] Ainsi, les dicarboxylates métalliques de type MIL-53, à base de Cr, Fe, Al, Ga, In, V ou Sc, sont constitués de chaînes d'octaèdres reliées par des ponts hydroxy le tout connectées par les ligands téréphtalates permettant la formation de tunnels selon l'axe des chaînes. On observe alors une transition de la forme ouverte (large pore) vers une forme fermée (narrow pore) sous l'effet de la présence de molécules adsorbées. Celles-ci imposent ainsi une interaction supplémentaire avec le réseau et déforment celui-ci (**Figure 28**).

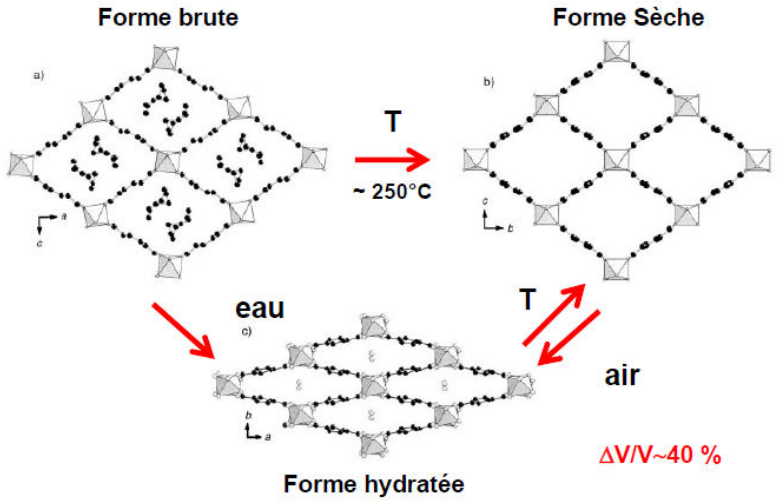


Figure 28. *Représentation schématique du processus de respiration du MIL-53 en présence d'eau.* [123]

Les phénomènes de flexibilité sont rendus possibles, comme ici décrit pour le MIL-53, grâce aux degrés de liberté (rotation, torsion, vibration) des connexions réticulaires rencontrées. Le ligand reste plan durant la transition de la structure (appelée également « respiration ») et tourne de plusieurs degrés autour de l'axe des chaînes, permettant ainsi à la structure de changer l'ouverture de ses pores (**Figure 29**).[124]

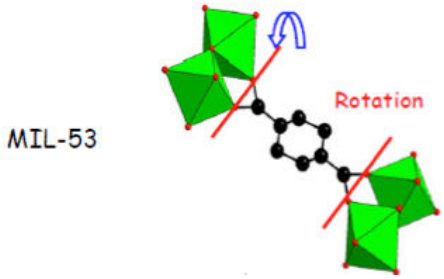


Figure 29. *Schéma explicatif de la flexibilité dans le cas du MIL-53.*[40]

Contrairement aux structures rigides, les interactions entre un MOF flexible et un gaz (vapeur ou liquide) peuvent provoquer un changement structural dans le cas de solides flexibles. La structure de ces derniers va alors s'adapter naturellement à l'adsorbat. Citons l'exemple du CPL-1 (acronyme de Coordination Polymer 1, soit polymère de coordination) de formule chimique $Cu_2(pzdc)_2(pyz)]_n$ (pyz – pyrazine). Celui-ci possède une structure en couches empilées et des canaux 1D de dimensions 4 Å x 6 Å. L'adsorption de benzène induit chez le CPL-1 une transition structurale (**Figure 30**).[125] Dans la même famille, l'adsorption de gaz explosif, en particulier d'acétylène, dans le CPL-2 (le ligand est cette fois le 4,4-bipyridine) provoque également une transition structurale.[126] Chaque molécule est ainsi isolée dans chaque cavité, réduisant les interactions entre molécules d'acétylène ; stabilisant ainsi le système.

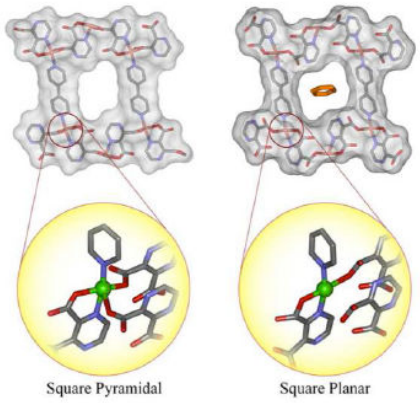


Figure 30*. Représentation de la transition structurale induite par l'adsorption du benzène dans le CPL-1.*[125]

❖ Hydrophobicité

La plupart des MOFs peuvent être considérés comme étant amphiphiles de nature, du fait de la présence d'une partie organique, généralement peu polaire et d'une partie inorganique, généralement hydrophile (du fait des atomes d'oxygène du ligand ou des groupements hydroxy de la brique inorganique).

L'hydrophobicité des MOFs va pouvoir être évaluée en étudiant les isothermes d'adsorption de l'eau. La **Figure 31** nous présente 4 isothermes d'adsorption de l'eau. (a) et (b) sont de bons adsorbants. Au vue de la forme de l'isotherme de type I, (a) est

plus hydrophile que (b). L'adsorbant (c) présente une isotherme de type V, il adsorbe faiblement aux faibles pressions et fortement aux plus hautes pressions. L'adsorbant (d) est fortement hydrophobe, il adsorbe une très faible quantité d'eau quel que soit le domaine de pression.

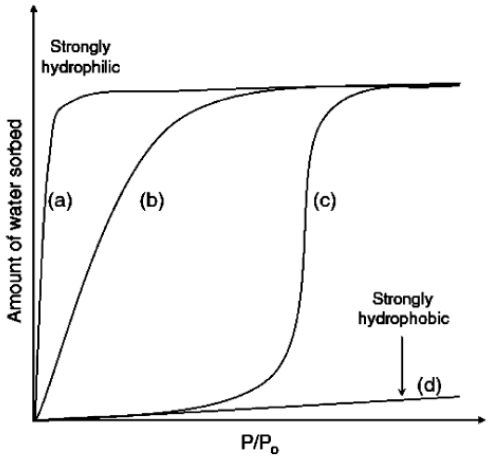


Figure 31. *Isothermes d'adsorption de l'eau pour des adsorbants plus ou moins hydrophobes.* [127]

Les études menées par Walton *et al.*[127] montrent que l'adsorbant (a) est généralement un MOF microporeux avec des sites métalliques accessibles et/ou des groupements fonctionnels hydrophiles, (b) un MOF microporeux ne possédant ni sites métalliques ni groupements fonctionnels dont les remplissages des pores commencent le plus souvent à une pression relative de 0,2-0,4, et (c) un MOF mésoporeux dont la pression relative à laquelle se déroule la condensation capillaire est directement liée à la taille des pores du MOF. Certains MOFs microporeux à base de chaînes d'oxyde métalliques, tels que les dicarboxylates de zirconium MIL-140, possèdent néanmoins un caractère hydrophobe prononcé en raison de l'absence de groupements acides ou basiques comme dans le cas des zéolithes purement siliciques.

En présence d'eau, l'adsorption est souvent compétitive et se fait au détriment de l'espèce à adsorber. Cette propension limite donc l'utilisation de ces matériaux dans des procédés réels tels que l'adsorption de CO_2.[128]

De plus, l'adsorption d'eau peut avoir parfois des conséquences néfastes,[129] notamment au niveau de la stabilité chimique. Citons l'exemple des IRMOFs, des dicarboxylate de zinc dont le MOF-5 est l'un des représentants les plus connus, qui possèdent des liaisons facilement hydrolysables même après exposition à l'humidité ambiante. Cependant, la fonctionnalisation des MOFs par des groupements hydrophobes permet de limiter cette instabilité. Ainsi, pour le MOF-5, l'ajout d'un groupement hydrophobe méthylé sur sa charpente permet de rendre le matériau moins sensible à l'eau tout en maintenant ses propriétés d'adsorption du dihydrogène.[130] Cela revient en pratique à écranter le site de coordination pour éviter que l'eau ne vienne briser la liaison métal-ligand. Notons finalement qu'il existe néanmoins certains MOFs possédant une grande stabilité hydrothermale. Ils sont le plus souvent constitués de cations à haut

degré d'oxydation (3-4) et/ou d'une haute coordinence (6-9) ou à partir de ligands organiques possédant des fonctions à caractère basique prononcé comme les imid- tri- ou pyr-azolates.

4.3 Etape de pré-screening

L'objectif scientifique de cette thèse porte sur la synthèse et caractérisation de solides hautement poreux et versatiles hybrides organiques-inorganiques ou « Metal-Organic-Frameworks » (MOFs), pour le traitement de l'air automobile et plus particulièrement du traitement des COV dans l'habitacle. Pour mener à bien ce travail, nous avons sélectionné différentes structures hybrides de type MOFs afin de les caractériser par adsorption de méthanol, d'acétaldéhyde puis de toluène. La finalité de l'étude étant d'évaluer les MOFs pour l'adsorption d'un mélange de polluants potentiellement représentatifs de ce que l'on peut retrouver dans l'habitacle automobile. Au vu du nombre important de structures de MOFs répertoriées, il a fallu définir des critères afin de sélectionner les meilleurs candidats a priori.

❖ Ainsi nous avons dû établir un cahier des charges des qualités requises. Les MOFs que nous étudierons doivent posséder si possible les caractéristiques suivantes :

- présenter une bonne stabilité hydrothermale.
- avoir une surface spécifique importante (pour favoriser un maximum d'interactions entre les espèces adsorbées et la surface de l'adsorbant),
- posséder des pores dont la largeur doit être supérieure au diamètre cinétique des COV afin de pouvoir permettre leur passage à l'intérieur des cavités.
- être constitués de ligands et métaux non interdits (réglementation Reach).
- présenter des sites d'adsorption accessibles (Lewis, Brønsted…).
- être réalisables à faible coût avec un processus d'activation simple. Mais également ils doivent pouvoir faire l'objet d'une mise à l'échelle et une mise en forme à des fins industrielles.

❖ Les paramètres sélectionnés pour étudier l'adsorption et la désorption sont :

- la surface spécifique,
- la porosité (forme et taille des pores),
- la structure (rigide, flexible),
- la force des sites acides de Lewis ou de Brønsted,
- l'hydrophobicité.

Afin de pouvoir évaluer différents matériaux en adsorption, nous avons choisi de comparer les résultats obtenus sur les MOFs à une zéolithe de type ZSM-5 ainsi que deux charbons actifs microporeux. Ces trois composés nous serviront de référence dans ce manuscrit. Leurs caractéristiques figurent en Annexe.

5 Références

[1] CARTO n° 23, mai-juin 2014.

[2] The Lancet, 2012. The Global Burden of Disease Study 2010

[3] Greenpeace, 2012. Dangerous Breathing. PM2,5: Measuring the human health and economic impacts on China's largest cities.

[4] www.insee.fr

[5] Airparif, 2007. Quelle qualité de l'air au volant ? Premiers éléments de réponse en Ile-de-France.

[6] Delaunay, C., Goupil, G., Ravelomanantsoa, H., Person, A. Mazoue, S., Morawski, F., 2010. Évaluation de l'exposition des citadins aux polluants atmosphériques aucours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne.

[7] INERIS, 2009. INTER'MODAL : vers une meilleure maîtrise de l'exposition individuelle par inhalation des populations à la pollution atmosphérique lors de leurs déplacements urbains

[8] Salthammer, T., Bahadir, M., 2009. Occurrence, Dynamics and Reactions of Organic Pollutants in the Indoor Environment. CLEAN – Soil Air Water 37, 417–435. doi:10.1002/clen.200900015

[9] Kirchner, S., Arenes, J.F., Cochet C., Derbez, M., Duboudin, C., Elias P., Gregoire, A., Jedor, B., Lucas, J.P., Pasquier N., Pigneret, M.,Ramalho, O., 2007, Campagne nationale Logements - Etat de la qualité de l'air dans les logements français, Observatoire de la qualité de l'air intérieur.

[10] Rapport SECTEN 2015, http://www.citepa.org/images/III1_Rapports_Inventaires/secten_avril2015_sec.pdf

[11] Fedoruk MJ, Kerger BD Measurement of volatile organic compounds inside automobiles. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology. 2003; 13: 31–41

[12] Chien, Y.-C., 2007. Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars. Sci. Total Environ. 382, 228–239. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.04.022

[13] OQAI, 2005. Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur.

[14] http://www.anses.fr

[15] OMS, 2010. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants.

[16] Koistinen, K., Kotzias, D., Kephalopoulos, S., Schlitt, C., Carrer, P., Jantunen, M., Kirchner, S., McLaughlin, J., Mølhave, L., Fernandes, E.O., Seifert, B., 2008. The INDEX project: executive summary of a European Union project on indoor air pollutants. Allergy 63, 810–819. doi:10.1111/j.1398-9995.2008.01740.x

[17] http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=237

[18] PSA PEUGEOT CITROEN une démarche raisonnée de contrôle de la qualité de l'air dans les véhicules Juliette Quartararo, Samia Benchabane, Sébastien Mazan, Patrick André, Guillaume MeunierATMOS'FAIR 2014 – 25 Septembre

[19] a) Pré, P., Andrès, Y., Gérente C., Le Cloirec, P., 2004. Bioprocédés en traitement de l'air. Techniques de l'ingénieur G1 780. b) Le Cloirec, P., 2008. Introduction aux traitements de l'air. Techniques de l'ingénieur G1 700v2.

[20] Bisanda, E.T.N., Ogola, W.O., Tesha, J.V., 2003. Characterisation of tannin resin blends for particle board applications. Cem. Concr. Compos., Infrastructure Development 25, 593–598. doi:10.1016/S0958-9465(02)00072-0

[21] Vinod Kumar, K.P., Sethuraman, M.G., 2004. Studies on oleoresinous varnishes and their natural precursors. Prog. Org. Coat. 49, 244–251. doi:10.1016/j.porgcoat.2003.10.004

[22] Soltys, N., 1998. Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils. Techniques de l'ingénieur J3 928.

[23] Nokerman, J., 2006. Etude de l'adsorption de composés organiques volatiles dans les zéolithes dans le domaine de très faibles pressions relatives : mise au point d'un technique expérimentale couplant la gravimétrie et la calorimétrie et étude théorique explorative.

[24] D'après le cours de Eric Dumont, Traitement des COV et composés odorants, Ecole des Mines de Nantes.

[25] http://www.web-air.eu/fr/traitement-des-composes-organiques-volatils

[26] Murzin, D., 2013. Engineering Catalysis. Walter de Gruyter.

[27] D'après le cours de Patrick Sharrock, Chimie générale, IUT de Castres

[28] Rouquerol, F., 2014. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications. Academic Press, Amsterdam; Boston

[29] Rouquerol, F., Luciani, L., Llewellyn, P., Denoyel, R., Rouquerol, J., 2003, Texture de matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur P1050.

[30] Sun L.M., Meunier, F., 2003. Adsorption – Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur J2730.

[31] Favennec, J.P., 2000. Le raffinage du pétrole. Broché.

[32] Carrott, P.J.M., Freeman, J.J., 1991. Evolution of micropore structure of activated charcoal cloth. Carbon 29, 499–506. doi:10.1016/0008-6223(91)90113-W

[33] Alcañiz-Monge, J., De La Casa-Lillo, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 1997. Methane storage in activated carbon fibres. Carbon 35, 291–297. doi:10.1016/S0008-6223(96)00156-X

[34] Ahmadpour, A., Do, D.D., 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. Carbon 34, 471–479. doi:10.1016/0008-6223(95)00204-9

[35] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., 2007. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. J. Environ. Manage. 85, 833–846. doi:10.1016/j.jenvman.2007.07.031

[36] Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007. Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. Renew. Sustain. Energy Rev. 11, 1966–2005. doi:10.1016/j.rser.2006.03.013

[37] http://culturesciences.chimie.ens.fr/

[38] Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., 2005. Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations. Carbon 43, 1758–1767. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.023

[39] Chiang, Y.-C., Chiang, P.-C., Huang, C.-P., 2001. Effects of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon. Carbon 39, 523–534. doi:10.1016/S0008-6223(00)00161-5

[40] D'après la conférence de Jacques Livage, Les solides poreux, Collège de France

[41] D'après le cours de Christian Serre, Nanochimie - Les solides poreux, UVSQ

[42] http://www.iza-structure.org/databases/

[43] Dekker, M., 2003. Handbook of Zeolite Science and Technology.

[44] Zhao, X.S., Ma, Q., Lu, G.Q. (Max), 1998. VOC Removal: Comparison of MCM-41 with Hydrophobic Zeolites and Activated Carbon. Energy Fuels 12, 1051–1054. doi:10.1021/ef980113s

[45] http://voituredufutur.blogspot.fr/2014/04/bien-etre-bord-psa-prepare-la-voiture.html

[46] http://www.pole-moveo.org/pdf-projets-das/Madair-F.pdf

[47] Férey, G., Serre, C., Devic, T., Maurin, G., Jobic, H., Llewellyn, P.L., De Weireld, G., Vimont, A., Daturi, M., Chang, J.-S., 2011. Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? Chem. Soc. Rev. 40, 550. doi:10.1039/c0cs00040

[48] Jo, W.K., Park, K.H., 1999. Concentrations of volatile organic compounds in the passanger side and the back seat of automobiles. J Expo Anal Environ Epidemiol 9: 217-227. doi:10.1038/sj.jea.7500041

[49] Ilgen, E., Levsen, K., Angerer, J., Schneider, P., Heinrich, J., Wichmann, H.-E., 2001. Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment. Part III: personal monitoring. Atmos. Environ. 35, 1265–1279. doi:10.1016/S1352-2310(00)00389-7

[50] Lawryk, N.J., Lioy, P.J., Weisel, C.P., 1995. Exposure to volatile organic compounds in the passenger compartment of automobiles during periods of normal and malfunctioning operation. J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol., 1995, **5**(4), 511-531. doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.019

[51] Jo, W.-K., Lee, J.-W., 2002. In-Vehicle Exposure to Aldehydes While Commuting on Real Commuter Routes in a Korean Urban Area. Environ. Res. 88, 44–51. doi:10.1006/enrs.2001.4313

[52] Bromberg, L., Su, X., Hatton, T.A., 2013. Heteropolyacid-Functionalized Aluminum 2-Aminoterephthalate Metal-Organic Frameworks As Reactive Aldehyde Sorbents and Catalysts. ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 5468–5477. doi:10.1021/am400494y

[53] Figure d'après Guillaume Maurin, Professeur

[54] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.M., Garcia Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J., 2013. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry. 85, 1715-1724. doi :10.1351/PAC-REC-12-11-20.

[55] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keefe, M., Yaghi, O. M., 1999. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature 402, 276-279. doi:10.1038/46248

[56] Chui, S.S.Y., Lo, S.M.F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D., 1999. A chemically functionalizable nanoporous material[Cu3(TMA)2(H2O)3]. Science, 283, 1148 – 1150.

[57] Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Noguès, M., Marsolier, G., Louër, D., Férey, G., 2002. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O2C–C6H4–CO2}·{HO2C–C6H4–CO2H}x·H2Oy. J. Am. Chem. Soc. 124, 13519–13526. doi:10.1021/ja0276974

[58] Férey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surblé, S., Dutour, J., Margiolaki, I., 2004. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. Angew. Chem. 116, 6456–6461. doi:10.1002/ange.200460592

[59] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., Margiolaki, I., 2005. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. Science 309, 2040–2042. doi:10.1126/science.1116275

[60] Park K.-Y., Ni, Z., Côté,P.A., Choi, J.Y., Huang, R., Uribe-Romo, F.J., Chae, H.K., O'Keeffe, M., and Yaghi, O.M.2006. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. Proceedings of the National Academy of Sciences103(27), 10186-10191. doi: 10.1073/pnas.0602439103

[61] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P., 2008. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. J. Am. Chem. Soc. 130, 13850–13851. doi:10.1021/ja8057953

[62] Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., Férey G., 2009. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. J. Am. Chem. Soc., 131 (31), 10857–10859. doi : 10.1021/ja903726m

[63] D'après le cours de Alain Largeteau, 2012. , Atelier de formation - du nm3 au cm3 : la synthèse hydro(solvo)thermale.

[64] Krishnamurthy, G., Agarwal, S., 2014. Room Temperature Synthesis and Characterization of a Zn (II) based Metal- organic Framework with Mixed Ligands, 1, 4- Benzenedicarboxylic Acid and 1-methyle Imidazole. Procedia Mater. Sci., International Conference on Advances in Manufacturing and Materials Engineering, ICAMME 2014 5, 1258–1265. doi:10.1016/j.mspro.2014.07.437

[65] Shekhah, O., Wang, H., Zacher, D., Fischer, R.A., Wöll, C., 2009. Growth Mechanism of Metal-Organic Frameworks: Insights into the Nucleation by Employing a Step-by-Step Route. Angew. Chem. Int. Ed. 48, 5038–5041. doi:10.1002/anie.200900378

[66] Volkringer, C., 2009. Synthèse et caractérisation de nouveaux carboxylates de type METAL ORGANIC FRAMEWORK (MOF) à base d'aluminium, de gallium et d'indium. Université de Versailles Saint Quentin en Yvelines.

[67] Chung, J.Y., Nolte, A.J., Stafford, C.M., 2011. Surface Wrinkling: A Versatile Platform for Measuring Thin-Film Properties. Adv. Mater. 23, 349–368. doi:10.1002/adma.201001759

[68] Qiu, L.-G., Li, Z.-Q., Wu, Y., Wang, W., Xu, T., Jiang, X., 2008. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal–organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines. Chem. Commun. 3642. doi:10.1039/b804126a

[69] Li, Z.-Q., Qiu, L.-G., Xu, T., Wu, Y., Wang, W., Wu, Z.-Y., Jiang, X., 2009. Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu3(BTC)2 at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. Mater. Lett. 63, 78–80. doi:10.1016/j.matlet.2008.09.010

[70] Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., Pastré, J., 2006. Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. J. Mater. Chem. 16, 626. doi:10.1039/b511962f

[71] Lin, Z., Wragg, D.S., Morris, R.E., 2006. Microwave-assisted synthesis of anionic metal–organic frameworks under ionothermal conditions. Chem. Commun. 2021–2023. doi:10.1039/B600814C

[72] Carne-Sanchez, A., Imaz, I., Cano-Sarabia, M., 2013. A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal–organic frameworks and their assembly into hollow superstructures. Nat. Chem. 203–211. doi:10.1038/nchem.1569

[73] Furukawa, H., Cordova, K.E., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2013. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. Science 341, 1230444. doi:10.1126/science.1230444

[74] Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Salles, F., Maurin, G., Moulin, B., Heurtaux, D., Clet, G., Vimont, A., Grenèche, J.-M., Ouay, B.L., Moreau, F., Magnier, E., Filinchuk, Y., Marrot, J., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Férey, G., 2010. Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host–Guest Interactions. J. Am. Chem. Soc. 132, 1127–1136. doi:10.1021/ja9092715

[75] Férey, G., 2007. Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous. Actualité chimique n° 304.

[76] Hoskins, B.F., Robson, R., 1990. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH3)4][CuIZnII(CN)4] and CuI[4,4',4'',4'''-tetracyanotetraphenylmethane]BF4.xC6H5NO2. J. Am. Chem. Soc. 112, 1546–1554. doi:10.1021/ja00160a038

[77] Fujita, M., Kwon, Y.J., Washizu, S., Ogura, K., 1994. Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine. J. Am. Chem. Soc. 116, 1151–1152. doi:10.1021/ja00082a055

[78] Davis, M.E., 1993. New vistas in zeolite and molecular sieve catalysis. Acc. Chem. Res. 26, 111–115. doi:10.1021/ar00027a006

[79] Lee, J., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.T., Hupp, J.T., 2009. Metal–organic framework materials as catalysts. Chem. Soc. Rev. 38, 1450–1459. doi:10.1039/B807080F

[80] Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., Férey, G., 2007. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. Chem. Commun. 2820–2822. doi:10.1039/B704325

[81] Kitagawa, S., Noro, S., Nakamura, T., 2006. Pore surface engineering of microporous coordination polymers. Chem. Commun. 701–707. doi:10.1039/B511728C

[82] Llabrés i Xamena, F.X., Abad, A., Corma, A., Garcia, H., 2007. MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. J. Catal. 250, 294–298. doi:10.1016/j.jcat.2007.06.004

[83] Kasinathan, P., Seo, Y.-K., Shim, K.-E., Hwang, Y.-K., Lee, U.-H., Hwang, D.-W., Hong, D.-Y., Halligudi, S.B., Chang, J.-S., 2011. Effect of Diamine in Amine-Functionalized MIL-101 for Knoevenagel Condensation. Bull. Korean Chem. Soc. 32, 2073–2075. doi:10.5012/bkcs.2011.32.6.2073

[84] Ma, L., Abney, C., Lin, W., 2009. Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. Chem. Soc. Rev. 38, 1248–1256. doi:10.1039/B807083K

[85] Schröder, F., Esken, D., Cokoja, M., van den Berg, M.W.E., Lebedev, O.I., Van Tendeloo, G., Walaszek, B., Buntkowsky, G., Limbach, H.-H., Chaudret, B., Fischer, R.A., 2008. Ruthenium Nanoparticles inside Porous [Zn4O(bdc)3] by Hydrogenolysis of Adsorbed [Ru(cod)(cot)]: A Solid-State Reference System for Surfactant-Stabilized Ruthenium Colloids. J. Am. Chem. Soc. 130, 6119–6130. doi:10.1021/ja078231u

[86] Jiang, H.-L., Akita, T., Ishida, T., Haruta, M., Xu, Q., 2011. Synergistic Catalysis of Au@Ag Core–Shell Nanoparticles Stabilized on Metal–Organic Framework. J. Am. Chem. Soc. 133, 1304–1306. doi:10.1021/ja1099006

[87] Wee, L.H., Wiktor, C., Turner, S., Vanderlinden, W., Janssens, N., Bajpe, S.R., Houthoofd, K., Van Tendeloo, G., De Feyter, S., Kirschhock, C.E.A., Martens, J.A., 2012. Copper Benzene Tricarboxylate Metal–Organic Framework with Wide Permanent Mesopores Stabilized by Keggin Polyoxometallate Ions. J. Am. Chem. Soc. 134, 10911–10919. doi:10.1021/ja302089w

[88] Song, J., Luo, Z., Britt, D.K., Furukawa, H., Yaghi, O.M., Hardcastle, K.I., Hill, C.L., 2011. A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A Polyoxometalate–Metal Organic Framework for Aerobic Decontamination. J. Am. Chem. Soc. 133, 16839–16846. doi:10.1021/ja203695h

[89] Li, Y., Yang, R.T., 2007. Gas Adsorption and Storage in Metal–Organic Framework MOF 177. Langmuir 23, 12937–12944. doi:10.1021/la702466d

[90] Leela Mohana Reddy, A., Ramaprabhu, S., 2008. Hydrogen adsorption properties of single-walled carbon nanotube—Nanocrystalline platinum composites. Int. J. Hydrog. Energy 33, 1028–1034. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.11.005

[91] Poirier, E., Chahine, R., Bénard, P., Cossement, D., Lafi, L., Mélançon, E., Bose, T.K., Désilets, S., 2004. Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures. Appl. Phys. A 78, 961–967. doi:10.1007/s00339-003-2415-y

[92] Alvarez, E., Guillou, N., Martineau, C., Bueken, B., Van de Voorde, B., Le Guillouzer, C., Fabry, P., Nouar, F., Taulelle, F., de Vos, D., Chang, J.-S., Cho, K.H., Ramsahye, N., Devic, T., Daturi, M., Maurin, G., Serre, C., 2015. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520. Angew. Chem. Int. Ed. 54, 3664–3668. doi:10.1002/anie.201410459

[93] Gaab, M., Trukhan, N., Maurer, S., Gummaraju, R., Müller, U., 2012. The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications. Microporous Mesoporous Mater. 157, 131–136. doi:10.1016/j.micromeso.2011.08.016

[94] Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P.K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R.E., Serre, C., 2012. Metal–Organic Frameworks in Biomedicine. Chem. Rev. 112, 1232–1268. doi:10.1021/cr200256v

[95] Chen, B., Wang, L., Xiao, Y., Fronczek, F.R., Xue, M., Cui, Y., Qian, G., 2009. A Luminescent Metal–Organic Framework with Lewis Basic Pyridyl Sites for the Sensing of Metal Ions. Angew. Chem. Int. Ed. 48, 500–503. doi:10.1002/anie.200805101

[96] Jeremias, F., Fröhlich, D., Janiak, C., Henninger, S.K., 2014. Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes. New J. Chem. 38, 1846. doi:10.1039/c3nj01556d

[97] Jeremias, F., Khutia, A., Henninger, S.K., Janiak, C., 2012. MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application. J. Mater. Chem. 22, 10148. doi:10.1039/c2jm15615f

[98] Cadiau, A., Lee, J.S., Damasceno Borges, D., Fabry, P., Devic, T., Wharmby, M.T., Martineau, C., Foucher, D., Taulelle, F., Jun, C.-H., Hwang, Y.K., Stock, N., De Lange, M.F., Kapteijn, F., Gascon, J., Maurin, G., Chang, J.-S., Serre, C., 2015. Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation. Adv. Mater. 27, 4775–4780. doi:10.1002/adma.201502418

[99] Férey, G., Serre, C., Devic, T., Maurin, G., Jobic, H., Llewellyn, P.L., De Weireld, G., Vimont, A., Daturi, M., Chang, J.-S., 2011. Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? Chem. Soc. Rev. 40, 550. doi:10.1039/c0cs00040j

[100] McDonald, T.M., Mason, J.A., Kong, X., Bloch, E.D., Gygi, D., Dani, A., Crocellà, V., Giordanino, F., Odoh, S.O., Drisdell, W.S., Vlaisavljevich, B., Dzubak, A.L., Poloni, R., Schnell, S.K., Planas, N., Lee, K., Pascal, T., Wan, L.F., Prendergast, D., Neaton, J.B., Smit, B., Kortright, J.B., Gagliardi, L., Bordiga, S., Reimer, J.A., Long, J.R., 2015. Cooperative insertion of CO2 in diamine-appended metal-organic frameworks. Nature 519, 303–308. doi:10.1038/nature14327

[101] Zhang, Z., Li, Z., Li, J., 2012. Computational Study of Adsorption and Separation of CO 2 , CH 4 , and N 2 by an rht -Type Metal–Organic Framework. Langmuir 28, 12122–12133. doi:10.1021/la302537d

[102] Stavitski, E., Pidko, E.A., Couck, S., Remy, T., Hensen, E.J.M., Weckhuysen, B.M., Denayer, J., Gascon, J., Kapteijn, F., 2011. Complexity behind CO2 capture on NH2-MIL-53(Al). Langmuir ACS J. Surf. Colloids 27, 3970–3976. doi:10.1021/la1045207

[103] McDonald, T.M., Mason, J.A., Kong, X., Bloch, E.D., Gygi, D., Dani, A., Crocellà, V., Giordanino, F., Odoh, S.O., Drisdell, W.S., Vlaisavljevich, B., Dzubak, A.L., Poloni, R., Schnell, S.K., Planas, N., Lee, K., Pascal, T., Wan, L.F., Prendergast, D., Neaton, J.B., Smit, B., Kortright, J.B., Gagliardi, L., Bordiga, S., Reimer, J.A., Long, J.R., 2015. Cooperative insertion of CO2 in diamine-appended metal-organic frameworks. Nature 519, 303–308. doi:10.1038/nature14327

[104] Karra, J.R., Walton, K.S., 2008. Effect of Open Metal Sites on Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules in Metal−Organic Framework Cu-BTC. Langmuir 24, 8620–8626. doi:10.1021/la800803w

[105] Yoon, J.W., Seo, Y.-K., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Leclerc, H., Wuttke, S., Bazin, P., Vimont, A., Daturi, M., Bloch, E., Llewellyn, P.L., Serre, C., Horcajada, P., Grenèche, J.-M., Rodrigues, A.E., Férey, G., 2010. Controlled Reducibility of a Metal-Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 5949–5952. doi:10.1002/anie.201001230

[106] Pearson, R.G., 1987. Recent advances in the concept of hard and soft acids and bases. J. Chem. Educ. 64, 561. doi:10.1021/ed064p561

[107] Serre, C., Vimont, A., Llewellyn, P., Chang, J.-S., Horcajada, P., Férey, G., Daturi, M., Hwang, Y.-K, 2010. Solide hybride cristallin poreux reductible pour la separation de melanges de molecules ayant des degres et/ou un nombre d ' insaturations differents. WO 2010000975 A1

[108] Rosi, N.L., Kim, J., Eddaoudi, M., Chen, B., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M., 2005. Rod Packings and Metal−Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units. J. Am. Chem. Soc. 127, 1504–1518. doi:10.1021/ja045123o

[109] Caskey, S.R., Wong-Foy, A.G., Matzger, A.J., 2008. Dramatic Tuning of Carbon Dioxide Uptake via Metal Substitution in a Coordination Polymer with Cylindrical Pores. J. Am. Chem. Soc. 130, 10870–10871. doi:10.1021/ja8036096

[110] Rowsell, J.L.C., Yaghi, O.M., 2004. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. Microporous Mesoporous Mater., Metal-Organic Open Frameworks 73, 3–14. doi:10.1016/j.micromeso.2004.03.034

[111] Rouquerol, F., 2014. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications. Academic Press, Amsterdam; Boston.

[112] Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., Férey, G., 2007. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. Chem. Commun. 2820–2822. doi:10.1039/B704325B

[113] Volkringer, C., Popov, D., Loiseau, T., Férey, G., Burghammer, M., Riekel, C., Haouas, M., Taulelle, F., 2009. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100.Chem. Mater. 21, 5695–5697. doi:10.1021/cm901983a

[114] Lieb, A., Leclerc, H., Devic, T., Serre, C., Margiolaki, I., Mahjoubi, F., Lee, J.S., Vimont, A., Daturi, M., Chang, J.-S., 2012. MIL-100(V) – A mesoporous vanadium metal organic framework with accessible metal sites. Microporous Mesoporous Mater., Metal Organic Frameworks 157, 18–23. doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.001

[115] Mowat, J.P.S., Miller, S.R., Slawin, A.M.Z., Seymour, V.R., Ashbrook, S.E., Wright, P.A., 2011. Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks.Microporous Mesoporous Mater. 142, 322–333. doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.016

[116] Barthelet, K., Marrot, J., Férey, G., Riou, D., 2004. VIII(OH){O2C–C6H4–CO2}.(HO2C–C6H4–CO2H)x(DMF)y(H2O)z (or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid topology : reticular synthesis with infinite inorganic building blocks? Chem. Commun. 520–521. doi:10.1039/B312589K

[117] BASF, Vol. WO200812 9051, 2008

[118] Volkringer, C., Meddouri, M., Loiseau, T., Guillou, N., Marrot, J., Férey, G., Haouas, M., Taulelle, F., Audebrand, N., Latroche, M., 2008. The Kagomé Topology of the Gallium and Indium Metal-Organic Framework Types with a MIL-68 Structure: Synthesis, XRD, Solid-State NMR Characterizations, and Hydrogen Adsorption. Inorg. Chem. 47, 11892–11901. doi:10.1021/ic801624v

[119] Fateeva, A., Horcajada, P., Devic, T., Serre, C., Marrot, J., Grenèche, J.-M., Morcrette, M., Tarascon, J.-M., Maurin, G., Férey, G., 2010. Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68(Fe) Solid. Eur. J. Inorg. Chem. 2010, 3789–3794. doi:10.1002/ejic.201000486

[120] Yang, Q., Vaesen, S., Vishnuvarthan, M., Ragon, F., Serre, C., Vimont, A., Daturi, M., Weireld, G.D., Maurin, G., 2012. Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68(Al): a synergic combination of experimental and modelling tools. J. Mater. Chem. 22, 10210–10220. doi:10.1039/C2JM15609A

[121] Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Salles, F., Maurin, G., Moulin, B., Heurtaux, D., Clet, G., Vimont, A., Grenèche, J.-M., Ouay, B.L., Moreau, F., Magnier, E., Filinchuk, Y., Marrot, J., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Férey, G., 2010. Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host–Guest Interactions. J. Am. Chem. Soc. 132, 1127–1136. doi:10.1021/ja9092715

[122] Férey, G., Serre, C., 2009. Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences. Chem. Soc. Rev. 38**,** 1380-1399. doi: 10.1039/B804302G

[123] Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., Férey, G., 2004. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. Chem. - Eur. J. 10, 1373–1382. doi:10.1002/chem.200305413

[124] Serre, C., 2008. Des solides hybrides poreux à flexibilité géante. L'actualité chimique n° 322.

[125] Kubota, Y., Takata, M., Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Kobayashi, T.C., 2006. Metastable Sorption State of a Metal–Organic Porous Material Determined by In Situ Synchrotron Powder Diffraction. Angew. Chem. Int. Ed. 45, 4932–4936. doi:10.1002/anie.200600976

[126] Matsuda, R., Kitaura, R., Kitagawa, S., Kubota, Y., Belosludov, R.V., Kobayashi, T.C., Sakamoto, H., Chiba, T., Takata, M., Kawazoe, Y., Mita, Y., 2005. Highly controlled acetylene accommodation in a metal–organic microporous material. Nature 436, 238–241. doi:10.1038/nature03852

[127] Burtch, N.C., Jasuja, H., Walton, K.S., 2014. Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks. Chem. Rev. 114, 10575–10612. doi:10.1021/cr5002589

[128] Yang, C., Kaipa, U., Mather, Q.Z., Wang, X., Nesterov, V., Venero, A.F., Omary, M.A., 2011. Fluorous Metal–Organic Frameworks with Superior Adsorption and Hydrophobic Properties toward Oil Spill Cleanup and Hydrocarbon Storage. J. Am. Chem. Soc. 133, 18094–18097. doi:10.1021/ja208408n

[129] D'après Thomas Devic, 2013. Solides hybrides poreux (MOFs) multifonctionnels : apport de la partie organique. Habilitation à diriger des recherches. Université Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines.

[130] Yang, J., Grzech, A., Mulder, F.M., Dingemans, T.J., 2011. Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material. Chem. Commun. 47, 5244. doi:10.1039/c1cc11054c

CHAPITRE II

SYNTHESE DE MOFS

Sommaire

1 Synthèse et caractérisation de MOFs de référence 49
1.1 Les solides mésoporeux MIL-100(Al) et MIL-100(Fe) 51
Description structurale et propriétés 51
Synthèse et caractérisation du MIL-100(Al) 53
Synthèse, mise à l'échelle et caractérisation du MIL-100(Fe) 56
1.2 MIL-127 (Fe) 62
Description structurale et propriétés 62
Synthèse, caractérisation et mise à l'échelle 63
1.3 Basolite A520 68
Etude de la Basolite A520 68
Description structurale et propriétés 69
Synthèse et caractérisation 70
1.4 MIL-53(Al)_BDC 73
Description structurale et propriétés 73
Synthèse et caractérisation 73
1.5 MIL-88B_2CF$_3$(Fe) 76
Description structurale et propriétés 76
Synthèse et caractérisation 77
1.6 MIL-103 (Y) 80
Description structurale et propriétés 80
Synthèse et caractérisation 80
1.7 MIL-140C (Zr) 83
Description structurale et propriétés 83
Synthèse et caractérisation 84
1.8 MIL-96(Al 86
Description structurale et propriétés 86
Synthèse et caractérisation 87

2 Synthèse et caractérisation de nouveaux MOFs 90
2.1 Série fumarate : Ga, V, In 90
Introduction 90
Synthèse et caractérisation 91
2.2 Zr / TAzBz 100
2.3 Conclusions et perspectives 106

3 Références 106

1 Synthèse et caractérisation de MOFs de « référence »

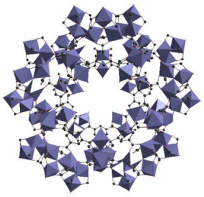
Dans le but de discerner les paramètres nécessaires à la capture efficace des COV, une série de MOFs dits de « référence » (**Tableaux 1-3**) a été synthétisée à l'échelle du gramme en suivant les protocoles de synthèse et d'activation décrits dans la littérature. Ces solides présentent des propriétés intéressantes au niveau de leur structure (flexibilité, rigidité, microporosité, etc.) ainsi qu'au niveau de leur composition : les cations des sous-unités métalliques peuvent générer des sites acides de Lewis (insaturation de coordination sur les cations métalliques, en anglais CUS : Coordinatively Unsaturated Site), des sites acides de Brønsted (hydroxyles liés à un ou plusieurs cations) et des centres métalliques réductibles dans le cas des solides à base de fer par exemple. Il est à noter que « MIL » est l'acronyme de « Matériaux de l'Institut Lavoisier ». Un MOF commercial, la Basolite A520 de BASF, a également été synthétisé et ce afin de comparer ses performances à celles des Matériaux de l'Institut Lavoisier. Les matériaux caractérisés par spectroscopie *operando* et présentant un intérêt ont par la suite été synthétisés à l'échelle de la centaine de grammes et mis en forme pour être testés en chambre environnementale. Afin de vérifier leur cristallinité et la qualité de l'activation, tous les matériaux ont été caractérisés en utilisant différentes techniques : la diffraction des rayons X sur poudre, la spectroscopie Infra-Rouge (IR), l'analyse thermogravimétrique (ATG). Leurs aires spécifiques ont quant à elles été évaluées par adsorption d'azote à 77 K en appliquant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET). **Ces techniques sont détaillées en Annexe 1 (page 1)**

Tableau 1. *Récapitulatif des synthèses et du matériel utilisé (**détaillé en Annexe 2, page 2 à 10).***

	Caractérisations par spectroscopie *operando* (~ 1 gramme)	**Tests applicatifs en chambre environnementale (~ 100 grammes)**
MIL-100(Al)	Autoclave	-
MIL-100(Fe)	Réacteur 400 mL	Réacteur 5 L
MIL-127(Fe)	Ballon	Réacteur 5 L
Basolite A520	Bécher	Bécher
MIL-53(Al)-BDC	Bombes de digestion acide type Parr	-
MIL-88B_2CF$_3$(Fe)	Reflux (solvant)	-
MIL-103(Y)	Bombes de digestion acide type Parr	-
MIL-140C(Zr)	Bombes de digestion acide type Parr	-
MIL-96(Al)	Bombes de digestion acide type Parr	-

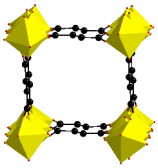
Tableau 2. *Récapitulatif des MOFs synthétisés.*

MIL-100(Al) et MIL-100(Fe)



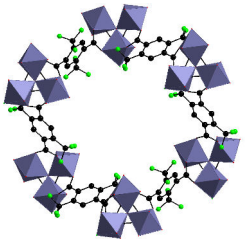
$M_3O[OH][H_2O]_2$,[1,3,5BTC]$_2$
BTC = 1,3,5-benzènetricarboxylate
Φcages = 24 Å et 27 Å
Φfenêtres = 5,5 Å et 8,6 Å
S_{BET} ~ 2000 m².g^{-1}

Basolite A520



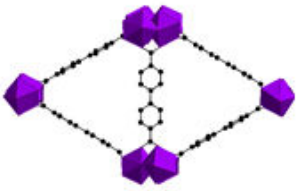
Al[OH][FA]
FA = fumarate
Φpores = 5,8 *Å*
S_{BET} ~ 1000 m².g^{-1}

MIL-88B_2CF$_3$(Fe)



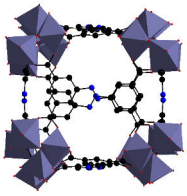
$Fe_3O[BDC]_3X[CF3]_2$, X = Cl, OH,
BDC =1,4-benzènedicarboxylate
Φpores = 3-8 *Å*
S_{BET} ~ 330 m².g^{-1}

MIL-140C(Zr)



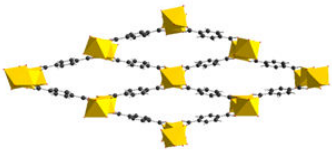
ZrO[BPDC]
BPDC = *4,4′-biphenyldicarboxylate*
Φpores = 6-8 *Å*
S_{BET} ~ 750 m².g^{-1}

MIL-127(Fe)



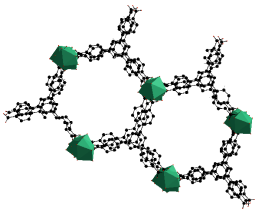
$Fe_6O_2(Tazbz)_3X_2$, X = Cl, OH
TAzbz = 3,3′,5,5′ azobenzènetétracarboxylate
Φtunnels = 5 – 7 Å
S_{BET} ~ 1400 m².g^{-1}

MIL-53(Al)-BDC



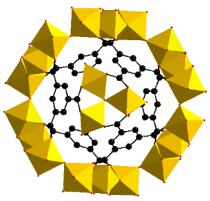
Al[OH][BDC]
BDC = 1,4-benzènedicarboxylate
porosité dynamique
Φpores = 3 - 8 *Å*
S_{BET} ~ 1500 m².g^{-1}

MIL-103(Y)



Y[BTB][H_2O]$_2$[$C_6H_{12}O$]
BTB = 1,3,5-benzènetrisbenzoate
Φpores = 10 *Å*
S_{BET} ~ 1000 m².g^{-1}

MIL-96(Al)



$Al_{12}O(OH)_{18}(H_2O)_3Al_2(OH)_4$ [BTC]$_6$,24H_2O
BTC = 1,3,5-benzènetricarboxylate
Φcages=10,2 x 8,9 Å et 1,8 x 2,4 Å
Φfenêtres = 1,8 x 2,4 Å et 3,9 x 2,9 Å
S_{BET} ~ 750 m².g^{-1}

Tableau 3. *Récapitulatif des propriétés des MOFs étudiés.*

	Porosité	***Comportement /eau***	***Acidité de Lewis***	***Flexibilité***	***Mise à l'échelle***
MIL-100(Al)	*méso*	*amphiphile*	*oui*	*non*	*laboratoire**
MIL-100(Fe)	*méso*	*amphiphile*	*oui*	*non*	*laboratoire*
MIL-127(Fe)	*micro*	*hydrophile/ hydrophobe*	*oui*	*non*	*laboratoire*
Basolite A520	*micro*	*hydrophile*	*faible quantité*	*non*	*Industrielle (**)*
MIL-53(Al)-BDC	*micro*	*amphiphile*	*non*	*oui*	*industrielle*
MIL-88B_2CF$_3$(Fe)	*micro*	*hydrophobe*	*oui*	*oui*	*non*
MIL-103(Y)	*micro*	*hydrophile*	*oui*	*non*	*non*
MIL-140C(Zr)	*micro*	*hydrophobe*	*faible quantité*	*non*	*laboratoire*
MIL-96(Al)	*micro*	*hydrophile*	*indéterminée*	*non*	*laboratoire*

(*) à l'échelle de centaines de grammes jusqu'à quelques centaines de kg (laboratoire)
(**)produits commerciaux

1.1 Les solides mésoporeux MIL-100(Al) et MIL-100(Fe)

❖ Description structurale et propriétés

Les solides MIL-100, de formule $M_3O[X][H_2O]_2$,$[1,3,5BTC]_2$ (X = OH, F, Cl…et BTC l'acronyme de 1,3,5-benzènetricarboxylate, sont constitués à partir de cations trivalents (M^{3+}=Cr^{3+},[1]Fe^{3+},[2] Al^{3+},[3] V^{3+},[4]Sc^{3+}[5]) en coordinence octaédrique, associés sous forme de trimères d'octaèdres partageant un atome d'oxygène central μ_3-O (**Figure 1**). L'association de ces trimères avec des ligands 1,3,5-benzènetricarboxylates (trimésates) conduit à la formation de super-tétraèdres hybrides, dont la connexion conduit à une structure tridimensionnelle ayant une architecture de type zéolitique de type MTN (topologie Mobil Thirty Nine[6]). Cela délimite un réseau de cages mésoporeuses dont la plus grande a un diamètre de 27 Å avec une accessibilité au travers de fenêtres hexagonales et pentagonales de diamètres respectifs de 8,6 Å et 5,5 Å, la cage de 27 Å de diamètre n'étant accessible qu'au travers des fenêtres pentagonales. Les super-tétraèdres possèdent un caractère microporeux cependant non accessible à l'azote.

La surface spécifique et le volume poreux des MIL-100, sont respectivement autour de 2000 $m^2.g^{-1}$ et 1 $cm^3.g^{-1}$, ce qui les rend attractifs pour l'adsorption ou la séparation.[7],[8],[9],[10],[11] De plus, ces solides possèdent une quantité très importante de centres acides de Lewis dont l'accès est situé dans les fenêtres microporeuses.

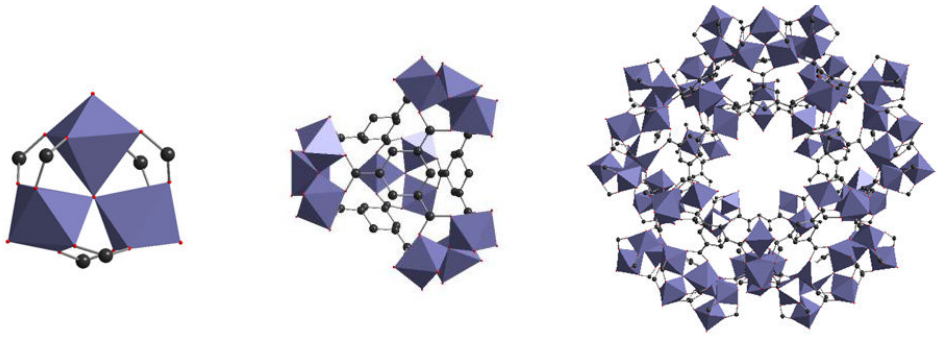


Figure 1.*Représentation schématique de l'assemblage du MIL-100(Fe). De gauche à droite : un trimère d'octaèdres métalliques, un super tétraèdre, une fenêtre. Les octaèdres de fer, les atomes de carbone et les atomes d'oxygène sont respectivement représentés en violet, noir et rouge.*

Nous nous sommes intéressés aux solides MIL-100 à base d'Al^{3+} et de Fe^{3+}, de formule chimique respective : $Al_3O[OH][H_2O]_2$,[1,3,5BTC]$_2$ et $Fe_3O[X][H_2O]_2$,[1,3,5BTC]$_2$ (X = F, OH et BTC l'acronyme de 1,3,5-benzènetricarboxylate). Le nombre de sites acides de Lewis a pu être évalué par spectroscopie IR *in situ* par adsorption de CO à 100 K, il est, pour des solides activés préalablement thermiquement à 250 °C sous vide, d'environ 2,20 mmol.g^{-1} pour le MIL-100(Al) et de 3,66 mmol.g^{-1} pour le MIL-100(Fe) synthétisé en présence de fluor (les échantillons synthétisés sans fluor présentent une acidité similaire) (**Tableau 4**).[12] Concernant le MIL-100(Fe), il a été montré que l'activation en température, sous vide et/ou sous atmosphère inerte entraîne le départ de deux molécules d'eau par trimère entre 100 et 150 °C puis, au-delà, le départ progressif d'une partie des anions X (X =OH^-, Cl^-, F^-), avec parallèlement une réduction partielle et progressive d'un cation Fe^{3+} en Fe^{2+}. Notons que la formation des sites Fe^{2+} ne se fait pas au détriment des sites Fe^{3+} mais correspond à la création de sites de Lewis supplémentaires.

Tableau 4.*Teneurs en sites de Lewis Fe^{n+} déterminées par adsorption de CO à 100 K sur le MIL-100(Fe) activé à 150°C et à 250°C.*[12]

	Sites Fe^{2+} (µmol.g^{-1})	**Sites Fe^{3+} (µmol.g^{-1})**	**Teneur globale en sites Fe^{n+} (µmol.g^{-1})**
MIL-100(Fe) 150 °C	45	1895	1940
MIL-100(Fe) 250 °C	850	2810	3660

Au vu des isothermes d'adsorption d'eau des MIL-100(Fe) et MIL-100(Al), les acidités de Lewis respectives des solides à l'aluminium ou au fer ne semblent pas engendrer de différences notables sur l'adsorption de vapeurs polaires à saturation (**Figure 2**).[13] Il a ainsi été montré qu'aux basses pressions relatives ($p/p_0 < 0,25$), la formation de clusters d'eau autour des sites métalliques hydrophiles de la charpente permet une prise rapide en masse. S'ensuit une marche intermédiaire aux pressions relatives comprises entre 0,25 et 0,45 correspondant au remplissage des mésopores. Un

plateau de saturation est atteint pour p/p_0 > 0,4. Les taux d'adsorption d'eau à saturation sont d'environ 0,8 $g.g^{-1}$ pour le MIL-100(Fe) et 0,5 $g.g^{-1}$ pour le MIL-100(Al). Les auteurs attribuent cette différence à la présence de faibles quantités de ligands résiduels bloquant l'adsorption de l'eau des surfaces des pores du MIL-100(Al). On observe une hystérèse typique des matériaux mésoporeux à l'origine de différences notables dans les cinétiques de remplissage et de vidange des pores (pour le MIL-100(Al) cette hystérèse est toutefois plus faible de 30 %).

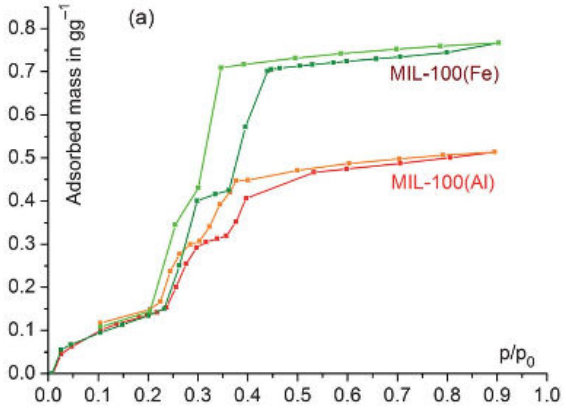


Figure 2. *Isothermes d'adsorption de l'eau des MIL-100(Fe) et MIL-100(Al) à 25 °C. L'adsorption est représentée en rouge foncé/vert foncé, la désorption en rouge clair/vert clair.*[13]

❖ Synthèse et caractérisation du MIL-100(Al)

▪ Synthèse

La synthèse de ce MOF est plus délicate que son analogue au fer. [3] En effet, la durée de chauffage et le pH du mélange initial sont deux paramètres influençant de manière significative l'arrangement du réseau inorganique d'aluminium. Trois polymorphes sont en compétition : le MIL-100(Al) ainsi que les solides MIL-110(Al) et MIL-96(Al). Le MIL-100(Al) ne se formant en conditions hydrothermales qu'à des conditions strictes de pH (entre 0,5 et 0,77) et de durée de chauffe. Notons que désormais ce solide a été depuis obtenu par voie hydrothermale assistée par irradiation micro-ondes,[14] ce qui permet d'obtenir sur des temps plus courts la phase pure (sans hydroxyde d'aluminium ni autres trimésates d'aluminium). Les réactifs, à savoir 203 mg (0,61 mmol) de nitrate d'aluminium nonahydrate ($Al[NO_3]_3 \cdot 9H_2O$), 104 mg (0,41 mmol) d'acide triméthyl-1,3,5-trimésique ($[CH_3O]_3C_6H_3$) , 0,77 mmol d'acide nitrique (HNO_3) 1 M et 2,8 mL (156 mmol) de H_2O sont introduits dans un corps en Téflon, ce dernier est placé dans un autoclave de type Parr de 23 mL. La synthèse s'effectue sous pression autogène à 210 °C pendant 3h30 (avec une rampe de montée en température de 3 °C/min). La suspension obtenue est ensuite filtrée sur Buchner. Le trimésate est un ligand incolore, cependant, le *MIL-100(Al)as* se présente sous la forme d'une fine poudre homogène de couleur jaune. Cette couleur s'explique par la présence de gaz nitreux (issu

de la décomposition de l'acide nitrique) sporadiquement coordonné aux centres métalliques.

- Activation

La procédure d'activation est la suivante : le solide *MIL-100(Al)as* est mis en suspension dans du N,N-diméthylformamide (DMF) anhydre, puis chauffé à 150 °C en conditions solvothermales. Cette étape est propice à la solubilisation de l'acide libre piégé dans les pores mais aussi à l'évacuation des nitrates. Le solide obtenu : *MIL-100(Al)_DMF* est ensuite mis à reflux pendant une douzaine d'heures dans l'eau déminéralisée permettant ainsi l'échange des molécules de DMF par des molécules d'eau. Le solide obtenu est alors nommé *MIL-100(Al)_DMF_H_2O* ou *MIL-100(Al) activé*.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-100(Al) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 3**) et que la cristallinité est très bonne. L'étude des spectres IR (**Figure 4**) montre que l'activation a été efficace (bien que ce MOF ne contenait initialement que très peu d'acide libre : léger épaulement visible en IR à 1720 cm^{-1}). De plus, on observe la disparition de la bande à 1250 cm^{-1} attribuée au ν(C-N) du DMF après lavage à l'eau, l'eau a donc remplacé ce solvant dans les pores. L'analyse de la courbe ATG du *MIL-100(Al) activé* montre que ce solide est stable sous oxygène jusqu'à 350 °C. Il contient environ 40 % en masse de molécules d'eau libre. La seconde perte en masse débute à 350 °C et est attribuable à l'ensemble des ligands carboxylates formant la structure du MIL-100(Al). Le taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnées est de 35 % ($= \frac{21}{100-40}$), ce qui supérieur à la valeur théorique (28 %) (**Figure 5**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET (**Figure 6**). Elle est autour de 1920 $m^2.g^{-1}$ +/- 30 $m^2.g^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle attendue à savoir 2000 $m^2.g^{-1}$.

Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations par spectroscopie.

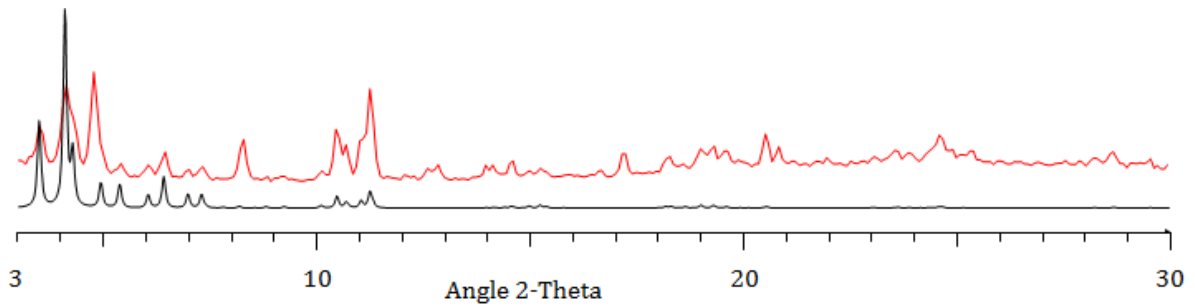


Figure 3. *Comparaison du diffractogramme de rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha 1}$ = 1,54056 Å) du MIL-100(Al) activé (en rouge) et du diffractogramme calculé (en noir).*

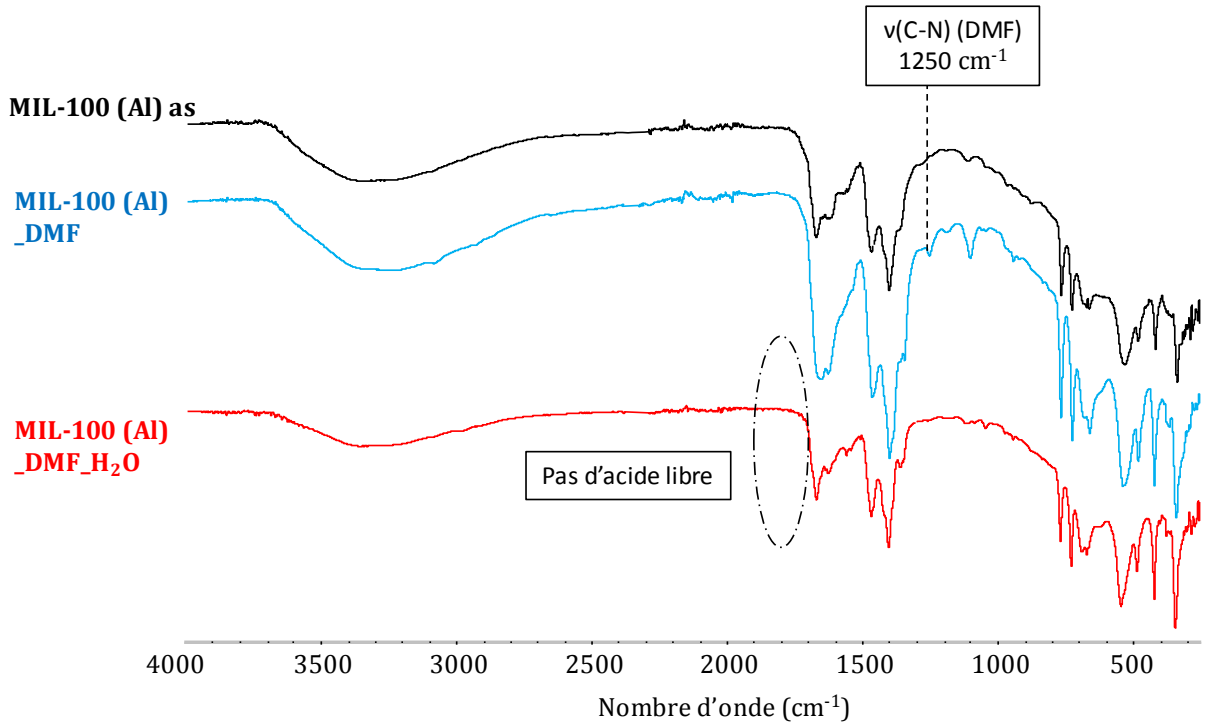


Figure 4. *Spectres IR du MIL-100(Al)as (en noir), lavé avec du DMF : MIL-100 (Al)_DMF (en bleu) puis avec de l'eau : MIL-100(Al)_DMF_H_2O ou MIL-100(Al) activé(en rouge).*

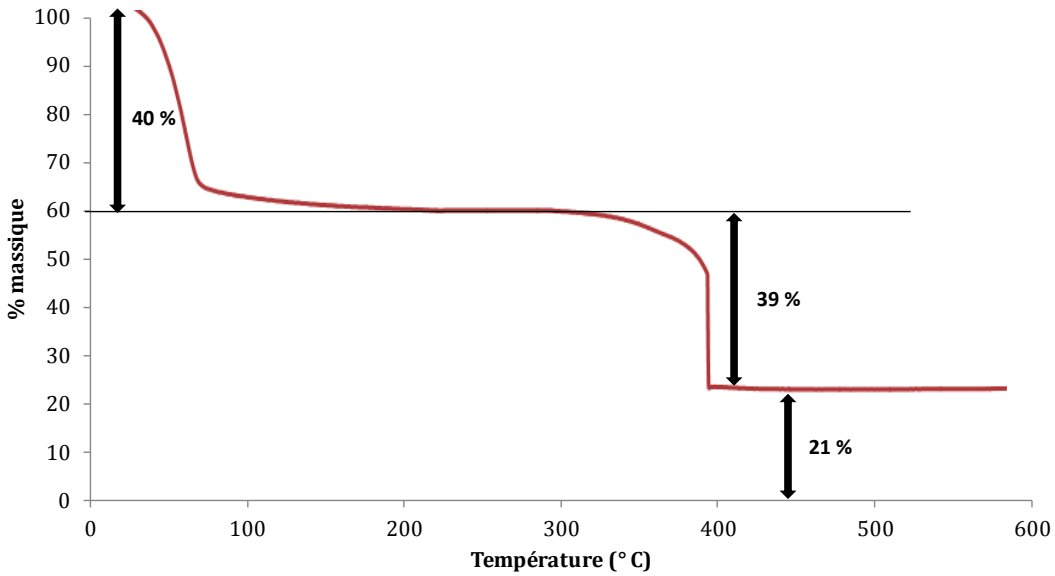


Figure 5. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-100(Al) activé.*

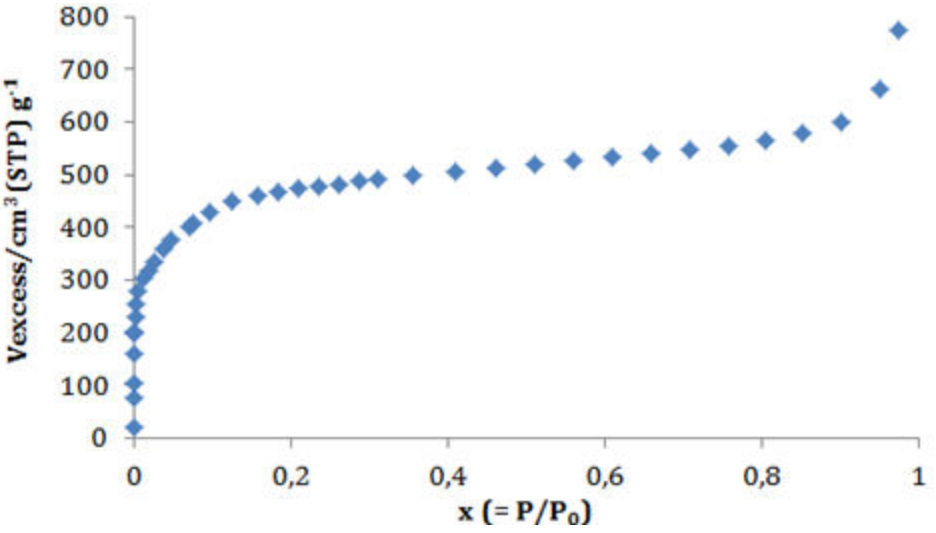


Figure 6. *Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K du MIL-100(Al) activé (l'échantillon est chauffé au préalable à 200 °C pendant 12 heures sous vide secondaire).*

❖ Synthèse initiale du MIL-100(Fe) dans le réacteur de 400 mL et caractérisation

- Synthèse

Il s'agit de la première synthèse effectuée dans le réacteur de 400 mL à l'ILV. Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations en spectroscopie. Les conditions expérimentales publiées dans l'article de référence ont été utilisées.[15] Cet article décrit en effet la synthèse du MIL-100(Fe) à l'échelle d'un pilote de laboratoire, en s'affranchissant de l'acide fluorhydrique (corrosif et délicat à manipuler). Ainsi 107,3 g (266 mmol) de nitrate de fer nonahydrate ($Fe[NO_3]_3.9H_2O$) sont dissous dans 268 mL (14,9 mol) d'eau. Puis sont ajoutés 37,2 g (177 mmol) d'acide trimésique ($[CO_2H]_3C_6H_3$). Le tout est placé sous agitation une heure à température ambiante puis introduit dans le réacteur de 400 mL et chauffé à 160 °C pendant 12 heures. Le solide est récupéré par filtration sur Büchner.

- Activation

L'activation du *MIL-100(Fe)as* consiste en deux lavages successifs : un premier à 70 °C dans l'eau pendant 3 heures (10 g de *MIL-100(Fe)as* pour 500 mL d'eau) puis un second dans l'éthanol à 65 °C pendant 3 heures (10 g de *MIL-100(Fe)_H_2O* pour 500 mL d'éthanol). Le solide obtenu est alors nommé *MIL-100(Fe) _H_2O_ethanol* ou *MIL-100(Fe) activé.*

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-100(Fe) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 7**) bien que la cristallinité ne soit pas optimale. L'étude des spectres IR du MIL-100(Fe) (**Figure 8**) indique que l'activation a permis de retirer une grande partie de l'acide libre contenu dans les pores (nette diminution de la bande à 1712 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide trimésique). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre la présence d'eau libre dans les pores (15 % en masse, éliminée à 100 °C) mais également de molécules d'eau ou d'éthanol coordonnées (5 % en masse évacuées à 200 °C). La forte perte de masse observée entre 200 et 330 °C correspond à la combustion de l'acide trimésique (**Figure 11**)**.** Le taux d'oxydes résiduels sans eau coordonnée est de 36 %, ce qui est supérieur à la valeur théorique (28 %). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 1780 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 12**). Cette valeur est inférieure à celle attendue (2000 $m^2.g^{-1}$). Le rendement de cette réaction basée sur le fer est de 75 %.

❖ Synthèse optimisée du MIL-100 (Fe) dans le réacteur de 400 mL et caractérisation

- Synthèse

Une étude a été conduite en collaboration avec F. Nouar, IR CNRS à l'ILV, afin d'améliorer la cristallinité du MIL-100(Fe) synthétisé dans le réacteur de 400 mL. Ainsi, ont été testés les paramètres suivants:

- La nature du ligand : l'ester à la place de l'acide trimésique. Cela ne conduit qu'à un solide amorphe.
- La nature du précurseur métallique : du sulfate de fer au lieu du nitrate de fer (qui est toxique et corrosif). La phase désirée est obtenue. Toutefois, les étapes d'activation nécessaires (trop nombreuses) ne permettent pas d'envisager cette synthèse à grande échelle.
- La concentration des réactifs : à diviser par deux et par quatre, puis maintenir l'acidité du milieu réactionnel par ajout d'acide nitrique, la quantité de précurseur métallique étant soustraite par rapport aux conditions initiales. Cette dernière solution a permis d'obtenir le solide le mieux cristallisé.

- Activation

L'activation réalisée est la même que celle précédemment décrite.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-100(Fe) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 7**). La cristallinité a été améliorée en comparaison avec celle du MIL-100(Fe) obtenu précédemment.

L'étude des spectres IR du MIL-100(Fe) (**Figure 9)** indique que l'activation a permis de retirer la totalité de l'acide libre contenu dans les pores (nette diminution de la bande à 1712 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide trimésique). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre que le taux d'oxydes résiduels sans eau coordonnée est de 36 %, supérieur à la valeur théorique (28 %) (**Figure 11**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 1940 $m^2.g^{-1}$ +/- 30 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 12**). Cette valeur est relativement proche de celle attendue (2000 $m^2.g^{-1}$). Le rendement de cette réaction basée sur le fer est de 76 %.

❖ Synthèse du MIL-100(Fe) dans le réacteur 5 L et caractérisation

▪ Synthèse

Nous avons ainsi décidé d'adapter la synthèse optimisée effectuée dans le réacteur 400 mL à un réacteur de plus grande dimension (5 L) et possédant les mêmes caractéristiques. Pour cela nous avons multiplié les quantités par 12,5 et suivi exactement le même protocole de synthèse et d'activation (**Tableau 5**). L'optimisation de la synthèse et la synthèse elle-même ont été réalisées en collaboration avec F. Nouar.

Tableau 5. *Récapitulatif des différentes conditions de synthèse du MIL-100(Fe) et des surfaces spécifiques obtenues.*

	Concentration en $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (mol/l)	**Quantité d'acide nitrique (mol)**	**Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)**
Réacteur de 400 mL ***synthèse initiale***	C_i= 1	0	1780 +/- 20
Réacteur de 400 mL ***synthèse optimisée***	C_{opt} = 0,25	= n_i Fe – [Fe]opt* $V_{opt400mL}$	1940 +/- 30
Réacteur de 5 Litres	C_{opt} = 0,25	= n_i Fe – [Fe]opt* V_{opt5l}	1580 +/- 20

▪ Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-100(Fe) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 7**). Toutefois, la cristallinité est un peu moins bonne que celle du MIL-100(Fe) synthétisé précédemment dans le réacteur de 400 m. L'étude des spectres IR indique que l'activation a permis de retirer une grande partie de l'acide libre contenu dans les pores (nette diminution de la bande à 1712 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide trimésique) (**Figure 10**). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre que le taux d'oxydes résiduels sans eau coordonnée est de 36 %, ce qui correspond à la valeur théorique (**Figure 11**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 1580 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 12**). Cette valeur est

inférieure à celles obtenues pour les deux précédents échantillons synthétisés dans le réacteur de 400 mL. Cette différence est attribuée aux fonctions carboxylates libres réduisant fortement la porosité accessible, ainsi qu'à la moins bonne cristallinité. Afin de pallier à cette baisse de qualité, il serait nécessaire de conduire une nouvelle étude d'optimisation, relativement coûteuse en temps et en réactifs et qui sort du cadre de cette étude. Le rendement de cette réaction basée sur le fer est de 70 %. Ce batch a servi pour les tests applicatifs en chambre environnementale.

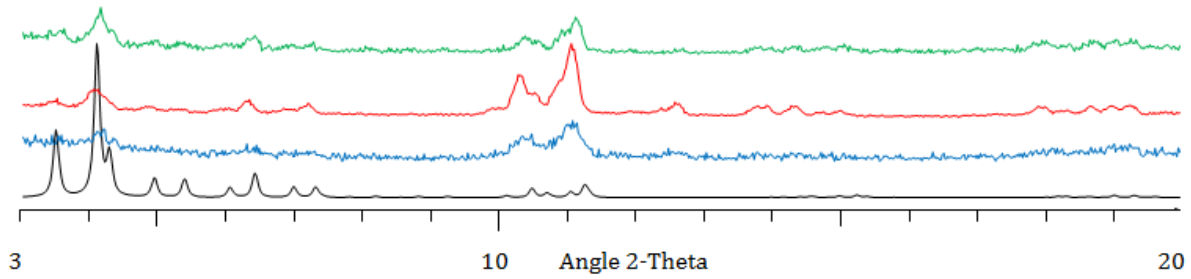


***Figure 7**. Comparaison des diffractogrammes de rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$ = 1,54056 Å) du MIL-100(Fe) activé : synthèses initiale dans le réacteur 400 mL (en bleu) optimisée dans le réacteur 400 mL (en rouge) et dans le réacteur 5 L (en vert) avec le diffractogramme calculé (en noir).*

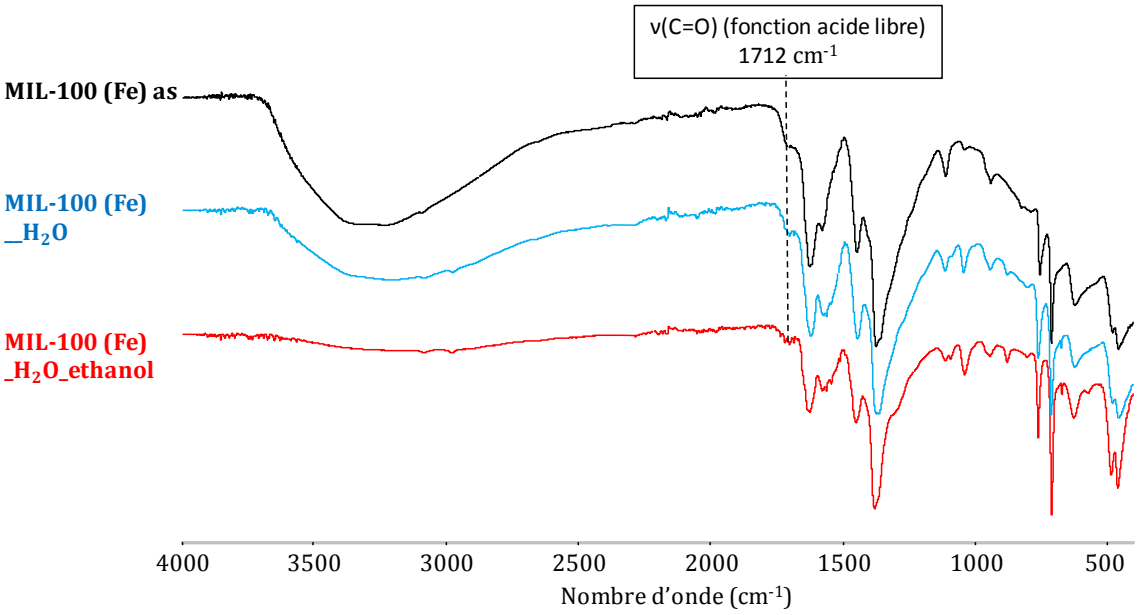


***Figure 8.** Synthèse initiale dans le réacteur 400 mL. Spectres IR du MIL-100(Fe)as (en noir), lavé avec de l'eau : MIL-100(Fe)_H_2O, puis avec de l'éthanol MIL-100(Fe)_ H_2O_ethanol ou MIL-100(Fe) activé (en rouge).*

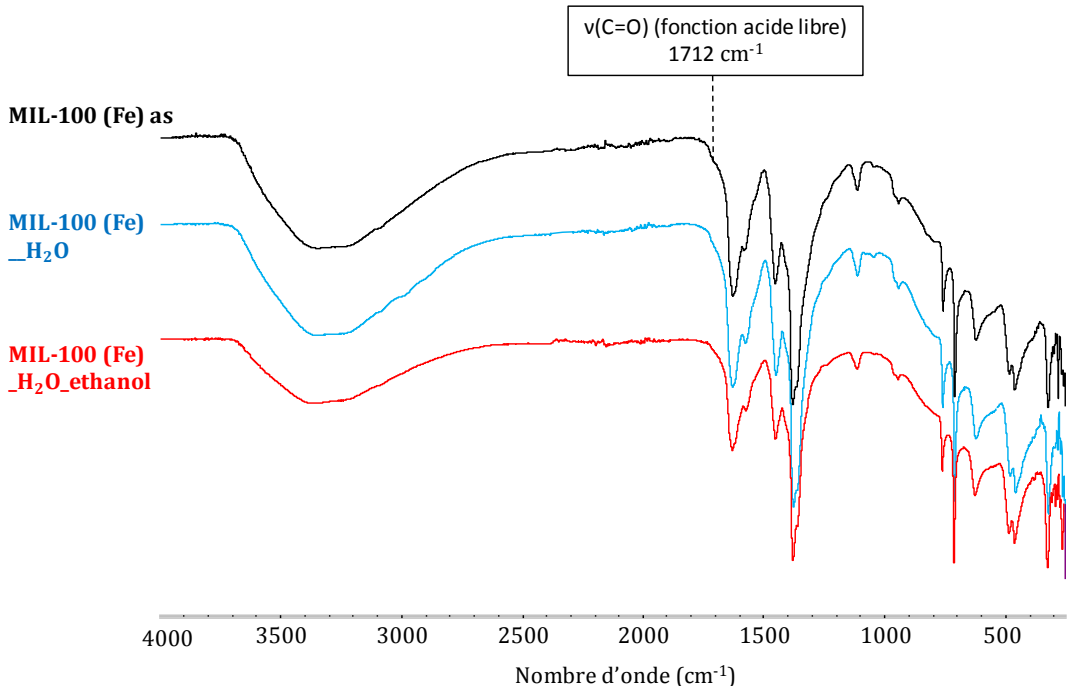


Figure 9. *Synthèse optimisée réacteur 400 mL. Spectres IR du MIL-100(Fe)as (en noir), lavé avec de l'eau : MIL-100(Fe)_H_2O (en bleu) puis avec de l'éthanol MIL-100(Fe)_ H_2O_ethanol ou MIL-100(Fe) activé (en rouge).*

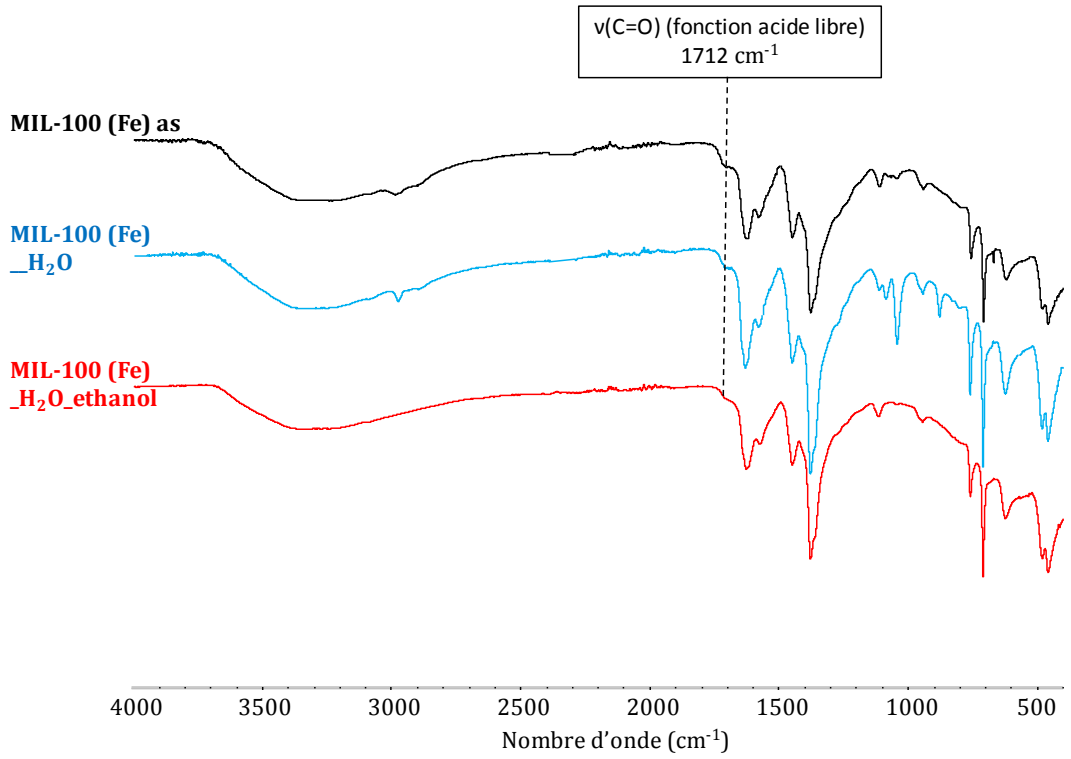


Figure 10. *Synthèse réacteur 5 L. Spectres IR du MIL-100 (Fe)as (en noir), lavé avec de l'eau : MIL-100(Fe)_H_2O (en bleu), puis avec de l'éthanol MIL-100(Fe)_ H_2O_ethanol ou MIL-100(Fe) activé (en rouge)*

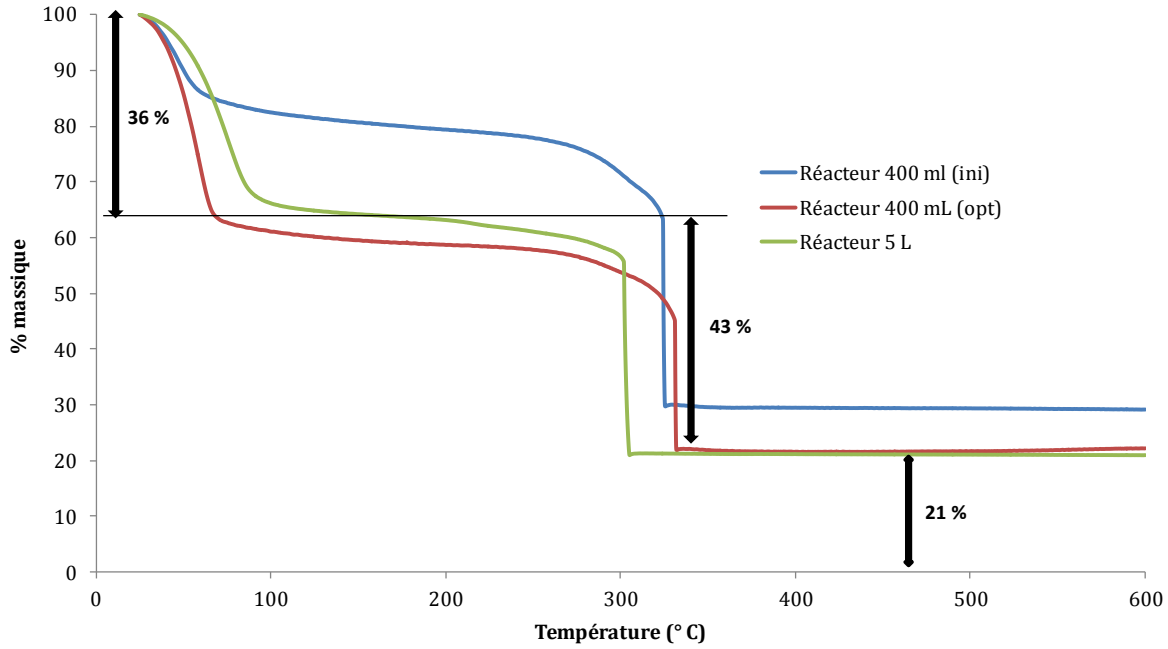


Figure 11. *Comparaison des courbes ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-100(Fe) synthétisé dans les conditions initiales dans le réacteur de 400 mL (en bleu), dans les conditions optimisées dans le réacteur de 400 mL (en rouge) et dans le réacteur de 5 L (en vert).*

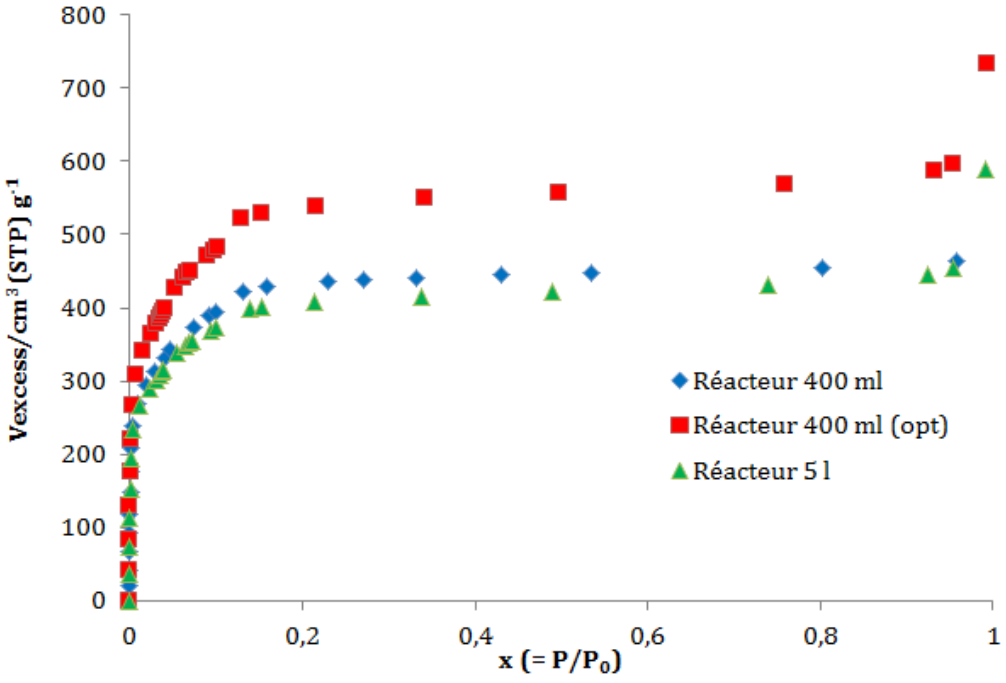


Figure 12. *Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K du MIL-100(Fe) synthétisé dans les conditions initiales dans le réacteur de 400 mL (en bleu), dans les conditions optimisées dans le réacteur de 400 mL (en rouge) et dans le réacteur de 5 L (en vert). (Les échantillons ont été au préalable chauffés sous vide secondaire à 165 °C durant 3 heures).*

1.2 MIL-127 (Fe)

❖ Description structurale et propriétés

Le MIL-127(Fe) ou Soc-MOF(Fe), de formule chimique $Fe_6O_2(Tazbz)_3X_2$ (X = Cl, OH, avec TAzbz l'acronyme de 3,3',5,5' azobenzènetétracarboxylate, est une structure isotype du Soc-MOF(In) découvert par Eddaoudi *et al.*[16] Ce solide est constitué de trimères d'octaèdres de fer connectés entre eux par les ligands azobenzènetétracarboxylates, donnant naissance à une structure rigide (**Figure 13**). Celle-ci possède une microporosité tridimensionnelles (d = 5-7 Å) avec deux types de tunnels, à caractère hydrophile ou hydrophobe. La surface spécifique de ce MOF est de 1400 $m^2.g^{-1}$.

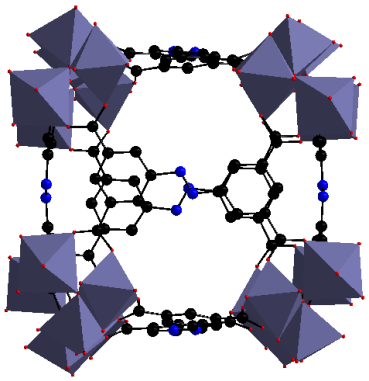


***Figure* 13.** *Structure du MIL-127 (Fe). Les octaèdres de fer, les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sont respectivement représentés en violet, noir et rouge et bleu.*

Le MIL-127(Fe) possède des sites acides de Lewis. Leur nombre a été évalué par adsorption de NO et se situe aux alentours de 1,2 $mmol.g^{-1}$.[17] Son caractère réductible est cependant supérieur à celui du MIL-100(Fe) : dès 150 °C on trouve près de 15% de sites Fe^{n+} sous l'état d'oxydation +2, tandis que ce même taux ne s'obtient qu'à des températures beaucoup plus élevées pour le MIL-100(Fe) (250 °C), fluoré ou non, activé avec ou sans NH_4F, comme l'atteste la **Figure 14.**

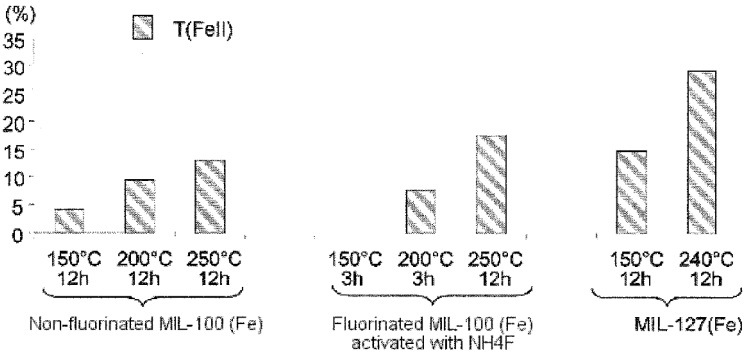


Figure 14. *Taux de Fe^{2+} dans les MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe) à différentes températures.*[17]

Concernant l'isotherme d'adsorption de l'eau,[18] pour $p/p_0 < 0,2$, les molécules d'eau liées aux trimères de fer constituent des sites d'adsorption très favorables à la formation de clusters d'eau au sein des tunnels hydrophiles (**Figure 15**). Notons que cette prise de masse s'effectue sous plus basse pression relative que dans le cas du MIL-100(Fe). Le remplissage des tunnels hydrophobes s'effectue quant à lui à des pressions relatives supérieures à 0,4. Un plateau de saturation est atteint dès $p/p_0 > 0,6$. Le taux d'adsorption d'eau à saturation se situe autour de 0,4 $g.g^{-1}$.

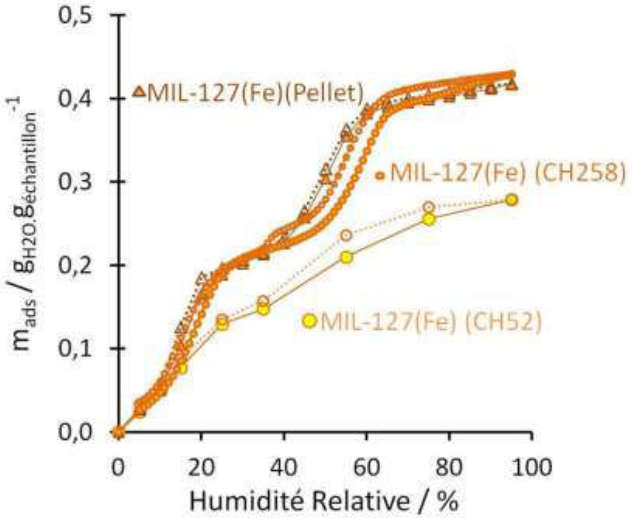


Figure 15. *Isothermes d'adsorption de l'eau à 25 °C de deux poudres de MIL-127(Fe) (ILV) et un échantillon mis en forme (pellet, KRICT). *symbole plein : adsorption ; vide: désorption.*[18]

❖ Synthèse, caractérisation et mise à l'échelle

Le ligand constitutif du MIL-127(Fe) n'est pas commercial. Celui-ci est synthétisé au laboratoire à l'échelle du gramme. [19] Pour la mise à l'échelle de ce solide, il faut donc au préalable réaliser la synthèse du ligand à grande échelle (100 grammes). Cette étape a été réalisée par un laboratoire coréen (KRICT ou Korea Research Institute of Chemical Technology). Par ailleurs, la synthèse initiale du MIL-127(Fe) utilisait le DMF comme solvant. Ce solvant toxique, peu recyclable et onéreux a pu être remplacé par de l'isopropanol. Deux mises à l'échelle ont été conduites, l'une au reflux en petite quantité et l'autre dans le réacteur de 5 L.

▪ Synthèse à reflux

L'optimisation de la synthèse et la synthèse elle-même ont été réalisées en collaboration avec Paul Fabry, Ingénieur d'Etude à l'ILV. Dans un ballon de 500 mL, sont respectivement ajoutés 11,4 g (31,5 mmol) d'acide azobenzènetétracarboxylique, 17,5 g (64,8 mmol) chlorure de fer hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) dans 230 mL (3,01 mol) d'isopropanol ($CH_3CH(OH)\text{-}CH_3$). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 23 heures sous agitation. Le solide est récupéré par filtration sur Büchner.

- Activation

L'activation du *MIL-127(Fe)as* consiste en deux lavages successifs : un dans de l'eau pendant 1 heure (1 g de *MIL-127 (Fe)as* pour 50 mL d'eau) puis un second avec de l'éthanol à reflux pendant 1 heure (1 g de *MIL-100 (Fe)_H_2O* pour 50 mL d'éthanol). Le solide obtenu est alors nommé *MIL-127(Fe)_H_2O_ethanol* ou *MIL-127(Fe) activé*.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-127(Fe) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 16**) bien que la cristallinité soit mauvaise. L'étude des spectres IR indique qu'il reste une faible quantité d'acides libres, (léger épaulement à 1710 cm^{-1} correspondant au υ(C=O) de l'acide azobenzènetétracarboxylique) (**Figure 17**). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre la présence d'eau libre et coordonnée dans les pores (17 % en masse, éliminée à 120 °C) (**Figure 19**). La forte perte de masse observée entre 200 et 330 °C correspond à la combustion de l'acide azobenzènetétracarboxylique. La quantité d'oxyde de fer (sans eau coordonnée) résiduelle est nettement plus élevée que la valeur calculée (Reflux = 50 %, théorique = 29 %). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 1100 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 20**). Ce batch a été utilisé pour l'ensemble des caractérisations par spectroscopie.

- Synthèse dans le réacteur 5L

Un seul test a pu être réalisé dans le grand réacteur faute de ligand en quantité suffisante, celui-ci, rappelons-le, n'étant pas commercial. L'optimisation de la synthèse et la synthèse elle-même ont été réalisées en collaboration avec F. Nouar.
Trois solutions sont mises sous agitation à température ambiante :

- **(1)** : 114 g (315 mmol) d'acide azobenzènetétracarboxylique dans 1,2 L (15,72 mol) d'isopropanol ($CH_3CH(OH)\text{-}CH_3$)
- **(2)** : 31,5 g (788 mmol) d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 63 mL (3,51 mol) de H_2O. Il a été supposé que l'hydroxyde de sodium n'était pas assez soluble dans l'isopropanol et que la cristallinité pouvait être améliorée en ajoutant de l'eau.
- **(3)** : 175 g (648 mmol) de chlorure de fer hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) dans 500 mL (6,55 mol) d'isopropanol ($CH_3CH(OH)\text{-}CH_3$)

Une fois les réactifs dissous, **(2)** est ajouté dans **(1)** toujours sous agitation et à température ambiante. Dans le grand réacteur, est introduit la solution contenue dans le bécher en verre contenant **(1)@(2)**. Puis y est versé le contenu de **(3)**. Le mélange est chauffé à 100 °C pendant 23 heures. Nous avons observé la corrosion du petit réacteur en utilisant du chlorure de fer, de ce fait nous avons utilisé un bécher en verre comme insert dans le grand réacteur. Mais celui-ci s'est cassé durant la réaction. Il n'a pas été possible de calculer un rendement. Cet incident peut expliquer la moindre cristallinité

du MIL-127(Fe) synthétisé dans le réacteur de 5 L ainsi que la formation d'oxyde en raison de l'hétérogénéité du mélange du milieu réactionnel comme nous le verrons par la suite. Le solide est récupéré par filtration sur Büchner.

- Activation

L'activation du *MIL-127(Fe)as* est la même que celle décrite précédemment.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du MIL-127(Fe) activé obtenu est en accord avec le théorique (**Figure 16**). La cristallinité est meilleure que lors de la précédente synthèse. L'étude des spectres IR indique que le ligand est totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au υ(C=O) de l'acide azobenzètétracarboxylique) (**Figure 18**). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre que la quantité d'oxyde de fer (sans eau coordonnée) résiduelle est beaucoup plus faible que lors de la précédente synthèse mais reste plus élevée que la valeur calculée (Reflux = 50 %, réacteur 5 L = 38 % théorique = 29 %) (**Figure 19**) La surface spécifique est de 1170 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ pour la synthèse dans le réacteur de 5 Litres (valeur théorique autour de 1400 $m^2.g^{-1}$) (**Figure 20**). Cette différence est attribuée à la présence d'oxydes réduisant la cristallinité. Afin de pallier à cette baisse de cristallinité et de surface spécifique, il serait nécessaire de conduire une nouvelle étude d'optimisation, relativement coûteuse en temps et en réactifs et qui sort du cadre de cette étude. Ce batch a été utilisé pour les tests applicatifs en chambre environnementale.

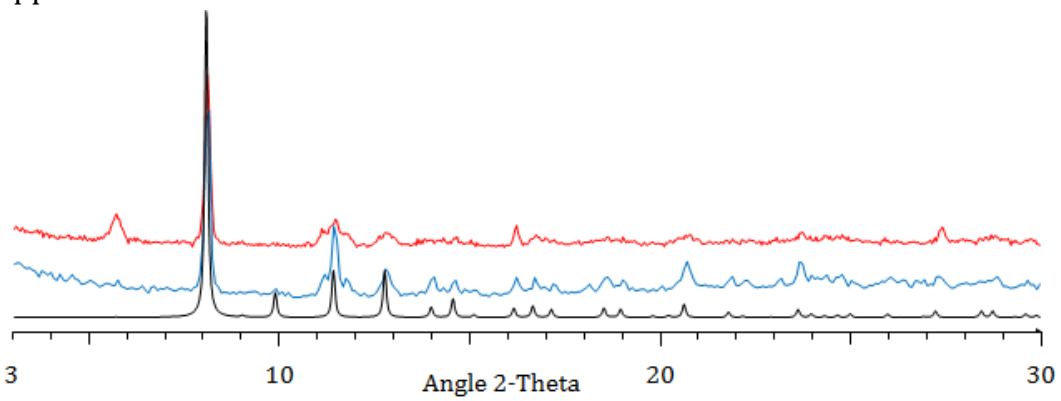


Figure 16. *Comparaison des diffractogrammes de rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$ = 1,54056 Å) du MIL-127(Fe) activé : synthèse à reflux (en bleu) et dans le réacteur de 5 L (en rouge) avec le diffractogramme calculé (en noir).*

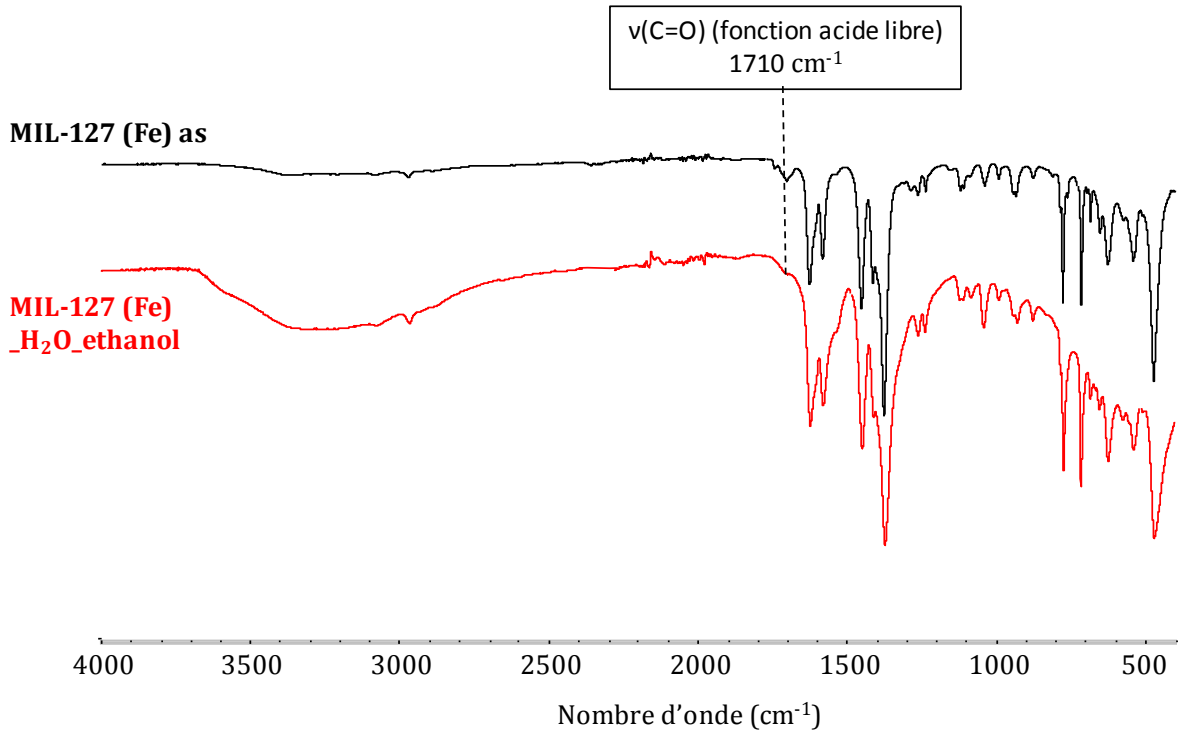


Figure 17. *Synthèse au reflux. Spectres IR du MIL-127(Fe) as (en noir), lavé dans l'éthanol MIL-127(Fe)_H_2O_ethanol ou MIL-127(Fe) activé (en rouge).*

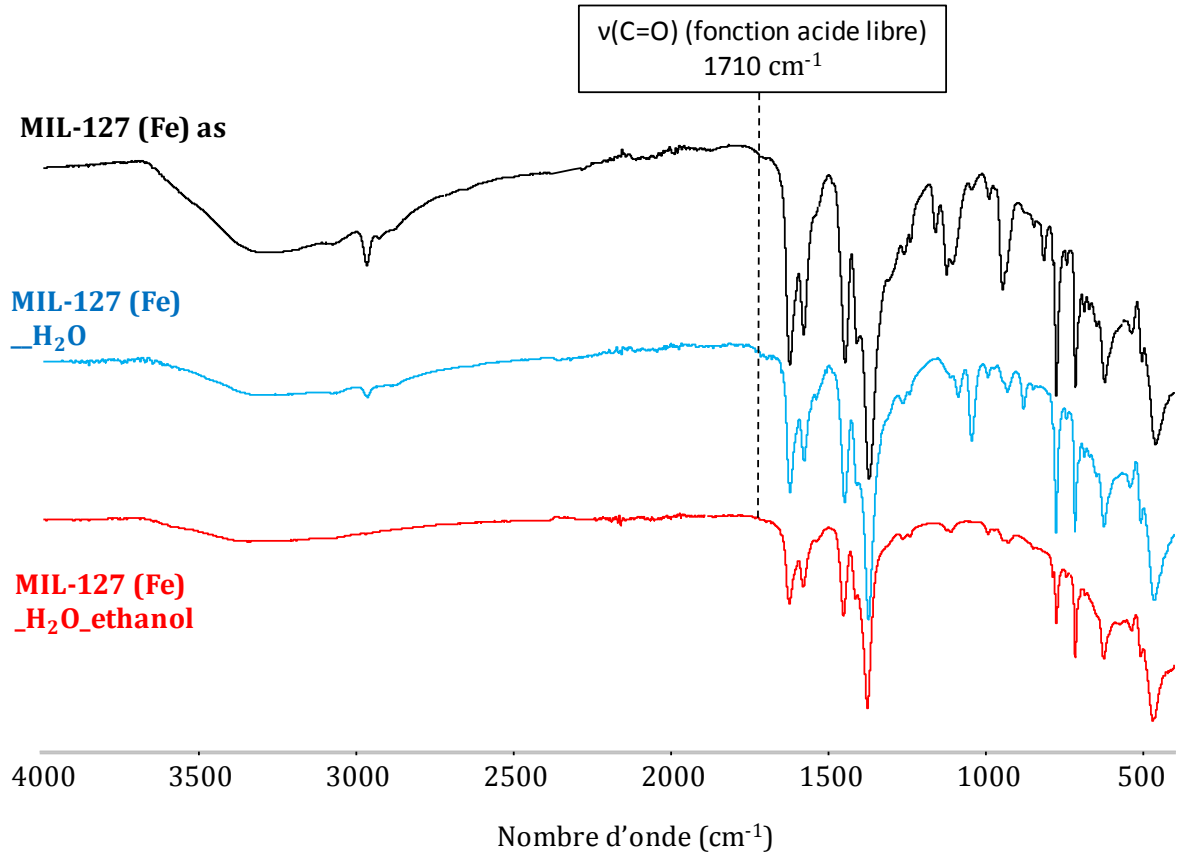


Figure 18. *Synthèse dans le réacteur de 5 L. Spectres IR du MIL-127(Fe) as (en noir), lavé avec de l'eau MIL-127(Fe)_H_2O (en bleu) et dans l'éthanol MIL-127(Fe)_H_2O_ethanol (en rouge).*

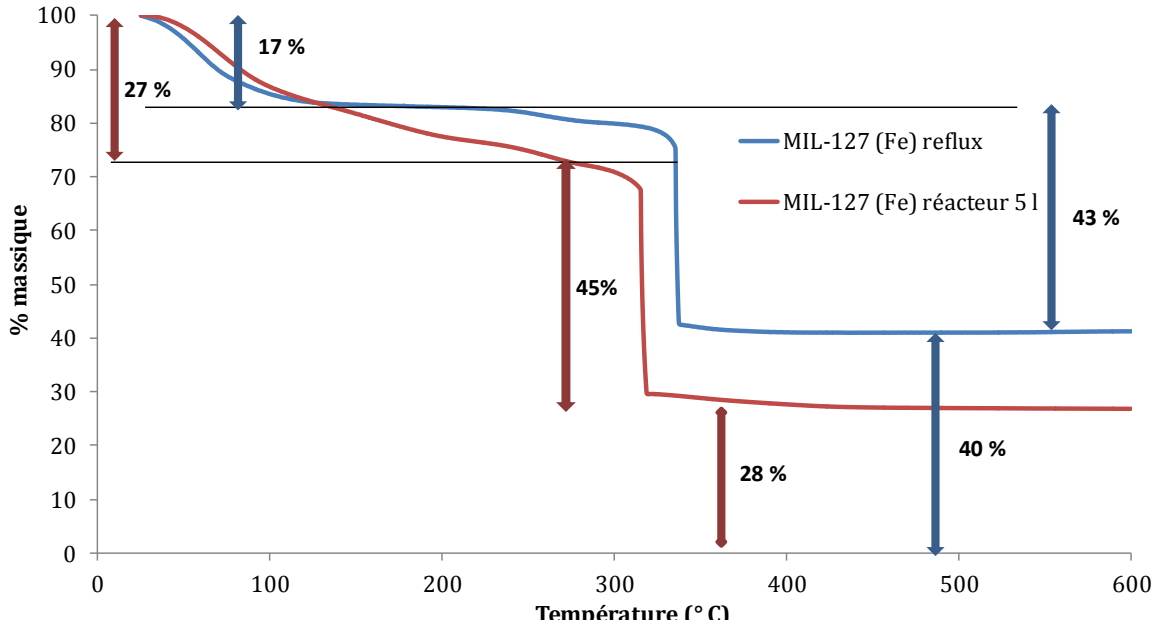


Figure 19. *Comparaison des courbes ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-127(Fe) activé avec en bleu la synthèse initiale en reflux et en rouge la synthèse dans le réacteur de 5 L.*

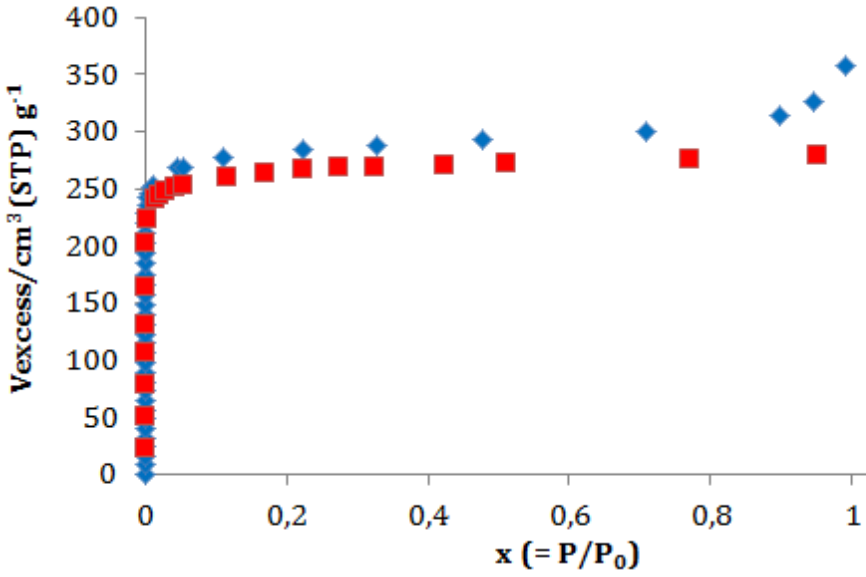


Figure 20. *Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K du MIL-127 (Fe) activé avec en bleu la synthèse initiale en reflux et en rouge la synthèse dans le réacteur de 5 L. (Les échantillons ont été au préalable chauffés sous vide secondaire à 200 °C pendant 4 heures).*

1.3 Basolite A520

❖ Etude de la Basolite A520

La Basolite A520, un fumarate d'aluminium, est actuellement le seul MOF produit par BASF à l'échelle réellement industrielle, c.a.d. à des quantités supérieures à la tonne, de surcroit au travers d'une synthèse en milieu aqueux le tout avec un rendement exceptionnel. Ce matériau est évalué actuellement à l'échelle industrielle pour le stockage embarqué du méthane.[20] Cependant, jusqu'à présent, aucune caractérisation structurale de ce solide n'avait été proposée, principalement à cause de sa cristallinité insuffisante. Connaître la structure d'un solide est en effet un prérequis nécessaire pour comprendre ses propriétés et être en mesure de donner une interprétation correcte des phénomènes d'adsorption/désorption qui motivent ce travail.

La résolution de la structure de la Basolite A520 et ses caractérisations sont présentées sous la forme d'un article publié dans le journal Angewandte. [21] La structure de cette phase a ainsi pu être déterminée *ab initio* à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre, optimisée par modélisation moléculaire en faisant appel à des calculs DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) et confirmée par spectroscopies IR et RMN.

Mon travail a essentiellement consisté à améliorer la cristallinité de ce MOF et à réaliser toutes les caractérisations hormis la détermination structurale à partir des données RX poudre. Pour cela, j'ai fait varier les paramètres initiaux de synthèse : la nature du solvant, du précurseur métallique, de la base, la concentration des réactifs, leurs ratio, le pH mais également le temps de chauffe, la température. J'ai également effectué les caractérisations de ce solide et contribué à l'écriture de l'article.

Les informations complémentaires ou « Supporting Information » (SI) de cet article sont présentées en **Annexe 6 page 26**.

Metal–Organic Frameworks

DOI: 10.1002/anie.201410459

The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520**

Elsa Alvarez, Nathalie Guillou, Charlotte Martineau, Bart Bueken, Ben Van de Voorde, Clément Le Guillouzer, Paul Fabry, Farid Nouar, Francis Taulelle, Dirk de Vos, Jong-San Chang, Kyoung Ho Cho, Naseem Ramsahye, Thomas Devic, Marco Daturi, Guillaume Maurin, and Christian Serre**

Abstract: *The synthesis of the commercially available aluminum fumarate sample A520 has been optimized and its structure analyzed through a combination of powder diffraction, solid-state NMR spectroscopy, molecular simulation, IR spectroscopy, and thermal analysis. A520 is an analogue of the MIL-53(Al)-BDC solid, but with a more rigid behavior. The differences between the commercial and the optimized samples in terms of defects have been investigated by in situ IR spectroscopy and correlated to their catalytic activity for ethanol dehydration.*

Metal–organic frameworks[1] (MOFs) have been extensively studied during the past two decades, and thousands of different architectures built up from almost all elements of the periodic table, and a large diversity of organic linkers now exist. To date, these micro- or mesoporous solids have been evaluated for a wide range of applications,[2] including gas storage, separation, heat transfer, catalysis, sensing, biomedicine and many others. Six MOFs are currently commercialized by BASF and Sigma–Aldrich; all of them are porous metal carboxylates or imidazolates.[3–5] However, to the best of our knowledge, only two MOFs have been promoted to the level of commercial applications. A dense zinc glutarate[6] is currently used as an epoxide-polymerization catalyst, while the microporous aluminum fumarate A520[7] is employed as a sorbent to store and deliver natural gas for automotive applications.[5]

This latter solid shows several advantages: 1) low cost associated with the use of a potentially renewable dicarboxylic linker and an abundant metallic cation; 2) good water stability; 3) an environmentally friendly synthesis route, which involves only water and simple aluminum salts; and 4) a large scale production, with a record space–time yield of 3,600 $kg\,m^{-3}\,day^{-1}$. Although A520 is one of the most promising MOFs in terms of applications, its poor crystallinity is still a severe obstacle to obtain the structure solution for this solid. Indeed, the structure elucidation of a polycrystalline solid is a prerequisite not only for an understanding of its properties, but also for guiding further optimization of its synthetic conditions. This requires X-ray diffraction data of sufficient quality and thus calls for the highest possible crystallinity of the sample, especially for indexing the corresponding powder diffraction pattern, which is a critical step for an accurate structural determination. Such an objective would not have been possible without amending the existing synthesis route of A520.

To achieve a better control over the nucleation, a gentle method to gradually increase the pH of the reaction mixture was developed by replacing the direct mixing of fumaric acid and NaOH with a slow decomposition of urea in hot water. This enables better control of crystallites growth, leading to a polycrystalline solid with a much better crystallinity compared to the initial recipe (Supporting Information, Figures S3–S5). Nevertheless, despite the larger particle size

[*] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, T. Devic, C. Serre
Institut Lavoisier de Versailles, UMR 8180 CNRS
Université de Versailles
45 Avenue des Etats Unis, 78035 Versailles cedex (France)
E-mail: christian.serre@uvsq.fr

E. Alvarez, C. Le Guillouzer, M. Daturi
Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN
Université de Caen, CNRS
6, Bd Maréchal Juin, 14050 Caen (France)

E. Alvarez
PSA Peugeot Citroën—Direction Scientifique et Technologies Futures. DSTF/SEPC/STEP
Route de Gisy, 78943 Velizy-Villacoublay cedex (France)

N. Ramsahye, G. Maurin
Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR 5253 CNRS
UM ENSCM, Université Montpellier
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 05 (France)
E-mail: gmaurin@univ-montp2.fr

B. Bueken, B. Van de Voorde, D. de Vos
Centre for Surface Chemistry and Catalysis
Katholieke Universiteit Leuven
Kasteelpark Arenberg 23, 3001 Leuven (Belgium)

J.-S. Chang, K. H. Cho
Catalysis Center for Molecular Engineering
Korea Research Institute of Chemical Technology (KRICT)
Jang-dong 100, Yuseong, Daejeon 305-600 (South Korea)

J.-S. Chang
Department of Chemistry, Sungkyunkwan University
Suwon 440-476 (South Korea)

[**] J.-S.C. and K.H.C. are grateful to the Global Frontier Center for Hybrid Interface Materials (GFHIM) for its financial support (Grant No. NRF-2013M3A6B1078879). G.M. thanks Institut Universitaire de France for its support. M.D. is grateful to KRICT for financial support through the Institutional Collaboration Research Program (KK-1407A46).

Supporting information for this article is available on the WWW under http://dx.doi.org/10.1002/anie.201410459.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

(ca. 1 μm instead of 0.1 μm), anisotropic peak broadening and peak overlaps were observed regardless of the synthesis parameters that were evaluated. This prevented any precise determination of peak positions and unambiguous pattern indexing.

Previous studies have however suggested that this aluminum fumarate would possess the same structure type as the one of MIL-53(Al) (1,4 BDC) MOF, but without any structural confirmation.[7] Based on our expertise with the flexible MIL-53-BDC solids,[8,9] we nevertheless selected a solution for the hydrated aluminum fumarate solid, among those proposed by pattern indexing. This led to a monoclinic cell with the $P2_1/c$ (no. 14) space group: $a = 6.842(3)$ Å, $b = 12.088(3)$ Å, $c = 14.207(1)$ Å, $\beta = 122.55(1)°$, $V = 990(1)$ Å^3 (Supporting Information, Table S1). The same space group was obtained from previous reinvestigations of the MIL-53-BDC hydrated form.[10,11] At the first step of the structural determination, direct methods were used, leading to the location of Al atoms and most of the C and O atoms. A structural model was thus built up and subsequently optimized by density functional theory (DFT) calculations (see the Supporting Information). These simulations were performed by considering the presence of water in the pores (ca. 3.5 H_2O/Al, as determined by TGA) and by allowing a full relaxation of both the atomic positions and the cell parameters (Supporting Information, Tables S1, S2), Finally, the DFT-optimized framework structure was used as a starting point for further Rietveld refinement while the free water molecules were localized through successive difference Fourier maps. This led to a satisfactory structural model of this MIL-53(Al)-FA (FA for fumaric acid) as shown by the Rietveld plot (Supporting Information, Figure S1).

MIL-53(Al)-FA, with the formula Al(OH)(fum)·x H_2O ($x = 3.5$; fum = fumarate) exhibits a structure that is indeed isoreticular to that of the well-known material MIL-53(Al)-BDC or Al(OH)(BDC)·H_2O (BDC = 1,4-benzenedicarboxylate). The framework is built up from chains of corner-sharing metal octahedra linked together by fumarate to form lozenge-shaped 1D pores having circa 5.7×6.0 Å^2 free dimensions (Figure 1). As expected, these sizes are smaller than those observed for the parent terephthalate open forms (7.3×7.7 Å^2 for MIL-53(Al)-BDC *as* (*as* for as-synthesized) and 8.5×8.5 Å^2 MIL-53(Al)-BDC *ht*) (*ht* for high temperature), consistent with the shorter length of the fumaric acid compared to terephthalic acid[9] (see pore size distributions in the Supporting Information). The DFT predicted structure (Supporting Information, Figure S26) reveals that the water molecules are arranged in such a way to form hydrogen bonds with the framework between 1) their oxygen atoms O_w and the proton of the μ_2-OH functions and 2) their protons H_w and the oxygen atoms of the carboxylate group O_c. The characteristic distances between two water/host oxygen atoms range from 2.82 and 3.04 Å, which fit well with those evidenced from the experimentally-refined structure (Supporting Information, Figure S26). The confined water molecules form a relatively strong hydrogen bond network with corresponding O_w–O_w distances (from 2.71 to 2.91 Å) as short as those usually observed for water in bulk state. This spatial distribution and the interactions in play are reminiscent of

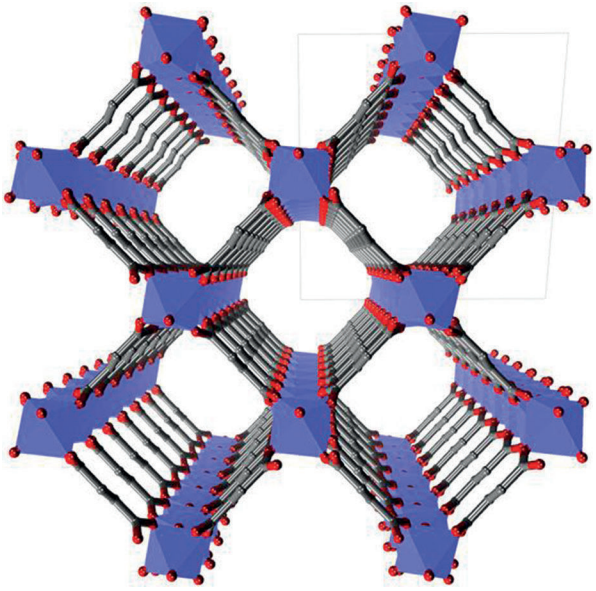


Figure 1. a) View along the *a* axis of the A520 structure. Al octahedra blue, O red, C gray. Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

those previously observed in the MIL-53 series.[12] To obtain an insight into the structure at the microscopic level, solid-state NMR and IR spectroscopy experiments were carried out on both BASF Basolite A520 and MIL-53(Al)-FA; these data were compared to those previously obtained for the hydrated form of MIL-53(Al)-BDC. The shape of the ^{27}Al (a quadrupolar nucleus) MAS NMR spectra (Figure 2) of the hydrated A520 solids (quadrupolar coupling constant C_Q of 11.2 MHz, asymmetry parameter η_Q of 0.10) is similar to that observed for hydrated MIL-53(Al)-BDC ($C_Q = 10.7$ MHz, $\eta_Q = 0.15$). This observation is consistent with Al atoms

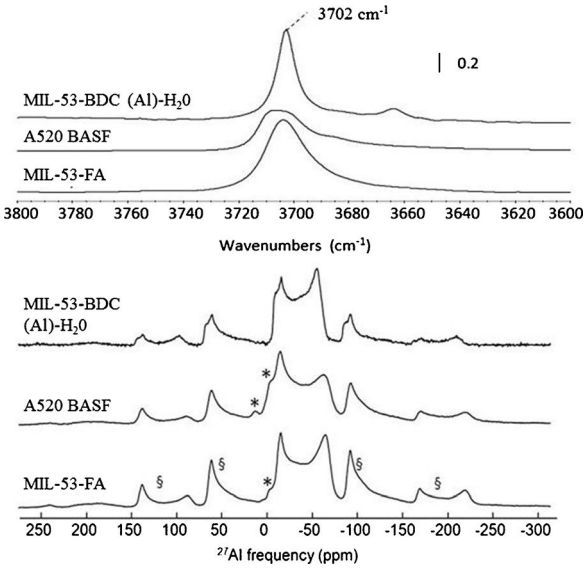


Figure 2. Top: Absorbance IR spectra of the hydrated Al fumarate solids and MIL-53-BDC(Al)-H_2O. Bottom: ^{27}Al solid-state MAS NMR spectra of MIL-53-BDC (Al)-H_2O and the Al fumarate solids (hydrated forms). ⋆ denotes the Al oxide/hydroxide impurities, as confirmed by the ^{27}Al MQMAS spectrum of MIL-53(Al)-FA shown in the Supporting Information, Figure S9. § symbols denote spinning sidebands.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

coordinated octahedrally and with the octahedra sharing opposite corners.[9] The first-principles calculations of the NMR parameters using the DFT-optimized structural model for $x = 3.5\,H_2O$ led to two nonequivalent Al sites: a first one, with $C_Q = 11.5$ MHz, in very good agreement with the experimental findings, and a second population, with a lower C_Q of 7.9 MHz, which is very close to the NMR parameter previously reported for the dehydrated MIL-53(Al)-BDC ($C_Q = 8.3$ MHz; Supporting Information, Figure S8). In the A520 case, this second ^{27}Al site can be explained by the partially hydrated state considered in our structural DFT model. To illustrate this, further experiments were recorded on the solids after overnight dehydration at 100 °C. The resulting ^{27}Al C_Q value is lower (8.7 MHz) than in the initial hydrated phase, as previously observed for MIL-53(Al)-BDC, while the η_Q value remains close to 0.10. This C_Q value is very close to that obtained by DFT for the second population of Al in the partially hydrated DFT structure model, corroborating our findings. Moreover the dehydration–rehydration of the Al fumarate is reversible, as shown by the solid-state NMR data presented in the Supporting Information, Figure S7.

The bridging OH groups are observed in the ^{1}H MAS NMR spectra at 1.75 ppm (Supporting Information, Figure S6), as well as in the IR spectra with the signature of the $\nu(\mu_2\text{-OH})$ band at about 3650–3700 cm^{-1}, which is typical for the corner-sharing chains of metal octahedra.[11] Note that a small fraction of inorganic Al oxy-hydroxide impurity is present in both solids, however to a much smaller extent in the optimized sample. This was also confirmed by TGA (Supporting Information, Figure S13).

As the MIL-53-BDC solid is known to be highly flexible, the thermal behavior of the title solid was investigated by temperature-dependent X-ray powder diffraction and thermogravimetric analysis (Supporting Information, Figure S13). Unlike the parent terephthalate form, the Al fumarate exhibits on the whole a rigid character during the dehydration process. No drastic shift of the Bragg peaks occurs upon the loss of free water molecules. Indeed, the 0*kk* reflections are mostly affected with a small shift to higher angles. This suggests a very small contraction (lower than 1%) of the channel along the fumarate direction. Moreover, this is combined with a large broadening effect of the Bragg peaks, which makes refinement of the unit cell parameters for the anhydrous compound impossible. Indeed, the full width at half maximum (FWHM) of the (011) reflection of the hydrated form increases from 0.084 to 0.226°(2θ). This crystallinity loss is reversible upon rehydration, showing that broadening effect should be attributed to large strains in the dehydrated material (Figure 3). This might be due to the more rigid character of the fumarate linker compared to the terephthalate one, as the flexibility of MIL-53(Al)-BDC is typically associated with the rotation, as a knee-cap, of the linker around the axis of the chains. This rotation, possible with the aromatic ring, cannot take place for the fumarate conjugated system.[13]

The porosity of the Al fumarate in its dehydrated state was determined by nitrogen porosimetry at 77 K. The experimental BET area of 1080 m^{2}g^{-1} for MIL-53(Al)-FA, is slightly higher than for BASF Basolite A520 by about 70 m^{2}g^{-1} (Supporting Information, Figures S10–S12). This observation emphasizes the absence of a significant amount of inorganic impurities for MIL-53(Al)-FA. TGA indicates also weight losses, in excellent agreement with the formula deduced from the structure determination (see the Supporting Information).

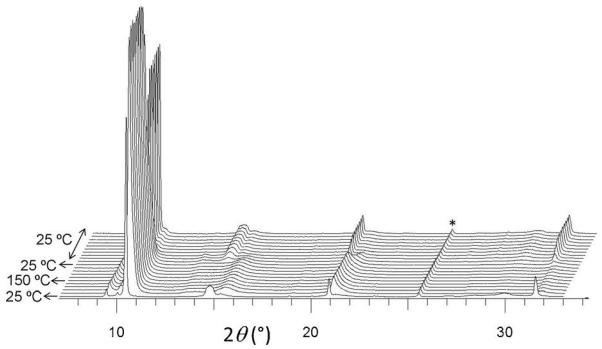


Figure 3. X-ray temperature-dependent powder diffraction of MIL-53(Al)-FA (air atmosphere; Cu radiation) from 25 to 150 °C followed by rehydration at 25 °C for 5 h. Note the presence of the Kβ contribution of the main peak at 2θ close to 9°. ⋆ denotes the sample holder.

Ethanol is one of the future biobased feedstocks, obtained by fermentation, and can be transformed to ethylene or other intermediates, for instance on molecular sieves or on alumina based catalysts.[14] Interestingly, the conversion of ethanol is also a sensitive probe reaction to characterize catalytic surface sites, with the product distribution being determined by the nature of the sites and the temperature.[15–17] Table 1 reports product selectivities at near-equal ethanol conversions using various Al fumarates. As expected, the structure of A520 type materials is quite resistant to the temperatures (250-300 °C) at which the reaction was conducted.

Table 1: Conversion (*X*) of ethanol and product selectivity (*S*) of the Al fumarates A520 and MIL-53(Al)-FA at 300 °C.[a]

Sample	X [%]	S_{ET}[b] [%]	S_{DEE}[c] [%]	S_{ACD}[d] [%]	S_{others} [%]
BASF A520	9.2	12.3	43.0	40.1	4.6
MIL-53(Al)-FA	10.7	11.9	61.9	21.0	5.2
γ-Al_2O_3[e]	23.9	9.2	89.3	0.9	0.6

[a] 100 mg catalyst activated overnight at 150 °C under N_2, 300 °C, 3 mL min^{-1} flow, 4.1 mmol/(g catalyst h) ethanol. [b] ET for ethylene. [c] DEE for diethylether. [d] ACD for acetaldehyde. Standard deviation on conversion ≤ 0.5%; Standard deviation on selectivity ≤ 1.2%. [e] catalyst amount adjusted to 32 mg, corresponding to the same amount of Al.

At an ethanol conversion of about 10%, diethyl ether and acetaldehyde are formed over A520 with comparable selectivities of about 40%, together with a minor amount of ethylene (9–11%). The formation of diethyl ether is related to the presence of weak Brønsted acid sites, as expected for a material with pores which are richly decorated with OH groups. Note that under similar conditions, diethyl ether is the dominant product (ca. 90% selectivity) when γ-alumina is used as the catalyst. Ethylene is especially formed at higher temperatures, on moderate to strong Brønsted acid sites. On

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

the other hand, dehydrogenation to acetaldehyde is known to occur in the presence of Lewis acid sites.[15,16,18] As no such sites are expected in a perfectly crystalline A520, the formation of acetaldehyde is a direct indication for the presence of structural defects. Remarkably, on the MIL-53(Al)-FA, the diethylether-acetaldehyde selectivity switches to about 60:20, instead of about 40:40 on the non-optimized material. This confirms that MIL-53(Al)-FA contains a much smaller concentration of defect sites with dehydrogenating capability. The same conclusion was obtained by in situ IR spectroscopy tests, which provide evidence that the optimized sample bears mostly Brønsted sites (Supporting Information, Figures S14–S20). Such defects could arise from missing linkers, leading to open Al sites (Supporting Information, Figure S21).

Finally, the microwave-assisted synthesis of the Al fumarate solids was investigated using both the BASF Basolite A520 and MIL-53(Al)-FA conditions. The BASF Basolite A520 condition was not effective under microwave irradiation because the use of a strong base, NaOH, induces the partial precipitation of the Al precursor into the corresponding hydroxide together with the formation of the Al fumarate phase. By contrast, the use of a mild base, urea, increased the crystallinity as well as the formation rate of the Al fumarate phase under microwave conditions by preventing the precipitation into the hydroxide (Supporting Information, Figure S22). Moreover, the microwave synthesis of MIL-53(Al)-FA led to a very high space–time yield (STY, 15200 $kg\,m^{-3}\,day^{-1}$) which is much higher than that (2450 $kg\,m^{-3}\,day^{-1}$) of A520 synthesized under hydrothermal conditions (Supporting Information, Table S5).[5] This high STY could later pave the way toward the exploration of a continuous microwave synthesis as an alternative production method of the Al fumarate.

In conclusion, using a slightly modified synthesis route compared with the initial conditions from BASF, a more crystalline aluminum fumarate sample was obtained which allowed us, based on a joint XRPD and computational approach, to propose for the first time a structural model reminiscent of the one of the MIL-53(Al)-BDC architecture. This hypothesis was further supported by data from solid-state NMR and IR spectroscopy experiments, coupled again with computations. It is noteworthy that, unlike its MIL-53(Al)-BDC analogue, it was found that the Al fumarate, denoted MIL-53(Al)-FA, exhibits a rigid character with an accessible permanent porosity. It was shown that the commercial sample possesses a higher degree of defects, leading to a different selectivity in ethanol dehydration.

Experimental Section

All chemicals and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification.

Routine X-ray powder diffraction (XRPD) patterns (Supporting Information, Figure S3) were collected at 293 K on a Siemens D5000 Diffractometer working in the (θ–2θ) by using Cu K_α radiation (λ = 1.5418 Å). XRPD used for structural determination was scanned at room temperature on a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with a Ge(111) monochromator producing Cu $K_{\alpha1}$ radiation (λ = 1.540598 Å) and a LynxEye detector. The pattern was scanned at room temperature with a Debye–Scherrer geometry, in the 2θ range 5–90° (see more details on structural investigation in the Supporting Information). X-Ray thermodiffractometry was performed using a θ–θ Bruker-D8 Advance diffractometer equipped with a HTK-1200N (Anton Parr) temperature chamber and a LYNXEYE XE detector (Cu radiation). Diagrams were collected every 25 °C between 25 and 150 °C.

The solid-state magic-angle spinning (MAS) NMR spectra were recorded on an Avance Bruker 500 spectrometer (Larmor frequencies of 500.1 MHz for ^{1}H). The ^{1}H and ^{27}Al MAS (10 kHz) NMR spectra were recorded using a 90°-180°-90° Hahn-echo sequence, with inter-pulse delay synchronized with one rotor period. The 90° pulse lengths were set to 3 and 3.2 ms for ^{1}H and ^{27}Al, respectively. The ^{1}H–^{13}C cross-polarization (CPMAS) NMR spectra were recorded using a 5 ms contact time, and radio-frequency (rf) fields of 50 kHz on ^{13}C and 60 kHz on ^{1}H channel. ^{1}H SPINAL-64 decoupling (rf of 70 kHz) was used during acquisition of the ^{13}C CPMAS NMR spectra. The ^{1}H and ^{13}C chemical shifts were referenced to TMS, and the ^{27}Al chemical shifts were referenced to a 0.1 M solution of $Al(NO_3)_3$ at 0 ppm. The spectra were analyzed using the DMfit software.

The DFT calculations were performed with the Quickstep module, available as part of the CP2K code using the PBE functional and the triple zeta basis set (TZVP-MOLOPT) for all atoms, except for the Al centers, where double zeta functions (DZVP-MOLOPT) were employed. Semi-empirical dispersion corrections as implemented in the DFT-D3 method were considered.

Morphologic analysis of the crystals was carried out with a field-emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) JEOL JAMP 9500F (JEOL GmbH, Germany).

Thermogravimetric analyses were performed on a PerkinElmer, STA 6000 apparatus under O_2 flow between room temperature and 800 °C in an aluminum crucible (heating speed 3 °C min^{-1}) using 5–10 mg of products.

Specific surface area experiments were performed at 77 K on a Belsorp Mini apparatus using nitrogen as the probing gas, after a Belsorp Prep treatment overnight at 150 °C under primary vacuum (BEL Japan).

The samples (4–5 mg) for Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy were deposited on a silicon wafer after dilution in ethanol. This was carried out to observe all structural bands clearly and sharply in the IR spectrum. The mixture was dried in air and placed in an IR quartz cell equipped with KBr windows. A movable quartz sample holder permits adjustment of the sample in the IR beam for acquisition of spectra and to displace it into a furnace at the top of the cell for thermal treatments. The cell is connected to a vacuum line for evacuation and calcination. IR spectra were recorded on a Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer equipped with a DTGS detector. The resolution was 4 cm^{-1} and 64 scans were co-added for each spectrum, in a wavenumber range of 400–4000 cm^{-1}. In CO adsorption experiments, the temperature of the pellet was decreased to about 100 K by cooling the sample holder with liquid N_2 after quenching the sample from the thermal treatment temperature. The addition of accurately known increments of CO in the cell was possible by a calibrated volume (1.75 cm^3) connected to a pressure gauge for the control of the probe pressure (10^{-1}–10^4 Pa range). Prior to each adsorption measurement, the A520 solids were heated at 250 °C under secondary vacuum (10^{-3} Pa) during 5 h.

Received: October 25, 2014
Revised: December 17, 2014
Published online: February 4, 2015

Keywords: aluminum fumarate · metal–organic frameworks · modeling · solid state NMR spectroscopy · X-ray diffraction

[1] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191 – 214.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

[2] Themed issues: metal-organic frameworks, a) *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673 – 1268; b) *Chem. Soc. Rev.* **2014**.
[3] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1284 – 1293.
[4] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626 – 636.
[5] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 131 – 136.
[6] U. Mueller, G. Luinstra, O. M. Yaghi, US Pat. 6 617 467, **2004**, BASF Aktiengesellschaft.
[7] a) E. Leung, U. Müller, G. Cox, H. Mattenheimer, S. Blei, EP Patentanmeldung 10183283.0, **2010**; b) F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S. K. Henninger, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 24073 – 24082.
[8] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519 – 13526.
[9] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373 – 1382.
[10] a) F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J. M. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, *Chem. Commun.* **2008**, 4732 – 4734; b) G. Ortiz, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, C. Marichal, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22021 – 22029.
[11] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, A. Vimont, *Dalton Trans.* **2009**, 2241 – 2249.
[12] a) S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-Vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J.-C. Lavalley, S. Loera-Serna, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9488 – 9498; b) N. Guillou, F. Millange, R. Walton, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 713 – 715.
[13] I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 2671 – 2675.
[14] M. Zhang, Y. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 9505 – 9514.
[15] H. Idriss, E. G. Seebauer, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *152*, 201 – 212.
[16] C. L. Kibby, W. Keith Hall, *J. Catal.* **1973**, *29*, 144 – 159.
[17] A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 219 – 228.
[18] E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, S. L. Soled, *Catal. Today* **1997**, *38*, 339 – 360.

 © 2015 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

❖ Description structurale et propriétés

Le MIL-53(Al)-FA (FA= fumarate), connu initialement sous le nom de Basolite A520, [22] un MOF commercial de formule chimique $Al(FA)\cdot OH\cdot 4H_2O$, présente une structure isoréticulaire à celle du MIL-53(BDC) (BDC = benzènedicarboxylate). Sa charpente résulte de l'association par les ligands de chaînes d'octaèdres d'aluminium connectés par des ponts μ_2(OH) (**Figure 21**). Cet assemblage donne naissance à des pores unidimensionnels d'une largeur de 5, 8 Å. La surface spécifique du MIL-53 (Al)-FA est d'environ 1050 $m^2.g^{-1}$.

Ce MOF présente une forte acidité de Lewis mais en faible quantité (~0,1 $mmol.g^{-1}$). La présence des sites acides de Lewis est attribuée aux défauts sur la surface externe ou à l'entrée des pores. Pour notre étude, nous nous consacrerons uniquement à la Basolite A520 (synthétisée d'après le protocole établi par BASF [23]) présentant plus de défauts que la phase pure MIL-53(Al)-FA mais plus facile à réaliser en très grandes quantités.

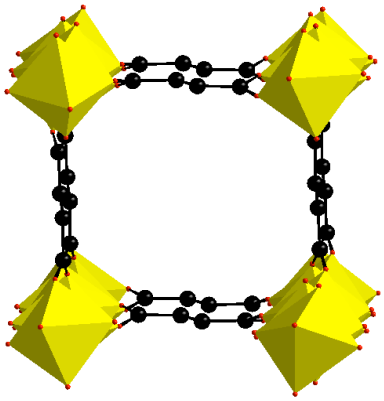


Figure 21. *Structure du MIL-53 (Al)-FA. Les octaèdres de d'aluminium, les atomes de carbone et les atomes d'oxygène sont respectivement représentés en jaune, noir et rouge.*

Concernant l'isotherme d'adsorption de l'eau, [24] la prise en masse s'effectue à une pression relative relativement basse (p/p_0 = 0,2– 0,3) (**Figure 22**). L'hystérèse de désorption est faible en comparaison à d'autres MOFs mésoporeux tels que les MIL-100(Fe) ou MIL-100(Al). Le taux d'adsorption d'eau à saturation est de 0,45 $g.g^{-1}$, cette valeur est cohérente avec le volume microporeux estimé à 0,48 $cm^3.g^{-1}$ déterminé à partir de l'adsorption de N_2 pour un solvant de densité égale à 1, de sorte que les pores sont totalement remplis à ces pressions relatives. Ce qui témoigne d'une homogénéité et d'un certain caractère hydrophile des pores.

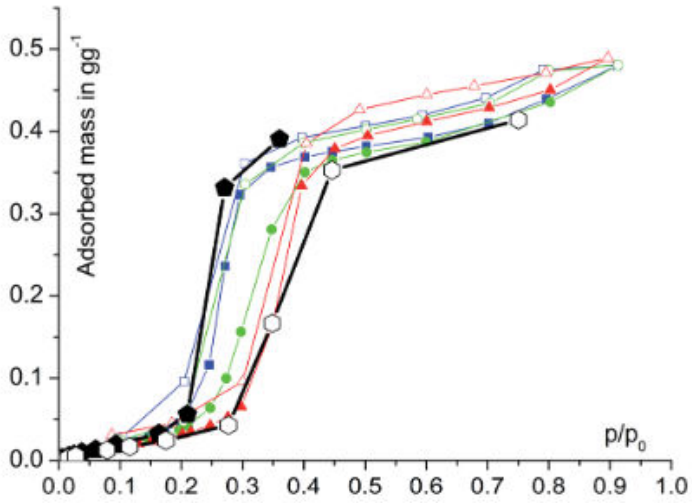


Figure 22. *Isothermes d'adsorption de l'eau de la Basolite A520 à 25 °C (p_0 = 3,17 kPa) (carré bleu), 40 °C (p_0 = 7,39 kPa) (rond vert) et 60 °C (p_0 = 19,95 kPa) et isobares à 1,2kPa (pentagone noir) et à 5,6 kPa (rond blanc). Les adsorptions sont en symboles pleins, les désorptions en symboles creux.* [24]

❖ Synthèse et caractérisation

- Synthèse

La synthèse a été réalisée en suivant les conditions figurant dans le brevet BASF. [22] Ainsi, deux ballons de 2 litres contenant respectivement :
(1) 86,8 g (0,75 mol) d'acide fumarique (O_2CH-C=C-CO_2), 90 g (2,25 mol) d'hydroxyde de sodium (NaOH) et 1,29 L (71,7 mol) de H_2O
(2) 250 g (0,37 mol) de sulfate d'aluminium hydrate ($Al_2[SO_4)_3$,18H_2O) et 1,07 L (59.5 mol) de H_2O sont portés à 60 °C sous agitation. Une fois les deux solutions à 60 °C, on ajoute **(2)** dans **(1)** progressivement. Un précipité blanc apparait. Le solide est récupéré par filtration sur Büchner.

- Activation

L'activation de la *Basolite A520as* consiste en quatre lavages successifs avec de l'eau déminéralisée à température ambiante : un à l'aide de 400 mL et trois à l'aide 200 mL. Le solide est ensuite séché une nuit à 100 °C sous air puis une nuit à 130 °C sous vide. Le solide obtenu est alors nommé *Basolite A520_H_2O* ou *Basolite A520 activée*.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme de la *Basolite A520 activée* obtenue est en accord avec le simulé (**Figure 23**) bien que la cristallinité soit médiocre. L'étude des spectres IR indique que le ligand est totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1700-1720 cm^{-1} correspondant au υ(C=O) de l'acide fumarique) (**Figure 24**). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre que la quantité d'oxyde d'aluminium (sans eau coordonnée) résiduelle est

beaucoup plus élevée que la valeur théorique (38 % au lieu de 29 %) (**Figure 25**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 980 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 26**). Cette valeur est inférieure à celle attendue (1050 $m^2.g^{-1}$).

Cet échantillon a été utilisé pour les caractérisations en spectroscopie et les tests applicatifs en chambre de simulation environnementale. Le rendement basé sur l'aluminium est de 80 %.

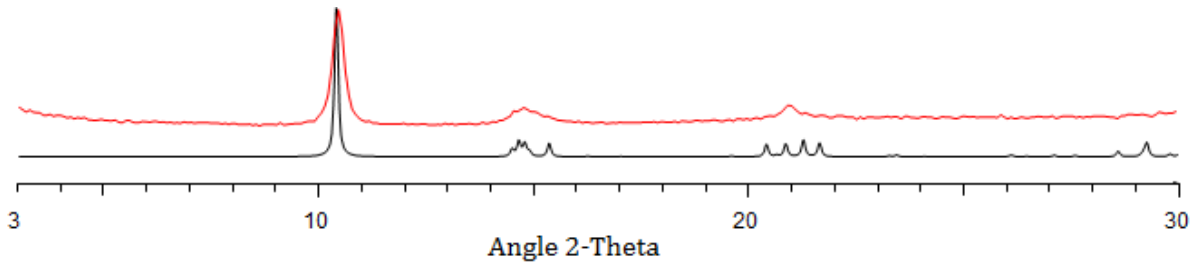


Figure 23. *Comparaisons du diffractogramme des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) de la Basolite A520 activée (en rouge) avec le diffractogramme simulé (en noir).*

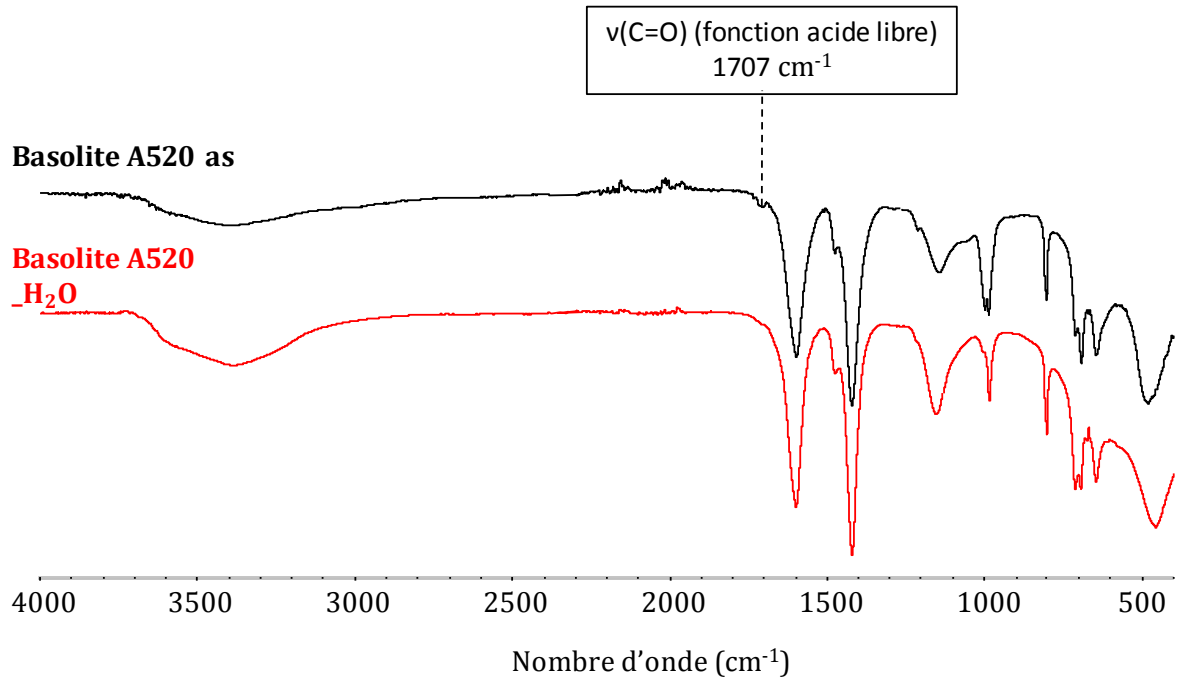


Figure 24. *Spectres IR de la Basolite A20 as (en noir) et lavée avec de l'eau : Basolite A520_H_2O ou Basolite A520 activé (en rouge).*

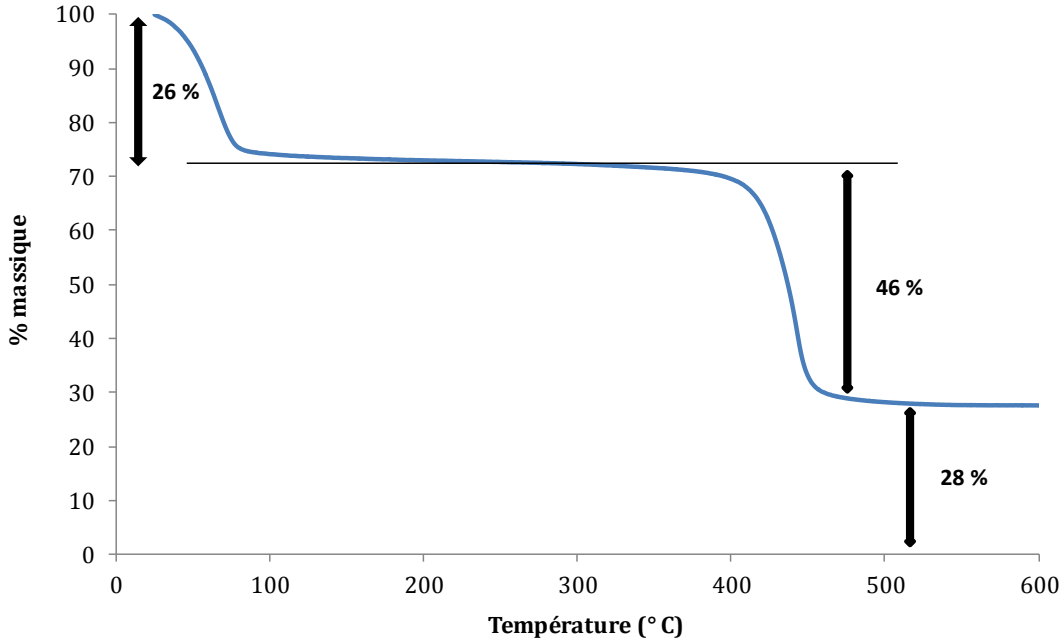


Figure 25. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) de la Basolite A520 activée.*

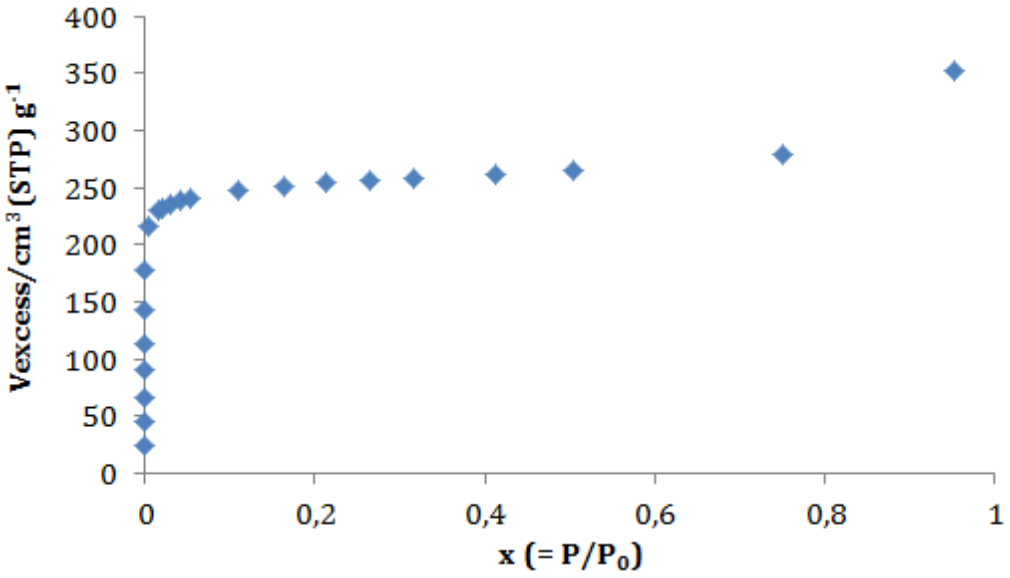


Figure 26. *Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K de la Basolite A520 activée (au préalable l'échantillon est chauffé sous vide secondaire à 150 °C durant 4 heures).*

1.4 MIL-53(Al)_BDC

❖ Description structurale et propriétés

Le MIL-53(Al)-BDC[25] avec BDC l'acronyme de benzènedicarboxylique (de formule chimique Al[OH][O_2C-C_6H_4-CO_2]), possède une partie inorganique constituée d'un centre métallique Al(III) présentant un environnement octaédrique. Chaque atome d'aluminium est relié à deux autres atomes d'aluminium par l'intermédiaire de 4 ligands téréphtalates constituant la partie organique du MOF, et de deux ponts μ_2-OH. La structure des MIL-53 ne diffère de celle du MIL-47 que par le centre métallique (de degré d'oxydation IV et III pour respectivement le MIL-47 et pour le MIL-53) et le fait que dans le MIL-47, des μ_2-O lient les centres métalliques entre eux alors que dans le MIL-53 ce sont des μ_2-OH qui pontent les centres métalliques (**Figure 27**).

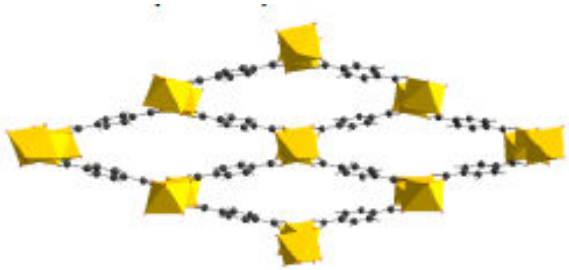


Figure 27. *Structure du MIL-53(Al)-BDC. Les octaèdres d'aluminium, les atomes de carbone et les atomes d'oxygènes sont respectivement représenté en jaune, noir et rouge.*

La présence de ce groupement hydroxyle confère au MIL-53 des propriétés différentes de celles du MIL-47. Grâce aux interactions supplémentaires qu'il impose avec un adsorbat, ce matériau possède une capacité de respiration importante (environ 40 % en volume en fonction de la nature de l'adsorbat) : sa structure peut évoluer de façon réversible d'une forme ouverte vers une forme fermée.[26] Cette transition est également observée sous l'effet de la température ou de la pression.[27] Pour le MIL-47, seule l'application d'une pression mécanique permet de contracter de manière significative la structure.[28] La surface spécifique du MIL-53(Al)-BDC est estimée à près de 1500 $m^2.g^{-1}$.

❖ Synthèse et caractérisation

▪ Synthèse

Les réactifs, à savoir 1,312 g (3,5 mmol) de nitrate d'aluminium nonahydrate ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 332 mg (2 mmol) d'acide 1,4-dicarboxylique (HO_2C-C_6H_4-CO_2H), 5 mL (279 mmol) de H_2O sont introduits dans un corps en Téflon, ce dernier est placé dans un autoclave de type Parr de 23 mL.[25] La synthèse s'effectue en conditions solvothermales sous pression autogène à 220 °C pendant 72 heures (avec une rampe de montée en température de 3 °C/ min). Il a été observé qu'en diminuant la température et en augmentant le ratio ligand/métal, la formation de boehmite pouvait être évitée. La

suspension obtenue est ensuite filtrée sur Büchner. Le *MIL-53(Al)as* se présente sous la forme d'une poudre homogène de couleur blanche.

- Activation

La procédure d'activation est la suivante : le *solide as* est lavé dans du DMF à 150°C durant 16h (pour enlever les traces résiduels de ligands) puis calciné à 280 °C pour retirer cette fois-ci le DMF. La poudre résultante est ensuite séchée à l'air (on obtient ainsi la forme hydratée). Le solide obtenu est alors nommé *MIL-53(Al)_DMF_calciné* ou *MIL-53(Al) activé*.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-53(Al) hydraté* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 28**) et que la cristallinité est très bonne. L'étude des spectres IR indique que le ligand a été totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide libre) mais également que le DMF a été retiré lors du lavage avec l'eau (disparition de la bande à 1250 cm^{-1} et apparition de bandes aux alentours de 1632 cm^{-1} et dans la région 3500-3700 cm^{-1} qui témoignent de la présence d'eau/OH dans les pores) (**Figure 29**). L'analyse thermique sous flux d'oxygène montre que la quantité d'oxyde d'aluminium (sans eau coordonnée) résiduelle est un peu plus élevée que la valeur théorique (27 % au lieu de 25 %, **Figure 30**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 1050 $m^2.g^{-1}$ +/-20 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 31**). Cette valeur est bien inférieure à celle attendue (1500 $m^2.g^{-1}$) mais de telles différences sont courantes pour ce type de MOF flexible, la forme la plus stable à 77 K étant souvent la forme contractée.[29] Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations par spectroscopie.

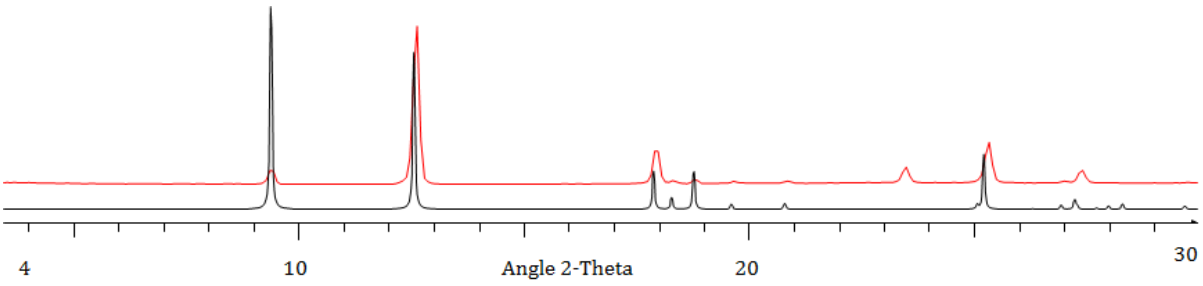


Figure 28. *Comparaison du diffractogramme des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) du MIL-53(Al)-BDC_activé (en rouge) avec le diffractogramme calculé (en noir).*

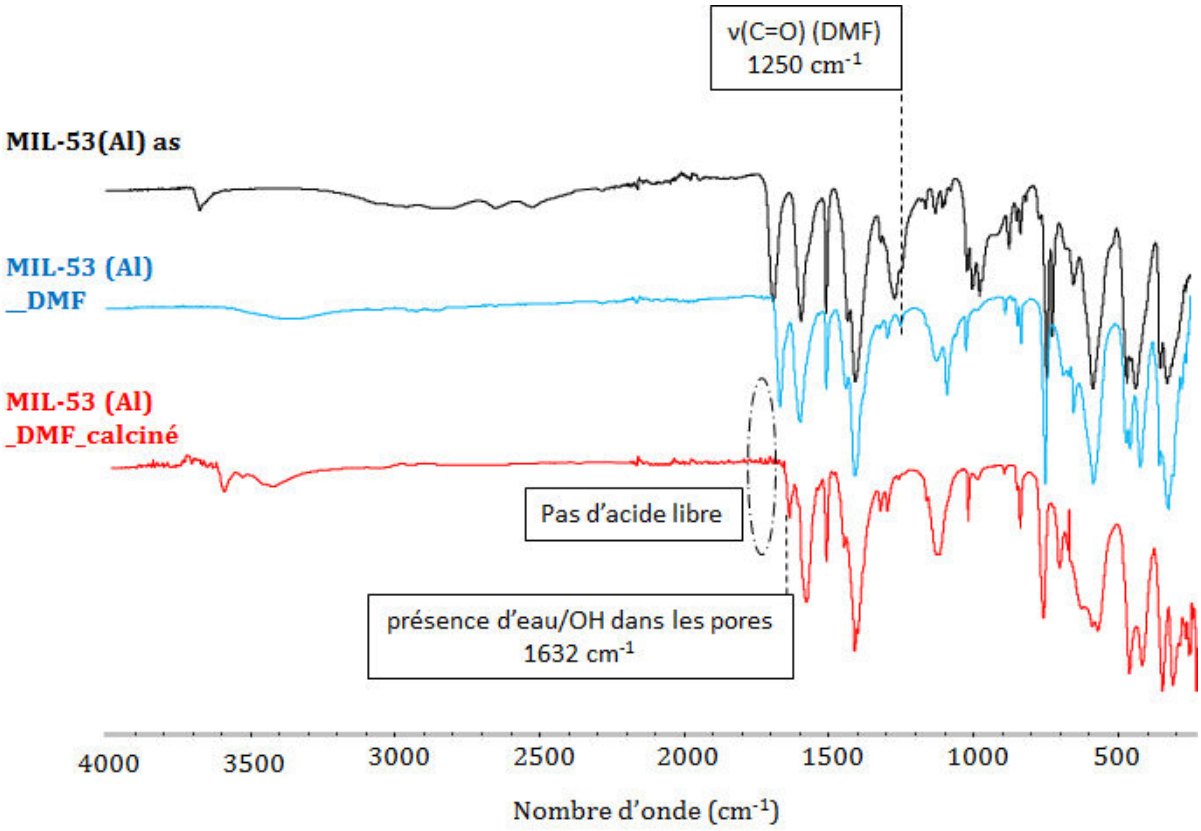


Figure 29. *Spectres IR du MIL-53(Al)-BDC as (en noir), lavé dans du DMF : MIL-53(Al)_DMF (en bleu) puis calciné à 280 °C : MIL-53(Al)-DMF-calciné ou MIL-53(Al)-BDC activé (en rouge).*

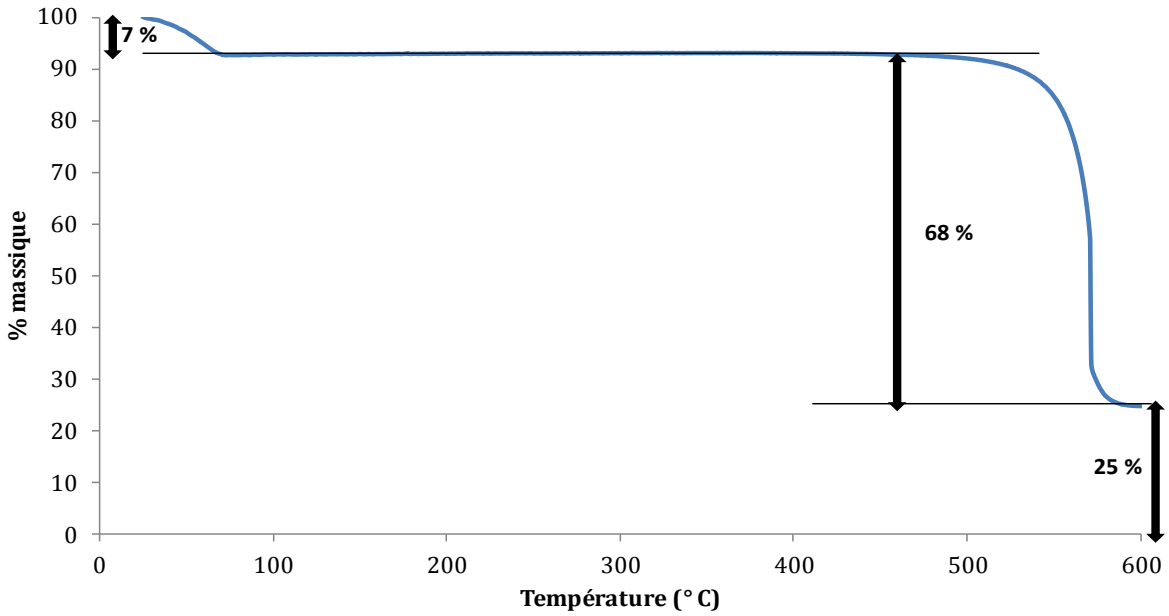


Figure 30. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-53(Al)-BDC activé.*

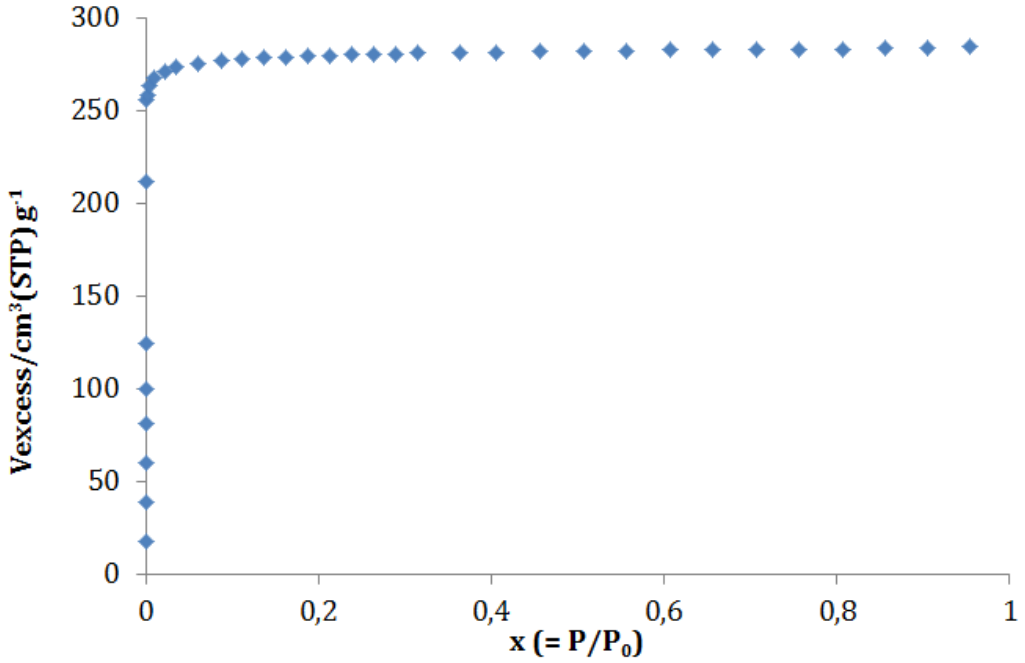


Figure 31. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-53(Al)-BDC activé (l'échantillon a été au préalable chauffé sous vide secondaire à 200 °C une nuit).*

1.5 MIL-88B_2CF$_3$(Fe)

❖ Description structurale et propriétés

Les solides de type MIL-88,[30] de formule $Fe_3O[R(CO_2)_2]3X{\cdot}nH_2O$ (X=F, Cl, OH), sont constitués d'un cation trivalent (Fe^{3+}, Cr^{3+}) en coordinence octaédrique formant des trimères d'octaèdres centrés autour d'un atome d'oxygène μ_3-O (**Figure 32**). L'association de ces trimères avec différents ligands (R=fumarate, 1,4-benzènedicarboxate ou téréphthalate et le 2,6-naphthalènedicarboxylate pour respectivement le MIL-88A, B, et C) conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel poreux constitué de cages bipyramidales et de tunnels microporeux.

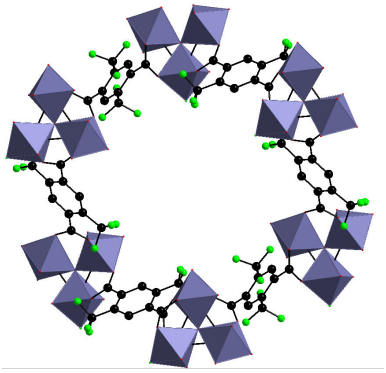


Figure 32. *Structure duMIL-88B_2CF$_3$(Fe). Les octaèdres de fer, les atomes de carbone et d'oxygène et fluor sont respectivement représentés en violet, noir, rouge et vert.*

Tout comme les MIL-53, les MIL-88 présentent une flexibilité remarquable et réversible (variation du volume de maille de 85% à 230%, fonction de la nature et de la longueur du ligand organique). Toutefois dans leur forme activée, les MIL-88 se comportent en quelque sorte comme le MIL-53 (Fe) à savoir, ils sont en forme fermée rendant très difficile l'adsorption de N_2 à 77 K. L'introduction d'un ou plusieurs groupements fonctionnels polaires ou apolaires greffés sur l'espaceur aromatique permet de modifier les propriétés du réseau (polarité, acido-basicité, interactions hôte-invités) et ainsi la sélectivité des molécules invitées mais également la flexibilité des MIL-88 rendant possible l'adsorption de N_2 pour certains d'entre eux. Ainsi le MIL-88B_2CF$_3$(Fe) possède une porosité permanente et présente une isotherme de type I indiquant un comportement rigide face à l'adsorption de N_2. Sa surface BET est estimée à près de 330 $m^2.g^{-1}$. De plus, l'acidité de Lewis des centres métalliques accessibles est exacerbée en raison de la présence des deux groupements perfluorés électroattracteurs.

❖ Synthèse et caractérisation

▪ Synthèse

L'optimisation de la synthèse et la synthèse elle-même ont été réalisées en collaboration avec F. Nouar. Les réactifs à savoir 1,35 g (5 mmol) de chlorure de fer hexahydrate ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 1,51 g (5 mmol) d'acide 2,5-bis(trifluorométhyl) téréphthalique ($C_{10}H_4F_6O_4$), 2,5 mmol d'hydroxyde de sodium (NaOH), 24 mL (309 mmol) N,N- diméthylformamide (DMF) + 1 mL (56 mmol) H_2O sont ajoutés dans un ballon et placés sous reflux pendant 16 heures. La suspension obtenue est ensuite filtrée sur Büchner. [30]

▪ Activation

Le *MIL-88B_2CF$_3$(Fe)as* se présente sous la forme d'une poudre de couleur marron. La procédure d'activation est la suivante : le solide brut de synthèse est lavé une

heure à température ambiante avec de l'acétone puis séché à l'air. Le solide obtenu est alors nommé *MIL-88B_2CF$_3$(Fe)_acétone* ou *MIL-88B_2CF$_3$(Fe) activé*.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-88B_2CF$_3$(Fe) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 33**) et que la cristallinité est correcte. L'étude des spectres IR indique que le ligand a été totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide libre) (**Figure 34**). L'analyse de la courbe ATG nous montre que le MIL-88B_2CF$_3$(Fe) est stable jusqu'à 200 °C (**Figure 35**). Le taux d'oxyde résiduel sans eau coordinée est en parfaitement adéquation avec le taux calculé (24 %). L'adsorption de N_2 à 77 K n'a pas été concluante (**Figure 36**). Nous avons supposé que l'activation complète du MIL-88B_2CF$_3$(Fe) l'avait conduit à adopter une forme plus fermée que celle reportée auparavant. Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations par spectroscopie.

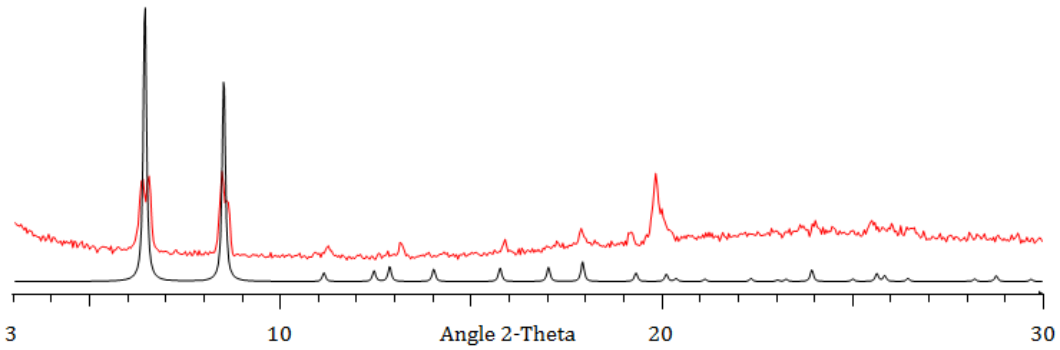


Figure 33. *Comparaison des diffractogrammes des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) du MIL-88B_2CF$_3$(Fe) activé (en rouge) avec le diffractogramme simulé (en noir).*

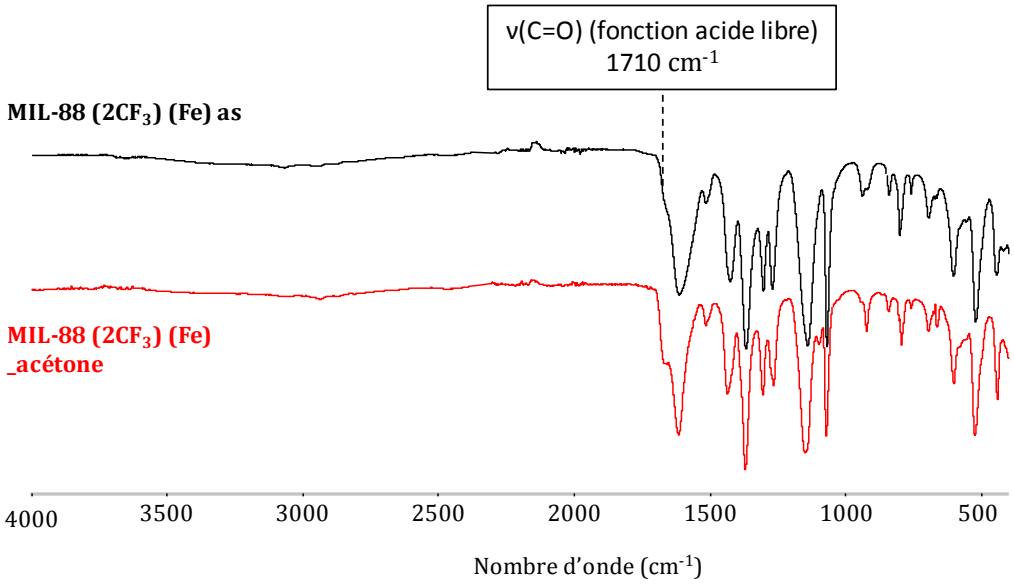


Figure 34. *Spectres IR du MIL-88B_2CF$_3$(Fe) as (en noir), lavé avec de l'acétone : MIL-88B_2CF$_3$(Fe)_acétone ou MIL-88B_2CF$_3$(Fe) activé (en rouge).*

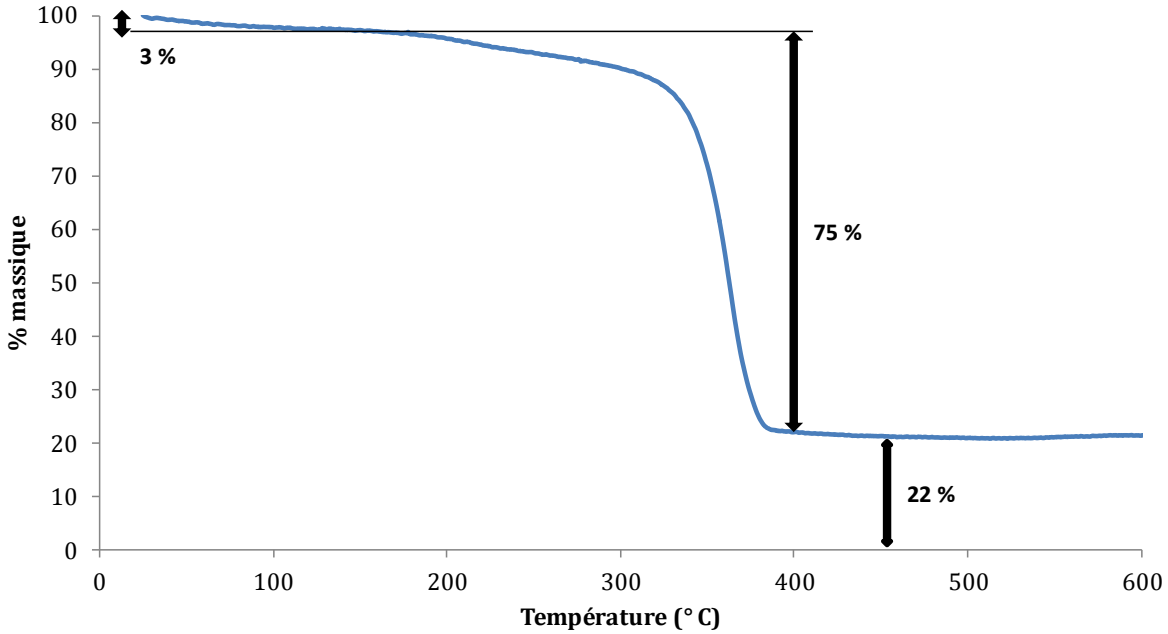


Figure 35. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-88B_2CF_3(Fe) activé.*

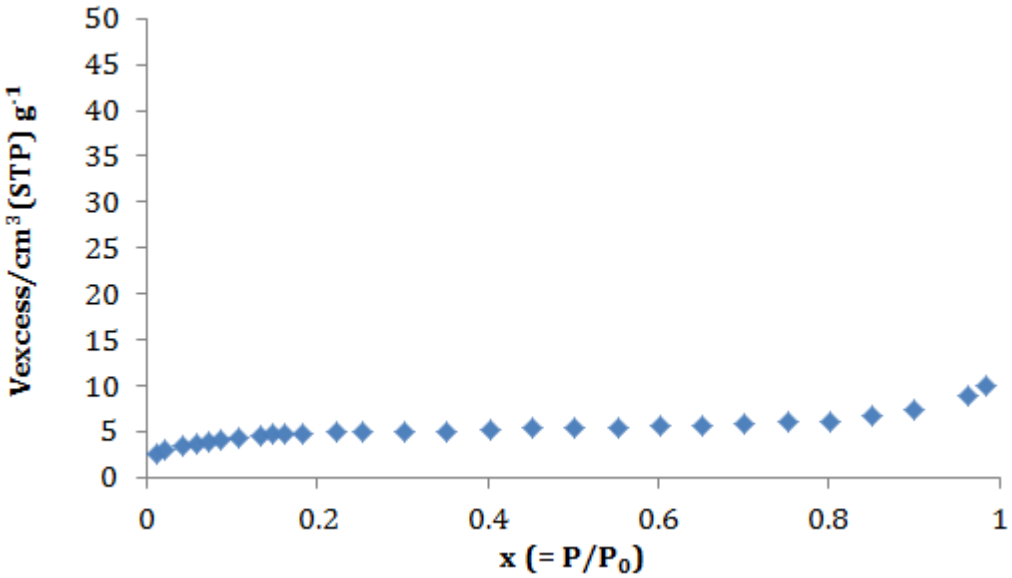


Figure 36. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-88B_2CF_3(Fe) activé (l'échantillon a été au préalable chauffé sous vide secondaire à 150 °C durant 5 heures).*

1.6 MIL-103 (Y)

❖ Description structurale et propriétés

La structure du MIL-103 (Y)[31] (de formule chimique $Y[BTB][H_2O]_2[C_6H_{12}O]$, avec BTB l'acronyme de 1,3,5-benzènetrisbenzoate) consiste en un réseau unidimensionnel formé de chaînes de cations Y^{3+} en coordinance neuf (huit atomes d'oxygène provenant des carboxylates des ligands et une molécule d'eau (**Figure 37**). Chaque chaîne est ainsi reliée à six autres chaînes par les ligands BTB; ce qui conduit à la formation d'un réseau de pores monodimensionnels en forme de losange, avec un diamètre supérieur à 10 Å. Ce solide possède une quantité significative de centres acides de Lewis accessibles par adsorption d'acétonitrile à température ambiante.[32] Sa surface BET théorique est évaluée à 1000 $m^2.g^{-1}$.

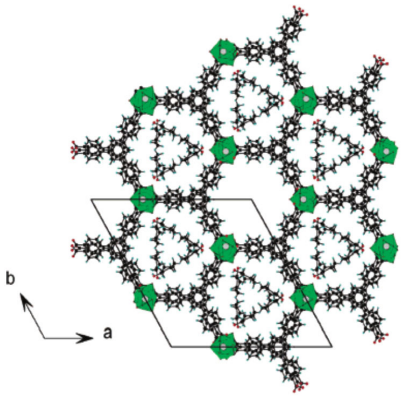


Figure 37. *Structure du MIL-103 (Y). Les octaèdres d'yttrium, les atomes de carbone et les atomes d'oxygène sont respectivement représentés en vert, noir et rouge.*

❖ Synthèse et caractérisation

▪ Synthèse

Les réactifs, à savoir 437 mg (1,14 mmol) de nitrate d'yttrium hexahydrate ($Y[NO_3]_3{\cdot}6H_2O$), 500 mg (1,14 mmol) d'acide 4,4′ ,4′ ′ ,-benzène-1,3,5-triyl-trisbenzoïque ($C_{27}H_{18}O_6$), 12,5 mL (695 mmol) de H_2O et 80 mg (2 mmol) d'hydroxyde de sodium (NaOH) sont introduits dans un corps en Téflon et mis sous agitation deux minutes. 12,5 mL (120 mmol) de cyclohexanol ($C_6H_{12}O$) sont ajoutés et ce mélange bi phasique est mis sous agitation pendant 10 minutes· [29] Le corps en Téflon est ensuite placé dans un autoclave de type Parr de 125 mL. La synthèse s'effectue en conditions solvothermales sous pression autogène à 100 °C pendant 3h30 (avec une rampe de montée en température de 5 °C/min). La suspension obtenue est ensuite filtrée sur Büchner.

- Activation

La procédure d'activation est la suivante : le solide brut est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déminéralisée, de l'éthanol et de l'acétone puis séché à l'air. Le solide obtenu est alors nommé *MIL-103(Y)_acétone* ou *MIL-103(Y) activé*.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-103(Y) activé* obtenu est en accord avec le théorique (**Figure 38**). L'étude des spectres IR témoigne de l'absence de groupement d'acides libres (disparition des bandes IR à 2657, 2545 (O_{COOH}-H) et 1690 cm^{-1} (C_{COOH}=O)) (**Figure 39**). L'analyse de la courbe ATG nous montre que le MIL-103(Y) est stable jusqu'à environ 300 °C (**Figure 40**). La première perte de masse est associée au départ de l'eau faiblement et fortement coordonnée, et représente 21 %. Elle est suivie par une seconde perte à partir de 300 °C correspondant au départ du ligand. Le taux d'oxyde résiduel (Tb_2O_3) sans eau coordonnée est légèrement supérieur à la valeur calculée (calc = 22 %, exp = 24 %). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 890 $m^2.g^{-1}$ +/-30 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 41**), Cette valeur est proche de celle attendue (1000 $m^2.g^{-1}$). Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations en spectroscopie.

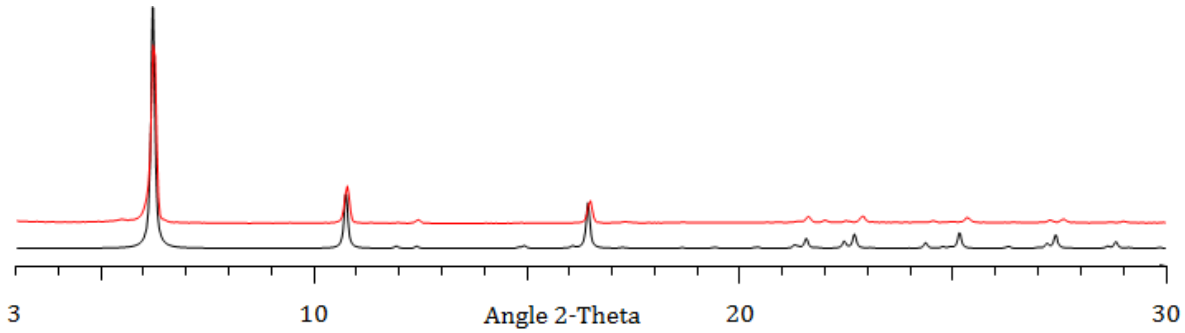


Figure 38. *Comparaison des diffractogrammes des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) du MIL-103 (Y) activé (en rouge) avec le diffractogramme calculé (en noir).*

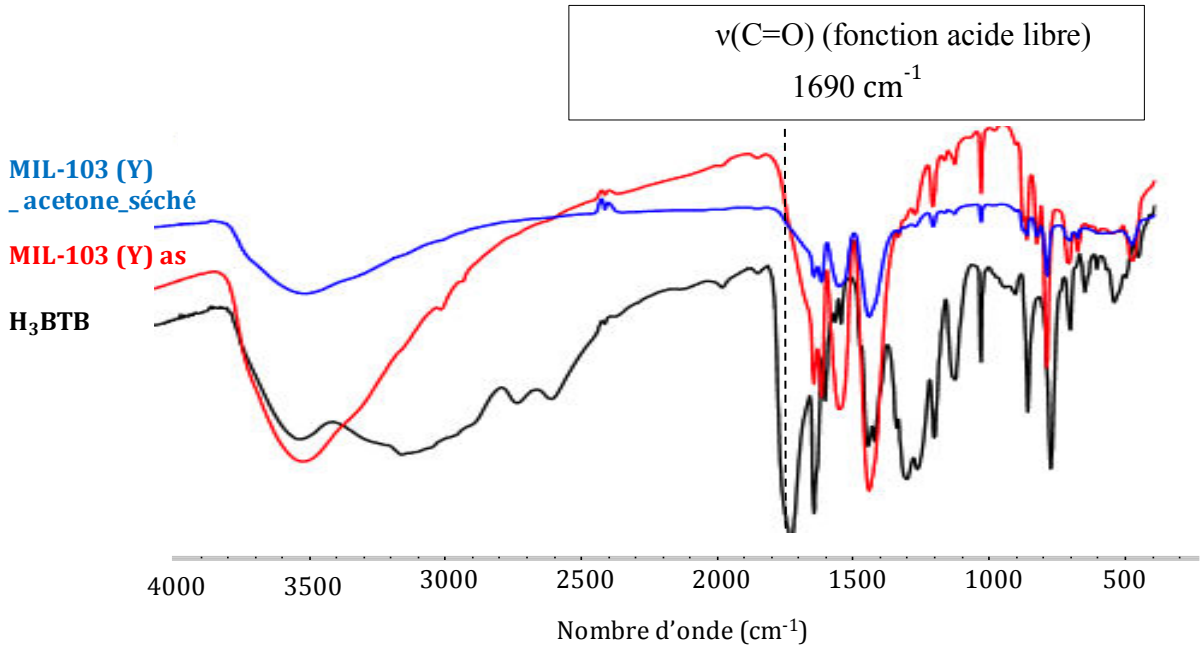


Figure 39. *Spectres IR du ligand H_3BTB (en noir), du MIL-103 (Y) as (en noir) et lavé dans de l'acétone puis séché MIL-103 (Y)_acétone_séché ou MIL-103 (Y) activé*

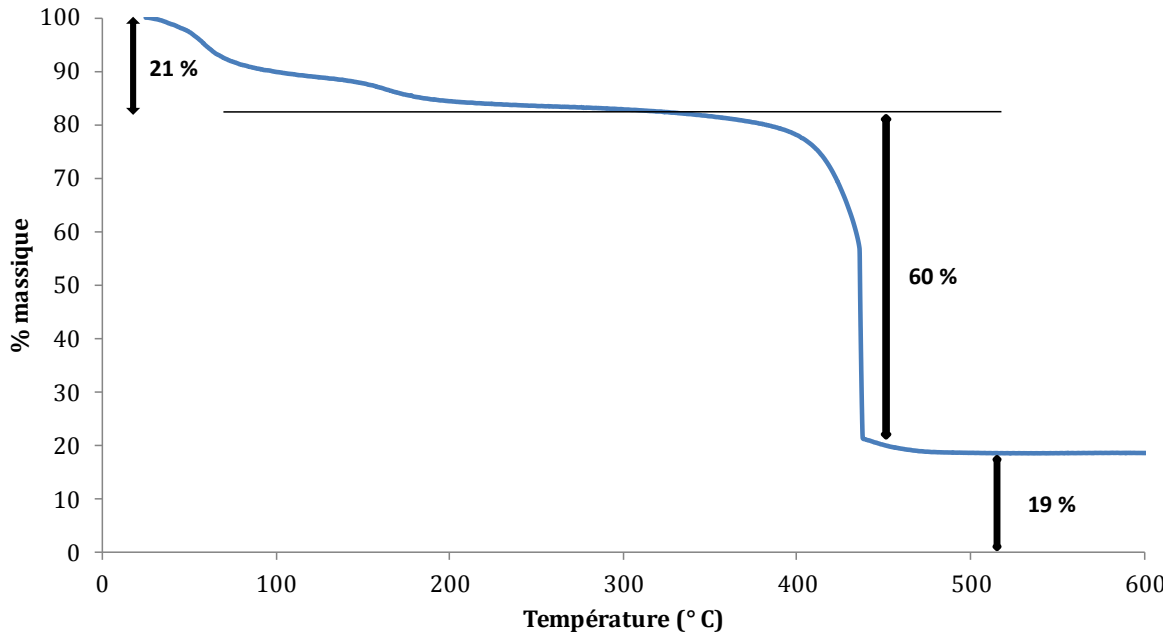


Figure 40. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-103 (Y) activé.*

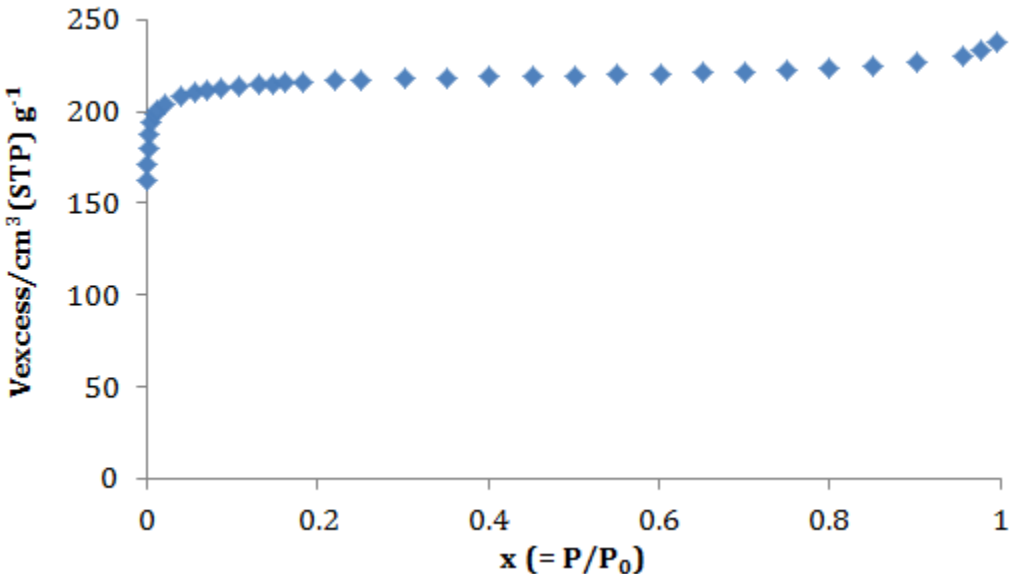


***Figure 41**. Isotherme adsorption de l'azote à 77 K du MIL-103 (Y) activé (l'échantillon a été au préalable chauffé sous vide secondaire à 150 °C durant 15 heures).*

1.7 MIL-140C (Zr)

❖ Description structurale et propriétés

La structure du MIL-140C(Zr),[33] de formule chimique $ZrO[O_2C\text{-}C_{12}H_8\text{-}CO_2]$ consiste en un réseau tridimensionnel formé de chaînes doubles d'oxyde de zirconium, ce dernier étant en coordinance sept (trois groupements μ_3O et quatre atomes d'oxygène provenant des carboxylates des ligands). Chaque chaîne est ainsi reliée à six autres chaînes par les ligands dicarboxylates, ce qui conduit à la formation d'un réseau de pores triangulaires monodimensionnels, d'approximativement 6-8 Å de diamètre libre (**Figure 42**).

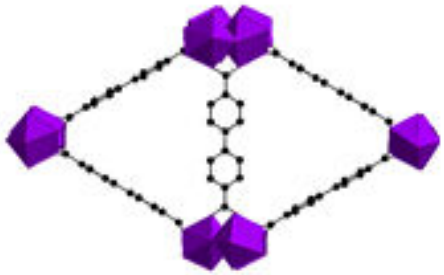


***Figure 42.** Structure du MIL-140C(Zr). Les octaèdres de zirconium, les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sont respectivement représentés en violet, noir et rouge.*

Ce matériau possède un caractère hydrophobe prononcé et présente une stabilité hydrothermale, thermique et mécanique supérieure aux solides polymorphes de type UiO-66. Signalons la présence d'une quantité faible de sites acides de Lewis (150 $\mu mol.g^{-1}$, sans doute dus à des défauts) et l'absence de groupements hydroxyles. Sa surface BET théorique est évaluée à 975 $m^2.g^{-1}$. En pratique il est difficile d'accéder à cette valeur, en raison de la porosité monodimensionnelle de ce MOF dont l'accès peut être partiellement bloqué par des impuretés résiduelles et causer ainsi des problèmes de diffusion à 77 K.

❖ Synthèse et caractérisation

▪ Synthèse

Les réactifs, à savoir 2,33 g (10 mmol) de chlorure de zirconium ($ZrCl_4$), 2,42 g (10 mmol) d'acide 4,4'-biphényldicarboxylique ($HO_2C[C_6H_4]_2CO_2H$), 1,43 mL (25 mmol) d'acide acétique (CH_3COOH) et 25 mL (322 mmol) de N,N- diméthylformamide (DMF) ($HCO\text{-}N(CH_3]_2$) sont introduits dans un corps en Téflon. Ce dernier est placé dans un autoclave de type Parr de 125 mL.[33] La synthèse s'effectue en conditions solvothermales sous pression autogène à 220 °C pendant 12 heures (avec une rampe de montée en température de 3° C/ min). La suspension obtenue est ensuite filtrée sur Büchner. Notons la faisabilité de cette réaction sous reflux mais également *via* la voie microonde.[34]

▪ Activation

La procédure d'activation est la suivante : le *MIL-140C(Zr)as* est traité avec une solution de DMF (à reflux) afin de solubiliser le ligand résiduel, puis de méthanol afin de remplacer le DMF. Le solide obtenu est alors nommé *MIL-140C(Zr)_DMF_méthanol* ou *MIL-140C(Zr) activé.*

▪ Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-140C(Zr) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 43**) et que la cristallinité est bonne. L'étude des spectres IR indique que le ligand est totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au $\nu(C=O)$ de l'acide libre) mais également que le DMF a été retiré lors du lavage avec le méthanol (disparition de la bande à 1250 cm^{-1}) suivi du séchage (**Figure 44**). L'analyse de la courbe ATG du *MIL-140C(Zr) activé* montre la bonne stabilité thermique sous air de ce solide (jusqu'à 400 °C environ). Le taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnée est légèrement supérieur à la valeur calculée (calc = 32 %, exp = 37 %) (**Figure 45**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 730 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 46**), inférieure à la valeur théorique,

comme expliqué ci-dessus. Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations par spectroscopie.

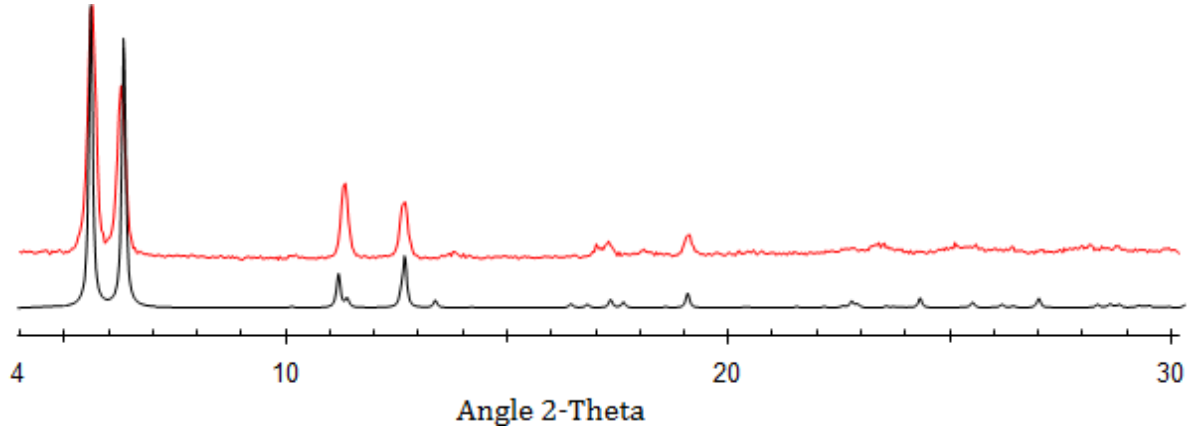


Figure 43. *Comparaison des diffractogrammes des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) du MIL-140C(Zr) activé (en rouge) avec le diffractogramme simulé (en noir).*

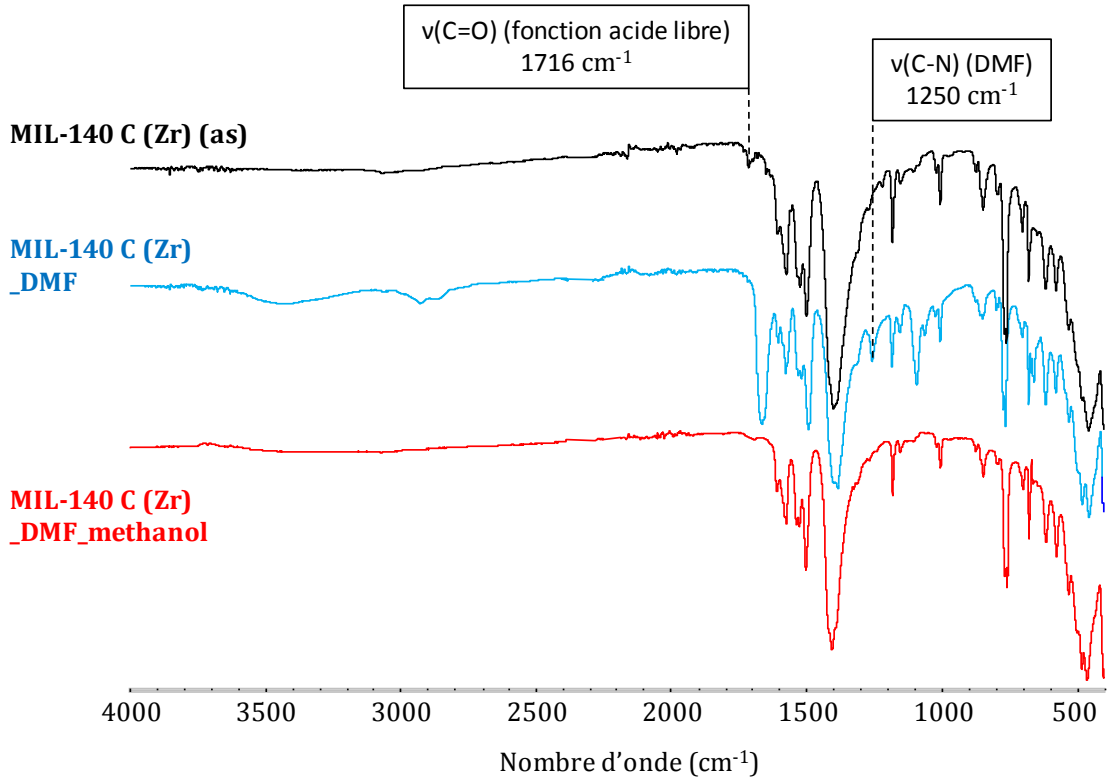


Figure 44. *Spectres IR du MIL-140C(Zr) as (en noir), lavé dans du DMF : MIL-140C(Zr)_DMF (en bleu) et puis dans le méthanol : MIL-140C(Zr)_DMF_methanol ou MIL-140C(Zr) activé (en rouge).*

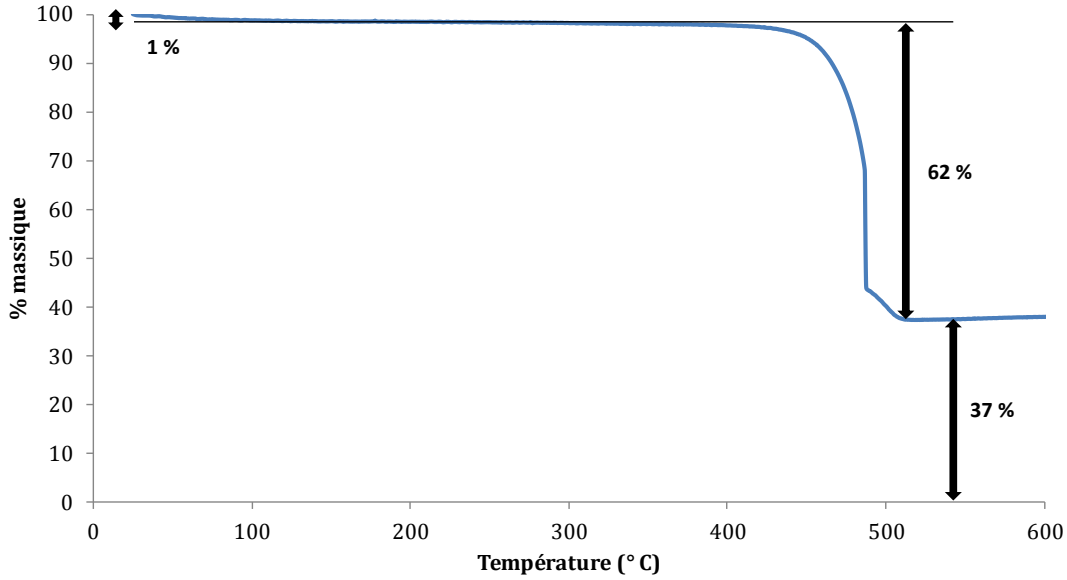


Figure 45. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-140C(Zr) activé.*

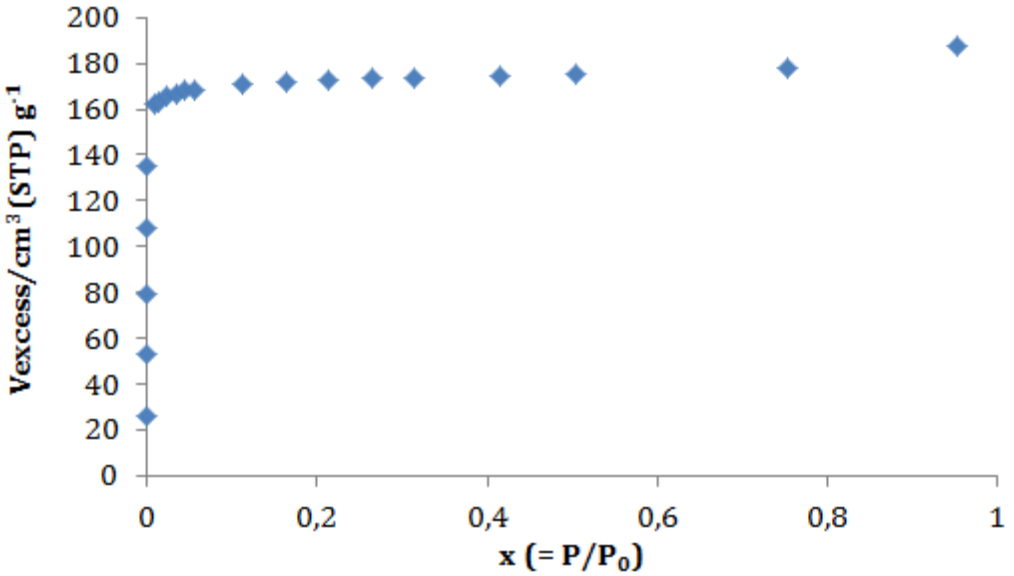


Figure 46. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-140C(Zr) activé (l'échantillon a été au préalable chauffé à 200 °C durant 12 heures).*

1.8 MIL-96(Al

❖ Description structurale et propriétés

La structure du MIL-96,[35] un polymorphe du MIL-100(Al) avec pour formule chimique $Al_{12}O(OH)_{18}(H_2O)_3(Al_2(OH)_4)[BTC]_6,24H_2O$ avec BTC l'acronyme de 1,3,5-benzènetricarboxylate : trimésate) présente un réseau tridimensionnel constitué de deux sous-réseaux inorganiques de dimensionnalités différentes (trimère oxocentré et

chaînes d'octaèdres connectés par les sommets), connectés l'un à l'autre par le ligand trimésate (**Figure 47**). Cela génère trois types de cavités accessibles *via* de très petites fenêtres 1.8 x 2.4 Å et 3.9 x 2.9 Å : une première cavité (notée A) d'un volume de 420 $Å^3$, la seconde cavité (notée B) d'un volume de 630 $Å^3$et une troisième cavité (notée C) non accessible.

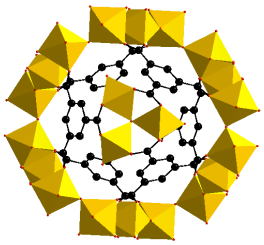


Figure 47. *Structure du MIL-96(Al). Les octaèdres d'aluminium, les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote sont respectivement représentés en jaune, noir et roug et bleu.*

❖ Synthèse et caractérisation

▪ Synthèse

Les réactifs, à savoir 742 mg (3,5 mmol) de nitrate d'aluminium nonahydrate ($Al[NO_3]_3{\cdot}9H_2O$), 127 mg (0,5 mmol) d'acide trimésique ($[CHO_2]_3C_6H_3$) et 5 mL (278 mmol) de H_2O sont introduits dans un corps en Téflon, ce dernier est placé dans un autoclave de type Parr de 23 mL. La synthèse s'effectue en conditions hydrothermales sous pression autogène à 210 °C pendant 24 heures (avec une rampe de montée en température de 3° C/ min). La suspension obtenue est ensuite filtrée sur Büchner.

▪ Activation

La procédure d'activation a été optimisée par M. Benzaqui, étudiant en thèse. Elle est la suivante : le *MIL-96(Al)as* est mis en suspension dans du N,N-diméthylformamide (DMF) ($HCO\text{-}N(CH_3]_2$) à température ambiante afin d'éliminer les traces résiduelles de ligands puis séché à l'air puis une nuit à température ambiante dans de l'eau afin de retirer les nitrates. Le solide obtenu est alors nommé *MIL-96(Al)_DMF_H_2O* ou *MIL-96(Al) activé*.

▪ Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du *MIL-96(Al) activé* obtenu est en accord avec le calculé (**Figure 48**) et que la cristallinité est bonne. L'étude des spectres IR indique que le ligand est déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide libre). Le lavage à l'eau a permis de retirer les nitrates (disparition de la bande à 1070 cm^{-1}) (**Figure 49**). L'analyse de la courbe ATG nous montre que ce solide est

stable jusqu'à environ 300 °C (**Figure 50**). La première perte de poids entre 20 °C et 80 °C correspond au départ de l'eau adsorbée. Le départ du ligand trimésate (et donc la décomposition de la structure) a lieu de 300 °C à 580 °C. L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET (**Figure 51**). Elle est autour de 620 $m^2.g^{-1}$. Cette valeur est proche de celle attendue à savoir 750 $m^2.g^{-1}$. Ce batch a servi pour la totalité des caractérisations par spectroscopie.

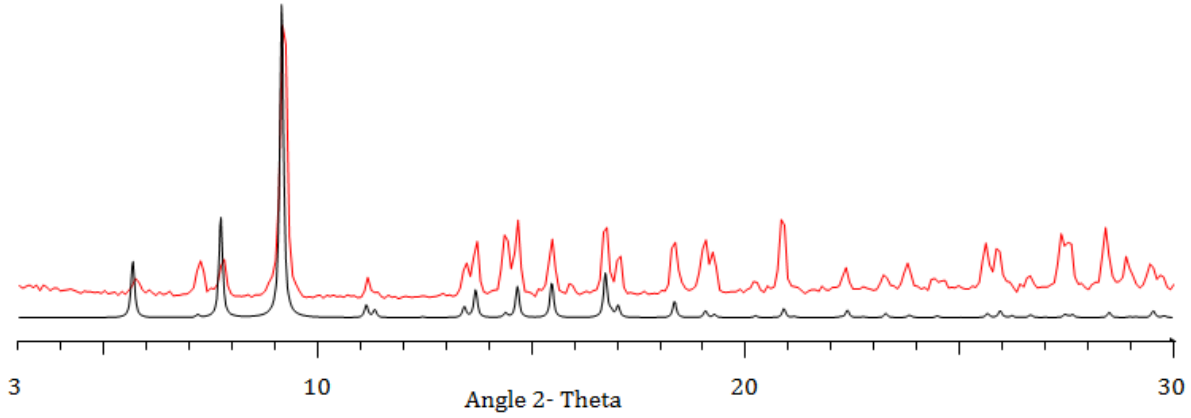
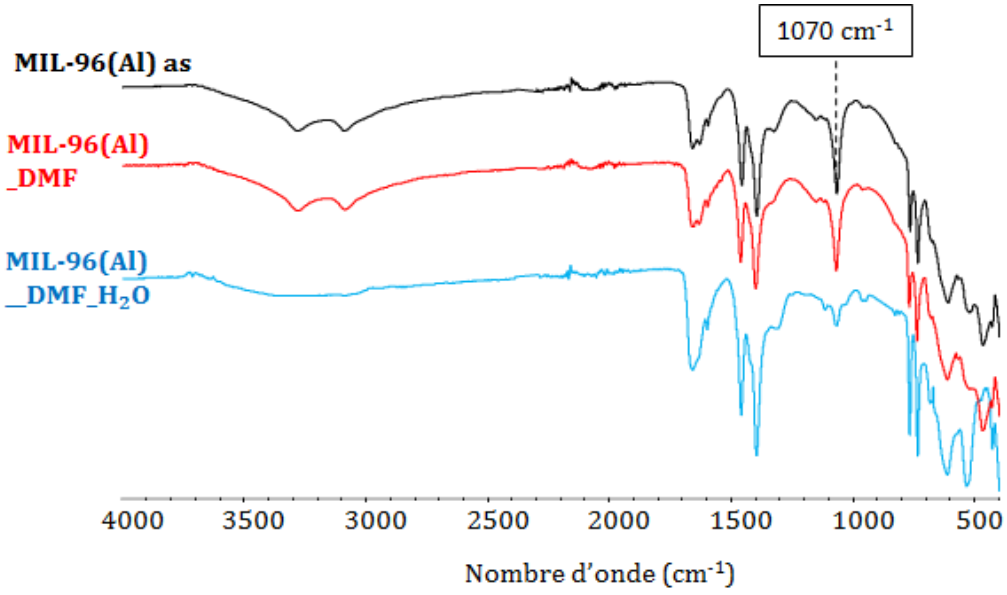


Figure 48. *Comparaison des diffractogrammes des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) du MIL-96(Al) activé (en rouge) avec le diffractogramme calculé (en noir).*



Figures 49. *Spectres IR du MIL-96(Al) as (en noir), lavé dans du DMF : MIL-96(Al)_DMF (en rouge) et puis dans le méthanol : MIL-96(Al)_DMF_H_2O ou MIL-96(Al) activé (bleu).*

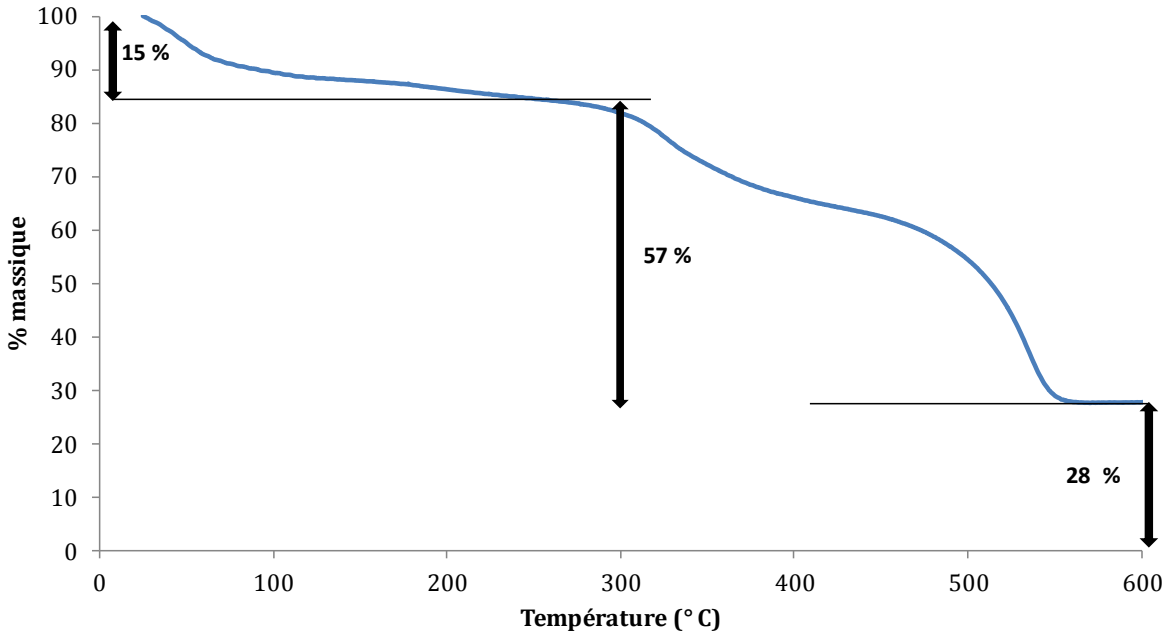


Figure 50. *Courbe ATG (O_2, 3 °C/min) du MIL-96(Al) activé.*

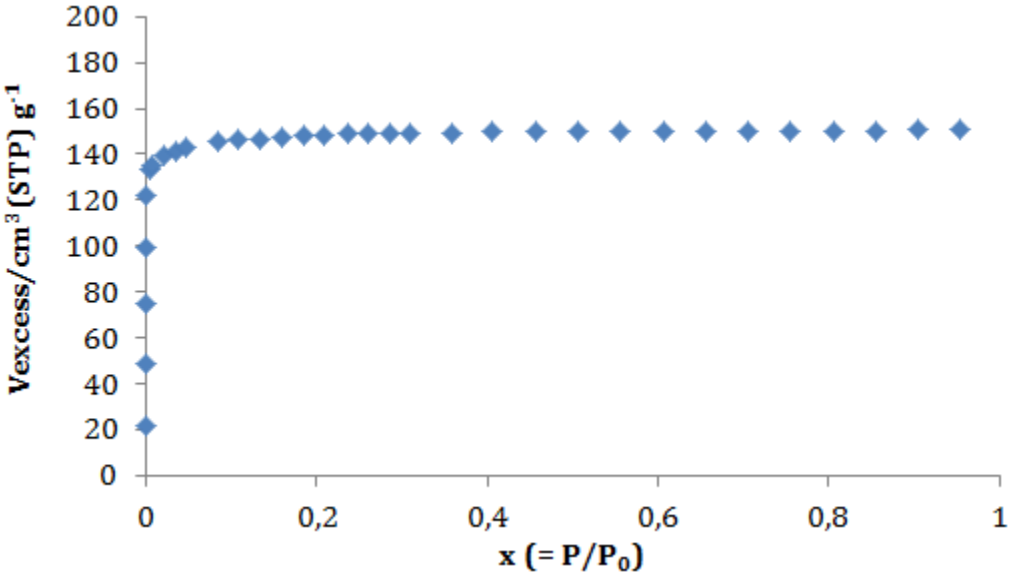


Figure 51. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-96(Al) activé (l'échantillon a été au préalable chauffé à 120 °C durant 16 heures).*

2 Synthèse et caractérisation de nouveaux MOFs

Les synthèses exploratoires présentées dans ce paragraphe ont été réalisées en parallèle du travail principal de la thèse à savoir la synthèse de MOFs pour le traitement de l'air habitacle. Il a été reporté précédemment l'optimisation de la cristallinité du fumarate d'aluminium et le but de cette étude était de voir s'il était possible, comme pour les solides MIL-53, de substituer le cation Al^{3+} par d'autres cations trivalents à coordinance octaédrique, notamment en vue d'étudier l'effet du cation sur les propriétés mécaniques du MOF.

2.1 Série fumarate : Ga, V, In

❖ Introduction

Connaître les propriétés mécaniques d'un MOF est un prérequis nécessaire pour anticiper son comportement pendant la mise en forme. Citons l'exemple de la préparation de MOFs par extrusion, où le matériau soumis à de fortes contraintes en termes de chaleur et de pression, doit conserver sa cristallinité (amorphisation irréversible ou l'obtention d'une nouvelle phase cristalline différente de la phase première peuvent en effet être observées lorsque la pression[36] ou la température[37] augmente).

L'étude présentée dans ce chapitre s'inscrit dans ce contexte, en lien avec un projet ANR Blanc en cours, dans lequel le groupe solides poreux de l'ILV est impliqué (acronyme : MODS, coordinateur : P.L. Llewellyn, Madirel, Marseille), portant sur « des MOFS comme nano-amortisseurs ou nano-ressorts : une exploration des propriétés thermodynamiques et mécaniques des matériaux hybrides poreux de type Metal-Organic Frameworks ». Un des défis de ce projet est ainsi de déterminer un diagramme de stabilité des phases sous pression et température (<3 GPa et jusqu'à 400 °C). Par ailleurs, il a été montré que la pression mécanique externe exercée (transmise par un fluide dont la taille des molécules est typiquement plus grande que celle des pores des solides) sur la charpente du matériau jouait un rôle important dans la réalisation des transitions structurales (forme ouverte à fermée) et que l'énergie mécanique pouvait être stockée. Cette énergie est ainsi liée à la pression à laquelle se déroule la transition structurale et à la variation du volume de maille.

Des travaux précédents ont montré pour les MIL-53-BDC un fort déplacement de la pression de transition structurale, entre forme ouverte et forme fermée, vers les hautes pressions lors du changement de métal (V à la place de Cr ou Al).[38] Il fut alors pressenti, à juste titre, que le MIL-53(Al)-FA, isoréticulaire du MIL-53-BDC et rigide lors de l'adsorption/désorption d'eau, pourrait stocker une énergie supérieure associée à une contraction plus difficile des pores. [39] En effet nous constatons (**Tableau 6**) que l'énergie stockée par le MIL-53(Al)-FA est supérieure à celles stockées par les MIL-53

(ainsi que d'autres solides poreux la ZIF-8, la silicalite, et la SBA-15 une silice mésoporeuse qui affichent respectivement 13,3, 11 et 6,1 $J.g^{-1}$).

Tableau 6. *Comparaison des performances en termes de stockage d'énergie du MIL-53 (Al)-FA avec des MIL-53-BDC.* [28]

	Travail ($J.g^{-1}$)	**$P_{transition}$ (MPa)**
MIL-53(Al)-FA	60	110
MIL-53(Al)-BDC	7	18
MIL-53(Cr)-BDC	16	55
MIL-47(V)-BDC	33	125

❖ Synthèse et caractérisation

▪ Synthèse

Au vu de ces résultats très encourageants, nous avons décidé de synthétiser les analogues de type fumarates de vanadium, d'indium et de gallium afin d'étudier l'impact sur les propriétés mécaniques de ce type de solide. Ainsi, les synthèses décrites dans ce paragraphe ont été effectuées en conditions hydrothermales sous pression autogène. Le choix du sel métallique s'est porté arbitrairement sur la forme nitrate pour l'indium et le gallium : $(In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ / $Ga(NO3)_3 \cdot xH_2O$ et chlorure pour le vanadium : VCl_3.

Les réactifs de départ sont placés dans un corps en Téflon, ce dernier est introduit dans un autoclave de type Parr de 23 mL. Le taux de remplissage des corps hydrothermaux est de 22 % (5 mL). L'ordre d'ajout des réactifs est identique pour toutes les préparations : on introduit d'abord le sel métallique, puis le ligand, l'eau déminéralisée et enfin la base (urée en granulés ou une solution basique de NaOH). La concentration en sel métallique, les ratios métal/ligand et métal/base ainsi que le temps et la température de chauffe ont été optimisés pour chaque système. Le **Tableau 7** résume les conditions optimales de synthèse des différentes phases cristallines qui ont été isolées.

Tableau 7. *Conditions de synthèse optimales pour les fumarates d'Al, V ou In.*

Précurseurs	**[M]ᵃ (mol/L)**	**M : Lᵇ**	**Base**	**M : Bᶜ**	**Température et temps de chauffe**
VCl_3	0,308	1 : 1	Urée	1 : 1	110 °C / 32h
$In(NO_3)_3$	0,2	1 : 1	NaOH	1 : 1	110 °C / 20h **(Phase 1)** 150 °C / 20h **(Phase 2)**
$Ga(NO_3)_3$	0,308	1 : 0,5	NaOH	1 : 1	130 °C / 10h

[a]Concentration du précurseur métallique. [b]Ratio métal / ligand. [c] Ratio métal / base

- Activation

Ces phases ont été lavées sur fritté avec de l'eau déminéralisée et l'éthanol.

- Caractérisation

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que les phases au gallium et au vanadium sont isostructurales à celle du MIL-53(Al)-FA, nous les nommerons donc MIL-53(V)-FA et MIL-53(Ga)-FA (**Figure 52**). Deux phases cristallines ont été obtenues avec l'indium, à 110 °C et 150 °C (**Figure 52**). Il a été constaté qu'en chauffant à 100 °C la phase 1 (synthétisée à 110 °C), celle-ci manifestait un caractère flexible.

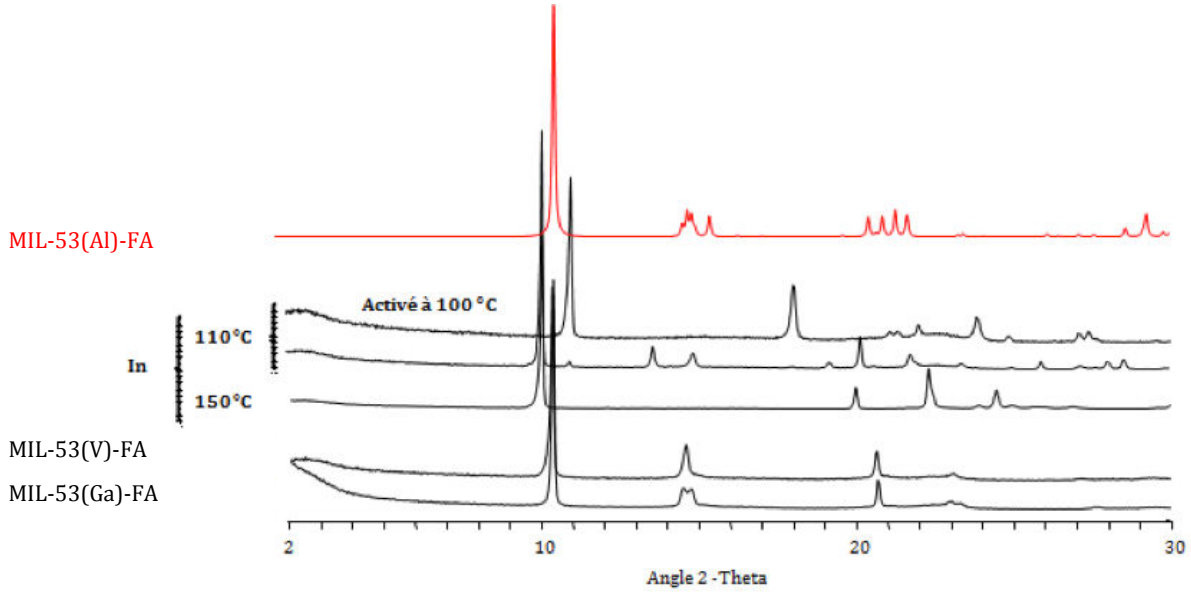


Figure 52. *Comparaisons des diffractogrammes RX ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) des phases à base de fumarate, de bas en haut avec le gallium, vanadium et indium (synthèse 150 °C et 110 °C, puis activation à 100 °C) avec le diffractogramme simulé du MIL-53(Al)-FA.*

MIL-53(V)-FA

L'étude des spectres IR indique que le ligand a été totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide fumarique) (**Figure 53)**. En nous basant sur la formule chimique obtenue pour le MIL-53(Al)-FA à savoir Al(OH)FA·xH_2O et en analysant la courbe ATG (**Figure 54**) nous avons trouvé que le taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnée (50 %) était en parfaite adéquation avec la valeur théorique. Des clichés MEB ont été pris et ont révélé que les cristaux de cette phase se présentaient sous la forme de bâtonnets réguliers d'environ 3-4 µm de longueur et 0,6 µm de largeur (**Figure 55**).

Une étude Raman effectuée au laboratoire LCS à Caen par G. Clet (**en Annexe 4 page 17**) nous a montré que pour obtenir la forme V(IV) il était nécessaire de chauffer

l'échantillon sous air à 170 °C pendant une nuit. En collaboration avec Nathalie Guillou, chargée de recherche à l'ILV, nous avons déterminé les paramètres de maille de cette phase sous la forme V(IV) et sèche (le solide n'a pas été remis au contact de l'air) en supposant qu'elle cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (celui du MIL-53(Al)-FA), **Figure 56**. Cependant en raison de pics non indexés aux alentours de 11° (représentés par des flèches bleues) la maille proposée n'est qu'hypothétique à ce stade n'étant pas possible de savoir s'il y a un mélange de formes ou si la maille est erronée.

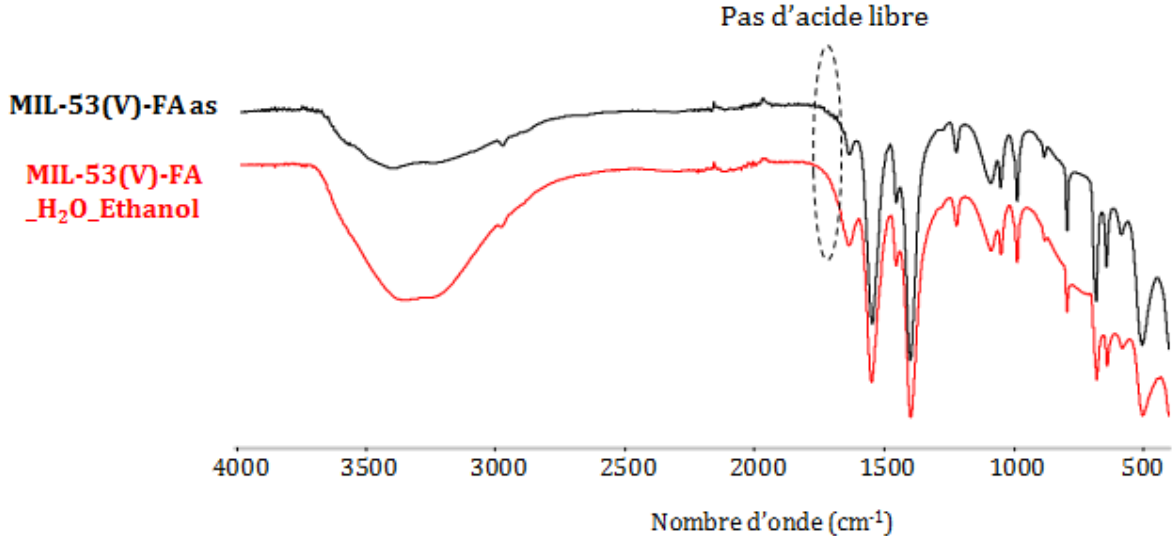


Figure 53. *Spectres IR du MIL-53(V)-FA as (en noir), lavé dans de l'eau puis dans de l'éthanol MIL-53(V)-FA_H_2O_ethanol ou MIL-53(V)-FA activé (en rouge).*

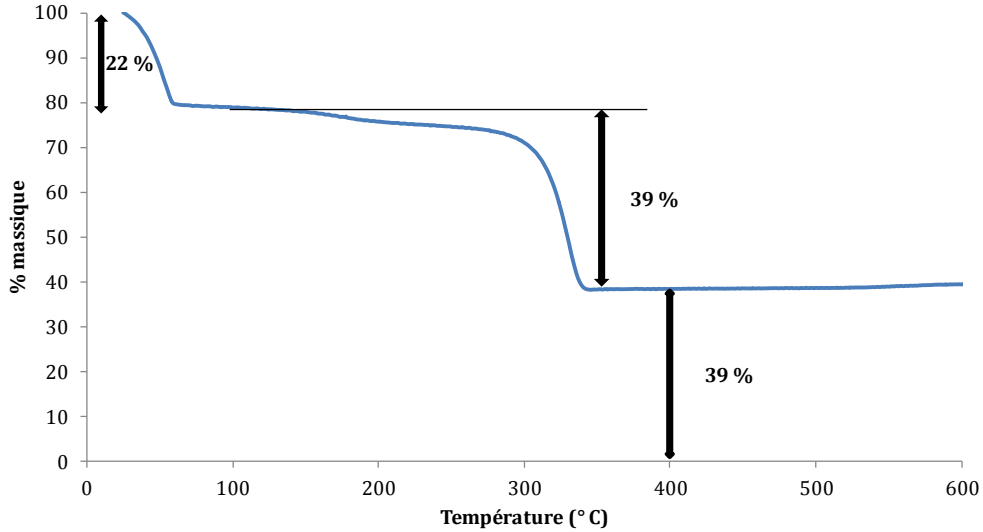


***Figure* 54.** *Courbe ATG (O_2, 3 °C / min) du MIL-53(V)-FA activé.*

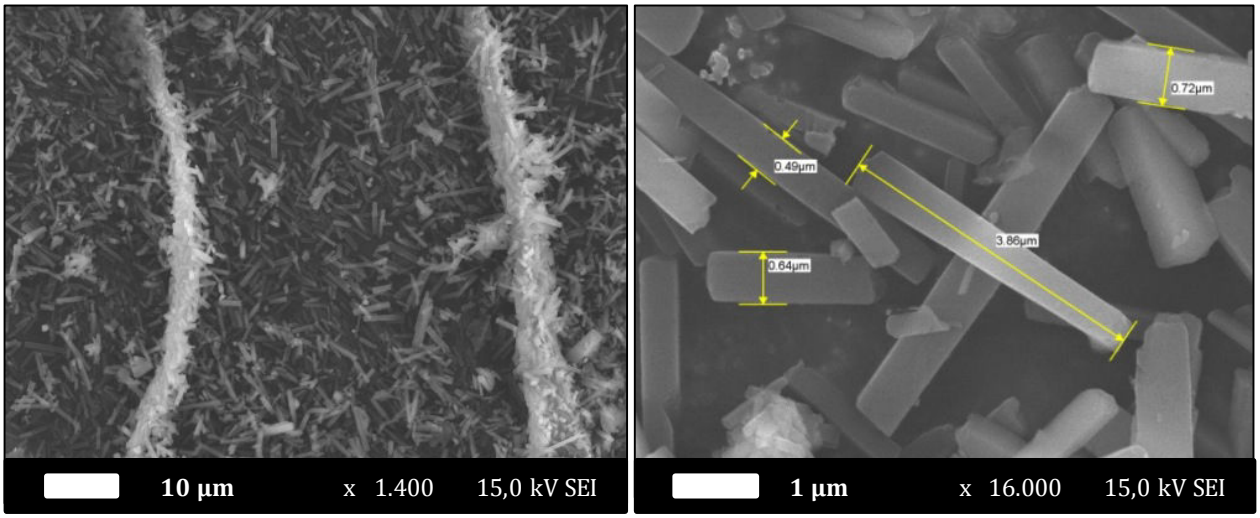


Figure 55. *Clichés MEB MIL-53(V)-FA.*

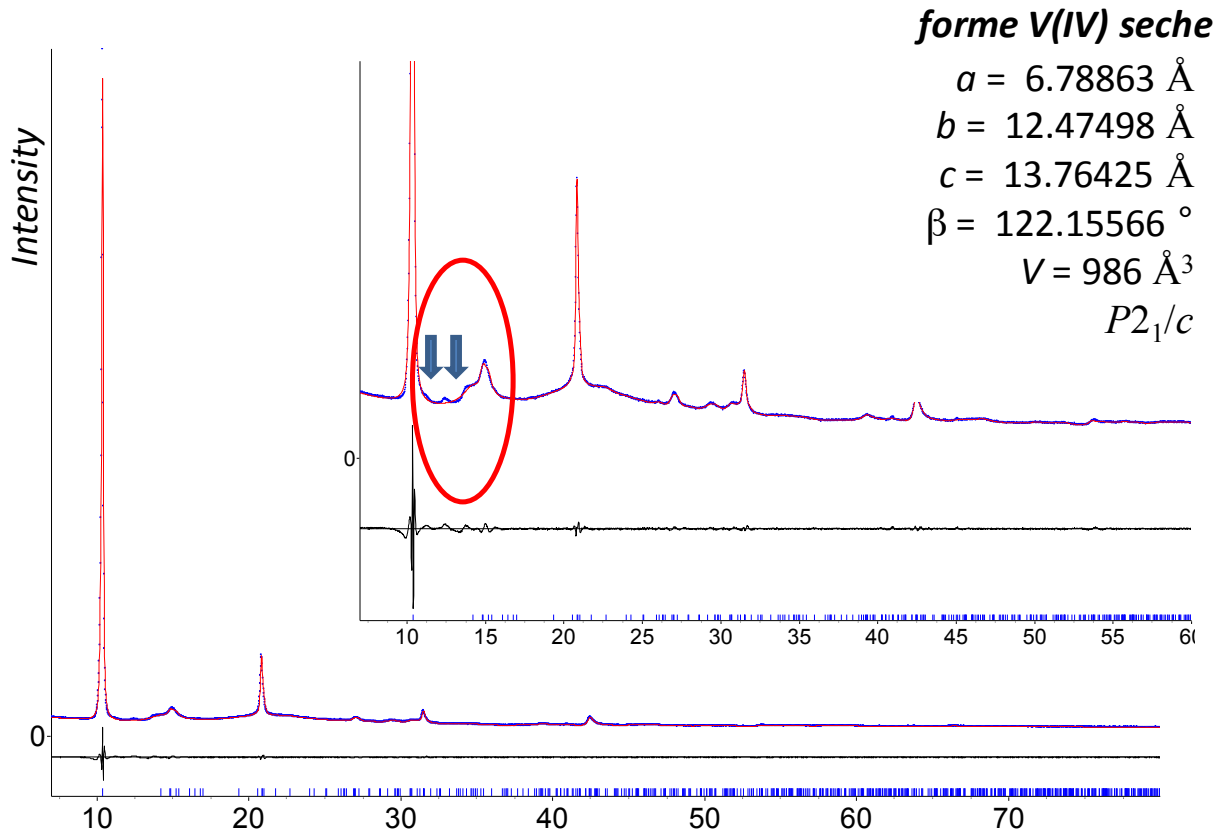


Figure 56. *Diagramme de Rietveld (λ=1,5406 Å) du MIL-53(V)-FA en forme V(IV) sèche. Bleu : points expérimentaux ; rouge : points calculés ; en bleu : pics de Bragg ; noir : diagramme différence (exp.-calc.).*

MIL-53(Ga)-FA

L'étude des spectres IR (**Figure 57**) indique que le ligand a été totalement déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide fumarique). En nous basant sur la formule chimique obtenue avec le MIL-53(Al)-FA à savoir Al(OH)FA·xH_2O et en analysant la courbe ATG nous avons trouvé que le taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnée (54 %) supérieur à la valeur calculée (47 %) à partir de à partir de la formule chimique Ga(OH)FA (**Figure 58**). L'aire spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77 K en suivant le modèle BET. Elle est autour de 750 $m^2.g^{-1}$ (**Figure 59**). La résolution du spectre RMN ^{13}C de la phase Ga /Fumarate est meilleure que celle du spectre de la phase MIL-53(Al)-FA ce qui confirme que la phase à base de gallium est mieux cristallisée (**Figure 60**). De plus, on retrouve dans ces deux spectres des signaux (composantes isotropes à 172 et 138 ppm) très proches. Les spectres RMN ^1H nous indiquent que l'état d'hydratation n'est pas le même dans ces deux systèmes (la composante à 3 ppm ne présente pas la même intensité, elle est plus importante dans le cas de la phase à l'aluminium).

En collaboration avec N. Guillou, nous avons déterminé les paramètres de maille de cette phase en supposant qu'elle cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ (celui du MIL-53 (Al)-FA) (**Figure 61**). Cependant en raison de pics non expliqués aux alentours de 16, 21 et 41 ° (représentés par des flèches bleues) la maille proposée reste également hypothétique.

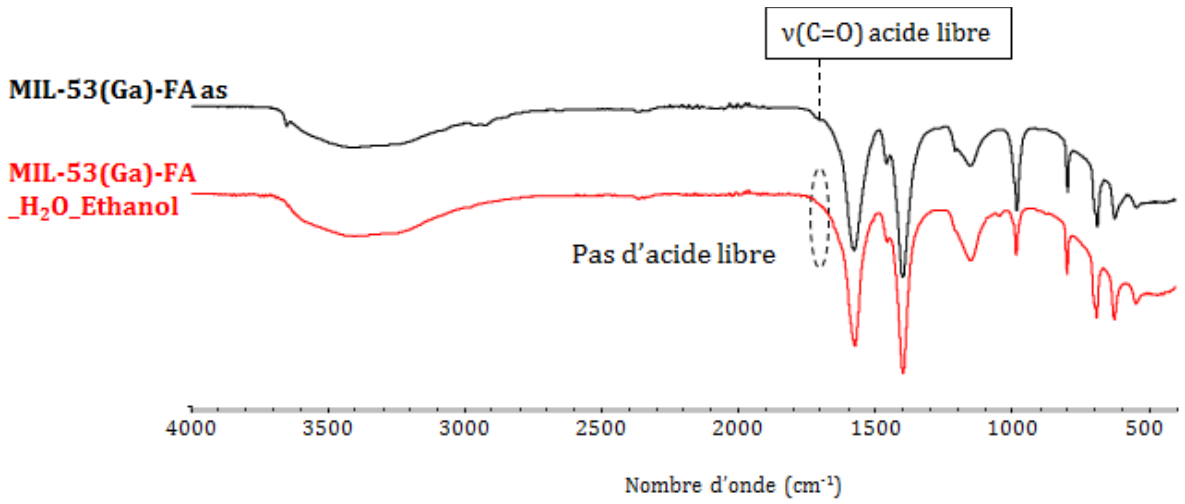


***Figure 57**. Spectres IR du MIL-53(Ga)-FA as (en noir), lavé dans de l'eau puis dans de l'éthanol MIL-53(Ga)_H_2O_ethanol ou MIL-53(Ga)-activé (en rouge).*

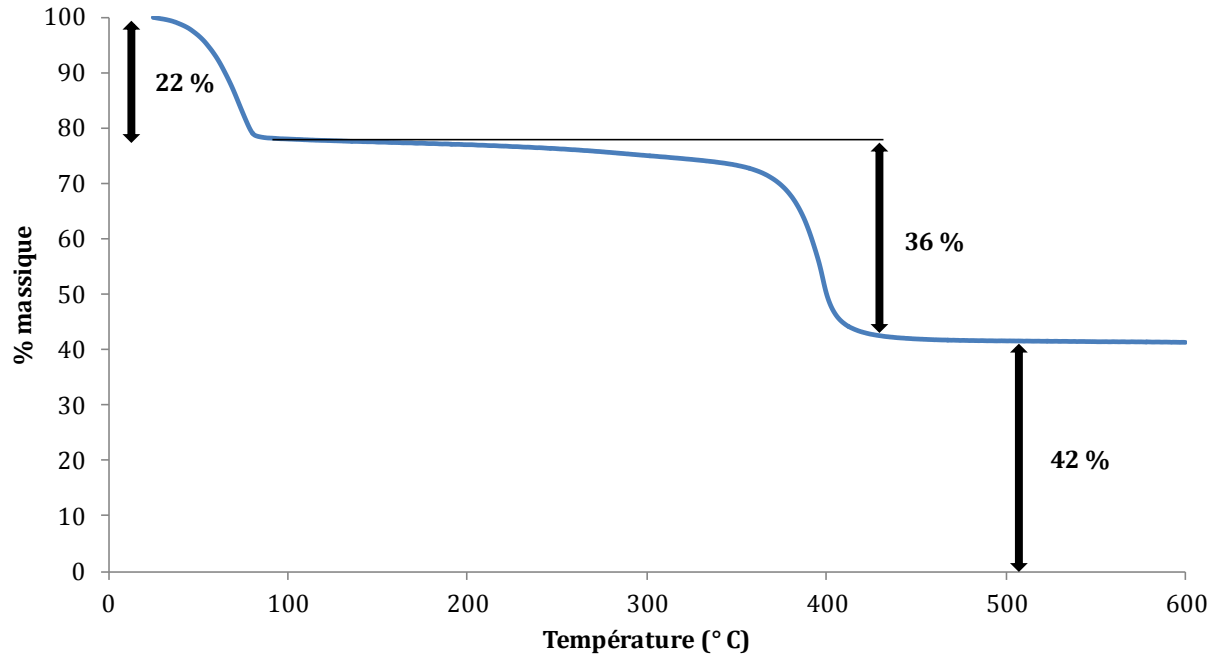


Figure 58. *Courbe ATG (O_2, 3 °C / min) du MIL-53(Ga)-FA activé.*

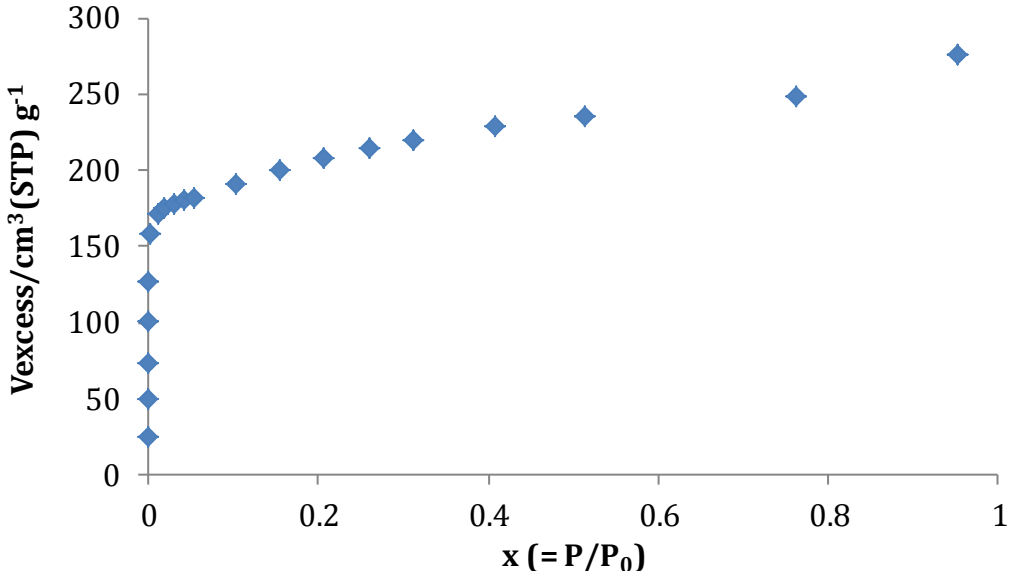


Figure 59. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-53(Ga)-Fa activé (l'échantillon a été au préalable chauffé sous vide secondaire à 150 °C durant 12 heures).*

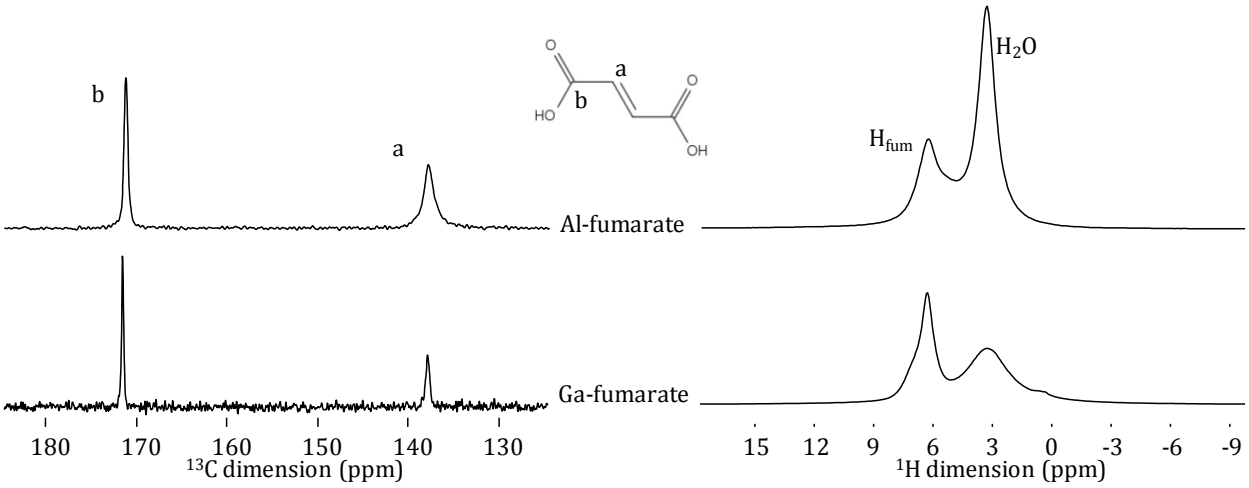


Figure 60. *A gauche : spectres RMN du ^{13}C des phases Al et Ga fumarate. A droite : les spectres RMN du ^{1}H.*

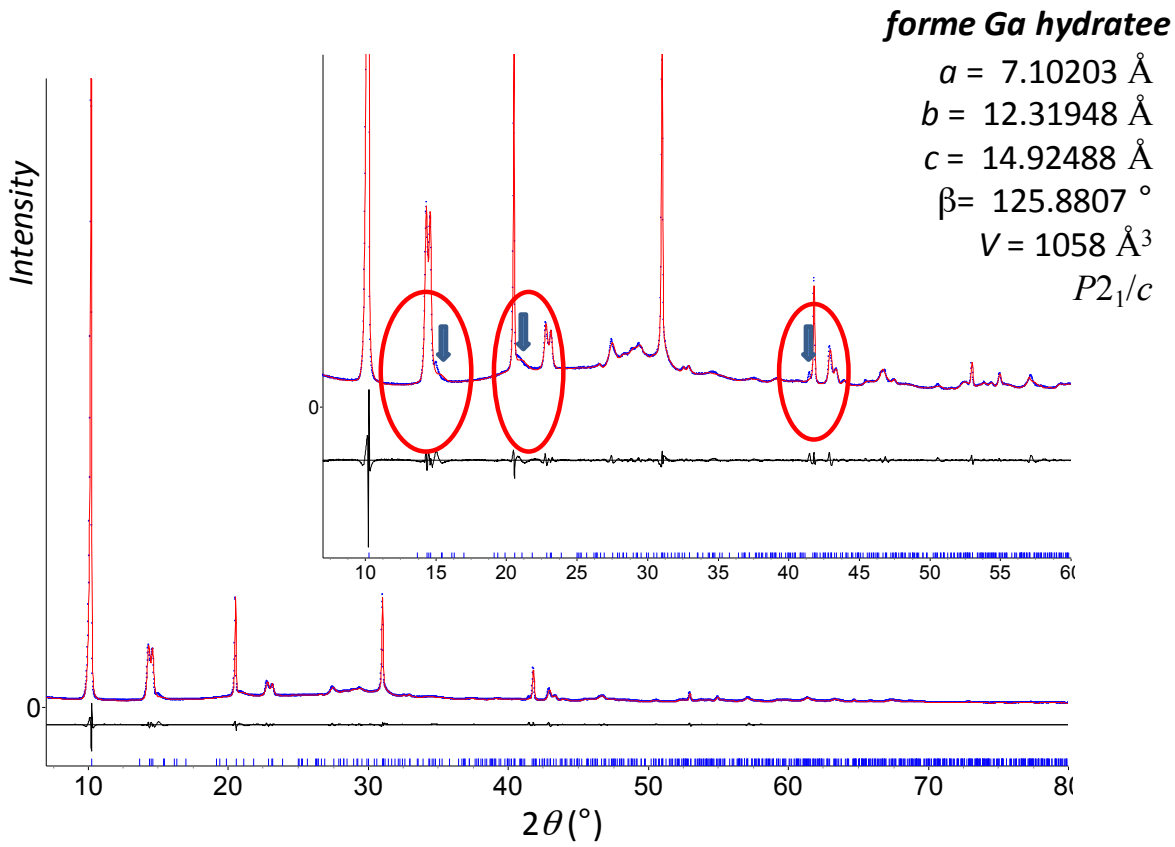


Figure 61. *Diagramme de Rietveld (λ=1,5406 Å) du MIL-53(Ga)-FA hydraté. Bleu : points expérimentaux ; rouge: points calculés ; en bleu : pics de Bragg ; noir : diagramme différence (exp.-calc.).*

Indium / Fumarate

L'étude des spectres IR nous indique que dans les deux phases le ligand est déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide libre) (**Figure 62**).

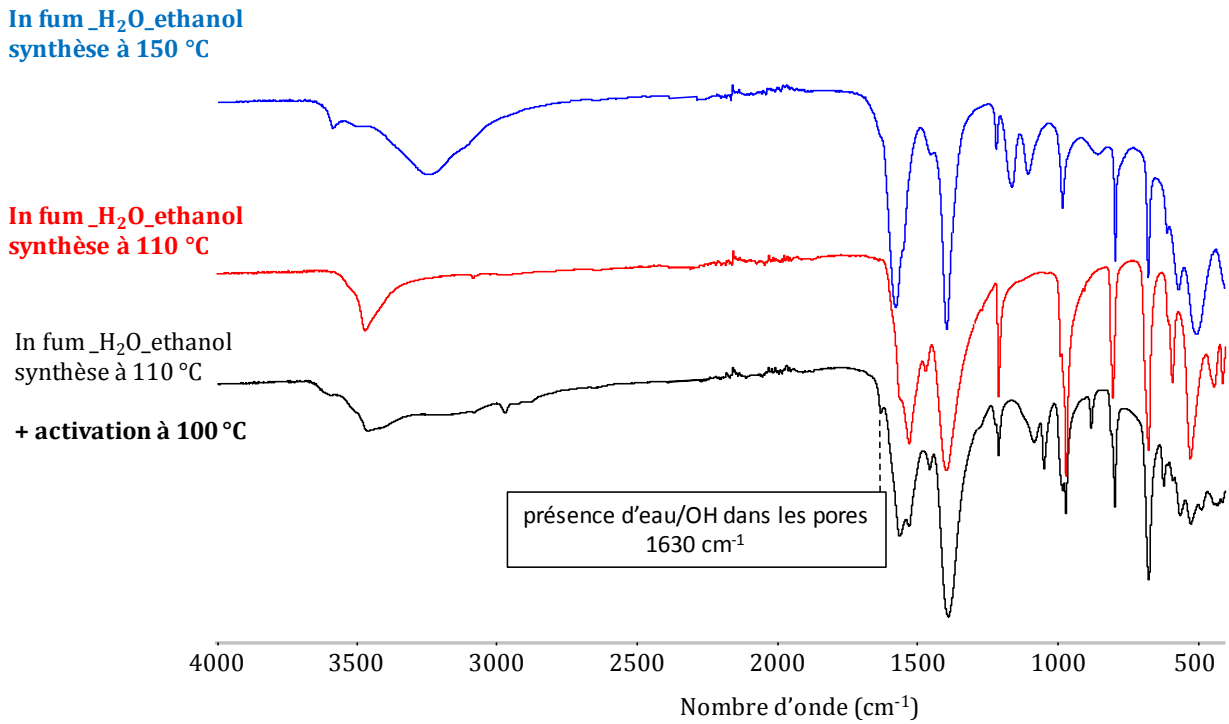


Figure 62. *Spectres IR des phases Indium/Fumarate activé, synthétisé à 150 °C (en bleu), synthétisé à 110 °C (en rouge) puis chauffé à 100 °C (en noir).*

Les paramètres de maille ont pu être trouvés pour la phase 1 synthétisé à 110 °C (**Figure 63**).

Concernant la phase 2, l'analyse de la courbe ATG ne nous a pas permis de trouver une formule chimique (**Figure 64**). De plus nous n'avons pas réussi à indexer cette phase. Cette phase contient sans doute trop d'oxydes ou bien il s'agit d'un mélange de formes.

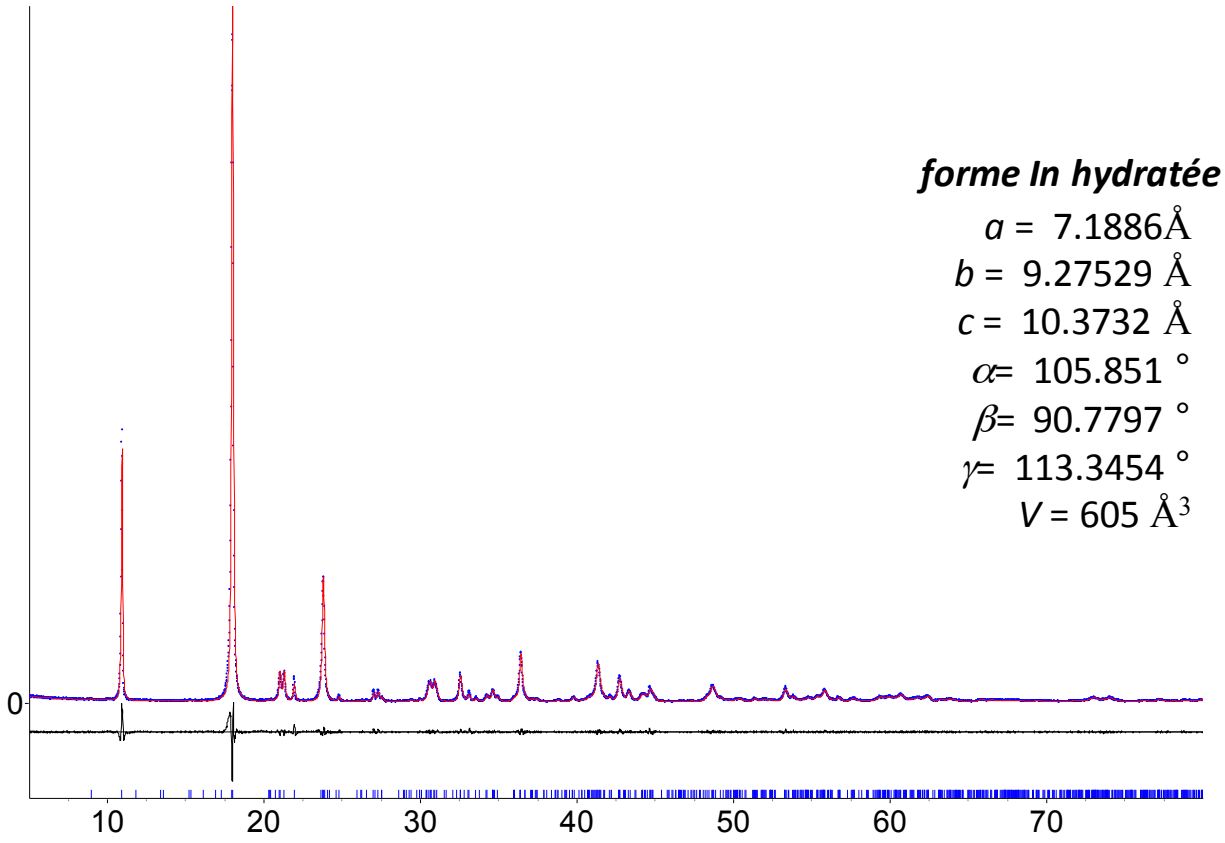


Figure 63. *Diagramme de Rietveld (λ=1,5406 Å) de la phase Indium/Fumarate synthétisée à 110 °C (phase 1). Bleu : points expérimentaux ; rouge: points calculés ; en bleu : pics de Bragg ; noir : diagramme différence (exp.-calc.).*

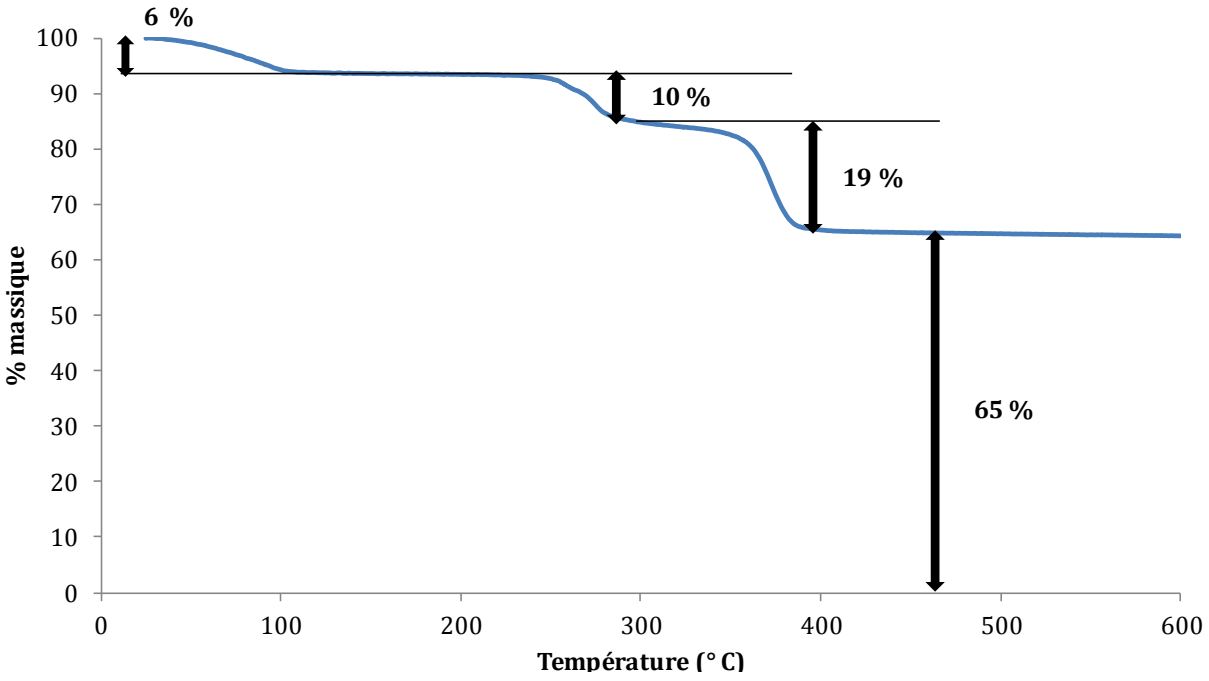


Figure 64. *Courbe ATG (O_2, 3 °C / min) de la phase In/FA synthétisée à 150 °C (phase 2) activée.*

2.2 Zr / TAzBz

Ce travail d'optimisation de la cristallinité de cette phase à base de zirconium et d'acide azobenzènetétracarboxylique (dont l'acronyme est TazBz) a débuté lors de mon stage de Master 2 que j'ai effectué à l'Institut Lavoisier sous la direction de Christian Serre et Patricia Horcajada. Il fait suite à celui de Gisela Orcajo, ancienne postdoctorante au laboratoire (référence échantillon mai 2012).

L'intérêt de la synthèse de ce nouveau MOF est double :

1) d'une part le ligand TazBz possède plusieurs avantages[40] : *(i)* il n'est pas toxique, *(ii)* la liaison azo peut s'isomériser entre les états cis et trans sous irradiation ou autres conditions, (*iii)* ce ligand rigide avec un squelette organique possède 4 groupements carboxyliques, qui peuvent être partiellement ou totalement déprotonnés et ce afin d'adopter différents modes de coordinations et de configurations acido-dépendants mais également afin d'augmenter la stabilité thermique et la rigidité des produits et *(iv)* en combinant ce cycle aromatique avec des ions métalliques de configuration électronique d10, les propriétés luminescentes pourraient être exploitées.

2) d'autre part l'utilisation d'un métal à haut degrés d'oxydation et à coordinence élevée tel que le zirconium permet de : *(i)* d'augmenter l'interaction entre la partie organique et inorganique et de conduire ainsi à la forme de solides plus stables [41] et *(ii)* obtenir des propriétés spécifiques provenant des propriétés intrinsèques du métal. Récemment, la possibilité d'utiliser des MOFs, notamment à base de zirconium,[42] en tant que photocatalyseurs a été envisagée. L'absorption d'un photon produit la séparation de charges avec un trou positif migrant dans la bande de valence et un électron dans la bande de conduction. Le comportement de semi-conducteur des MOFs est unique parmi les solides microporeux (qui sont photo-chimiquement inertes et se comportent comme des isolants). Les semi-conducteurs trouvent des applications dans des domaines tels que la catalyse où l'énergie lumineuse est convertie en énergie chimique. Les MOFs à base de métaux à haut degré d'oxydation (typiquement supérieur à 3) sont toutefois moins fréquents que ceux à faible nombre. Cette tendance peut s'expliquer par la différence de réactivité. [43] En effet, la forte densité de charge électrique conduit le plus souvent à un contrôle moins rigoureux du processus de cristallisation ou bien à la formation d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques, ce qui rend plus difficile la détermination structurale de nouvelles topologies basées sur ces cations de par la difficulté à obtenir des monocristaux de taille suffisante. En conséquence la plupart des synthèses utilisant des métaux tri ou tétravalents sont réalisées sous des conditions acides et/ou parfois requièrent l'utilisation de hautes températures ou d'additifs tel que l'acide fluorhydrique, chlorhydrique ou d'inhibiteurs (acides monocarboxyliques). Ceci dans le but de maintenir une concentration suffisante de complexes métalliques nécessaires à la formation de réseaux hybrides en solution.

Plus spécifiquement, la compétition entre la coordination des espèces mono et poly carboxylates permet de ralentir la nucléation et d'obtenir de plus grandes cristallites.

Prenant compte toutes ces considérations, le tableau suivant résume les conditions expérimentales testées (nature et concentration du précurseur métallique, du solvant, présence de co-solvant, nature de l'acide, inhibiteur, ph, température et temps de chauffe) ainsi que les paramètres optimaux.

Tableau 8. *Conditions expérimentales testées et optimales.*

Paramètres étudiés	**Conditions**	**Conditions optimales**
Précurseurs de Zr	$ZrCl_4$, ZrO_2, $Zr(C_5H_7O_2)_4$, $ZrOCl_2.8H_2O$ $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, Zr	**$ZrCl_4$**
Solvants	DMF, H_2O, MeOH, AcCN	**H_2O**
Co-solvants	H_2O/DMF, H_2O/isopropanol, EtOH/DMF, H_2O/cylohexanol H_2O/DMSO	
Acides	HCl, H_2SO_4, HF	**HCl**
Concentration de Zr	0,02 - 0,2	**0,02**
Ratio Ligand / Zr	0,04 - 2,00	**0,2**
Ratio Zr/HCl	0,005 - 0,7	**0,017< pH < 1**
Température (°C)	70-100 – 150-200	**Reflux**
Temps	24h – 9 jours	**72 heures**
Surfactants	Neutral (Pluronic F 127) cationic (bromure de décyltriméhylammonium)	**Effet sur l'anisotropie des cristallites avec des surfactants cationiques**

- Synthèse

En raison de la faible concentration propice à la meilleure cristallisation de ce système, il est préférable d'opérer en condition de reflux en ballon (en suivant les conditions de synthèses optimales décrites dans le **Tableau 8**) et ce afin d'avoir une quantité plus importante de produits et d'effectuer les caractérisations. La suspension obtenue est ensuite filtrée sur Büchner. Le Zr/TAzBz as se présente sous la forme d'une poudre de couleur orangée. Le *solide as* est dans un premier temps lavé dans de l'eau déminéralisée sous agitation à température ambiante.

- Caractérisation

L'étude des spectres IR indique que le ligand est déprotonné (absence de bande aux alentours de 1710-1740 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) de l'acide libre) **(Figure 65**) Ceci est confirmé par l'absence de signaux de protons acides (> 10 ppm) sur spectre RMN MAS ^{1}H solide (**Figure 66**). L'analyse de la courbe ATG ne nous a pas permis de trouver une formule chimique bien définie (**Figure 67**). Toutefois, une analyse EDX a été menée et a permis de constater qu'il y avait en terme de pourcentage atomique en moyenne : 37 % pour le chlore et 63% pour le zirconium. Des clichés MEB ont pu être pris et ont révélé que les cristaux de cette phase se présentaient sous la forme de losanges de l'ordre du micromètre **(Figure 68**). L'adsorption d'azote à 77 K a ensuite été réalisée en chauffant sous vide secondaire le solide à 70 °C et 200 °C. Dans les deux cas, il s'agit d'une isotherme de type 1, caractéristique de solides microporeux. Nous avons obtenu des surfaces spécifiques de 340 $m^2.g^{-1}$ +/- 10 $m^2.g^{-1}$ et 300 $m^2.g^{-1}$ + /- 10 $m^2.g^{-1}$ **(Figure 69).** Les deux poudres ont ensuite été analysées par diffraction des rayons X et l'on a remarqué l'apparition de deux pics à 9 ° qui n'étaient pas présents dans la phase avant chauffage et mise sous vide (**Figure 70**).

En collaboration avec C. Martineau, des spectres RMN solide du ^{13}C ont été enregistrés **(Figure 71**) pour les deux composés et pour le ligand seul. Les positions des raies sont différentes, confirmant la connexion métal-ligand. Le nombre de raies pour la fonction carbonyle (~ 170 ppm) indique la présence d'au moins trois de carbonyles indépendants, confirmant que cette phase n'est sans doute pas très symétrique et confortant l'hypothèse d'une symétrie de type triclinique ou monoclinique (voire orthorhombique avec doublement de paramètres). La comparaison entre les spectres RMN ^{13}C de *l'échantillon as* et de l'échantillon optimisé montre que les raies RMN sont plus fines dans le dernier, traduisant une amélioration de la cristallinité du matériau. Néanmoins, celle-ci reste insuffisante et, à ce jour, les tentatives d'indexation (réalisées en collaboration avec D. Foucher) sont restées infructueuses.

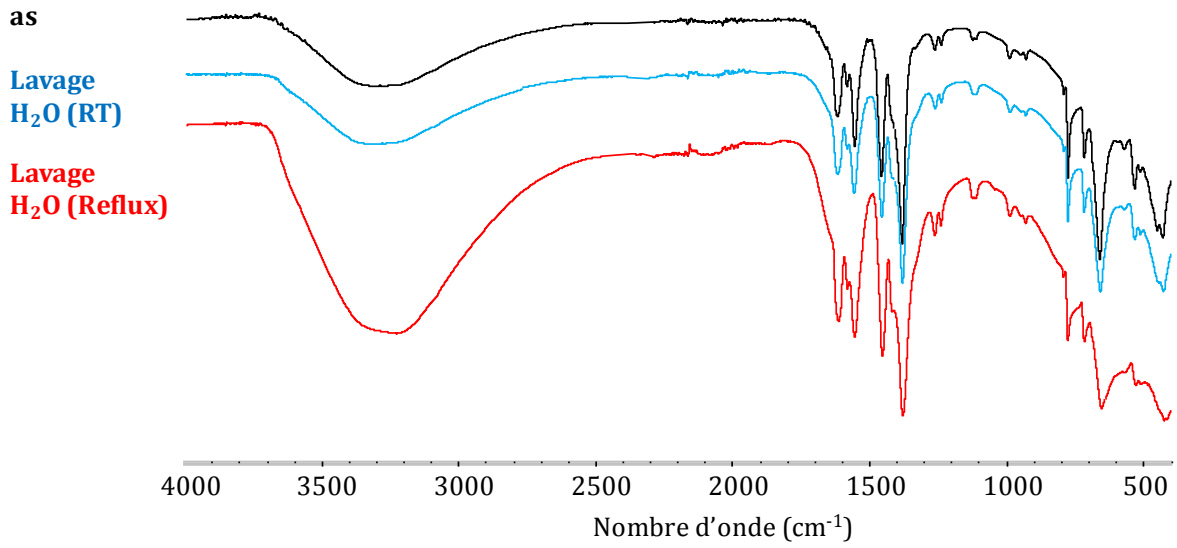


Figure 65. *Spectres IR de la phase Zr/TAzBz avec de haut en bas : as (en noir), lavée à température ambiante dans de l'eau (en bleu) et lavée à reflux dans de l'eau (en rouge).*

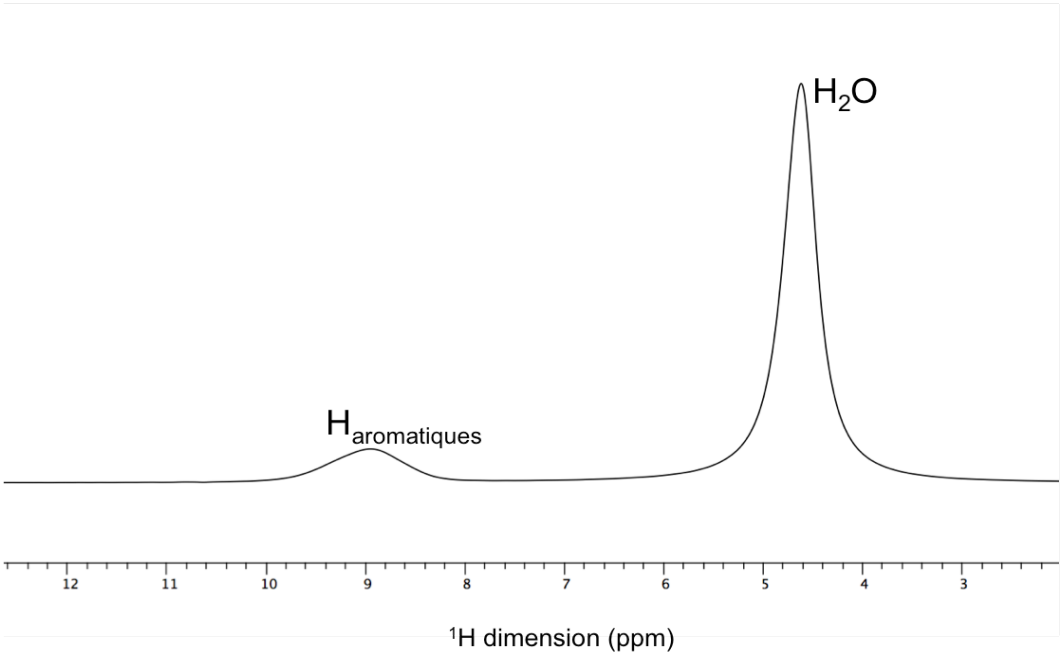


Figure 66. *Spectre RMN MAS 1H de la phase Zr/TazBz optimisé, montrant l'absence de protons acide.*

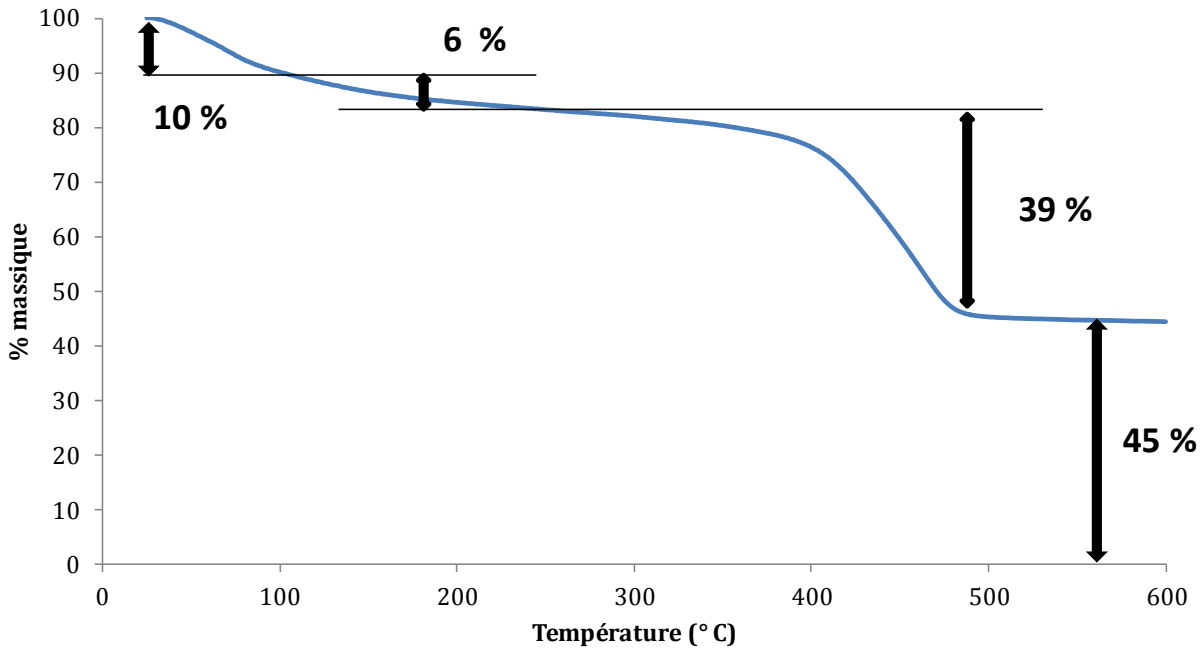


Figure 67. *Courbe ATG (02, 3° C / min) de la phase Zr / TAzBz lavé une heure à température ambiante.*

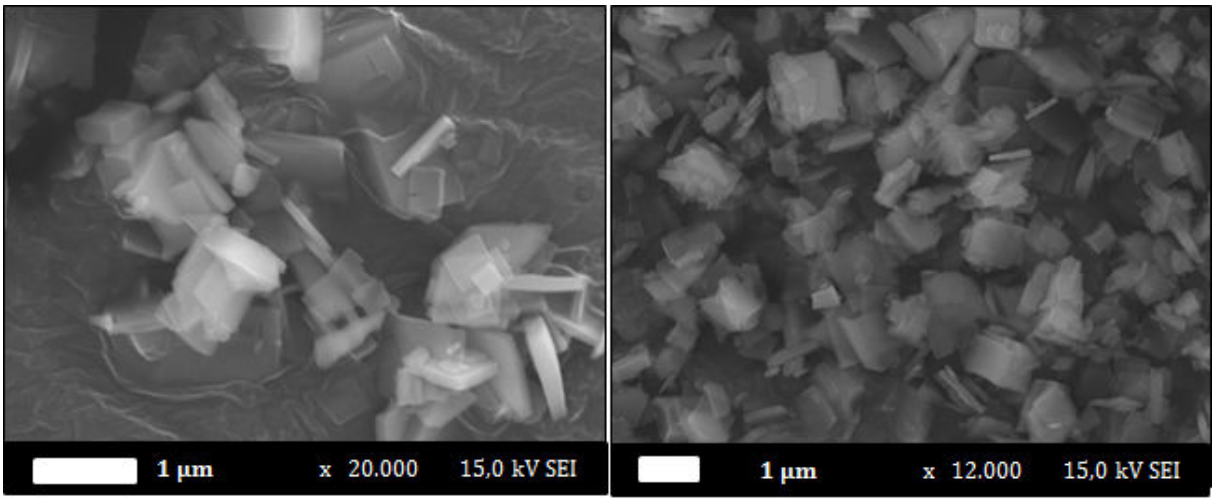


Figure 68. *Clichés MEB de la phase Zr/TAzBz lavé dans l'eau à température ambiante (à gauche avec un grossissement de 20.000 et à droite de 12.000).*

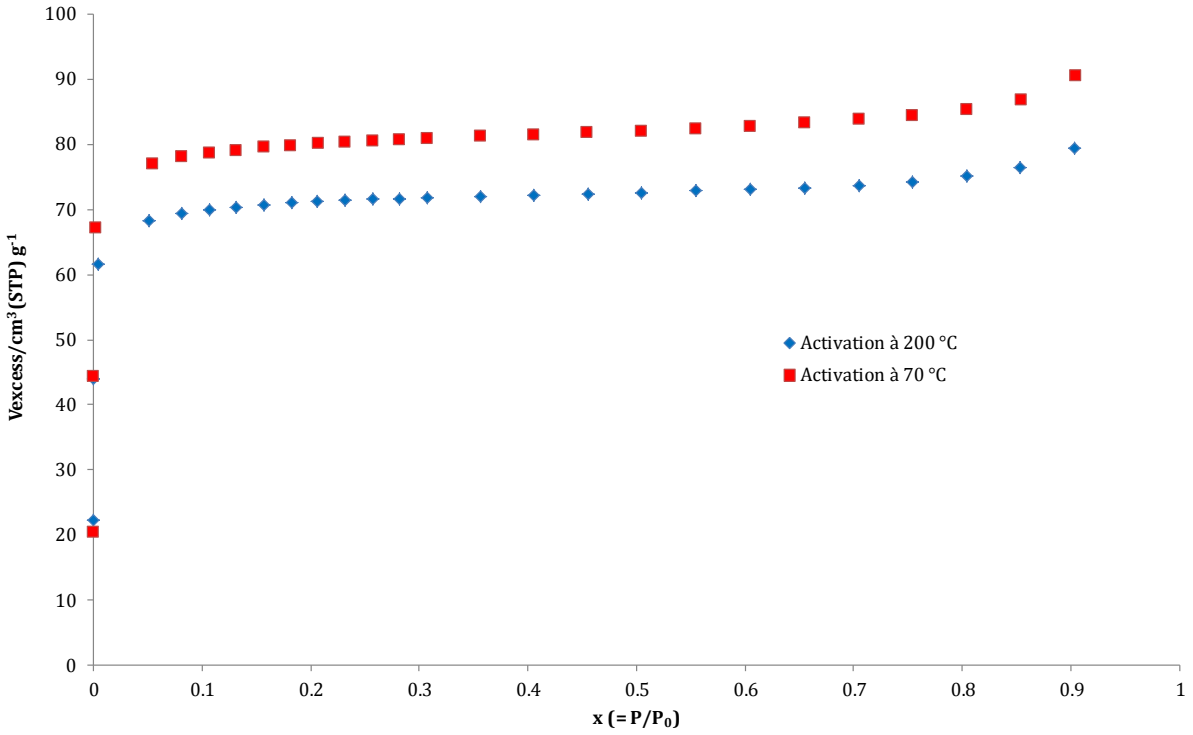


Figure 69. *Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de la phase Zr / TAzBz lavée dans de l'eau à température ambiante et chauffée sous vide secondaire à 70 °C (en rouge) et à 200 °C (en bleu).*

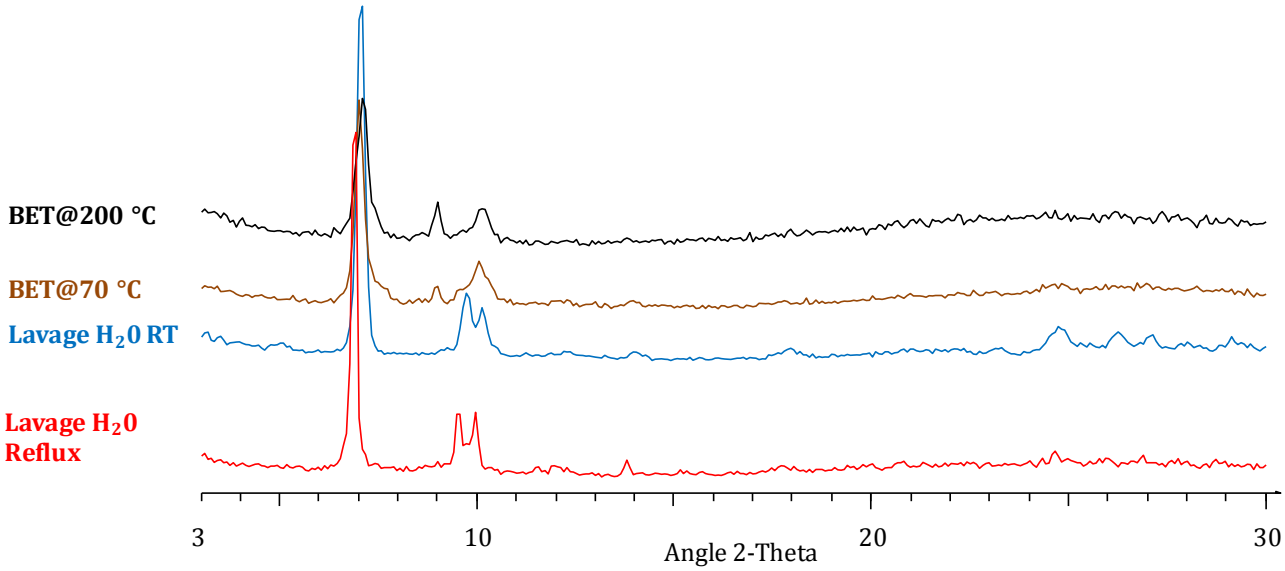


Figure 70. *Comparaison des diffractogrammes RX ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) de la phase Zr/TAzBz avec de bas en haut : lavée sous reflux dans l'eau (en rouge), lavée à température ambiante dans l'eau (en bleu) puis chauffée sous vide seconde à 70 °C (en marron) et 200 °C (en noir).*

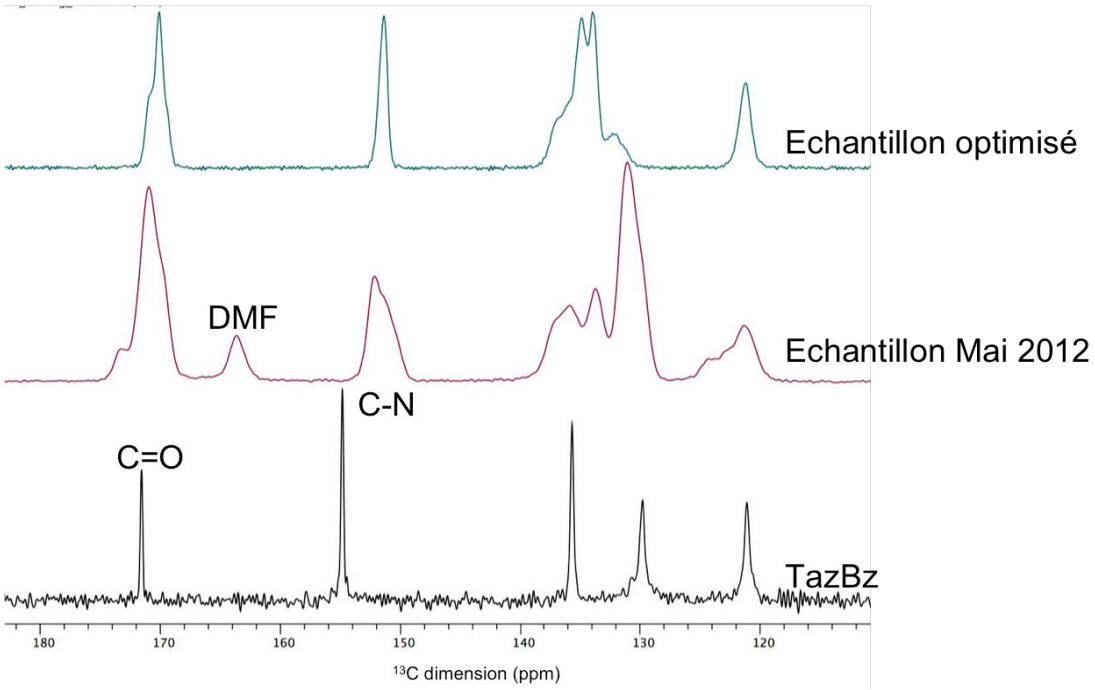


Figure 71. *Spectres RMN du ^{13}C de la phase Zr/TazBz (en haut). Pour comparaison, le spectre du ligand libre est montré en bas et l'échantillon de mai 2012 correspond à la synthèse initiale.*

2.3 Conclusions et perspectives

Des tests de porosimétrie au mercure sont actuellement en cours à Montpellier (P.G. Yot) sur le MIL-53(V)-FA et MIL-53(Ga)-FA ainsi que sur les phases à l'indium, afin d'étudier leurs propriétés mécaniques (transitions structurales, etc.).

Par ailleurs, il serait intéressant de résoudre la structure de la phase 2 à base d'indium. Concernant la phase à base de zirconium et d'azobenzènetétracarboxylate, celle-ci ne pourra être résolue que si la synthèse est encore améliorée ou bien en utilisant d'autres techniques expérimentales permettant de déterminer la nature de la brique de construction du solide, par exemple l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et/ou la PDF (Pair Distribution Function) qui donneraient dans les 2 cas des informations d'ordre local (coordinance, distances M-O, nombre de voisins M…). La modélisation pourrait ensuite être utilisée afin de proposer un modèle structural. Une autre stratégie consisterait à utiliser la diffraction électronique automatisée. Cette technique présente en effet l'avantage de pouvoir être effectuée sur un cristal de très petite taille, de l'ordre ~300-500 nm. Finalement, ce solide, sans doute à petits pores et probablement très robuste chimiquement, pourrait être testée par la suite pour la séparation, la capture de polluants voire en (photo)-catalyse.

3 Références

[1] Férey, G., Serre, C., Mellot-Draznieks, C., Millange, F., Surbl, S., Dutour, J., Margiolaki, I., 2004.A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction.Angew.Chem. Int. Ed. 43, 6296–6301. doi:10.1002/anie.200460592

[2] Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D.-Y., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., Grenèche, J.-M., Margiolaki, I., Férey, G., 2007. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. Chem. Commun. 2820–2822. doi:10.1039/B704325B

[3] Volkringer, C., Popov, D., Loiseau, T., Férey, G., Burghammer, M., Riekel, C., Haouas, M., Taulelle, F., 2009. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100.Chem. Mater. 21, 5695–5697. doi:10.1021/cm901983a

[4] Lieb, A., Leclerc, H., Devic, T., Serre, C., Margiolaki, I., Mahjoubi, F., Lee, J.S., Vimont, A., Daturi, M., Chang, J.-S., 2012. MIL-100(V) – A mesoporous vanadium metal organic framework with accessible metal sites. Microporous Mesoporous Mater., Metal Organic Frameworks 157, 18–23. doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.001

[5] Mowat, J.P.S., Miller, S.R., Slawin, A.M.Z., Seymour, V.R., Ashbrook, S.E., Wright, P.A., 2011. Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates

with rigid and flexible frameworks.Microporous Mesoporous Mater. 142, 322–333. doi:10.1016/j.micromeso.2010.12.016

[6] Schlenker, J.L., Dwyer, F.G., Jenkins, E.E., Rohrbaugh, W.J., Kokotailo, G.T., Meier, W.M., 1981. Crystal structure of a synthetic high silica zeolite—ZSM-39. Nature 294, 340–342. doi:10.1038/294340a0

[7] Plaza, M.G., Ribeiro, A.M., Ferreira, A., Santos, J.C., Hwang, Y.K., Seo, Y.-K., Lee, U.-H., Chang, J.-S., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E., 2012. Separation of C3/C4 hydrocarbon mixtures by adsorption using a mesoporous iron MOF: MIL-100(Fe). MicroporousMesoporous Mater. 153, 178–190. doi:10.1016/j.micromeso.2011.12.043

[8] Maes, M., Trekels, M., Boulhout, M., Schouteden, S., Vermoortele, F., Alaerts, L., Heurtaux, D., Seo, Y.-K., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Beurroies, I., Denoyel, R., Temst, K., Vantomme, A., Horcajada, P., Serre, C., De Vos, D.E., 2011. Selective Removal of N-Heterocyclic Aromatic Contaminants from Fuels by Lewis Acidic Metal–Organic Frameworks.Angew.Chem. Int. Ed. 50, 4210–4214. doi:10.1002/anie.201100050

[9] Hamon, L., Heymans, N., Llewellyn, P.L., Guillerm, V., Ghoufi, A., Vaesen, S., Maurin, G., Serre, C., De Weireld, G., Pirngruber, G.D., 2012. Separation of CO2-CH4 mixtures in the mesoporous MIL-100(Cr) MOF: experimental and modelling approaches. Dalton Trans. Camb.Engl. 2003 41, 4052–4059. doi:10.1039/c2dt12102f

[10] Huo, S.-H., Yan, X.-P., 2012.Metal–organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution. J. Mater. Chem. 22, 7449. doi:10.1039/c2jm16513a

[11] Cabello, C.P., Rumori, P., Palomino, G.T., 2014. Carbon dioxide adsorption on MIL-100(M) (M=Cr, V, Sc) metal–organic frameworks: IR spectroscopic and thermodynamic studies. MicroporousMesoporous Mater. 190, 234–239. doi:10.1016/j.micromeso.2014.02.015

[12] Leclerc, H., 2011. Caractérisation par spectroscopie IR de solides organiques inorganiques de type MOF (MetalOrganic Framework). Université de Caen.

[13] Jeremias, F., Khutia, A., Henninger, S.K., Janiak, C., 2012. MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application. J. Mater. Chem. 22, 10148. doi:10.1039/c2jm15615f

[14] García Márquez, A., Demessence, A., Platero-Prats, A.E., Heurtaux, D., Horcajada, P., Serre, C., Chang, J.-S., Férey, G., la Peña-O'Shea, V.A. de, Boissière, C., Grosso, D., Sanchez, C., 2012. Green Microwave Synthesis of MIL-100(Al, Cr, Fe) Nanoparticles for Thin-Film Elaboration. Eur. J. Inorg. Chem. 2012, 5165–5174. doi:10.1002/ejic.201200710

[15] Seo, Y.-K., Yoon, J.W., Lee, J.S., Lee, U.-H., Hwang, Y.K., Jun, C.-H., Horcajada, P., Serre, C., Chang, J.-S., 2012. Large scale fluorine-free synthesis of hierarchically porous iron(III) trimesate MIL-100(Fe) with a zeolite MTN topology. Microporous Mesoporous Mater. 157, 137–145. doi:10.1016/j.micromeso.2012.02.027

[16] Liu, Y., Eubank, J.F., Cairns, A.J., Eckert, J., Kravtsov, V.C., Luebke, R., Eddaoudi, M., 2007.Assembly of Metal–Organic Frameworks (MOFs) Based on Indium-Trimer Building Blocks: A Porous MOF with soc Topology and High Hydrogen Storage.Angew.Chem. Int. Ed. 46, 3278–3283. doi:10.1002/anie.200604306

[17] Eubank, J.F., Wheatley, P.S., Lebars, G., McKinlay, A.C., Leclerc, H., Horcajada, P., Daturi, M., Vimont, A., Morris, R.E., Serre, C., 2014. Porous, rigid metal(III)-carboxylate metal-organic frameworks for the delivery of nitric oxide. APL Mater.2, 124112. doi:10.1063/1.4904069

[18] Soubeyrand-Lenoir, E., 2012 . Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Université d'Aix Marseille.

[19] Ameerunisha, S., Zacharias, P. S., 1995. Characterization of simple photoresponsive systems and their applications to metal ion transport. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1679–1682. doi: 10.1039/P29950001679

[20] Gaab, M., Trukhan, N., Maurer, S., Gummaraju, R., Müller, U., 2012. The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications.MicroporousMesoporous Mater. 157, 131–136. doi:10.1016/j.micromeso.2011.08.016

[21] **Alvarez, E.**, Guillou, N., Martineau, C., Bueken, B., Van de Voorde, B., Le Guillouzer, C., Fabry, P., Nouar, F., Taulelle, F., de Vos, D., Chang, J.-S., Cho, K.H., Ramsahye, N., Devic, T., Daturi, M., Maurin, G., Serre, C., 2015. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520.Angew. Chem. Int. Ed. 54, 3664–3668. doi:10.1002/anie.201410459

[22] E. Leung, U. M_ller, G. Cox, H. Mattenheimer, S. Blei, EP Patentanmeldung 10183283.0, 2010;

[23] Leung E, Müller U, Cox G, Mattenheimer H, Blei S. EP Patentanmeldung 10183283.0, 2010

[24] Jeremias, F., Fröhlich, D., Janiak, C., Henninger, S.K., 2014.Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable, hydrophilic aluminium fumarate MOF.RSC Adv. 4, 24073. doi:10.1039/c4ra03794d

[25] Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., Bataille, T., Férey, G., 2004. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. Chem. - Eur. J. 10, 1373–1382. doi:10.1002/chem.200305413

[26] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. A. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk,

[27] Neimark, A.V., Coudert, F.-X., Triguero, C., Boutin, A., Fuchs, A.H., Beurroies, I., Denoyel, R., 2011. Structural Transitions in MIL-53 (Cr): View from Outside and Inside. Langmuir 27, 4734–4741. doi:10.1021/la200094x

[28] Yot, P.G., Vanduyfhuys, L., Alvarez, E., Rodriguez, J., Itié, J.-P., Fabry, P., Guillou, N., Devic, T., Beurroies, I., Llewellyn, P.L., Speybroeck, V.V., Serre, C., Maurin, G., 2015. Mechanical energy storage performances of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520.Chem. Sci. doi:10.1039/C5SC02794B

[29] Liu, Y., Her, J.-H., Dailly, A., Ramirez-Cuesta, A.J., Neumann, D.A., Brown, C.M., 2008. Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis. J. Am. Chem. Soc. 130, 11813–11818.

[30] Horcajada, P., Salles, F., Wuttke, S., Devic, T., Heurtaux, D., Maurin, G., Vimont, A., Daturi, M., David, O., Magnier, E., Stock, N., Filinchuk, Y., Popov, D., Riekel, C., Férey, G., Serre, C., 2011. How Linker's Modification Controls Swelling Properties of Highly Flexible Iron(III) Dicarboxylates MIL-88. J. Am. Chem. Soc. 133, 17839–17847. doi:10.1021/ja206936e

[31] Devic, T., Serre, C., Audebrand, N., Marrot, J., Férey, G., 2005. MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area. J. Am. Chem. Soc. 127, 12788–12789. doi:10.1021/ja053992n

[32] Devic, T., Wagner, V., Guillou, N., Vimont, A., Haouas, M., Pascolini, M., Serre, C., Marrot, J., Daturi, M., Taulelle, F., Férey, G., 2011. Synthesis and characterization of a series of porous lanthanide tricarboxylates. Microporous Mesoporous Mater., High Surface Area Porous Materials 140, 25–33. doi:10.1016/j.micromeso.2010.10.022

[33] Guillerm, V., Ragon, F., Dan-Hardi, M., Devic, T., Vishnuvarthan, M., Campo, B., Vimont, A., Clet, G., Yang, Q., Maurin, G., Férey, G., Vittadini, A., Gross, S., Serre, C., 2012. A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks. Angew.Chem. Int. Ed. 51, 9267–9271. doi:10.1002/anie.201204806

[34] Liang, W., D'Alessandro, D.M., 2013.Microwave-assisted solvothermal synthesis of zirconium oxide based metal–organic frameworks. Chem. Commun. 49, 3706. doi:10.1039/c3cc40368h

[35] Loiseau, T., Lecroq, L., Volkringer, C., Marrot, J., Férey, G., Haouas, M., Taulelle, F., Bourrelly, S., Llewellyn, P.L., Latroche, M., 2006. MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ 3 -Oxo-Centered Trinuclear Units. J. Am. Chem. Soc. 128, 10223–10230. doi:10.1021/ja0621086

[36] Chapman, K.W., Halder, G.J., Chupas, P.J., 2009. Pressure-Induced Amorphization and Porosity Modification in a Metal−Organic Framework. J. Am. Chem. Soc. 131, 17546–17547. doi:10.1021/ja908415z

[37] Bennett, T.D., Keen, D.A., Tan, J.-C., Barney, E.R., Goodwin, A.L., Cheetham, A.K., 2011.Thermal Amorphization of ZeoliticImidazolate Frameworks.Angew.Chem. Int. Ed. 50, 3067–3071. doi:10.1002/anie.201007303

[38] Yot, P.G., Ma, Q., Haines, J., Yang, Q., Ghoufi, A., Devic, T., Serre, C., Dmitriev, V., Férey, G., Zhong, C., Maurin, G., 2012.Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: a joint experimental–modelling exploration. Chem. Sci. 3, 1100–1104. doi:10.1039/C2SC00745B

[39] Yot, P.G.,Vanduyfhuys, L., **Alvarez, E**., Rodriguez, J., Itié, J.P., Fabry, P., Guillou, N.,Devic, T., Beurroies, I., Llewelly, P.L., Van Speybroeck, V., Serre, C., Maurin, G.Mechanical energy storage performances of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework. *soumis à Chemical Sciences.*

[40] Zhang, S., Ma, J., Zhang, X., Duan, E., Cheng, P., 2015. Assembly of Metal–Organic Frameworks Based on 3,3′,5,5′-Azobenzene-tetracarboxylic Acid: Photoluminescences, Magnetic Properties, and Gas Separations. Inorg. Chem. 54, 586–595. doi:10.1021/ic502488c

[41] Low, J.J., Benin, A.I., Jakubczak, P., Abrahamian, J.F., Faheem, S.A., Willis, R.R., 2009. Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration. J. Am. Chem. Soc. 131, 15834–15842. doi:10.1021/ja9061344

[42] Gomes Silva, C., Luz, I., LlabrésiXamena, F.X., Corma, A., García, H., 2010.Water stable Zr-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation.Chem. Weinh. Bergstr. Ger. 16, 11133–11138. doi:10.1002/chem.200903526

[43] Devic, T., Serre, C., 2014. High valence 3p and transition metal based MOFs. Chem Soc Rev 43, 6097–6115. doi:10.1039/C4CS00081A

CHAPITRE III

CARACTERISATIONS PAR SPECTROSCOPIE

Sommaire

1 Introduction 111

2 Théorie 113

2.1 Sites d'adsorption 113

2.2 Chaleur d'adsorption 114

2.3 Confinement 115

2.4 Acides et Bases 115

2.5 Molécules sondes 117

2.6 Etudes des MOFs par spectroscopie IR 117

3 Spectroscopie *in situ* 120

3.1 Description du système 120

3.2 Protocole expérimental 121

3.3 Analyse quantitative 122

3.4 Résultats sur l'acétaldéhyde 122

MIL-100(Fe) 122

Zéolithe (description en Annexe 3) 125

3.5 Résultats sur le toluène 127

4 Spectroscopie *operando* 129

4.1 Description du système 129

4.2 Protocole expérimental 132

4.3 Résultats sur l'acétaldéhyde 136

Le MIL-127(Fe) 138

Basolite A520 (Al) 139

MIL-100(Fe) 145

MIL-100(Al) 148

MIL-53(Al), MIL-103(Y), MIL-96(Al), MIL-88B_2CF3(Fe), MIL-140C(Zr) 149

Charbon actif référence 150

Zéolithe 150

Conclusions 151

4.4 Résultats sur le toluène 154

Basolite A520 154

MIL-127(Fe) 154

Zéolithe 155

MIL-100(Fe) 156

Conclusions 157

4.5 Résultats sur le méthanol 159

Introduction 159

Mode opératoire 159

Adsorption de méthanol par le MIL-100(Fe) 160

Adsorption de méthanol par le MIL-100(Fe) en présence d'eau 169
Adsorption de méthanol par le MIL-125(Ti)-NH_2 171
4.6 Résultats comparatif 174
4.7 Conclusion 175
5 Références 175

1 Introduction

Toutes les méthodes de caractérisation sont basées sur un même principe : l'excitation d'un échantillon puis l'analyse de la réponse obtenue. L'excitation peut être un faisceau de particules énergétiques, un rayonnement électromagnétique, un champ électrique ou magnétique, un palpeur mécanique, etc. La réponse de l'échantillon à cette excitation est soit externe, avec émission d'un rayonnement ou d'une particule, mais elle peut également avoir lieu de manière interne (par exemple dans les semi-conducteurs) (**Figure 1**).[1]

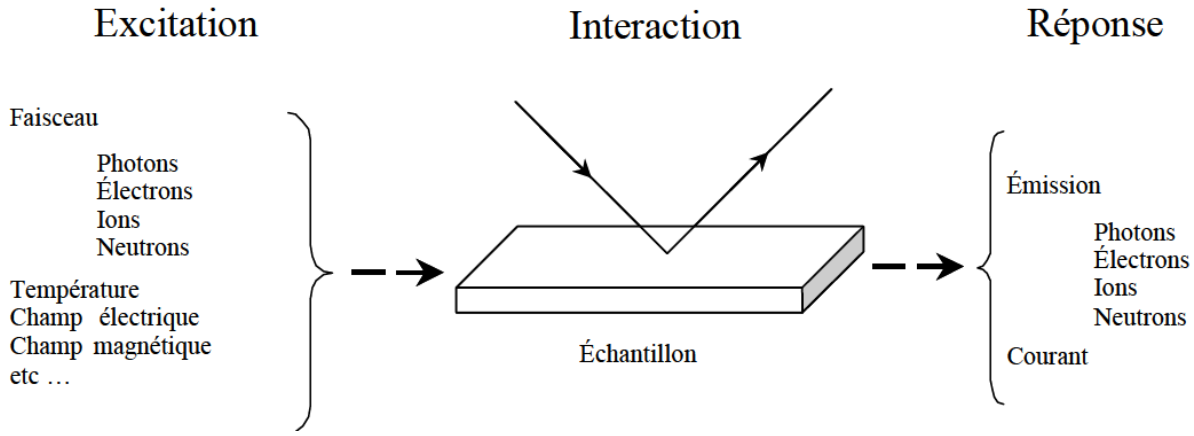


Figure 1. *Principe général des méthodes de caractérisation de surface.*[1]

La spectroscopie[2] regroupe les techniques expérimentales qui permettent d'accéder aux propriétés optiques des matériaux.

Cet outil est particulièrement puissant pour étudier le comportement d'un matériau dans des conditions données ou dans ses conditions d'utilisation. On distingue deux grandes catégories : *(i)* la spectrographie de masse (qui utilise l'interaction matière/matière), *(ii)* les spectroscopies radiatives (qui utilisent l'interaction rayonnement matière). Dans ce dernier cas, suivant la longueur d'onde de la radiation et l'importance de l'absorption, on distingue : la spectroscopie moléculaire (IR-visible-ultraviolet, **Figure 2**) la spectroscopie RPE (résonance paramagnétique électronique), la spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire).

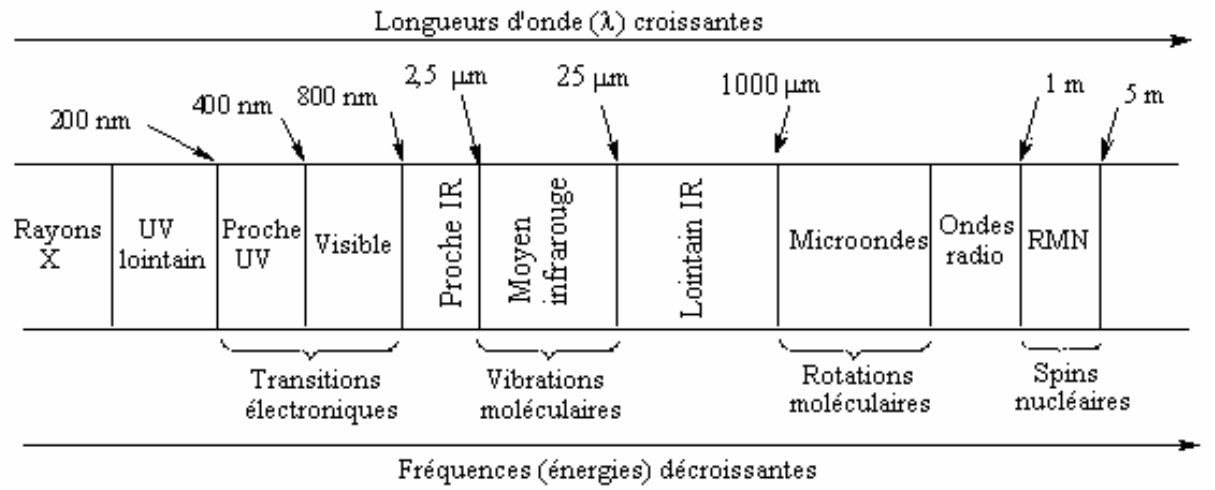


Figure 2. *Différents domaines dans le spectre électromagnétique.*[2]

Le Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen (LCS) est spécialisé dans l'étude de matériaux par spectroscopie IR. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition chimique et de caractériser les propriétés physico-chimiques des échantillons. Dans l'IR, les niveaux vibrationnels sont sondés pour caractériser aussi bien les groupements chimiques constituant l'échantillon que la structure moléculaire ou encore les propriétés physiques d'ordre, de désordre, de stress mécanique, optiques, etc.

L'utilisation de la spectroscopie IR permettra de qualifier et quantifier l'adsorption dans le détail, en se basant sur les vibrations propres des molécules, ainsi que sur l'interaction et la modification des liaisons moléculaires entre adsorbant et adsorbat. C'est cette méthode qui sera privilégiée pour l'étude de l'adsorption de COV dans les matériaux poreux.

En pratique, les spectromètres actuels dits à transformée de Fourier (FTIR) permettent une large gamme de possibilités. (**voir Annexe 5**) L'analyse sera qualitative pour identifier un composé à partir de sa signature spectrale (empreinte complète) ou établir, en utilisant des évolutions d'une zone restreinte de cette empreinte, des changements fins de structure ou d'interactions moléculaires dépendant des niveaux d'énergie « sondés » par le rayonnement. Outre l'identification, l'analyse pourra être quantitative pour le dosage d'une substance, grâce à l'évolution de sa signature spectrale en fonction de la quantité de matière mesurée et des étalonnages effectués.

Deux types d'analyses peuvent être envisagés :[3]

La spectroscopie IR *in situ*, qui permet d'étudier la surface d'un matériau dans un environnement contrôlé. Apres une activation thermique sous vide poussé (10^{-6} mbar) il est possible d'évaluer de façon qualitative et quantitative les propriétés superficielles des matériaux (acidité, basicité, redox, dispersion des métaux…) par adsorption, sous pression réduite, de molécules sondes spécifiques (CO, NO, pyridine…). Cette méthode permet aussi de déterminer les coefficients d'adsorption de différentes espèces afin de quantifier les phénomènes d'adsorption.

La spectroscopie *operando*, quant à elle, permet d'évaluer le matériau en fonctionnement sous flux réactionnel en utilisant des conditions opératoires très proches de la réalité. Avec ce dispositif, l'opérateur est capable d'analyser de manière corrélée la phase gaz effluente et la surface. Ainsi, l'adsorbant est caractérisé en fonctionnement par une technique spectroscopique (IR) dans des conditions quasi réelles (composition du flux, pression, température) et les produits de réactions sont analysés simultanément par une technique d'analyse comme la spectroscopie de masse ou l'IR, à nouveau. Cette méthode permet la caractérisation de l'adsorption en montrant les phénomènes de surface sur l'échantillon et la modification de la phase gaz après contact avec celui-ci. Le fait d'avoir trois voies pour quantifier les processus (IR de la surface, du gaz et spectrométrie de masse) permet d'affiner les résultats et de minimiser les incertitudes.

Durant ce travail, nous nous sommes intéressés aux capacités : *i)* d'adsorption à température ambiante, *ii)* de désorption à température ambiante et à 50 °C (par exemple lorsque la voiture est garée au soleil), *iii)* de régénération à 90 et 200 °C (*via* l'utilisation d'énergies thermiques inexploitées dans le véhicule, provenant respectivement du radiateur et des gaz d'échappement) et *iv)* le temps de stockage sans fuite - correspondant au temps pendant lequel l'échantillon piège la totalité du flux de la molécule cible sans phénomène de relargage, dans les conditions de l'expérience (cellule-réacteur, temps de contact, température, …) – qui a également été un critère pris en compte pour définir les matériaux d'intérêt.

Nous avons ainsi caractérisé des matériaux hybrides de type MOFs présentant une concentration de sites acides importante (pour augmenter la capacité de stockage du media filtrant) et une acidité faible ou moyenne (pour faciliter les étapes de régénération). Ces matériaux ont été comparés à une zéolithe et à un charbon actif (référence A) commercialisé en tant qu'adsorbant de polluants, servant ainsi de référence (**leur description figure en Annexe 3**).

Trois COV modèles, représentatifs des classes de polluants (alcools, aldéhydes et aromatiques) ont été étudiés. Il s'agit du méthanol, de l'acétaldéhyde et du toluène. Les deux derniers appartiennent aux substances définies par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (2002) à surveiller en priorité dans les environnements intérieurs. [4]

2 Théorie

2.1 Sites d'adsorption[5]

Le processus d'adsorption d'une molécule de gaz à la surface d'un solide adsorbant se divise en plusieurs étapes (**Figure 3**) **:**

- le transport de la molécule de gaz jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant,

- son transfert de l'extérieur de la particule jusqu'à l'intérieur des pores (diffusion externe),
- sa fixation sur la paroi des pores, à proprement parler : son «adsorption»,
- sa migration en surface de l'adsorbant vers les régions de faible concentration (diffusion interne).

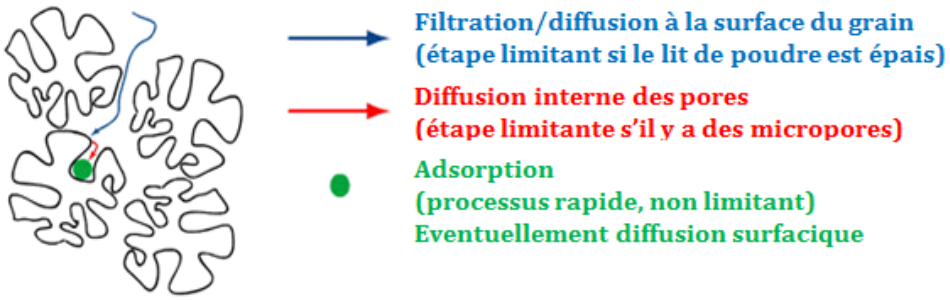


Figure 3. *Etapes de l'adsorption.*[6]

Les phénomènes de diffusion (externe et interne) dépendent de la forme et de la structure constitutive du matériau adsorbant. Il s'agit en général d'étapes limitant les cinétiques d'adsorption. L'adsorption dépend donc de la surface du matériau. Cette dernière peut être représentée comme une fluctuation d'énergie potentielle qui peut être uniforme ou non selon la nature des pores (types d'atomes, types de faces cristallines, défauts de surface, etc.) (**Figure 4**).

Lorsque la fluctuation d'énergie est homogène entre des sites de même énergie alors la surface est uniforme. *A contrario*, lorsque les fluctuations d'énergie sont irrégulières et si les sites ont des énergies différentes, alors la surface est non uniforme.

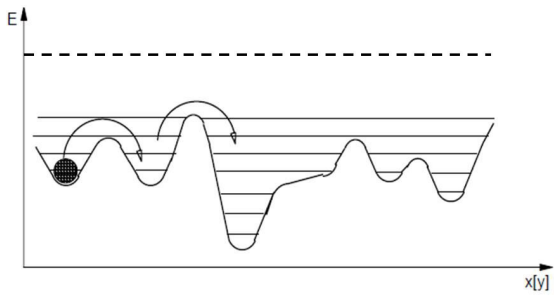


Figure 4. *Variations de l'énergie potentielle suivant x ou y. La référence des énergies est représentée en pointillés. La profondeur des puits de potentiel peut varier fortement du fait de l'hétérogénéité de la surface.* [7]

2.2 Chaleur d'adsorption

L'adsorption de molécules gazeuses au sein des pores s'accompagne toujours d'un dégagement de chaleur. En effet, l'adsorption d'un adsorbat conduit à plus d'ordre (les molécules adsorbées ayant moins de degrés de liberté que les molécules de gaz) et

entraîne une diminution de l'entropie. De plus, l'adsorption implique une diminution de l'énergie libre de Gibbs due à la réduction de la tension superficielle de l'adsorbant lors de la fixation des molécules gazeuses.

Ainsi, selon la relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, on obtient une valeur négative de l'enthalpie qui est caractéristique d'un effet exothermique. L'adsorption chimique génère un dégagement de chaleur plus important que la physisorption car elle implique la formation de liaisons chimiques (interactions fortes) entre les molécules adsorbées et l'adsorbant.

2.3 Confinement

Les interactions entre les molécules organiques et les parois des solides microporeux peuvent être très fortes, ce qui fait que les adsorbants peuvent être considérés comme de véritables solvants. Une des conséquences les plus importantes de cet effet de solvant est que la concentration des réactifs dans les pores du solide microporeux est plus élevée que leur concentration en phase gaz. En effet, le confinement d'un fluide dans un espace de dimensions moléculaires, que ce soit par les parois d'un solide, par une membrane biologique ou par la formation de micelles induit une modification de ses propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques par rapport au fluide bulk, qui peut s'étendre sur des dimensions macroscopiques.[8] L'effet du confinement d'un fluide dans un matériau est complexe, il dépend non seulement de la nature chimique du matériau mais également de sa structure poreuse caractérisée par la taille des pores et leur topologie. Cet effet, d'abord baptisé effet de concentration a reçu par la suite le nom d'effet de confinement.

2.4 Acides et Bases

D'après la définition donnée par G.N. Lewis, un acide de Lewis est un accepteur de doublet électronique et une base de Lewis est un donneur de doublet électronique. Lorsqu'une base de Lewis donne un doublet électronique à un acide de Lewis, les deux espèces partagent le doublet et sont alors liées par une liaison covalente de coordination.[9] D'après la définition donnée par J. Brønsted, un acide est une espèce chimique susceptible de céder un proton H^+ et une base est une espèce chimique susceptible de recevoir un proton H^+. Or, le proton est un accepteur de doublet électronique. Il est donc un acide de Lewis parce qu'il peut accepter un doublet électronique libre d'une base de Lewis. En d'autres termes, un acide de Brønsted est un fournisseur d'un acide de Lewis particulier : le proton. La définition d'une base de Lewis est plus large que celle de Brønsted. Celle-ci signifie que, alors que toutes les bases de Brønsted sont des bases de Lewis, toutes les bases de Lewis ne sont pas des bases de Brønsted.

La transformation d'un site de Lewis en site de Brønsted est possible lors d'adsorption d'eau ou de H_2S. L'acidité de Lewis peut alors être masquée et c'est le

proton de la molécule fixée sur le site qui prend le relais, créant une acidité de Brønsted.[10] Prenons l'exemple de l'adsorption d'eau par le MIL-100(Cr).[11] Celle-ci entraine la formation de deux espèces coordonnées caractérisées par deux bandes ν(OH) à 3700 cm^{-1} et 3580 cm^{-1}. L'adsorption de CO à basse température montre que l'eau coordonnée conduit à la création de sites acides de Brønsted présentant une force similaire à celle reportée dans le cas de silice phosphatée. L'ajout successif de molécules de CO sur le MIL-100(Cr) hydraté montre que chaque molécule d'eau coordonnée crée deux sites acides de Brønsted (**Figure 5**). Cette transformation a permis de moduler la force des sites acides de Brønsted crées en fonction de la nature de l'adsorbat utilisé (**Figure 6**). Il a été montré que plus l'adsorbant était acide, plus les sites de Brønsted crées étaient acides. La force de l'acidité peut atteindre celle des zéolithes en utilisant des alcools fluorés comme adsorbants.

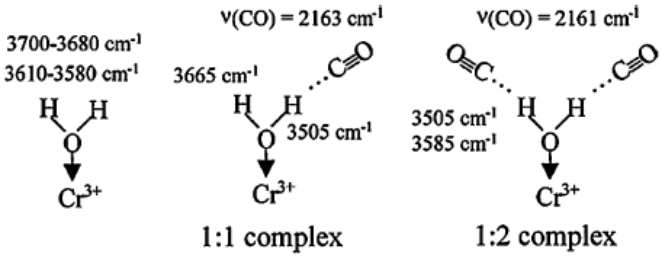


Figure 5. *Interaction du CO avec les molécules d'eau coordonnées dans le MIL-100 (Cr).*[11]

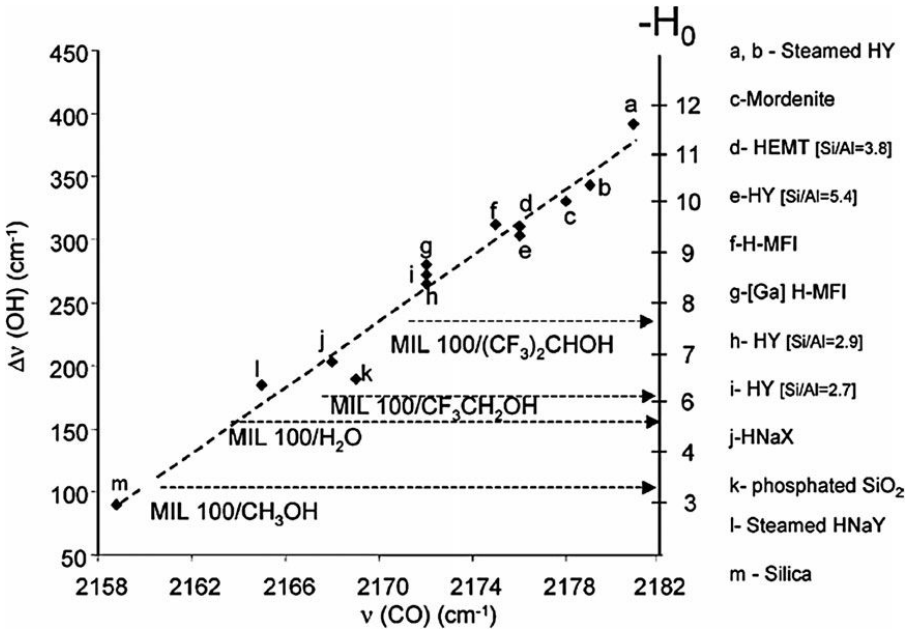


Figure 6. *Force des sites acides de Brønsted du MIL-100(Cr) avec différents adsorbants, mesurée par adsorption de CO. Une corrélation entre le déplacement des ν(OH), des valeurs des enthalpies et de la position des ν(CO) est mise en avant.* [11]

Le site de Brønsted peut également être transformé en site de Lewis par exemple lors de l'adsorption d'alcènes. Protonnés par la zéolithe, les alcènes forment des ions carbéniums observables avec une molécule sonde (l'acétonitrile), tandis que l'hydroxyle disparait.[10]

2.5 Molécules sondes

Les propriétés acido-basiques des matériaux de type MOFs peuvent être testées par adsorption de molécules sondes sensibles aux sites acides (sondes d'acidité) ou basiques (sondes de basicité) présents à leur surface. Ces molécules interagissent avec les sites d'adsorption soit par coordination, soit par une liaison faible de type liaison hydrogène. La liaison créée est caractérisée par une ou plusieurs fréquences de vibration permettant de décrire le mode d'interaction de la molécule sonde avec le matériau.

Le choix des molécules sondes utilisées pour détecter les sites acides ou basiques est fait selon certains critères :[12]

- la taille (doit pénétrer ou non le système de pores),
- la force (assez spécifique pour distinguer des sites semblables mais possédant des acidités différentes),
- la réponse spectrale à une perturbation doit permettre de caractériser l'interaction intermoléculaire,
- la stabilité sur la surface du catalyseur (afin d'éviter des réactions chimiques qui modifieraient les caractéristiques acido-basiques de la surface),
- l'état physique : seules les vapeurs sont introduites dans la cellule contenant l'échantillon car la molécule sonde doit être facilement adsorbée.

2.6 Etudes des MOFs par spectroscopie IR

Une collaboration très étroite entre l'ILV et le LCS a permis l'étude de l'activation, la stabilité thermique et des propriétés chimiques et acido-basiques des MOFs synthétisés.

Les groupements hydroxyles responsables de l'acidité de Brønsted sont particulièrement bien caractérisés par IR. Les bandes ν(OH) se situent aux alentours de 3500 - 3800 cm^{-1}. Leur étude renseigne sur l'acidité des sites : en général, quand l'acidité de l'OH augmente la densité électronique baisse entre l'oxygène et le proton (la force de la liaison diminue) et la fréquence de la bande ν(OH) baisse. Cependant, la fréquence de la bande ν(OH) ne peut être considérée comme une mesure directe de la force acide des sites car elle est influencée par l'environnement local du site, la structure des pores et la présence de phase extra-réseau.

Les cations insaturés présents dans les MOFs (obtenus après déshydratation, déhydroxylation ou dus à la présence de défauts dans la structure cristalline) sont des accepteurs d'électrons donc de sites acides de Lewis (parfois communément appelés 'coordinatively unsaturated sites' (CUS)). Les sites acides de Lewis pourront fixer des molécules sondes et former différents types de complexes.

Durant son doctorat,[13] Hervé Leclerc s'est notamment intéressé à la série des MIL 100(Al, Fe, Cr). Ainsi, dans les :

- MIL-100(Cr) ; on détecte une acidité de Lewis (ions Cr^{3+}) qui par coordination de molécules d'eau ou d'alcools génère une acidité de Brønsted,[11]
- MIL-100 (Fe) ; on met en évidence deux types de sites acides de Lewis résultant du changement de degré d'oxydation du fer qui sont liés aux conditions d'activation. [14][15]
- MIL-100(Al) ; l'acidité de Lewis est uniquement portée par des cations Al^{3+} pentaédriques en grandes quantités.[16]

Dans le cas des MOFs flexibles, l'adsorption de molécules provoque une déformation de la charpente (respiration) que le couplage de différentes techniques (DRX, microcalorimétrie, simulation moléculaire) avec la spectroscopie IR a permis de comprendre par le suivi de bandes structurales sensibles à leur environnement.

Citons par exemple, l'étude IR du solide mixte MIL-53(Cr,Fe) dans la région correspondant aux modes vibrationnels δ(OH).[17] Trois bandes à 847, 885 et 925 cm^{-1} ont été mises en évidence (**Figure 7**). Deux d'entre, elles apparaissent aux mêmes fréquences que celles des composés purs MIL-53(Cr) et MIL-53(Fe) (925 cm^{-1} et 847 cm^{-1} respectivement) et sont attribuées aux vibrations des groupes OH appartenant à Cr(μ_2-OH)Cr et Fe(μ_2-OH)Fe . La troisième bande apparaissant en position intermédiaire (885 cm^{-1}) est spécifique aux solides à cations mixtes et est attribuée au groupe OH pontant les cations Cr et Fe (i.e. Cr(μ_2-OH)Fe). Cette bande prouve la présence de chaînes mixtes de Cr et Fe dans la structure du solide. En considérant que le coefficient d'absorption molaire de la bande δ(OH) est indépendant du voisinage cationique, la proportion de chaque groupement a été estimée grâce aux intensités relatives des bandes. Ainsi on observe respectivement 30 %, 48 % et 22 % de Cr(OH)Cr, Fe(OH)Cr and Fe(OH)Fe dans le MIL-53(Cr,Fe).

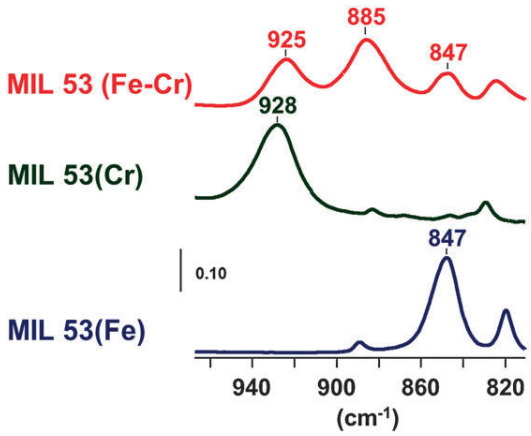


Figure 7. *Spectres IR dans la région correspondant aux vibrations de liaison O-H du MIL-53(Cr), MIL-53(Fe) et MIL-53(Fe-Cr) activés sous vide à 150 °C.* [17]

Citons également les études portant sur l'adsorption de molécules sondes basiques (CO_2 et propyne) par le MIL-47(V) et les MIL-53(Fe) – X (X = Cl, Br, …) qui ont notamment permis de montrer que la molécule sonde adsorbée interagissait préférentiellement avec les ponts hydroxyles μ_2-OH et non avec les substituants. [18],[19],[20]

Dans un domaine tout autre que celui de la dépollution de l'habitacle, le groupe Solides Poreux de l'ILV s'intéresse notamment aux applications biomédicales de l'adsorption, notamment *via* l'étude de la libération contrôlée de l'oxyde nitrique. En effet, ce gaz joue un rôle important au niveau du système cardiovasculaire où il intervient principalement dans la régulation de la pression artérielle. De nombreux travaux ont montré son implication dans d'autres processus métaboliques au niveau des systèmes nerveux et immunitaires notamment. La concentration et l'activité de cette molécule dans notre organisme font souvent la différence entre le bon fonctionnement et le dysfonctionnement du corps humain.[21] Ceci implique une libération contrôlée du NO, et ce grâce à des nanovecteurs tels que des polymères, des zéolithes ou des MOFs.

Ainsi ont été étudiés :

- le BioMIL-3,[22] un MOF biocompatible à base de calcium et d'azobenzènetétracarboxylate (le ligand constitutif du MIL-127(Fe)). La quantité de NO adsorbée a été quantifiée : elle est inférieure à celles obtenues pour le CPO-27(Ni et CO) (environ 7 $mmol.g^{-1}$).[23] Toutefois ces MOFs ne sont pas biocompatibles. De plus, pour les applications biologiques, le point clé est la libération contrôlée et le BioMIL-3 présente l'avantage de libérer progressivement le NO sur dix heures. En parallèle, il a été montré que le HKUST-1 qui adsorbait 3 $mmol.g^{-1}$ de NO, ne pouvait en délivrer que 1 $\mu mol.g^{-1}$.[24]
- L'adsorption et la libération du NO par des MOFs flexibles, à base de fer de type MIL-88,[25] mais également dans le cas des MIL-100(Cr, Fe)[26] et MIL-127(Fe). Dans tous les cas, la quantité de NO relarguée ne dépasse pas 20 % de la quantité adsorbée. Dans le cas des MOFs flexibles, le phénomène de respiration n'est pas observé en présence de NO. La combinaison de pores très étroits et de polymères de trimères de fer conduit à des quantités importantes de NO physisorbées ou chimisorbées (sur les sites acides de Lewis Fe(III) et Fe(II)). Dans le cas des MIL-127(Fe) et MIL-100(Fe, Cr), solides poreux rigides, il a été montré que ces MOFs peuvent adsorber quelques mg de NO et que cette adsorption est dépendante de l'acidité des sites de Lewis (Cr(III) > Fe(III)) et de la réductibilité des sites métalliques (Fe(II) > Fe(III)).[27]

Comme il a été expliqué en introduction, la spectroscopie IR *in situ*, permet d'étudier la surface d'un matériau dans un environnement contrôlé mais également de déterminer les coefficients d'adsorption de différentes espèces. Ceci nous permettra lors des caractérisations par spectroscopie *operando* de quantifier les phénomènes d'adsorption en analysant la surface de l'échantillon. Ce travail a été réalisé en collaboration avec C. Le Guillouzer, LCS.

3 Spectroscopie *in situ*

3.1 Description du système

Le dispositif expérimental se divise en trois parties :

- Un bâti pour traiter les catalyseurs, ajouter les gaz et assurer la mise sous vide (**Figure 8**) Le bâti se compose d'une ligne en verre connectée à un système de pompage utilisé pour obtenir un vide dynamique d'environ 10^{-6} torr (grâce à une pompe à palettes puis à une pompe turbo-moléculaire). Plusieurs jauges de pression sont présentes afin de mesure avec précision les pressions de gaz introduites.
- Un spectromètre FTIR connecté à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des données.
- Une cellule IR (**Figure 9**) : à l'intérieur de celle-ci, se trouve un porte-échantillon en quartz. L'expérimentateur a la possibilité de déplacer ce porte échantillon entre le four (relié à un programmateur) et la position d'enregistrement des spectres en bas de la cellule (à température ambiante) grâce à des aimants. L'étanchéité le long du chemin optique est assurée par des fenêtres en bromure de potassium (KBr). Une partie en Pyrex relie la cellule au bâti, à l'aide de raccords verre/métal; elle est munie de trois vannes : une de gros diamètre d'ouverture pour l'évacuation de la cellule et deux de diamètre plus petit pour l'introduction de quantités connues d'adsorbat.

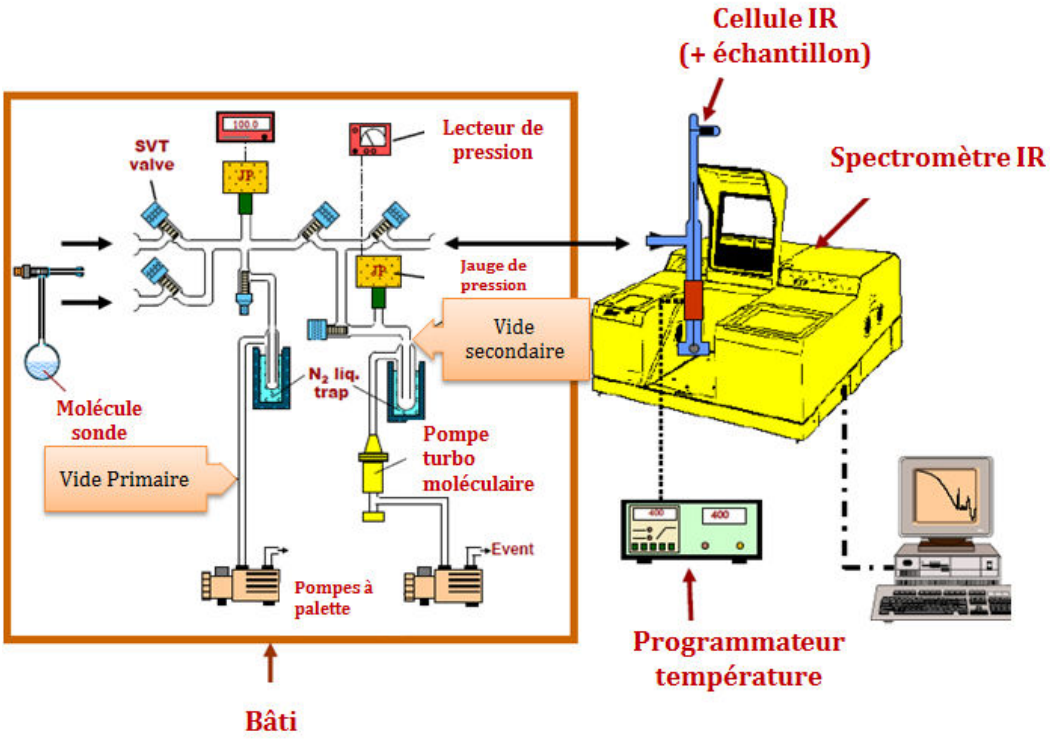


Figure 8. *Bâti de spectroscopie IR in situ disponible au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie.*[28]

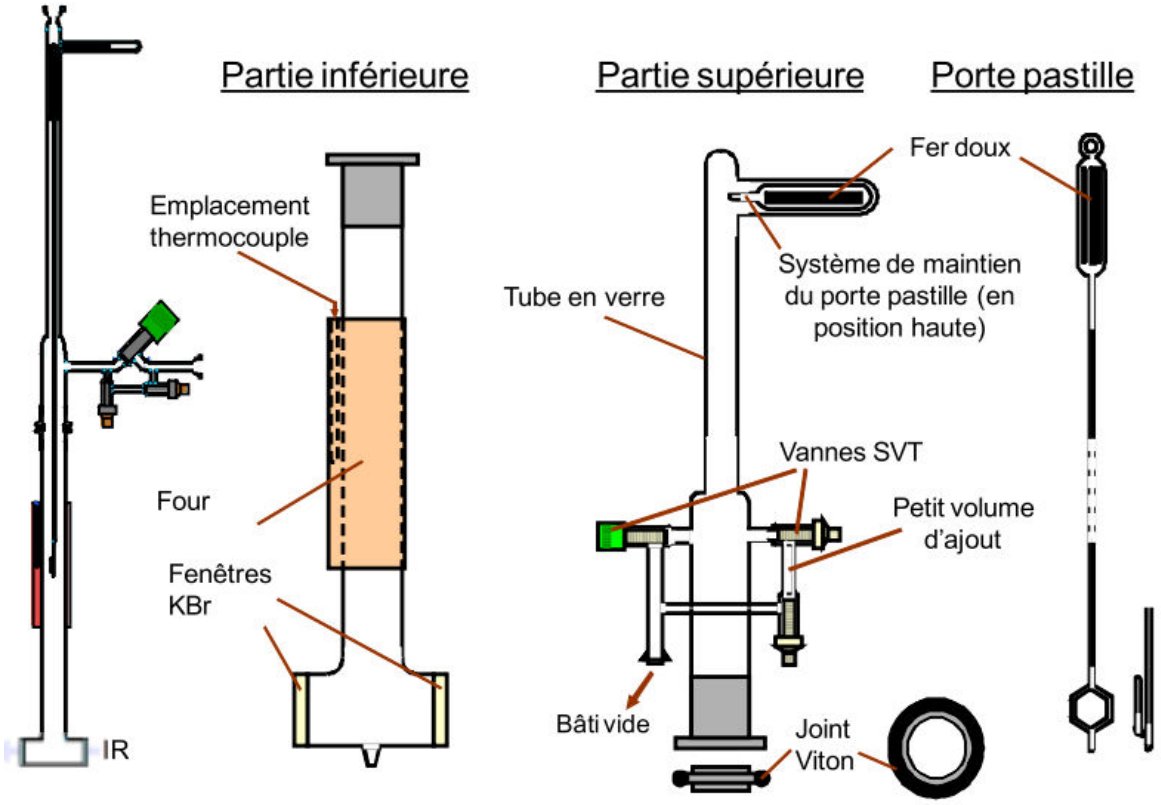


***Figure 9**. Cellule IR pour l'adsorption à température ambiante disponible au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie.*[28]

3.2 Protocole expérimental

Les pastilles autosupportées ont été préparées à partir des MOFs initialement sous forme de poudre. Après avoir été broyé dans un mortier, le matériau est mis en forme dans un moule puis compacté à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille de 15 à 20 mg environ, d'une surface de 2 cm^2 (pression : < 1 tonne/cm^2). La pastille obtenue est alors insérée dans la cellule *in situ.*

Dans un premier temps, les MOFs sont activés sous vide secondaire selon le programme suivant :

- Montée en température à partir de la température ambiante jusqu'à 200 °C en 2 heures.
- Palier de 10 heures à 200 °C (sous vide) pour éliminer l'eau et les impuretés résiduelles liées à la synthèse.
- Descente en température contrôlée jusqu'à l'ambiant en 1 heure.

La zéolithe étudiée se présentait quant à elle sous forme d'extrudés. Elle a également été broyée dans un mortier, mise sous forme de pastille puis activée à 120 °C pendant 3 heures, puis 2 heures à 450 °C sous O_2 (100 torr).

3.3 Analyse quantitative

La méthode employée pour étudier l'adsorption d'une molécule sonde sur un matériau est celle des ajouts dosés. La molécule sonde est ajoutée progressivement dans la cellule via l'introduction d'un volume précis et connu jusqu'à l'obtention des conditions d'équilibre entre la phase gaz et la surface du solide. L'intensité des bandes IR en fonction de la quantité de molécule sonde introduite peut alors être suivie (en faisant pour unique approximation que la molécule sonde est en équilibre entre la surface du solide et la phase gaz à la pression mesurée dans la cellule) et représentée sur un graphique. Elle représente la quantité de molécule sonde adsorbée par le matériau. Pour les faibles quantités de molécules sondes (avant saturation) la courbe est une droite passant par zéro et nous pouvons appliquer la loi de Beer-Lambert, qui peut être définie ainsi :

$$\boldsymbol{d} = \varepsilon_{\boldsymbol{\nu}} \times \boldsymbol{n/S}$$

d : densité optique / absorbance (ou l'aire d'une bande)
$\boldsymbol{\varepsilon_\nu}$: coefficient d'absorption molaire ($cm.mol^{-1}$)
n : quantité d'espèce adsorbées (mol)
S : surface de la pastille (généralement S = 2 cm^2)

Ainsi, en déterminant le coefficient directeur de la droite et en le multipliant par la surface de la pastille, nous pouvons obtenir le coefficient d'absorption molaire :

$$\varepsilon_{\boldsymbol{\nu}} = \boldsymbol{S} \times \boldsymbol{d/n} = \mathbf{2} \times \boldsymbol{coefficient\ directeur\ de\ la\ droite}$$

Cette méthode est théoriquement valable pour toutes les bandes et tous les composés dans la limite de validité de l'équation de Beer-Lambert.

3.4 Résultats sur l'acétaldéhyde

- MIL-100(Fe)

La **Figure 10** nous présente les spectres IR de surface de soustraction du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption d'acétaldéhyde. La région du spectre comprise entre 1700 et 1300 cm^{-1} est inaccessible, la lumière IR étant totalement absorbée par les espèces carboxylates du MOF. A partir de 5 torr d'acétaldéhyde (soit 0,01 µmol), on observe une bande correspondant au ν(C=O) de l'acétaldéhyde adsorbé[29] mais également une faible quantité de crotonaldéhyde à des doses élevées d'acétaldéhyde (160 torr, soit 2,95 µmol) (bande à 2900 cm^{-1} correspondant aux ν(C-H) du crotonaldéhyde, les ν(C=O) du crotonaldéhyde ne sont pas visibles ils se trouvent dans la région où apparaissent les bandes de structure du MOF, c.à.d. entre 1700 et 1300 cm^{-1}).

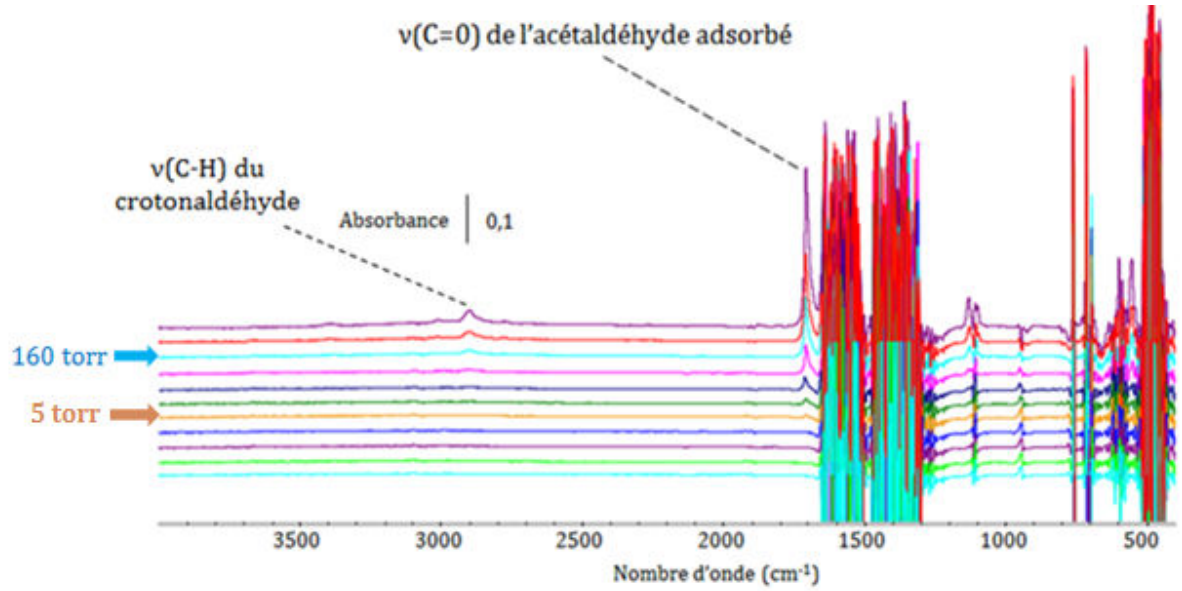


Figure 10. *Région « 3600 – 500 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction du MIL-100(Fe) (le spectre de la surface activée est soustrait aux spectres après adsorption d'une dose donnée d'acétaldéhyde, le tout étant normalisé à 5 mg) exposé à des quantités croissantes d'acétaldéhyde (de bas en haut : 0,002 µmol, 0,02 µmol, 0,03 µmol, 0,05 µmol, 0,1 µmol (soit 5 torr), 0,19 µmol, 0,38 µmol, 0,73 µmol, 1,1 µmol, 2,95 µmol (soit 160 torr), 4,43 µmol, d'acétaldéhyde pour 5 mg de MIL-100(Fe)).*

La formation du crotonaldéhyde se produit à la surface à partir de 2,9 µmol d'acétaldéhyde introduit (soit environ 160 torr). Elle a lieu selon le schéma réactionnel suivant (**Schéma 1**) :

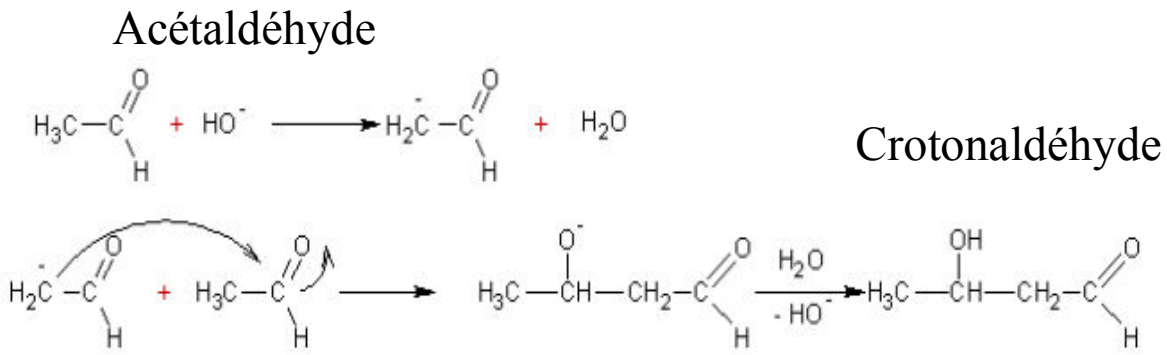


Schéma 1. *Mécanisme de formation du crotonaldéhyde correspondant à une aldolisation de l'acétaldéhyde.*

Dans le cas des MOFs, la bande de l'acétaldéhyde se trouve très proche des bandes de structure du MOF, ce qui perturbe partiellement la bande de coordination de l'acétaldéhyde vers les bas nombres d'onde. Il est ainsi nécessaire de se limiter à l'aire de la demi bande de plus hauts nombres d'onde (entre 1711 et 1740 cm^{-1}), afin d'obtenir un ε apparent qui correspond au coefficient directeur de la droite (**Figure 11**). Le fait de ne pas avoir un ε global ne perturbe pas les résultats et permet de quantifier la quantité d'acétaldéhyde restante à la surface.

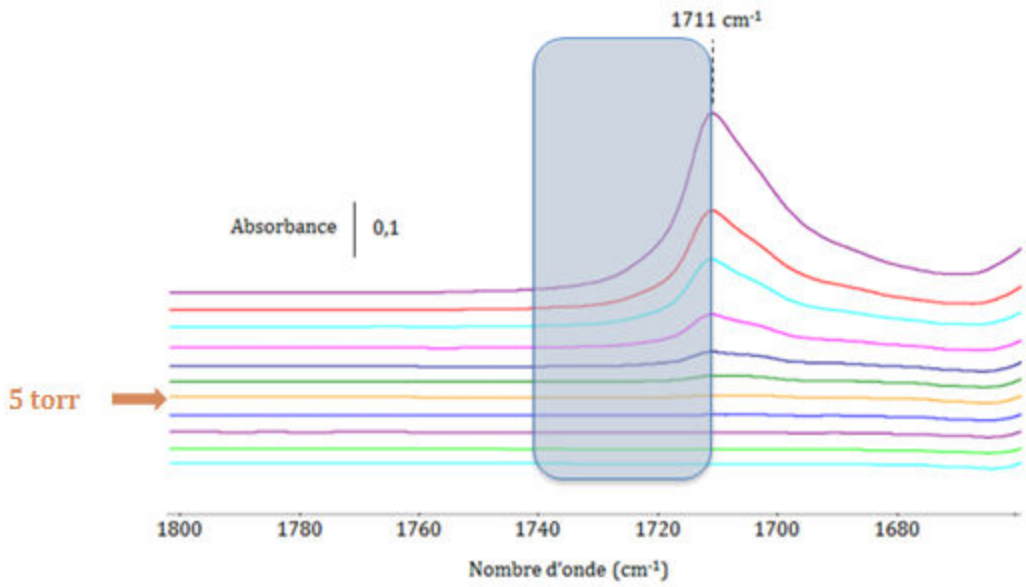
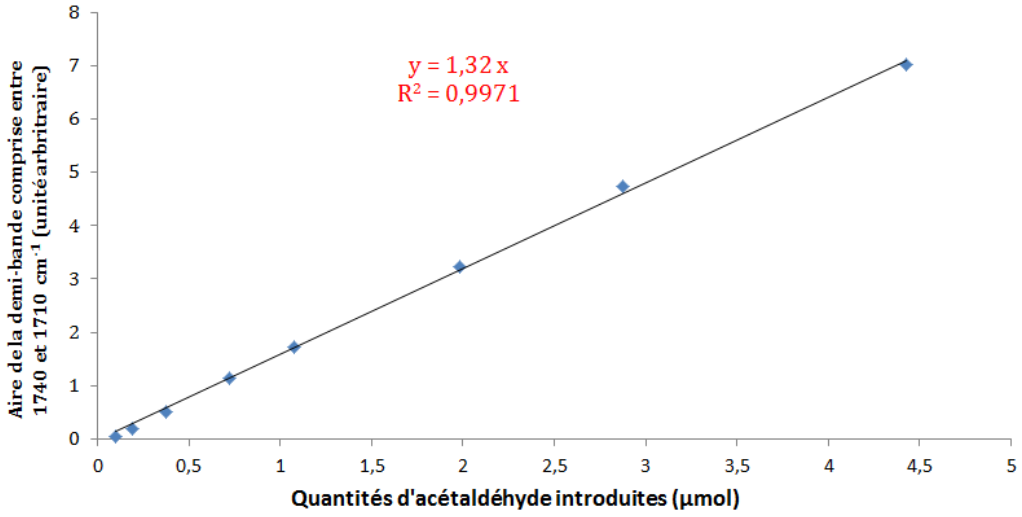


Figure 11. *Région «1800 – 1600 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction du MIL-100(Fe) (le spectre de la surface activée est soustrait aux spectres après adsorption d'une dose donnée d'acétaldéhyde, le tout étant normalisé à 5 mg) exposé à des quantités croissantes d'acétaldéhyde (de bas en haut : 0,002 µmol, 0,02 µmol, 0,03 µmol, 0,05 µmol, 0,1 µmol (soit 5 torr), 0,19 µmol, 0,38 µmol, 0,73 µmol, 1,1 µmol, 2,95 µmol (soit 160 torr), 4,43 µmol, d'acétaldéhyde pour 5 mg de MIL-100(Fe)).*

Le **Graphique 1** représente l'aire de la demi-bande (1740–1710 cm^{-1}) de l'acétaldéhyde en fonction de la quantité d'acétaldéhyde introduite ramenée à 5 mg de MIL-100(Fe). On obtient un ε apparent de 1,32 cm^{-1}.µmol^{-1}.



Graphique 1. *Aire de la demi-bande en fonction de la quantité d'acétaldéhyde introduite (le tout normalisé à 5 mg de MIL-100(Fe)).*

Cette caractérisation a été réalisée pour la Basolite et le MIL-127(Fe). Nous obtenons des valeurs de ε apparent relativement proches : 1,22 cm^{-1}.µmol^{-1} et 1,33 cm^{-1}.µmol^{-1} pour la

Basolite A520 et le MIL-127(Fe). Nous obtenons ainsi un ε apparent moyen de 1,28 $cm^{-1}.\mu mol^{-1}$ +/- 0,06.

❖ Zéolithe (description en Annexe 3)

Les **Figures 12 et 13** nous présentent les spectres IR de surface de soustraction de la zéolithe lors de l'adsorption d'acétaldéhyde. La région du spectre comprise entre 1700 et 1300 cm^{-1} nous est cette fois-ci accessible, les bandes de structure de ce matériau se trouvant en dessous de 1300 cm^{-1}. La bande caractéristique de la vibration C=O de l'acétaldéhyde apparaît à 1700 cm^{-1} dès 2 torr d'acétaldéhyde (soit 0,16 µmol d'acétaldéhyde pour 5 mg de zéolithe) et son intensité augmente lors de l'ajout de quantités plus importantes. Il est à noter qu'un décalage vers les nombres d'ondes plus élevés va accompagner l'augmentation de l'intensité de la bande. Cela peut être mis en relation avec les effets de couplage statique et dynamique entre molécules d'adsorbat. [30]

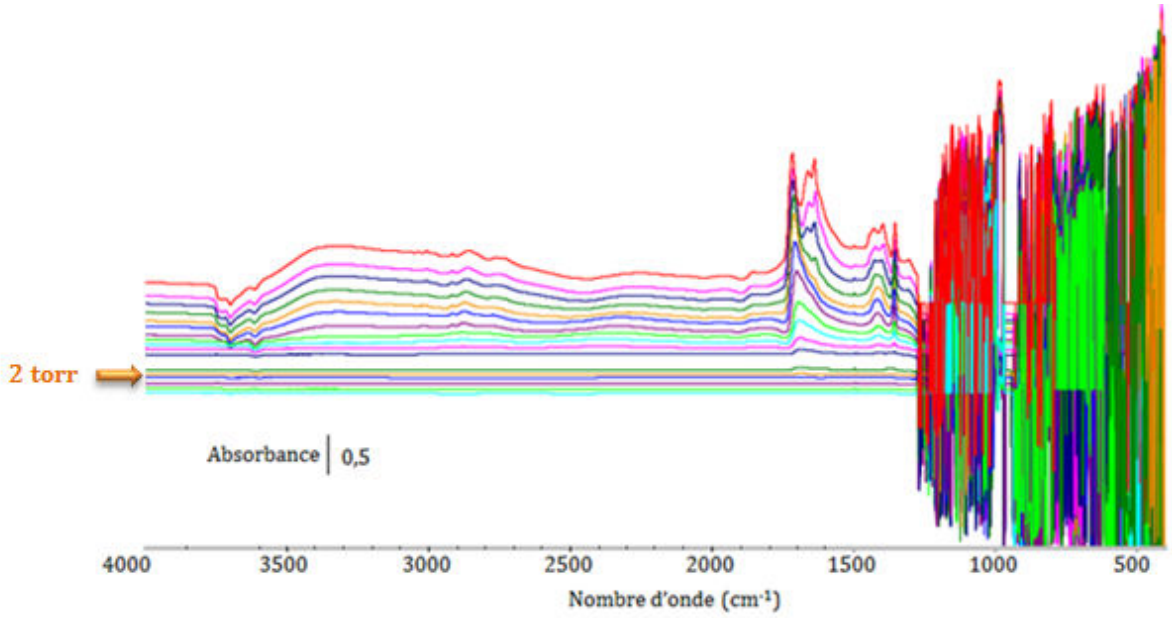


Figure 12. *Région « 4000 – 500 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction de la zéolithe (le spectre de la surface activée est soustrait aux spectres après adsorption d'une dose donnée d'acétaldéhyde, le tout normalisé à 5 mg) exposée à des quantités croissantes d'acétaldéhyde (de bas en haut : 0,003 µmol, 0,001 µmol, 0,01 µmol, 0,02 µmol, 0,04 µmol (soit 2 torr) 0,08 µmol, 0,16 µmol l, 0,31 µmol, 0,64 µmol, 0,97 µmol, 1,76 µmol, 2,54 µmol, 3,92 µmol, 5,29 µmol, 7,06 µmol, 8,82 µmol, 11,25 µmol d'acétaldéhyde pour 5 mg de zéolithe).*

Dans la région 1880-1550 cm^{-1} (**Figure 13**), on observe l'apparition de nouvelles bandes à forte pression (250 torr soit 3,92 µmol). Ces bandes situées à 1630 cm^{-1} et 1662 cm^{-1} sont caractéristiques d'une réaction de l'acétaldéhyde à la surface de la zéolithe à température ambiante.

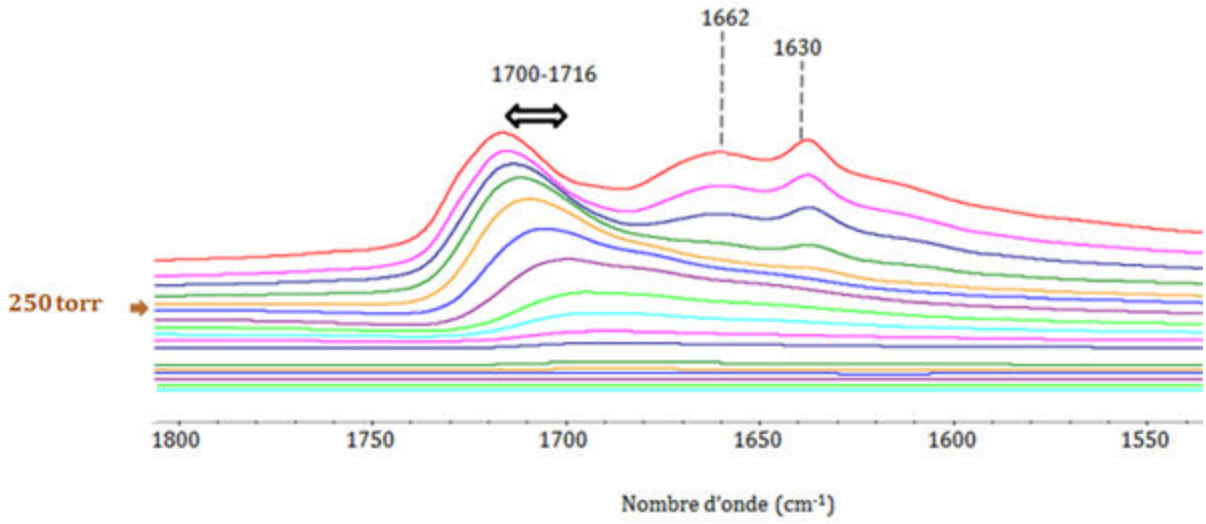


Figure 13. *Région « 1800 – 1550 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction de la zéolithe (le spectre de la surface activée est soustrait aux spectres après adsorption d'une dose donnée d'acétaldéhyde, le tout normalisé à 5 mg) exposée à des quantités croissantes d'acétaldéhyde (de bas en haut : 0,003 µmol, 0,001 µmol, 0,01 µmol, 0,02 µmol, 0,04 µmol 0,08 µmol, 0,16 µmol l, 0,31 µmol, 0,64 µmol, 0,97 µmol, 1,76 µmol, 2,54 µmol, 3,92 µmol (soit 250 torr), 5,29 µmol, 7,06 µmol, 8,82 µmol, 11,25 µmol d'acétaldéhyde pour 5 mg de zéolithe..*

L'étude de la désorption de l'acétaldéhyde nous permet d'obtenir des informations supplémentaires sur cette réaction de surface (**Figure 14**). Pour cela l'échantillon est chauffé par palliers de 50 °C pendant 20 min de la température ambiante (25 °C) jusqu'à la température d'activation (450 °C). En étudiant les spectres de soustraction obtenus nous pouvons dresser plusieurs constats :

- Les bandes caractéristiques de l'acétaldéhyde (1700 cm^{-1}, 1682 cm^{-1} et 1352 cm^{-1}) disparaissent avec la mise sous vide de la cellule ; montrant que l'acétaldéhyde n'est que très faiblement adsorbé sur la zéolithe.
- Les nouvelles bandes observées lors des ajouts dosés (1662 cm^{-1} et 1630 cm^{-1}) vont diminuer en intensité avec l'augmentation de la température jusqu'à disparaître entre 150 °C et 200 °C ; elles confirment la présence d'une nouvelle espèce sur la surface créée lors de l'adsorption de l'acétaldéhyde sur la zéolithe et qui disparaît lors de la montée en température.
- Une série de nouvelles bandes apparaît avec l'augmentation de la température. La première à 1566 cm^{-1} présente à 50 °C et 100°C, disparaît en révélant une bande à 1589 cm^{-1} et une seconde à 1500 cm^{-1}. Ces deux bandes étaient certainement présentes initialement mais camouflées par celle à 1566 cm^{-1}, plus intense. Enfin une série de bandes entre 1375 cm^{-1} et 1443 cm^{-1}, déjà présentes à saturation d'acétaldéhyde, qui diminuent en intensité mais persistent tout de même jusqu'à 200 °C.
- Ces observations confirment bien l'apparition de composés nouveaux qui se forment par réaction de l'acétaldéhyde sur la surface de la zéolithe. Pour déterminer quelles sont ces nouvelles espèces chimiques il faut s'interroger sur la nature de la zéolithe

et sur l'effet qu'elle peut avoir sur l'acétaldéhyde. Il est probable que l'acétaldéhyde subisse une réaction de crotonisation due à l'acidité de la surface de la zéolithe (**Schéma 1**). Des travaux antérieurs[31] permettent de consolider cette hypothèse.

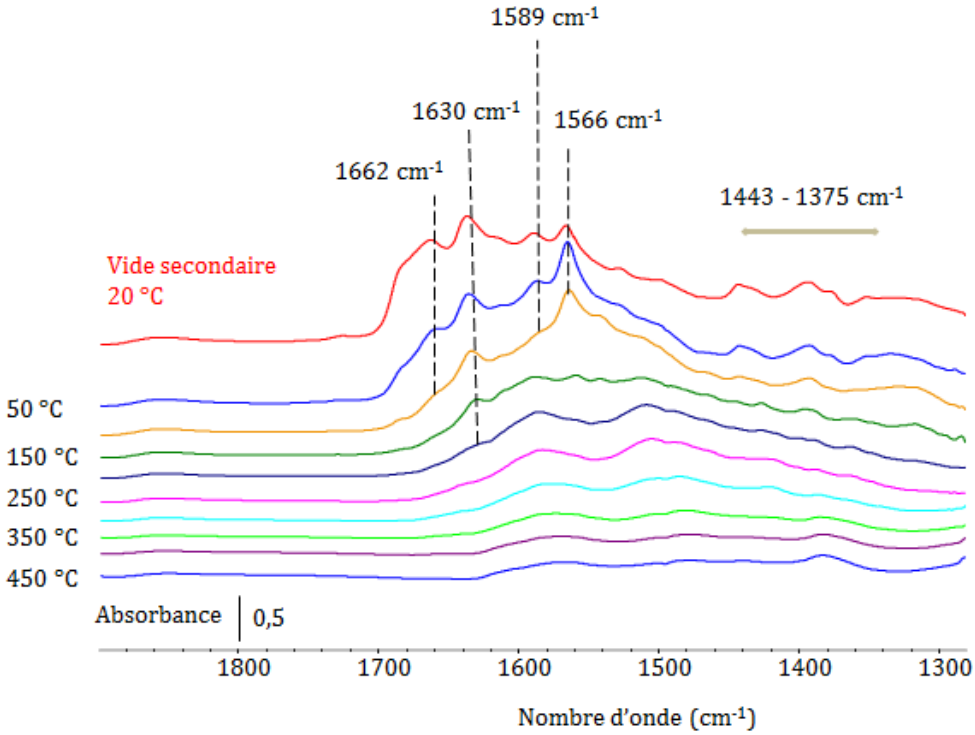


Figure 14. *Région « 1800 – 1550 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction de la zéolithe (le spectre de la surface activée est soustrait aux spectres après adsorption d'une dose donnée d'acétaldéhyde qui sont normalisés à 5 mg) lors de la désorption à température programmée de l'acétaldéhyde.*

3.5 Résultats sur le toluène

La **Figure 15** nous présente les spectres IR de surface de soustraction du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption de toluène. La coordination du toluène est visible par spectroscopie IR grâce aux bandes caractéristiques des liaisons C-H situées entre 3100 cm^{-1} et 2900 cm^{-1}. Contrairement à l'acétaldéhyde, les bandes caractéristiques du toluène ne sont pas perturbées par les bandes de structure du MOF. Le **Graphique 2** représente l'aire des bandes caractéristiques du toluène en fonction de la quantité introduite pour 5 mg de MIL-100(Fe).

On obtient un ε de 1,5 cm^{-1}.µmol^{-1} qui sera utilisé pour la quantification des espèces présentes à la surface du matériau pendant les analyses en spectroscopie *operando*.

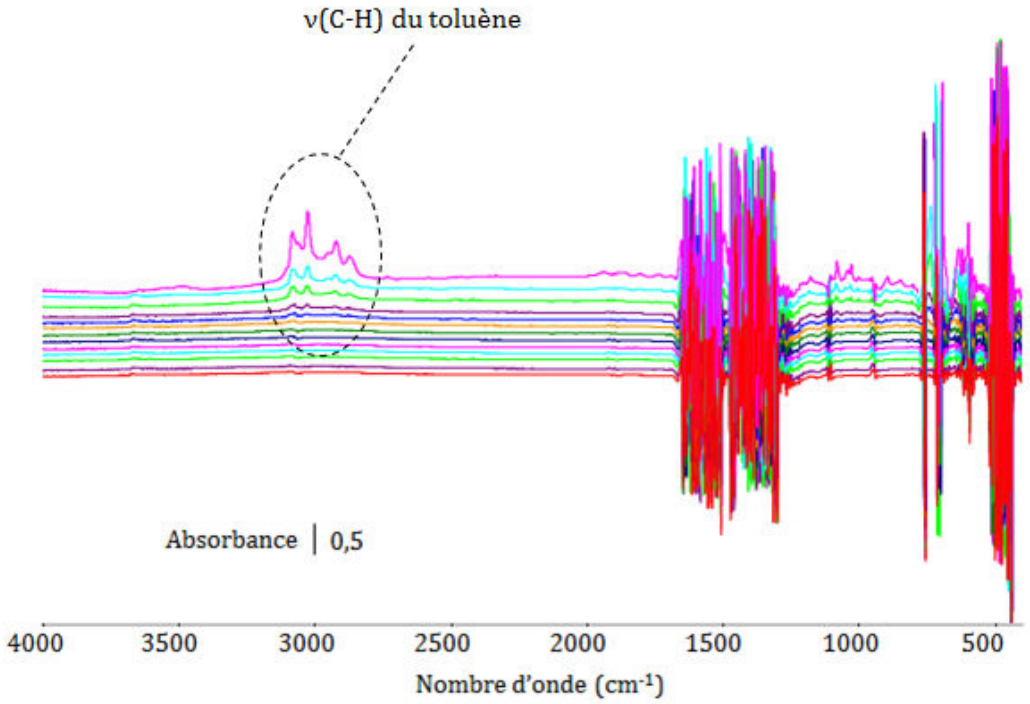
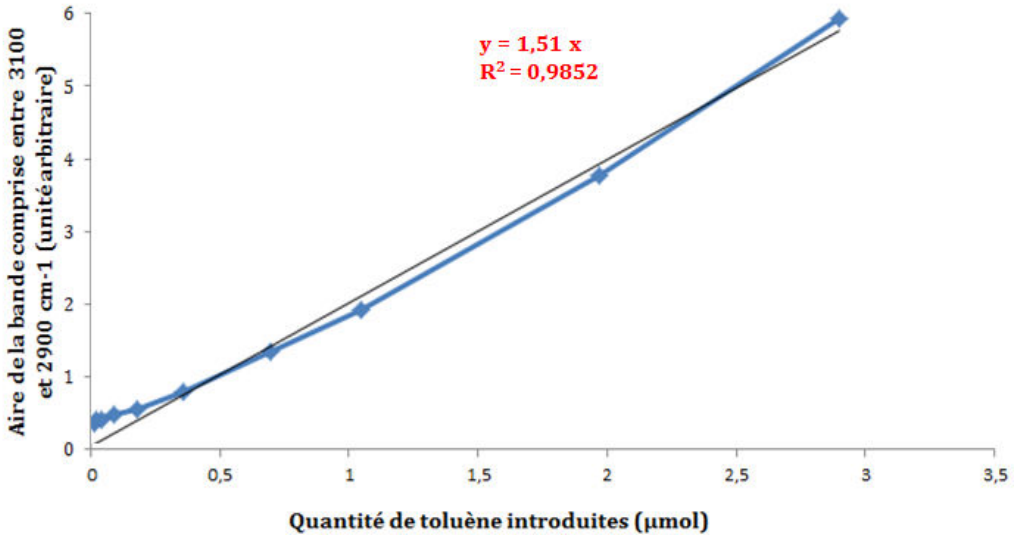


Figure 15. *Région « 4000 – 500 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction du MIL-100(Fe) (le spectre de la surface activée est soustrait aux spectres après adsorption d'une dose donnée de toluène, le tout étant normalisé à 5 mg) exposé à des quantités croissantes d'acétaldéhyde (de bas en haut : 0,19 µmol, 0,24 µmol, 1,19 µmol, 1,20 µmol, 2,07 µmol, 4,17 µmol, 9,52 µmol, 18,1 µmol, 35,1 µmol, 36,3 µmol, 96,3 µmol 96,9 µmol et 197 µmol d'acétaldéhyde pour 5 mg de MIL-100(Fe)).*



Graphique 2. *Aire de la bande en fonction de la quantité de toluène introduite pour MIL-100(Fe) (le tout normalisé à 5 mg de MIL-100(Fe)).*

4 Spectroscopie *operando*

Le terme *operando* vient du Latin *operare* (fonctionner, travailler) ; il a été introduit au début des années 2000 pour indiquer les études spectroscopiques conduites sur un catalyseur en fonctionnement. On y observe (par différentes méthodes) le matériau et ses évolutions, en même temps qu'on quantifie les paramètres catalytiques conversion et sélectivité.[32],[33] Plus récemment, ce concept a été étendu à d'autres phénomènes non-catalytiques; de telle sorte, le terme *operando,* est aussi utilisé pour suivre des adsorbants en fonctionnement, par exemple.

4.1 Description du système

Le système utilisé pour les expériences est constitué de :

- Un bâti d'arrivée des gaz nécessaire à la mise sous flux (**Figure 16**). Des débitmètres massiques permettent de contrôler avec précision et individuellement les différents gaz formant le mélange réactif. Ils sont reliés à un logiciel afin d'être pilotés informatiquement par l'expérimentateur. Les phases vapeur sont introduites *via* des saturateurs.
- Une cellule-réacteur IR contenant l'échantillon (**Figure 17**). De part et d'autre de celui-ci sont placées des fenêtres en bromure de potassium (KBr) ou fluorure de calcium (CaF_2), transparentes à l'IR, qui permettent l'observation des espèces adsorbées sur l'échantillon au cours de la réaction et la limitation du volume mort à environ 0,42 cm^3. Le mélange réactionnel est amené sur le catalyseur perpendiculairement au faisceau IR. Ainsi, les gaz arrivent sur la tranche de la pastille, passent sur chacune des faces, réagissent et ressortent à l'autre extrémité. Des résistances chauffantes entourent la cellule pour lui permettre de monter en température jusqu'à 600 °C. Un thermocouple placé au plus proche de la pastille permet de contrôler sa température. La cellule est principalement constituée d'acier inoxydable et son étanchéité est assurée par des joints protégés des hautes températures par un système de refroidissement à air.
- Une série d'analyseurs de la phase gazeuse en sortie de la cellule IR.

Les caractéristiques du bâti et de la cellule-réacteur ont été publiées dans plusieurs articles.[34]

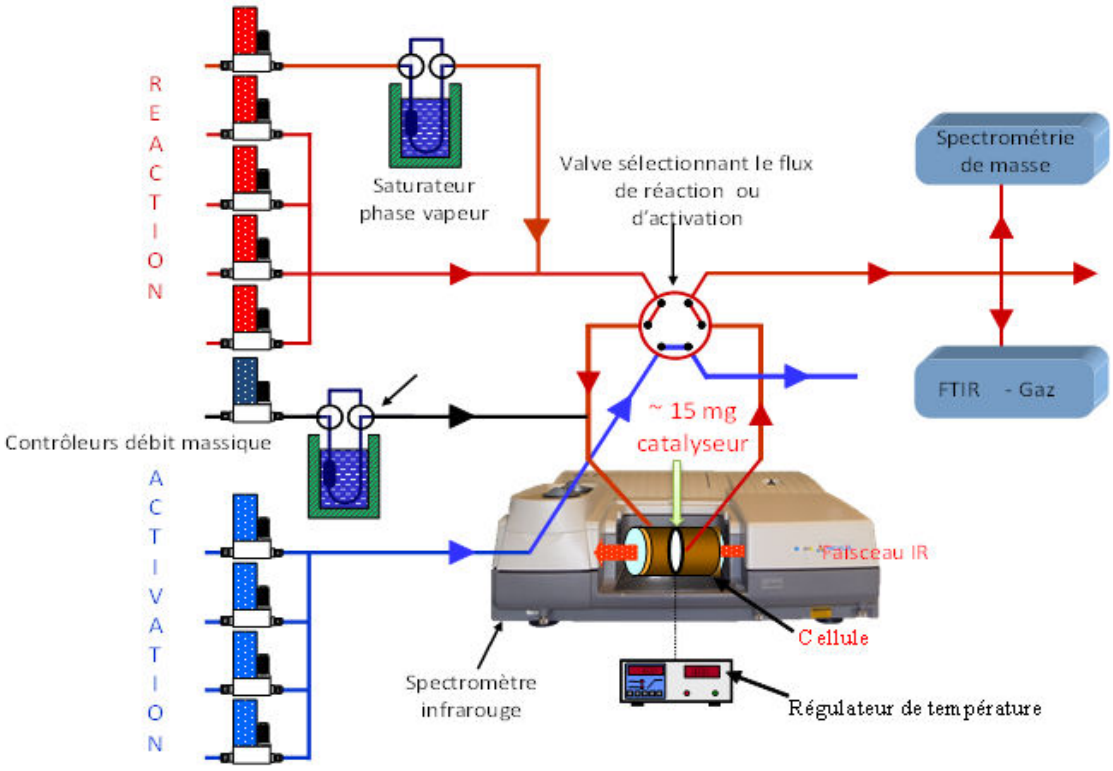


***Figure 16**. Système operando type disponible au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie.*[28]

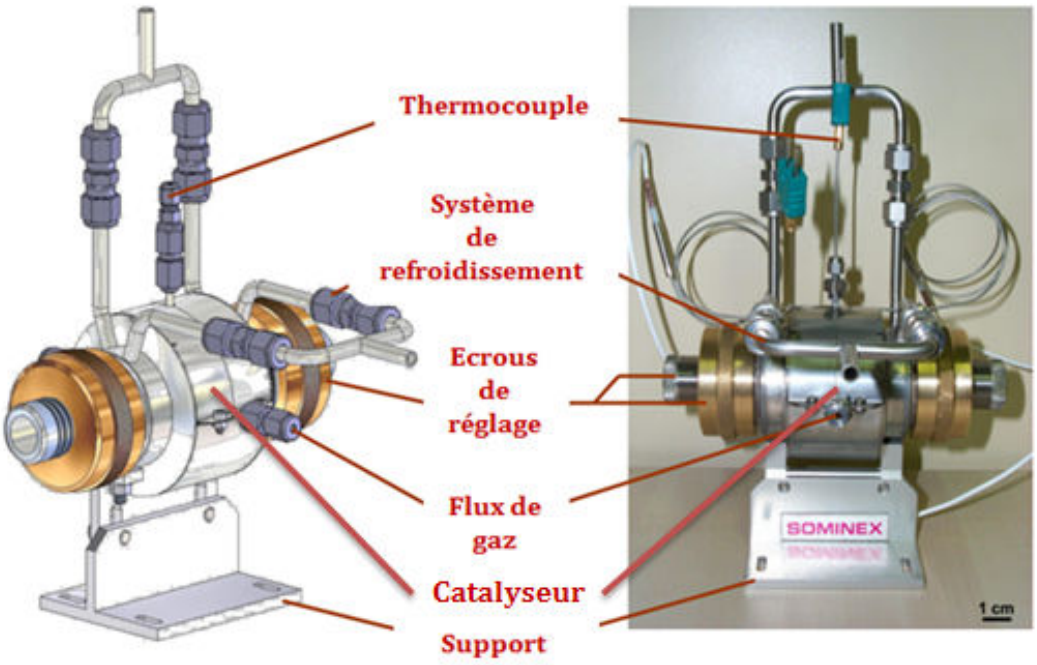


***Figure 17.** Cellule operando type disponible au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie.* [28]

Comme mentionné, précédemment, le fait d'avoir trois méthodes pour quantifier les processus (IR de surface, IR de la phase gaz et spectrométrie de masse) permettent d'affiner les résultats et de minimiser les incertitudes (l'écart type obtenu est de 10 %) :

- La spectrométrie de masse permet la quantification des espèces adsorbées et l'accès aux profils de désorption *via* le suivi cinétique de certaines masses. Ainsi nous suivrons le pic m/z = 29 pour l'acétaldéhyde (**Figure 18**) et celui m/z = 91 pour le toluène (**Figure 19**). Au préalable, un étalonnage est effectué pour chaque COV. Il permet d'attribuer à chaque valeur du signal du pic une concentration de COV correspondante. On considère qu'à l'entrée de la cellule on a une quantité de COV égale à la concentration établie *via* les débitmètres massiques (soit 700 ppm) multipliée par la durée de la phase considérée du protocole expérimental. A la sortie de la cellule, on a la quantité de COV non adsorbée par l'échantillon qui est égale à celle détectée par le spectromètre de masse. Celle-ci est obtenue en intégrant les concentrations de COV déduites à partir de l'intensité électrique du pic. Ainsi, pour obtenir la quantité de COV adsorbée, on soustrait à la quantité de COV envoyée à la quantité de COV détectée par spectrométrie de masse. A cette valeur, on retire une valeur obtenue avec « un blanc » qui a été obtenu en effectuant la même manipulation mais sans adsorbant. Ensuite, les volumes (ppm · s) sont convertis en quantités molaires (µmol.g.$^{-1}$) en utilisant l'équation des gaz parfaits (**voir Annexe 5**). Un calcul similaire est effectué pour obtenir la quantité de COV désorbée.

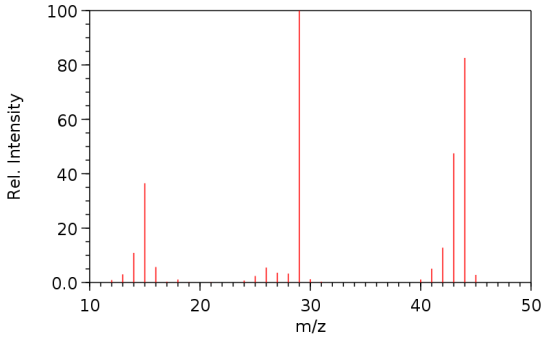


Figure 18. *Spectre de l'acétaldéhyde en banque de spectres par ionisation électronique. Le pic à m/z = 29 correspond à l'ion $C_3H_7^+$; c'est le pic de base.*[35]

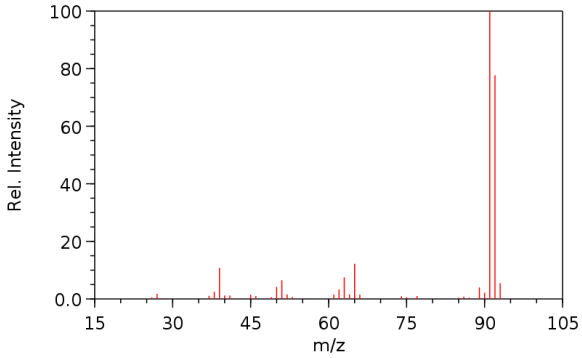


Figure 19. *Spectre du toluène en banque de spectres par ionisation électronique. Le pic à m/z = 91 correspond à l'ion $C_7H_7^+$; c'est le pic de base.*[35]

- IR : grâce à l'application Macros Basic du logiciel d'acquisition/traitement des spectres IR OMNIC, un enregistrement alterné de la phase gaz et de la surface de l'échantillon est réalisé. Il est alors possible de suivre l'évolution temporelle des espèces présentes à la surface de l'adsorbant, ainsi que celles présente dans la phase gaz effluente. Pour l'acétaldéhyde nous suivrons ainsi en phase gaz l'aire de la bande comprise entre 1860 et 1630 cm^{-1} (**Figure 20**) et pour le toluène celle entre 3100 et 2900 cm^{-1} (**Figure 21**) au cours du temps. Au préalable, un étalonnage est également effectué. Il permet d'attribuer à chaque aire, une concentration de COV correspondante. La démarche calculatoire est la même que celle utilisée pour la spectrométrie de masse.

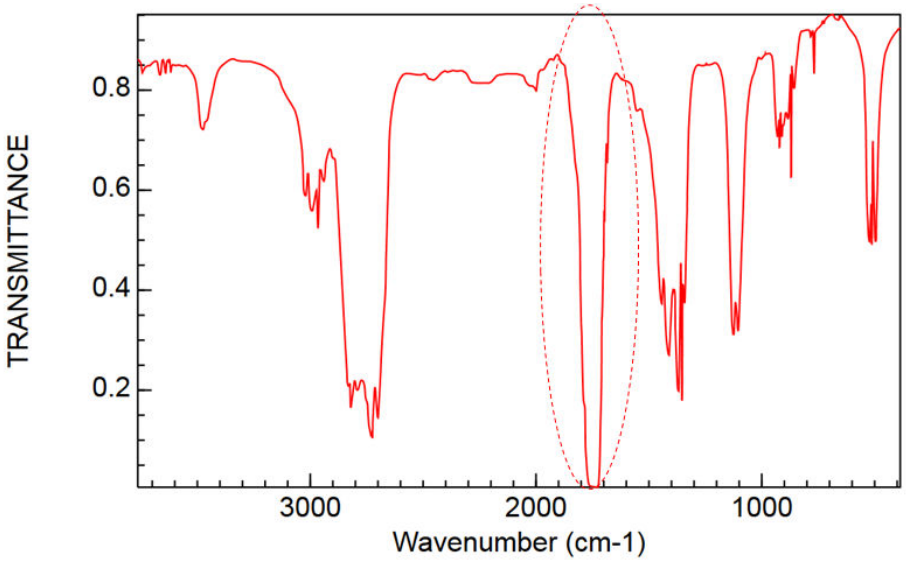


Figure 20. *Spectre IR en phase gaz de l'acétaldéhyde.*[35]

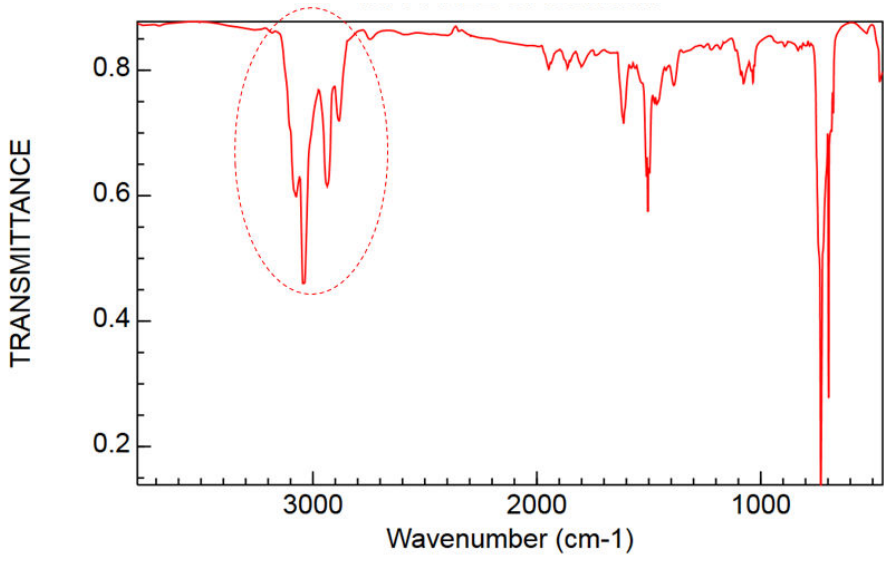


Figure 21. *Spectre IR en phase gaz du toluène.*[35]

4.2 Protocole expérimental

Le protocole expérimental utilisé lors des caractérisations par spectroscopie *operando* avec les molécules cibles est présentée en **Figure 22**. La durée de l'activation et des rampes de montée en température sont fixes tandis que les durées d'adsorption et des différentes désorptions sont fonction du matériau étudié et de sa capacité d'adsorption.

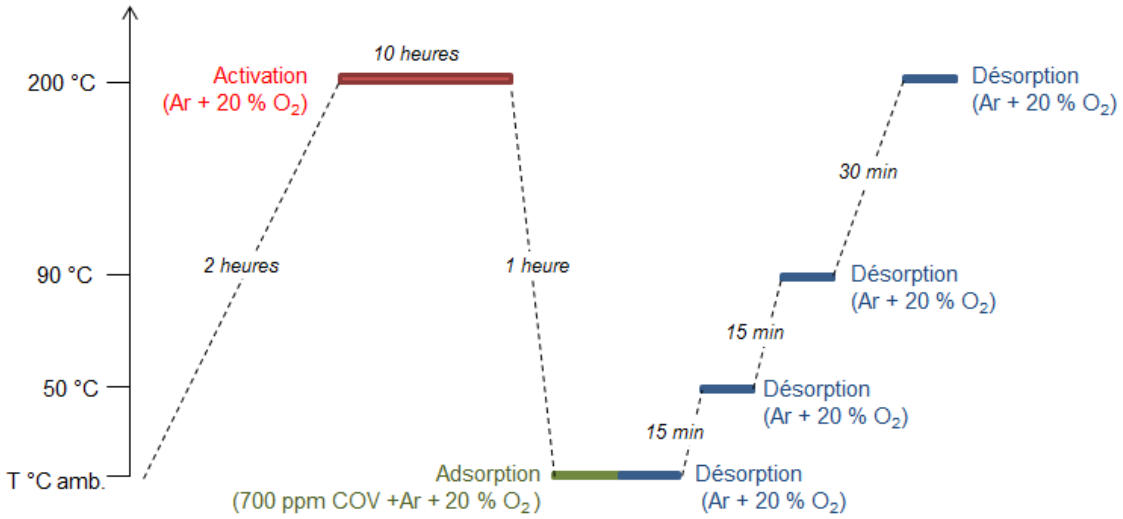


Figure 22. *Protocole expérimental des caractérisations par spectroscopie operando.*

Des pastilles autosupportées ont été préparées à partir des MOFs initialement sous forme de poudre. Ainsi, après broyage dans un mortier, le matériau est mis en forme dans un moule puis compacté à l'aide d'une presse pour obtenir une pastille de 15 à 20 mg environ, d'une surface de 2 cm^2 (pression : 1 tonne/cm^2). La pastille obtenue est alors insérée dans la cellule *operando*.

Dans un premier temps, les MOFs sont activés sous flux d'activation (20 mL/min) composé d'argon (gaz porteur, inerte et sec; il joue le rôle de l'azote de l'air qui n'a pas d'interaction spécifique avec les MOFs) et de 20 % O_2 (teneur comparable à celle de l'air) selon le programme suivant (**Figure 19**) :

- Montée en température à partir de la température ambiante jusqu'à 200 °C en 2 heures.
- Palier de 10 heures à 200 °C pour éliminer l'eau et les impuretés résiduelles liées à la synthèse.
- Descente en température contrôlée jusqu'à l'ambiant en 1 heure.

La zéolithe étudiée se présentait quant à elle sous forme d'extrudés. Elle a également été broyée dans un mortier, mise sous forme de pastille et activée à 400 °C pendant 10 heures dans les mêmes conditions que les MOFs. Le charbon actif a été introduit dans un réacteur tubulaire (**voir Annexe 5**) et activé à 200 °C.

S'ensuit l'étape d'adsorption sous flux réactionnel (flux total de 20 mL/min ; Ar + 20 % O_2 + 700 ppm de COV) à température ambiante. Le choix d'une concentration de

700 ppm en COV, nettement plus élevée que celles relevées dans l'habitacle d'un véhicule, permet d'évaluer l'efficacité d'adsorption jusqu'à saturation du matériau en moins d'une journée de manipulation. Sinon l'expérience aurait demandé plusieurs jours, avec une maitrise très difficile de la stabilité des instruments de mesure du fait de concentrations trop faibles et des fluctuations des signaux. Les graphiques ci-après illustrent le suivi de l'adsorption d'acétaldéhyde par la Basolite A520 par spectrométrie de masse (**Figure 23**) et par IR (**Figures 24 à 26**).

A la fin de l'adsorption (le MOF arrivant alors à saturation), sa capacité maximale d'adsorption est déterminée en analysant la phase de gaz effluente, par spectrométrie de masse (le niveau de COV atteint sera de nouveau au niveau des COV initiaux correspondant aux 700 ppm **Figure 23**) et par IR (on retrouve l'aire de la bande correspondant aux 700 ppm de COV **Figures 24 à 26**). Ainsi, une fois la saturation atteinte, vient l'étape de désorption à température ambiante. Pour cela, on bascule vers le flux d'activation (20 mL/min; Ar + 20 % O_2). Si le matériau désorbe à température ambiante en l'absence du polluant, nous observons une réponse en SM et en IR qui se traduit respectivement par une augmentation du niveau des masses caractéristiques et l'augmentation de l'aire de la bande IR correspondant aux 700 ppm de COV choisi et toujours analysé en by-pass (afin d'avoir une valeur de référence fiable). Tout comme pour l'adsorption, on détermine la fin de la désorption par l'analyse de la phase de gaz effluente où l'on retrouve l'aire de la bande correspondant aux 700 ppm de COV.

Finalement, toujours sous flux d'activation (flux total : 20 mL/min; Ar + 20 % O_2) la désorption va être étudiée à 50 °C, 90 °C puis 200 °C. La durée de l'activation et des rampes de montée en température sont fixes, tandis que les durées d'adsorption et des différentes désorptions sont fonction du temps pris pour chaque matériau étudié à atteindre la saturation pour l'adsorption ou le maximum de désorption.

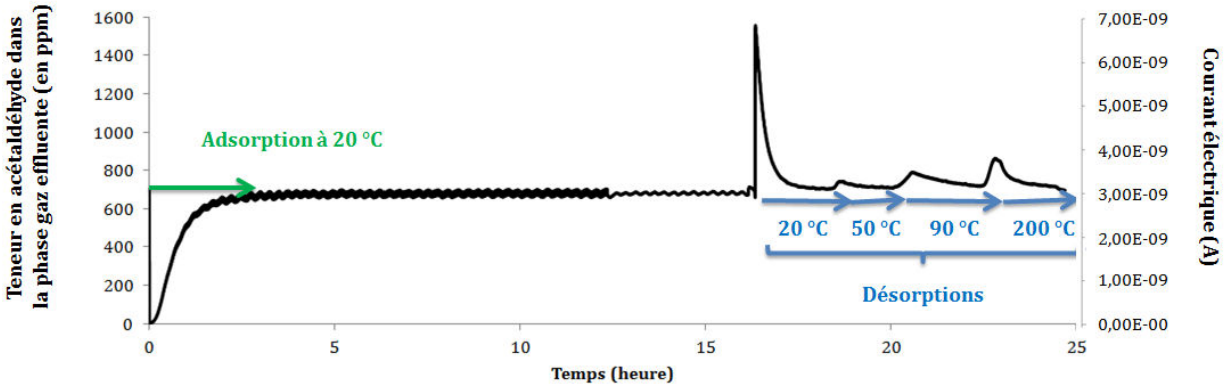


Figure 23. *Suivi par spectrométrie de masse du courant ionique détecté par le fragment de masse 29 en fonction du temps et la teneur en acétaldéhyde dans la phase gaz effluente (en ppm) correspondante pour la Basolite A520.*

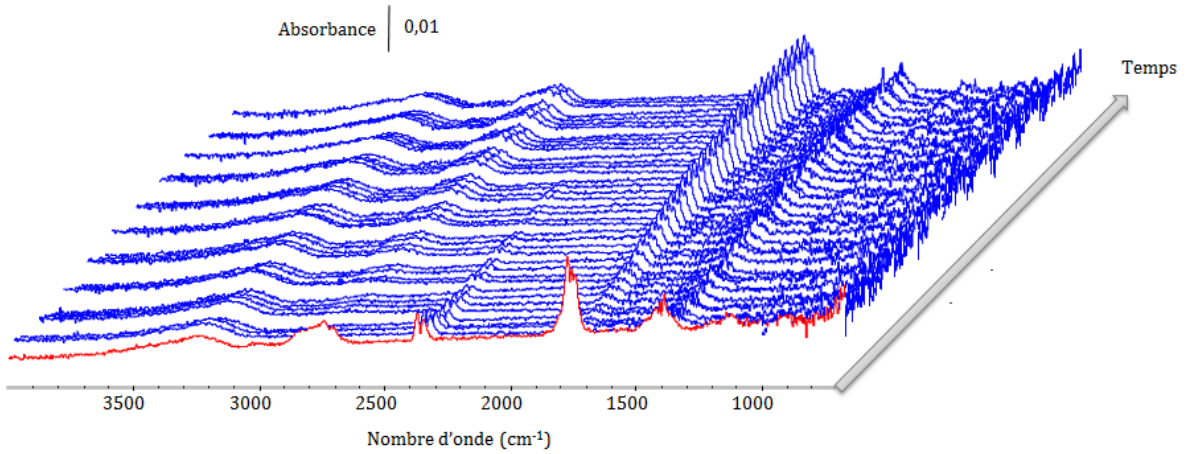


Figure 24. *Evolution des spectres IR en phase gaz effluente en fonction du temps lors de l'étape d'adsorption à 20 °C pour la Basolite A520. Le spectre rouge correspondant au spectre de l'acétaldéhyde avant l'adsorption.*

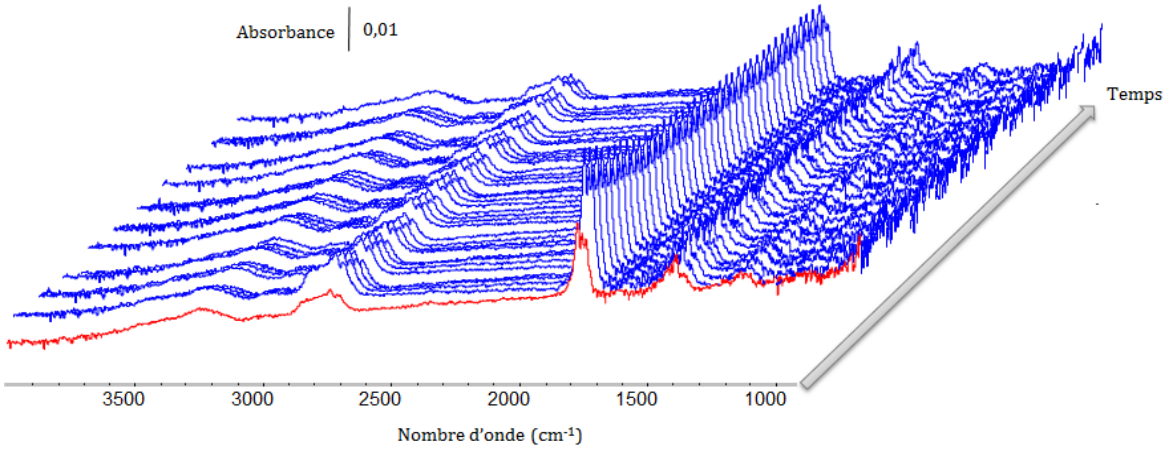


Figure 25. *Evolution des spectres IR en phase gaz effluente en fonction du temps lors de l'étape de désorption à 20 °C pour la Basolite A520. Le spectre rouge correspondant au spectre de l'acétaldéhyde avant la désorption.*

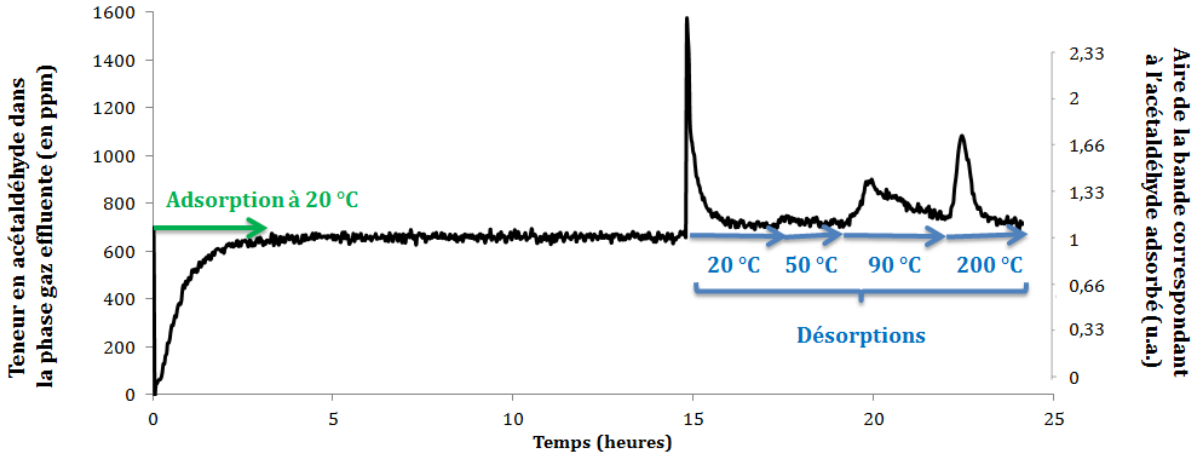


Figure 26 *Suivi par spectroscopie IR de l'aire de la bande correspond à l'acétaldéhyde présent en fonction du temps et la teneur en acétaldéhyde correspondante dans la phase gaz effluente (en ppm) pour la Basolite A520.*

Nous illustrerons les résultats à l'aide d'un tableau récapitulatif des quantités de COV adsorbées et désorbées par échantillon aux différentes températures. En particulier, on reportera les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température par rapport à la température précédente. Ces résultats seront exprimés en $mmol.g^{-1}$ d'adsorbant. Nous avons utilisé les masses des adsorbants non activés. Il est à noter que le temps d'usage du véhicule sans relargage du matériau $T_{stockage\ sans\ fuite}$ (s'exprimant en minutes) est égal : $\boldsymbol{T} = \frac{\boldsymbol{q_{Stockage\ sans\ fuite}}}{\boldsymbol{Q_{polluants}}}$

Avec $\mathbf{q_{stockage\ sans\ fuite}}$: quantité correspondant au stockage sans fuite ($mmol.g^{-1}$),

$Q_{polluants}$: quantité de polluants adsorbés par minute ($mmol.min^{-1}$).

Pour cela, nous avons considéré :

$$\mathbf{Q_{polluants}} = \mathbf{ventilation} \times \mathbf{C_{max}}$$

Avec l'hypothèse sur **le débit d'air traité dans** la voiture prise égale à 500 kg air / heure soit 7 m^3d'air/minute ;

$\mathbf{C_{max}}$: la concentration max concentration maximale de polluants mesurée dans l'air habitacle (ex : 50 $\mu g/m^3$ pour l'acétaldéhyde et 74 $\mu g/m^3$ pour le toluène).[36[Ces valeurs sont tirées d'une étude portant sur l'exposition des citadins aux polluants atmosphériques au cours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne.

Bien évidemment, ces valeurs sont vraies pour les conditions expérimentales choisies (temps de contact entre gaz et adsorbant, mise en forme du solide, géométrie du réacteur, etc.), mais donnent déjà des éléments pour un déploiement de cette technologie

4.3 Résultats sur l'acétaldéhyde

La **Figure 27** présente les spectres de surface de soustraction de quelques MOFs lors de l'adsorption d'acétaldéhyde à saturation à température ambiante. La saturation représente la capacité maximale de molécule cible que peut adsorber le matériau. La bande caractéristique de la vibration C=O de l'acétaldéhyde apparaît vers 1700 cm^{-1}; en même temps nous observons une perturbation des OH vers 3600 cm^{-1}.

La **Figure 28** présente les spectres de surface de soustraction de la zéolithe 2h30 et 60h après le début de l'adsorption de l'acétaldéhyde. Nous observons la condensation de l'acétaldéhyde dans la région 1700 et 1500 cm^{-1} en crotonaldéhyde, qui lui-même se condense progressivement.

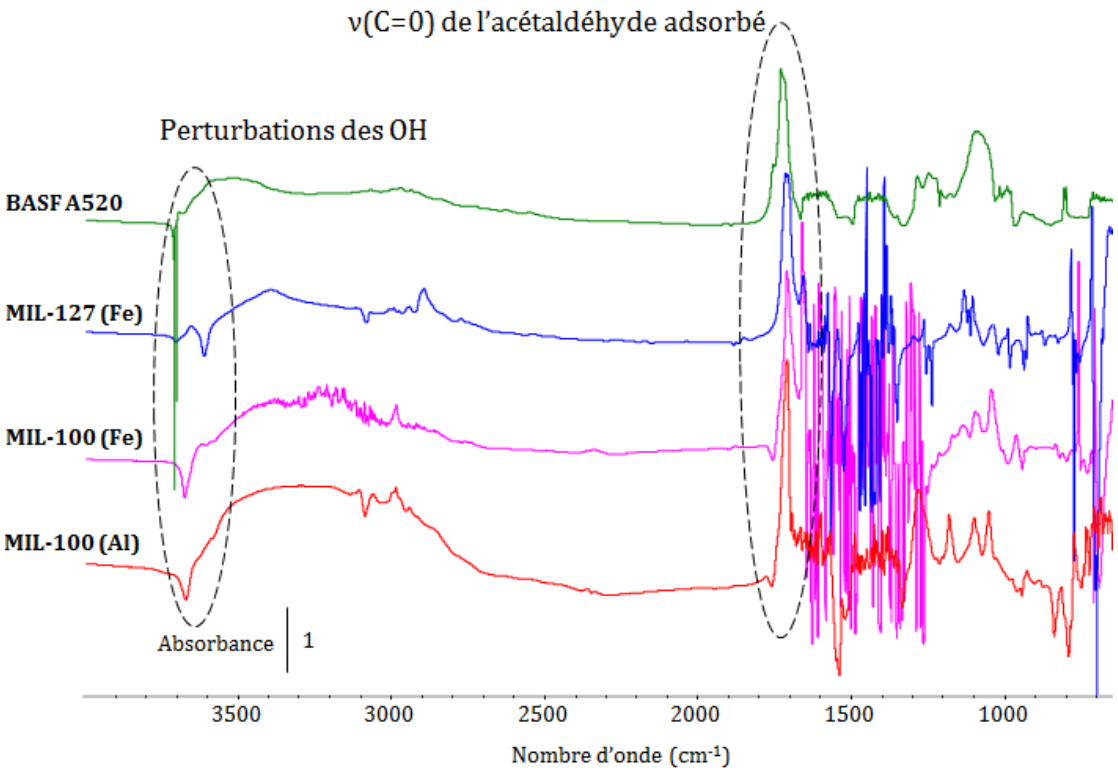


Figure 27. *Région « 4000 – 800 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction du MIL-100(Al), du MIL-100(Fe), du MIL-127(Fe) et de la Basolite A520 (le spectre de la surface activée est soustrait au spectre obtenu à saturation, le tout est normalisé à 5 mg).*

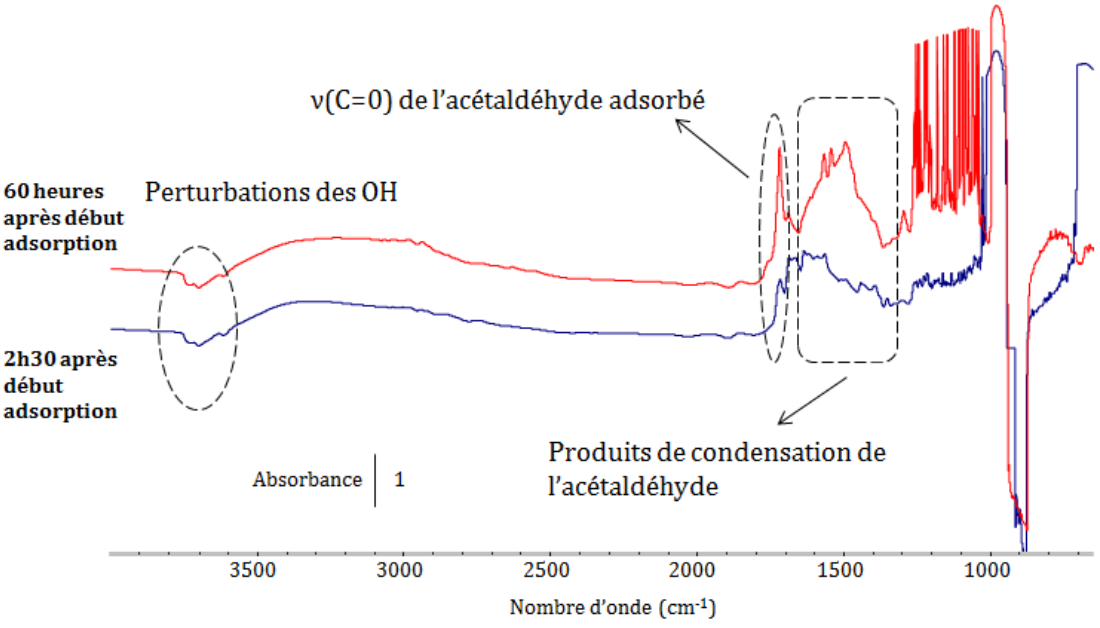


Figure 28. *Région « 4000 – 800 cm^{-1} » ; où figurent de bas en haut les spectres de surface de soustraction de la zéolithe 2 heures et 30 minutes après l'adsorption d'acétaldéhyde puis 60 heures (le spectre de la surface activée est soustrait au spectre obtenu à saturation , le tout est normalisé à 5 mg).*

❖ Le MIL-127(Fe)

Le MIL-127(Fe), MOF microporeux et possédant une forte concentration en sites acides de Lewis, est un candidat prometteur pour cette campagne portant sur l'acétaldéhyde (**Tableau 1**). Il adsorbe une quantité importante de polluant (1,73 $mmol.g^{-1}$), en retient une quantité acceptable jusqu'à 50 °C : 1,04 $mmol.g^{-1}$ restant à cette température, soit 60 % de la quantité adsorbée. Il présente une bonne régénération : 22 % et 49 % à respectivement 90 et 200 °C (ces pourcentages étant normés par rapport à la quantité retenue à 50 °C). D'autre part, il présente le stockage sans fuite le plus important (0,24 $mmol.g^{-1}$). On peut estimer (en tenant compte des hypothèses ci-dessus) que le temps d'usage du véhicule avec 100 % d'adsorption et de ce fait sans risque de relargage est de 72 $min.g^{-1}$. A partir de 200 °C on observe la transformation d'une infime quantité d'acétaldéhyde en crotonaldéhyde (réaction d'aldolisation, **Schéma 1**) identifiée par l'apparition d'un épaulement à 1685 cm^{-1} dans le spectre IR de l'échantillon (**voir Annexe 5**). Cette espèce est produite en présence de sites acides forts, normalement absents sur cet échantillon. Par la suite, nous verrons que la présence d'acide libre serait à l'origine de cette réaction : lorsque ces traces sont éliminées, la transformation d'acétaldéhyde en crotonaldéhyde est évitée.

Tableau 1. *Caractérisations du MIL-127(Fe). Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon ($mmol.g^{-1}$)	**1,73**	1,08	1,04	0,81	Apparition crotonaldéhyde
Quantité d'acétaldéhyde désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	0,65	0,04	0,23	0,28
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**38 %**	**2 %**	**13 %**	**16 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	0,65	0,69	0,92	1,2
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**38 %**	**40 %**	**53 %**	**69 %**
Temps d'exposition ($min.g^{-1}$) ($jour.g^{-1}$)	11303 7,84	11069 7,69	5604 3,89	7986 5,54	7006 4,87
Stockage sans fuite ($mmol.g^{-1}$)	**0,58 (34 %)**	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite ($min.g^{-1}$)			**72**

❖ Basolite A520 (Al)

La Basolite A520 est également un MOF intéressant, bien qu'elle adsorbe de plus faibles quantités d'acétaldéhyde (1,4 mmol.g^{-1}), elle en retient 58 % à 50 °C (0,81 mmol.g^{-1}) et possède une bonne régénération aux hautes températures (respectivement 32 % et 74 % à 90 et 200 °C, ces pourcentages étant normés par rapport à la quantité retenue à 50 °C). La Basolite A520 ne présente cependant pas de stockage sans fuite dans les conditions présentes de mise en forme de l'échantillon et de dynamique des fluides (**Tableau 2, Graphique 3**).
En l'absence d'activation thermique, la quantité d'acétaldéhyde adsorbée décroit de 31 % (0,96 mmol.g^{-1} *vs* 1,4 mmol.g^{-1} avec activation thermique) (**Tableau 3, Graphique 3**). De plus, on observe l'apparition de crotonaldéhyde à 200 °C ; comme déjà remarqué pour le MIL-127(Fe), on peut supposer que les résidus de synthèse provoqueraient cette transformation chimique (**voir Annexe 5**). Avec 1% d'eau dans le flux réactionnel, soit 50 % d'humidité relative (**voir Annexe 5**) une baisse drastique des capacités d'adsorption est observée (-75 %, 0,35 mmol.g^{-1} *vs* 1,4 mmol.g^{-1}) (**Tableau 4, Graphique 3**). Ceci présage la présence d'eau en adsorption compétitive sur les sites faibles de la Basolite A520. L'acétaldéhyde occupe sans doute les sites acides forts (défauts).

Tableau 2. *Caractérisations de la Basolite A520 (Al) activée thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

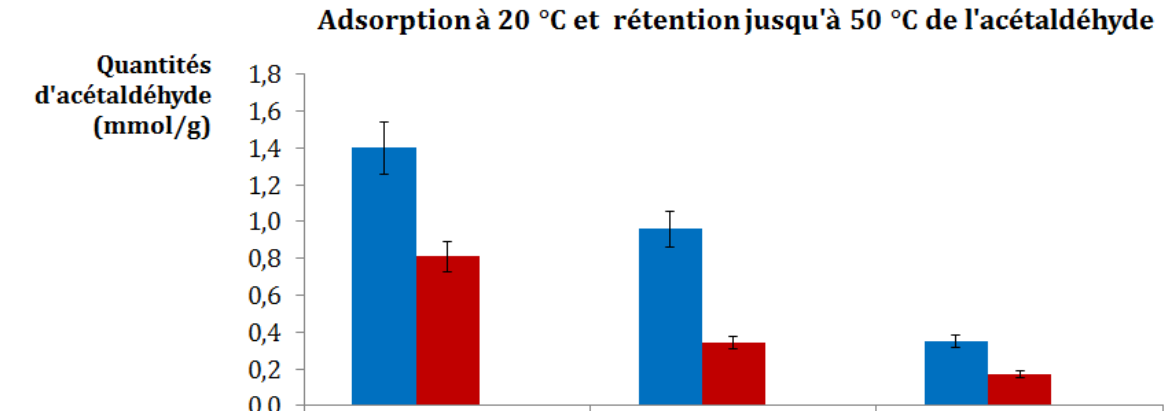
	Adsorption à 20 °C	Désorption à 20 °C	Désorption à 50 °C	Désorption à 90 °C	Désorption à 200 °C
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**1,40**	0,89	0,81	0,55	0,21
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,51	0,075	0,26	0,34
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**37 %**	**5 %**	**19 %**	**24 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,51	0,59	0,85	1.19
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**37 %**	**42 %**	**61 %**	**85 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	16729 11,62	6691 4,65	5342 3,71	6961 4,83	4803 3,34
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0				

***Tableau 3**. Caractérisations de la Basolite A520 (Al) non activée thermiquement. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	Flux d'activation 20°C	Flux d'activation 50 °C	Flux d'activation 90 °C	Flux d'activation 200 °C
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**0,96**	0,34	0,34	0, 32	Apparition crotonaldéhyde
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,62	-	0,02	0,13
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**66 %**	-	**2 %**	**13 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,62	0,62	0,65	0,79
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**66 %**	**66 %**	**68 %**	**81 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	8423 5,85	14091 9,79	-	6405 (4,45)	3493 (2,43)
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0				

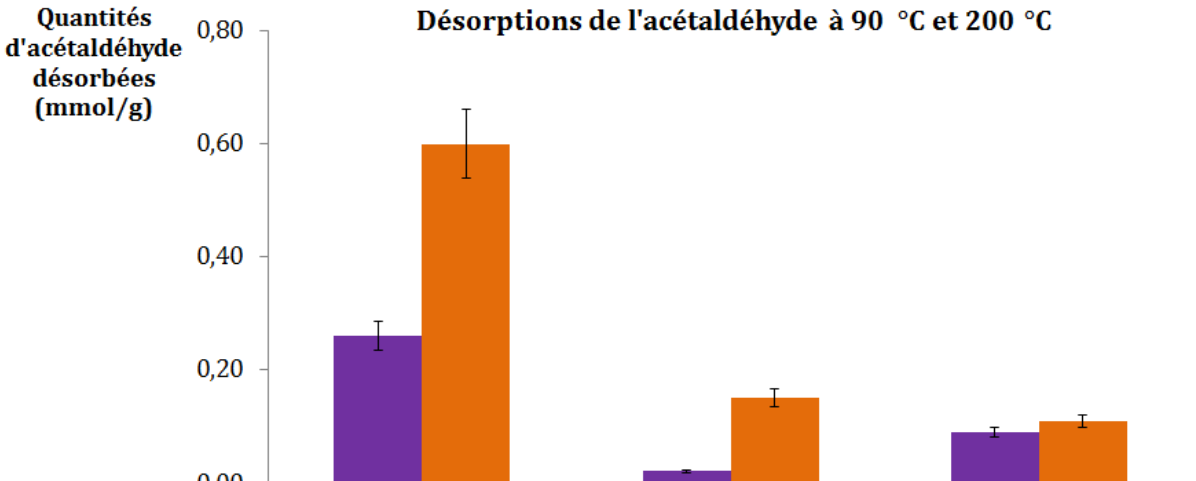
***Tableau 4.** Caractérisations de la Basolite A520 (Al) activée thermiquement selon le protocole de la **Figure 22** en présence de 1% d'eau dans le flux de réaction (soit 50 % d'humidité relative). Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	Flux d'activation 20°C	Flux d'activation 50 °C	Flux d'activation 90 °C	Flux d'activation 200 °C
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**0,35**	0,32	0,17	0,06	0,04
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,03	0,15	0,09	0,02
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	9 %	43 %	26 %	6 %
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,03	0,18	0,27	0,29
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	9 %	52 %	78 %	84 %
Temps d'exposition (min)	33475 23,25	3948 2,74	8201 5,70	4981 3,46	4191 2,91
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0				



	Basolite A520	Basolite A520 non activée	Basolite A520 / H2O
Adsorbées à 20 °C	1,40	0,96	0,35
Retenues jusqu'à 50 °C	0,81	0,34	0,17
Stockées sans fuite	0,00	0,00	0,00

Graphique 3. *Quantités d'acétaldéhyde adsorbées à 20 °C, retenues jusqu'à 50 °C et stockées sans fuite par la Basolite A520 (activée selon le protocole avec et sans eau dans le flux de réaction et non activée thermiquement). Les barres verticales noires représentent l'écart-type qui est égal à 10 %.*

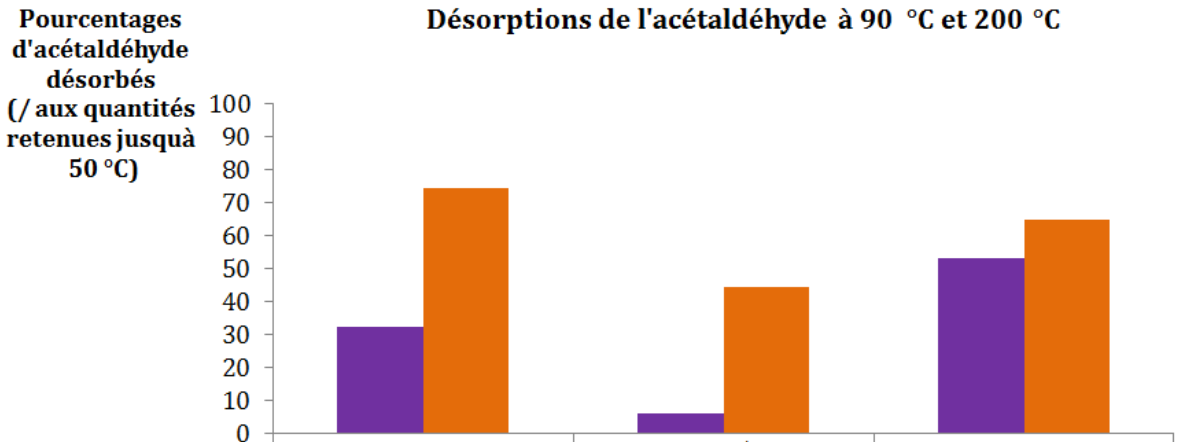


	Basolite A520	Basolite A520 non activée	Basolite A520 / H2O
A 90 °C	0,26	0,02	0,09
A 200 °C	0,60	0,15	0,11

Graphique 4. *Quantités d'acétaldéhyde désorbées à 90 °C et 200 °C par la Basolite A520 (activée selon le protocole avec et sans eau dans le flux de réaction et non activée thermiquement). Les barres verticales noires représentent l'écart-type qui est égal à 10 %.*

Le **Graphique 5** présente les pourcentages d'acétaldéhyde désorbés par rapport à la quantité retenue jusqu'à 50 °C pour la Basolite A520 avec activation, sans activation et avec activation + 1% en teneur d'eau dans le flux (soit 50 % d'humidité relative). On

constate que la Basolite A520 non activée désorbe moins d'acétaldéhyde à 90 °C et 200 °C. Ce qui suppose que l'acide libre (ou l'eau résiduelle) présent occupe les sites faibles tandis que l'aldéhyde les sites forts. La condensation d'une fraction de ce dernier en crotonaldéhyde serait également à l'origine des faibles teneurs désorbées.



	Basolite A520	Basolite A520 non activée	Basolite A520 / H2O
A 90 °C	32	6	53
A 200 °C	74	44	65

Graphique 5. *Pourcentages d'acétaldéhyde (quantités désorbées à 90 °C et 200 °C divisés par la quantité d'acétaldéhyde retenue jusqu'à 50 °C) désorbés à 90 °C et 200 °C par la Basolite A520 (activée selon le protocole de la* ***Figure 22*** *avec et sans eau dans le flux de réaction et non activée thermiquement).*

La Basolite A520 - MOF commercial produit à l'échelle de la tonne par jour en milieu aqueux – avait déjà fait l'objet d'une étude approfondie sur sa structure (**voir Chapitre II**). Nous avons, par conséquent, décidé d'approfondir ses caractérisations par spectroscopie *operando*. Le protocole a été modifié afin d'évaluer l'efficacité dans le temps de la Basolite A520 (**Figure 29**). Contrairement au protocole général, la désorption à température ambiante est directement suivie par une désorption à 200 °C.

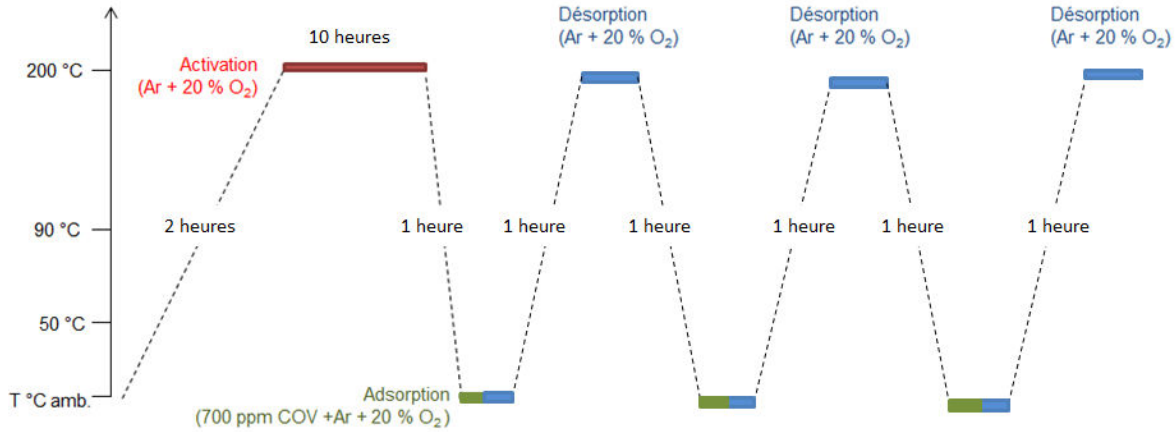
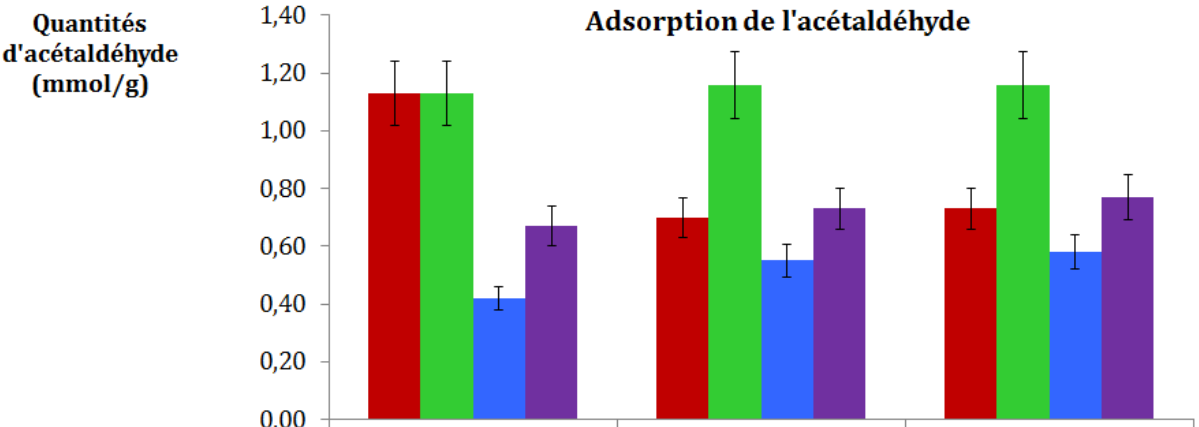


Figure 29. *Protocole expérimental utilisé lors des caractérisations par spectroscopie operando durant l'étude du cyclage de la Basolite A520.*

Ce cyclage a permis de confirmer dans un premier temps la reproductibilité des données obtenues précédemment concernant l'adsorption à température ambiante de l'acétaldéhyde (à +/- 10 % près) par la Basolite A520 (**Tableau 5, Graphiques 6-7**). D'autre part nous constatons que la Basolite A520 peut être régénérée à 200 °C et ce sur plusieurs cycles. Cependant le pourcentage de régénération à 200 °C est inférieur à celui obtenu précédemment (en moyenne 62 % (59, 62 et 66 % pour respectivement le premier, le second et le troisième cycle) contre 85 %). Cette différence peut s'expliquer par les durées respectives des désorptions : dans l'étude précédente la désorption totale s'effectuait à plusieurs températures (20 °C, 50°C, 90 °C et 200 °C) et sur 8,16 $min.g^{-1}$, tandis que lors du cyclage elles s'effectuent à 20 °C et 200 °C sur des durées comprises entre 4,89 et 6,8 $min.g^{-1}$. Des problèmes de diffusion seraient donc potentiellement à l'origine de cet écart (confirmé par des intensités d'adsorbat supérieures vue par IR sur la surface de l'échantillon).

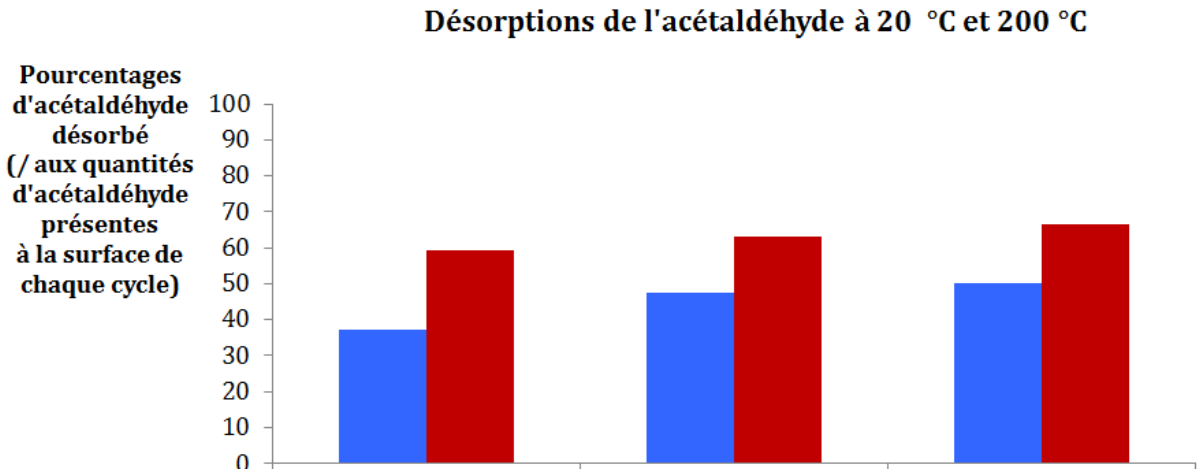
Tableau 5. *Caractérisations de la Basolite A520 activée thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 29****. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures et ce durant trois cycles. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	1er cycle			2ième cycle			3ième cycle		
	Ads à RT	**Dés à RT**	**Dés à 200 °C**	**Ads2 à RT**	**Dés2 à RT**	**Dés2 à 200 °C**	**Ads3 à RT**	**Dés3 à RT**	**Dés3 à 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde adsorbée ($mmol.g^{-1}$)	**1,13**	-	-	0,70	-	-	0,73	-	-
Quantité max d'acétaldéhyde présente à la surface ($mmol.g^{-1}$)	**1,13**	**0,71**	**0,46**	**1,16**	**0,61**	**0,43**	**1,16**	**0,58**	**0,39**
Quantité d'acétaldéhyde désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	0,42	0,25	-	0,55	0,18	-	0,58	0,19
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**37 %**	**22 %**	**-**	**47 %**	**15 %**	**-**	**50 %**	**16 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	0,42	0,67	-	0,55	0,73	-	0,58	0,77
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**37 %**	**59 %**	**-**	**47 %**	**62 %**	**-**	**50 %**	**66 %**
Temps d'exposition ($min.g^{-1}$) ($jour.g^{-1}$)	8714 6,05	3438 2,39	4025 2,80	4415 3,07	4064 2,82	3868 2,69	4181 2,90	4689 3,26	5705 3,96



	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
Adsorbées à 20 °C	1,13	0,7	0,73
Présentes sur la surface	1,13	1,16	1,16
Désorbées à 20 °C	0,42	0,55	0,58
Désorbées à 200 °C	0,67	0,73	0,77

Graphique 6. *Quantités d'acétaldéhyde adsorbées à 20 °C, présentes sur la surface, désorbées à 20 °C et à 200 °C par la Basolite A520 activée thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 29*** *au cours des trois cycles.*



	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
A 20 °C	37	47	50
A 200 °C	59	63	66

Graphique 7. *Pourcentages d'acétaldéhyde (quantités désorbées à 20 °C et 200 °C divisés par la quantité d'acétaldéhyde retenue jusqu'à 50 °C) désorbés à 20 °C et 200 °C par la Basolite A520 activée thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 29*** *au cours des 3 cycles.*

❖ MIL-100(Fe)

Le MIL-100(Fe), MOF mésoporeux possédant une grande quantité de centres Fe(III) insaturés, possède une grande capacité d'adsorption de l'acétaldéhyde à température ambiante (1,8 mmol.g^{-1} dont 11 % sans fuite) et retient une bonne partie de cette molécule jusqu'à 50 °C (environ 70 %) (**Tableau 6**, **Graphiques 8-10**). La régénération est plus délicate, en raison de la forte acidité de Lewis (respectivement 10 % et 37 % à 90 et 200 °C, ces pourcentages étant normés par rapport à la quantité retenue à 50 °C).

Que ce soit sans activation ou avec un flux de réaction contenant 1 % d'eau (soit 50 % d'humidité relative), on constate que l'eau empoisonne les sites les plus forts du MIL-100(Fe) (**Tableaux 7-8, Graphiques 8-10**). On note la transformation d'acétaldéhyde en crotonaldéhyde à partir de 200 °C, lorsque la manipulation se passe sans eau dans le flux de réaction (**voir Annexe 5**). On peut effectivement penser que l'eau fortement coordonnée aux sites acides inhibe la réaction d'aldolisation ou élimine les impuretés qui la provoquent.

Tableau 6. *Caractérisations du MIL-100(Fe) activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

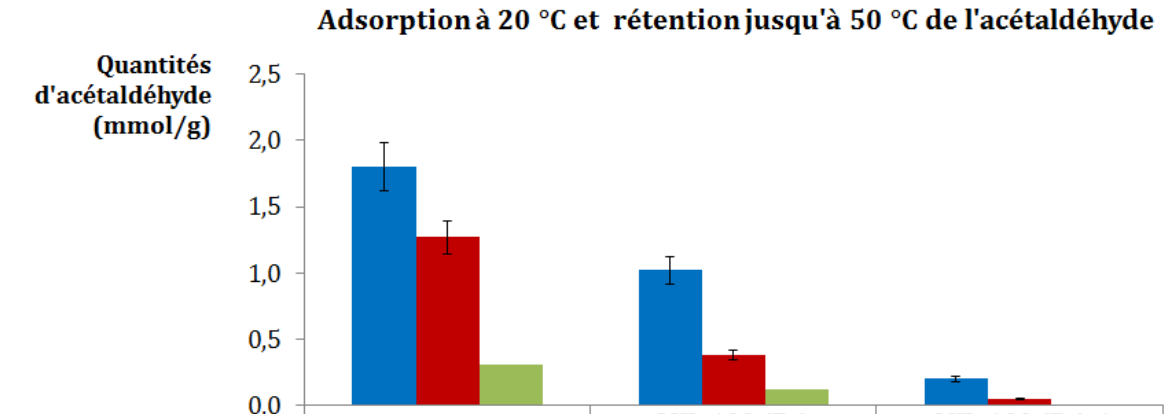
	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**1,80**	1,38	1,27	1,15	Apparition crotonaldéhyde
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,42	0,11	0,12	0,35
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**23 %**	**6 %**	**7 %**	**20 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,42	0,53	0,65	1,00
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**23 %**	**29 %**	**36 %**	**56 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	10381 7,21	10161 7,06	5148 3,58	7335 5,09	6435 4,47
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0,31 (17 %)	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite (min.g^{-1})			39

***Tableau 7**. Caractérisations du MIL-100(Fe) non activé thermiquement. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**1,02**	0,48	0,38	0,33	Apparition crotonaldéhyde
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,54	0,10	0,05	0,27
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé		**53 %**	**10 %**	**5 %**	**26 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,54	0,64	0,69	0,96
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé		**53 %**	**63 %**	**68 %**	**94 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	9230 6,40	11846 8,23	10384 7,21	12692 8,81	7615 5,29
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0,12 (11 %)	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite (min.g^{-1})			15

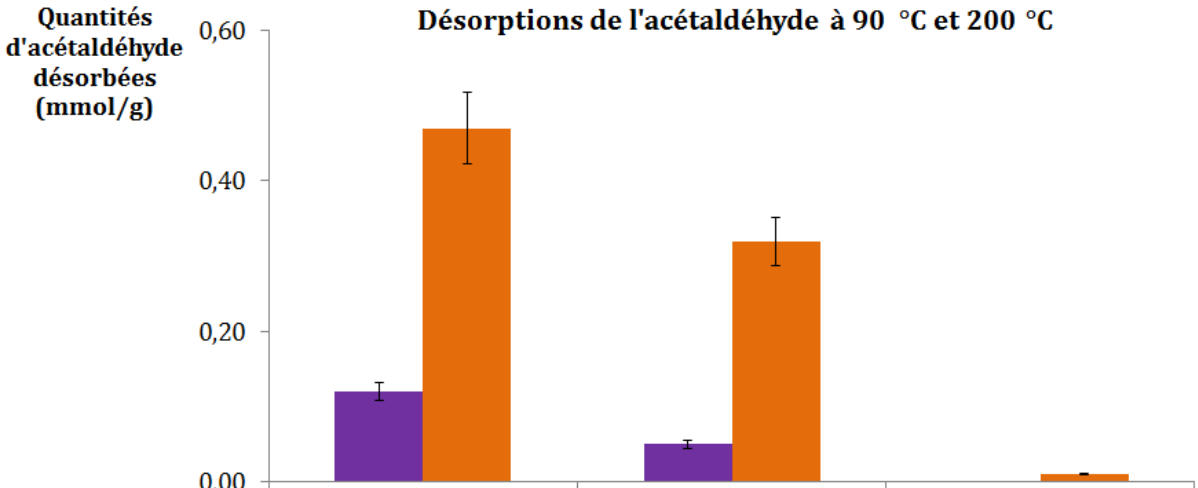
***Tableau 8.** Caractérisations du MIL-100(Fe) activé thermiquement selon le protocole de la **Figure 22** et en présence de 1% d'eau dans le flux de réaction. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**0,205**	0,053	0,023	0,023	0,009
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,152	0,03	-	0,014
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**74 %**	**15 %**	**-**	**7 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,152	0,182	0,182	0,196
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**74 %**	**89 %**	**89 %**	**96 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	1827 1,27	1305 0,91	3046 2,12	1044 0,73	2218 1,54
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0				



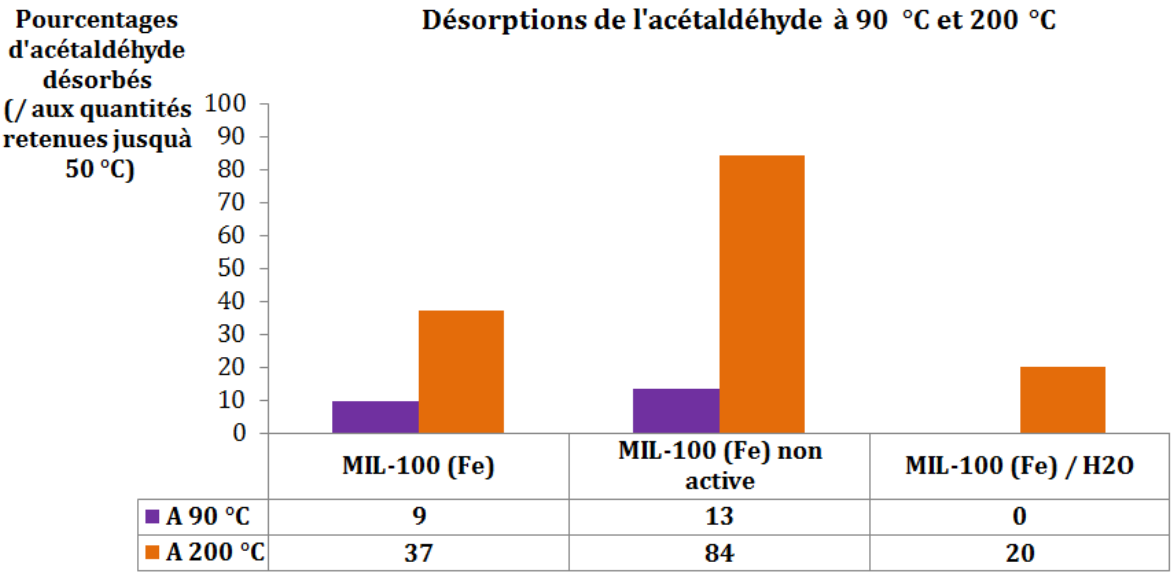
	MIL-100 (Fe)	MIL-100 (Fe) non active	MIL-100 (Fe) / H2O
Adsorbées à 20 °C	1,80	1,02	0,21
Retenues jusqu'à 50 °C	1,27	0,38	0,05
Stockées sans fuite	0,31	0,12	0,00

Graphique 8. *Quantités d'acétaldéhyde adsorbées à 20 °C, retenues jusqu'à 50 °C et stockées sans fuite par le MIL-100(Fe) (activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22*** *avec et sans eau dans le flux de réaction et non activé thermiquement).*



	MIL-100 (Fe)	MIL-100 (Fe) non active	MIL-100 (Fe) / H2O
A 90 °C	0,12	0,05	0,00
A 200 °C	0,47	0,32	0,01

Graphique 9. *Quantités d'acétaldéhyde désorbées à 90 °C et 200 °C pour le MIL-100(Fe) (activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22*** *avec et sans eau dans le flux de réaction et non activé thermiquement).*



Graphique 10. *Pourcentage d'acétaldéhyde (quantités désorbées à 90 °C et 200 °C divisés par la quantité d'acétaldéhyde retenue jusqu'à 50 °C) désorbé à 90 °C et 200 °C par le MIL-100(Fe) (activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22*** *avec et sans eau dans le flux de réaction et non activé thermiquement).*

❖ MIL-100(Al)

Le MIL-100(Al), solide mésoporeux isotype du MIL-100(Fe) mais possédant des centres Al^{3+} en lieu et place des ions Fe^{3+}, adsorbe plus d'acétaldéhyde : 2,6 $mmol.g^{-1}$ (car il a plus de sites accessibles) et il retient plus la molécule (car plus acide) (**Tableau 9**). En effet, à 200 °C il ne désorbe que 38 % de la quantité adsorbée. Par contre il ne présente pas d'étape de stockage sans fuite, probablement à cause de la mise en forme.

Tableau 9. *Caractérisations du MIL-100(Al) activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon ($mmol.g^{-1}$)	**2,60**	2,10	1,94	1,82	1,60
Quantité d'acétaldéhyde désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	0,50	0,16	0,12	0,22
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbée	-	**19 %**	**6 %**	**5 %**	**8 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbé ($mmol.g^{-1}$)	-	0,50	0,66	0,78	1,00
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**19 %**	**25 %**	**30 %**	**38 %**
Temps d'exposition ($min.g^{-1}$) ($jour.g^{-1}$)	20911 14,52	8433 5,86	9469 6,58	3846 2,67	6806 4,72
Stockage sans fuite ($mmol.g^{-1}$)	0				

- MIL-53(Al), MIL-103(Y), MIL-96(Al), MIL-88B($2CF_3$), MIL-140C(Zr)

Ces MOFs ont également été caractérisés mais n'ont pas montré d'adsorption de l'acétaldéhyde à température ambiante. Plusieurs hypothèses pourraient venir expliquer cette quasi-absence d'adsorption. Tout d'abord la flexibilité pour les solides MIL-53 ou MIL-88B ; si les pores après activation (vide + température) sont fermés, la très faible diffusion de l'acétaldéhyde dans les pores à température ambiante pourrait expliquer cette absence d'adsorption. Pour le MIL-96(Al) et le MIL-140C(Zr), solides rigides microporeux possédant respectivement des cages dont l'accessibilité se fait au travers de fenêtres de petite dimension (~3Å) et des pores monodimensionnels d'approximativement 6 Å de diamètre libre, là aussi une diffusion limitée pourrait expliquer cette adsorption très peu efficace. Enfin, pour le MIL-103(Y), la taille des pores (~10 Å) aurait dû permettre d'adsorber une quantité significative d'acétaldéhyde. Cependant, la faible acidité de Lewis dans ce solide, dont l'accessibilité aux centres métalliques se fait au travers d'un changement structural (sphère de coordination de la terre rare), conduit sans doute à une affinité relativement modeste pour ce solide.

❖ Charbon actif référence A (description en Annexe 3)

Par comparaison avec les autres poreux, le charbon actif référence A n'adsorbe qu'une faible quantité d'acétaldéhyde (0,67 mmol.g^{-1}) dont la majorité est relarguée dès la température ambiante (72 %) (**Tableau 10**). Cela montre l'inefficacité de cet adsorbant, bien qu'il soit l'adsorbant standard dans les systèmes de purification de l'air. La faible sélectivité communément admise des charbons actifs en adsorption/séparation pourrait expliquer cela. [37]

Tableau 10. *Caractérisations du charbon actif activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux réaction 20 °C	**Flux adsorption 20 °C**	**Flux adsorption 50 °C**	**Flux adsorption 90 °C**	**Flux adsorption 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**0,67**	Pas d'information sur la surface			
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})		0,48	0,03	0,02	0,12
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé		**72 %**	4 %	3 %	18 %
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})		0,48	0,51	0,53	0,65
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé		72 %	76 %	79 %	97 %
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	8835 6,14	5618 3,90	14046 9,75	5165 3,59	3806 2,64
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0				

❖ Zéolithe ZSM-5(Fe) (description en Annexe 3)

La zéolithe étudiée lors de cette campagne absorbe une quantité importante d'acétaldéhyde (2,4 mmol.g^{-1} dont 10 % sans fuite) et en désorbe seulement 16 % à 50°C (**Tableau 11**). Cependant, le phénomène observé ici consiste en une chimisorption de l'acétaldéhyde. En effet, ce dernier se transforme par réaction chimique (aldolisation, **Schéma 1**) dès la température ambiante en crotonaldéhyde qui, en se condensant, risque de boucher les pores de la zéolithe. Par ailleurs, il a été observé par spectroscopie IR *in situ* que la désorption du crotonadéhyde et de ses produits de condensation ne pouvait se produire qu'à de très hautes températures (T > 350 °C). La régénération pose donc problème : seulement 11 % et 23 % d'acétaldéhyde sont désorbés à 90 et 200°C, respectivement (ces pourcentages étant normés par rapport à la quantité retenue à

50°C). Ces quantités doivent correspondre aux molécules adsorbées sur les sites acides moins forts, qui n'ont pas engendré de réaction d'aldolisation. Il est important de préciser que les MOFs étudiés ne transforment pas l'acétaldéhyde à température ambiante ou à 50°C, contrairement à la zéolithe, étudiée dans cette campagne. Les traces de crotonadéhyde mesurées sur les MOFs et reportées plus haut sont dues à la présence éventuelle de résidus de synthèse qui acidifient le matériau.

Tableau 11. *Caractérisations de la zéolithe ZSM-5(Fe) activée thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****. Tableau récapitulatif des quantités d'acétaldéhyde adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux réaction 20 °C	**Flux d'activation 20 °C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité d'acétaldéhyde présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**2,40**	**Apparition crotonaldéhyde et produits de condensation**			
Quantité d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,16	0,22	0,22	0,24
Pourcentage d'acétaldéhyde désorbé	-	**7 %**	**9 %**	**9 %**	**10 %**
Quantité cumulative d'acétaldéhyde désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,16	0,38	0,60	0,84
Pourcentage cumulatif d'acétaldéhyde désorbé	-	**7 %**	**16 %**	**25 %**	**35 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	28502 19,79	5922 4,11	8184 5,68	5103 3,54	3562 2,47
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0,24 (10 %)	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite (min. g^{-1})			30

❖ Conclusions

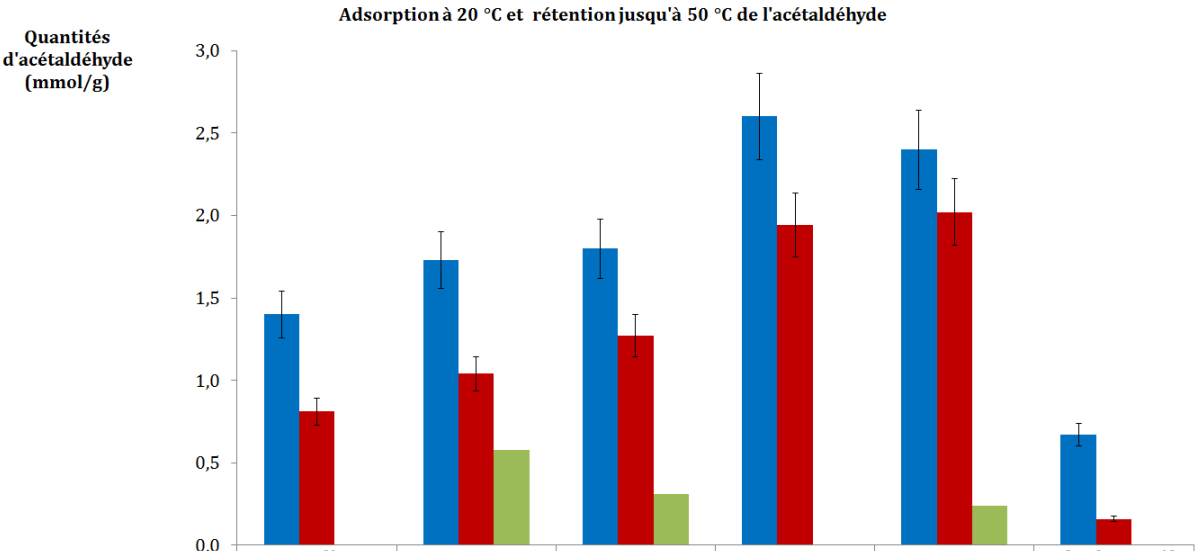
En préambule, signalons que les propositions de classements suivantes, déduites selon plusieurs critères définis précédemment, sont réalisées d'après les résultats de l'étude *operando* et que l'ordre de priorité des matériaux pourrait être différent à l'issu de tests en conditions réelles (mise en forme, mélange, cinétique…). Ceci est valable quelle que soit la nature du COV considéré.

- En adsorption (phénomène de relargage limité à l'ambiante, **Graphique 11**) :

- Au vu des capacités d'adsorption et de stockage sans fuite, les matériaux par ordre de priorité à retenir, d'après les résultats de l'étude *operando* sont :

MIL-127(Fe) = ZSM-5(Fe) > MIL-100(Fe) > MIL-100(Al) >Basolite A520 > charbon actif A

- Notons que les trois matériaux pouvant stocker sans fuite de l'acétaldéhyde dans les conditions de dynamique des fluides utilisées sont par ordre décroissant : le MIL-127(Fe), le MIL-100(Fe) et la ZSM-5(Fe).



	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	MIL-100 (Al)	Zéolithe	Charbon actif réf A
Adsorbées à 20 °C	1,40	1,73	1,80	2,60	2,40	0,67
Retenues jusqu'à 50 °C	0,81	1,04	1,27	1,94	2,02	0,16
Stockées sans fuite	0,00	0,58	0,31	0,00	0,24	0,00

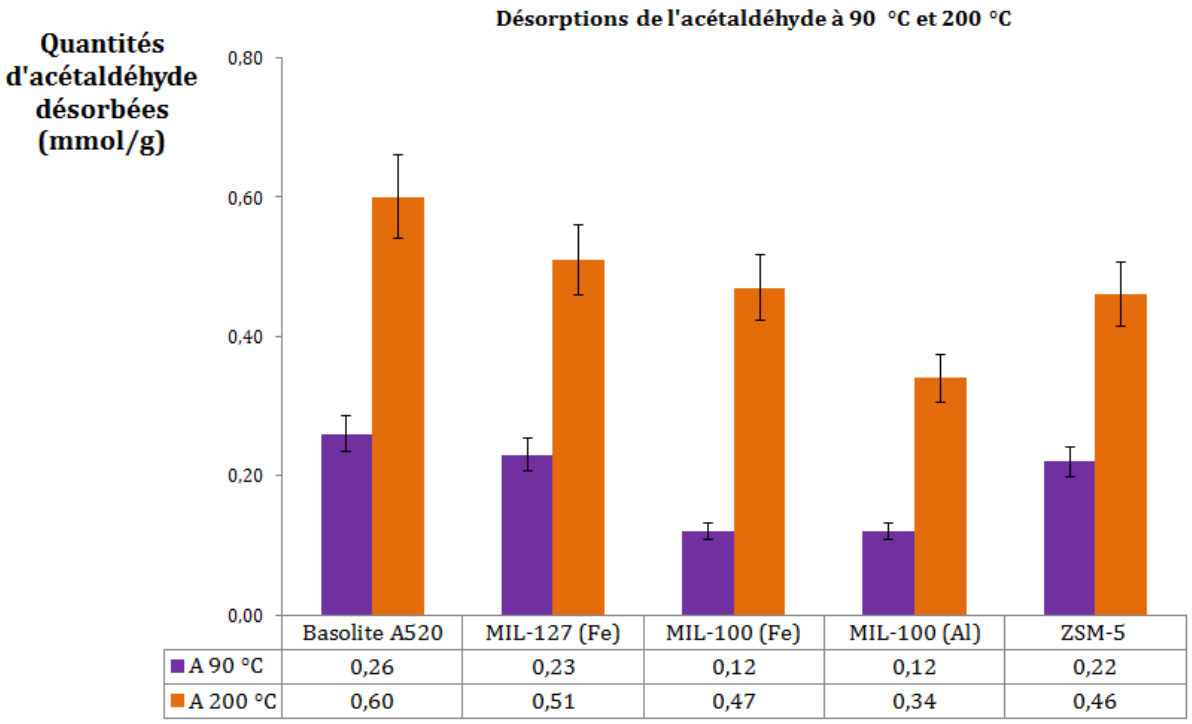
Graphique 11. *Quantités d'acétaldéhyde adsorbées à 20°C, retenues jusqu'à 50°C et stockées sans fuite pour chaque matériau activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****.*

- En adsorption (phénomène de relargage limité à l'ambiante)/désorption (**Graphiques 12 et 13**) :

- Si on considère les propriétés de régénération, les matériaux par ordre de priorité à retenir sont :

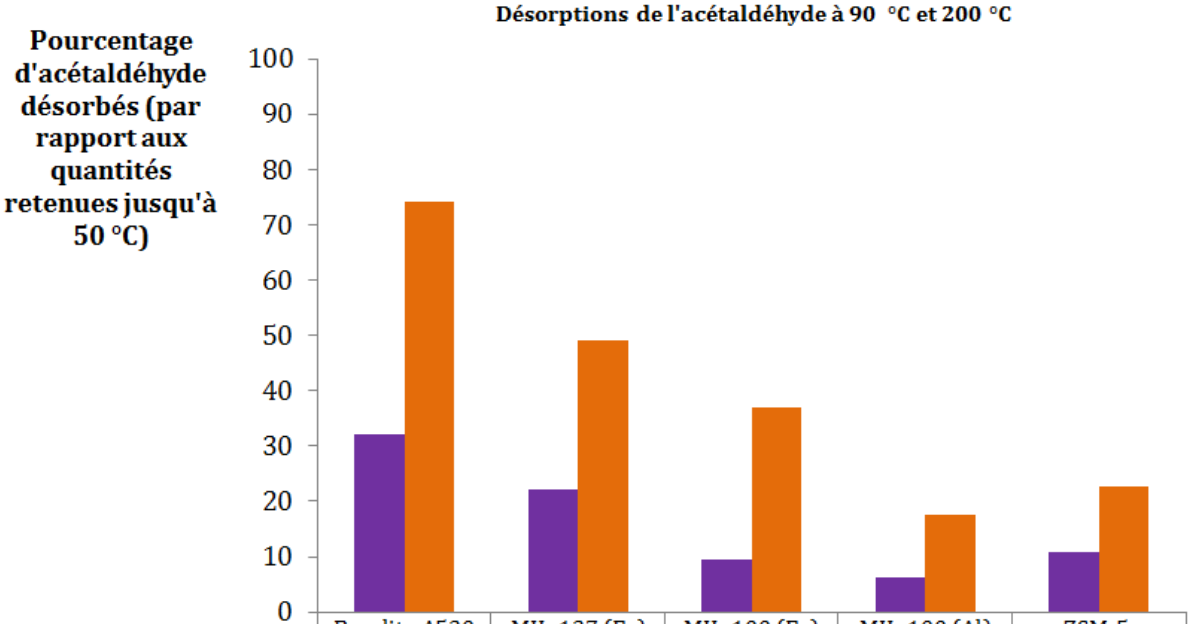
MIL-127(Fe) > Basolite A520 > MIL-100(Fe) > ZSM-5(Fe)

- Notons en effet que la ZSM-5(Fe) va entraîner la transformation de l'acétaldéhyde en crotonaldéhyde qui en se condensant va remplir la porosité et bloquer irréversiblement le média filtrant, ce qui n'est *a priori* pas le cas pour le MIL-100(Fe).
- Concernant le charbon actif, au vu de sa faible capacité de rétention de l'acétaldéhyde dès la température ambiante, il ne sera pas retenu pour le classement adsorption/désorption.



	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	MIL-100 (Al)	ZSM-5
A 90 °C	0,26	0,23	0,12	0,12	0,22
A 200 °C	0,60	0,51	0,47	0,34	0,46

Graphique 12. *Quantités d'acétaldéhyde désorbées à 90°C et 200°C pour chaque matériau activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****.*



	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	MIL-100 (Al)	ZSM-5
A 90 °C	32	22	9	6	11
A 200 °C	74	49	37	18	23

Graphique 13. *Pourcentage d'acétaldéhyde (quantités désorbées à 90°C et 200°C divisés par la quantité d'acétaldéhyde retenue jusqu'à 50°C) désorbé à 90°C et 200°C pour chaque matériau activé thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****.*

4.4 Résultats sur le toluène

❖ Basolite A520

La Basolite A520 est un candidat fort intéressant pour le traitement du toluène (**Tableau 12**). Elle adsorbe 1,70 mmol.g^{-1} de toluène (dont 5 % sans fuite) et en retient la quasi-totalité jusqu'à 50°C (1,59 mmol.g^{-1} soit près de 94 %). De plus, elle présente une excellente capacité de régénération à 200 °C (97 %).

Tableau 12. *Caractérisations de la Basolite A520. Tableau récapitulatif des quantités de toluène adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées àchaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité de toluène présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**1,70**	1,61	1,59	0,91	0,05
Quantité de toluène désorbée (mmol.g^{-1})		0,09	0,02	0,68	0,86
Pourcentage de toluène désorbé		**5 %**	**1 %**	**40 %**	**51 %**
Quantité cumulative de toluène désorbée (mmol.g^{-1})		0,09	0,11	0,79	1,65
Pourcentage cumulatif de toluène désorbé		**5 %**	**6 %**	**46 %**	**97 %**
Temps d'exposition (min,g^{-1}) (jour,g^{-1})	8874 6,16	12464 8,66	3872 2,69	8269 5,74	2581 1,79
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	**0,09 (5 %)**	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite (min.g^{-1})			7,5

❖ MIL-127(Fe)

Le MIL-127(Fe) est également un matériau prometteur, en raison de sa forte capacité d'adsorption jusqu'à 50°C (0,65 mmol.g^{-1}) (**Tableau 13**), du stockage sans fuite (0,24 mmol.g^{-1} soit 21 % de l'adsorption totale) et d'un haut taux de régénération : 63 % dès 90°C (ce qui permettrait des régénérations moins fréquentes).

Tableau 13. *Caractérisations du MIL-127(Fe). Tableau récapitulatif des quantités de toluène adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	Flux d'activation 20°C	Flux d'activation 50 °C	Flux d'activation 90 °C	Flux d'activation 200 °C
Quantité de toluène présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**1,10**	0,82	0,65	0,24	0,09
Quantité de toluène désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,28	0,17	0,41	0,13
Pourcentage de toluène désorbé	-	**25 %**	**16 %**	**37 %**	**12 %**
Quantité cumulative de toluène désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,28	0,45	0,86	0,99
Pourcentage cumulatif de toluène désorbé	-	**25 %**	**41 %**	**78 %**	**90 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	4441 3,08	8671 6,02	5837 4,05	10363 7,20	1649 1,15
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	**0,24 (21 %)**	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite (min.g^{-1})			20

❖ Zéolithe (description en Annexe 3)

La ZSM-5(Fe) adsorbe peu de toluène (0,75 mmol.g^{-1}) (**Tableau 14**). Ce comportement peut s'expliquer par des problèmes de diffusion du COV à l'intérieur de cet aluminosilicate. En effet cette zéolithe possède deux types de canaux : des quasi-circulaires (diamètre : 5,5 Å) et d'autres à section en formes d'ellipse (dimensions : 5,1 * 5,7 Å) et le diamètre moléculaire du toluène est de 5,68 Å. [38]

Les deux MOFs microporeux (A520 et MIL-127(Fe)) adsorbent des quantités de toluène plus importantes que la ZSM-5(Fe), également en raison de leur surface spécifique plus importante. La Basolite A520 possède une porosité monodimensionnelle, et une taille de pores comparable à celle de la ZSM-5(Fe). Ainsi, l'absence de cations dans les pores (susceptibles d'interagir fortement avec le toluène comme dans le cas de la ZSM-5(Fe) pourrait expliquer l'adsorption beaucoup plus favorable dans ce cas présent.

Tableau 14. *Caractérisations de la zéolithe ZSM-5(Fe). Tableau récapitulatif des quantités de toluène adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité de toluène présente dans l'échantillon (mmol.g^{-1})	**0,75**	0,53	0,44	0,14	0,04
Quantité de toluène désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,22	0,09	0,30	0,10
Pourcentage de toluène désorbé	-	**29 %**	**12 %**	**40 %**	**13 %**
Quantité cumulative de toluène désorbée (mmol.g^{-1})	-	0,22	0,31	0,61	0,71
Pourcentage cumulatif de toluène désorbé	-	**29 %**	**41 %**	**74 %**	**95 %**
Temps d'exposition (min.g^{-1}) (jour.g^{-1})	3015 2,09	4001 2,78	5912 4,11	10480 7,28	5524 3,84
Stockage sans fuite (mmol.g^{-1})	0				

❖ MIL-100(Fe)

Bien qu'adsorbant une forte quantité de toluène (2,75 mmol.g^{-1}), le MIL-100(Fe) en relargue plus de 80 % dès la température ambiante (**Tableau 15**). Cela s'explique par l'absence d'interactions fortes entre le toluène et les sites acides de Lewis et par le caractère mésoporeux du MIL-100(Fe) (la taille des pores largement supérieure au diamètre du toluène ne permet pas un effet de confinement significatif).

Tableau 15. *Caractérisations du MIL-100(Fe). Tableau récapitulatif des quantités de toluène adsorbées et désorbées par l'échantillon aux différentes températures. En particulier, on reporte les quantités molaires résiduelles et les quantités désorbées à chaque température, par rapport à la température précédente.*

	Flux de réaction 20 °C	**Flux d'activation 20°C**	**Flux d'activation 50 °C**	**Flux d'activation 90 °C**	**Flux d'activation 200 °C**
Quantité de toluène présente dans l'échantillon ($mmol.g^{-1}$)	**2,75**	0,51	0,33	0,09	0,09
Quantité de toluène désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	2,24	0,18	0,24	0,001
Pourcentage de toluène désorbé	-	**81**	**7**	**9**	**0**
Quantité cumulative de toluène désorbée ($mmol.g^{-1}$)	-	2,24	2,42	2,66	2,66
Pourcentage cumulatif de toluène désorbé	-	**81**	**88**	**97**	**97**
Temps d'exposition ($min.g^{-1}$)	6532 4,54	11088 7,71	3567 2,48	6361 4,47	1310 0,91
Stockage sans fuite ($mmol.g^{-1}$)	**0,25 (9 %)**	Temps de conduite du véhicule correspondant au stockage sans fuite (min /g)			21

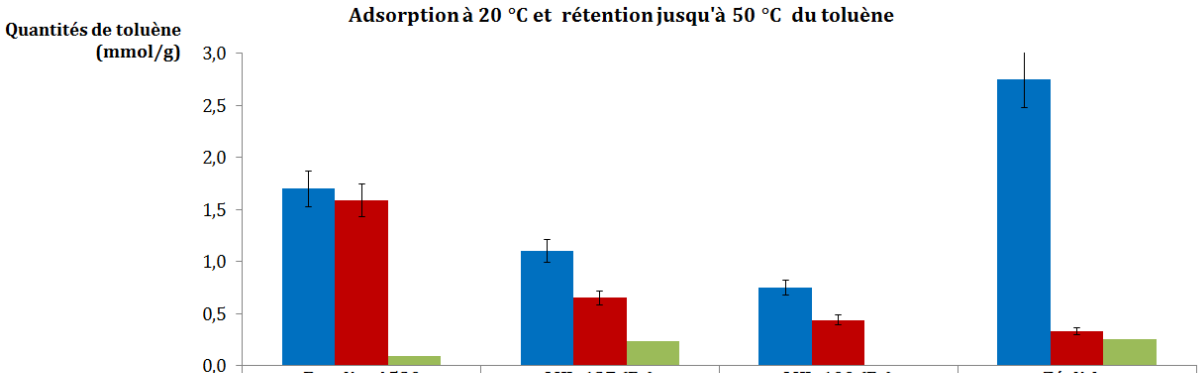
❖ Conclusions

- En adsorption (phénomène de relargage limité à l'ambiante) / désorption (**Graphiques 14 à 16**) :

- Au vu des capacités d'adsorption et de régénération les matériaux par ordre de priorité à retenir sont :

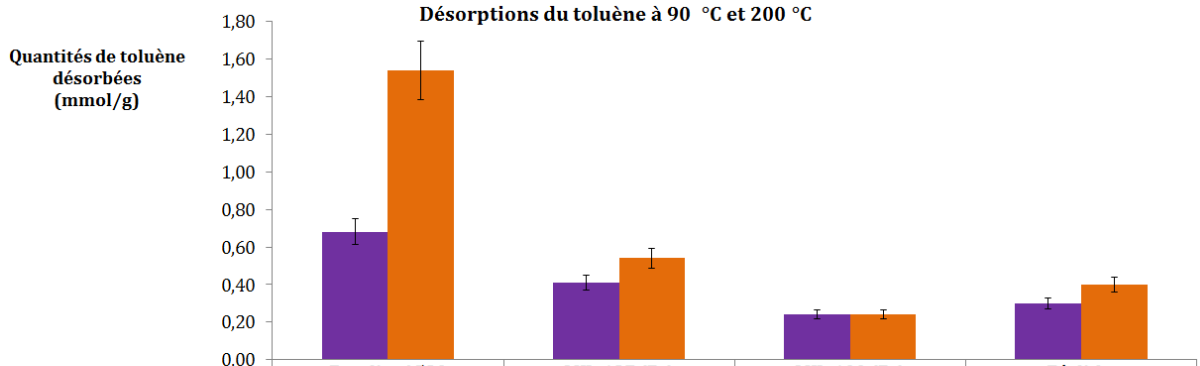
Basolite A520 > MIL-127(Fe) > MIL-100(Fe) > ZSM-5(Fe)

- Notons que les trois matériaux pouvant stocker sans fuite du toluène sont par ordre décroissant : **la Basolite A520, le MIL-127(Fe) et le MIL-100(Fe).**
- La zéolithe ZSM-5 dopée au fer n'adsorbe que partiellement le flux de toluène qui la traverse.



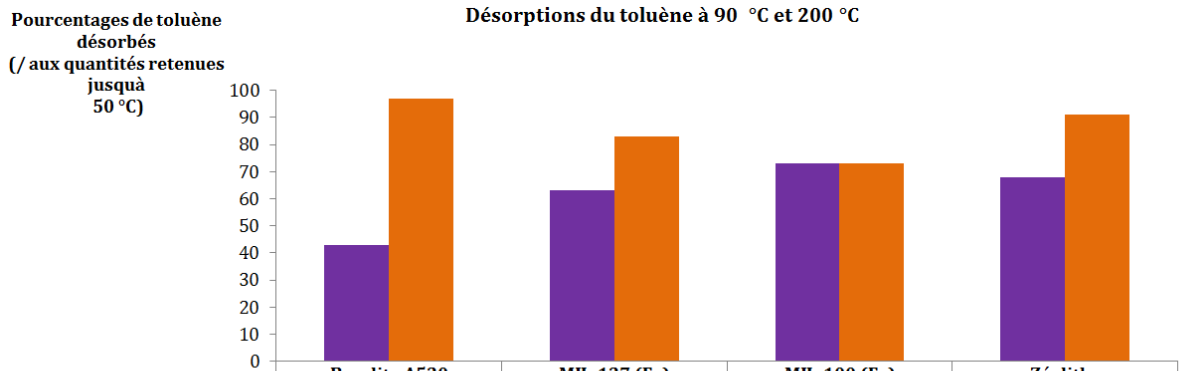
	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	Zéolithe
Adsorbées à 20 °C	1,70	1,10	0,75	2,75
Retenues jusqu'à 50 °C	1,59	0,65	0,44	0,33
Stockées sans fuite	0,09	0,24	0,00	0,25

Graphique 14. *Quantités de toluène adsorbées à 20°C, retenues jusqu'à 50°C et stockées sans fuite par la Basolite A520, le MIL-127(Fe), la zéolithe ZSM-5 dopée au fer et le MIL-100 (Fe) activés thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22.***



	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	Zéolithe
A 90 °C	0,68	0,41	0,24	0,30
A 200 °C	1,54	0,54	0,24	0,40

Graphique 15. *Quantités de toluène désorbées à 90°C et 200°C par la Basolite A520, le MIL-127(Fe), la zéolithe ZSM-5 dopée au fer et le MIL-100 (Fe) activés thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22.***.



	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	Zéolithe
A 90 °C	43	63	73	68
A 200 °C	97	83	73	91

Graphique 16. *Pourcentage de toluène (quantités désorbées à 90°C et 200°C divisés par la quantité de toluène retenue jusqu'à 50°C) désorbé à 90°C et 200°C par la Basolite A520, le MIL-127(Fe), la zéolithe ZSM-5 dopée au fer et le MIL-100 (Fe) activés thermiquement selon le protocole de la* ***Figure 22****.*

4.5 Résultats sur le méthanol

❖ Introduction

Ce travail a été réalisé en collaboration avec B. Campo sous la direction du Professeur M. Daturi au LCS, dans le cadre du projet européen MACADEMIA. Il avait pour but d'étudier les propriétés d'adsorption et de catalyse des MOFs dans le but d'éliminer des COV.

Ainsi, une première série de caractérisations a été réalisée avec le méthanol. Ce COV représente une famille des molécules oxygénées (notamment les alcool) et est par ailleurs une excellente molécule sonde. Suivant les sites présents sur la surface du matériau, le méthanol peut subir plusieurs transformations (**Schéma 2**). Le but de cette étude est d'oxyder totalement les COV en dioxyde de carbone et eau. Toutefois des réaction secondaires telles que la formation de formaldéhyde, d'acide formique (obtenus en conditions douces et *via* l'utilisation de catalyseurs possédant deux fonctions) et la formation de diméthyléther (qui ne nécessite pas d'oxygène mais des sites fortement acides), peuvent également avoir lieu.

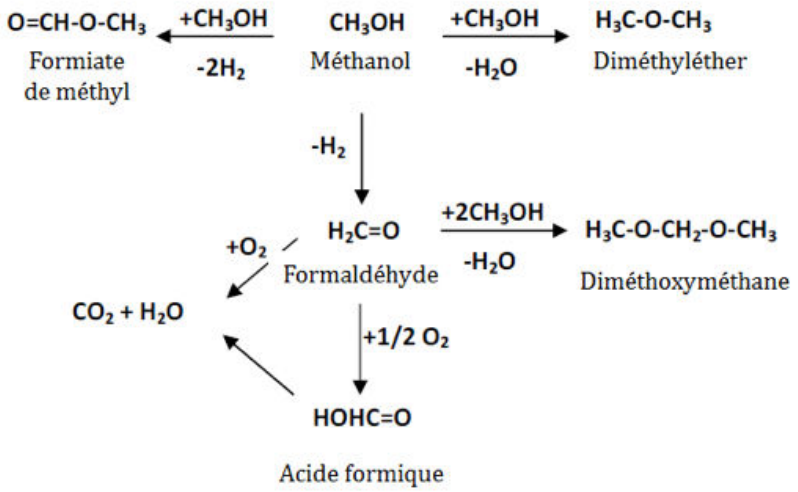


Schéma 2. *Transformations du méthanol.*

❖ Mode opératoire

Des tests ont été réalisés au préalable avec des pastilles de 8 mg.cm^{-2}. De très faibles conversions ont été observées durant les réactions d'oxydation. Dans le but d'augmenter ces conversions, une stratégie fut employée : ainsi, deux pastilles ont été placées dans la cellule *operando.* La première pastille (10 mg.cm^{-2}), d'épaisseur suffisamment faible pour être caractérisée par IR en transmission, a été placée dans le centre du faisceau IR. La seconde, toroïdale et avec une masse de 80 mg, a été disposée autour de la première (en dehors du faisceau IR), ceci dans le but d'augmenter la disponibilité des sites et d'atteindre une conversation détectable par spectrométrie de masse.

Les tests d'adsorption, désorption et oxydation sont réalisés à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C pour chaque matériau (**Figure 30**). Avant chaque adsorption, les matériaux sont activés une nuit à la température du test. Quand le matériau est saturé en méthanol, de l'oxygène est incorporé au flux et l'oxydation du méthanol est étudiée. Quand la réaction est terminée, la température est augmentée à la valeur suivante avec une rampe de montée en température de 5 °C.min^{-1}. Les quantités de méthanol adsorbé, converti et désorbé durant les rampes de montée en température et les activations sont mesurées.

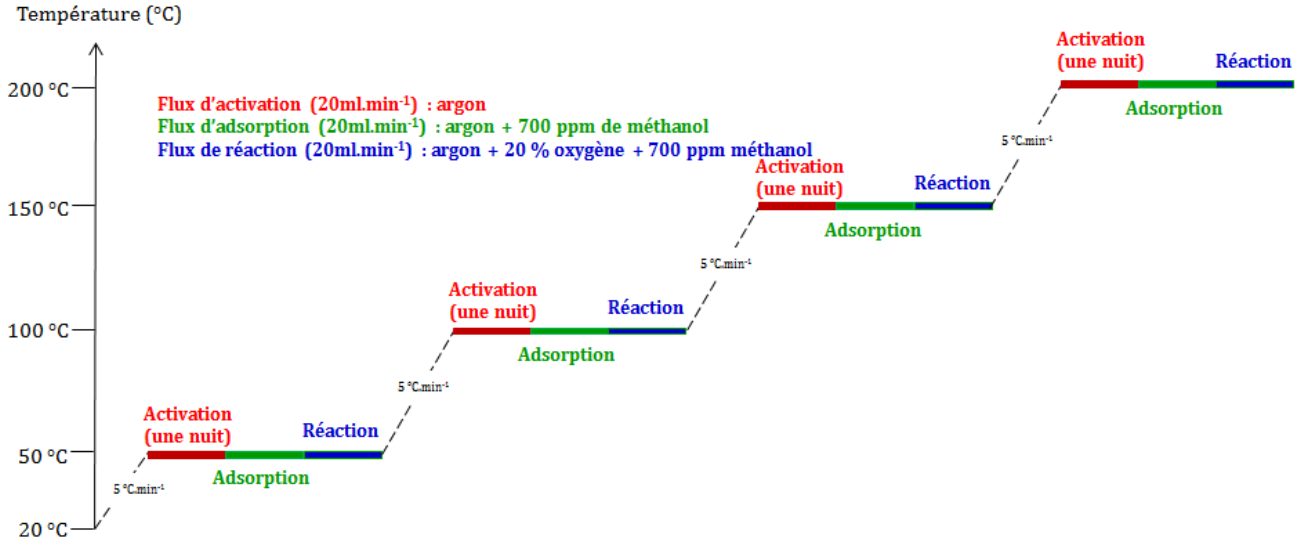


Figure 30. *Protocole expérimental des caractérisations par spectroscopie operando pour le méthanol.*

❖ Adsorption de méthanol par le MIL-100(Fe)

▪ Adsorption à 50 °C

La **Figure 31 (a)** présente les spectres IR de surface de soustraction (le dernier spectre avant l'adsorption sert de référence en étant systématiquement soustrait) du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption du méthanol à 50 °C. On constate l'apparition d'une large bande entre 1060 cm^{-1} et 980 cm^{-1}. La décomposition de cette bande montre cinq contributions (1041 cm^{-1}, 1031 cm^{-1}, 1023 cm^{-1}, 1014 cm^{-1} et 1002 cm^{-1}). En se référant à la littérature portant sur l'adsorption de méthanol par les oxydes de fer, [39] nous avons pu attribuer ces bandes :

- la bande à 1031 cm^{-1} correspond à la présence de méthanol non dissocié en interaction avec la surface du MIL-100(Fe). Il peut s'agir des configurations I, II ou III représentées sur la **Figure 31.**
- Les bandes à 1014 cm^{-1} et 1041 cm^{-1} correspondent à la présence de méthanol dissocié. La bande à 1014 cm^{-1} est attribuée à la configuration V (méthoxy ponté), celle à 1041 cm^{-1} à la VI (méthoxy triponté) (**Figure 31**). [40]
- Les bandes à 1023 cm^{-1} et 1002 cm^{-1} correspondent également à la présence de méthanol dissocié mais sur des sites d'adsorption différents.

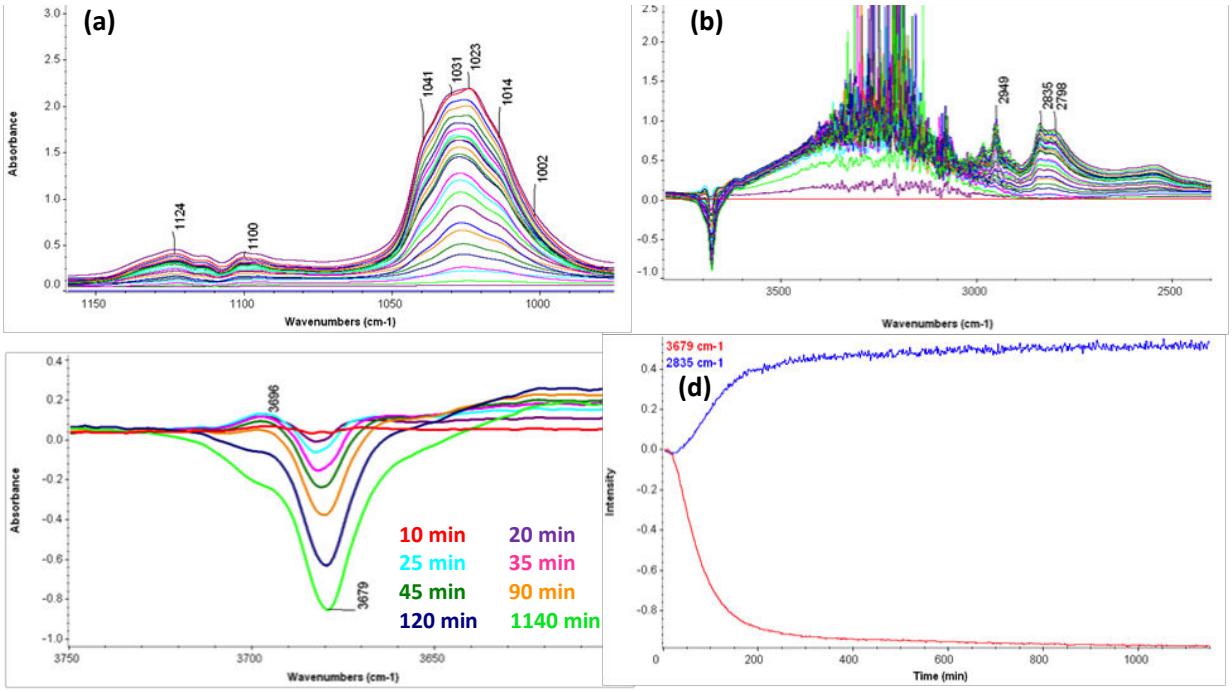


Figure 31. *Spectres IR de surface de soustraction (le dernier spectre avant l'adsorption sert de référence en étant systématiquement soustrait) du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption du méthanol à 50 °C (a) dans la région 1150-980 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison C-O, (b) dans la région 3800-2500 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et C-H (c) dans la région 3750-3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison O-H (zoom d'une partie de la région illustrée en (b)) et (d) chimigrammes de la hauteur des pics des bandes à 3679 cm^{-1} et à 2835 cm^{-1}.*

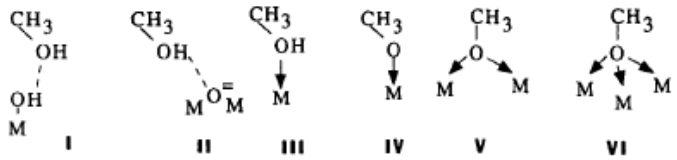


Figure 32. *Structure des espèces de méthanol adsorbées.* [40]

Les bandes observées à plus hauts nombres d'onde (1124 cm^{-1} et 1100 cm^{-1}) peuvent être attribuées à l'espèce I (méthoxy monodenté) mais également à la perturbation des bandes carboxylates du MIL-100(Fe).

La **Figure 31 (b)** présente les spectres IR de soustraction de surface du MIL-100(Fe) lors l'adsorption du méthanol à 50 °C dans la région 3800 – 2500 cm^{-1}. On constate que dans la région 3700 – 3000 cm^{-1}, les vibrations d'élongation de la liaison O-H du méthanol non dissocié donnent naissance à une bande large (en raison des liaisons hydrogène avec le MIL-100(Fe)) et d'intensité croissante au fil de l'adsorption. On observe également la formation d'espèces méthoxy *via* l'apparition de deux bandes à 2949 cm^{-1} et 2835 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-H du méthanol.

En zoomant sur la région 3750-3600 cm^{-1}(**Figure 31 (c)**), on remarque que la bande à 3679 cm^{-1} qui correspond à l'eau coordonnée sur les sites Fe^{3+} est légèrement perturbée et une nouvelle bande à 3696 cm^{-1} apparaît. [41] Ces deux bandes finissent par disparaître et l'eau par être consommée. Notons l'absence de bande à 3690 cm^{-1} qui correspondrait à la présence de méthanol physisorbé à la surface.

Les chimigrammes des hauteurs des pics des bandes à 3679 cm^{-1} et 2835 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et C-H sont représentés sur la **Figure 31(d)**. La consommation des OH et l'augmentation de la bande C-H se produisent simultanément. Ces deux phénomènes sont donc liés. Leur relation peut s'expliquer par la condensation du méthanol avec les OH présents à la surface du MIL-100(Fe) comme l'illustre le **Schéma 3**.

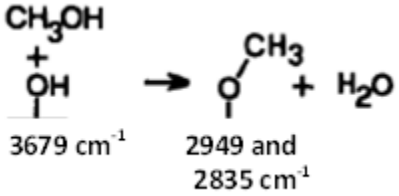


Schéma 3. *Condensation du méthanol avec les espèces OH présentes à la surface du matériau.*

- Réaction à 50 °C

Lorsque le MIL-100(Fe) est saturé (la capacité maximale d'adsorption de méthanol est atteinte), 20 % d'oxygène sont ajoutés au flux de méthanol. Aucun changement à la surface n'est observé.

- Activation à 100 °C

Le MIL-100(Fe) est activé une nuit à 100 °C sous flux d'argon (avec une rampe de montée en température de 5 °C.min^{-1}). Durant cette activation, l'échantillon désorbe du méthanol, mais seulement une fraction de la quantité adsorbée à 50 °C est détectée. Les spectres IR de surface de soustraction montrent la diminution des intensités des bandes du méthoxy et du méthanol non dissocié ainsi que la formation d'une nouvelle espèce. Cette dernière donne naissance à une bande correspondant à la vibration d'élongation d'une liaison C-O à 997 cm^{-1} (aucune espèce méthoxy à ce nombre d'onde n'a été reportée dans la littérature) (**Figure 33 (a)**). Dans la région correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons O-H, une nouvelle espèce apparait à 3638 cm^{-1} (**Figure 33 (b)**). Celle-ci ne correspond pas aux OH présents à la surface du MOF avant l'adsorption du méthanol et peut être attribuée à l'ouverture du cluster Fe-O-Fe ou à la formation d'espèces Fe^{2+}-OH. [42]

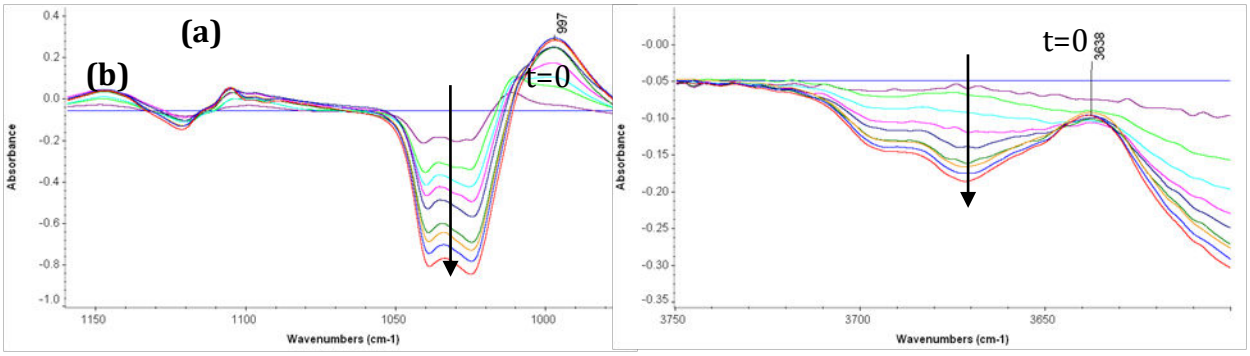


Figure 33. *Spectres IR de surface de soustraction du MIL-100(Fe) lors de la désorption du méthanol durant l'activation à 100 °C. (a) : région 1150- 980 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison C-O et (b) région 3750- 3600 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison O-H.*

Afin d'identifier la bande à 997 cm^{-1}, des caractérisations supplémentaires par spectroscopie IR *in situ* furent menées. Ainsi, du diméthyléther, du formaldéhyde et de l'acide formique (**Schéma 2**) furent adsorbés sur l'échantillon, puis évacués à température ambiante, à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C. Aux hauts nombres d'onde, l'adsorption du diméthyléther produit un doublet à 2949 cm^{-1} et 2832 cm^{-1} (**Figure 34**). Celui-ci est dû aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. Une bande est observée à 900 cm^{-1} mais cette valeur est inférieure à celle attendue pour les espèces formées durant l'activation à 100 °C (997 cm^{-1}).

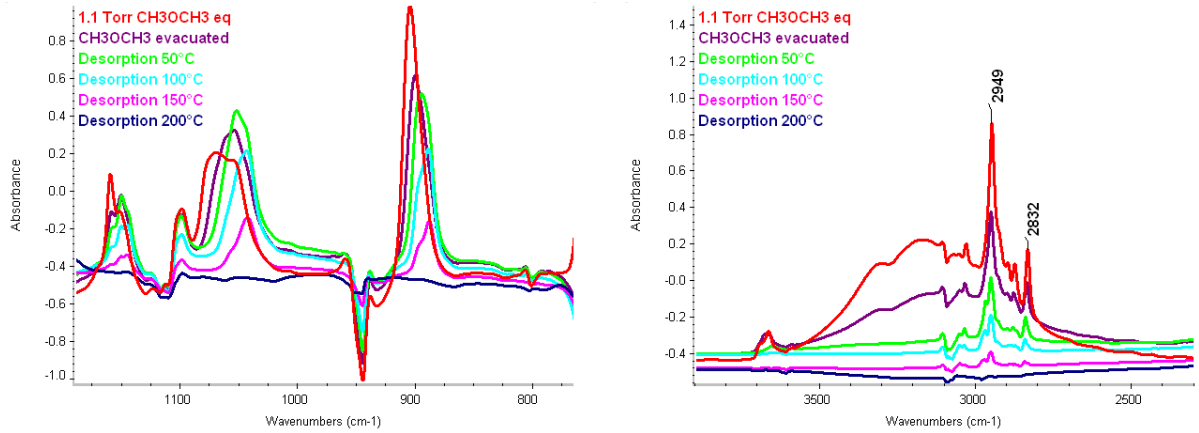


Figure 34. *Adsorption et désorptions à température ambiante, 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C du diméthyléther.*

L'adsorption d'acide formique ne produit également pas de bandes correspondant aux espèces méthoxy. Les spectres de surface de soustraction montrent seulement la perturbation des bandes de structure due à la déshydratation de l'échantillon sous température croissante (**Figure 35**). Entre 2922 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} un doublet dû aux espèces formates est observé. L'attribution de ces bandes ne peut cependant pas être confirmée par d'autres bandes. En effet les vibrations d'élongation asymétriques et symétriques des groupes COO et de déformation des liaisons C-H des formates apparaissent dans la région 1600-1300 cm^{-1}, où les bandes de structures provoquent la saturation du signal IR.

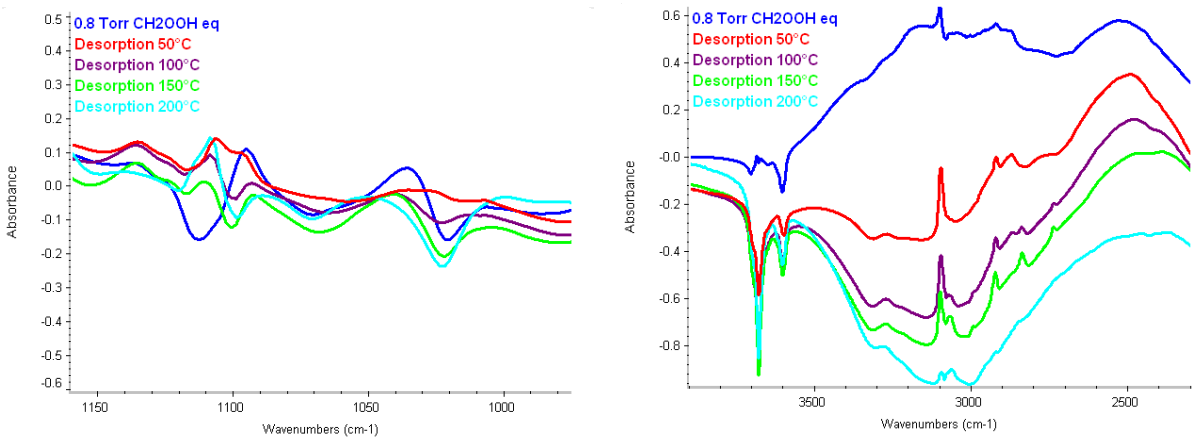


Figure 35. *Adsorption et désorptions à température ambiante, 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C d'acide formique.*

L'adsorption de formaldéhyde, n'a également pas permis d'identifier la bande inconnue à 997 cm^{-1} (**Figure 36**).

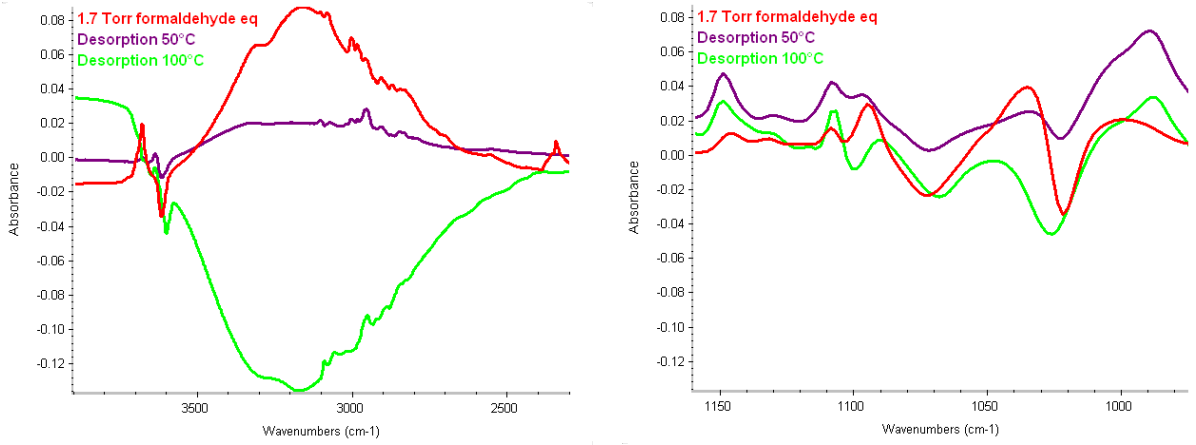


Figure 36. *Adsorption et désorptions à température ambiante, 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C du formaldéhyde.*

Une autre hypothèse a été envisagée : l'adsorption d'espèce méthoxy se produirait sur les sites Fe^{2+}. La réduction partielle du MIL-100(Fe) par l'activation a déjà été reportée (**Figure 37**). [14] Ainsi en chauffant sous flux d'hélium au-dessus de 100 °C, l'élimination des molécules d'eau en position terminale entrainent la formation de sites Fe^{3+}. Une température plus haute et un vide secondaire sont nécessaires pour former les sites Fe^{2+} par la perte de F^- ou OH^-. Durant l'absorption de méthanol, les molécules d'eau coordonnées sont consommées par la formation des espèces méthoxy dès 50 °C. Il est possible de considérer que la formation de sites Fe^{2+} soit observée à une température plus basse quand le MIL-100(Fe) absorbe du méthanol.

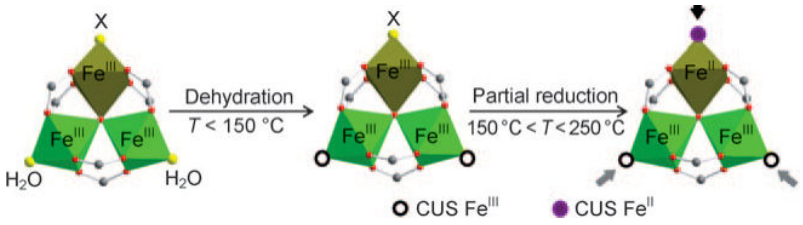


Figure 37. *Formation des sites Fe^{3+} et Fe^{2+} dans un trimère d'octaèdre de fer du MIL-100(Fe) par déshydration puis réduction partielle.*

Pour confirmer cette hypothèse, l'adsorption de méthanol a été réalisée dans les conditions *in situ* (1 Torr de méthanol à l'équilibre), puis l'échantillon a été soumis à la désorption thermique (**Figure 38**). Les spectres IR ont été enregistrés à 50 °C, 100 °C et 200 °C et l'adsorption d'oxyde nitrique (NO) a été réalisée avant l'augmentation de la température à la prochaine valeur. A 50 °C, une bande avec un maximum à 1795 cm^{-1} apparait durant l'adsorption de NO. Quand la température augmente, l'intensité de cette bande augmente également et la position est déplacée vers les hauts nombres d'onde en restant en dessous de 1850 cm^{-1}. C'est dans cette région que les espèces NO adsorbées sur les sites Fe^{2+} sont observées. En combinant les résultats de l'adsorption de NO avec la désorption thermique du méthanol, il est possible d'observer qu'à 100 °C une quantité importante de sites Fe^{2+} sont déjà présents dans l'échantillon , comme soupçonné plus haut, lors de la caractérisation des espèces OH.

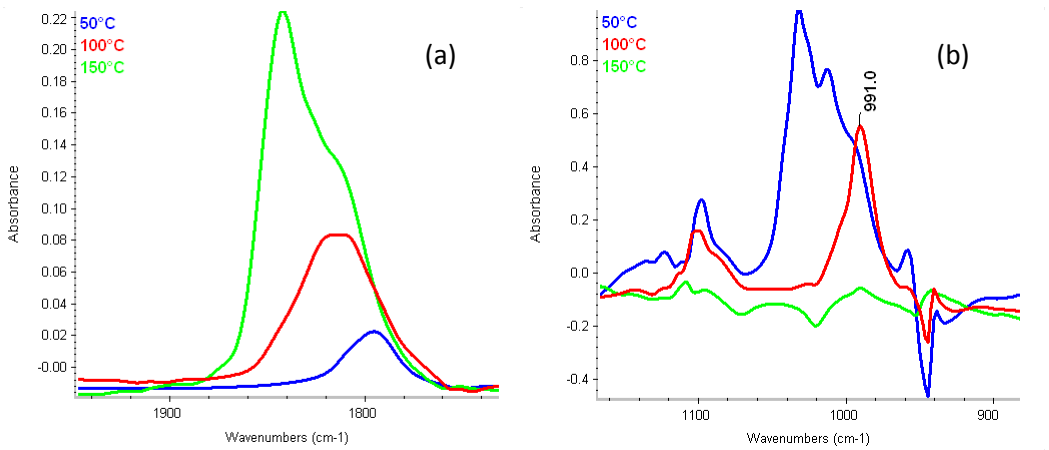


Figure 38. *Adsorption de NO durant la désorption thermique du méthanol.*

- Adsorption à 100 °C

Durant l'adsorption de méthanol à 100 °C, des espèces méthoxy sont formées sur la surface du MIL-100(Fe) et ce simultanément à l'élimination des espèces créées pendant l'activation-désorption (**Figure 39**). Les espèces OH formées pendant l'activation sont consommées et des bandes à 3696 cm^{-1}, 3676 cm^{-1} et 3673 cm^{-1} apparaissent. Ces espèces sont similaires à celles initialement présentes dans l'échantillon et celles formées durant l'adsorption à 50 °C.

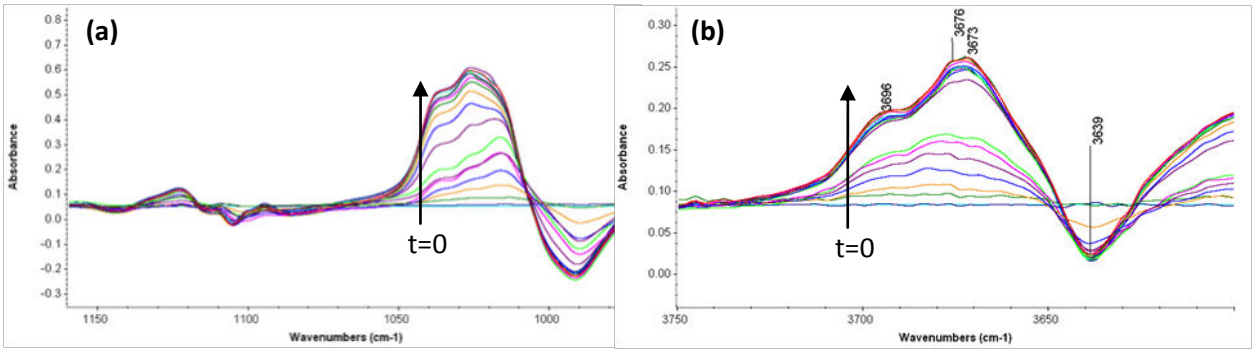


Figure 39. *Spectres IR de surface de soustraction (le dernier spectre avant l'adsorption sert de référence en étant systématiquement soustrait) du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption de méthanol à 100 °C. (a) : la région 1150- 980 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison C-O et (b) la région 3750- 3600 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison O-H.*

L'analyse du spectromètre de masse lors de l'adsorption à 50 °C montre que tous les fragments ioniques suivent le profil d'adsorption du méthanol. *A contrario*, lors de l'adsorption à 100 °C, on observe la désorption d'une molécule possédant les fragments de masse 45 et 46 (**Figure 40**). Ces deux fragments correspondent au dioxyde de carbone, à l'acide formique, au diméthyléther ainsi qu'au ligand organique constitutif du MIL-100(Fe) (le trimésate). Toutefois, la dégradation du MIL-100(Fe) est négligeable à 100 °C (les bandes IR ne sont pas suffisamment impactées). Les profils des fragments de masse 45 et 46 ne suivent pas la tendance du fragment de masse 44 qui correspond au dioxyde de carbone. La formation de l'acide formique ou diméthyléther devrait être aussi observée dans les profils des fragments de masse 16, 17, 28 et 29. Ces derniers furent analysés et il fut conclu qu'ils ne correspondaient pas aux profils des fragments de masse 45 et 46. Cette molécule possédant les fragments de masse 45 et 46 pourrait être liée aux espèces formées pendant l'activation et qui disparaissent pendant l'adsorption.

Le MIL-100(Fe) est activé une nuit à 200 °C sous flux d'argon (avec une rampe de montée en température de 5 $°C.min^{-1}$). Durant cette activation, toutes les espèces méthoxy sont désorbées (**Figure 41**), la région correspondant aux vibrations d'élongation des OH ne relève pas la présence d'espèces OH libres.

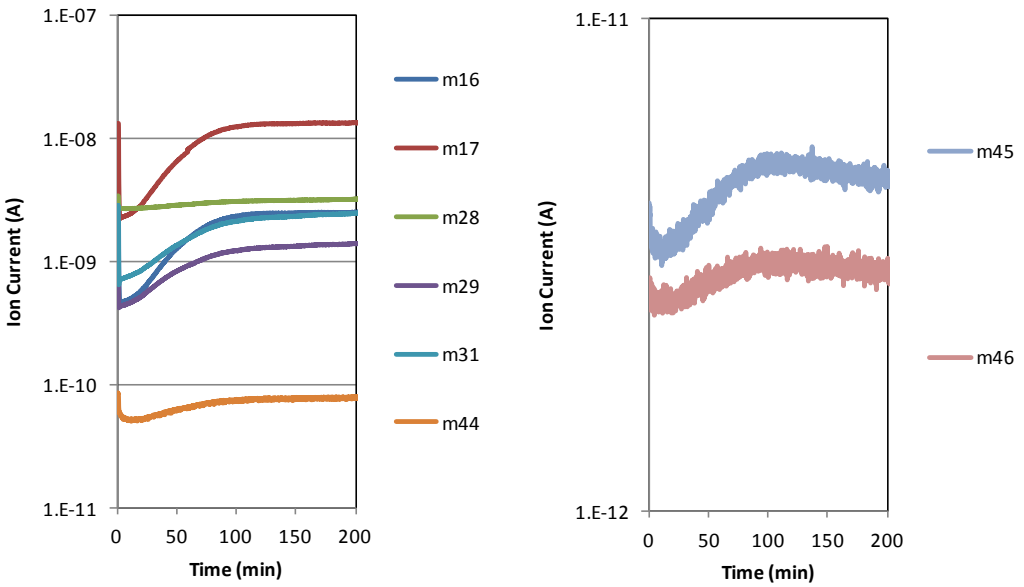


Figure 40. *Suivi des fragments de masse 16, 17, 28, 29, 31, 44, 45 et 46 lors de l'adsorption de méthanol par le MIL-100(Fe) à 150 °C.*

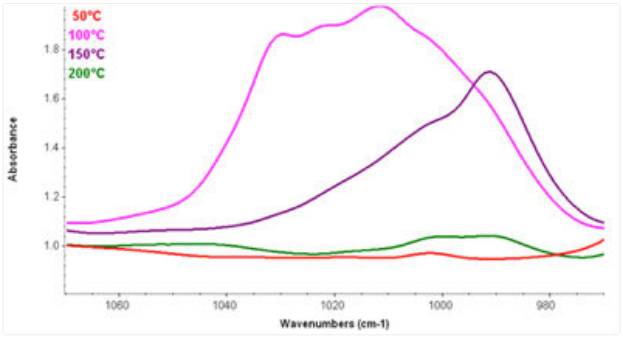


Figure 41. *Spectres IR de surface de soustraction (le dernier spectre avant l'adsorption sert de référence en étant systématiquement soustrait) du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption de méthanol à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C.*

- Adsorption à 200 °C

L'adsorption de méthanol à 200 °C ne conduit pas à la formation d'espèces méthoxy mono ou bidendate comme celles observées à basses températures (**Figure 42**). Les espèces formées donnent naissance à deux bandes, l'une à 1004 cm^{-1} (de même intensité que celle formée aux précédentes températures) et une à 991 cm^{-1}. Cette dernière pourrait correspondre aux espèces observées pendant les activations à 100 °C et 150 °C. Les bandes observées aux hauts nombres sont dues à une dégradation de l'échantillon causée par la température et l'exposition prolongée à l'alcool. Dans la région des vibrations d'élongation de la liaison OH, on observe la consommation d'eau à 3676 cm^{-1} et l'apparition d'une bande à 3636 cm^{-1}. Cette dernière n'était observée que lors des périodes d'activation et comme on l'a déjà proposé pourrait être associée à des hydroxyles sur le Fe^{2+}.

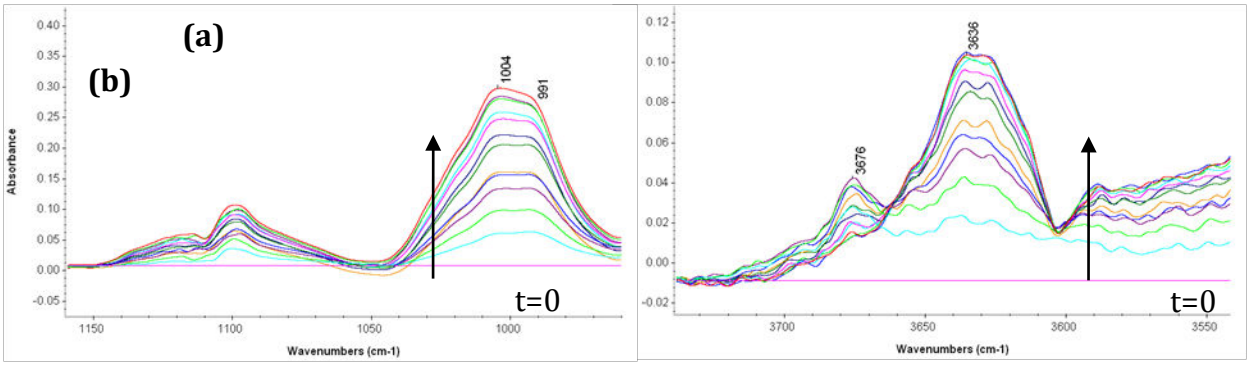


Figure 42. *Spectres IR de surface de soustraction (le dernier spectre avant l'adsorption sert de référence en étant systématiquement soustrait) du MIL-100(Fe) lors de l'adsorption de méthanol à 100 °C. (a) : la région 1150- 960 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison C-O et (b) la région 3750- 3550 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibrations d'élongation de la liaison O-H.*

Lors de l'adsorption de méthanol à 200 °C, les fragments de masse 45 et 46 suivent la même tendance que ceux à 100 °C et 150 °C (**Figure 43**). Le fragment 44 présente un comportement compatible avec la formation/désorption de produits. Toutefois ce profil ne suit pas exactement le comportement des deux autres fragments. La désorption de CO_2 combinée à la formation de l'espèce mentionnée pour l'adsorption à 100 °C pourrait être à l'origine de ces profils.

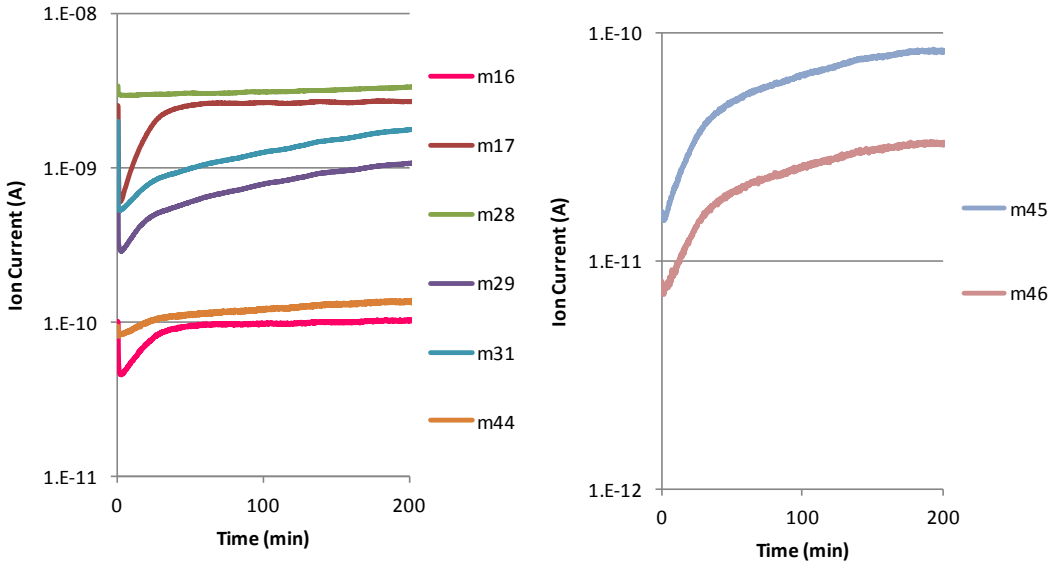


Figure 43. *Suivi des fragments de masse 16, 17, 28, 29, 31, 44, 45 et 46 lors de l'adsorption de méthanol par le MIL-100(Fe) à 200 °C.*

- Réaction à 200 °C

Le dioxyde de carbone et l'eau sont détectés comme produits de réaction quand l'échantillon est étudié pendant l'oxydation du méthanol à 200 °C. Après la soustraction de la contribution de CO_2 aux masses 45 et 46, l'existence d'une autre molécule formée est encore une fois observée. La **Figure 44** montre la conversion instantanée du méthanol et la conversion en dioxyde de carbone. A l'état d'équilibre, 35 % de méthanol est converti en d'autres produits. Ces produits ne sont pas détectés par IR de la phase gaz. On peut envisager que ceci soit dû au recouvrement de ces bandes avec les bandes caractéristiques appartenant au méthanol.

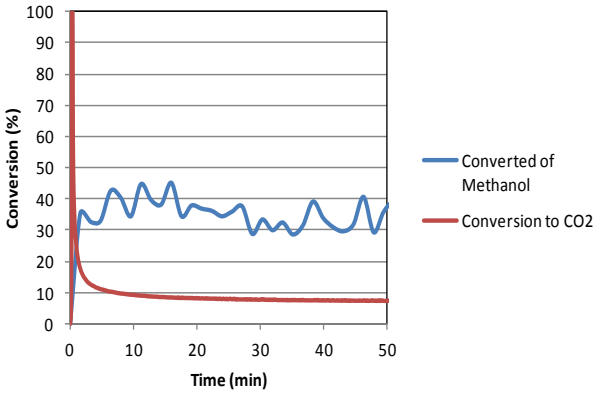


Figure 44. *Conversion de méthanol (mesurée par FTIR) et conversion en dioxyde de carbone (mesurée par spectrométrie de masse) par le MIL-100(Fe).*

Adsorption de méthanol par le MIL-100(Fe) en présence d'eau

- Adsorption à 50 °C

A 50 °C, l'addition de 1 % d'eau (correspondant à 50 % d'humidité relative) dans le flux a pour premier effet une augmentation de la capacité d'adsorption du matériau en comparaison de l'expérience sans eau. Les spectres IR de soustraction de surface montrent que la consommation d'eau coordonnée se déroule simultanément à la formation d'espèces méthoxy. Ces dernières espèces correspondent à celles observées sans eau dans le flux. La plus grande quantité de méthanol adsorbé produit la saturation du signal IR avant celle du matériau (**Figure 45**).

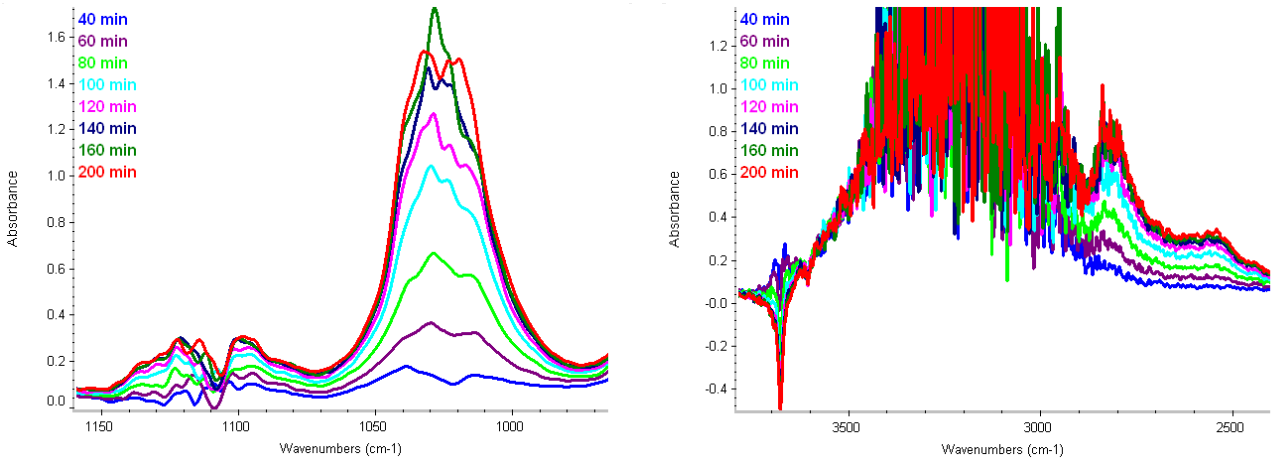


Figure 45. *Spectres IR de surface de soustraction (le dernier spectre avant l'adsorption sert de référence en étant systématiquement soustrait) du MIL-100(Fe) lors de la co-adsorption de méthanol et d'eau à 50 °C.*

- Réaction à 50 °C

Lorsque le MIL-100(Fe) est saturé (la capacité maximale d'adsorption de méthanol est atteinte), 20 % d'oxygène sont ajoutés au flux de méthanol. Aucun changement à la surface n'est observé.

- Activation et réaction à 100, 150 et 200 °C

Le MIL-100(Fe) est activé une nuit à 100 °C sous flux d'argon (avec une rampe de montée en température de 5 °C.min^{-1}). Une partie du méthanol est désorbée mais une quantité important de méthoxy reste adsorbée à la surface (**Figure 46**). Un déplacement des bandes vers les nombres d'onde plus bas est également observé. Ces espèces sont présentes même après l'activation à 200 °C, contrairement à ce qui a été observé précédemment sans eau.

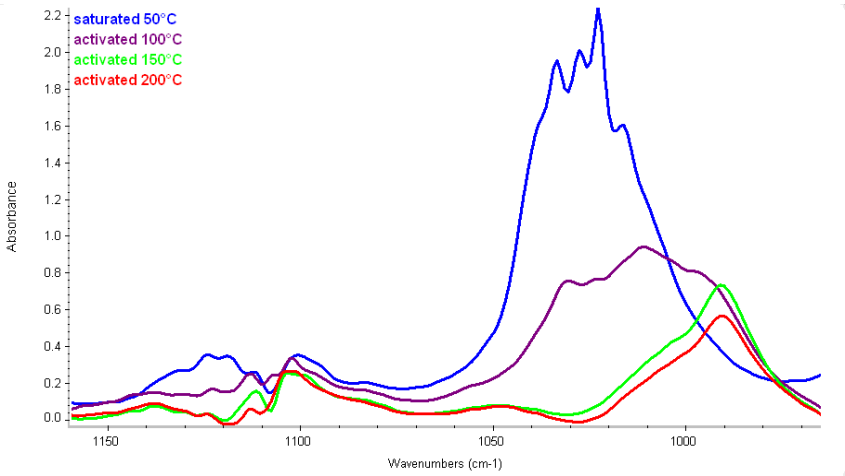


Figure 46. *Espèces méthoxy présentes à la surface du MIL-100(Fe) durant la co-adsorption de méthanol et d'eau à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C.*

La co-adsorption à 100 °C provoque la disparition d'une composante de la bande méthoxy à 991 cm^{-1}. En parallèle la bande à plus haut nombre d'onde devient plus intense ; elle atteint la saturation du signal IR avant celle de l'échantillon. (**Figure 47**).

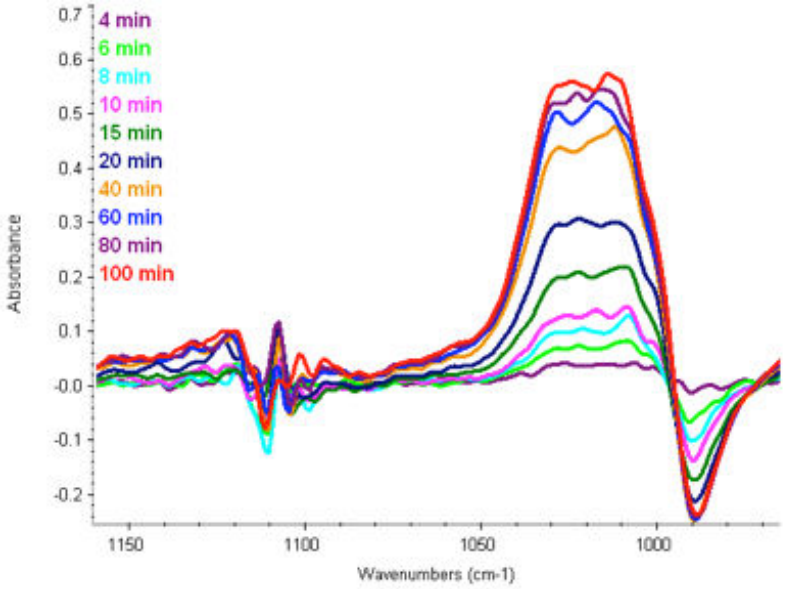


Figure 47. *Espèces méthoxy adsorbées sur le MIL-100(Fe) activé à 100 °C.*

La même tendance est observée à 150 °C et 200 °C (**Figure 48**).

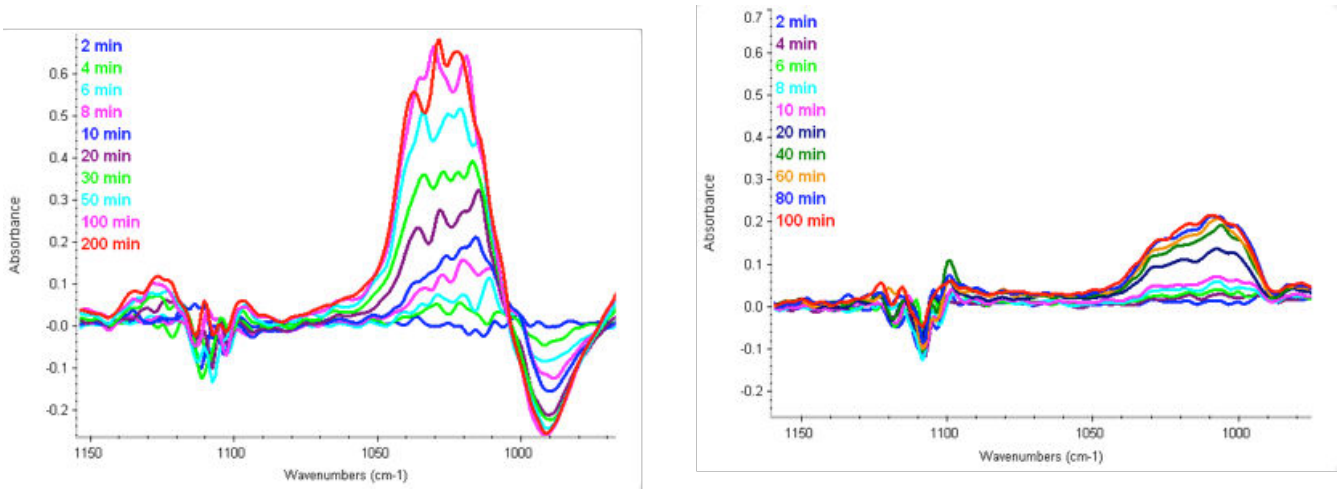


Figure 48. *Espèces méthoxy adsorbées sur le MIL-100(Fe) activé à 150 °C (à gauche) et à 200 °C (à droite).*

- Adsorption de méthanol par le MIL-125(Ti)-NH_2

L'adsorption de méthanol par le MIL-125(Ti)-NH_2 suit la même tendance que celle du MIL-100(Fe).

- Adsorption à 50 °C

Durant l'adsorption de méthanol à 50 °C, trois bandes principales sont observées à 1059 cm^{-1}, 1031 cm^{-1} et 1022 cm^{-1} (**Figure 49**). En se référant à la littérature,[43] la bande à 1059 cm^{-1} peut être attribuée à l'espèce méthoxy monodenté celle à 1031 cm^{-1} à la ponté. La bande à 1022 cm^{-1} peut correspondre à l'une de ces deux espèces méthoxy adsorbées sur un site possédant un environnement différent. A plus hauts nombres d'onde, nous observons les vibrations d'élongation de la liaison C-H du méthoxy à 2932 cm^{-1} et 2831 cm^{-1}. A 3668 cm^{-1}, la consommation du OH appartenant au réseau du MIL-125(Ti)-NH_2 due à la formation des espèces méthoxy est observée. La vibration d'élongation du N-H correspondant au groupement amino est perturbée dû à l'interaction entre la liaison N-H et la présence du méthoxy.

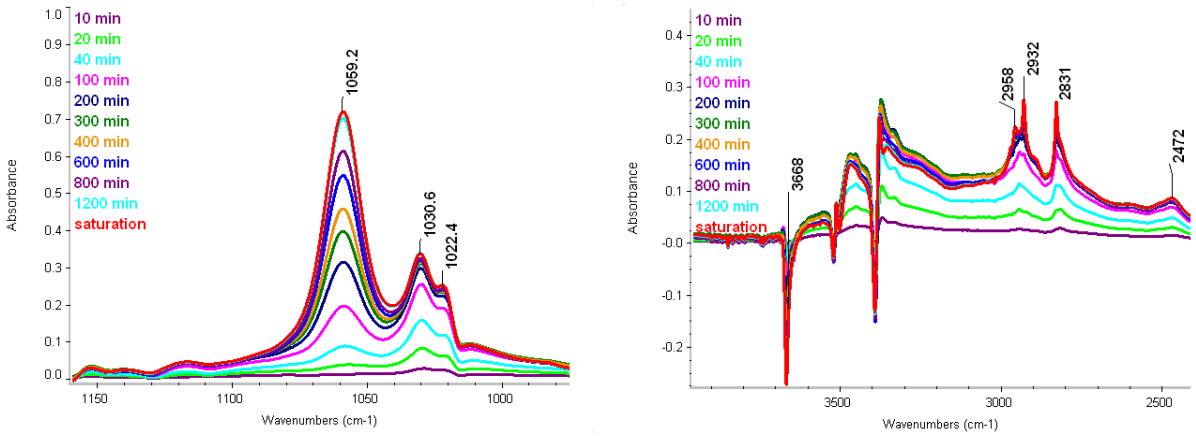


Figure 49. *Adsorption du méthanol sur le MIL-125(Ti)-NH_2 à 50 °C.*

- Réaction à 50 °C

Lorsque le MIL-100(Ti)-NH_2 est saturé (la capacité maximale d'adsorption de méthanol est atteinte), 20 % d'oxygène sont ajoutés au flux de méthanol. Aucun changement à la surface n'est observé.

- Activation à 100 °C

Le MIL-125(Ti)-NH_2 est activé une nuit à 100 °C sous flux d'argon (avec une rampe de montée en température de 5 °C.min^{-1}). La désorption des espèces méthoxy est observée durant l'activation, mais seule une moitié du méthanol adsorbé est désorbée. Les spectres IR montrent que la bande à 1059 cm^{-1} correspond à une espèce adsorbée irréversiblement (**Figure 50**). En effet, l'augmentation de la température d'activation ne permet pas de désorber cette espèce. Cette tendance peut expliquer la chute des capacités d'adsorption quand la température passe de 50 °C à 100 °C. Ce comportement n'a pas été observé pour le MIL-100(Fe).

Les capacités d'adsorption de l'échantillon sont plus importantes à 200 °C qu'à 150 °C, ce qui correspond sur les spectres IR à une absorbance plus intense des espèces méthoxy (**Figure 51)**. La **Figure 51** montre également que les espèces adsorbées par le MIL-125(Ti)-NH_2 sont les mêmes à chaque température. Les deux bandes à plus bas

nombres d'onde sont les plus affectées par l'augmentation de la température. Les sites disponibles pour l'adsorption des espèces à 1059 cm^{-1} ne subissent pas de changements importants quand les espèces irréversibles sont formées. A 100 °C et 150 °C l'échantillon ne convertit pas le méthanol. A 200 °C la conversion du méthanol est de 36 % dans l'état d'équilibre et seuls du CO_2 et de l'eau sont identifiés comme produits de réaction.

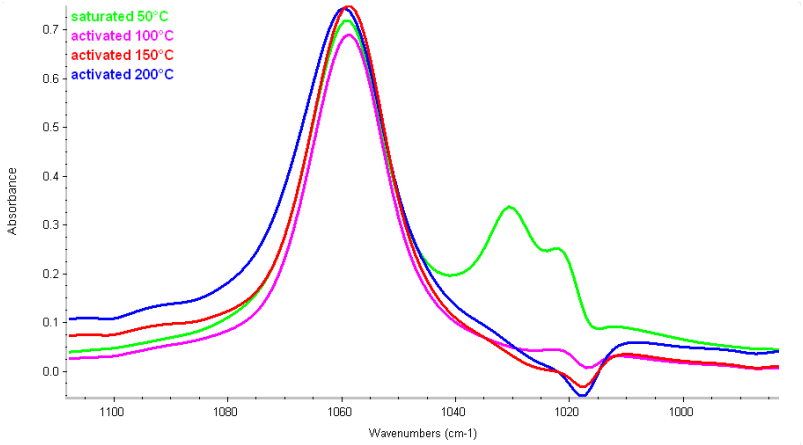


Figure 50. *Espèces méthoxy adsorbées par le MIL-125(Ti)-NH_2 à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C.*

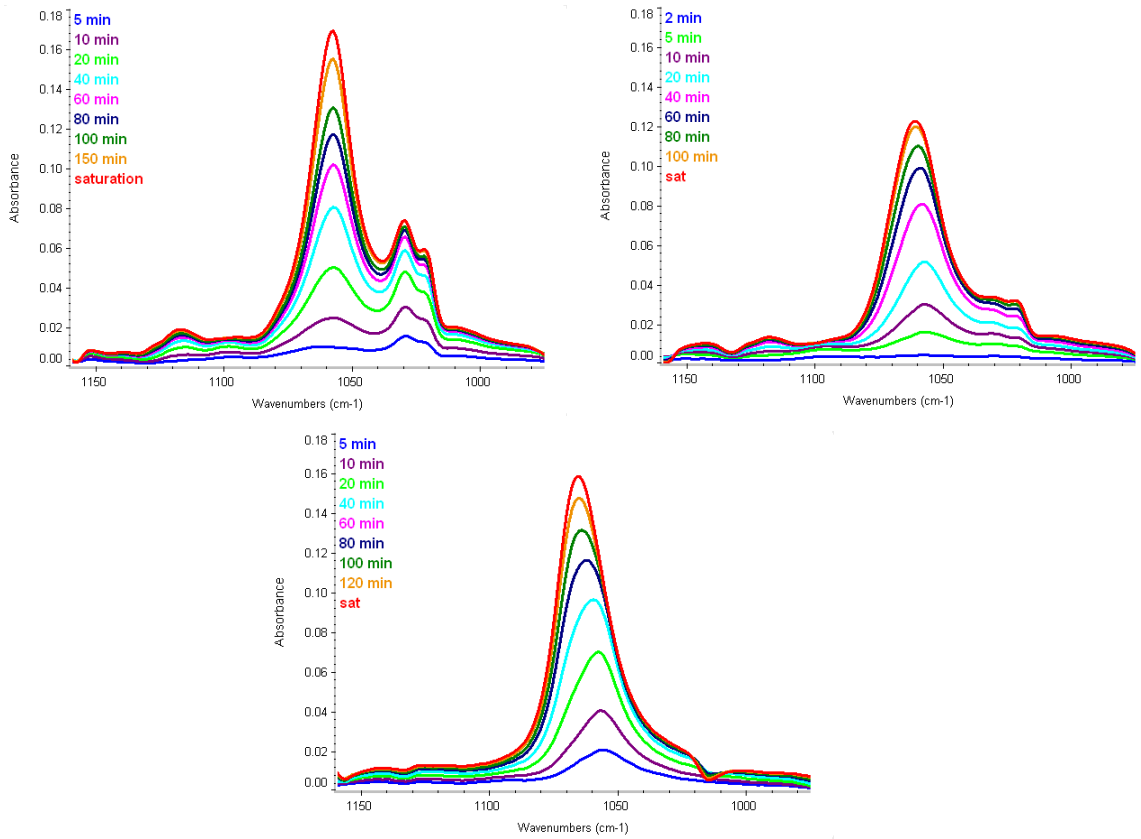


Figure 51. *Adsorption du méthanol par le MIL-125(Ti)-NH_2 à 100 °C, 150°C et 200 °C.*

4.6 Résultats comparatif

Le **Tableau 16** nous présente les quantités de méthanol adsorbées, désorbées et converties à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C pour le MIL-100(Fe) (avec et sans eau dans le flux), le MIL-125(Ti)-NH_2, le MIL-68(Al) et l'UIO-66(Zr). Le MIL-100(Fe) présente les meilleures capacités d'adsorption de méthanol ; à 50 °C il en adsorbe 4,0 mmol.g^{-1} et 0,4 mmol.g^{-1} à 100 °C. Le MIL-100(Fe) ne désorbe pas de méthanol quelle que soit la température d'activation. A 200 °C, 35 % de méthanol peuvent être convertis à l'état d'équilibre. L'ajout d'eau dans le flux de méthanol a un effet bénéfique en augmentant les capacités d'adsorption du MIL-100(Fe), plus 1,1 mmol.g^{-1} à 50 °C, plus 0,4 mmol.g^{-1} à 100 °C, plus 1,1 mmol.g^{-1} à 150 °C et plus 0,6 mmol.g^{-1} à 200 °C par rapport à la manipulation sans eau. Le MIL-125(Ti)-NH_2 présente de bons résultats en adsorption : 1,2 mmol.g^{-1} de méthanol adsorbé à 50 °C, 0, 3 mmol.g^{-1} à 100 °C, 0,2 mmol.g^{-1} à 150 °C et 0,7 mmol.g^{-1} à 200 °C. Contrairement au MIL-100(Fe), le MIL-125(Ti)-NH_2 désorbe du méthanol : 0,6 mmol.g^{-1} à 50 °C et 0,2 mmol.g^{-1} à 100 °C. A 200 °C, 36 % de méthanol peuvent être convertis à l'état d'équilibre.

Le MIL-68(Al) et l'UIO-66(Zr) ne présentent que de faibles capacités d'adsorption du méthanol et un taux de conversion inférieur (15 %) à ceux constatés précédemment.

Tableau 16. *Quantités de méthanol adsorbées, converties et désorbées à 50 °C, 100 °C, 150 °C et 200 °C (**voir description du MIL-125(Ti)-NH_2 et de l'UiO-66(Zr) en Annexe 5, celle du MIL-68(Al) figure dans le Chapitre I**).*

Températures		**50 °C**	**100 °C**	**150 °C**	**200 °C**
MIL-100(Fe)	Adsorption (mmol/g)[a]	**4,0**	**0,4**	**0,1**	**0,1**
	Réaction (%)[b]	-	-	-	35
	Désorption (mmol/g_{cat})[c]				n.d.
MIL-100(Fe) + H_2O	Adsorption (mmol/g)[a]	**5,1**	**0,8**	**1,2**	**0,7**
	Reaction (%)[b]	-	-	-	n.d
	Désorption (mmol/g)[c]	n.d	n.d	n.d	n.d
MIL-125(Ti)-NH_2	Adsorption (mmol/g)[a]	**1,2**	**0,3**	**0,2**	**0,7**
	Réaction (%)[b]	-	-	-	**36**
	Désorption (mmol/g)[c]	0,6	0,2	traces	n.d.
MIL-68(Al)	Adsorption(mmol/g)[a]	0,5	0,2	0,2	0,2
	Réaction (%)[b]	-	-	traces	traces
	Désorption (mmol/g)[c]	0,3	0,2	0,2	n.d.
UIO-66(Zr)	Adsorption (mmol/g)[a]	0,2	0,1	traces	traces
	Réaction (%)[b]	-	-	traces	15
	Désorption (mmol/g)[c]	0,2	0,1	traces	traces

[a]Quantités de méthanol nécessaires pour saturer l'échantillon, [b]quantités de méthanol converti dans l'état d'équilibre, [c] quantités de méthanol désorbées durant les différentes activations. n.d = non détectable

4.7 Conclusion

Ces caractérisations par spectroscopie *operando* ont permis de distinguer une tendance générale sur les comportements des MOFs en présence d'un flux gazeux contenant un COV. Ainsi parmi les neufs matériaux étudiés, le MIL-100(Fe), la ZSM-5(Fe), le MIL-127(Fe) et la Basolite A520 paraissent très prometteurs pour le traitement de l'acétaldéhyde tandis que le charbon actif référence A semble être moins intéressant. Notons que les MOFs considérés ne transforment pas l'acétaldéhyde à température ambiante ou à 50°C, contrairement à la ZSM-5(Fe) étudiée dans cette campagne. La Basolite A520 et le MIL-127(Fe) ont également montré des résultats fort intéressants en présence de toluène en termes d'adsorption et de régénération (à haute température pour la Basolite A520 et à 90°C pour le MIL-127(Fe); suggérant une régénération plus fréquente).

Concernant le méthanol, il a été montré que le MIL-100(Fe) et le MIL-125(Ti) $-NH_2$ étaient capables de catalyser l'oxydation du méthanol à 200 °C (respectivement 35 et 36 % de méthanol convertis à l'état d'équilibre). Par ailleurs, contrairement à ce qui a été observé avec l'acétaldéhyde, l'ajout d'eau dans le flux de réaction a permis d'augmenter les capacités d'adsorption du méthanol (la consommation d'eau se déroulant simultanément à la production d'espèce méthoxy). Rappelons finalement que ces expériences ont été réalisées en conditions modèles, avec un seul COV à la fois, et que les conclusions pourraient être différentes en conditions réelles (**voir Chapitre IV et Conclusion générale**).

5 Références

[1] Benatmane, A., 2002. Développement de la microscopie interférométrique pour une meilleure analyse morphologique des couches minces et épaisses des matériaux semiconducteurs et optique. Université Louis Pasteur-Strasbourg.

[2] D'après le cours de A. El Hajji et S. Zaydoun. Spectroscopie IR.

[3] Wuttke, S., Bazin, P., Vimont, A., Serre, C., Seo, Y.-K., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Férey, G., Daturi, M., 2012. Discovering the Active Sites for C3 Separation in MIL-100(Fe) by Using Operando IR Spectroscopy. Chem. - Eur. J. 18, 11959–11967. doi:10.1002/chem.201201006

[4] OQAI, 2005. Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur.

[5] http://www.cefracor.org/

[6] http://nte.mines-albi.fr

[7] Marcoux, P., 2002. Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

[8] Courdert F.,X., 2013. Outils théoriques pour l'adsorption dans les matériaux nanoporeux cristallins. HDR. Université Paris vi—Pierre et Marie Curie

[9] Atkins, P.W., Jones L. Principe de Chimie. 2nd Edition.

[10] Thibaut-Starzyk, F., 2012. Les matériaux micro et mésoporeux - Caractérisation: Caractérisation. EDP Sciences.

[11] Vimont, A., Leclerc, H., Mauge, F., Daturi, M., Lavalley, J. C., Surble, S., Serre C., Ferey, G., 2007 Creation of Controlled Brønsted Acidity on a Zeotypic MesoporousChromium(III) Carboxylate by Grafting Water and Alcohol Molecules. J. Phys. Chem. C. 111,383–388. doi: 10.1021/jp064686e

[12] Knözinger, H., Huber, S., 1998. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 94, 2047–2059. doi:10.1039/A802189I

[13] Leclerc, H., 2011. Caractérisation par spectroscopie IR de solides organiques inorganiques de type MOF (Metal Organic Framework). Université de Caen.

[14] Yoon, J.W., Seo, Y.-K., Hwang, Y.K., Chang, J.-S., Leclerc, H., Wuttke, S., Bazin, P., Vimont, A., Daturi, M., Bloch, E., Llewellyn, P.L., Serre, C., Horcajada, P., Grenèche, J.-M., Rodrigues, A.E., Férey, G., 2010. Controlled Reducibility of a Metal-Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 5949–5952. doi:10.1002/anie.201001230

[15] Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Wiersum, A.D., Llwellyn, P.L., Horcajada, P., Férey, G., Serre, C., 2011. Infrared study of the influence of reducible iron(III) metal sites on the adsorption of CO, CO2, propane, propene and propyne in the mesoporous metal-organic framework MIL-100. Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP 13, 11748–11756. doi:10.1039/c1cp20502a

[16] Volkringer, C., Leclerc, H., Lavalley, J.-C., Loiseau, T., Férey, G., Daturi, M., Vimont, A., 2012. Infrared Spectroscopy Investigation of the Acid Sites in the Metal–Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100(Al). J. Phys. Chem. C 116, 5710–5719. doi:10.1021/jp210671

[17] Nouar, F., Devic, T., Chevreau, H., Guillou, N., Gibson, E., Clet, G., Daturi, M., Vimont, A., Grenèche, J.M., Breeze, M.I., Walton, R.I., Llewellyn, P.L., Serre, C., 2012. Tuning the breathing behaviour of MIL-53 by cation mixing. Chem. Commun. 48, 10237–10239. doi:10.1039/C2CC35348B

[18] Devic, T., Salles, F., Bourrelly, S., Moulin, B., Maurin, G., Horcajada, P., Serre, C., Vimont, A., Lavalley, J.-C., Leclerc, H., Clet, G., Daturi, M., Llewellyn, P.L., Filinchuk, Y., Férey, G., 2012. Effect of the organic functionalization of flexible MOFs on the adsorption of CO2. J. Mater. Chem. 22, 10266. doi:10.1039/c2jm15887f

[19] Moulin, B., Salles, F., Bourrelly, S., Llewellyn, P.L., Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Clet, G., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Maurin, G., Vimont, A., 2014. Effect of the ligand functionalization on the

acid–base properties of flexible MOFs. Microporous Mesoporous Mater. 195, 197–204. doi:10.1016/j.micromeso.2014.04.025

[20] Llewellyn, P.L., Bourrelly, S., Vagner, C., Heymans, N., Leclerc, H., Ghoufi, A., Bazin, P., Vimont, A., Daturi, M., Devic, T., Serre, C., Weireld, G.D., Maurin, G., 2013. Evaluation of MIL-47(V) for CO2-Related Applications. J. Phys. Chem. C 117, 962–970. doi:10.1021/jp308525k

[21] Tadié, J.M., 2010. Rôles clinico-biologiques du monoxyde d'azote produit par les voies aériennes. Université Paris-Est.

[22] Miller, S.R., **Alvarez, E**., Fradcourt, L., Devic, T., Wuttke, S., Wheatley, P.S., Steunou, N., Bonhomme, C., Gervais, C., Laurencin, D., Morris, R.E., Vimont, A., Daturi, M., Horcajada, P., Serre, C., 2013. A rare example of a porous Ca-MOF for the controlled release of biologically active NO. Chem. Commun. 49, 7773–7775. doi:10.1039/C3CC41987H

[23] McKinlay, A.C., Xiao, B., Wragg, D.S., Wheatley, P.S., Megson, I.L., Morris, R.E., 2008. Exceptional Behavior over the Whole Adsorption–Storage–Delivery Cycle for NO in Porous Metal Organic Frameworks. J. Am. Chem. Soc. 130, 10440–10444. doi:10.1021/ja801997r

[24] Xiao, B., Wheatley, P.S., Zhao, X., Fletcher, A.J., Fox, S., Rossi, A.G., Megson, I.L., Bordiga, S., Regli, L., Thomas, K.M., Morris, R.E., 2007. High-Capacity Hydrogen and Nitric Oxide Adsorption and Storage in a Metal–Organic Framework. J. Am. Chem. Soc. 129, 1203–1209. doi:10.1021/ja066098k

[25] McKinlay, A.C., Eubank, J.F., Wuttke, S., Xiao, B., Wheatley, P.S., Bazin, P., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Vimont, A., De Weireld, G., Horcajada, P., Serre, C., Morris, R.E., 2013. Nitric Oxide Adsorption and Delivery in Flexible MIL-88(Fe) Metal–Organic Frameworks. Chem. Mater. 25, 1592–1599. doi:10.1021/cm304037x

[26] Eubank, J.F., Wheatley, P.S., Lebars, G., McKinlay, A.C., Leclerc, H., Horcajada, P., Daturi, M., Vimont, A., Morris, R.E., Serre, C., 2014. Porous, rigid metal(III)-carboxylate metal-organic frameworks for the delivery of nitric oxide. APL Mater. 2, 124112. doi:10.1063/1.4904069

[27] Wongsakulphasatch, S., Nouar, F., Rodriguez, J., Scott, L., Guillouzer, C.L., Devic, T., Horcajada, P., Grenèche, J.-M., Llewellyn, P.L., Vimont, A., Clet, G., Daturi, M., Serre, C., 2015. Direct accessibility of mixed-metal (III/II) acid sites through the rational synthesis of porous metal carboxylates. Chem. Commun. 51, 10194–10197. doi:10.1039/C5CC02550H

[28] Adapté d'après P. Bazin, Instrumentation Applied to Catalysis, from in situ to operando IR, SpectroCat 2013, Caen.

[29] Davydov, A.A., Sheppard, N., 2003. Molecular spectroscopy of oxide catalyst surfaces. Wiley

[30] Bazin, P. ; Saur, O. ; Lavalley, J.-C. ; Daturi, M. ; Blanchard G. 2005. FT-IR study of CO adsorption on Pt/CeO_2: characterisation and structural rearrangement of small Pt particles. Phys. Chem. Chem. Phys. 7, 187 – 194. doi: 10.1039/B414159h

[31] Chavez Diaz, C.D., Locatelli, S., Gonzo E.E., 1992. Acetaldehyde adsorption on HZSM-5 studied by infrared spectroscopy. Zeolites, 12, 851–857.

[32] Weckhuysen, B.M., 2002. Snapshots of a working catalyst: possibilities and limitations of in situ spectroscopy in the field of heterogeneous catalysis. Chem. Commun. 2, 97-110. doi : 10.1039/B107686H

[33] Guerrero-Pérez, M.O., Banares M.A., 2002. Operando Raman study of alumina-supported Sb–V–O catalyst during propane ammoxidation to acrylonitrile with on-line activity measurement. Chem. Commun. 12, 1292-1293. doi: 10.1039/B202556F

[34] Lesage, T.; Verrier, C.; Bazin, P.; Saussey, J.; Daturi, M. Studying the NOx-trap mechanism over a Pt-Rh/Ba/Al2O3 catalyst by operando FT-IR spectroscopy. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003 5, 4435-4440

[35] http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.htmL

[36] Delaunay, C., Goupil, G., Ravelomanantsoa, H., Person, A., Mazoue, S., Morawski, F. 2010. Évaluation de l'exposition des citadins aux polluants atmosphériques au cours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne. Etude Ile de France.

[37] G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. de Weireld, A. Vimont, M. Daturi, J-S. Chang, Chem. Soc. Rev, 40, 550-562 (2011)

[38] Marcus,Y., 1999. *The Properties of Solvents*, vol. 4, England, John Wiley & Sons Ltd, 1999, 239 p. (ISBN), p. 85

[39] Busca, G., 1996. Infrared studies of the reactive adsorption of organic molecules over metal oxides and of the mechanisms of their heterogeneously-catalyzed oxidation. Catal.Today, 27 ,457-496 10.1016/0920-5861(95)00162-X

[40] Lamotte, J., Moravek, V. M., Bensitel, J.C. Lavalley, React. Kinet. Catal. Lett., 36 (1988), p. 113

[41] Leclerc, H., Vimont, A., Lavalley, J.-C., Daturi, M., Wiersum, A.D., Llwellyn, P.L., Horcajada, P., Férey, G., Serre, C., 2011. Infrared study of the influence of reducible iron(III) metal sites on the adsorption of CO, CO_2, propane, propene and propyne in the mesoporous metal–organic framework MIL-100. Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 11748-11756. doi: 10.1039/C1CP20502A

[42] Rémazeilles, C., Refait, Ph. Fe(II) hydroxycarbonate Fe-2(OH)(2)CO3 (chukanovite) as iron corrosion product: Synthesis and study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Polyhedron 28, 749-756 (2009).

[43] Flores-Escamilla, G.A., J. C. Fierro-Gonzalez, J. C. ,2012. Participation of linear methoxy species bonded to Ti4+ sites in the methanol carbonylation catalyzed by TiO2-supported rhodium: An infrared investigation J. Mol. Catal. A: Chem 359, 49-56. doi:10.1016/j.molcata.2012.03.020

CHAPITRE IV

TESTS APPLICATIFS

Sommaire

1 Introduction 179

1.1 Principe de la mise en forme 179

1.2 Dispositif et protocole expérimentaux 180

1.3 Mise en forme de la Basolite A520 182

1.4 Caractérisations des agglomérats de Basolite A520 183

1.5 Mise en forme du MIL-100 (Fe) 185

1.6 Caractérisations des agglomérats de MIL-100(Fe) 186

1.7 Mise en forme du MIL-127(Fe) 188

1.8 Caractérisations des agglomérats de MIL-127(Fe) 189

2 Tests applicatifs en chambre de simulation environnementale 191

2.1 Description du dispositif 191

2.2 Protocole expérimental 192

2.3 Résultats 195

Mesure des COV totaux présents dans la chambre de simulation environnementale par le suivi du FID 195

Conclusions 200

Mesure des carbonyles 201

Mesures des COV dans la gamme de volatilité du n-hexane au n-hexadécane 204

2.4 Conclusion et perspectives 208

3 Caractérisation à l'aide de la cellule « Jumpipe » 211

3.1 Description du dispositif 212

3.2 Protocole expérimental 213

3.3 Résultats 214

Etude de la phase gaz 214

Etude de la surface 219

3.4 Conclusion 224

4 Références 224

1 Introduction

Le travail de ce chapitre s'inscrit dans la continuité d'une étude menée par PSA Peugeot Citroën qui avait pour but d'étudier différents systèmes de purification de l'air. Des tests ont ainsi été effectués sur des filtres commerciaux. Ceux-ci étaient positionnés à l'intérieur d'une centrale de dépollution, dans une chambre de simulation environnementale en « mode étanche » (soit en mode « recyclage » pour la voiture ; i.e. les arrivées d'air extérieur sont coupées). Ces filtres ont ensuite été mis en présence d'un mélange de COV dont la composition pourrait être celle trouvée dans un habitacle. Les filtres ont ainsi été soumis à un cycle de température (23 °C et 50 °C pour simuler respectivement la température ambiante de l'habitacle et celle pouvant être atteinte dans un véhicule stationné au soleil en période estivale).
Pour comparer les comportements et efficacités des trois MOFs sélectionnés (Basolite A520, MIL-127(Fe) et MIL-100(Fe)) avec la ZSM-5 et deux systèmes de purification de l'air commercial, nous avons déposé nos matériaux adsorbants à l'intérieur d'une cassette d'une centrale de dépollution. Le premier MOF étudié fut la Basolite A520, 25 grammes sous forme de poudre (quantité choisie arbitrairement car suffisante pour recouvrir la totalité de la surface de la cassette). Il s'est rapidement avéré que le matériau ne restait pas confiné à l'intérieur de la cassette et qu'une importante quantité de poudre s'en échappait. Une mise en forme des matériaux, initialement non prévue dans le cadre de cette thèse a donc été réalisée sans avoir cependant pu être optimisée.

1.1 Principe de la mise en forme

Un moyen efficace de pallier à la perte de masse, consiste donc à mettre en forme les poudres, et plus particulièrement à accroître leur taille par des procédés d'agglomération. L'obtention d'agglomérats cohésifs est dépendante de deux facteurs principaux : la création de liaisons interparticulaires non covalentes (celles-ci régissent la cohésion entre les particules de l'agglomérat formé, lui conférant une résistance mécanique plus ou moins importante) mais également la surface sur laquelle ces liaisons sont actives.

Les trois grandes voies que l'on retrouve en industrie pour l'agglomération des poudres sont les suivantes[1] :

- la granulation humide : les poudres sont mélangées soit par agitation mécanique soit par fluidisation. Un liant permettant d'obtenir des granulés à la fois résistants et poreux est ajouté aux poudres en mouvement, en général sous la forme d'un liquide. Les agglomérats sont ensuite séchés puis tamisés si nécessaire, afin d'en homogénéiser la taille avant d'éventuellement les comprimer.
- La granulation sèche peut nécessiter l'ajout d'adjuvants de compression. La poudre subit une compression (presse à rouleaux) suivie d'un broyage et d'une calibration.

- La compression directe, comme son nom le sous-entend, est une étape directe et unique qui nécessite que les particules possèdent des propriétés mécaniques compatibles avec les pressions appliquées.

1.2 Dispositif et protocole expérimentaux

Comme nous l'avons vu au **Chapitre III** portant sur les caractérisations par spectroscopie IR, les MOFs étudiés peuvent être mis sous forme de pastilles autosupportées : la poudre obtenue après broyage du matériau est compactée à l'aide d'une presse dont la pression mécanique exercée est inférieure à 1 tonne/cm^2. Cependant au vu des quantités de matériaux que nous voulons mettre en forme (quelques dizaines de grammes), nous avons opté pour la granulation humide plutôt que la compression directe (la compression ne pouvant être faite que sur de faibles quantités, une centaine de milligrammes). Nous nous sommes appuyés sur un brevet de BASF[2] décrivant la mise en forme de MOFs à base d'aluminium, zinc ou magnésium et d'acides di ou tricarboxyliques tels que les acides fumarique, trimésique, 2-aminotéréphthalique ou benzène triyl-tribenzoïque par granulation humide. Nous nous sommes servis des conditions expérimentales décrites dans ce brevet et avons testé les liants qui y étaient proposés et donc nous disposions à l'ILV. Nous avons décidé de fixer la nature du solvant (à savoir l'eau) et de faire varier la nature du liant et son pourcentage massique (nous avons opté pour ne pas dépasser 30 %) (**Tableau 1**). Ce travail a été réalisé en collaboration avec J. Gracieux, Paris Sud.

Tableau 1. *Liants testés (indiqués par une croix) pour la mise en forme des 3 MOFs.*

Nature du liant	%*	A520	MIL-127(Fe)	MIL-100(Fe)
Alumine alpha (α-Al_2O_3)	**10**	**x**	**x**	**x**
	20		**x**	**x**
Bentonite ($(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2(H_2O)_n$)	**10**	**x**	**x**	**x**
	20		**x**	**x**
	30		**x**	
Silice diatomée (SiO_2)	**10**		**x**	**x**
Silice amorphe synthétique (SiO_2)	**10**		**x**	**x**
Fumée de silice (SiO_2)	**10**		**x**	**x**
Tétra 2-propanolate de titane ($Ti(OPr)_4$)	**10**			**x**
Tétra 2-propanolate de zirconium ($Zr(OPr)_4$)	**10**			**x**
Hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$)	**10**		**x**	**x**

*Pourcentage massique de liant par rapport au MOF.

Ne disposant pas le matériel de mise en forme proposé dans le brevet, à savoir le mélangeur « Eirich model RV-02 », nous avons réalisé notre propre dispositif : un blender (servant de mélangeur) et un bol en acier inoxydable mis en rotation à l'aide d'un moteur fixé sur sa base (servant de granulateur) (**Figure 1**).

Figure 1. *A gauche : mélangeur commercial « Eirich model RV-02 », à droite : mélangeur réalisé à l'ILV.*

Lorsque le MOF se trouve sous la forme de monolithe, comme dans le cas de la Basolite A520, il est au préalable broyé. Ensuite, le MOF et son liant sont mélangés dans le mélangeur (blender) pendant quelques minutes. Ils sont ensuite transférés dans un granulateur composé d'un bol en acier inoxydable mis en rotation à l'aide d'un moteur fixé sur sa base. Des gouttelettes d'eau sont ajoutées manuellement sur le mélange à l'aide d'un pulvérisateur et servent de noyau de condensation pour initier la croissance des particules. Les agglomérats sont ensuite séchés, selon différentes conditions qui sont présentées dans le **Tableau 2**. Après le séchage, le MOF a perdu une fraction d'eau plus ou moins importante. Cette étape impacte la taille des particules mises en forme (qui sont plus petites qu'avant le séchage).

Tableau 2. *Rampes et durée de chauffe utilisées pour le séchagedes agglomérats des 3 MOFs.*

Rampes et durées de chauffe	Basolite A520	MIL-127(Fe)	MIL-100(Fe)
30 min[a] / 12 h[b] / 30 min[c] / 5 h[e]	x	x	
30 min [a] / 24 h[b] / 30 min[c] /10 h[e]		x	x
48h[d] /10 h[e]		x	x
30 min[a] / 20 h[b] / 30 min[c] /20 h[e]		x	
30 min[a] / 20 h[b]/ 30 min[c] /5 h[e]		x	

a) Rampe utilisée pour aller de la température ambiante à 100 °C, b) durée de chauffe à 100 °C, c) rampe utilisée pour aller de 100 °C à 200 °C, d) rampe utilisée pour aller de la température ambiante à 200 °C, e) durée de chauffe à 200 °C.

Les agglomérats sont ensuite caractérisés par les techniques usuelles utilisées dans le **Chapitre II** et décrites en **Annexe 2**, et ce afin de contrôler leur cristallinité, pureté et porosité. La distribution granulométrique est estimée grâce au tamisage et la résistance mécanique *via* un écrasement latéral réalisé à l'aide d'une spatule. Il est à noter que des tests plus formels pour la caractérisation mécanique des agglomérats existent. Citons le test de rupture diamétrale, appelé également test brésilien, usuellement utilisé pour la caractérisation de matériaux fragiles. Ce test est effectué à l'aide d'une presse reliée à un capteur de force. Il a pour but de mesurer la force maximale de rupture et de déterminer ainsi la contrainte de rupture caractérisant l'apparition du mécanisme de fissuration (**Figure 2**).

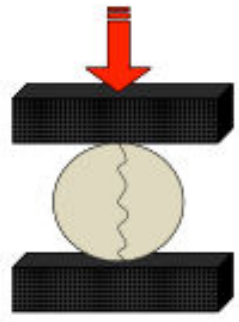


Figure 2. *Schéma illustrant le principe du test de rupture diamétrale, effectué sur un comprimé.* [1]

Nous avons pu mettre en forme les trois MOFs, en préparant une quarantaine de grammes d'agglomérats ayant une taille comprise entre 1 mm et 10 mm pour chaque matériau. Comme nous le verrons par la suite, avant d'être testés en chambre environnementale, les MOFs sont activés une nuit à 200 °C et ce, pour assurer une meilleure cohésion entre le liant et la surface externe des particules de MOF. Afin d'être certains d'avoir une masse finale d'agglomérats de 25 grammes, nous avons préféré préparer une quantité plus importante que nécessaire.

1.3 Mise en forme de la Basolite A520

La Basolite A520 étudiée est celle issue de la synthèse originelle décrite dans le protocole du brevet de BASF.[3] Dans le protocole de synthèse on utilise une base forte (l'hydroxyde de sodium), ce qui conduit à une brutale augmentation du pH dans le milieu réactionnel ainsi qu'à la formation d'oxydes et/ou d'hydroxydes d'aluminium dès l'amorce de la réaction. Il a donc été envisagé que l'alumine naturellement présente « par défaut » dans ce MOF suffise pour la mise en forme en agissant comme liant. Des tests de mise en forme ont donc été menés avec la Basolite A520 sans ajout de liant mais n'ont pas permis l'obtention d'agglomérats suffisamment stables. L'utilisation de 10 % d'alumine alpha avec le séchage optimisé dans le brevet de BASF[3] (un premier palier de 5 heures à 100 °C et un second de 10 heures à 200 °C) a conduit à des agglomérats possédant une très bonne tenue mécanique (**Figure 3**).

Figure 3. *A gauche : agglomérats de Basolite A520, à droite : dépôt de ces agglomérats dans la cassette du filtre commercial.*

1.4 Caractérisations des agglomérats de Basolite A520

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que la mise en forme de la Basolite A520 n'altère pas la cristallinité du MOF (la largeur à mi-hauteur des pics ne varie pas, **Figure 4**). Cependant on note la présence, pour Θ = 26 °, d'un pic correspondant à de l'alumine alpha utilisée pour la mise en forme.

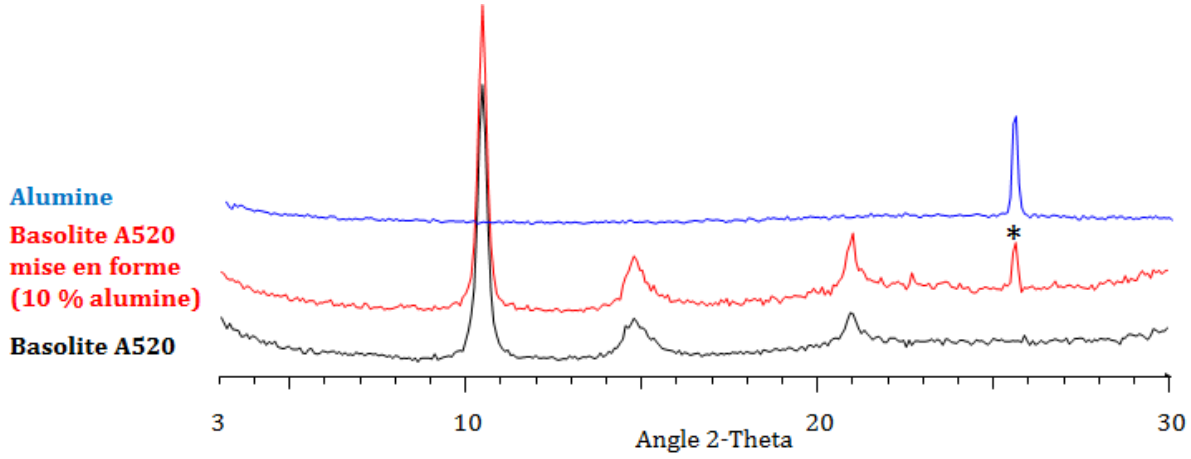


Figure 4. *Diffractogrammes de rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha 1}$= 1,54056 Å) de la Basolite A520 (en noir) et de la Basolite A520 mise en forme (en rouge). Le symbole * indique un pic de diffraction de l'alumine alpha.*

L'étude des spectres IR (**Figure 5**) de la Basolite A520 non mise en forme indique un léger épaulement aux alentours de 1707 cm^{-1}. Celui-ci correspond à la vibration υ(C=O) de l'acide fumarique et dénote donc la faible présence d'acide libre résiduel. L'intensité de cet épaulement n'a pas été accentuée pendant la mise en forme, ce qui indique qu'il y a sans doute très peu d'acide libre à la surface des pores.

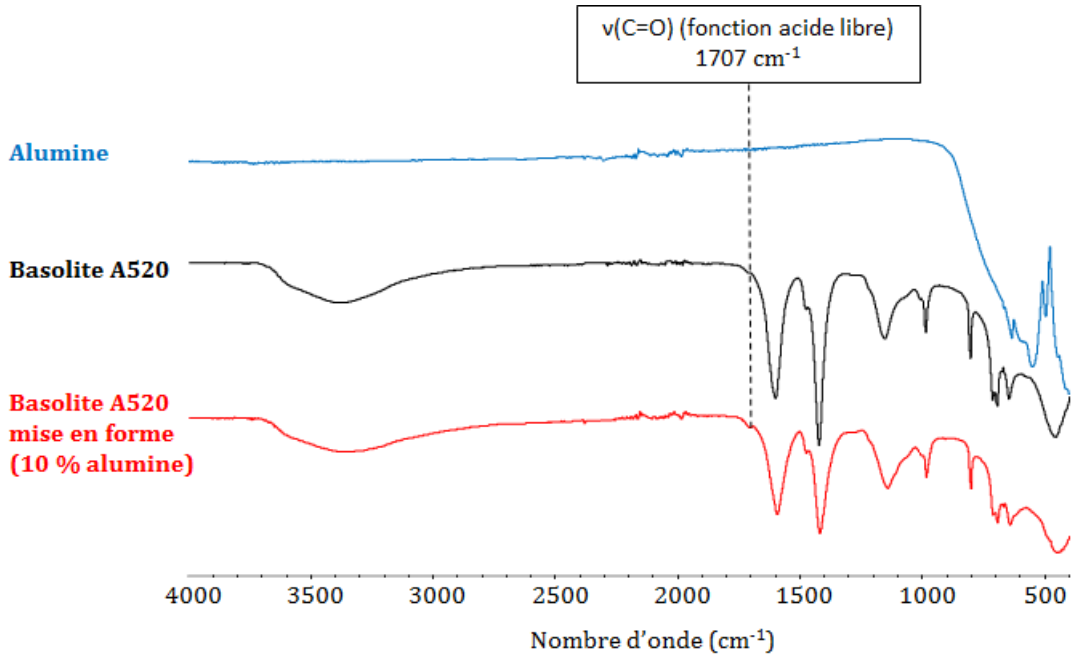


Figure 5. *Spectres IR de l'alumine (en bleu), de la Basolite A520 (en noir) et de la Basolite A520 mise en forme (en rouge).*

L'analyse des courbes ATG (**Figure 6**) nous permet d'obtenir les taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnée à la surface pour la Basolite A520 et les agglomérats de Basolite A520. Ils sont respectivement de 38 % et 46 %, ce qui concorde avec l'ajout de 10 % en masse d'alumine lors de la mise en forme.

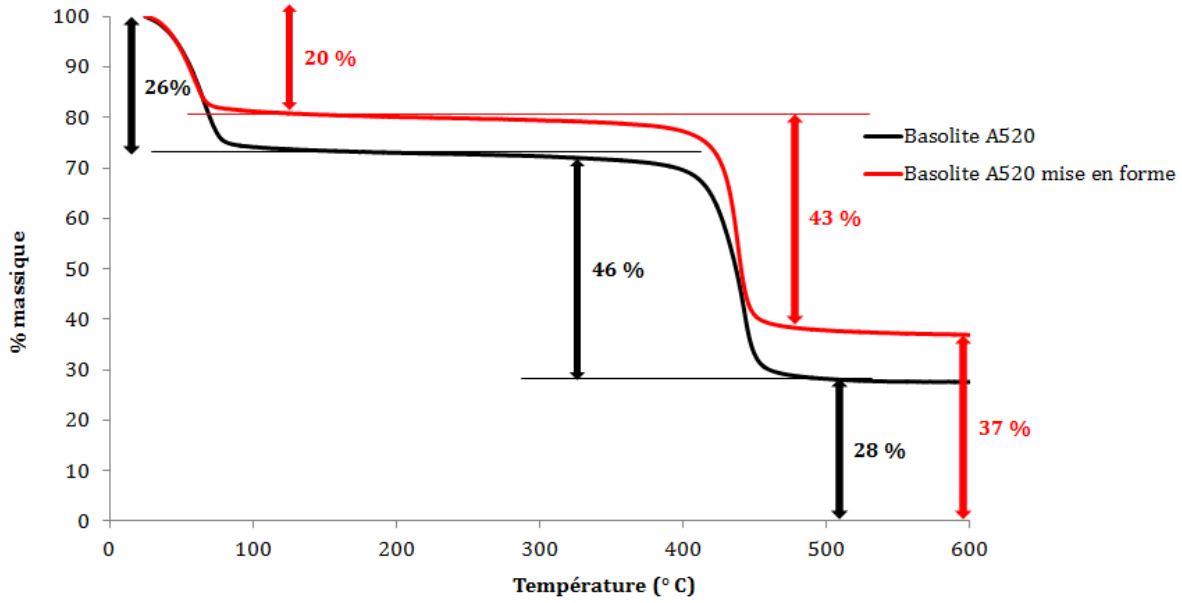


Figure 6. *Courbes ATG (sous O_2, 3 °C / min) de la Basolite A520 (en noir) et de la Basolite A520 mise en forme (en rouge).*

La surface spécifique des agglomérats de Basolite A520 (déterminée par adsorption d'azote à 77 K, **Figure 7**) est de 850 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$, soit environ 10 % de

moins que la valeur de la Basolite A520 non mise en forme (950 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ pour ce batch, légèrement inférieure à la valeur attendue en raison de la présence d'acides libres obstruant les pores et visibles par IR). Cette valeur est concordante avec l'ajout de 10 % en masse de liant.

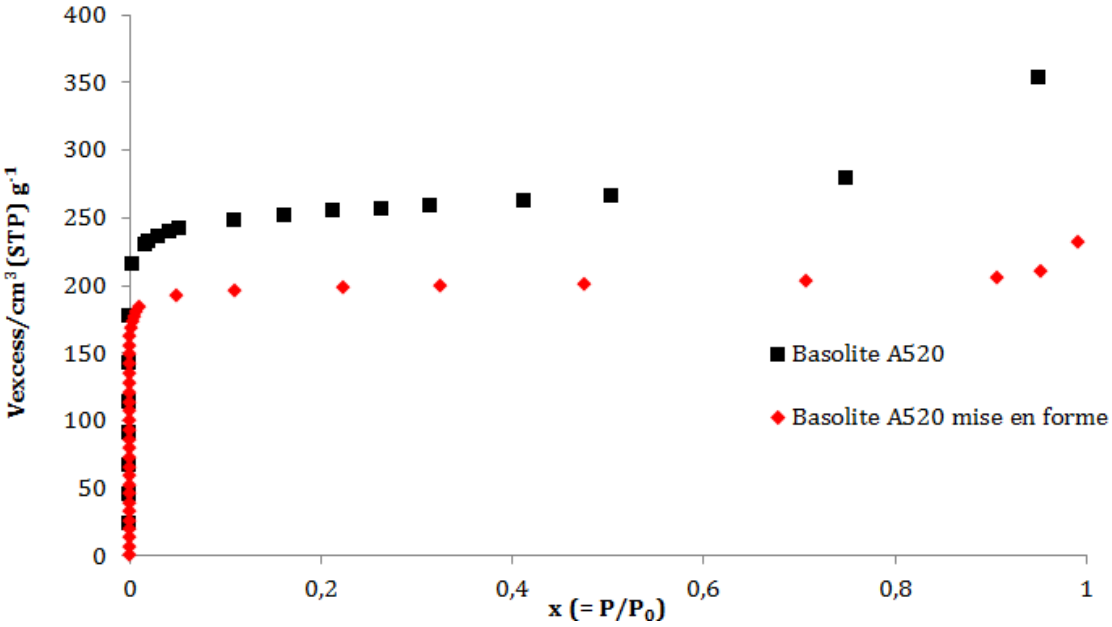


Figure 7. *Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K de la Basolite A520 (en noir) et de la Basolite A520 mise en forme (en rouge) (les échantillons ont été au préalable chauffés une nuit sous vide secondaire à 150 °C).*

1.5 Mise en forme du MIL-100 (Fe)

L'utilisation de l'alumine en tant que liant lors de la mise en forme du MIL-100(Fe) ne s'est pas montrée fructueuse, la nature (et la structure) des espèces de surface externe de ce MOF étant différente de celle du A520. Ainsi nous avons testé trois types de silice, de l'hydroxyde d'aluminium et de la bentonite (une argile qui entre dans la composition du béton). Le liant le plus efficace a été la bentonite. Nous avons ensuite fait varier les conditions de séchage pour deux batches possédant respectivement 10 % et 20 % en masse de bentonite. En effet, il s'est avéré que cette étape impactait sur la qualité de la tenue mécanique. Pour les deux batches, les meilleurs résultats ont été obtenus avec le séchage comprenant un seul palier de 10 heures à 200 °C (avec une rampe de montée en température de 48 heures). Les agglomérats présentant la même résistance mécanique, nous avons opté pour ceux possédant 10 % en masse de bentonite, afin de disposer de la plus grande surface spécifique (**Figure 8**).

Figure 8. *A gauche : agglomérats de MIL-100(Fe), à droite : dépôt de ces agglomérats dans la cassette du filtre commercial.*

1.6 Caractérisations des agglomérats de MIL-100(Fe)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que la mise en forme de du MIL-100(Fe) n'altère pas la cristallinité du MOF (**Figure 9**). On observe même une légère amélioration de la cristallinité après la mise en forme (se traduisant par un affinement des pics), qui peut s'expliquer par une relaxation des tensions dans la structure lors de la mise en forme ou de la phase de séchage.

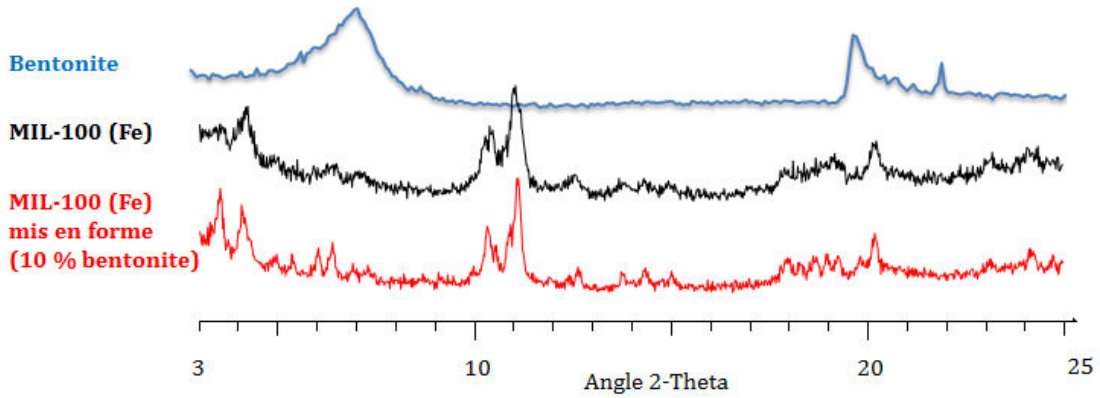


Figure 9*. Diffractogrammes de rayons X (λCu-Kα1= 1,54056 Å) du MIL-100 (Fe) (en noir) et du MIL-100 (Fe) mis en forme (en rouge).*

L'étude des spectres IR (**Figure 10**) du MIL-100(Fe) non mis en forme indique un léger épaulement aux alentours de 1712 cm^{-1}. Celui-ci correspond à la vibration υ(C=O) de l'acide trimésique et dénote donc la faible présence d'acide libre résiduel. Cet épaulement n'a pas été accentué pendant la mise en forme, ce qui indique qu'il y a peu d'acide libre à la surface des pores.

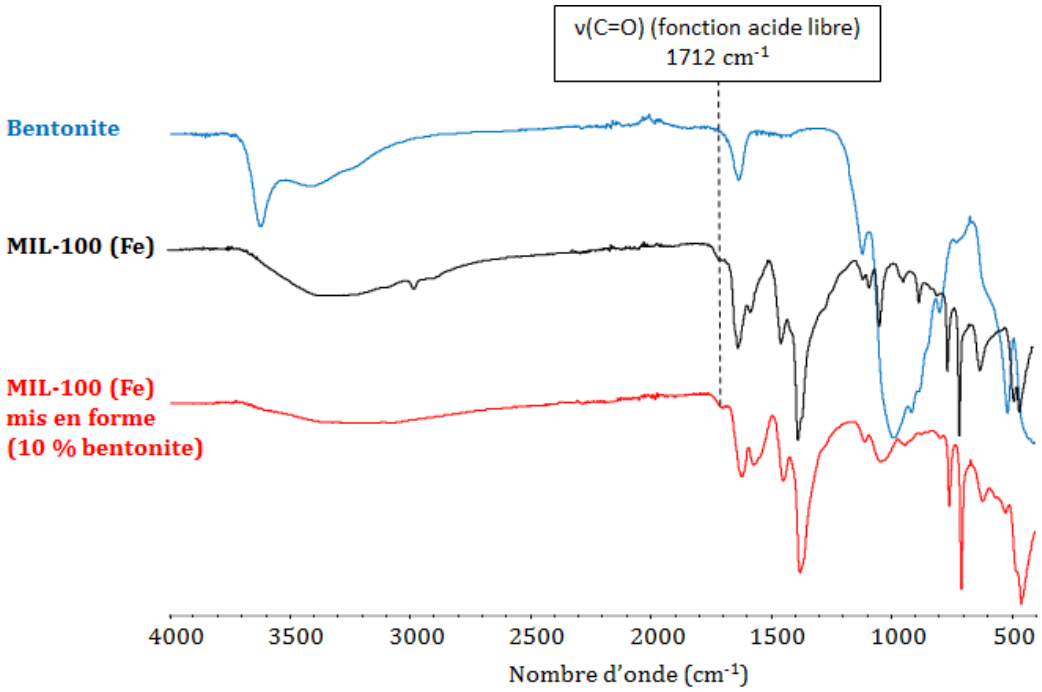


Figure 10. *Spectres IR de la bentonite (en bleu), du MIL-100(Fe) (en noir) et du MIL-100(Fe) mis en forme (en rouge).*

L'analyse des courbes ATG (**Figure 11**) nous permet d'obtenir les taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnée pour le MIL-100(Fe) et les agglomérats de MIL-100(Fe). Ils sont respectivement de 33 % et 43 %,ce qui concorde avec l'ajout de 10 % en masse de bentonite lors de la mise en forme.

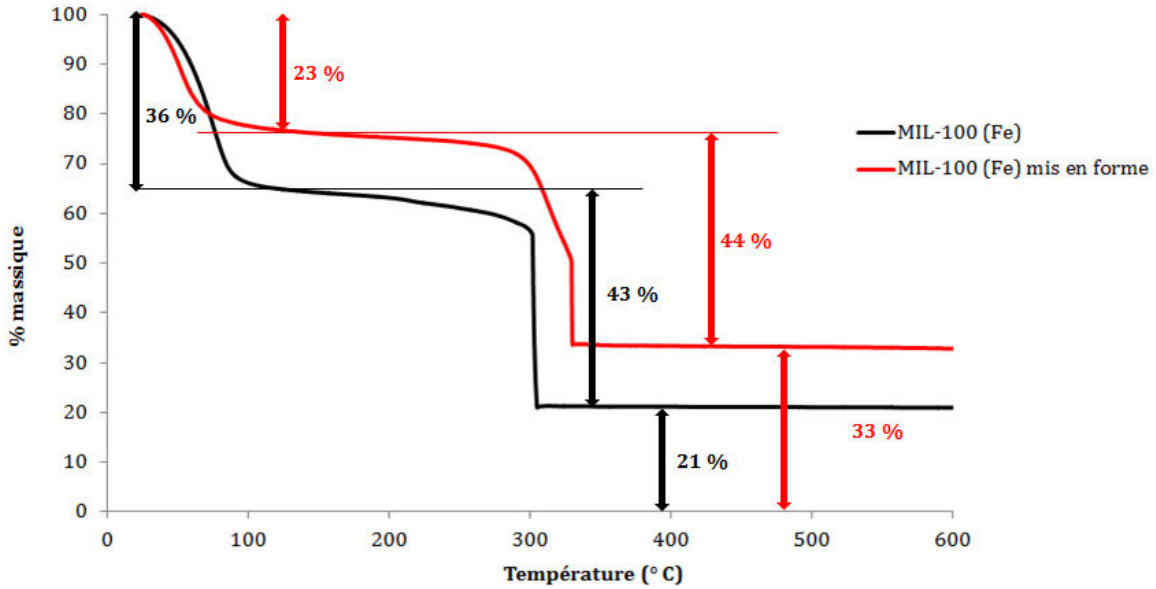


Figure 11. *Courbes ATG (sous O_2, 3 °C / min) du MIL-100(Fe) (en noir) et du MIL-100(Fe) mis en forme (en rouge).*

La surface spécifique des agglomérats de MIL-100(Fe) (déterminée par adsorption d'azote à 77 K, **Figure 12**) est de 1420 $m^2.g^{-1}$+/- 20 $m^2.g^{-1}$, soit environ 10 % de moins que la valeur du MIL-100(Fe) non mis en forme (1580 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$). Cette valeur est concordante avec l'ajout de 10 % en masse de liant.

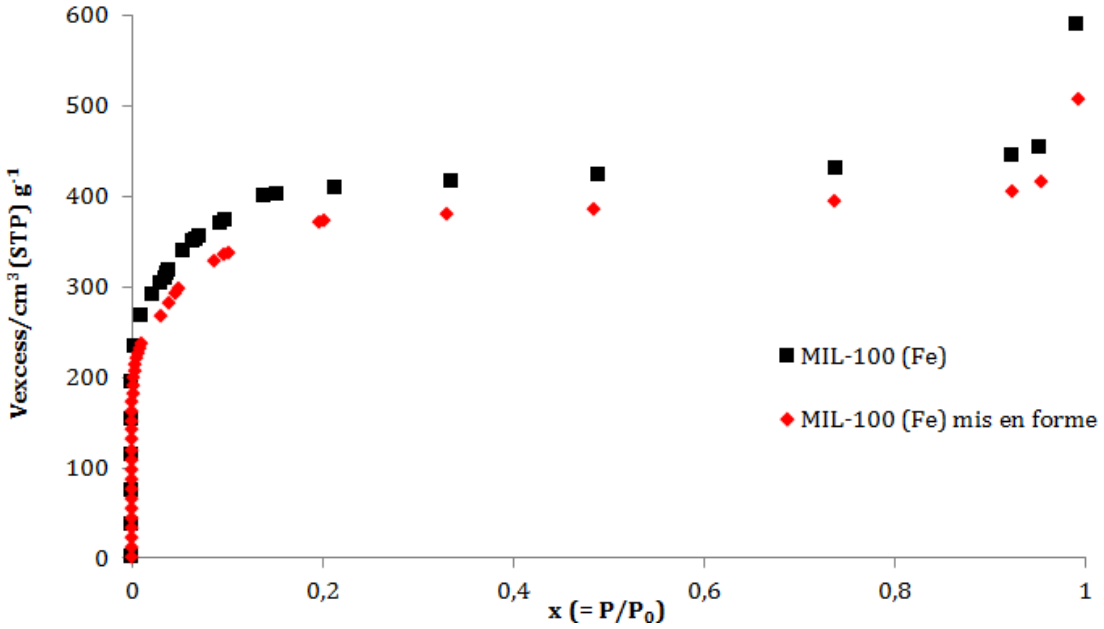


Figure 12. *Isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K du MIL-100(Fe) (en noir) et du MIL-100(Fe) mis en forme (en rouge) (les échantillons ont été au préalable chauffés 3 heures sous vide secondaire à 165 °C).*

1.7 Mise en forme du MIL-127(Fe)

La mise en forme du MIL-127(Fe) n'a pas été aisée. Nous avons testé de nombreux liants, à savoir : trois types de silice, de la bentonite, du tétra (2-propanolate) de zirconium et de titane et de l'hydroxyde d'aluminium. Comme pour le MIL-100(Fe), il s'est avéré que le liant le plus performant était la bentonite. Nous avons ensuite tenté d'optimiser le séchage pour trois lots d'agglomérats (possédant respectivement 10 %, 20 % et 30 % en masse de bentonite). La meilleure tenue mécanique a été obtenue en utilisant 30 % en masse de bentonite et un séchage avec deux paliers (un premier à 100 °C durant 24 heures et un second à 200 °C durant 10 heures). Cependant au vu de la diminution attendue de la surface spécifique (au minimum 30 %) nous avons décidé de n'ajouter que 20 % de bentonite. Les agglomérats obtenus sont alors légèrement moins résistants mécaniquement. De plus, lorsque le MIL-127(Fe) mis en forme est transféré dans la cassette (**Figure 13**) nous observons la présence d'agglomérats de faible taille (diamètre < 0,1 mm) correspondant à la désagrégation des agglomérats plus grands.

Figure 13. *A gauche : agglomérats de MIL-127(Fe), à droite : dépôt de ces agglomérats dans la cassette du filtre commercial.*

1.8 Caractérisations des agglomérats de MIL-127(Fe)

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (**Figure 14**) montre que la mise en forme du MIL-127(Fe) altère légèrement la cristallinité du MOF (se traduisant sur le diffractogramme par un élargissement des pics). Cette perte de cristallinité se retrouve à chaque mise en forme du MIL-127(Fe) quels que soient le liant et son pourcentage massique.

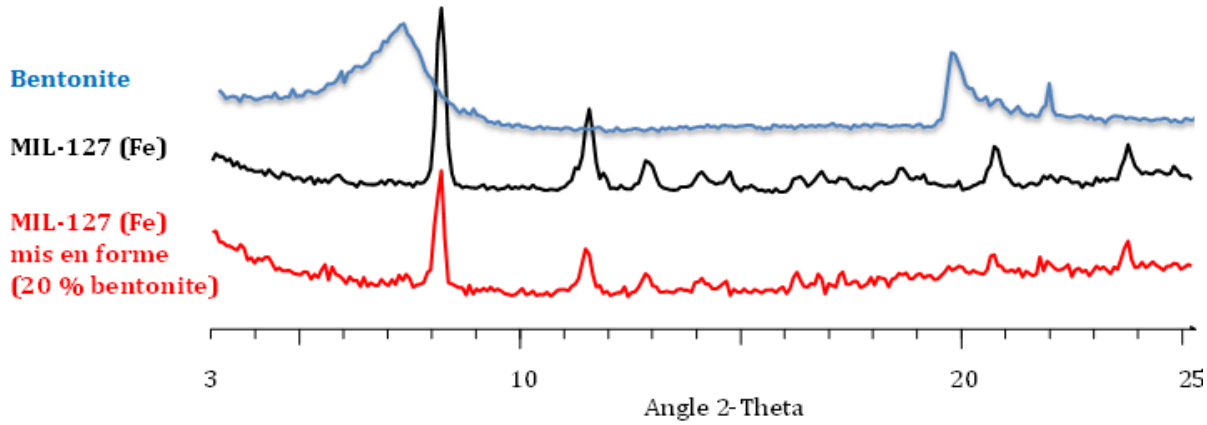


Figure 14. *Diffractogrammes des rayons X ($\lambda_{Cu\text{-}K\alpha1}$= 1,54056 Å) du MIL-127(Fe) (en noir) et du MIL-127(Fe) mis en forme (en rouge).*

L'étude des spectres IR (**Figure 15**) du MIL-127(Fe) mis en forme indique un léger épaulement aux alentours de 1710 cm^{-1}. Celui-ci correspond à la vibration υ(C=O) de l'acide 3,3',5,5'-azobenzènetétracarboxylique et dénote donc la faible présence d'acide libre résiduel. Cet épaulement n'a pas été accentué pendant la mise en forme, ce qui indique qu'il y a peu d'acide libre à la surface des pores.

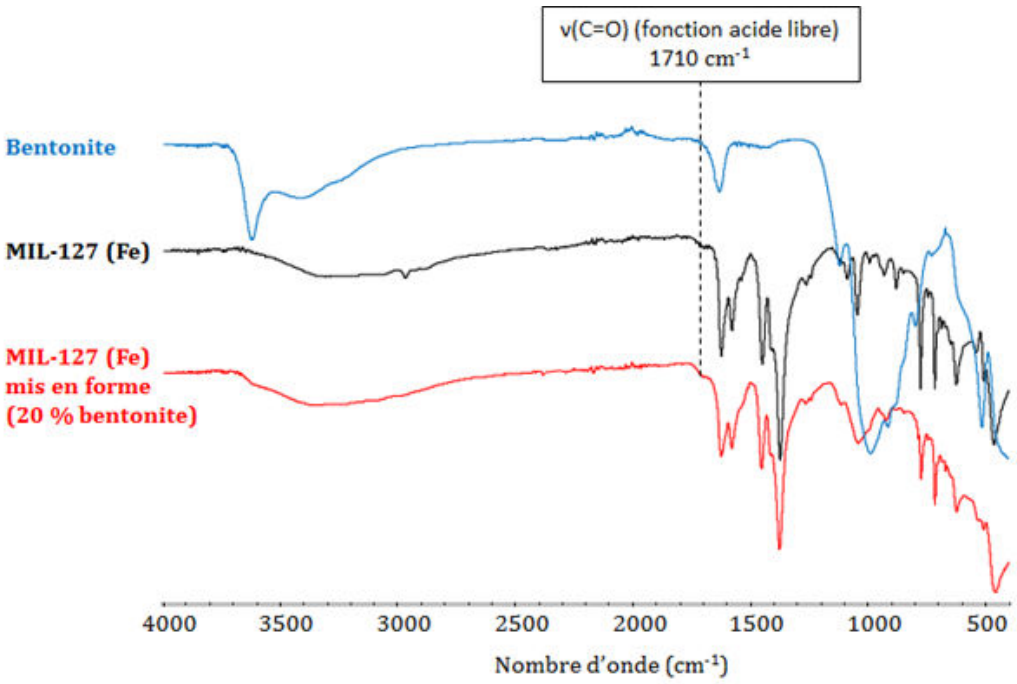


Figure 15. *Spectres IR de la bentonite (en bleu), du MIL-127(Fe) (en noir) et du MIL-127(Fe) mis en forme (en rouge).*

L'analyse des courbes ATG (**Figure 16**) nous permet d'obtenir les taux d'oxyde résiduel sans eau coordonnée pour le MIL-127(Fe) et les agglomérats de MIL-127(Fe). Ils sont respectivement de 38 % et 52 %. On remarque également sur ces courbes que le MIL-127(Fe) possède de l'eau adsorbée selon deux mécanismes différents. Une partie de l'eau (environ 10% du total en masse) est physisorbée à la surface et se désorbe autour de 80°C, et une autre fraction (environ 17% du total en masse) est sans doute chimisorbée sur les centres acides de Lewis et se désorbe à plus haute température (jusqu'à 250 °C). Alternativement ça peut correspondre à des hydroxyles.

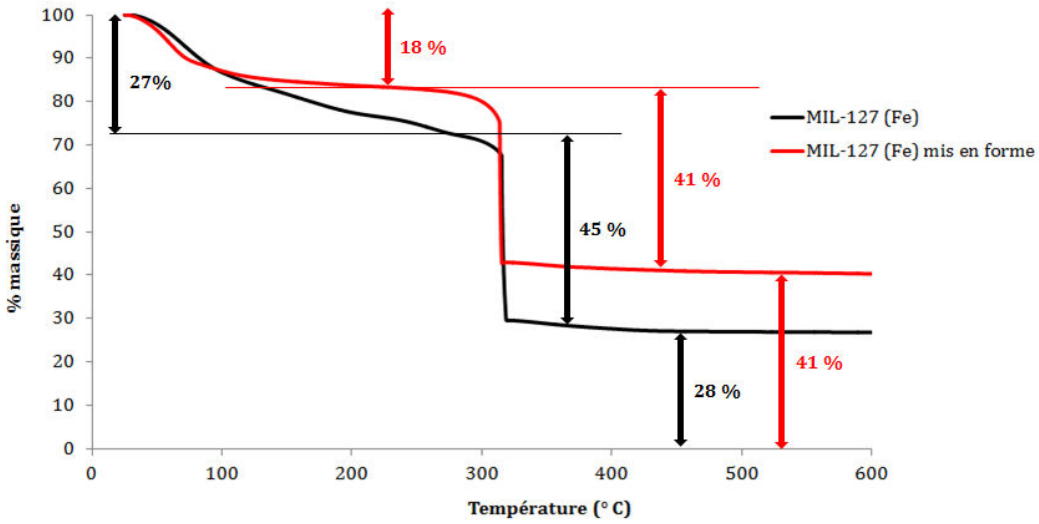


Figure 16. *Courbes ATG (sous O_2, 3°C / min) du MIL-127(Fe) (en noir) et du MIL-127(Fe) mis en forme (en rouge).*

La surface spécifique des agglomérats de MIL-127(Fe) (déterminée par adsorption d'azote à 77 K, **Figure 17**) est de 860 $m^2.g^{-1}$+/- 30 $m^2.g^{-1}$ soit environ 20 % de moins que la valeur du MIL-127(Fe) non mis en forme (1170 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$). Cette valeur est plutôt concordante avec l'ajout de 20 % en masse de liant (valeur théorique de 920 $m^2.g^{-1}$) et entre dans la marge d'erreur de la mesure.

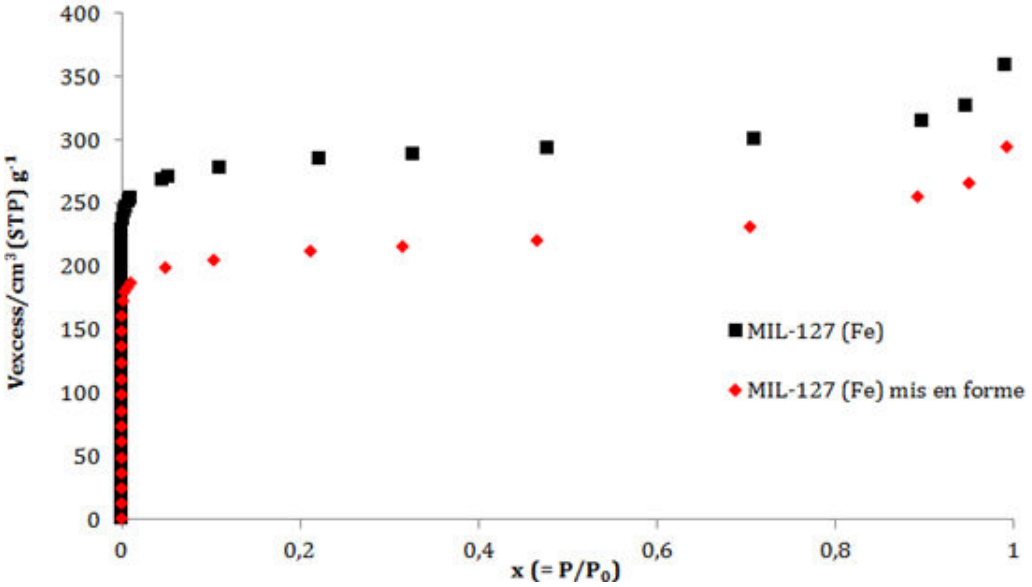


Figure 17. *Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-27(Fe) (en noir) et du MIL-127(Fe) mis en forme (en rouge)(les échantillons ont été au préalable chauffés une nuit sous vide secondaire à 150 °C).*

2 Tests applicatifs en chambre de simulation environnementale

2.1 Description du dispositif

PSA Peugeot Citroën possède une chambre de simulation environnementale étanche d'un volume d'un m^3, soit environ un tiers du volume de l'habitacle d'un véhicule (**Figure 18**). Les paramètres modulables sont la température, le débit de brassage d'air et l'humidité relative.

Les COV totaux sont suivis par mesure en continu dans la chambre *via* un détecteur FID (Détecteur à Ionisation de Flamme), capable de détecter tous les COV contenant des liaisons C-H. De plus, 4 prélèvements d'air (notés respectivement P1, P2, P3, P4) sont réalisés en doublon à certains instants du cycle afin d'identifier et quantifier les composés présents. Les COV sont ainsi piégés sur deux types de supports solides : Tenax pour les COV dans la gamme de volatilité du n-hexane (C6) au n-hexadécane (C16) et DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) pour les carbonyles.

Figure 18. *Chambre de simulation environnementale disponible à PSA Peugeot Citroën.*

2.2 Protocole expérimental

Les MOFs (mis en forme) et la zéolithe (sous forme d'extrudés) testés sont dans un premier temps activés une nuit sous air à respectivement 200 °C et 450 °C.

Le matériau est ensuite déposé dans la cassette du filtre commercial qui est elle-même placée dans une centrale de dépollution. Celle-ci se compose d'un boîtier accueillant la cassette et d'un conduit d'air relié à un ventilateur dirigeant le flux d'air de l'habitacle vers la cassette, pour ensuite l'évacuer dans l'habitacle en conditions d'utilisation (**Figure 19**).

Figure 19. *Exemple de centrale de dépollution disponible dans le commerce[4] (à gauche), centrale de dépollution ouverte avec sa cassette visible (à droite).*

Le protocole utilisé pour les tests dans la chambre de simulation environnementale est décrit en **Figure 20** et dans **le Tableau 3**. Dans un premier temps, les paramètres de la chambre de simulation environnementale, tels que la température, l'humidité relative et le brassage de l'air s'équilibrent. Puis :

- A t = 0, la température dans la chambre est de 23 °C et l'humidité relative est à 50 %; la centrale de dépollution est déposée dans la chambre.
- A t = 15 min, le premier prélèvement (P1) est réalisé.
- A t = 35 min, la centrale de dépollution est enclenchée.
- A t = 1h40min, le second prélèvement (P2) est réalisé.
- A t = 2h, la centrale de dépollution est stoppée, et la température augmente de 23 °C à 50 °C.
- A t = 2h30min, la température dans la chambre est de 50 °C et l'humidité relative est à 8 %
- A t = 3h30min, le troisième prélèvement (P3) est réalisé.
- A t = 3h50min, la centrale de dépollution est enclenchée (correspond à l'étape X).
- A t = 4h05min, la température diminue de 50 °C à 23 °C.
- A t = 4h35min, la température dans la chambre est de 23 °C et l'humidité relative est à 50 %.
- A t = 5h35min, le quatrième prélèvement (P4) est réalisé.
- A t = 5h55min, l'essai est terminé, la centrale de dépollution est stoppée et la chambre est ventilée durant une demi-heure (afin de diminuer la concentration des polluants restants).

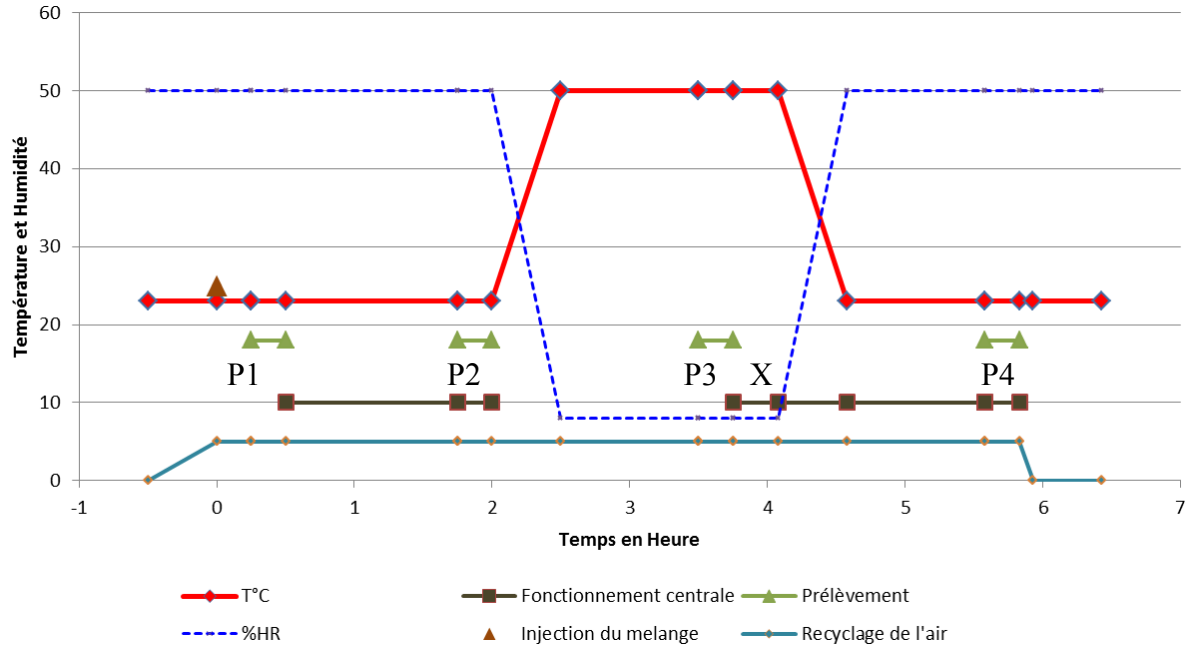


Figure 20. *Protocole expérimental utilisé lors des tests applicatifs en chambre de simulation environnementale. La température figure en rouge, l'humidité relative en pointillés bleu foncé le recyclage de l'air en bleu émeraude le fonctionnement de la centrale en noir et les prélèvements en vert (dont la durée est égale à une vingtaine de minute). L'injection du mélange est représentée par un triangle marron.*

Tableau 3. *Description des prélèvements du protocole expérimental en chambre environnementale (P1 à P4) et de l'étape X correspondant au redémarrage de la centrale à chaud.*

Phases	T	Grandeurs suivies	Etat de la centrale
P1	23 °C	[COV] à l'état initial	OFF
P2	23 °C	[COV] après 1h15 min de fonctionnement de la centrale	ON
P3	50 °C	Centrale arrêtée : [COV] après 1h	OFF
Etape X	50 °C	Redémarrage de la centrale à chaud	ON
P4	23 °C	[COV] 1h après retour à T°C ambiante	ON

La centrale de dépollution contenant le matériau adsorbant est placée dans la chambre de simulation environnementale sans introduction de polluants et est soumise au cycle de température pour déterminer son émissivité propre (**Figure 20**, **Tableau 3**).

Une fois l'absence d'émissivité propre du matériau vérifiée, le matériau est de nouveau activé sous air une nuit (200 °C pour les MOFs et 450 °C pour la zéolithe) puis exposé selon le même cycle de température à un mélange de composés organiques volatils (Tableau 4). Ce mélange est constitué de 4 solutions différentes :

- 100 µl d'une solution dite « multi-composés »,
- 5 µl de White Spirit,
- 20 µl de formaldéhyde,
- 20 µl d'acétaldéhyde.

Il est directement déposé à t = 0 sur un cristallisoir présent dans la chambre de simulation environnementale à l'aide de 4 seringues distinctes (**Figure 20**).

Tableau 4. *Composition du mélange utilisé lors des tests applicatifs en chambre de simulation environnementale.*

Composés	N° CAS	Quantité Attendue dans la chambre µg/m³	Volume déposé dans la chambre	Préparation des solutions	
Toluène	108-88-3	200	100 µl	50 µl	20 ml de methanol
Benzène	71-43-2	200		50 µl	
Ethylbenzène	100-41-4	200		50 µl	
M-Xylène	108-38-3	200		50 µl	
O-Xylène	95-47-6	400		100 µl	
Styrène	100-42-5	200		50 µl	
Acétate de butyle	123-86-4	200		50 µl	
2-Butanone (MEK)	78-93-3	200		50 µl	
Benzaldéhyde	100-52-7	200		50 µl	
Phénol	108-95-2	400		80 mg	
MIBK	108-10-1	200		50 µl	
White Spirit	EC Number 919-446-0	3900	**5µl**	**Pur**	
Formaldéhyde	50-00-0	400	20µl	20g/L	eau
Acétaldéhyde	75-07-0	400	20µl	20g/L	methanol

2.3 Résultats

Comme il a été mentionné en introduction, PSA Peugeot Citroën a mené une étude qui avait pour but d'étudier différents systèmes de purification de l'air. Des tests en chambre environnementale ont ainsi été effectués au préalable sur 45 grammes de charbon actif (référence commerciale A) et 55 grammes de charbon actif et de matériaux sous forme de billes de couleur violette (référence commerciale B).

Durant notre campagne, 25 grammes de MOFs et de zéolithe activés ont été testés. Afin de comparer leurs capacités avec celles des charbons actifs, il aurait été préférable d'effectuer de nouveau les tests avec 25 grammes de charbons actifs. Malheureusement, la chambre environnementale de PSA Peugeot Citroën a subi plusieurs pannes au cours de ma troisième année de thèse, nous empêchant de mener à bien ces tests supplémentaires. Ainsi en première approximation nous calculerons la quantité de COV adsorbés par 25 grammes de charbons actifs en estimant que cette quantité est proportionnelle à la masse de matériaux. Compte tenu de la complexité du système (système fermé, mélange de COV) et ne connaissant pas le taux de remplissage des pores des charbons actifs, nous considérerons par la suite que la quantité de COV adsorbés par 25 grammes de charbon actif est donc comprise entre la valeur calculée et celle obtenue expérimentalement pour 45 ou 55 grammes. Ceci se traduira sur les histogrammes par une partie colorée correspondant à la valeur calculée (quantité minimum de COV adsorbés) et la totalité de l'histogramme (partie colorée + partie hachurée) correspondant à la quantité obtenue expérimentalement.

- Mesure des COV totaux présents dans la chambre de simulation environnementale par le suivi du FID

La **Figure 21** présente les pourcentages en COV présents dans la chambre environnementale au cours de l'essai pour chaque matériau (la Basolite A520, le MIL-127(Fe), le MIL-100(Fe), la zéolithe, les charbons actifs) et pour le blanc (mélange de polluants sans adsorbant). Ces pourcentages sont obtenus en appliquant la formule suivante :

$$\%\ de\ COV\ \ dans\ la\ chambre = \frac{Teneurs\ en\ COV\ \ (ppm\ de\ carbone($$
$$Teneur\ maximale\ en\ COV\ \ (ppm\ de\ carbone($$
$$\times 100$$

La teneur maximale de COV en ppm de carbone est obtenue après injection du mélange, elle correspond à la quantité initiale en COV avant adsorption par les matériaux.

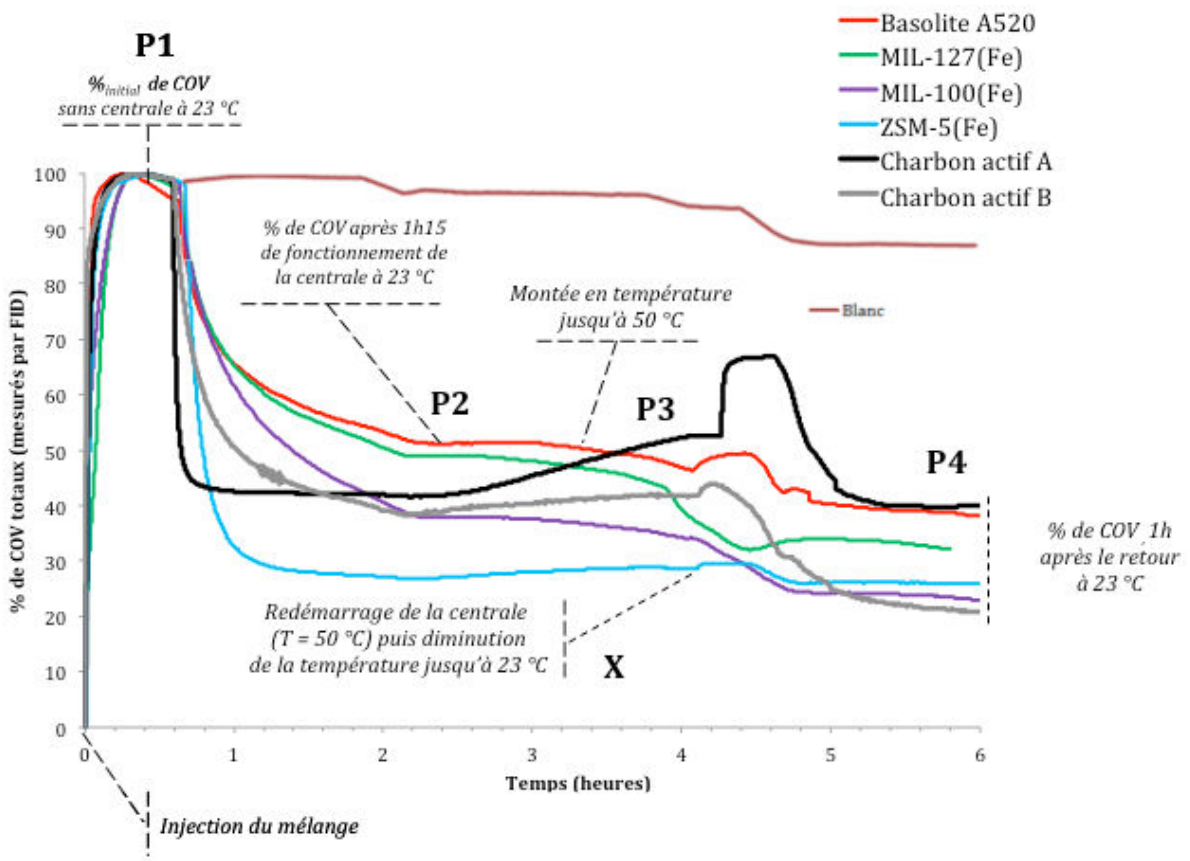
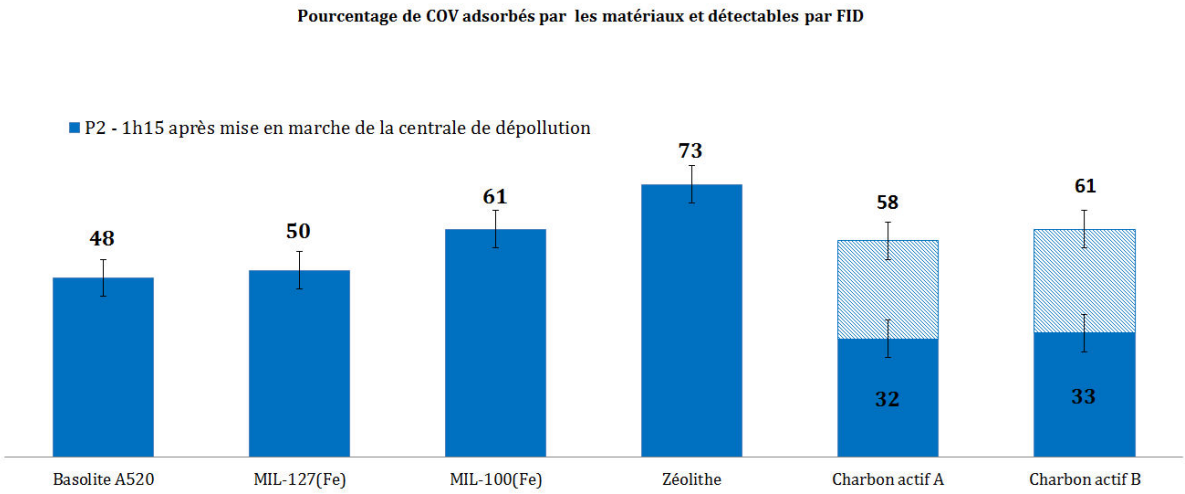


Figure 21. *Pourcentages de COV totaux mesurés à l'aide d'un détecteur FID dans la chambre environnementale selon le protocole expérimental décrit dans la Figure 20 et en utilisant le mélange de polluant figurant dans le* ***Tableau 4****.*

En observant la courbe correspondant au mélange sans adsorbant (le blanc), nous remarquons que le pourcentage de COV le long de l'essai n'est pas constant. Il diminue lors de chaque prélèvement ainsi qu'au moment du retour à la température ambiante (cette dernière diminution étant certainement due à la condensation d'une partie des COV au cours du temps). Afin d'évaluer correctement les efficacités des matériaux et comparer leurs comportements au cours de l'essai, nous nous sommes servis du blanc comme référence. Le test à blanc a été réalisé deux fois, ce qui nous a permis de déterminer une valeur d'écart-type égale à 5%.

- Efficacité d'adsorption des COV « totaux » à température ambiante

L'efficacité d'adsorption des matériaux à température ambiante est évaluée à P2, soit 1h15min après la mise en marche de la centrale. Le **Graphique 1** présente les pourcentages de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID à P2. Ces pourcentages sont obtenus à partir de la **Figure 21**. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.

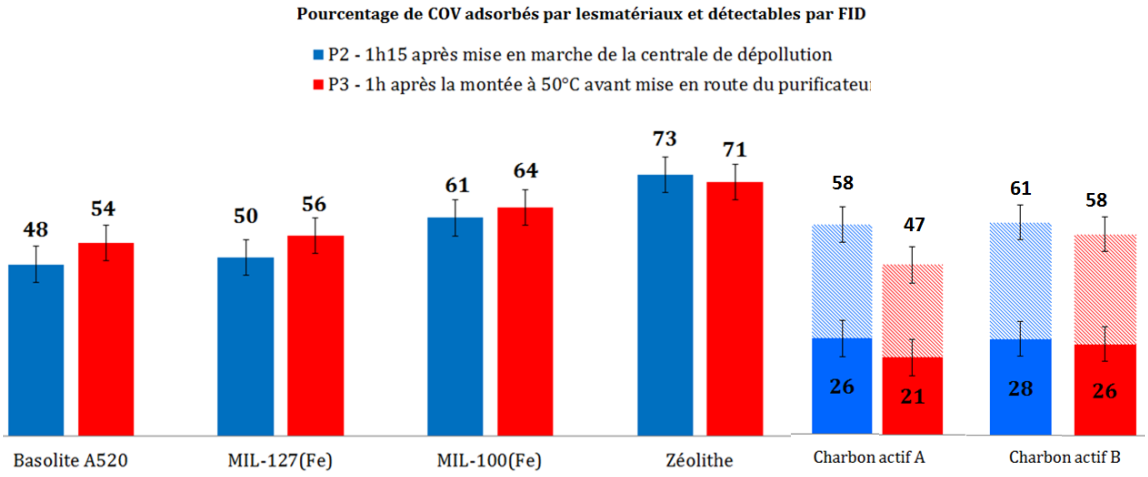


***Graphique 1**. Pourcentage de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

A température ambiante, la zéolithe est le meilleur adsorbant. En effet, à P2, en prenant en compte la marge d'incertitude, 73% +/- 5% des COV détectables par le FID ont été adsorbés. Le MIL-100(Fe) présentent également de très bonnes capacités puisqu'il adsorbe 61% +/- 5% de COV détectables par le FID. Il est suivi par le MIL-127(Fe) et la Basolite A520, à efficacité équivalente (environ 50% des COV adsorbés). 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 32% +/- 5 et 33% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient 58% +/- 5% et 61% +/- 5% et dans ce cas présenteraient des capacités similaires à celles du MIL-100(Fe)

- Efficacité d'adsorption des COV « totaux » sous gradient de température positif

L'efficacité des matériaux sous gradient de température positif, la centrale éteinte, est évaluée à P3, soit 1 h après la montée à 50 °C. Le **Graphique 2** présente les pourcentages de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID à P2 et à P3. Ces pourcentages sont obtenus à partir de la **Figure 21**. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.

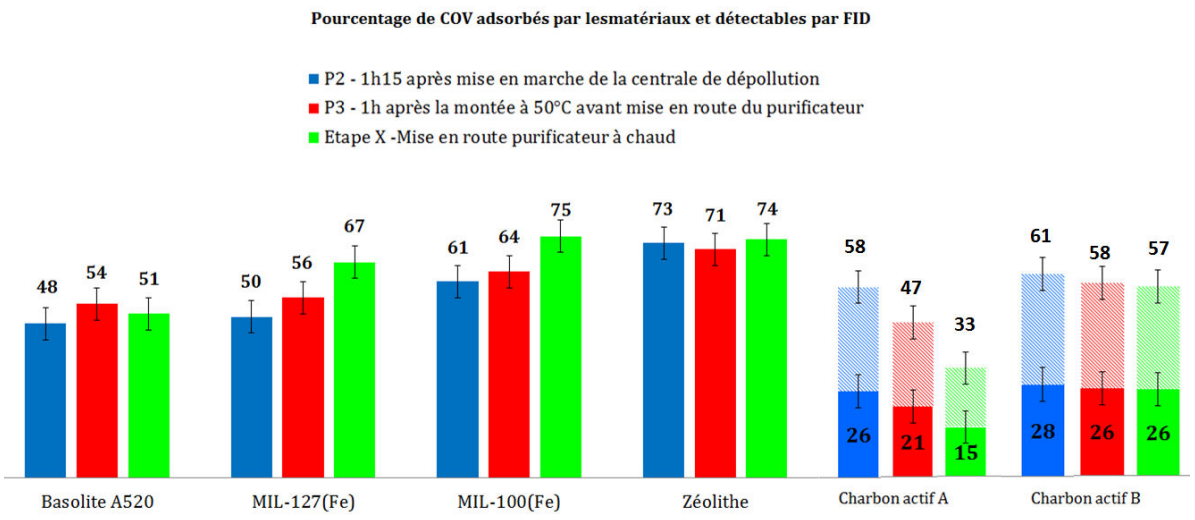


Graphique 2. *Pourcentage de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution et du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

De manière inattendue, lors de la montée en température, deux MOFs semblent continuer d'adsorber des COV. On observe en effet une diminution respective des COV dans la chambre de 6% pour la Basolite A520 et pour le MIL-127(Fe) (cette valeur est considérée significative par rapport à la marge d'incertiude). Le MIL-100(Fe), la zéolithe et le charbon actif B ne présentent pas de variation significative de leur adsorption. Cette variation pourrait s'expliquer par une meilleure diffusion des COV au sein des pores des MOFs microporeux compensant la moins bonne adsorption attendue lorsque la température augmente. *A contrario*, le charbon actif A (45 grammes) relargue près de 11% (au-delà de la marge d'erreur), ce qui en fait le moins bon candidat.

- Efficacités d'adsorption des COV « totaux » sous température élevée au moment du lancement de la centrale

L'efficacité des matériaux sous température élevée au moment du lancement de la centrale est évaluée lors de l'étape X. Le **Graphique 3** présente les pourcentages de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID à P2 et à P3 et à l'étape X. Ces pourcentages sont obtenus à partir de la **Figure 21**. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.

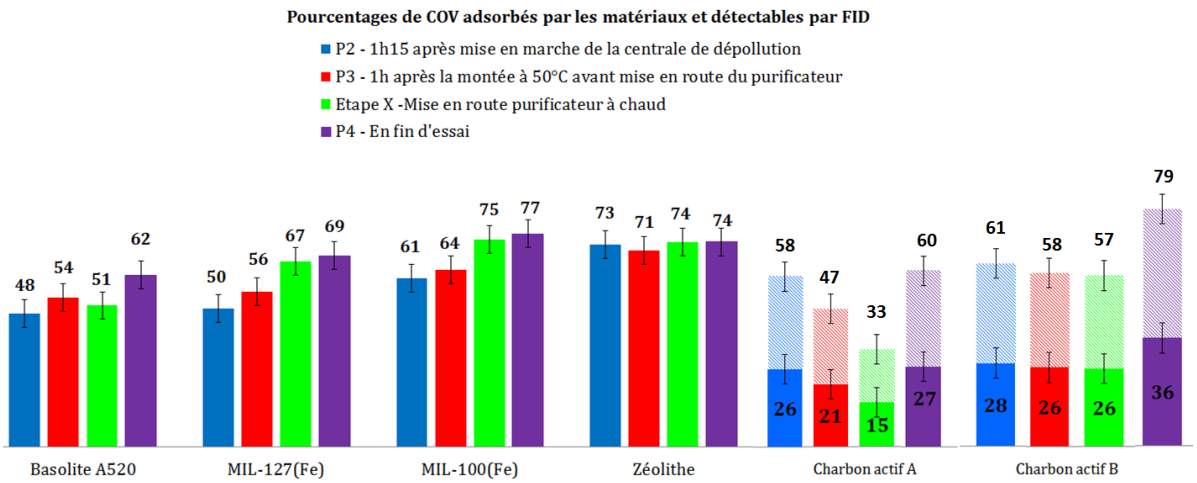


Graphique 3. *Pourcentage de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et de l'étape X correspond à la mise en route du purificateur à chaud. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

Seuls les MIL-127(Fe) et MIL-100(Fe) continuent d'adsorber lors de la mise en route du purificateur à chaud (entre P3 et l'étape X ils adsorbent tous deux près de 10% des COV détectables par FID, valeur supérieure à la marge d'erreur). *A contrario*, la Basolite A520, la zéolithe et le charbon actif B semblent ne plus adsorber de COV. Toutefois, les différences de pourcentages entre P3 et P2 étant dans la marge d'incertitude (5%) il n'est pas possible de savoir si les matériaux n'adsorbent plus ou relarguent (très faiblement) lors de la mise en marche du purificateur à chaud. Le charbon actif référence A (45 grammes) présente quant à lui un importante relargage (14%) qui est au-delà de la marge d'erreur.

- Efficacités d'adsorption des COV « totaux » sous gradient de température négatif lors du retour à l'ambiante

L'efficacité des matériaux sous gradient de température lors du retour à l'ambiant est évaluée à P4, en fin d'essai. Le **Graphique 4** présente les pourcentages de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID à P2, P3 et P4 ainsi qu'à l'étape X. Ces pourcentages sont obtenus à partir de la **Figure 23**. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.



Graphique 4. *Pourcentage de COV adsorbés par les matériaux et détectables par le suivi du FID lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution et du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

Nous constatons que tous les matériaux adsorbent des COV lors du retour à la température ambiante. Cette adsorption est d'autant plus importante pour les charbons actifs référence A (45 grammes) et B (55 grammes) et la Basolite A520 qui adsorbent respectivement entre l'étape X et P4 : 27%, 22% et 11%. Toutefois, la zéolithe et le MIL-100(Fe) restent les plus efficaces à la fin de l'essai en ayant adsorbé plus des trois quarts de COV. Ils sont suivis du MIL-127(Fe) et de la Basolite A520 qui adsorbent respectivement 69% +/- 5%, et 62% +/- 5%. A la fin de l'essai, 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 27% +/-5 et 36% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient 60% +/- 5% et 79% +/- 5% et dans ce cas présenteraient des capacités similaires à celles de la Basolite A520 et du MIL-127(Fe) pour le charbon actif A et à celles du MIL-100(Fe) et la zéolithe pour le charbon actif B.

- Conclusions

En conclusion sur l'adsorption des COV détectables par FID, les résultats montrent la faculté des matériaux ZSM-5 (avec une mise en forme déjà optimisée), MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe) d'être les meilleurs candidats pour la capture des COV (même à haute température) pour une masse de matériau pourtant deux fois plus faible que celle du charbon actif référence B. Notons également que le MIL-100(Fe) et le MIL-127(Fe) ne présentent pas de phénomènes de relargage durant la montée de température ainsi que durant la mise en route de la centrale de purification à chaud, en accord avec les tests *operando* au chapitre précédent. Ce sont des résultats très intéressants au vu des applications envisagées ici. Il est en effet souhaitable pour l'automobiliste qu'il n'ait pas

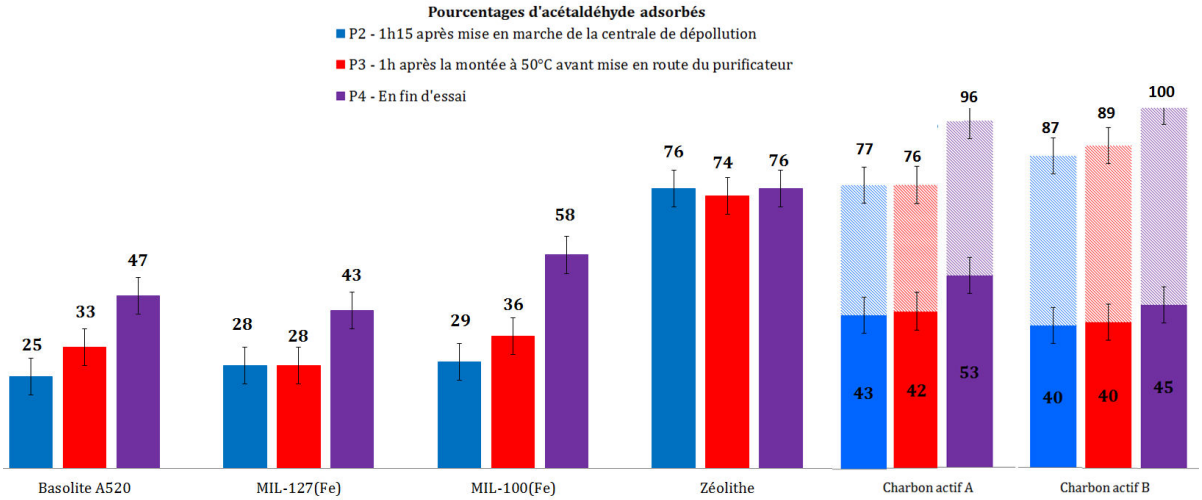
à subir de relargage lorsqu'il enclenche le système de purification de l'air si la température est élevée dans l'habitacle. Par ailleurs, on constate que, comme pour le charbon actif référence B, les MOFs n'ont pas encore atteint une asymptote juste avant la montée en température à P2 ainsi qu'en fin d'essai à P4. Autrement dit, le maximum de leur capacité d'adsorption n'a pas été atteint. Comme nous allons le voir par la suite, une amélioration de la mise en forme pourrait certainement conduire à de meilleures performances au niveau de l'adsorption totale et de la cinétique.

❖ Mesure des carbonyles

Les carbonyles sont piégés sur des supports solides de type DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) à chaque prélèvement. Ils sont ensuite désorbés chimiquement et analysés par Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance couplée à une détection par absorption UV (HPLC/UV) (voir Annexe) . Les prélèvements d'air sont réalisés en doublon, ce qui a permis d'obtenir une valeur d'écart-type pour chaque prélèvement. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.

▪ Efficacités d'adsorption de l'acétaldéhyde

Le **Graphique 5** présente les pourcentages en acétaldéhyde adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.



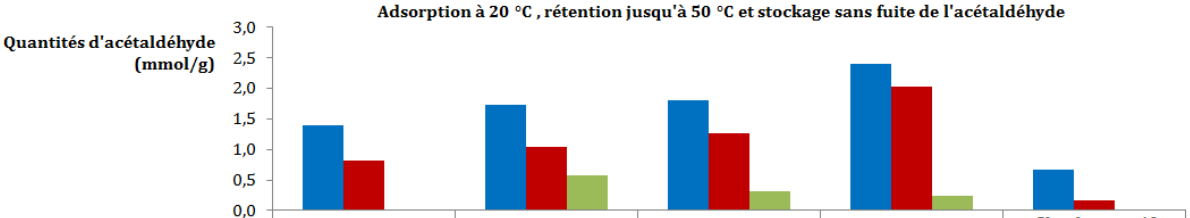
Graphique 5. *Pourcentages d'acétaldéhyde adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

A température ambiante, la zéolithe présente de bonnes capacités à P2 en adsorbant plus de trois quarts de l'acétaldéhyde présent dans la chambre. Concernant les MOFs (compte tenu des écarts-types); la Basolite A520, le MIL-127(Fe) et le MIL-100(Fe) présentent des capacités similaires en adsorbant respectivement 25% +/- 5%, 28% +/- 5% et 29 % +/- 5% d'acétaldéhyde. A ce stade, 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 43% +/-5 et 40% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient 77% +/- 5% et 87% +/- 5%

Lors de la montée en température, le MIL-100(Fe), la Basolite A520 continuent d'adsorber de l'acétaldéhyde (respectivement 7% et 8% ;ces valeurs dépassant la marge d'erreur de 5%).

En fin d'essai, la capacité d'adsorption de l'acétaldéhyde de la zéolithe n'a quasiment pas varié, elle est de 76% (+/- 5%). Concernant les MOFs, le MIL-100(Fe) est le plus efficace, puisqu'il adsorbe 58% +/- 5% d'acétaldéhyde à la fin de l'essai. Le MIL-127(Fe) adsorbe quant à lui 43% +/- 5%. 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 53% +/-5 et 45% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient de 96 % à 100%.

Le **Graphique 6** rappelle les résultats obtenus par spectroscopie *operando*. Ainsi à température ambiante et sous un flux composé d'argon, de 20 % d'oxygène et de 700 ppm d'acétaldéhyde.



	BASF A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	Zéolithe	Charbon actif Référence A
Adsorbées à 20 °C	1,40	1,73	1,80	2,40	0,67
Stockées jusqu'à 50 °C	0,81	1,04	1,27	2,02	0,16
Stockées sans fuite	0,00	0,58	0,31	0,24	0,00

Graphique 6. *Quantités d'acétaldéhyde adsorbées à 20 °C, stockées jusqu'à 50 °C et stockées sans fuite obtenues par spectroscopie operando.*

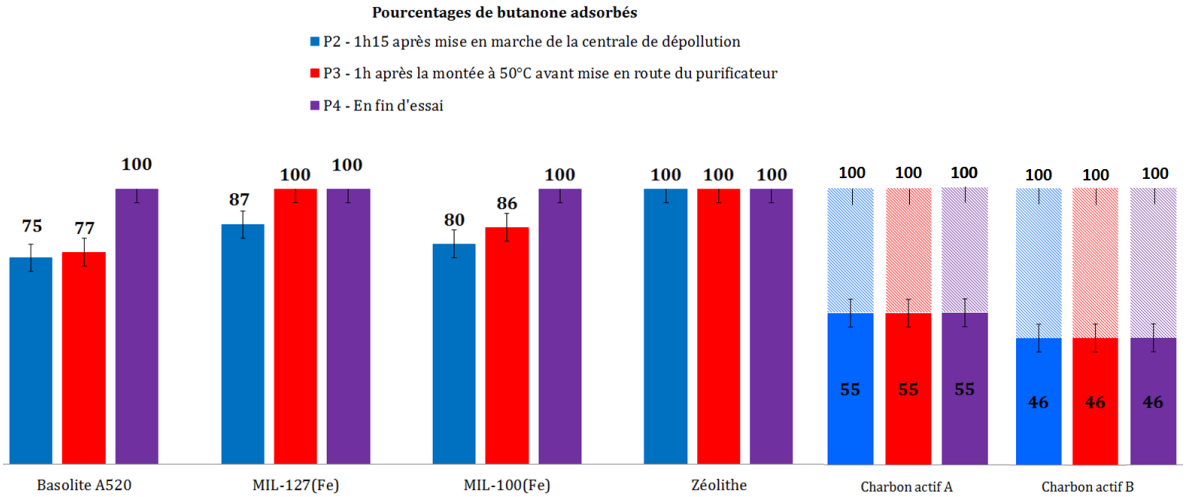
Le charbon actif référence A, ramené à la masse des 25 grammes, serait aussi bon que les MOF voire le meilleur candidat pour le traitement de l'acétaldéhyde lors des essais en chambre environnementale. *A contrario*, il était le moins efficace lors des caractérisations par spectroscopie *operando*. Concernant les résultats de la zéolithe, la bien meilleure efficacité de cette dernière par rapport aux MOFs est validée en *operando* et en chambre environnementale. En se référant aux résultats obtenus par spectroscopie IR *in situ* et *operando* nous pouvons supputer que dans le cas de la ZSM-5, la crotonisation des aldéhydes qui opère dès la température ambiante, pourrait favoriser l'adsorption d'aldéhydes (déplacement d'équilibre dû à la consommation de réactifs).

Par contre, les produits de condensation pourraient boucher les pores de ce matériau et à termes empêcher une adsorption supplémentaire ou une désorption. Cependant il faut garder en tête que les teneurs en acétaldéhyde sont bien plus importantes lors des caractérisations par spectroscopie IR *in situ* ou *operando* par rapport aux tests en chambre (ainsi certains comportements observés à haute concentration de COV peuvent ne pas se produire à basse concentration de COV).

A première vue, il est possible que les propositions de classement issues de l'étude *operando* puissent être reconsidérées. Nous sommes en effet en présence d'un mélange de COV, contrairement à l'*operando* où seul un effluent pur était étudié à chaque fois. De plus, en *operando*, l'échantillon est proche d'une condition d'équilibre et adsorbe les molécules jusqu'à saturation, le temps de contact entre effluent et solide est plus court. De plus, la conséquence de l'utilisation d'un flux gazeux est de conduire, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, à une adsorption des molécules de COV sur les sites d'adsorption les plus forts (ex : sites de Lewis ou Brønsted). Toutefois, pour les tests en chambre, comme nous le verrons par la suite, la mise en forme peut également intervenir notamment sur le plan diffusionnel.

- Efficacité d'adsorption de la butanone

Le **Graphique 7** présente les pourcentages en butanone adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai.



Graphique 7. *Pourcentages de 2-butanone adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

A température ambiante, la zéolithe adsorbe la totalité de la butanone. En tenant compte des écarts types, le MIL-127(Fe) et le MIL-100(Fe) semblent plus efficaces que le Basolite A520 en adsorbant respectivement 87% +/- 5% , 80% +/- 5% *vs* 75% +/- 5%.

Lors de la montée en température, les charbons et la zéolithe ne semblent pas désorber. Le MIL-127(Fe) est le seul MOF à adsorber la totalité de la 2-butanone à 50 °C. Nous pouvons ainsi penser que l'interaction entre le MIL-127(Fe) est la 2-butanone est plus importante qu'avec l'acétaldéhyde. Le MIL-100(Fe) adsorbe également des quantités importantes de butanone (86% +/- 5%). Il est suivi par Basolite A520 qui à P3 adsorbe 77% +/- 5% de butanone.

En fin d'essai, lors du retour à la température ambiante, l'ensemble des matériaux a adsorbé la totalité de la butanone.

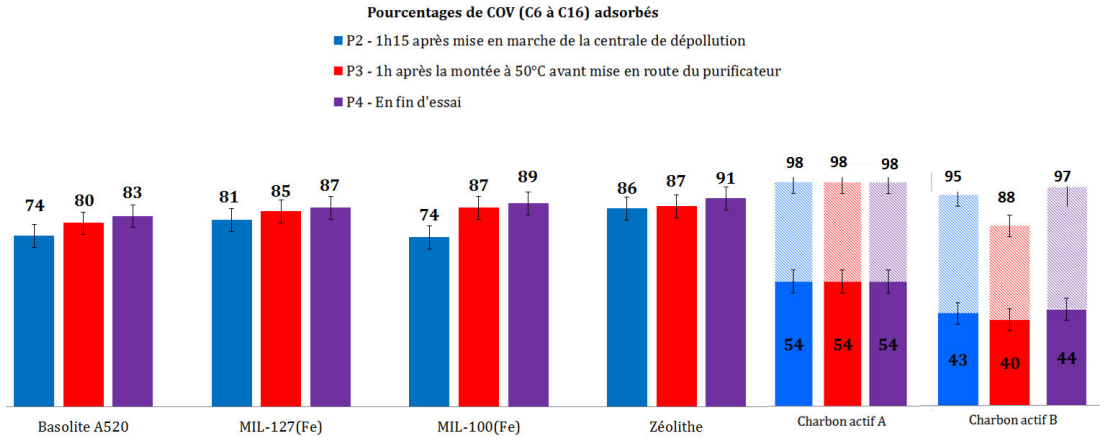
Le long de l'essai, 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 55% +/-5 et 46% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient 95 % - 100%

❖ *Mesures des COV dans la gamme de volatilité du n-hexane (C6) au n-hexadécane (C16)*

Les COV dans la gamme de volatilité du n-hexane (C6) au n-hexadécane (C16) sont piégés sur des tubes TENAX désorbés thermiquement puis analysés par Chromatographie gazeuse/Spectromètre de masse (voir Annexe). Contrairement à la mesure des COV par suivi du FID ou des carbonyles, aucun test sans média filtrant n'a été réalisé. Les prélèvements d'air sont réalisés en doublon, ce qui a permis d'obtenir une valeur d'écart-type pour chaque prélèvement. L'écart-type calculé pour exprimer les incertitudes sur les résultats donnés par la suite est de 5%.

▪ Efficacités d'adsorption des COVtotaux

Le **Graphique 8** présente les pourcentages de COV totaux dans la gamme de volatilité du n-hexane (C6) au n-hexadécane (C16) adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Les barres noires verticales représentent l'écart-type (5 %).



Graphique 8. *Pourcentages de COV totaux dans la gamme de volatilité du n-hexane (C6) au n-hexadécane (C16) adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

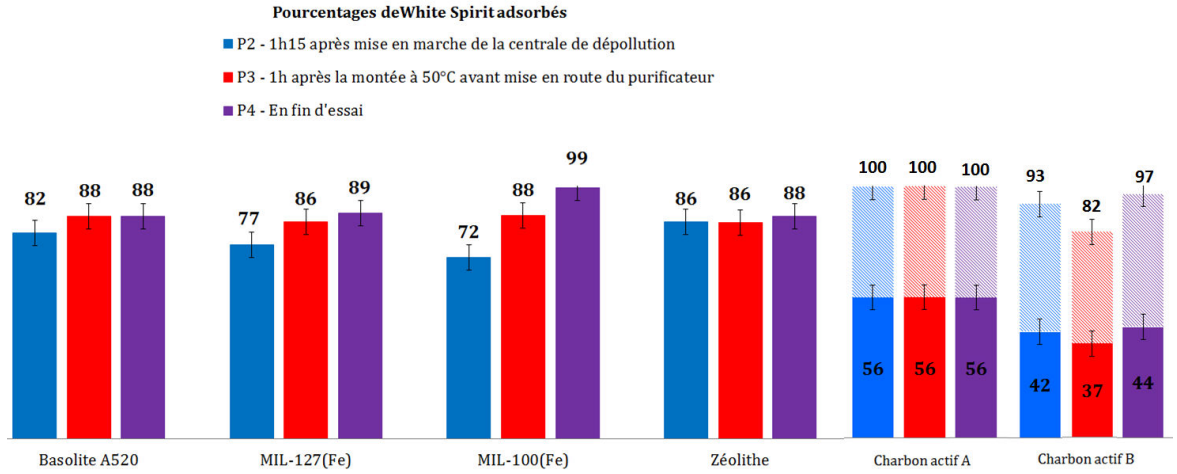
A température ambiante, les matériaux présentent de très bonnes capacités d'adsorption, avec une masse deux fois moindre. La zéolithe et le MIL-127(Fe) sont les meilleurs candidats en adsorbant respectivement 86% +/- 5% et 81% +/- 5%. Ils sont suivis par la Basolite A520 et le MIL-100(Fe) qui adsorbent tous deux 74% +/- 5%. 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 55% +/- 5 et 46% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient de 95 % à 100%

A 50 °C, il semble que le charbon actif référence B relargue des COV totaux (environ 7 %) contrairement au charbon actif référence A (98 % de COV totaux adsorbés à P2 et à P3). Concernant les autres matériaux, la Basolite A520, le MIL-100(Fe) continuent d'adsorber durant la montée en température (respectivement plus 6% et 7% de COV adsorbés, ces valeurs sont bien au dessus de la marge d'erreur).

En fin d'essai, lors du retour à la température ambiante, les charbons actifs ont adsorbé la quasi-totalité des COV totaux. La zéolithe, le MIL-100(Fe) et le MIL-127(Fe) montrent également de très bonnes capacités d'adsorption en adsorbant respectivement 91% +/- 5%, 89% +/- 5% et 87% +/- 5% du mélange. S'en suit la Basolite A520 qui capture entre 83% +/- 5% des COV totaux à P4. 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 54% +/-5 et 44% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient 98% +/- 5% et 97% +/- 5%

- Efficacités *d'adsorption* du White Spirit

Le **Graphique 9** présente les pourcentages de White Spirit adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Les barres noires verticales représentent l'écart-type (5 %).



Graphique 9. *Pourcentages de White Spirit adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

Au vu des écarts-types il est délicat de classer les autres matériaux. En effet, la Basolite A520, le MIL-127(Fe), et la zéolithe adsorbent respectivement à P2 entre 82% +/- 5%, 77% +/- 5%, 86% +/- 5%. Le MIL-100(Fe) semble être le moins bon candidat en adsorbant 72% +/- 5% de White Spirit. 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 56% +/-5 et 42% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient 95 à 100% et 93% +/- 5%

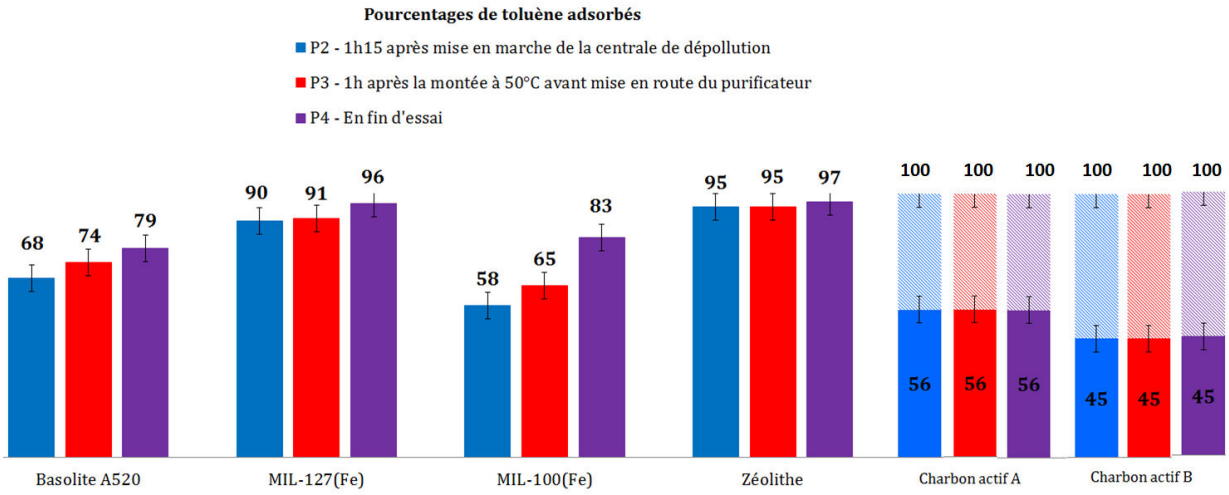
A 50 °C, le charbon actif référence B (55 grammes) relargue du White Spirit (environ 11 %) contrairement au charbon actif référence A qui ne relargue pas. Concernant les autres matériaux, le MIL-127(Fe), le MIL-100(Fe) et la Basolite A520 ils adsorbent tous durant la montée en température (respectivement 9%, 6% et 16%).

Lors du retour à la température ambiante le MIL-100(Fe) est le plus efficace puisqu'il adsorbe la quasi-totalité du White Spirit. Compte tenu des écarts-types, il est difficile d'établir un classement pour les autres matériaux qui, à P4, adsorbent 88% +/- 5%, 89% +/- 5% et 88% +/- 5% respectivement pour la Basolite A520, le MIL-127(Fe)

et la zéolithe. 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 56% +/-5 et 44% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient de 95 à 100% et 97% +/- 5%

- Efficacités d'adsorption du toluène

Le **Graphique 10** présente les pourcentages de toluène adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Les barres noires verticales représentent l'écart-type (5 %).



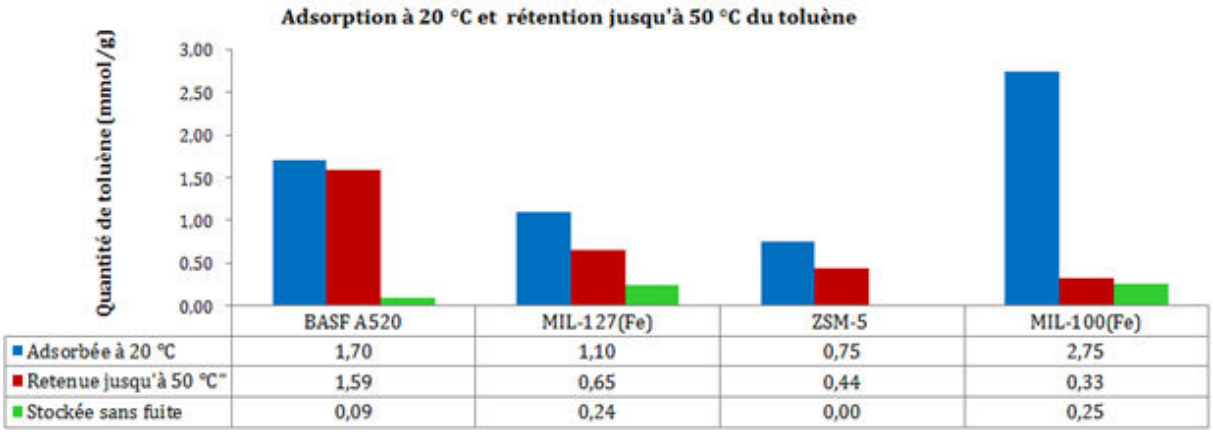
Graphique 10. *Pourcentages de toluène adsorbés par les matériaux lors du prélèvement 2 (P2), soit 1h15 après la mise en marche de la centrale de dépollution, du prélèvement 3 (P3), soit 1 h après la montée à 50 °C et lors du prélèvement 4 (P4) correspondant à la fin de l'essai. Pour les charbons actifs A et B, la partie colorée sur les histogrammes correspond à la quantité calculé pour 25 grammes tandis que la totalité de l'histogramme (partie colorée + hachurée) correspond à la quantité obtenue expérimentale pour respectivement les 45 grammes et 55 grammes. L'écart-type est représenté par une barre noire verticale.*

La zéolithe présente de très bonnes capacités en adsorbant respectivement 95% +/- 5% du toluène à P2. Concernant les MOFs, le MIL-127(Fe) est le plus efficace, il adsorbe 90% +/- 5% de toluène. Il est suivi de la Basolite A520 qui adsorbe 68% +/- 5% puis du MIL-100(Fe) (58% +/- 5%).

A 50 °C, les charbons actifs ne semblent pas relarguer de toluène. Même constat pour la zéolithe. La Basolite A520 et le MIL-100(Fe) continuent d'adsorber durant la montée en température (respectivement plus 6 % et 7%, ce qui est au dessus de la marge d'erreur). Le MIL-127(Fe) ne semble pas adsorber davantage de toluène durant la montée en température. Toutefois il reste plus efficace que les deux autres MOFs en adsorbant 91 % +/-5% de toluène à P3.

En fin d'essai, la zéolithe et le MIL-127(Fe) possèdent d'excellentes capacités en adsorbant respectivement entre 97% +/- 5% et 96% +/- 5% de toluène. Le MIL-100(Fe) et la Basolite A520 adsorbent quant à eux à P4 respectivement 83% +/- 5% et 79% +/- 5%. Pour le MIL-100(Fe), on remarque que la teneur en toluène présent dans la chambre ne cesse de chuter le long de l'essai mais n'atteint pas les faibles teneurs obtenues avec les autres matériaux.

Le long de l'essai, 25 grammes de charbons actifs A et B adsorberaient à minima respectivement 55% +/-5 et 46% +/- 5% tandis que à maxima ils adsorberaient de 95 % à 100%. En se référant aux résultats obtenus par spectroscopie *operando* (**Graphique 11**) nous remarquons que le MIL-100(Fe) qui présentait une des plus importantes désorption à température ambiante n'est également pas le meilleur candidat lors des tests applicatifs. Il est possible que d'autres COV viennent se loger préférentiellement dans les pores de ce MOF en interagissant avec les sites d'adsorption les plus forts, rendant l'adsorption de toluène moins efficace. Le MOF le plus prometteur serait le MIL-127(Fe), après optimisation de sa mise en forme pour améliorer sa cinétique d'adsorption. La zéolithe quant à elle s'avère être un des meilleurs candidats pour l'adsorption de toluène en chambre environnementale, alors qu'elle était l'un des moins bon lors des caractérisations en spectroscopie *operando*. Elle serait donc efficace en circuit fermé mais non pas sous flux. En effet, sous flux, les temps de contact sont en effet très courts et le toluène a plus tendance à passer par la surface externe des agglomérats plutôt qu'à rentrer dans des micropores de petite taille et de plus encombrés par des cations.



	BASF A520	MIL-127(Fe)	ZSM-5	MIL-100(Fe)
Adsorbée à 20 °C	1,70	1,10	0,75	2,75
Retenue jusqu'à 50 °C	1,59	0,65	0,44	0,33
Stockée sans fuite	0,09	0,24	0,00	0,25

Graphique 11. *Quantités de toluène adsorbées à 20°C, retenues jusqu'à 50°C et stockées sans fuite par la Basolite A520, le MIL-127(Fe), la zéolithe ZSM-5 dopée au fer et le MIL-100 (Fe) obtenus par spectroscopie operando.*

2.4 Conclusion et perspectives

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux (ou liquides) par des

adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées. Contrairement aux caractérisations par spectroscopie *operando* où l'aspect thermodynamique prime, lors des tests applicatifs en chambre environnementale, l'aspect cinétique est primordial. Nous constatons ainsi que les MOFs continuent d'adsorber lors de la montée en température ce qui est contraire à la thermodynamique. D'un point de vue cinétique, les MOFs mis en forme ici sont considérés comme des adsorbants hétérogènes à porosité hiérarchisée (porosité microporeuse interne aux particules de MOFs et au liant, porosité interparticulaire méso- ou macro-poreuse). D'une manière générale, la cinétique d'adsorption peut être limitée par les quatre étapes suivantes (**Figure 22**) :

- transfert de masse externe : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers,
- transfert de masse interne au sein des macropores : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropore*s* formés entre les cristallites ou les microparticules,
- transfert de masse interne microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores,
- cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie (selon le flux de COV existant dans la chambre)

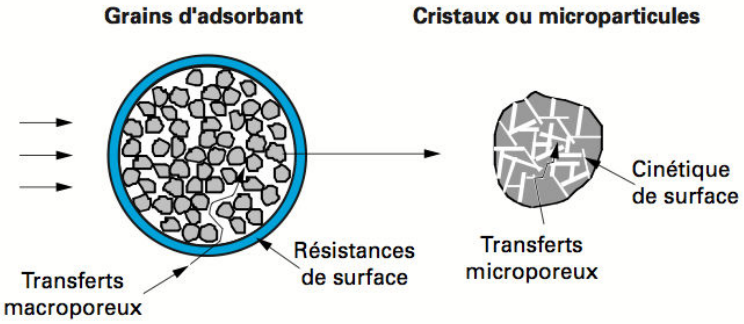


Figure 22. *Différents mécanismes de la cinétique d'adsorption dans un grain à double porosité.* [5]

Le transfert de masse externe et les transferts de masse internes macro- ou méso-poreux dépendent de la mise en forme de l'adsorbant et des tailles de particules (agglomérats, cristallites de MOFs ou de liants) tandis que le transfert de masse interne microporeux dépend de la taille des micropores (MOFs et liants). Les tests de perte de charge permettent d'évaluer la qualité de la mise en forme des matériaux. Ils consistent, dans notre étude, à soumettre la cassette à un flux d'air de débit constant et à mesurer la pression de part et d'autre de la cassette. Plus les pertes de charges sont élevées, plus il y a de résistance à l'écoulement du fluide. Nous constatons ici que les MIL-127(Fe) et MIL-100(Fe) possèdent les pertes de charge les plus élevées (elles n'ont d'ailleurs pas pu être mesurées, **Tableau 5**). Rappelons que ces MOFs possèdent une porosité tridimensionnelle et des tailles de pores supérieures à celles de la Basolite A520 (qui de plus possède un réseau de pores 1D) et de la zéolithe.

Tableau 5. *Pertes de charge des matériaux.*

Matériaux	**ΔP** (Pa) sous 30 kg air /heure
Charbon actif A déposé (45 g) + filtre	30
Charbon actif B (en morceaux) (55 g) + filtre plissé	170
Zéolithe (25 g, sous forme d'extrudés) + filtre plissé	130
MIL-100(Fe) (25 g sous forme de billes de 1 – 10 mm) + filtre plissé	trop élevée
MIL-127(Fe) (forme de billes de 1 – 10 mm) + filtre plissé	trop élevée
Basolite A520 (25 g, sous forme de billes de 1 – 10 mm) + filtre plissé	150
Basolite A520 non mise en forme, 25 g, taille particule : 0,6 – 2 mm + filtre plissé	280

Une mise en forme adéquate pourrait donc améliorer la valeur de la perte de charge et donc augmenter la cinétique d'adsorption.

Concernant la Basolite A520, la perte de charge du matériau mis en forme est dans la gamme des valeur obtenues pour les matériaux commercialisés (150 Pa sous 30 kg air/heure) tandis celle du matériau non mis en forme est deux fois plus élevées (280 Pa sous 30 kg air/heure). Nous avons pu tester 25 grammes de ce matériau non mis en forme (possédant des tailles de particules comprises entre 0,6 et 2 microns) en chambre environnementale **(Figure 23**). Nous avons donc comparé ses capacités à son homologue mis en forme.

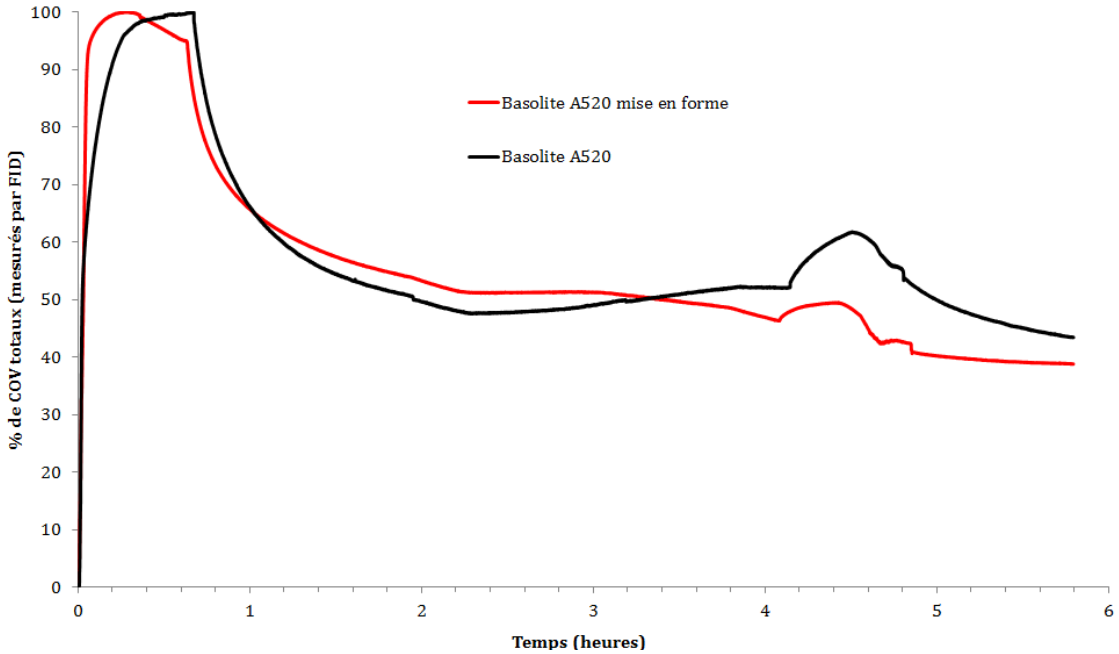


Figure 23. *Pourcentages de COV totaux mesurés à l'aide d'un détecteur FID dans la chambre environnementale selon le protocole expérimental décrit dans la Figure 20 et en utilisant le mélange de polluants figurant dans le* ***Tableau 4****.*

Nous constatons que la Basolite A520 semble plus efficace à température ambiante. Sa surface spécifique est en effet plus élevée de 10% que son analogue mise en forme et elle ne contient pas d'alumine susceptible de boucher ses pores (en surface

des particules) et de gêner la diffusion des COV. Toutefois, la quantité de COV désorbée lors de la montée en température et du redémarrage de la centrale est supérieure pour la Basolite non mise en forme. Ceci pourrait s'expliquer par une limitation diffusionnelle au sein des pores monodimensionnels microporeux de ce solide mais également par la présence d'alumine chez la Basolite A520 mise en forme, dont les sites acides de Lewis permettraient de retenir davantage de COV. Notons qu'il aurait été pertinent de réitérer l'essai de la Basolite non mise en forme avec 10 % d'alumine pour confirmer ou infirmer notre hypothèse. Même chose pour les MOFs au fer, afin de savoir si la bentonite joue ou non un rôle dans l'adsorption des COV (bien que la surface spécifique de ces liants soit très faible en comparaison de celles des MOFs (facteur 10)). Contrairement aux MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe), la cinétique d'adsorption de la Basolite A520 pourrait être améliorée en optimisant sa mise en forme pour limiter l'impact des problèmes diffusionnels au sein des micropores. En remarque, notons qu'un aspect technique du protocole utilisé en chambre de simulation environnementale pourrait être modifié, il serait en effet préférable d'injecter le mélange sous forme gazeuse plutôt que liquide. Ceci afin de permettre d'homogénéiser les concentrations des polluants en phase gaz.

3 Caractérisation à l'aide de la cellule « Jumpipe »

Les tests *operando* et ceux effectués en chambre environnementale montrent deux situations différentes : les premiers sont plus adaptés pour un système de purification à circuit ouvert, tandis que les autres reflètent les performances à circuit fermé.

Afin de travailler dans des conditions plus proches de celles des tests applicatifs en chambre environnementale et profiter des informations fournies par la spectroscopie IR, nous avons utilisé une nouvelle cellule, la « Jumpipe », disponible depuis début 2015 (durant ma troisième année de thèse). Nous avons également utilisé le même mélange de polluants ainsi que le même ratio masse de matériau / volume de polluants. Pour rappel, dans la chambre environnementale nous utilisions 25 grammes de matériau en présence de 100 µl d'une solution dite « multi-composés », 5 µl de White Spirit, 20 µl de formaldéhyde et 20 µl d'acétaldéhyde. Nous avons décidé de travailler avec une échelle plus réduite, c.à.d. un centième de masse du matériau et de volume de mélange (description ci-après). Nous avons exposé la cellule à l'air ambiant afin de reproduire l'humidité contenue dans la chambre de simulation environnementale. Ce travail a été réalisé en collaboration avec P. Bazin, IG au LCS.

3.1 Description du dispositif

Le dispositif expérimental se divise en trois parties (**Figure 24**) :

i) Un bâti pour traiter les catalyseurs, ajouter les gaz et assurer la mise sous vide. Le bâti se compose d'une ligne en verre connectée à un système de pompage utilisé pour obtenir un vide dynamique d'environ 10^{-6} torr (grâce à une pompe à palettes puis à une pompe turbo-moléculaire).

ii) Un spectromètre FTIR connecté à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des données.

iii) Une cellule IR de 120 cm^3 thermostatée : à l'intérieur de celle-ci, se trouve un porte-échantillon en quartz. L'expérimentateur a possibilité de piloter informatiquement le déplacement de la cellule entre deux positions correspondant à l'acquisition des spectres de la surface de l'échantillon contenu dans le porte-échantillon et de la phase gaz. L'étanchéité le long du chemin optique est assurée par des fenêtres en bromure de potassium (KBr). Une partie en Pyrex, relie la cellule au bâti, à l'aide de raccords verre/métal.

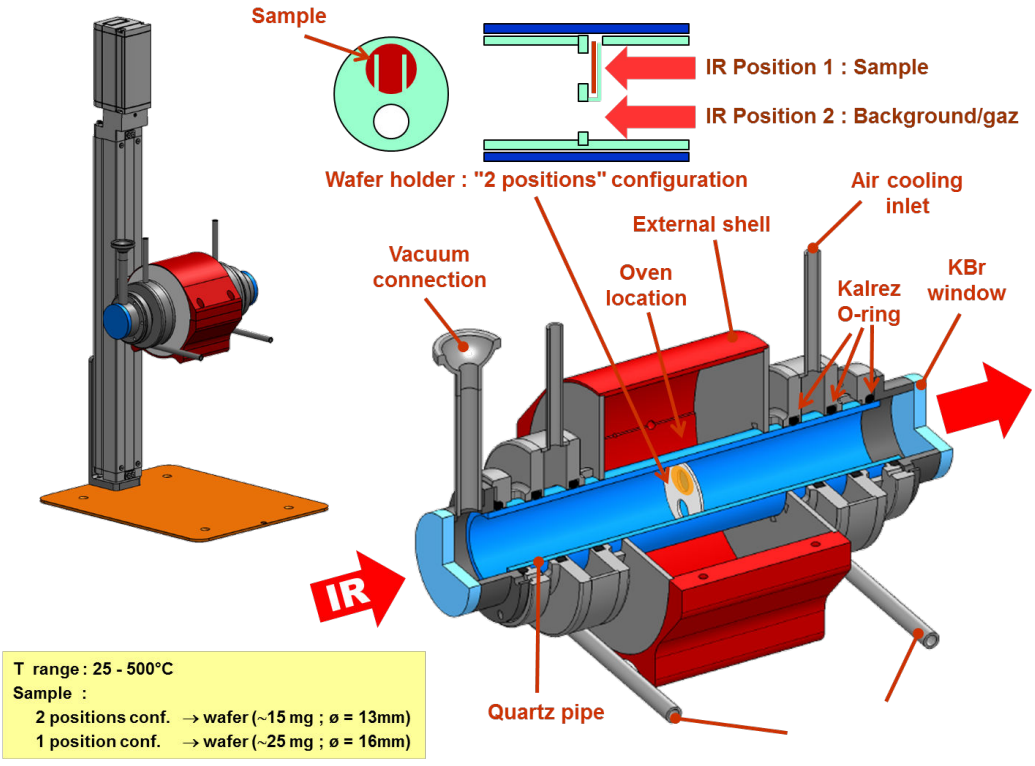


Figure 24. *Schéma de la cellule Jumpipe.*

3.2 Protocole expérimental

Les pastilles autosupportées ont été préparées à partir des MOFs initialement sous forme de poudre. Après avoir été broyé dans un mortier, le matériau est mis en forme dans un moule puis compacté à l'aide d'une presse (pression : < 1 tonne/cm^2) pour obtenir deux pastilles de respectivement 15 mg et 235 mg environ (1,33 cm^2 et 2 cm^2 de surface). La pastille de faible masse présente une épaisseur suffisamment faible pour être transparente au faisceau IR, tandis que la deuxième procure un volume d'adsorption significatif. La somme des masses des pastilles est alors égale à 250 mg ce qui correspond à un centième de la masse de matériau utilisé (25 grammes) lors des essais applicatifs en chambre de simulation environnementale. La petite pastille est placée dans le porte échantillon et sera traversée par le faisceau IR tandis que la grande pastille est déposée directement sur le fond de la cellule « Jumpipe ».

Dans un premier temps, les MOFs sont activés sous vide secondaire selon le programme suivant :

- montée en température à partir de la température ambiante jusqu'à 200 °C en 2 heures,
- palier de 10 heures à 200 °C pour éliminer l'eau et les impuretés résiduelles liées à la synthèse,
- descente en température contrôlée jusqu'à l'ambiante en 1 heure.

La zéolithe ZSM-5 dopée au Fe étudiée se présentait quant à elle sous forme d'extrudés. Elle a été broyée dans un mortier puis également mise sous la forme de 2 pastilles de 15 et 235 mg et activée à 400 °C sous vide secondaire pendant 10 heures (avec une rampe de montée en température de 4 heures).

La cellule est ensuite mise sous air, puis sont ajoutés successivement et rapidement les 4 solutions constitutives du mélange de polluants utilisées lors des essais en chambre de simulation environnementale. Afin de respecter les ratios entre volume de la chambre et volume de la cellule, les volumes des solutions ont également été divisés par 100 soit :

- 1 µl de la solution dite « multi-composés »,
- 0,05 µl de White Spirit,
- 20 µl de formaldéhyde,
- 20 µl d'acétaldéhyde.

Le dispositif est alors soumis au même cycle de température que lors des essais applicatifs en chambre de simulation environnementale (**Figure 21**). Il est à noter que contrairement à la chambre de simulation environnementale, il n'y a pas de brassage de l'air durant l'essai. Alternativement sont enregistrés des spectres de la surface et de la phase gaz.

3.3 Résultats

❖ Etude de la phase gaz

- Etude théorique

Dans un premier temps nous avons étudié les spectres IR répertoriés en base de données des composés constituants le mélange « multicomposés » (**Figure 25**) afin d'identifier les bandes caractéristiques de chaque composé. Il fut néanmoins trop complexe de différencier les composés un par un. Nous avons décidé alors de travailler par famille de composés : les aldéhydes, les xylènes etc.

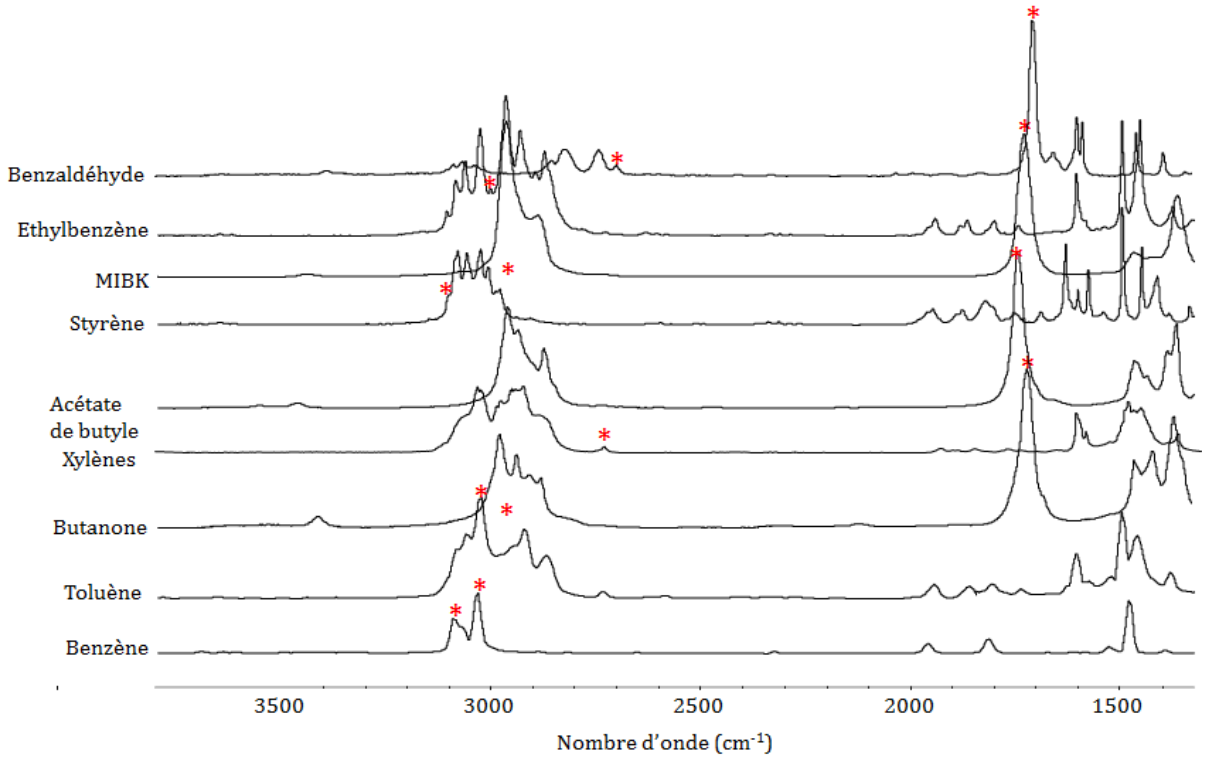


Figure 25. *Spectres IR des composés constituants le mélange « multicomposés » et leurs bandes caractéristiques désignées par un astérisque rouge.*

- Etude expérimentale

L'étude de la phase gaz se révèle complexe en raison de la présence simultanée d'une vingtaine de composés et d'eau. L'acétaldéhyde, le formaldéhyde ainsi que le White Spirit, en liaisons hydrogène, n'apparaissent pas dans la phase gaz. La correction du spectre par l'eau et le dioxyde de carbone n'a pas permis d'obtenir un spectre plus facile à interpréter (**Figure 26**). On suppose que la vapeur d'eau s'est condensée (en partie) et est en liaisons hydrogène avec les composés.

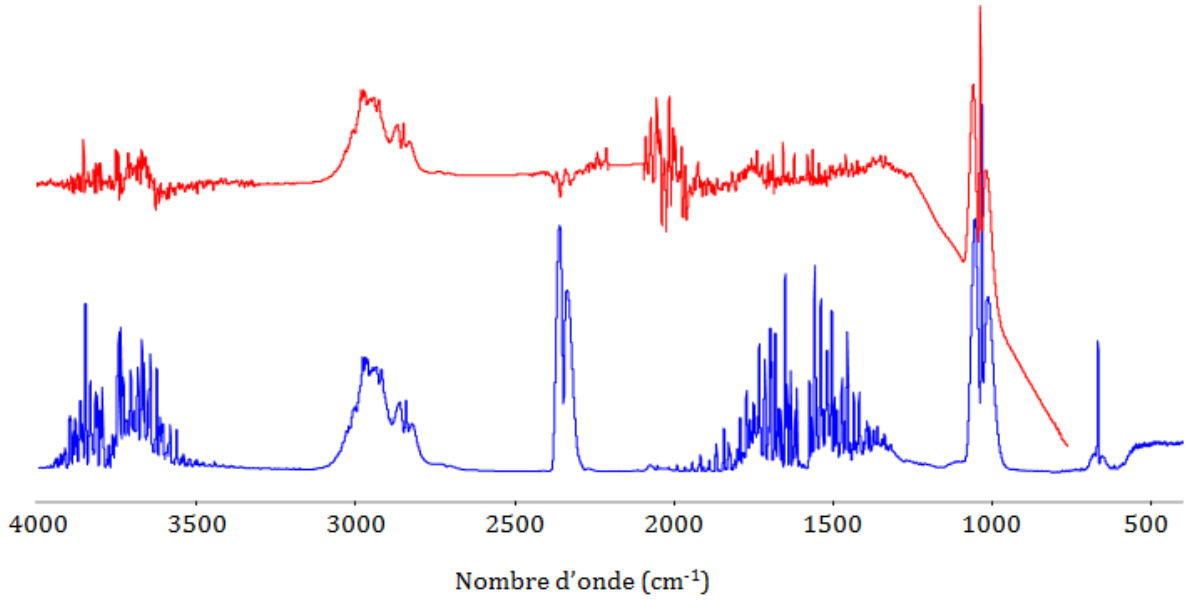


Figure 26. *Spectres IR de la phase gaz (en bleu) puis corrigé (soustraction de l'eau et du CO_2 ambiant en rouge)*

Toutefois, en reportant l'aire de la bande comprise entre 3100 et 2750 cm^{-1} correspondant au « mélange multicomposés » en fonction du temps pour chaque matériau nous avons pu suivre l'évolution de la teneur globale des polluants en phase gaz (**Figures 27-30**).

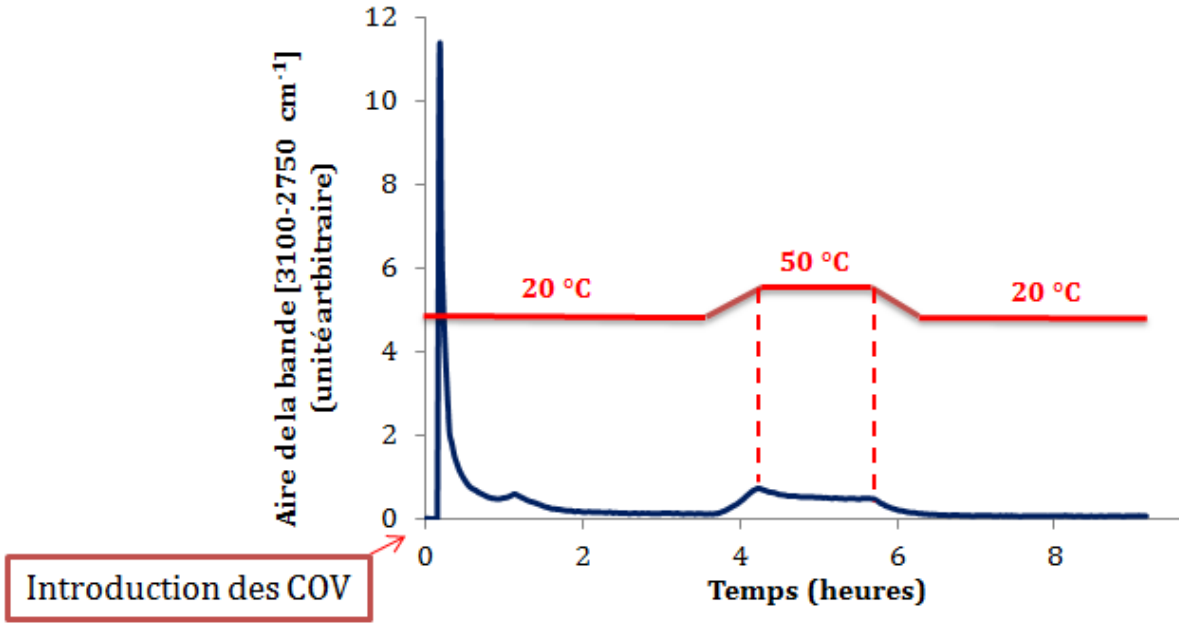


Figure 27. *Evolution de l'aire de la bande comprise entre 3100 et 2750 cm^{-1} en fonction du temps pour la Basolite A520.*

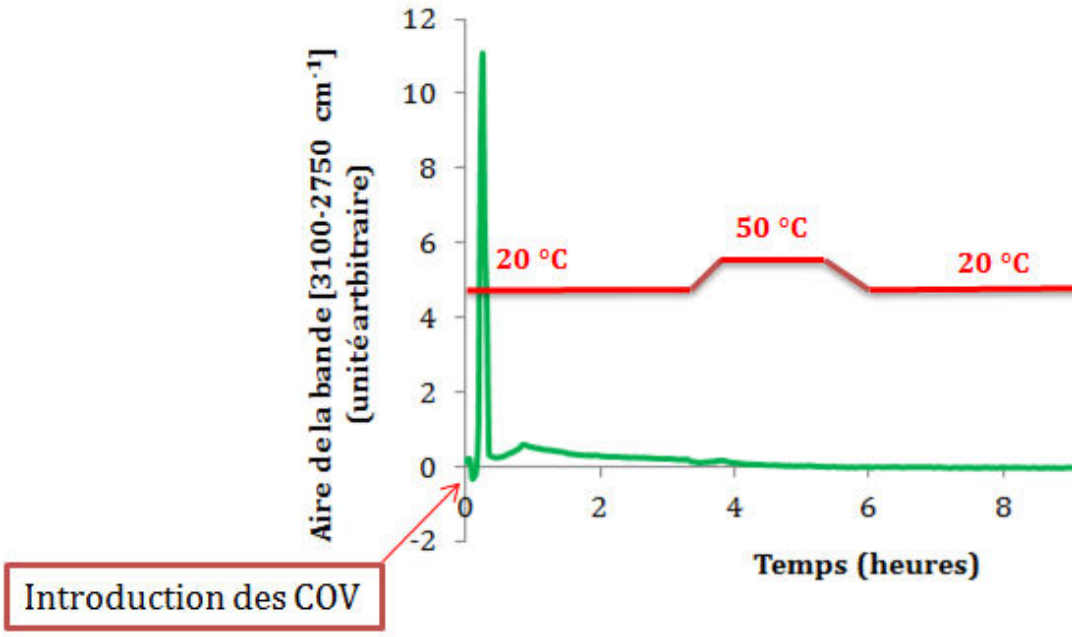


Figure 28. *Evolution de l'aire de la bande comprise entre 3100 et 2750 cm^{-1} en fonction du temps pour le MIL-127(Fe)*

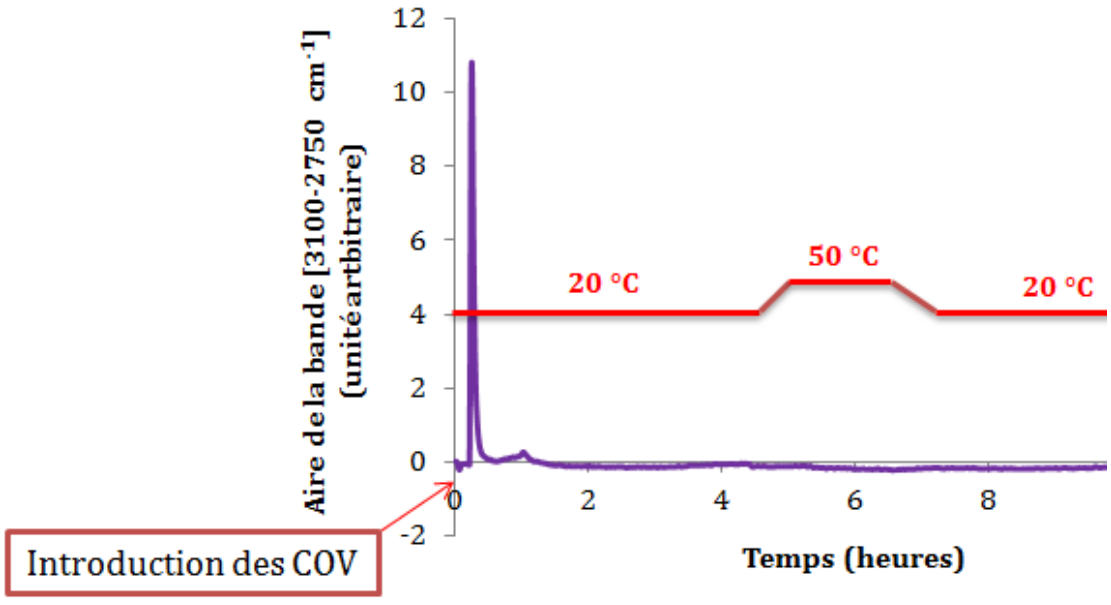


Figure 29. *Evolution de l'aire de la bande comprise entre 3100 et 2750 cm^{-1}en fonction du temps pour le MIL-100(Fe)*

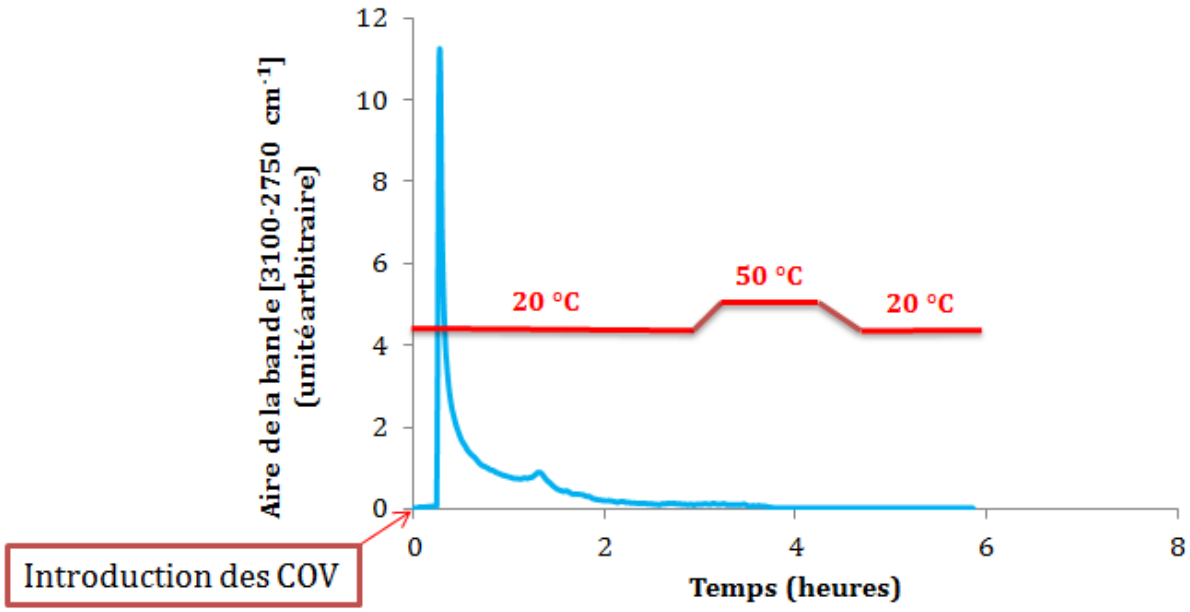


Figure 30. *Evolution de l'aire de la bande comprise entre 3100 et 2750 cm^{-1} en fonction du temps pour la zéolithe.*

Le mélange est injecté dans la cellule à t =0. Pour chaque matériau nous observons l'apparition quasi-instantanée d'un pic correspondant à la présence en phase gaz du mélange. Concernant les cinétiques d'adsorption à température ambiante, il semblerait que le MIL-100(Fe) soit le plus efficace, suivi du MIL-127(Fe) de la Basolite A520 et de la zéolithe. Ainsi, contrairement à ce que nous avons pu observer en chambre de simulation environnementale, la zéolithe possède la cinétique d'adsorption la plus lente. Cette tendance peut s'expliquer par la « nouvelle » mise en forme des matériaux, à savoir la compression à l'aide d'une presse. Les matériaux possèdent désormais tous la même mise en forme. La cinétique d'adsorption serait donc principalement fonction des propriétés intrinsèques de diffusion dans les pores du matériau, même si l'impact de la porosité interparticulaire, fonction de la taille des cristallites de chaque adsorbant, ne peut être occulté. Les coefficients de diffusion sont ici principalement proportionnels à la taille des micro- ou méso-pores internes aux solides poreux considérés. Rappelons que dans le cas du MIL-100(Fe) nous avons une micro/méso-porosité tridimensionnelle, pour le MIL-127(Fe) une microporosité tridimensionnelle. De plus, ces deux MOFs présentent une forte quantité de sites acides de Lewis susceptibles d'interagir préférentiellement avec la plupart des COV testés ici, hormis les molécules apolaires. La Basolite A520 possède une microporosité unidimensionnelle. Quant à la zéolithe, les cations présents interagissent fortement avec les molécules polaires et affectent donc leurs propriétés de diffusion. Nous constatons que, parmi les quatre solides étudiés, seule la Basolite A520 relargue légèrement le « mélange multicomposés ». Nous observons en effet une augmentation de l'aire de la bande dès 30 °C (elle passe de 0 u.a. à environ 1 u.a.), puis elle se stabilise à 50 °C, pour décroître lorsque la température redescend à 20 °C. L'analyse des spectres IR correspondant à ce relarguage n'a toutefois

pas permis d'identifier quels étaient les composés relargués. Nous pouvons supposer que ces COV étaient adsorbés sur les sites les moins forts. Les autres matériaux ne présentent pas de phénomène de désorption.

Notons la présence systématique d'un pic de faible intensité à température ambiante environ 45 minutes après l'injection du mélange (**Figures 27 - 30**). Après analyse des spectres IR de la phase gaz (**Figure 31**), nous avons constaté l'apparition systématique (pour les 4 essais) à partir de 45 minutes de pics très faibles situés à 2800 cm^{-1} et 2775 cm^{-1}.

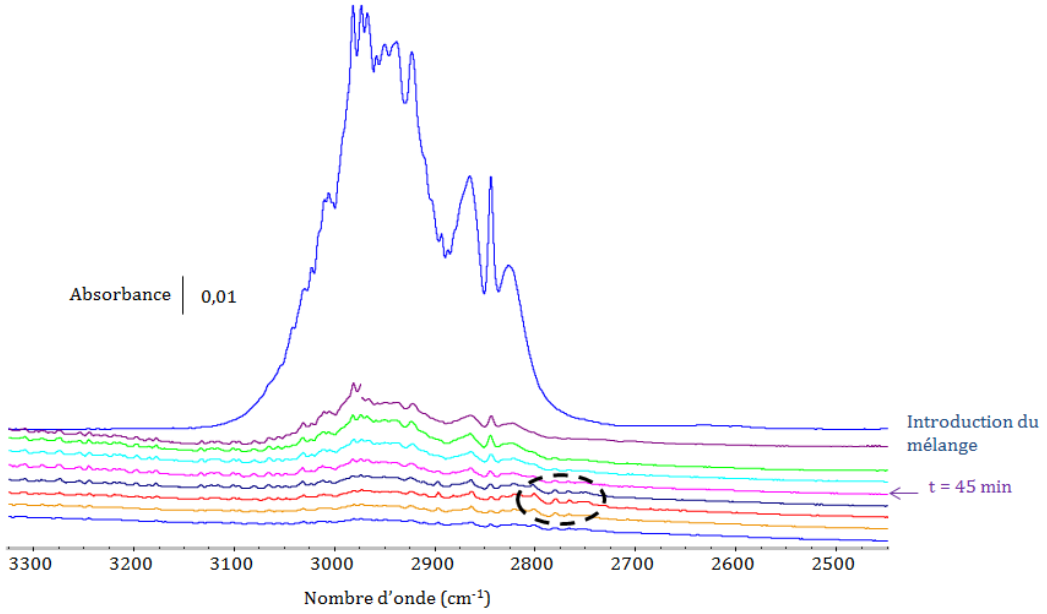


Figure 31. *Spectres IR de la phase gaz.*

En comparant ce spectre aux spectres des composés purs constituant le mélange de polluants, nous en avons déduit qu'il s'agissait du styrène. Celui-ci polymériserait sur les fenêtres (points froids du montage). Le styrène possède en effet une pression de vapeur saturante très basse (**Tableau 6**).

Tableau 6. *Pression de vapeur saturante des composés du mélange.*

Composés	Pression vapeur saturante (kPa) à 20 °C	Composés	Pression vapeur saturante (kPa) à 20 °C
Toluène	2,9	Butanone	10,5
Benzène	12,6	Benzaldéhyde	0,13
Ethylbenzène	1	Phénol	0,05
M-xylène	0,8	MIBK	2,1
O-xylène	0,8	Formaldéhyde	440
Styrène	0,7	Acétaldéhyde	101
Acétate de butyle	1,1		

Il semblerait donc que l'absence de brassage de l'air dans la cellule puisse faire défaut pour la vaporisation des espèces possédant une pression de vapeur saturante particulièrement basse.

❖ Etude de la surface

La surface des matériaux est également difficile à interpréter, car les bandes des ligands organiques se superposent partiellement aux espèces adsorbées (**Figure 32**)

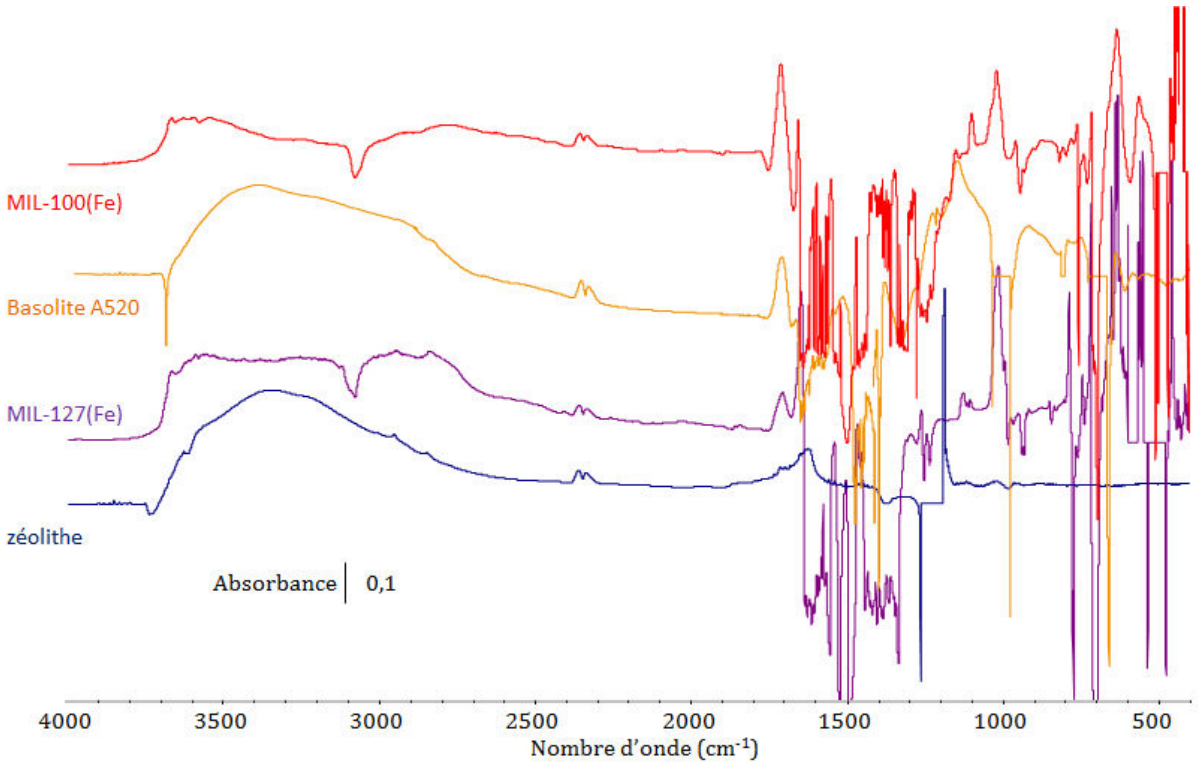


Figure 32. *Spectres IR de surface de soustraction (le spectre du matériau activé est soustrait) de la zéolithe, du MIL-127(Fe), de la Basolite A520 et du MIL-100(Fe) à la fin de l'adsorption du mélange de polluants à température ambiante.*

Nous avons cependant pu suivre l'évolution des seules bandes exploitables, situées aux alentours de 1720 cm^{-1}, correspondant aux modes de vibration ν(C=O) des carbonyles adsorbés à la surface (**Figure 33**).

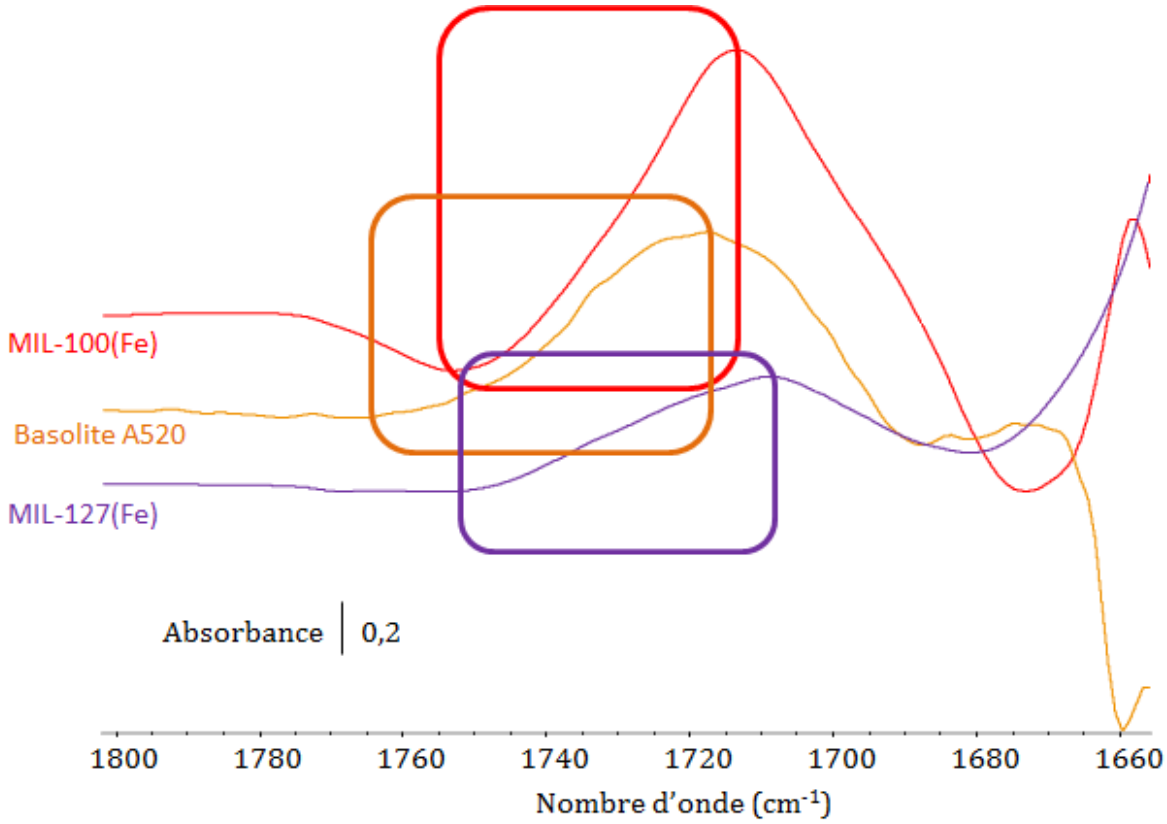


Figure 33. *Spectres IR de surface de soustraction (le spectre du matériau activé est soustrait) du MIL-127(Fe), de la Basolite A520 et du MIL-100(Fe) à la fin de l'adsorption à température ambiante du mélange de polluants. Les rectangles indiquent les zones considérées pour le calcul de l'air de la bande.*

Nous avons reporté l'aire de la demi-bande (pour éviter les perturbations dues aux variations des bandes de structure sur la demi-bande de droite) correspondant à l'adsorption de carbonyles en fonction du temps pour chaque matériau (**Figures 34 -36**) :

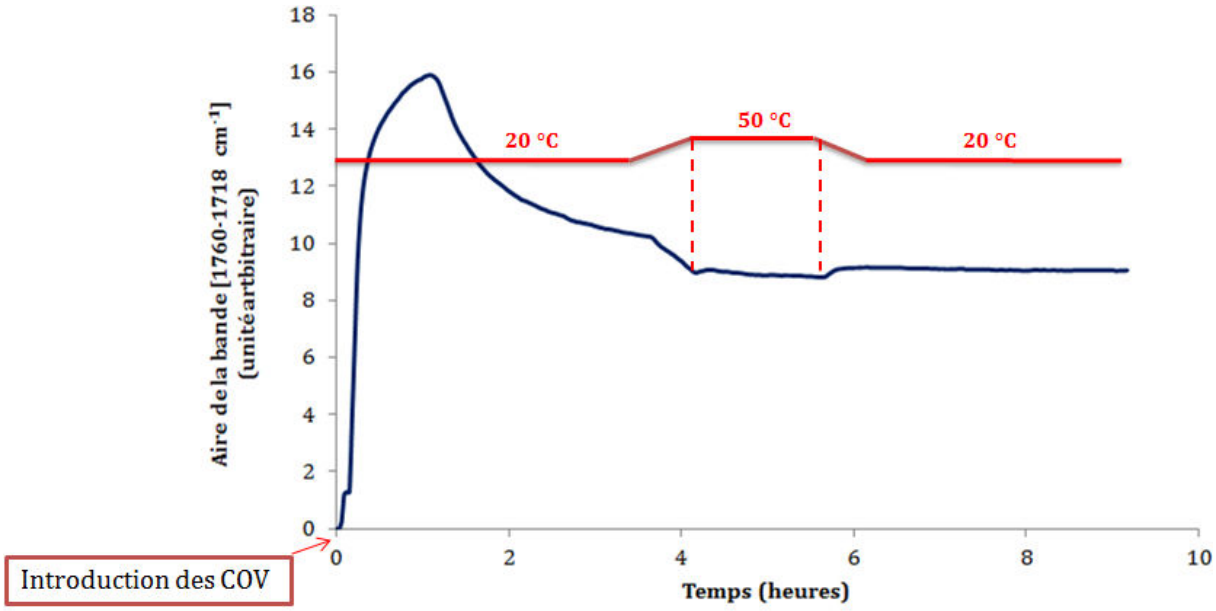


Figure 34. *Evolution de l'aire de la demi-bande comprise entre 1760 et 1718 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) des carbonyles en fonction du temps pour la Basolite A520.*

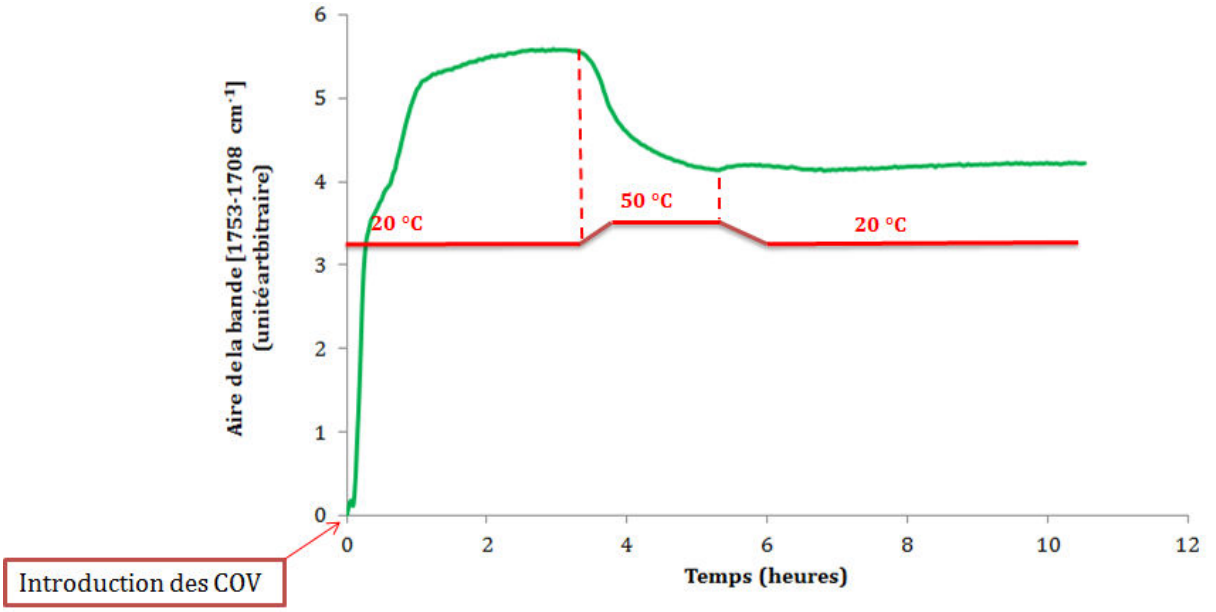


Figure 35. *Evolution de l'aire de la demi-bande comprise entre 1753 et 1708 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) des carbonyles en fonction du temps pour le MIL-127(Fe).*

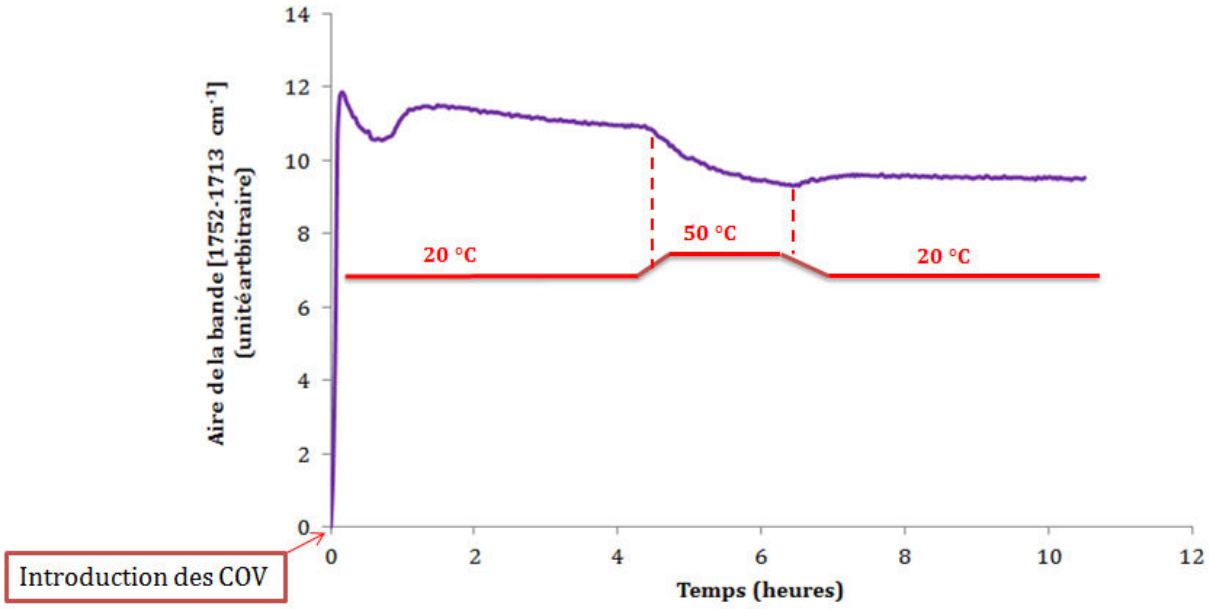


Figure 36. *Evolution de l'aire de la demi-bande comprise entre 1752 et 1713 cm^{-1} correspondant au ν(C=O) des carbonyles en fonction du temps pour le MIL-100(Fe).*

Pour la zéolithe, l'adsorption fut plus délicate à traiter, en raison notamment des bandes correspondant aux vibrations δ(OH) de la zélithe (**Figure 37**).

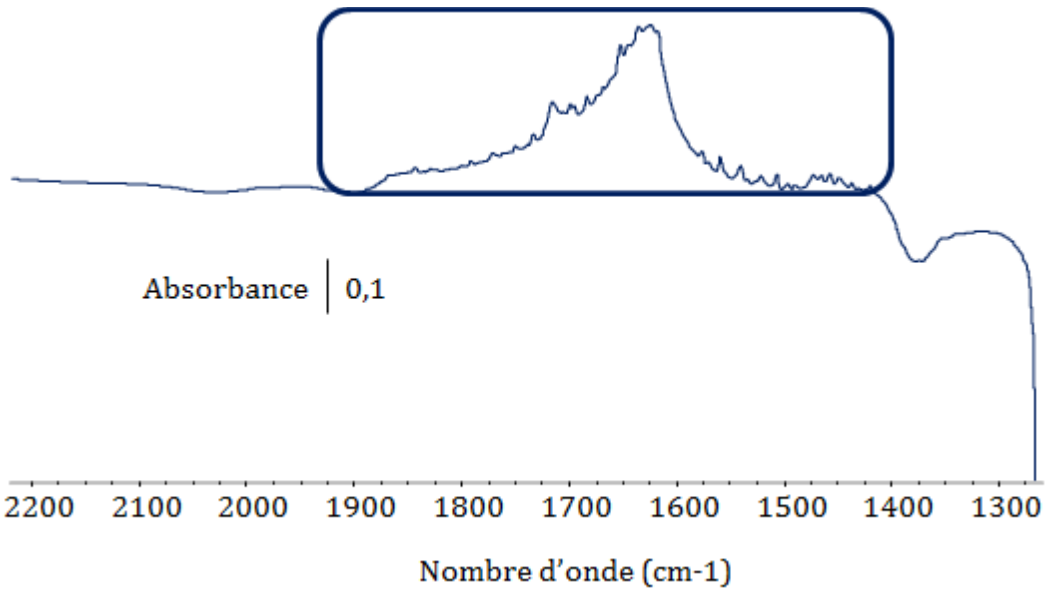


Figure 37. *Spectre IR de surface de soustraction (le spectre du matériau activé est soustrait) de la zéolithe à la fin de l'adsorption à température ambiante du mélange de polluants. Le rectangle indique la zone considérée pour le calcul de l'air de la bande.*

Nous avons néanmoins reporté l'aire de la bande entre 1889 et 1369 cm^{-1} en fonction du temps (**Figure 38**) :

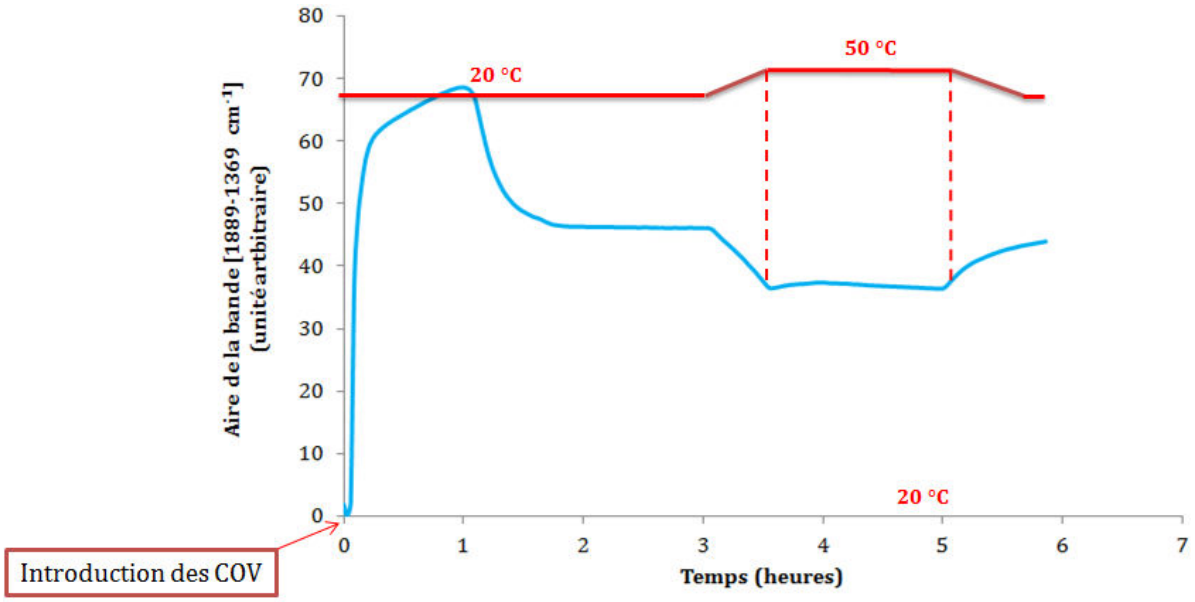


Figure 38. *Evolution de l'aire de la bande comprise entre 1889 et 1369 cm^{-1} en fonction du temps pour la ZSM-5.*

Si on observe la forme de trois courbes des **Figures 34-36**, nous remarquons ici également que les phénomènes de diffusion interviennent. En effet, l'aire de la bande dans le cas du MIL-100(Fe) atteint rapidement le maximum, (ce MOF possède les cages les plus grandes). Il est suivi du MIL-127(Fe) et de la Basolite A520. Concernant la zéolithe, la bande observée n'est pas la même, mais nous constatons que la forme est similaire à celle de la Basolite A520, témoin d'une moins bonne diffusion et donc de petites tailles de pores.

Lorsque la température augmente, on remarque que le MIL-100 (Fe) ne désorbe que très peu de carbonyles (aldéhydes + cétones) et les réadsorbe une fois que la température revient à l'ambiante, ce qui est cohérent avec sa forte acidité de Lewis. Le MIL-127(Fe), quant à lui, désorbe une grande partie des carbonyles adsorbés à sa surface et n'en réadsorbe que très peu. On peut supposer que seuls les carbonyles les plus petits ont réussi à rentrer dans les pores de ce MOF en premier lieu, puis ont été remplacés en partie par des molécules de plus grande taille (sans doute ici majoritairement les COV apolaires, qui prennent plus de temps à diffuser pour se loger préférentiellement dans les tunnels hydrophobes).

Afin de quantifier les espèces présentes à la surface des MOFs, en première approximation le coefficient d'absorption molaire de l'acétaldéhyde avait été pris. Mais les calculs ne furent pas concluants, on trouvait en effet une plus grande quantité de carbonyles coordonnés que ce que n'en contenait réellement le mélange.

3.4 Conclusion

En dépit de la complexité du système étudié, nous avons pu extraire des informations utiles sur cette première série de caractérisations à l'aide de la cellule Jumpipe. Lorsque l'impact des liants et de la mise en forme sont soustraits, les aspects diffusionnels intrinsèques aux solides et thermodynamiques sont à considérer alors que des limitations diffusionnelles liées à la mise en forme (qui perturbaient la comparaison des solides lors des tests en chambre) ne le sont plus. Il serait particulièrement intéressant d'effectuer les tests en chambre environnementale non plus avec des agglomérats mais avec des comprimés de MOFs voire des MOFs dispersés sur des fibres textiles. La cinétique d'adsorption et les performances associées seraient certainement améliorées à température ambiante.

4 Références

[1] Tita-Goldstein, A., 2013. Mise en forme des poudres par compression : Influence du procédé et de la formulation sur la maîtrise des propriétés d'usage. Université de Lorraine- Pôle EMPP (énergie, mécanique, procédés, produits)

[2] Gaab, M., Kostur, M., Müller, M., 2014. Stable spherical, porous metal-organic framework shaped bodies for gas storage and gas separation. WO2014118054 A1.

[3] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju and U. Müller, Microporous Mesoporous Mater., 2012, 157, 131–136

[4]

[5] Sun, L.-M., Meunier, F., 2003. Adsorption. Aspects théoriques. Tech. Ing. Génie Procédés 2, J2730–1

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse avait pour objectif d'évaluer le potentiel des matériaux poreux hybrides de type MOFs en tant qu'adsorbants de COV, en particulier pour la purification de l'air habitacle automobile. J'ai ainsi, durant les trois années de ma thèse, pu tester les performances de ces solides à la fois par spectroscopie *operando,* par des tests applicatifs en chambre de simulation environnementale et finalement par une nouvelle cellule IR mise en place durant ma troisième année de thèse : la Jumpipe.

En premier lieu, une étape de screening a été réalisée par spectroscopie *operando,* censée reproduire les conditions d'un habitacle d'un véhicule en mouvement, avec un débit représentatif d'un flux de ventilation mais ne contenant qu'un polluant. Une série de MOFs présentant des propriétés pertinentes au niveau de leur structure (taille et forme des pores, réseau rigide ou flexible, etc.) et de leur composition (acidité, redox, balance hydrophile/hydrophobe, etc.) a été caractérisée selon un protocole expérimental optimisé. Ce protocole a permis d'évaluer les performances des MOFs en les étalonnant avec celles d'une zéolithe et d'un charbon actif selon plusieurs critères : *(i)* l'adsorption maximale à température ambiante, *(ii)* le stockage sans fuite, *(iii)* la rétention du COV jusqu'à 50 °C et *(iv)* les capacités de régénération à 90 °C et 200 °C (*typiquement* les températures que l'on peut retrouver soit au niveau du liquide de refroidissement moteur soit au niveau des gaz d'échappement). La régénération permet en effet la réutilisation et une réduction des coûts de fonctionnement (remplacement du matériau) le tout dans une démarche écologique et durable.

Trois COV représentatifs des familles de molécules que l'on peut trouver dans l'habitacle automobile ont été étudiés : l'acétaldéhyde, le toluène et le méthanol. Les caractérisations par adsorption d'acétaldéhyde et la possibilité d'une mise à l'échelle nous ont conduit à sélectionner les trois MOFs les plus prometteurs à savoir la Basolite A520 –une phase commercialisée à l'échelle de la tonne par BASF, le MIL-127(Fe) et le MIL-100(Fe). Nous avons ainsi pu constater que pour avoir une adsorption efficace de l'acétaldéhyde et une rétention jusqu'à 50°C, le matériau devait posséder des sites acides de Lewis (ou de Brønsted) forts. Par contre, pour la régénération, il était préférable que l'acidité ne soit pas trop forte afin d'une part de pouvoir désorber l'acétaldéhyde et d'autre part de ne pas le transformer en produits de condensation lorsque la température de régénération augmente.

Le MIL-127(Fe), présentant une acidité de Lewis intermédiaire, apparait ainsi comme un compromis avec de bons résultats en adsorption et en régénération mais également au niveau du stockage sans fuite. La Basolite A520 quant à elle, présente d'excellents résultats en termes de régénération et le MIL-100(Fe) de très bons résultats en adsorption et un stockage sans fuite. Concernant le charbon actif étudié, il est apparu

inefficace pour le traitement de l'acétaldéhyde, bien qu'il soit l'adsorbant standard dans les systèmes de purification de l'air. La zéolithe, en raison de ses sites acides très forts, a montré d'excellentes capacités d'adsorption de l'acétaldéhyde. Toutefois, celui-ci est transformé en crotonaldéhyde dès la température ambiante. En se condensant, le crotonaldéhyde risque de remplir la porosité et de bloquer irréversiblement le média filtrant. Notons que le crotonaldéhyde est également produit par les MOFs contenant de l'acide libre résiduel, mais uniquement à haute température et sous forme de traces.

Concernant le toluène, la taille des pores, s'est avérée pertinente pour une adsorption efficace (sans désorption à l'ambiante ou à 50 °C) et une régénération efficace. La Basolite A520 et le MIL-127(Fe), matériaux microporeux, se sont révélés plus efficaces que le MIL-100(Fe) mésoporeux et la zéolithe. Cette dernière possède également des tunnels microporeux mais ceux-ci sont encombrés par des cations entraînant des limitations diffusionnelles.

L'ensemble de ces résultats en *operando* pourrait être complété par des caractérisations supplémentaires. Dans un premier temps, il serait intéressant, pour la zéolithe, le MIL-127(Fe) et le MIL-100(Fe) de tester leur cyclabilité comme cela a été réalisé pour la Basolite A520 (**Figure 1**). Plusieurs températures pourraient être testées : 90 °C et 200 °C, voire 350 °C pour la zéolithe. Dans le cas de la zéolithe cela permettrait de savoir si la condensation de l'acétaldéhyde conduit à un blocage irréversible des pores. Si cette hypothèse s'avérait correcte, la zéolithe pourrait tout de même être utilisée en usage unique.

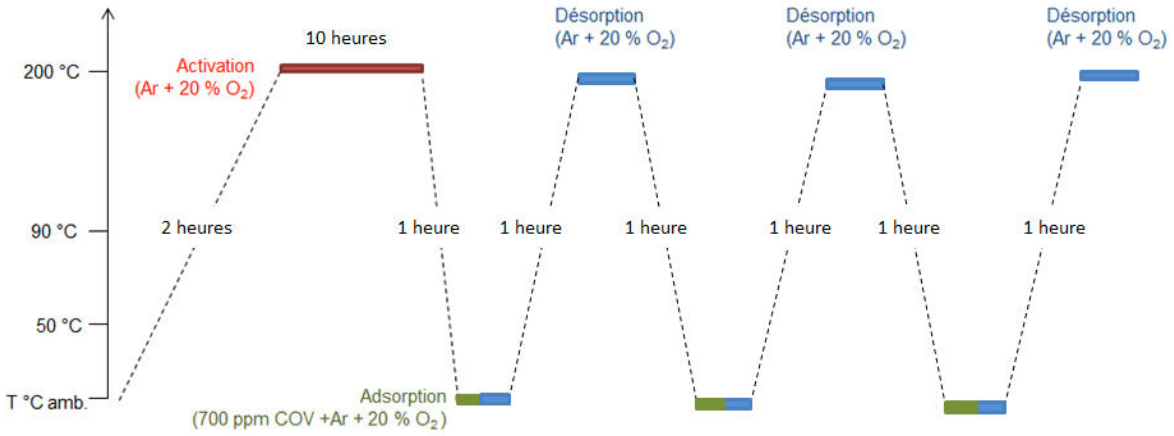


Figure 1. *Protocole expérimental utilisé lors des caractérisations par spectroscopie operando durant l'étude du cyclage de la Basolite A520.*

L'étude *operando* d'un mélange réel étant trop complexe à analyser, afin d'aller plus loin avec cette technique, tester la co-adsorption toluène-acétaldéhyde pourrait également être intéressant. Nous pourrions ainsi envisager de réaliser des expériences où le flux réactionnel contiendrait de l'acétaldéhyde et du toluène sur des temps d'adsorption long afin d'évaluer l'effet de partage (**Figure 2**) ou sur des plateaux courts (hors équilibre thermodynamiques) et ce afin de mettre en avant les aspects cinétiques (**Figure 3**).

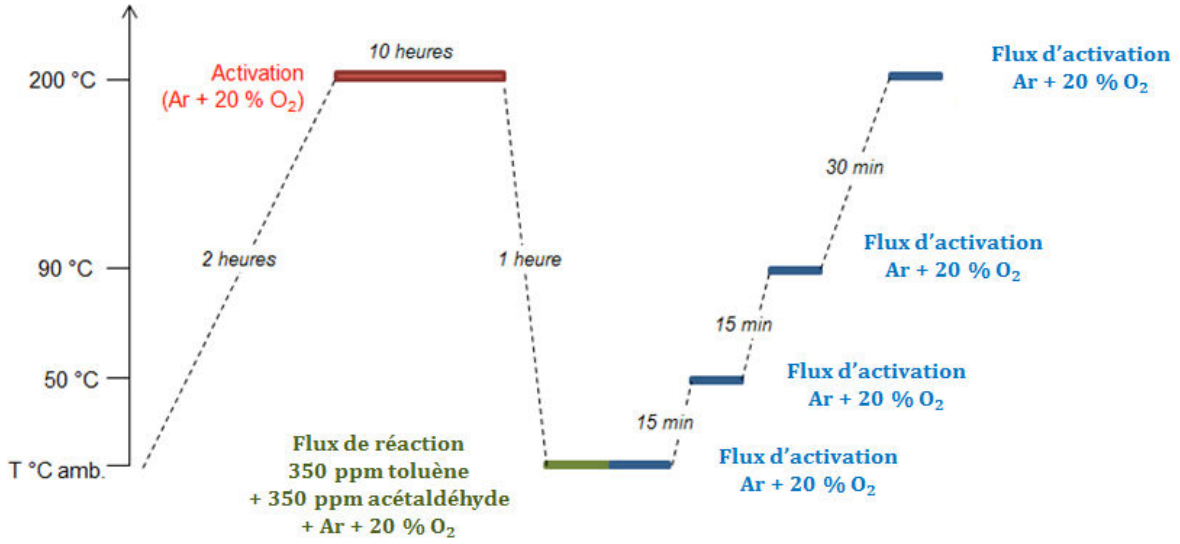


Figure 2. *Protocole expérimental proposé pour tester la co-adsorption d'acétaldéhyde et de toluène. La durée de l'activation et des rampes de montée et descente en température sont fixes tandis que les durées d'adsorption et des différentes désorptions sont fonction du matériau étudié et de sa capacité d'adsorption.*

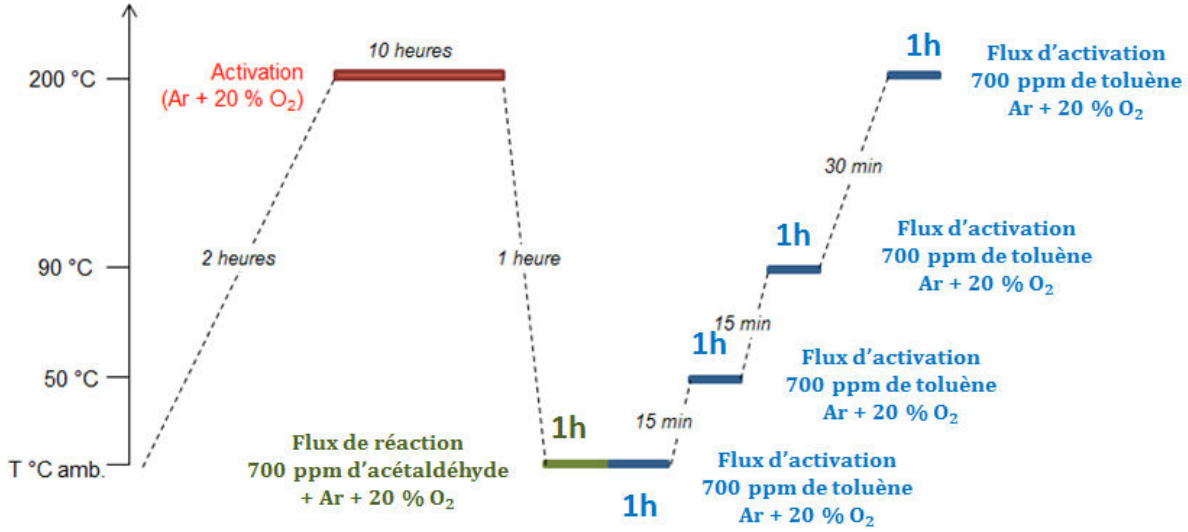


Figure 3. *Protocole expérimental proposé pour tester la co-adsorption d'acétaldéhyde et de toluène. La durée de l'activation et des rampes de montée et descente en température et les durées d'adsorption et des différentes désorptions sont fixes.*

Le stockage sans fuite est un paramètre clé, car il correspond au temps pendant lequel le matériau adsorbe la totalité du flux. Afin de savoir si la quantité de COV adsorbée durant ce temps correspond bien à celle stockée sur les sites forts, nous pourrions exposer le solide à un flux de gaz inerte (avec ou sans eau) durant le temps de stockage sans fuite. Nous pourrions également tester l'adsorption du matériau à plus haute température, par exemple 50 °C, celle-ci pouvant être atteinte dans un véhicule stationné au soleil en période estivale (**Figure 4**). L'adsorption serait moins efficace qu'à température ambiante mais la diffusion au sein des pores serait cependant favorisée.

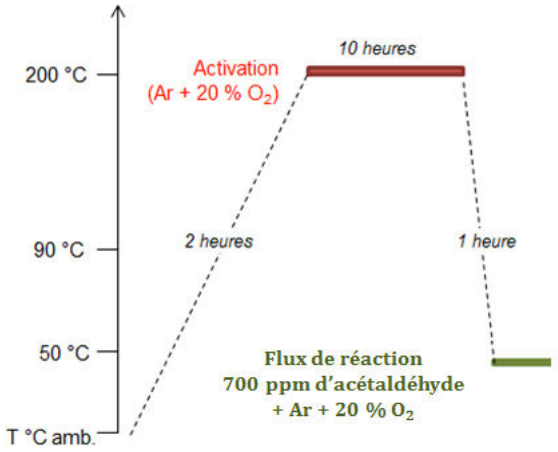


Figure 4. *Protocole expérimental proposé pour tester l'adsorption à haute température.*

La capture des COV dans l'air habitable est un paramètre primordial et il pourrait y avoir différents procédés de régénération afin de prolonger la durée de vie des adsorbants. Une alternative serait de pouvoir à la fois capturer ces COV et de les dégrader catalytiquement par exemple lors de l'étape de régénération thermique.

En effet, nous avons démontré que l'oxydation de COV par des MOFs pouvait également être employée. Ainsi, il a été montré pour le MIL-100(Fe) et le MIL-125(Ti) qu'ils étaient capables de catalyser l'oxydation du méthanol à 200 °C, principalement en CO_2 et eau avec respectivement 35 et 36 % de méthanol convertis à l'état d'équilibre. Nous pourrions réaliser ces tests d'oxydation sur d'autres COV et éventuellement d'autres MOFs, fonctionnalisés ou non. Pour sélectionner les COV à étudier, nous pourrions nous appuyer sur les travaux de Sokolovskii et Schwartz et al.[*] Ils montrent en effet l'importance de la force de la plus faible liaison C-H d'un composé organique volatil pour son oxydation totale : plus la force de la liaison (l'énergie de dissociation) est faible plus l'oxydation du COV est facile (**Figure 5**).

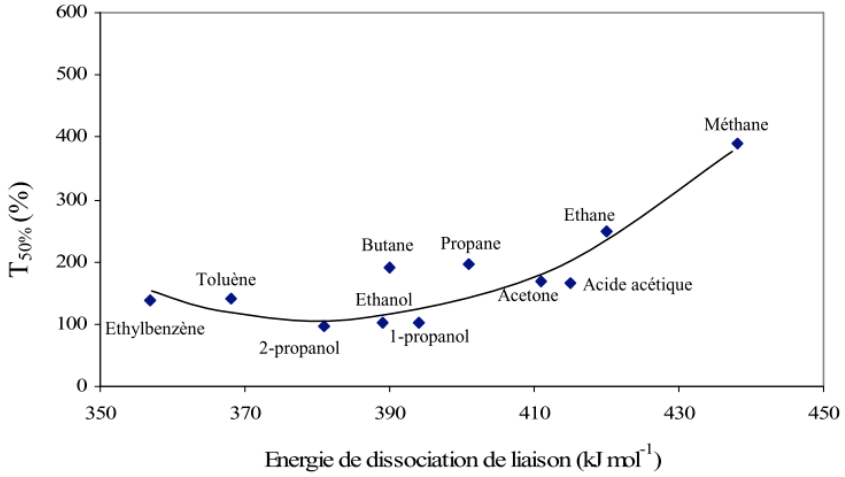


Figure 5. *Relation entre l'énergie de dissociation de la plus faible liaison C-H et la température requise pour atteindre 50% de conversion du COV correspondant.*

[*] A. Schawrtz, L. L. Holbrook and H. Wise, J. Catal., 21 (1971) 199.

Concernant l'oxydation des mélanges, celle-ci n'est pas facilement prédictible à partir des courbes de conversion individuelles. L'adsorption compétitive régit vraisemblablement les phénomènes d'adsorption et donc d'oxydation sur les centres acides ou redox avec par conséquence des phénomènes spécifiques d'inhibition ou de promotion pouvant se produire. Il est d'usage de considérer que l'efficacité d'un catalyseur sur la destruction de COV est déterminée par l'activité en oxydation du composé organique le plus récalcitrant. Pour le catalyseur, nous pourrions tester des MOFs contenant des espèces « hôtes » actives incorporées dans leurs pores qui peuvent agir comme des centres catalytiques. Citons par exemple les nanoparticules métalliques (or, platine ou rhuténium) ou encore des complexes moléculaires de type polyoxométallates (POM).

Le protocole utilisé pour les études *operando* reflète un système de purification à circuit ouvert. L'adsorption est en conditions proches de l'équilibre thermodynamique avec une adsorption des COV jusqu'à saturation sur des temps très courts et une pression partielle de l'espèce à adsorber constante. Ainsi, dans cette configuration, les aspects thermodynamiques priment sur les aspects cinétiques. Les affinités respectives des matériaux pour les COV ont pu être évaluées. Les tests applicatifs en chambre de simulation environnementale quant à eux reflètent les performances des matériaux en système fermé en présence d'un mélange de polluants que l'on pourrait rencontrer dans un habitacle, le tout en présence d'eau. L'efficacité de ces matériaux à adsorber les COV a été évaluée avec ce système à la fois à température ambiante et à température élevée (50 °C) selon un protocole mis en place au préalable par PSA Peugeot Citroën.

Pour tester ces matériaux en chambre de simulation environnementale, une mise en forme des matériaux, initialement non prévue dans le cadre de cette thèse, a été réalisée sans cependant avoir pu être optimisée. Les matériaux ont été évalués sur l'adsorption de vapeurs de White Spirit, d'acétaldéhyde, de toluène, de butanone, et d'autres COV, en particulier apolaires, détectables par le FID. Les conclusions de cette étude en chambre sont pour les MOFs testés ici : (i) leur mise à l'échelle, conditions d'activation et mise en forme non optimales, (ii) leur fort potentiel pour la capture des COV par rapport aux matériaux poreux conventionnels dont la préparation (synthèse, activation, mise en forme) est bien rodée. Une étude comparative plus aboutie serait cependant nécessaire pour faire le bon choix de matériaux. Cela comporterait à la fois des tests de reproductibilité en chambre environnementale, l'utilisation de quantités d'adsorbants identiques et une mise en forme optimisée pour tous les solides, ainsi qu'un protocole d'évaluation des performances plus performants ceci afin de déterminer :

- la capacité maximale d'adsorption tout en mettant en évidence les phénomènes potentiels de relargage. Pour cela il faudrait tester les filtres à température ambiante sur des temps plus longs que 1h15. En se référant aux volumes microporeux des adsorbants testés ici, on constate en effet que dans le cas du MIL-100(Fe), les capacités d'adsorption totales sont sans doute loin d'être atteintes notamment pour le MIL-100(Fe) (**Tableau 1**).
-

Tableau 1. *Volume microporeux des matériaux.*

Matériau	Volume microporeux ($cm^3.g^{-1}$)	Matériau	Volume microporeux ($cm^3.g^{-1}$)
Basolite A520 mise en forme	**0,31**	Charbon actif A	**0,32**
MIL-127(Fe) mis en forme	**0,37**	Charbon actif B	**0,42**
MIL-100(Fe) mis en forme	**0,61**	Zéolithe	**0,21**

- les phénomènes de relargage, en pré-conditionnant les matériaux avant de tester leur cyclabilité (exposition des matériaux aux mélanges COV durant une nuit)
- la régénération du matériau à 90 °C ou 200 °C. Cette étape permettrait, notamment dans le cas de la zéolithe, de savoir si la condensation des produits carbonylés qui boucheraient potentiellement les pores rendrait difficile la réadsorption
- le vieillissement en cumulant les cycles, en multipliant par 10 les concentrations.

Par ailleurs, le système d'adsorbantpourrait être optimisé en utilisant des combinaisons de matériaux pour le traitement de COV. Par exemple pourrait-être envisagé l'utilisation du MIL-127(Fe) pour ses capacités d'adsorption du toluène et le MIL-100(Fe) pour ses performances sur le White Spirit. Le dépôt de MOFs sur filtre plissé et non plus à l'intérieur d'une cassette pourrait être très avantageux en diminuant les pertes de charge. Un adsorbant très hydrophile pourrait également être combiné afin de mieux adsorber les COV en présence d'humidité dans les MOFs les plus hydrophiles.

Les caractérisations à l'aide de la cellule Jumpipe reflètent les performances des matériaux en système fermé (comme c'est le cas pour la chambre environnementale) tout en bénéficiant des informations fournies par l'IR. Ces tests nous ont permis de montrer qu'une fois l'impact des liants et de la mise en forme soustraits : les aspects diffusionnels intrinsèques aux solides et thermodynamiques prédominent (les limitations diffusionnelles liées à la mise en forme qui perturbaient la comparaison des solides lors des tests en chambre sont écartées). Il serait particulièrement intéressant d'effectuer les tests en chambre environnementale non plus avec des agglomérats mais avec des comprimés de MOFs voire des MOFs dispersés sur des fibres textiles. La cinétique d'adsorption et les performances associées seraient certainement améliorées, notamment pour les MOFs, afin d'optimiser le choix des adsorbants pour ce type d'application et leur mise en application

L'adsorption étant un procédé exothermique, une des techniques pourrait être d'utiliser une étude thermodynamique en se basant sur les isothermes d'adsorption. Ces isothermes peuvent être obtenues grâce à des techniques de gravimétrie et de volumétrie. Ces techniques vont consister en des mesures de pression, volume et température avant et après l'établissement d'un équilibre d'adsorption. Avec l'aide d'un calorimètre les isothermes vont permettre d'obtenir les chaleurs d'adsorption de chaque espèce.

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1. Matériel utilisé pour les synthèses 1

1 Autoclaves 1

2 Réacteurs 400 ml et 5 L 1

ANNEXE 2. Description des méthodes de caractérisation 2

1 Diffraction des Rayons X (DRX) 2

2 Spectroscopie Infra-Rouge (IR) 4

3 Spectroscopie Raman 4

4 Analyse thermogravimétrie (ATG) 5

5 Spectrométrie de masse 5

6 Mesure d'adsorption à 77 K 6

7 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide 8

8 Thermodésorption 9

9 Chromatographie 9

10 Microscopie électronique à balayage 10

ANNEXE 3. Caractérisations des solides fournis par PSA 11

1 Zéolithe 11

2 Charbon actif référence A 13

3 Charbon actif référence B 14

ANNEXE 4. Compléments Chapitre II 16

ANNEXE 5. Compléments Chapitre III 17

1 Fonctionnement d'un spectromètre FTIR 17

2 Activation du charbon actif 18

3 Démonstration de calcul 18

4 Spectres IR supplémentaires 19

5 Description de l'UiO-66(Zr) et du MIL-125(Ti)-NH_2 24

ANNEXE 6. Supplementary information article Angewandte 26

ANNEXE 1. Matériel utilisé pour les synthèses

1 Autoclaves

Les synthèses solvothermales s'effectuent dans un récipient fermé sous une pression autogène (au-dessus du point d'ébullition du solvant) à des températures inférieures à 250 °C. Le récipient employé pour mettre la réaction dans un milieu confiné est un autoclave métallique contenant une enceinte en Téflon dans laquelle est introduit le mélange réactionnel (**Figure 1**).[i]

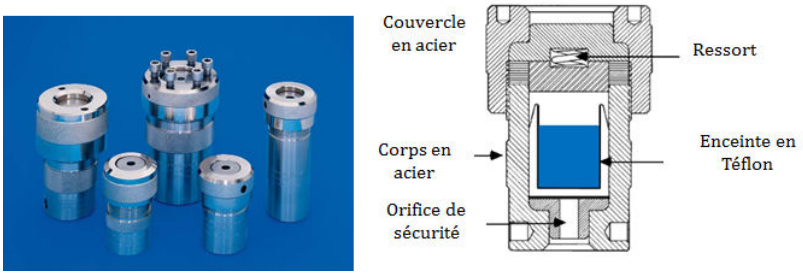
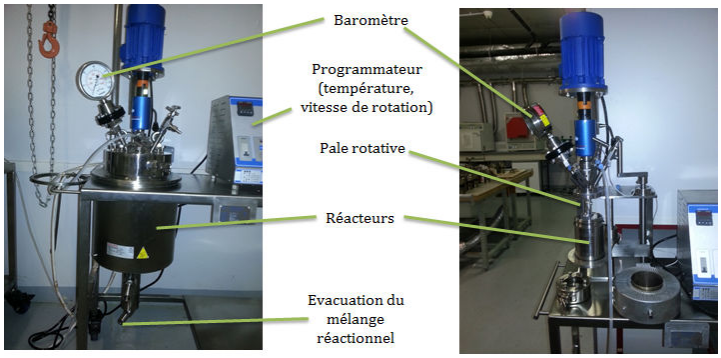


Figure 1. *A droite différents autoclaves, à gauche schéma d'un autoclave.*

2 Réacteurs 400 mL et 5 L

Deux réacteurs en Hastelloy de respectivement (400 mL et 5 L) ont été utilisés (**Figure 2**). L'Hastelloy est un superalliage contenant principalement du nickel, mais aussi plusieurs métaux comme le chrome, le magnésium, le fer et le titane. Il résiste à des températures de plus de 800 °C. Ses propriétés mécaniques et son apparence sont comparables à celles de l'acier inoxydable.



[i] Millange, F., Synthèse hydro/solvothermale et solides hybrides poreux. 2008. Journée CRISTECH.

[ii] http://deuns.chez.c

[iii] http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/

[iv] http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/

[v] Rouquerol, F., 2014. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and

Figure 2. *Réacteurs de 400 millilitres (à gauche) et de 5 litres (à droite).*

ANNEXE 2. Description des méthodes de caractérisation

1 Diffraction des Rayons X (DRX) [ii]

La diffraction des rayons X permet de connaître l'organisation de la matière. Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des *maxima* dans certaines directions; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ (deux-thêta) du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme ». Le diffractogramme traduit l'interaction de l'énergie avec la périodicité du réseau cristallin.

Les diagrammes de diffraction sur poudre de routine ont été réalisés à température ambiante sur un diffractomètre Siemens D5000 en utilisant une radiation CuKα_1 (λ = 1,540598 Å) en configuration «θ-2θ» (thêta-2thêta). Il s'agit du diffractomètre de Bragg-Bentano qui est le montage le plus courant. L'échantillon se présente sous forme de poudre et est déposé sur une plaque en verre ou en aluminium, avec un niveau bien plan. Dans la configuration dite «θ-θ» (thêta-thêta), l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X bougent symétriquement. Si 2θ est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc θ de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur, d'où le nom du montage. Comme le tube à rayons X est la partie la plus lourde, il est préférable de le fixer et de faire bouger l'échantillon et le détecteur. On a alors le montage dit «θ-2θ» ("thêta-deux-thêta"), puisque le plan de l'échantillon fait un angle θ avec le faisceau incident, et le détecteur fait un angle 2θ avec le même faisceau (**Figures 1 et 2**).

[ii] http://deuns.chez.c

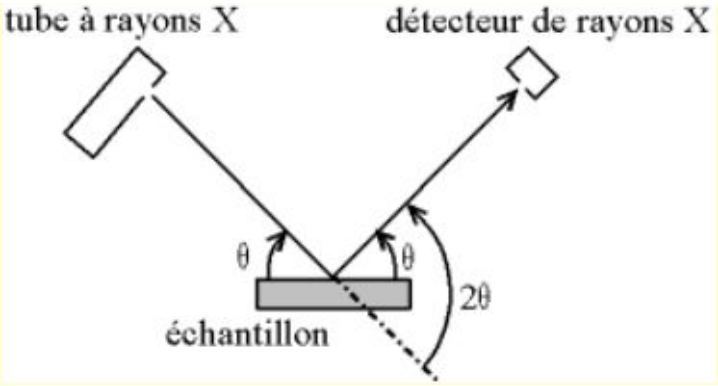


Figure 1. *Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.*[2]

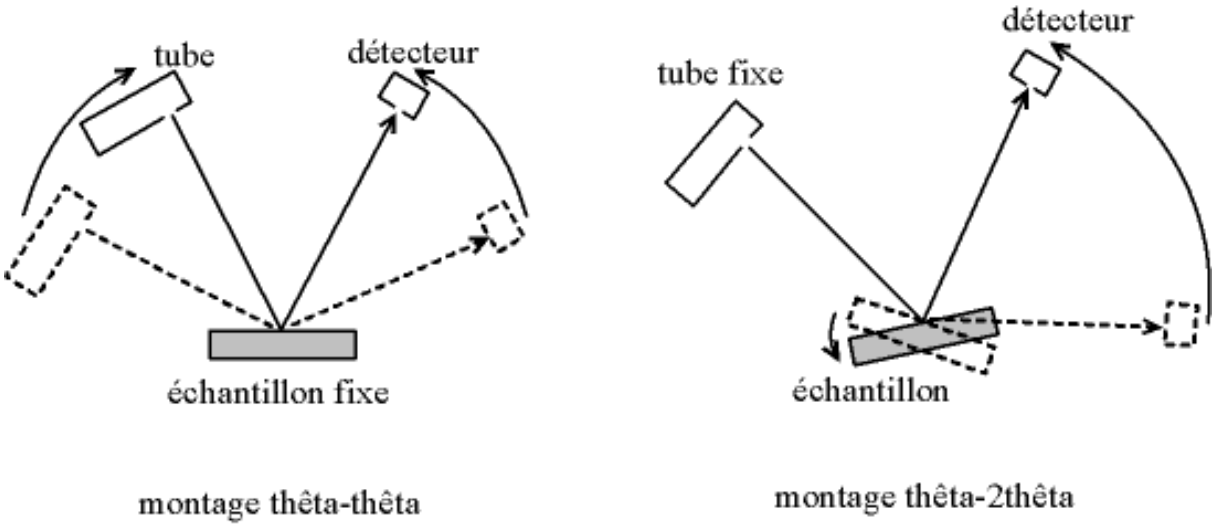


Figure 2. *Montage θ-θ et θ-2θ.* [ii]

Les diagrammes de diffraction sur poudre haute résolution ont été réalisés à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Debye-Scherrer (**Figure 3**). Ce système est muni d'un monochromateur Ge(111) produisant une radiation (λ = 1,540598 Å) et d'un détecteur LynxEye. L'échantillon se présente sous forme d'un tube de verre, ou «capillaire», rempli de poudre. Il est éclairé par une source fixe de rayons X. Il est au centre d'un cercle parcouru par un détecteur en mouvement.

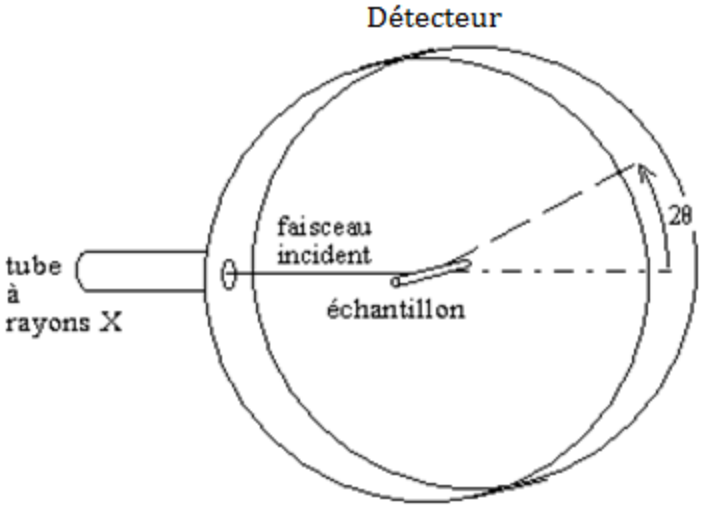


Figure 3. *Chambre de Debye-Scherrer.* [ii]

2 Spectroscopie Infra-Rouge (IR)[iii]

Cette méthode d'analyse permet de caractériser un matériau de composition chimique et de structure donnée par l'ensemble des bandes d'absorption composant son spectre. Il s'agit d'une méthode d'analyse simple à mettre en œuvre et non destructrice. Son principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et nous enregistrons une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Les analyses peuvent être effectuées en moyen IR (domaine compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) ou en proche IR (domaine compris entre 11000 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}). Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, la géométrie de la molécule étant très importante. Pour une géométrie donnée, les modes de vibration actifs en IR peuvent être déterminés par la Théorie des Groupes. La différence d'électronégativité des atomes et de leur masse influe aussi sur la position des bandes d'absorption d'un matériau donné.

Plusieurs modes de vibration des molécules en réponse à l'énergie absorbée existent en IR :

- deux modes de déformation de la molécule (« streching »).
- deux modes de « courbure » ou « pliage » de la molécule (« bending »).

[iii] http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectromètre Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR muni d'un détecteur MCT (Tellure de Mercrure-Cadmium) entre 4000 et 400 cm^{-1}.

3 Spectroscopie Raman[iv]

La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'IR. Elles sont basées sur la même origine physique : la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule qui correspond à des transitions permises entre les différents niveaux d'énergie vibrationnelle. La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'IR (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en IR et d'autres seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Raman de type Labram 300 (Jobin Yvon) équipé d'un microscope confocal avec un objectif 50SLWD et d'un détecteur CCD. Laser : Nd:YAG doublé en fréquence (532 nm) Réseau 1800 tr/mm. Les spectres ont été enregistrés après un temps d'accumulation de 30 à 120 secondes.

4 Analyse thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie est une technique permettant de mesurer de très faibles variations de masse sous l'action d'un gradient de température.

Les taux d'oxyde résiduels sont donnés sans eau coordonnée afin de pouvoir comparer les synthèses entre elles.

A titre d'exemple voici la courbe ATG de la Basolite A520 avec eau et celle calculée sans eau (le départ de l'eau correspondant à la première perte de masse avant 100 °C) (**Figure 4**). $\%_{oxydes\ sans\ eau\ coordonnée} = \frac{\%_{oxydes\ avec\ eau\ coordonnée}}{100 - \%_{eau\ coordonnée}}$

[iv] http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/

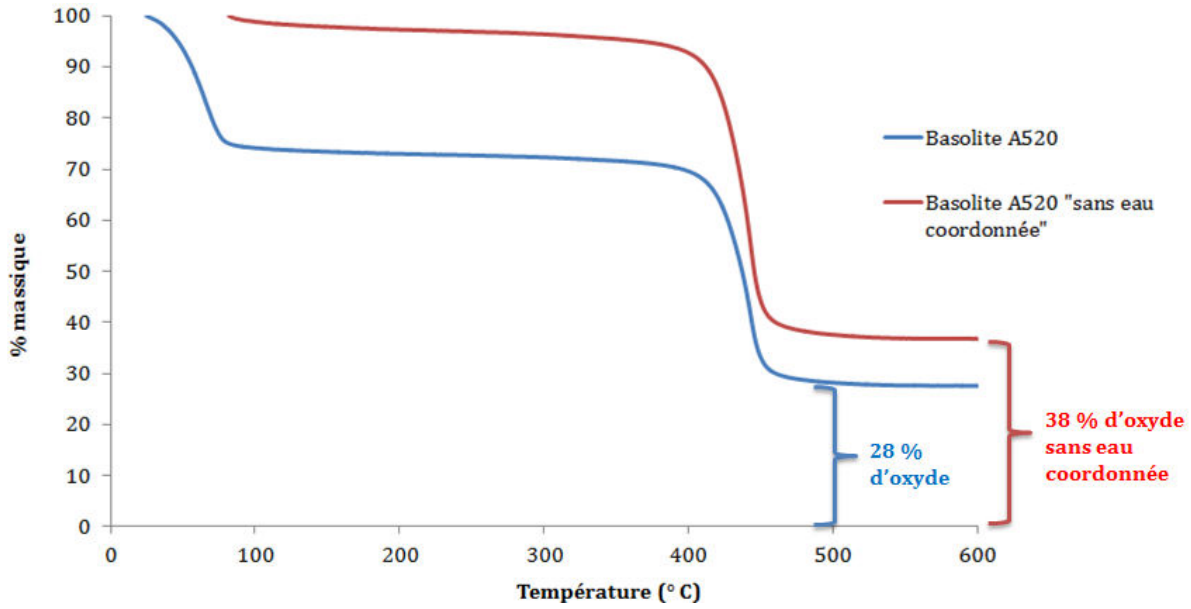


Figure 4. *Courbe ATG de la Basoliter A520 (en bleu), courbe obtenue en retranchant l'eau (en rouge).*

Les analyses ont été réalisées à l'aide appareil Mettler Toledo TGA/DSC 1,Star®System sous O_2, avec une vitesse de chauffe de 3°C/min entre 20 et 600 °C.

5 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse qui permet la détermination des masses moléculaires des composés analysés ainsi que leur identification et leur quantification. Elle est fondée sur la séparation et la détection d'ions formés dans une source d'ionisation ou dans une chambre de collision. Ces ions proviennent de la molécule à analyser.

Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer Omnistar GSD 301).

6 Mesure d'adsorption à 77 K

6.1 Calcul des aires spécifiques[v]

L'utilisation de la théorie de Brunaur, Emmet et Teller (BET) a permis de calculer des aires spécifiques (appelée surface BET) à partir des données expérimentales d'adsorption. Elle est fondée sur les hypothèses suivantes :

- Il s'agit d'une adsorption physique donc régie par les forces de van der Waals.
- Le nombre de couches adsorbées tend vers l'infini quand la pression d'équilibre tend vers la pression de vapeur saturante.
- La première couche est adsorbée selon le modèle de Langmuir. Il s'agit donc de sites énergétiquement identiques et sans interactions latérales entre molécules adsorbées.
- Les molécules adsorbées formant une couche donnée constituent des sites d'adsorption pour les molécules de la couche suivante.
- L'énergie d'adsorption des couches au-delà de la première est supposée égale à l'énergie de liquéfaction du gaz.

A partir des relations exprimant les équilibres condensation- évaporation dans chacune des couches on obtient la relation BET :

$$\frac{P/P_0}{V_{excess(1-P/P_0(} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

V_{excess} est le volume adsorbé à la pression d'équilibre P
V_m est le volume maximum adsorbé à la monocouche
P_0 : pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience
C est un paramètre énergétique.

A titre d'exemple d'application de la méthode BET, l'isotherme d'adsorption de diazote, à 77 K, du MIL-53(Al)-FA (**Figures 5 et 6**).

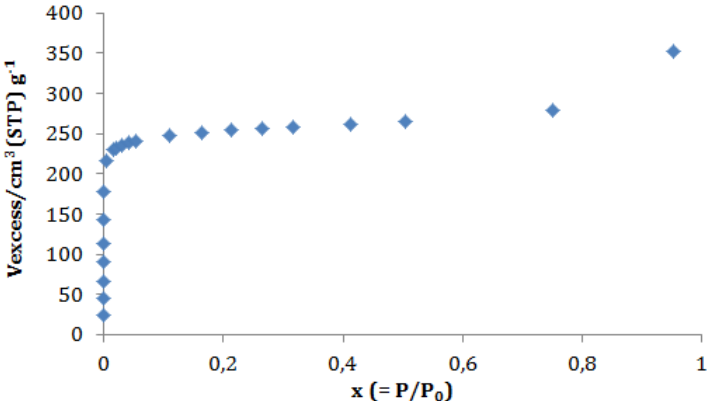


Figure 5. *Isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K du MIL-53(Al)-FA.*

[v] Rouquerol, F., 2014. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications. Academic Press, Amsterdam; Boston

L'isotherme est de type I, ce qui confirme que le MIL-53(Al)-FA est un matériau microporeux. En reportant sur un graphique le terme $\frac{x}{v_{excess\,(1-x(}}$ en fonction de x avec x = $P/P_{0,}$ la droite obtenue présentent une ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m C}$ et une pente $\frac{C-1}{V_m C}$ ce qui permet de déduire V_m.

L'aire spécifique (S_{BET}) est alors obtenue en utilisant cette équation :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times P \times N_A}{R \times T} = V_m \times 4{,}35$$

Avec : P la pression atmosphérique en Pa (101325)
R la constante des gaz parfait (8,314 $J.K^{-1}.mol.^{-1}$)
T la température en K
Na la constante d'Avogadro (mol^{-1})

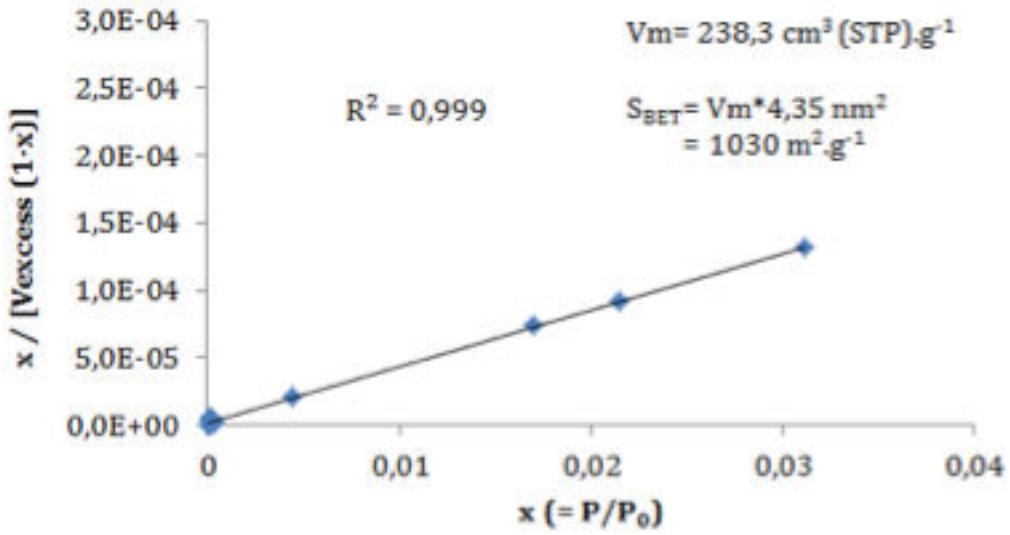


Figure 6. *Tracé de $x/V_{excess}(1-x)$ en fonction de x, avec $x = P/P_0$.*

Pour valider la méthode, cinq critères doivent être respectés :

1) L'équation BET doit être une droite (dans notre exemple le $R^2 = 0{,}999$).
2) La valeur de C correspondante doit être positive (dans notre exemple C = 2100) .
3) Le terme $x/V_{excess}(1-x)$ doit augmenter avec x (avec $x = P/P_0$).
4) Le P/P_0 correspondant au V_m calculé doit se trouver à l'intérieur du domaine de pression utilisé pour le calcul (ce qui est le cas dans notre exemple).
5) Ce même P/P_0 ne devrait pas s'écarter de plus de 10 % de l'expression $\frac{1}{\sqrt{C+1}}$ (ici = 0,022).

6.2 Calcul des volumes microporeux[vi]

La microporosité d'un solide peut être étudiée par méthode du t-plot. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant, si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption, d'un même adsorbat, sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C, peut alors renseigner sur la porosité de ce dernier. En effet, tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux, s'interprète comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité. La méthode du t-plot, consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en $cm^3.g^-1$) à la pression relative P/P_0 en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée sur le solide de référence non poreux à cette même pression relative.

6.3 Distribution des micropores[vi]

La distribution des micropores peut être estimée par la méthode d'Horvath et Kawazoe. L'idée de base ici est que la pression relative P/P_0 nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant.

Pour plus de détails sur ces différentes méthodes d'analyse, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage suivant : Rouquerol, F., 2014. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications. Academic Press, Amsterdam; Boston.

Les solides ont été activés par chauffage à différentes températures et pour un temps donné sous vide secondaire avant de mesurer l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur un appareil Micromeretics ASAP 2010.

7 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide

La Résonance Magnétique Nucléaire du solide apporte des informations sur l'environnement chimique d'un atome. Son principe est identique à celui de la RMN liquide : dans un champ magnétique intense, l'application d'un champ électromagnétique radiofréquence va entraîner une perturbation de l'état d'équilibre des spins des noyaux d'atomes. Le retour à l'équilibre de ces noyaux sollicités va générer la réponse RMN.

[vi] http://nte.mines-albi.fr

Les spectres RMN solide ont été enregistrés sur un spectromètre RMN Avance Bruker 500 (B_0 = 11,7 T, correspondant à des fréquences de Larmor de 500,1 et 125,7 MHz pour les noyaux ^{1}H et ^{13}C, respectivement). Les échantillons ont été placés dans un rotor de diamètre externe de 2,5 mm, et mis en rotation à l'angle magique (MAS) à une fréquence MAS de 30 kHz. Les spectres RMN de polarisation-croisée $^{1}H \rightarrow ^{13}C$ (CPMAS) ont été acquis en utilisant une impulsion 90° de 2,5 µs pour le ^{1}H et un temps de contact de 3ms. L'impulsion radiofréquence (RF) ^{1}H a été variée (de 100 à 80 % de la valeur maximale) pendant le transfert de polarisation. Un découplage ^{1}H 'SPINAL-64' (small-phase incremental alternation) a été appliqué pendant l'acquisition du signal ^{13}C, avec un champ RF d'environ 80 kHz. Le délai de recyclage était de 2,5s, et environ 10 000 scans ont été accumulés. Les spectres RMN MAS ^{1}H ont été enregistrés en utilisant une séquence d'écho de Hahn (90°-180°-90°). La durée de l'impulsion de 90° était de 2,5 µs, et le temps inter-impulsion a été synchronisé avec une période de rotation. 16 scans ont été enregistrés. Les déplacements chimiques du ^{1}H et du ^{13}C ont été référencés par rapport aux signaux protons et carbone du tétraméthylsilane. Les spectres ont été analysés en utilisant le logiciel DMfit.

8 Thermodésorption

La technique de thermodésorption permet d'analyser les COV émis d'un adsorbant préalablement chargé. L'adsorbant est chauffée, les COV sont émis et récupérés dans un piège froid. Ensuite le piège froid est chauffé de façon très rapide afin de volatiliser de nouveau les COV qui seront ensuite envoyés vers une colonne de chromatographie gazeuse pour l'analyse.

Durant ces analyses, l'appareil utilisé est une chaîne TD650 de Perkin Elmer et le piège est un piège CarbosieveSIII/carbopack (Perkin Elmer piège CARBOSIEVE SII/CARBOPACK C : M041-3628 « air monitoring trap »).

9 Chromatographie

La chromatographie est une technique de séparation des constituants d'un mélange. Le principe de base repose sur les équilibres de concentration des composés présents entres deux phases non miscibles. L'une, appelée phase stationnaire est contenue dans eu colonne (tube métallique) et l'autre appelée phase mobile entraîne les composés du mélange de l'injecteur au détecteur en passant par la colonne où les molécules seront plus ou moins retenues selon leur affinité avec la phase stationnaire.

Durant ces analyses l'appareil utilisé est une chaîne HPLC VARIAN.

10 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

Les clichés MEB ont été réalisés à l'aide d'un microscope JEOL JSM-7001F sur des échantillons recouverts d'or. L'appareil est équipé d'un spectromètre RX (pour les mesures d'EDX) avec un détecteur X-Max SDD (Silicon Drift Detector).

ANNEXE 3. Caractérisations des solides fournis par PSA Peugeot Citroën

1 Zéolithe

Nous avons pu identifier la zéolithe dopée au fer (information donnée) fournie par PSA grâce à son diffractogramme de rayons X sur poudre (**Figure 1**). Il s'agit de la ZSM-5 (**Figure 10**). Celle-ci se présentait sous la forme d'extrudés.

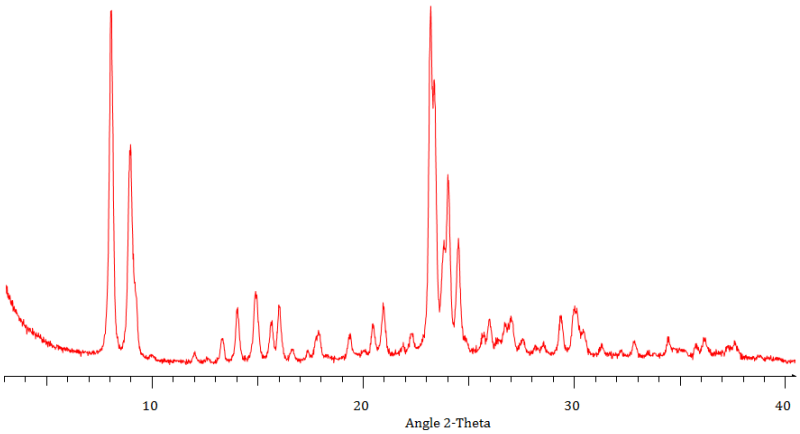


Figure 1. *Diffractogramme de rayons X (λCu-Kα1= 1.54056 Å) de la zéolithe.*

Cette zéolithe est constituée d'assemblages de cinq tétraèdres d'oxygène pouvant être reliés entre eux selon deux types de canaux. Les premiers canaux sont rectilignes avec une ouverture en forme d'ellipse (dimensions : 5,1*5,7 Å), alors que les seconds forment des zigzags avec une ouverture quasi circulaire (diamètre : 5,5 Å) (**Figure 2**).

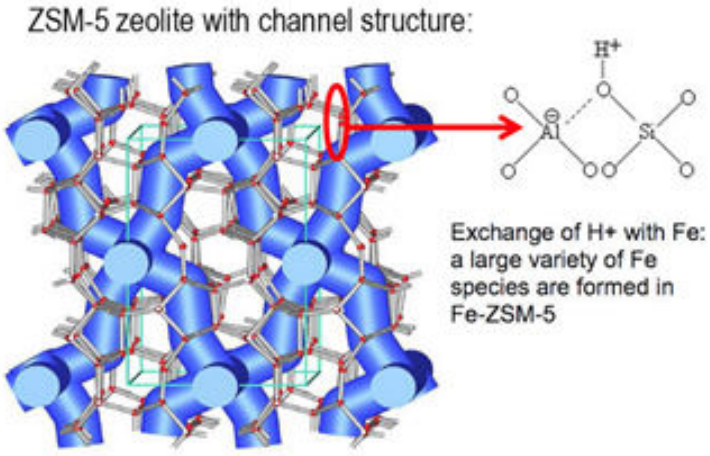


Figure 2. *Structure d'une zéolithe de type ZSM-5.*

Sa surface spécifique (déterminée par adsorption d'azote à 77 K, **Figure 3**) est de 420 $m^2.g^{-1}$+/- 20 $m^2.g^{-1}$ et son volume microporeux égal a été estimé à 0,22 $cm^3.g^{-1}$ par la méthode du t-plot.

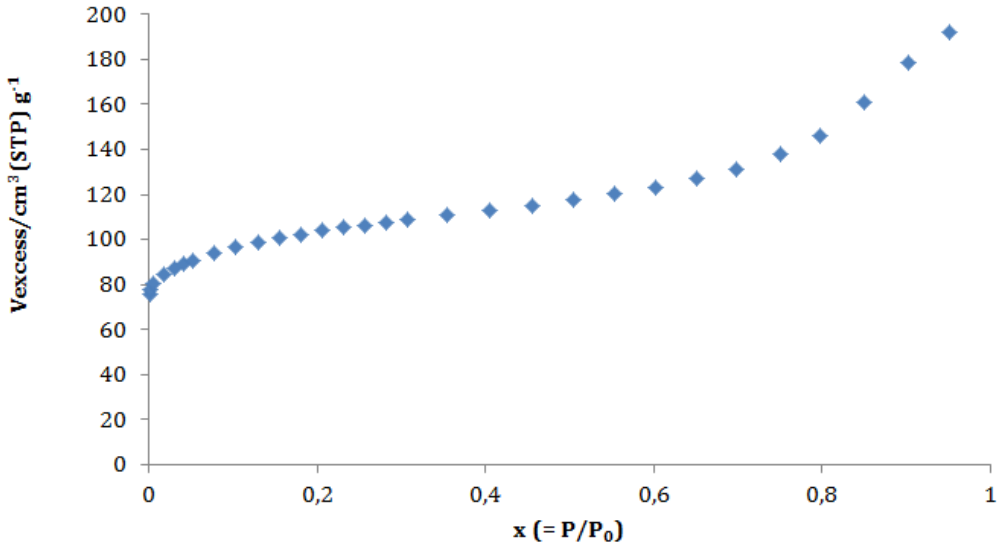
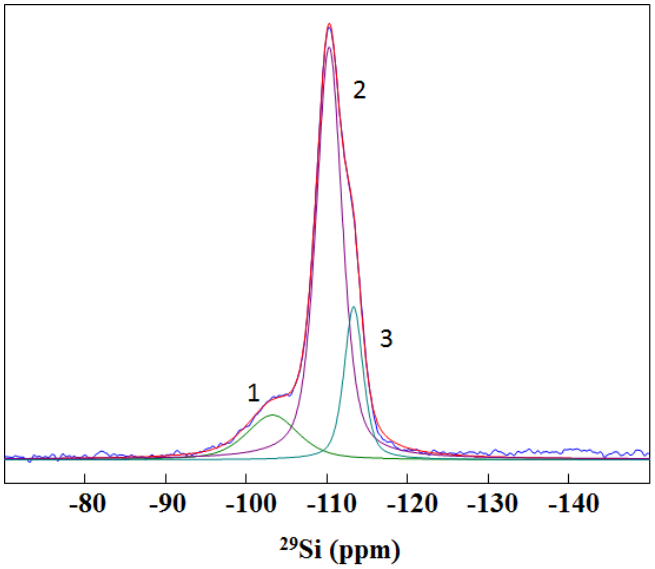


Figure 3. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de la zéolithe (l'échantillon a été au préalable une nuit sous vide secondaire à 250 °C).*

Le rapport Al/Si a été déterminé par RMN solide du ^{29}Si, il est de 27,6 (**Figure 4**).[vii] Pour la méthode de calcul le lecteur peut se reporter à l'ouvrage cité en référence.



line	d /ppm	integral /%	site
1	-103,2	14,5	Si(1Al,3Si)
2	-110,3	67,4	Si(4Si)
3	-113,3	18,1	Si(4Si)
		Si/Al =	27,6

Figure 4. *Spectres RMN du ^{29}SI de la zéolithe.*

[vii] Thibaut-Starzyk, F., 2012. Les matériaux micro et mésoporeux - Caractérisation: Caractérisation. EDP Sciences.

L'aluminium en coordinence 4 dans le réseau sort vers 60 -70 ppm (raie à gauche Figure 13). Tandis que la raie de droite (**Figure 5**) correspondrait à des Al en coordinence 6, vers 0 ou -10 ppm, donc de l'aluminium extra réseau. On peut donc penser qu'un liant à base d'alumine a été employé pour la mise en forme de cette zéolithe.

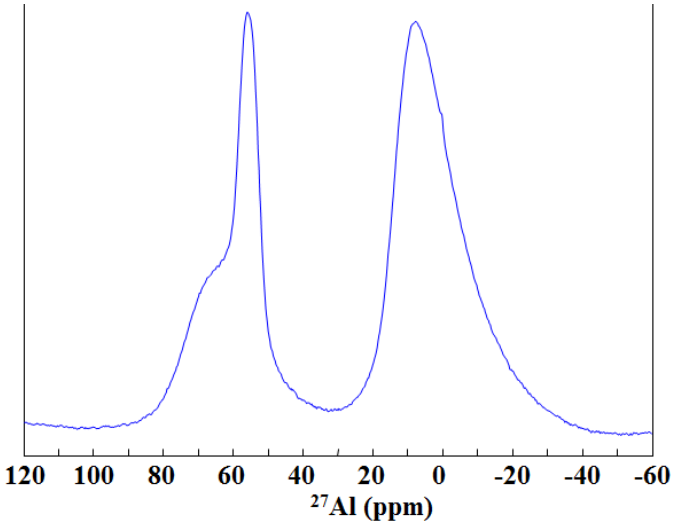


Figure 5. *Spectres RMN du ^{27}Al de la zéolithe.*

2 Charbon actif référence A

Le filtre étudié contenait le charbon actif référence A déposé (environ 45 grammes). Sa surface spécifique (déterminée par adsorption d'azote à 77 K, **Figure 6**) est de 770 $m^2.g^{-1}$+/- 30 $m^2.g^{-1}$ et son volume microporeux égal a été estimé à 0,32 $cm^3.g^{-1}$ par la méthode du t-plot.

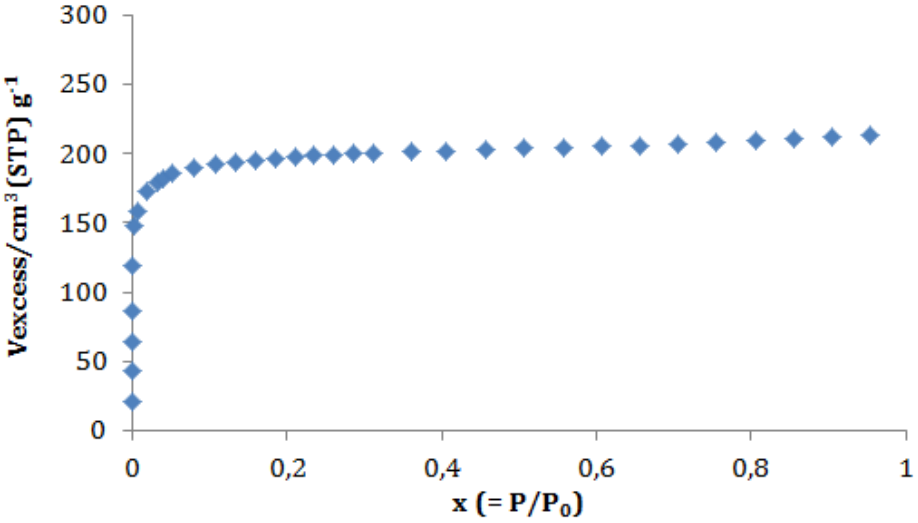


Figure 6. *Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K du charbon actif A (l'échantillon a été au préalable une nuit sous vide secondaire à 150 °C).*

La méthode d'Horvath et Kawazoe nous a permis d'estimer la taille des micropores. On constate une hétérogénéité de distribution, avec des micropores à 0,87 nm et 1,02 nm (**Figure 7**).

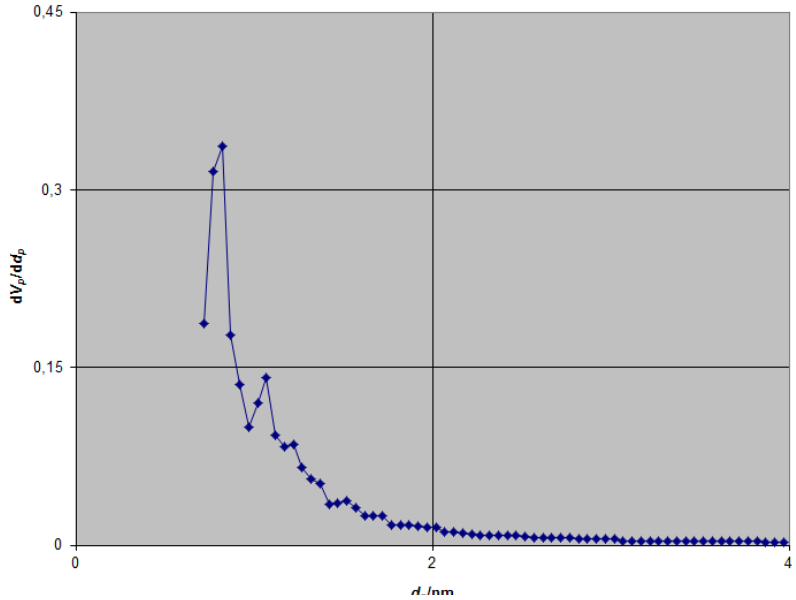


Figure 7. *Courbe obtenue par la méthode Horvath et Kawazoe pour le charbon actif référence A.*

3 Charbon actif référence B

Le filtre étudié (environ 55 grammes) contenait le charbon actif référence B (sous forme de morceaux) mais également des matériaux amorphes sous forme de billes violettes. Après analyse EDX, il s'est avéré qu'il s'agissait d'un mélange de potassium, manganèse. Sa surface spécifique (déterminée par adsorption d'azote à 77 K, **Figure 8**) est de 880 $m^2.g^{-1}$ +/- 20 $m^2.g^{-1}$ et son volume microporeux égal a été estimé à 0,42 $cm^3.g^{-1}$ par la méthode du t-plot.

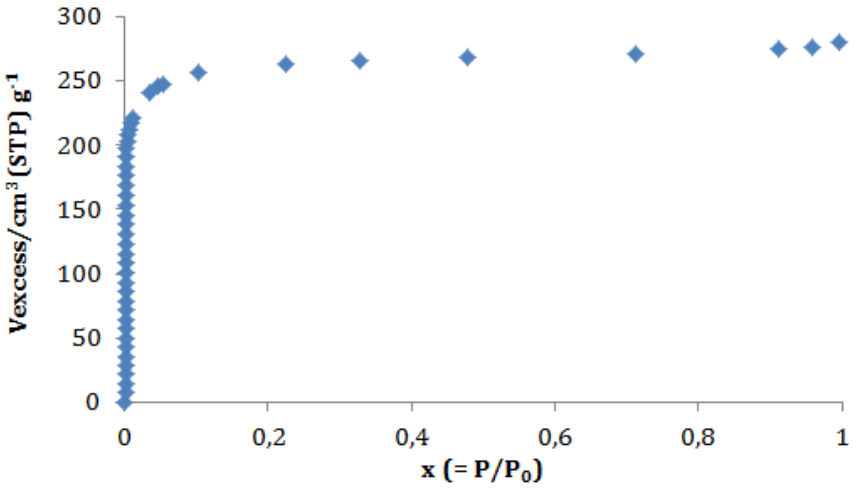


Figure 8. *Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du charbon actif B (l'échantillon a été au préalable une nuit sous vide secondaire à 150 °C).*

La méthode d'Horvath et Kawazoe nous a permis d'estimer la taille moyenne des micropores, qui est de 0,77nm. (**Figure 9**).

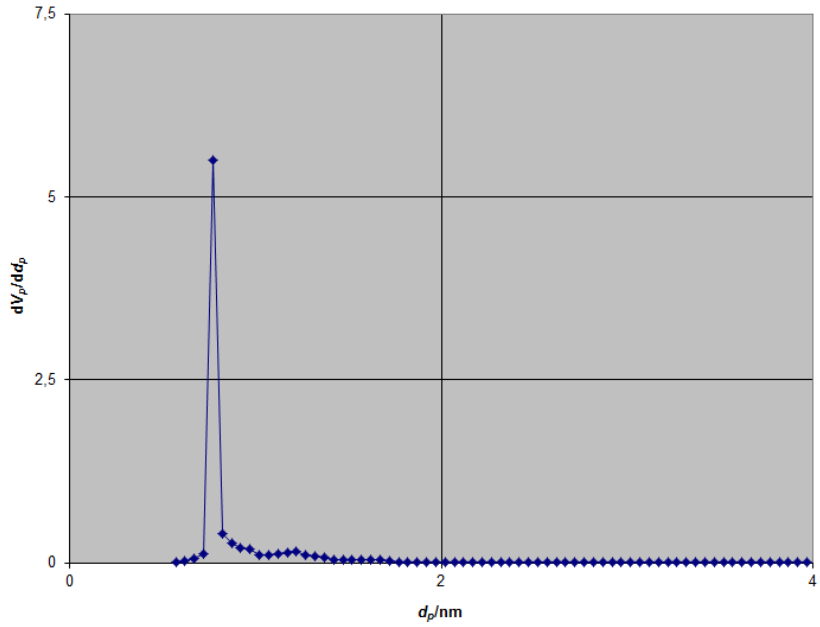


Figure 9*. Courbe obtenue par la méthode Horvath et Kawazoe pour le charbon actif référence B*

ANNEXE 4. Compléments Chapitre II : étude Raman du MIL-53(V)-FA

Environ 20 mg de solide ont été placés dans une cellule Linkam CCR-1000 et traités à 30mL/min sous flux d'argon ou Ar+O_2 à 20%. Le solide a d'abord été chauffé (20°C/min) jusqu'à 180°C sous Ar, refroidi à température ambiante puis chauffé par paliers de 50 °C jusqu'à 200 °C sous Ar/O_2. Nous observons sur le spectre c de la **Figure 1**, une bande à 900 qui correspond à la vibration d'élongation du groupement V(IV)=O. Nous pouvons également noter une modification des bandes vers 200-400 cm^{-1} après calcination sous air dans la zone des vibrations V-O, ce phénomène a également été observé dans le cas du MIL-47(V)-FA.

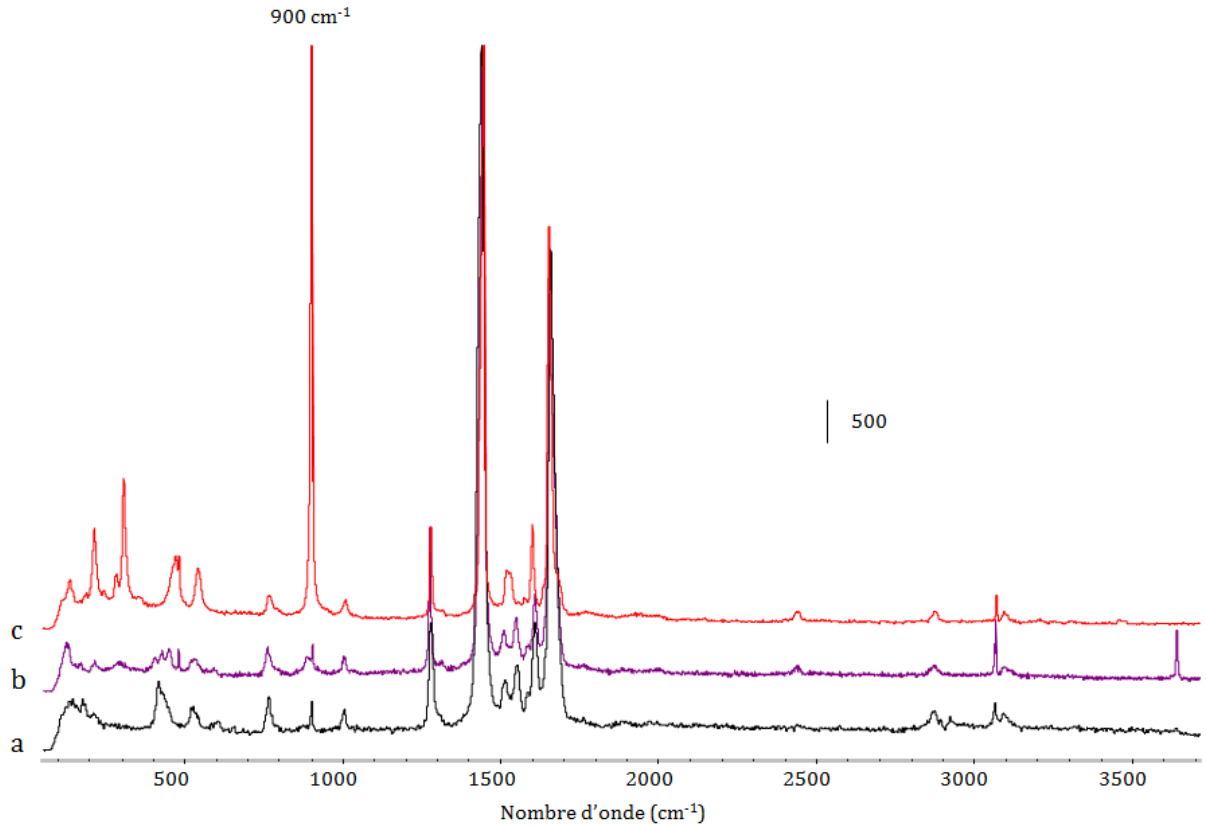


Figure 1. *Oxydation du MIL-53(V)-FA suivi par spectroscopie Raman. Spectres du (a) solide initial, (b) après activation à température ambiante sous flux Ar+O_2 à 20%. (c) à température ambiante sous flux Ar+O_2 à 20% après oxydation à 170 °C.*

ANNEXE 5. Compléments Chapitre III

1 Fonctionnement d'un spectromètre FTIR (de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy)

Voici en quelques mots son principe de fonctionnement : dans l'interféromètre de Michelson, le faisceau IR provenant de la source A arrive sur la séparatrice (**Figure 1**). La moitié du faisceau est alors dirigée vers le miroir fixe, tandis que le reste passe à travers la séparatrice et est dirigée vers le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où le faisceau est adsorbé à des nombres d'onde donnés, puis il arrive sur le détecteur (MCT) pour être transformé en signal électronique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. La transformée de Fourier est une procédure mathématique qui convertit les unités de temps en unité de fréquence. En quelques secondes, une série d'interférogrammes est recueilli par le spectromètre, traité par le calcul de la transformée de Fourier et converti pour donner le spectre entier de l'échantillon. Le logiciel OMNIC permet à l'opérateur d'exploiter les spectres.

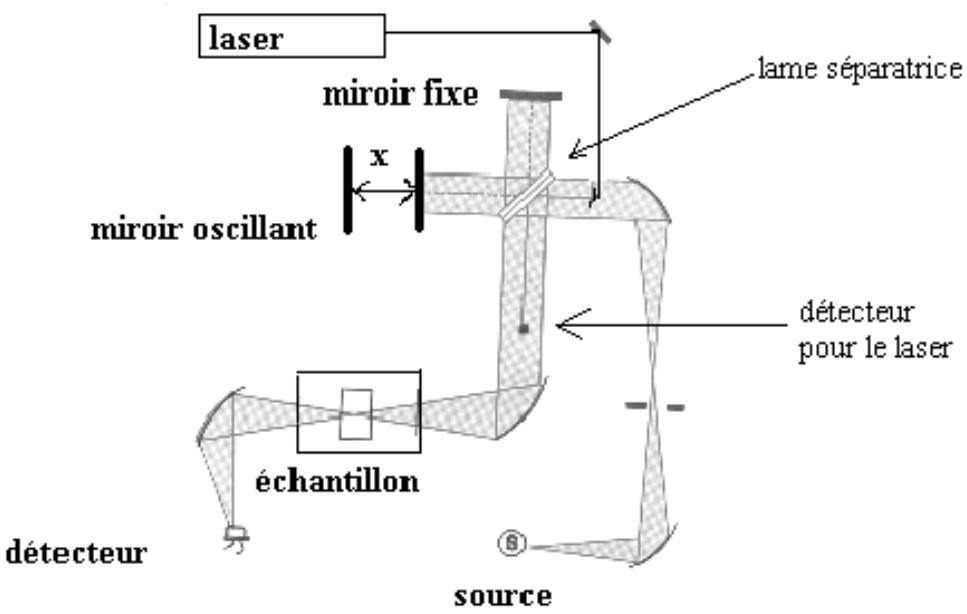


Figure 1. *Principe d'un spectromètre FTIR.*

2 Activation du charbon actif

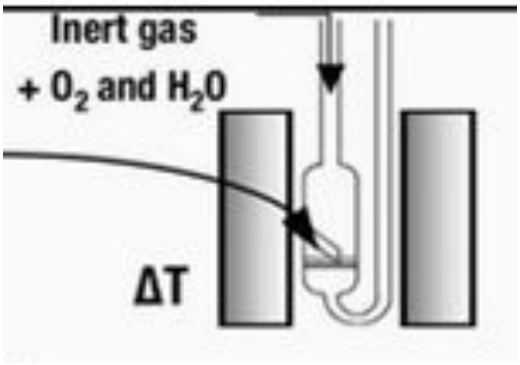


Schéma 1. *Réacteur tubulaire utilisé pour activer le charbon actif. Le flux d'air vient du haut (flèche) et traverse le charbon actif qui est déposé sur un fritté.*

3 Démonstration de calcul

3.1 Conversion de (ppm.s) en (mmol.g^{-1})

$$Quantité\ (mmol.g^{-1}) = \frac{Quantité\ (ppm.s) \times flux\ (ml.min^{-1}(\times P\ (Pa(}{R(J.K^{-1}.mol^{-1}) \times T\ (K) \times m(mg(\times 1000 \times 60}$$

Le flux est constant durant les caractérisations et égal à 20 ml.min^{-1}. La pression est égale à la pression atmosphérique, soit 101325 Pa. m(mg) est la masse de la pastille. R est la constante des gaz parfaits et elle est égale à environ 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}. T est la température qui s'exprime en Kelvin.

3.2 Conversion pourcentage d'eau à humidité relative

L'humidité relative, [viii]souvent exprimée en pourcentage, est le rapport entre la pression de vapeur d'eau contenue dans l'air et la pression de vapeur saturante (qui dépend de la température de la masse d'air). En utilisant l'équation d'Antoine

$$log_{10}P = A - \frac{B}{C+T}$$

où P est la pression en mmHg et T en dégrès Celsius. A, B et C sont des coefficients empiriques qui varient avec la température.

Ainsi à 20 °C, la pression de vapeur saturante de l'eau est égale à 2300 Pa. Pour un flux contenant 1%, la pression partielle de l'eau est égale à 1013 Pa. L'humidité relative est égale à 2300/1013 = 0,45 soit 45 %.

[viii] https://fr.wikipedia.org/wiki/Pression_de_vapeur_saturante_de_l'eau

4 Spectres IR supplémentaires

Caractérisation du MIL-127(Fe) par spectroscopie operando lors de l'adsorption d'acétaldéhyde

L'analyse des spectres de surface montre que l'acétaldéhyde se transforme en crotonaldéhyde aux températures élevées (épaulement vers 1685 cm-1) (**Figure 2**).

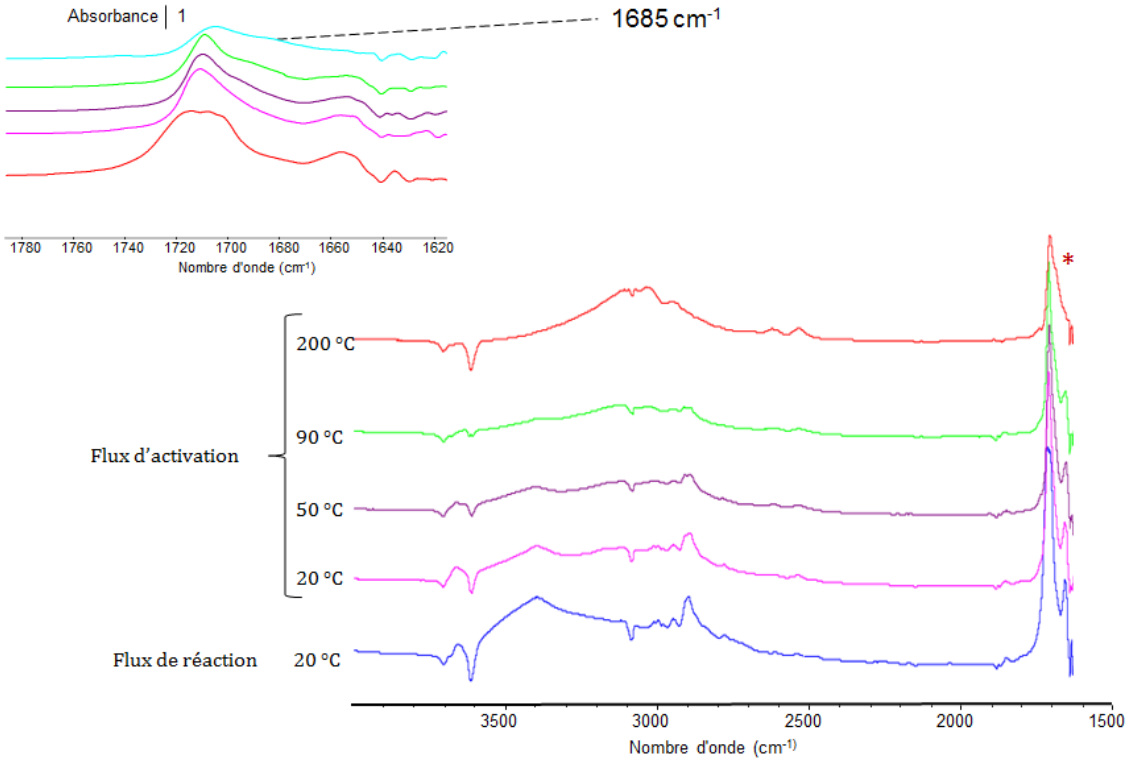


Figure 2. *Spectres IR de surface de soustraction du MIL-127(Fe) activé thermiquement lors de la mise sous flux de réaction à 20 °C puis la mise sous flux d'activation à 20 °C, 50 °C, 90 °C et 200 °C.*

Caractérisation de la Basolite A520 activée thermiquement par spectroscopie operando lors de l'adsorption d'acétaldéhyde

L'analyse des spectres de surface montre qu'il n'y a pas de formation de crotonaldéhyde (**Figure 3**).

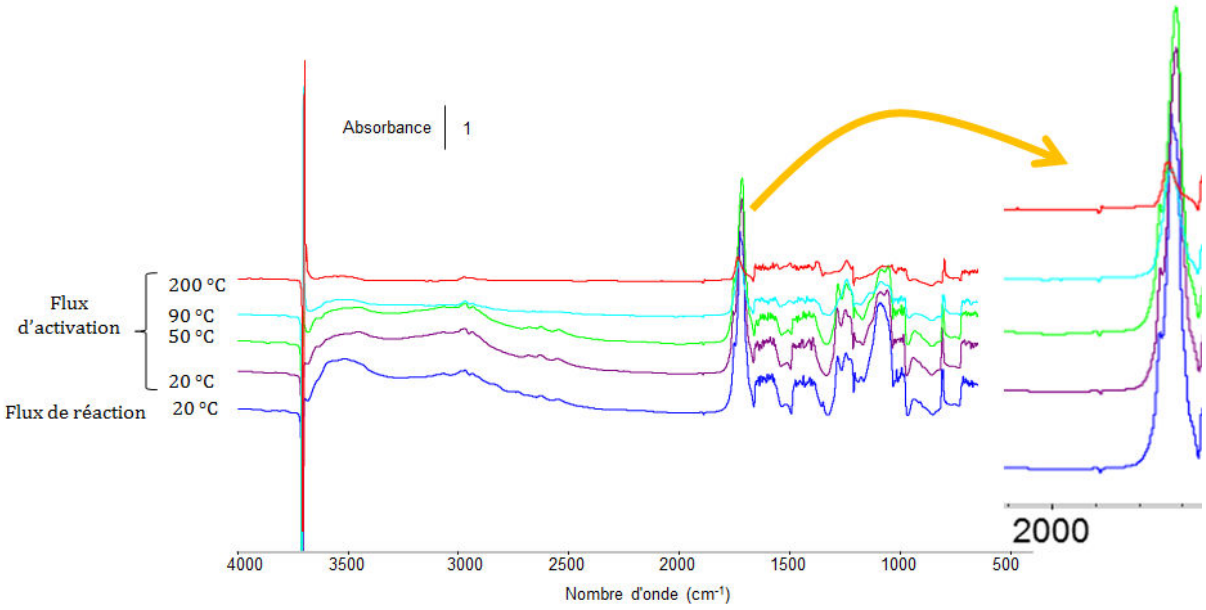


Figure 3. *Spectres IR de surface de soustraction de la Basolite A520 activée thermiquement lors de la mise sous flux de réaction à 20 °C puis la mise sous flux d'activation à 20 °C, 50 °C, 90 °C et 200 °C.*

Caractérisation de la Basolite A520 non activée thermiquement par spectroscopie operando lors de l'adsorption d'acétaldéhyde

L'analyse des spectres de surface montre que l'acétaldéhyde se transforme en crotonaldéhyde aux températures élevées (épaulement 1686 cm^{-1}) (**Figure 4**).

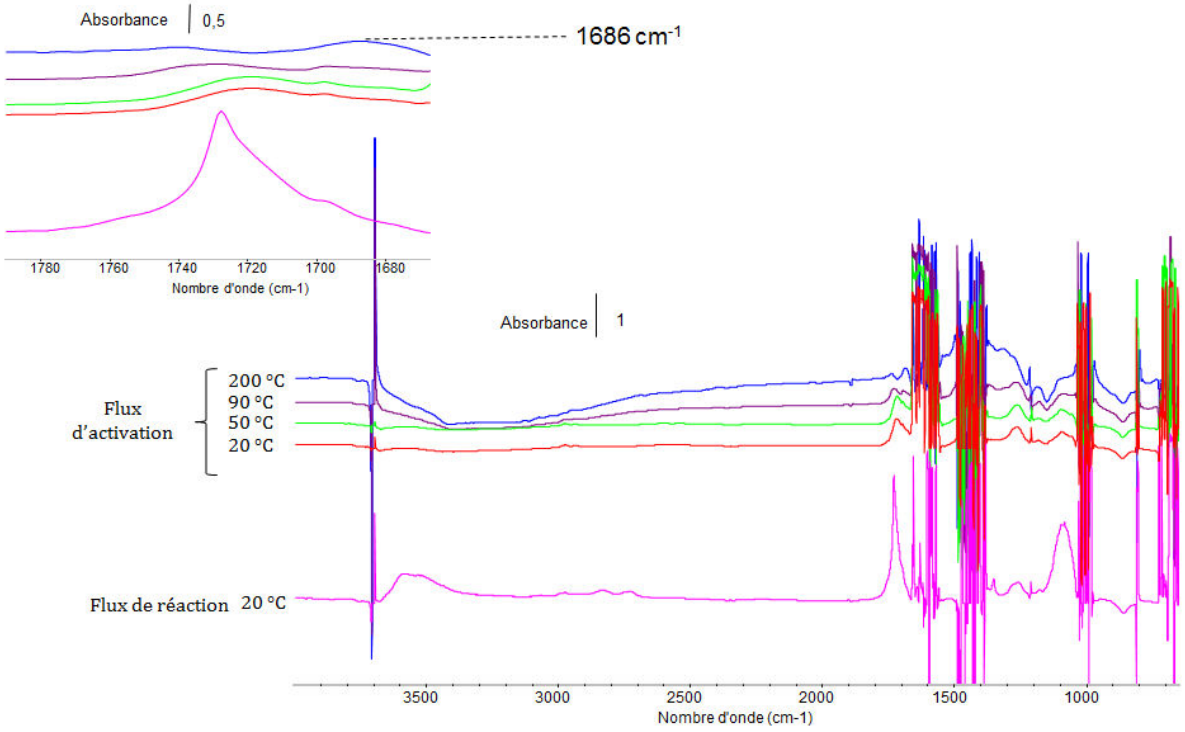


Figure 4. *Spectres IR de surface de soustraction de la Basolite A520 non activée thermiquement lors de la mise sous flux de réaction à 20 °C puis la mise sous flux d'activation à 20 °C, 50 °C, 90 °C et 200 °C.*

Caractérisation du MIL-100(Fe) activé thermiquement par spectroscopie operando lors de l'adsorption d'acétaldéhyde

L'analyse des spectres de surface montre que l'acétaldéhyde se transforme en crotonaldéhyde aux températures élevées (pic à 1689 cm^{-1}) (**Figure 5**).

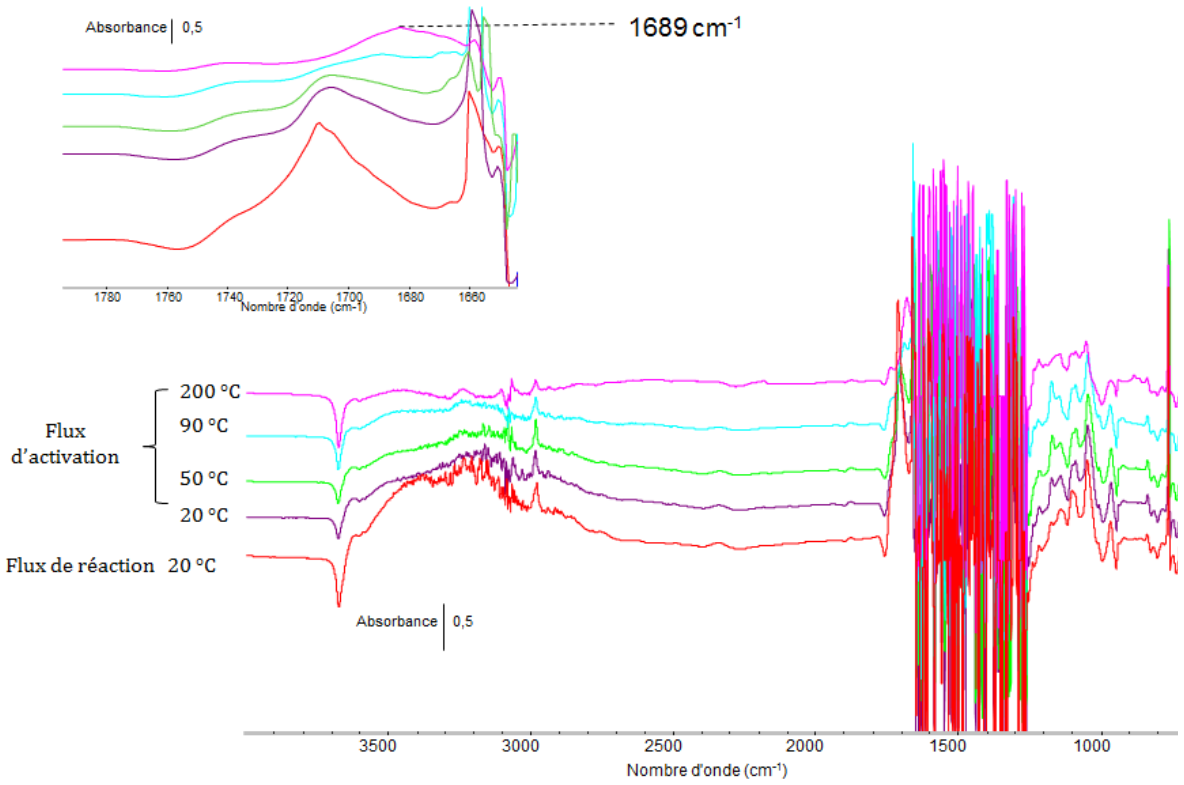


Figure 5. *Spectres IR de surface de soustraction du MIL-100(Fe) activé thermiquement lors de la mise sous flux de réaction à 20 °C puis la mise sous flux d'activation à 20 °C, 50 °C, 90 °C et 200 °C.*

Caractérisation du MIL-100(Fe) activé thermiquement par spectroscopie operando lors de l'adsorption d'acétaldéhyde avec 1 % d'eau dans le flux de réaction.

L'analyse des spectres de surface montre qu'il n'y a pas de formation de crotonaldéhyde (**Figure 6**).

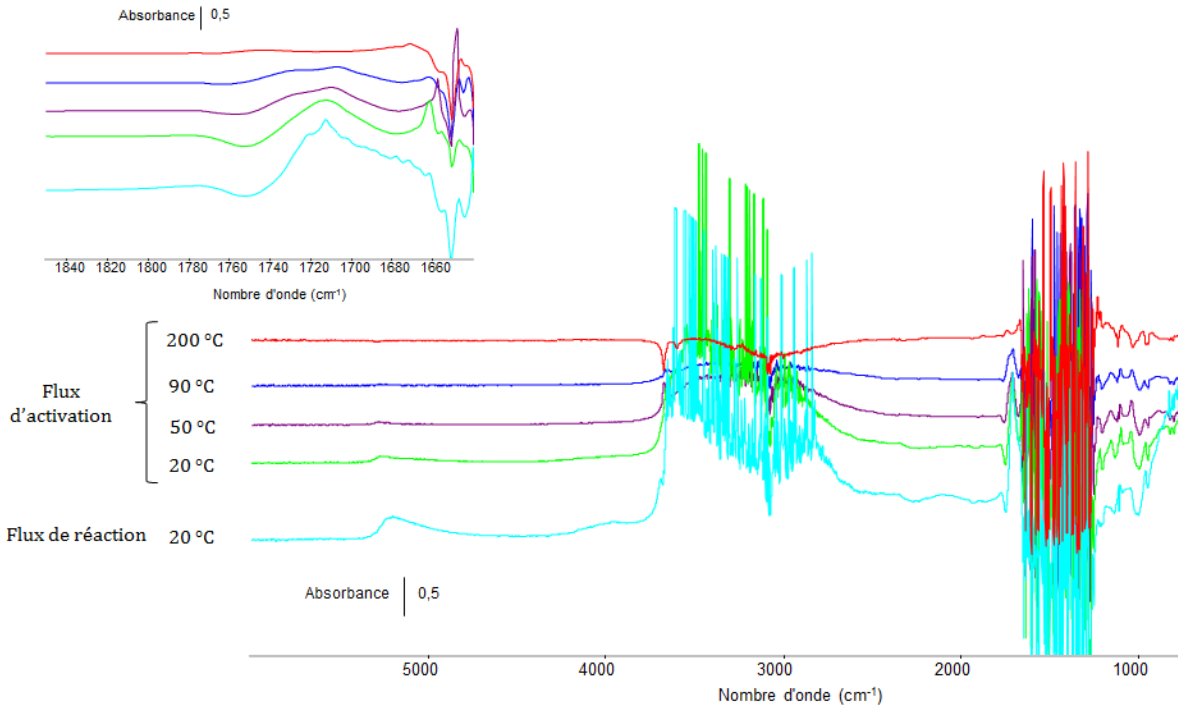


Figure 6. *Spectres IR de surface de soustraction du MIL-10 (Fe) activé thermiquement lors de la mise sous flux de réaction à 20 °C puis la mise sous flux d'activation à 20 °C, 50 °C, 90 °C et 200 °C avec 1% d'eau dans le flux réactionnel.*

5 Description de l'UiO-66(Zr) et du MIL-125(Ti)-NH_2

L'UiO-66(Zr)[ix] est obtenu à partir de l'assemblage de l'acide téréphtalique et d'un hexamère de polyèdres d'antiprismes à base carré de zirconium de formule $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4$, le zirconium étant en coordinance huit (**Figure 7**). Ces oxoclusters sont reliés à douze autres par les groupes carboxylate du ligand téréphtalate entrainant la formation d'un réseau tridimensionnel cubique faces centrées contenant deux types de cages : une cage tétraédrique de 6 Å et une octaédrique de 11 Å (avec des fenêtres de 4 Å) L'UiO-66(Zr) est microporeux et présente une surface spécifique BET de à l'ordre de 1200 $m^2 \cdot g^{-1}$. De plus, il possède une bonne stabilité thermique (~450 °C). Entre 250°C et 300°C, la déhydroxylation de l'UiO-66 a lieu et fait apparaître des centres Zr_6O_6, où les atomes de zirconium sont de coordinence VII et constituent des sites acides de Lewis.

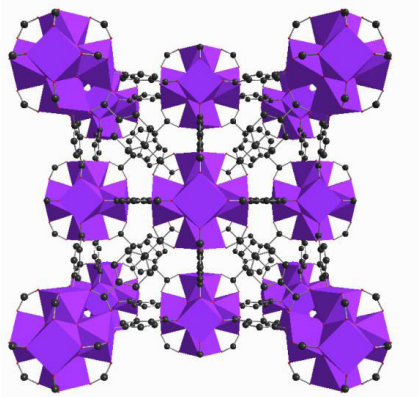


Figure 7. *Structure de l'UIO-66(Zr). Les polyèdres de zirconium et les atomes de carbone et d'oxygène sont respectivement représentés en violet, noir et rouge.*

Le MIL-125(Ti)[x] est le premier MOF à base de carboxylate de titane, de formule chimique $Ti_8O_8(OH)_4$ $[(C_6H_4(CO_2)_2)]_6$, reporté. Il présente une topologie similaire à l'UiO-66(Zr). Il contient des briques octamèriques d'octaèdres TiO5(OH) reliées entre elles par douze ligands téréphtalate (**Figure 8**). Le MIL-125(Ti) est stable thermiquement (jusqu'à ~350 °C avec un changement structural à 290 °C). Il possède une surface spécifique BET de 1550 $m^2 \cdot g^{-1}$. Ce MOF est aussi photosensible et sous irradiation UV, les ions Ti^{4+} étant partiellement réduits en Ti^{3+}, et ce de manière réversible. Le MIL-125(Ti)-NH_2 est le seul analogue fonctionnalisé ayant été synthétisé à ce jour. Il possède une

[ix] Cavka, J.H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., Lillerud, K.P., 2008. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. J. Am. Chem. Soc. 130, 13850–13851. doi:10.1021/ja8057953

[x] Dan-Hardi, M., Serre, C., Frot, T., Rozes, L., Maurin, G., Sanchez, C., Férey, G., 2009. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. J. Am. Chem. Soc. 131, 10857–10859. doi:10.1021/ja903726m

structure isoréticulaire au MIL-125(Ti). Il a utilisé pour la réduction photocatalytique du CO_2 en hydrocarbures.[xi]

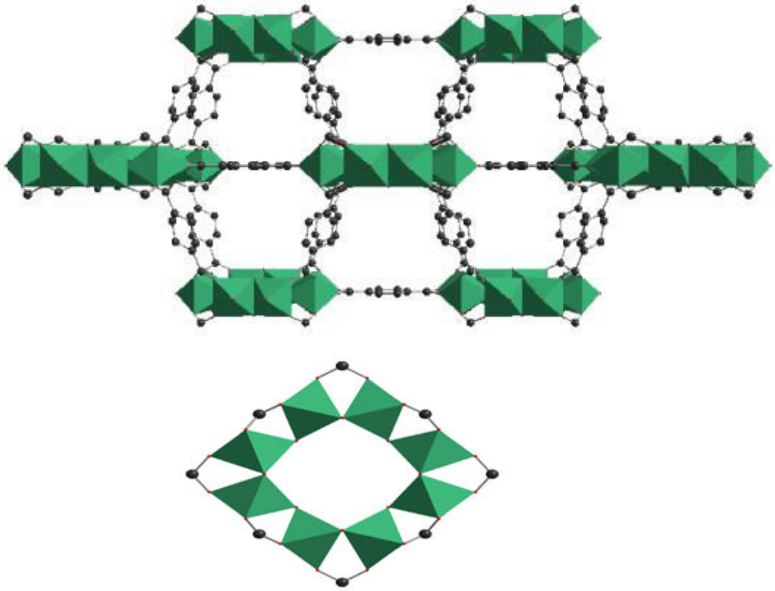


Figure 8. *Structure du MIL-125(Ti)(à gauche) et un octamère d'octaèdres de titane (à droite). Les polyèdres de titane et les atomes de carbone et oxygène sont respectivement représentés en vert, noir et rouge.*

[xi] Se-Na Kim, J.K., 2013. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH2-MIL-125. Catal. Today 204, 85–93. doi:10.1016/j.cattod.2012.08.014

ANNEXE 6. Supplementary information article Angewandte[xii]

[xii] Alvarez, E., Guillou, N., Martineau, C., Bueken, B., Van de Voorde, B., Le Guillouzer, C., Fabry, P., Nouar, F., Taulelle, F., de Vos, D., Chang, J.-S., Cho, K.H., Ramsahye, N., Devic, T., Daturi, M., Maurin, G., Serre, C., 2015. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520. Angew. Chem. Int. Ed. 54, 3664–3668. doi:10.1002/anie.201410459

Supplementary Information

1. Methods 1
2. Synthesis and activation 6
3. NMR 9
4. Specific surface area and pore volume 12
5. Thermal stability 15
6. IR analysis upon adsorption of probe molecules 15
7. Microwave synthesis of aluminum fumarate 22
8. Catalytic experiments 25
9. Analysis of the host-guest interactions 26
10. Crystallographic files in .cif format 27

1. Methods

General comments

All chemicals and solvents were purchased from commercial sources and were used without further purification.

Routine **X Ray Powder Diffraction** (XRPD) patterns (Figure S3) were collected at 293 K on a Siemens D5000 Diffractometer working in the (θ-2θ) mode by using Cu$K\alpha$ radiation (l = 1.5418 Å).

X-Ray thermodiffractometry was performed using a θ-θ Bruker-D8 Advance diffractometer equipped with a HTK-1200N (Anton Parr) high temperature chamber and a LYNXEYE XE detector (Cu radiation). Diagrams were collected every 20 °C between 20 and 330 °C.

X-ray powder diffraction, structural investigations

The structural determination of MIL-53(Al)-FA was carried out from X-ray powder diffraction data. Sample was introduced into a 0.5 mm capillary and spun during data collection to ensure good powder averaging. The pattern was scanned at room temperature on a Bruker D8 Advance diffractometer with a Debye-Scherrer geometry, in the 2θ range 5-90°. The D8 system is equipped with a Ge(111) monochromator producing Cu $K\alpha_1$ radiation (λ = 1.540598 Å) and a LynxEye detector. Pattern indexing was performed by using DICVOL software[1] integrated in the WinPLOTR interface.[2] Structural determination was initialized with the EXPO package,[3] using EXTRA for extracting integrated intensities and SIR97 for direct-methods structure solutions. Rietveld refinement and difference Fourier maps calculations were performed by using the Topas program.[4]

---

[1] A. Boultif , D. Louër, *J. Appl. Cryst.* **2004**, *37*, 724-731.
[2] T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7),* **2000***,* p.118-123*, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer*
[3] A. Altomare, M.C. Burla,M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano,.C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **1999**, *32*, 339-340.
[4] *Topas V4.2: General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data, Bruker AXS Ltd*, **2008**.

Table S1. Crystallographic data and Rietveld refinement parameters for MIL-53(Al)-FA: Al(OH)(fum).4H_2O (fum: fumarate).

Empirical formula	C_4 H_{11} O_9
M_r	220.10
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
a (Å)	6.842(3)
b (Å)	12.088(3)
c (Å)	14.207(1)
B (°)	122.55(7)
V (Å^3)	990(1)
Z	4
λ (Å)	1.5406
Number of reflections	609
No. of fitted structural parameters	14
Number of soft restraints	1
R_p, R_{wp}	0.048,
R_{Bragg}, GoF	0.020, 4.97

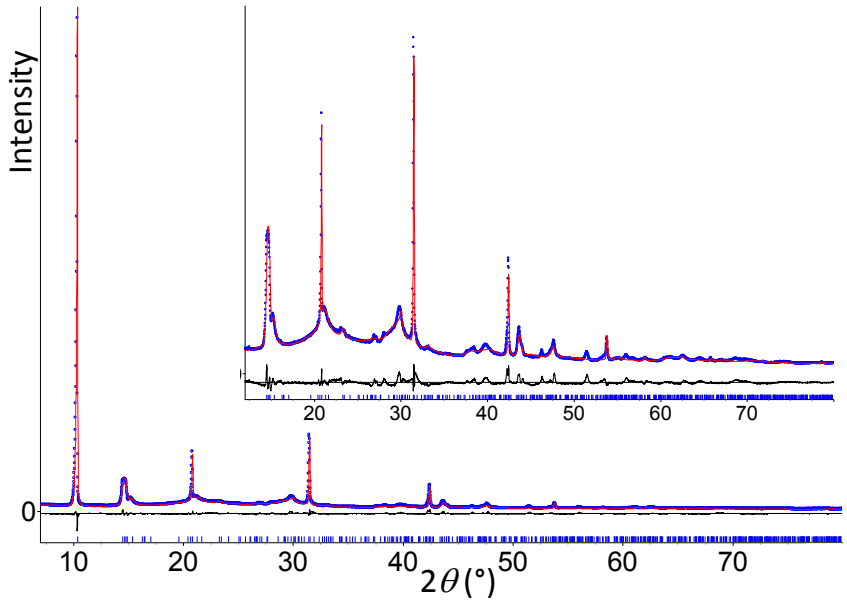


Figure S1. Rietveld plot of MIL-53(Al)-FA (λ= 1.540598 Å). Blue points correspond to experimental data and the red line to the calculated ones; the black line is the difference curve and the tickmarks indicate the Bragg peak positions.

Computationally aided structure determination

A refinement of the structural candidate of the solid in its hydrated state was conducted starting with the framework model previously proposed from the XRPD data and a concentration of free water present in the pores as determined by TGA (4 H_2O/u.c.). These calculations were performed at the DFT-level with the Quickstep module available as part of the CP2K code.[5] In these simulations, *(i)* the positions of both the atoms of the framework and the water molecules, and *(ii)* the cell parameters were fully relaxed. The PBE functional[6] was used along with a combined Gaussian basis set and planewave pseudopotential strategy as implemented in the code. A triple zeta basis set (TZVP-MOLOPT) was considered for all atoms, except for the Al centres, where double zeta functions were employed (DZVP-MOLOPT).[7] The pseudopotentials used for all of the atoms were those derived by Goedecker, Teter and Hutter.[8] The van der Waals effects interactions were taken into account via the use of the semi-empirical dispersion corrections as implemented in the DFT-D3 method.[9]

Solid-state NMR

The solid-state magic-angle spinning (MAS) NMR spectra were recorded on an Avance Bruker 500 spectrometer (Larmor frequencies of 500.1 MHz for ^{1}H). The ^{1}H and ^{27}Al MAS (10 kHz) NMR spectra were recorded using a 90º-180º-90º Hahn-echo sequence, with inter-pulse delay synchronized with one rotor period. The 90º pulse lengths were set to 3 and 3.2 ms for ^{1}H and ^{27}Al, respectively. The ^{1}H-^{13}C cross-polarization (CPMAS) NMR spectra were recorded using a 5 ms contact time, and radio-frequency (rf) fields of 50 kHz on ^{13}C and 60 kHz on ^{1}H channel. ^{1}H SPINAL-64 decoupling (rf of 70 kHz) was used during acquisition of the ^{13}C CPMAS NMR spectra. The ^{1}H and ^{13}C chemical shifts were referenced to TMS, the ^{27}Al chemical

[5] VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. *Comput*. *Phys*. *Commun*., **2005**, *167*, 103.
[6] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys*. *Rev*. *Lett*., **1996**, *77*, 3865.
[7] VandeVondele, J.; Hutter, J. *J*. *Chem*. *Phys*., **2007**, *127*, 114105.
[8] Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. *Phys*. *Rev*. *B*., **1996**, *54*, 1703.
[9] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J*. *Chem*. *Phys*., **2010**, *132*, 154104.

shifts were referenced to a 0.1 M solution of $Al(NO_3)_3$ at 0 ppm. The spectra were analyzed using the DMfit software.[10]

Morphologic analysis of the crystals was carried out with a field-emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) JEOL JAMP 9500F (JEOL GmbH, Germany).

Thermogravimetric analyses were performed on a Perkin Elmer, STA 6000 apparatus under dioxygen flow between room temperature and 800 °C in an aluminum crucible (heating speed 3 °C/min) using 5-10 mg of products.

Table S2. Comparison between the experimental and the theoretical weight losses for MIL-53(Al)-FA.

Removal of :	Theoretical weight loss (%)	Experimental weight loss (%)
Water	31	28
Linker	49	45

*Theoretical weight losses were calculating using the following formula : $Al(OH)fum.xH_2O$ (x~4) (fum: fumarate).

Note that the relatively small differences between the theoretical and the experimental weight losses are probably due to the presence of residual Al_2O_3.

Pore size distribution

The methodology reported by Gelb and Gubbins[11] was used to calculate the pore size distributions (PSD) of the hydrated MIL-53(Al)-FA. In these calculations, the van der Waals parameters of the framework atoms were adopted from the DREIDING force field. The resulting data reported in Figure S2 show that this material exhibits a pore size diameter of 5.8 Å.

[10] Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, *40*, 70.
[11] Gelb, L. D.; Gubbins, K. E. *Langmuir*, **1999**, *15*, 305.

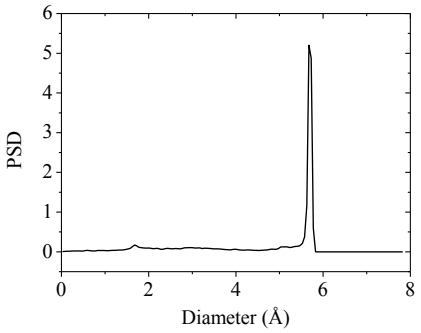


Figure S2. Pore size distribution (PSD) for the A520 material in its hydrated state.

Specific surface area

- ***Measurements***

Experiments were performed at 77 K on a BEL Japan Belsorp Mini apparatus using nitrogen as the probing gas, after a treatment overnight at 150°C under primary vacuum (BEL Japan, Belsorp Prep).

- ***Calculation***

As shown by Bae *et al.*,[12] the general BET equation can be expressed as:

$$\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{Vexcess}\ (\mathbf{1}-\mathbf{x})} = \frac{\mathbf{C}-\mathbf{1}}{\mathbf{Vm}\ \mathbf{C}}\mathbf{x} + \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{Vm}\ \mathbf{C}}$$

In this equation, Vexcess expressed in cm^3 (STP).g^{-1} is the excess adsorbed amount of N_2 under a given equilibrium pressure P and 77 K; x is the relative pressure P/P_0, where P_0 (=1.0 atm) is the saturation vapor pressure of N_2 at 77 K; Vm is the monolayer adsorbed amount in cm^3 (STP).g^{-1} and C is the BET constant.

The BET areas were then evaluated using the Brunauer–Emmett–Teller method and respecting the following criteria, in addition to linearity:[13]

i. the quantity C is positive,
ii. the application of the BET equation is limited to the pressure range where the term Vexcess (1-x) continuously increases with P/P_0,
iii. the pressure corresponding to Vexcess is within the pressure range selected for the calculation,

[12] Bae, Y.-S.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q. *Langmuir*, **2010,** *26*, 5475.
[13] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; Llewellyn, P.; Maurin, G. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications,* Academic Press, Second Edition, **2013**.

iv. the calculated value of $\frac{1}{1+\sqrt{C}}$ is close to the value of the range of P/P_0 selected.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy

The samples (4-5 mg) were deposited on a silicon wafer after dilution in ethanol. This was done in order to observe all structural bands clearly and sharp in the IR spectrum. The mixture is dried in air and placed in an IR quartz cell equipped with KBr windows. A movable quartz sample holder permits adjustment of the sample in the infrared beam for acquisition of spectra and to displace it into a furnace at the top of the cell for thermal treatments. The cell is connected to a vacuum line for evacuation and calcination. IR spectra were recorded on a Nicolet Magna 550 spectrometer equipped with a DTGS detector. The resolution was 4 cm^{-1} and 64 scans were co-added for each spectrum, in a wavenumber range of 400-4000 cm^{-1}. In CO adsorption experiments, the temperature of the pellet was decreased to about 100 K by cooling the sample holder with liquid N_2 after quenching the sample from the thermal treatment temperature. The addition of accurately known increments of CO in the cell was possible via a calibrated volume (1.75 cm^3) connected to a pressure gauge for the control of the probe pressure (10^{-1}-10^4 Pa range). Prior to each adsorption measurement, the A520 solids were heated at 250 °C under secondary vacuum (10^{-5} mbar) during 5 hours.

2. Synthesis and activation

First, we improved the crystallinity of the BASF Basolite A520 by testing a wide range of synthesis conditions (Table S3).

Table S3. Synthesis conditions.

Studied parameters	Range	Optimum values
Al precursors	$Al_2O_{12}S_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3$, $AlN_3O_9 \cdot 9H_2O$	$Al_2O_{12}S_3 \cdot 18H_2O$
Solvents	H_2O, *N,N*-Dimethylformamide, Isopropanol,Tetrahydrofuran, Acetonitrile	H_2O
Al concentration ($mol.L^{-1}$)	0.077 – 0.308	0.154

Molar ratio ligand : Al	1 : 1 – 2 : 1	1 : 1
Nature of the base	NaOH, $CO(NH_2)_2$ (=urea)	urea
Molar ratio ligand : base	1 : 1 – 1 : 3	1 : 1
Temperature (°C)	60 – 180	110
Time	24 hours – 6days	32 hours
Reactor material	Teflon-Glass 23 or 125 mL	23 or 125 mL

- **MIL-53(Al)-FA** was hydrothermally synthesized under autogenous pressure. The reaction mixture containing the molar ratio: 0.5 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\ H_2O$ (0.77 mmol, 513 mg) / 1 CO_2H-CH=CH-CO_2H (1.54 mmol, 179 mg) / 1 $CO(NH_2)_2$ (1.54 mmol, 92 mg) / 180 H_2O (278 mmol, 5 mL) was placed in a 23-mL Teflon-lined steel Parr autoclave at 110 °C for 32 hours with a 0.15 °C.min^{-1} heating ramp. The resulting white powder was then washed with ethanol, because of the good solubility of fumaric acid in this solvent,[14] and further dried at room temperature.

- **BASF Basolite A520:** the synthesis and the activation were performed by following the conditions reported in the BASF patent.[15] In a glass beaker, 0.105 mol of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_20$ was dissolved in 300 mL of water at room temperature and heated at 60 °C. A mixture of 0.209 mol of fumaric acid and 0.630 mol of NaOH was then dissolved in 360 mL of water, heated at 60 °C and then pumped into the solution. The white suspension obtained was filtered and the solid was washed with water.

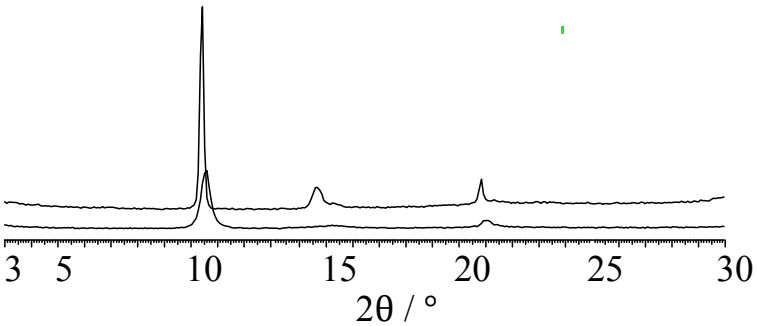


Figure S3. Comparison between the XRPD patterns obtained for (top) the MIL-53(Al)-FA and (bottom) the BASF Basolite A520.

[14] Dang L.; Weiwei D.; Black S.; Wei H., *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, *54*, 3112.
[15] Leung E.; Müller U.;Cox G.; Mattenheimer H.; Blei S.; EP Patentanmeldung 10183283.0, **2010.**

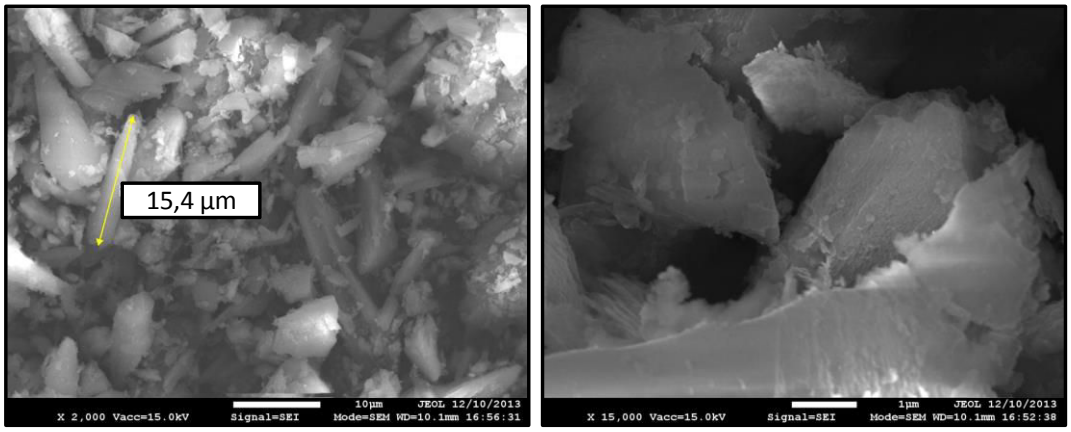


Figure S4. SEM images of MIL-53(Al)-FA.

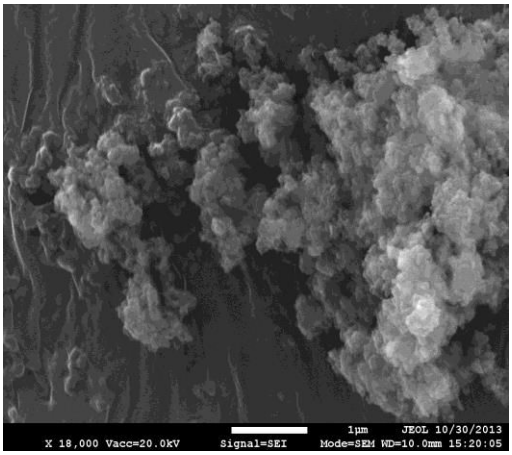


Figure S5. SEM image of BASF Basolite A520.

3. NMR

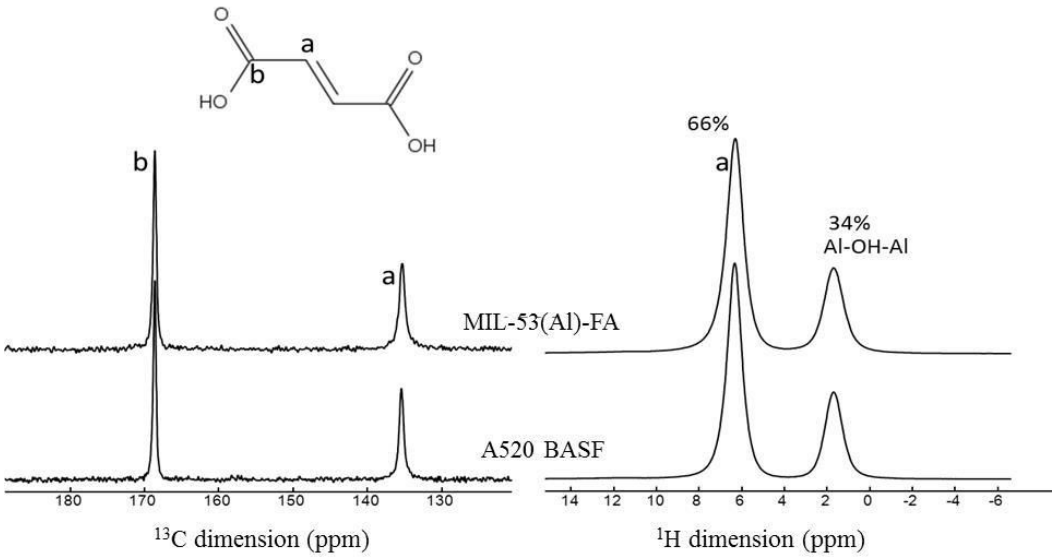


Figure S6. ^{13}C CPMAS (left) and ^{1}H MAS (right) NMR spectra of BASF Basolite A520 and MIL-53(Al)-FA, previously dried at 100ºC overnight. The protonated fumaric acid is shown above.

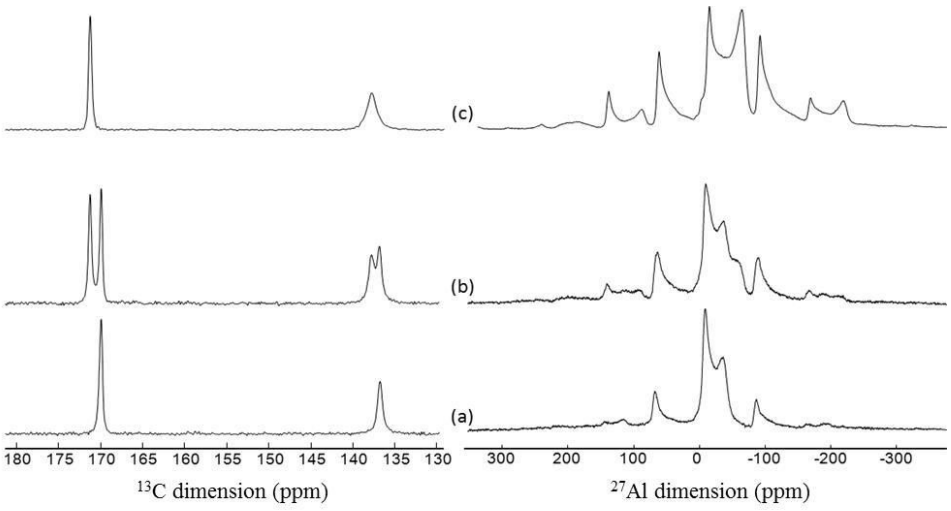


Figure S7. ^{13}C CPMAS (left) and ^{27}Al MAS (right) NMR spectra of MIL-53(Al)-FA solid, (a) previously dried at 100ºC overnight, (b) partially hydrated and (c) fully hydrated.

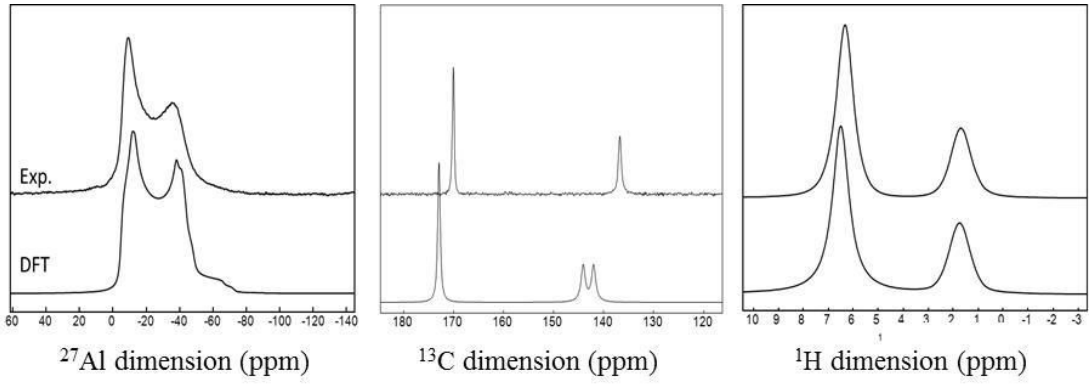


Figure S8. Experimental (top) and DFT-calculated (bottom) ^{27}Al (left), ^{13}C (middle) and ^{1}H (right) NMR spectra of the dried MIL-53(Al)-FA solid.

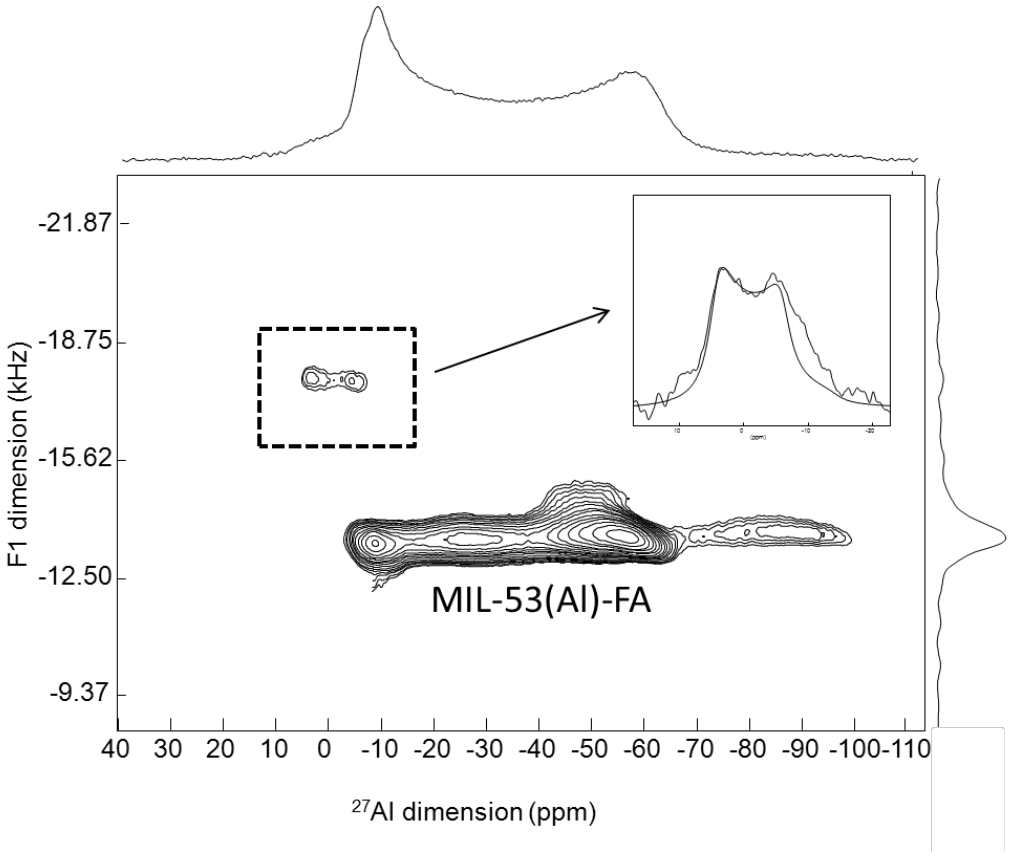


Figure S9. ^{27}Al MQMAS NMR spectrum of hydrated MIL-53(Al)-FA. The signal of the impurity along with the reconstruction is show in inset (C_Q = 0.5 MHz, η_Q = 0).

Table S4. ^{27}Al quadrupolar parameters: quadrupolar coupling constant C_Q (MHz, ± 0.1) and asymmetry parameter η_Q (± 0.05) extracted from the simulation of the ^{27}Al MAS NMR spectra of MIL-53-FA (Exp.) and calculated at the DFT-level from the structural data (DFT). Experimental and DFT calculated isotropic chemical shifts δ_{iso} (ppm, ±0.01 for ^{1}H, ±0.1 for ^{13}C) of the various protons and carbon atoms of MIL-53(Al)-FA.

^{27}Al		
	C_Q, δ_Q	
Exp.	11.2, 0.1	
DFT	11.5, 0.1; 7.9, 0.4	
^{1}H		
	δ_{is}, Al-O**H**	δ_{iso}, **H**$_{fumaric}$
Exp.	1.75	6.50
DFT	1.74	6.51; 6.55
^{13}C		
	δ_{iso}, **C**=O	δ_{iso}, **C**-H $_{fumaric}$
Exp.	170.0	136.9
DFT	172.8; 172.9	142.0; 144.1

4. Specific surface area and pore volume

➢ ***Nitrogen adsorption isotherms***

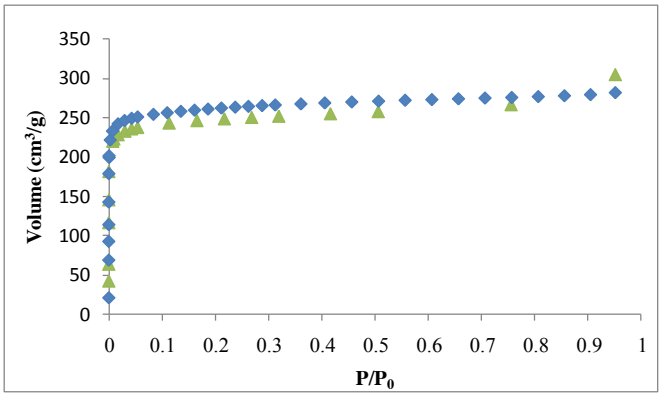
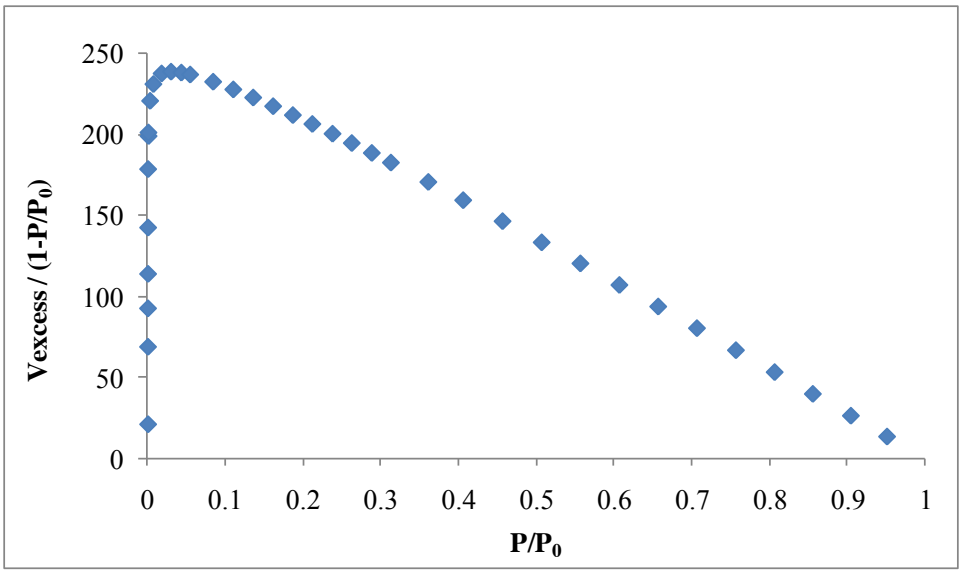


Figure S10. Nitrogen adsorption isotherms for MIL-53(Al)-FA (blue diamonds) and BASF Basolite A520 (green triangles) at 77 K (P_0 = 1 atm). top) plot of Vexcess (1 - P/P_0) *vs* P/P_0 for the determination using the first consistency criterion, (bottom) the selected linear plot that satisfies the second consistency criterion and the corresponding BET surface area from the linear fit.



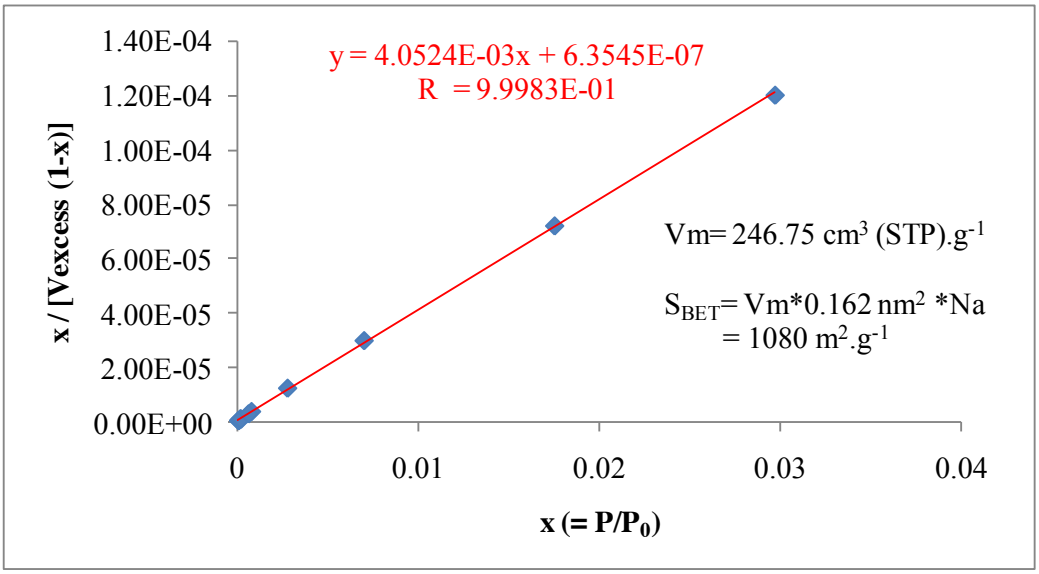
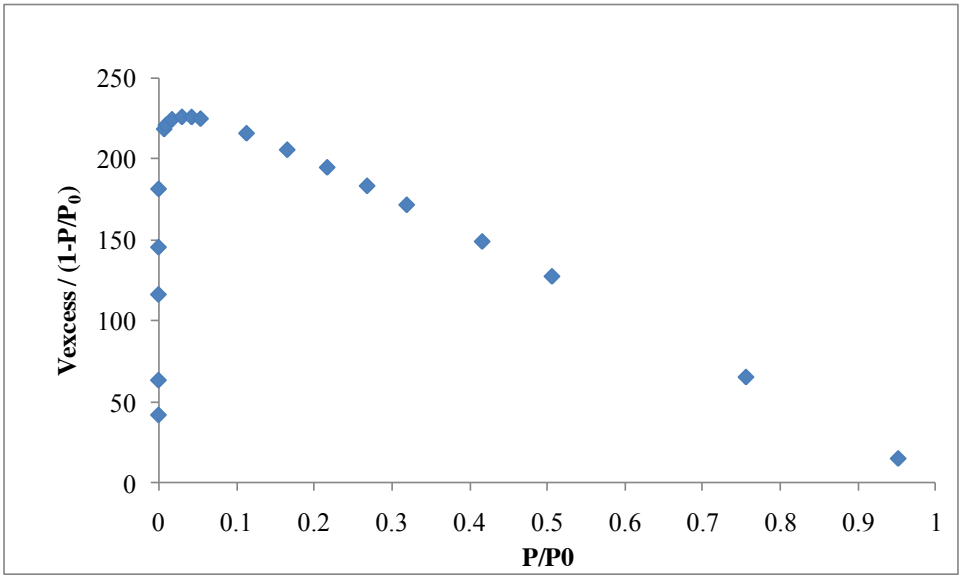


Figure S11. BET surface area calculation for MIL-53 (Al)-FA using the adsorption isotherm of N_2 at 77 K. (top) plot of Vexcess (1 - P/P_0) *vs* P/P_0 for the determination using the first consistency criterion, (bottom) the selected linear plot that satisfies the second consistency criterion and the corresponding BET surface area from the linear fit.



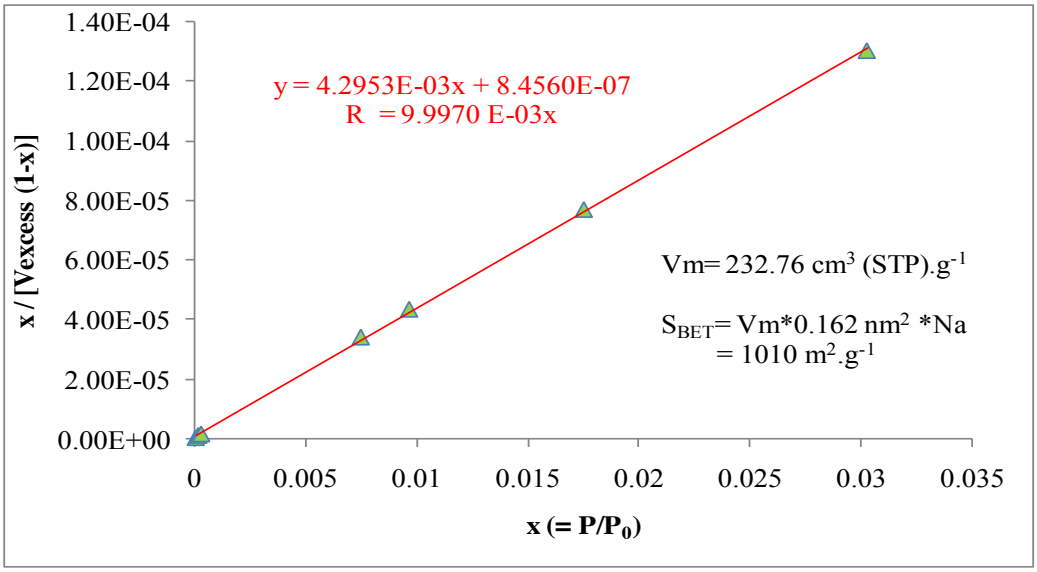


Figure S12. BET surface area calculation for BASF Basolite A520 using the adsorption isotherm of N_2 at 77 K. (top) plot of Vexcess (1 - P/P_0) *vs* P/P_0 for the determination using the first consistency criterion, (bottom) the selected linear plot that satisfies the second consistency criterion and the corresponding BET surface area from the linear fit.

5. Thermal stability

Thermogravimetric and temperature dependent XRPD experiments have been carried out for the MIL-53-FA sample (figure S13).

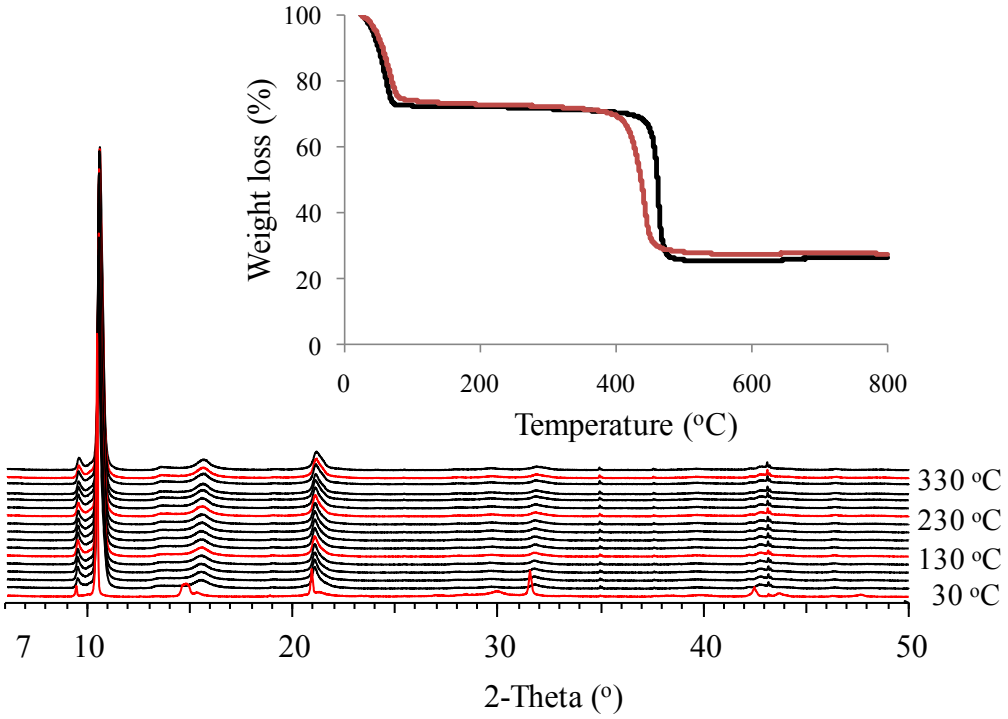


Figure S13. X-ray temperature dependent powder diffraction of MIL-53(Al)-FA (air atmosphere) (Cu radiation). TGA (under O_2) of MIL-53(Al)-FA (black) and BASF Basolite A520 (red) are shown as an inset at the top of the figure. Note the presence of the Kβ contribution of the main peak at 2-theta close to 9°.

6. IR analysis upon adsorption of probe molecules

The thermal behavior of the A520 solids has been investigated by IR spectroscopy. In agreement with the TGA results, the structure is completely stable until 450 °C for MIL-53(Al)-FA while the destruction of the framework of BASF Basolite A520 is observed around 400 °C.

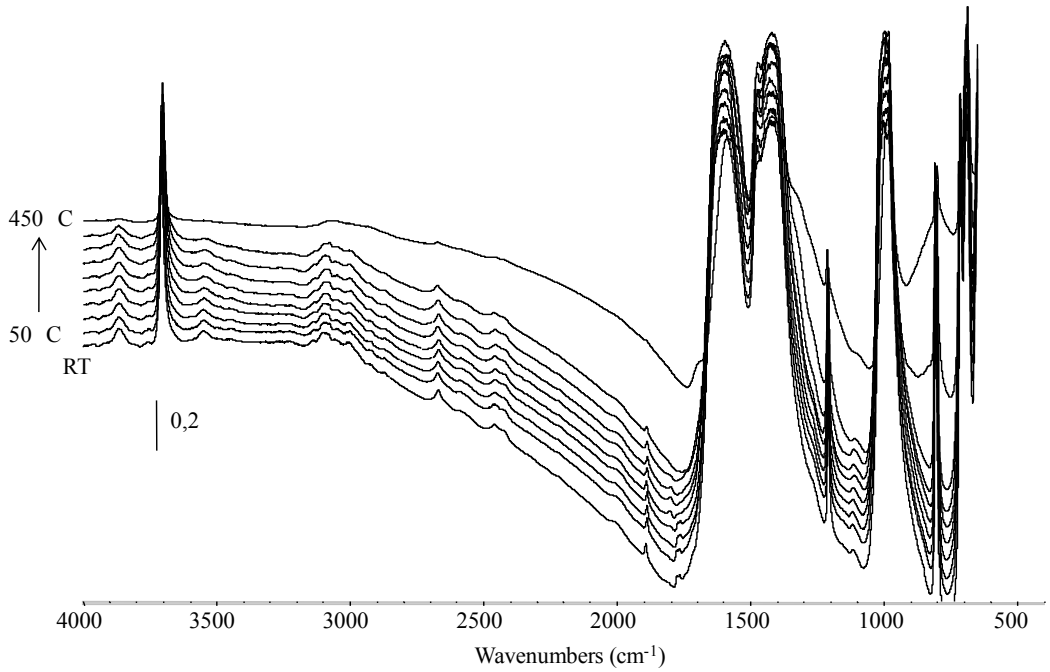


Figure S14. Infrared spectra of MIL-53(Al)-FA under secondary vacuum at room temperature (RT) and for temperatures ranging from 50 °C to 450 °C with a 50 °C step.

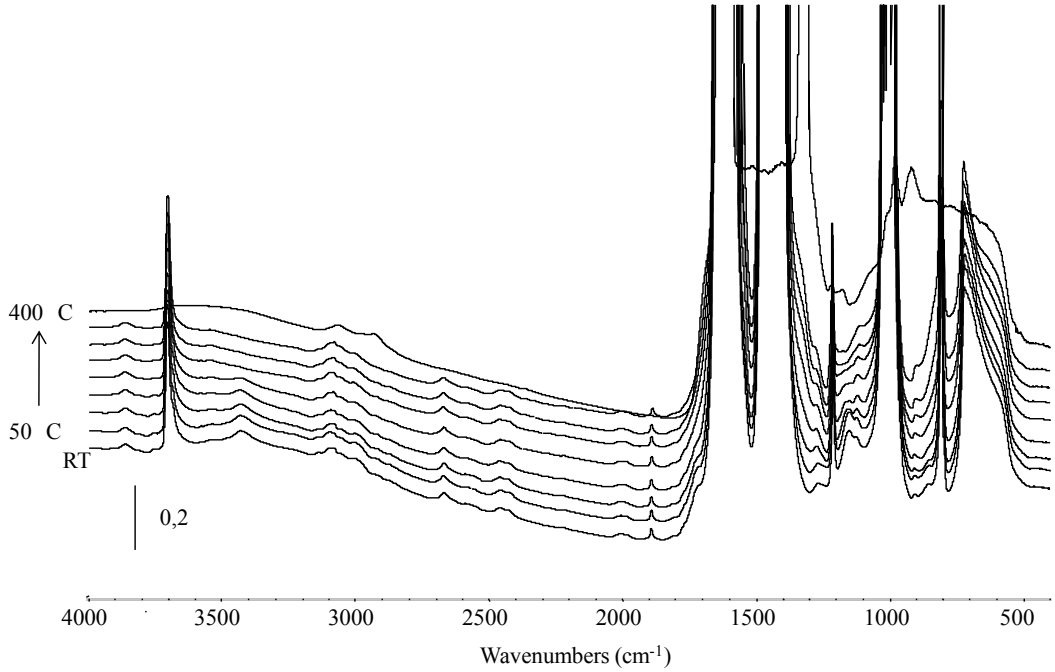


Figure S15. Infrared spectra of BASF Basolite A520 under secondary vacuum at room temperature (RT) and for temperatures ranging from 50 °C to 400 °C with a 50 °C step.

Regarding the BASF Basolite A520 outgassed at room temperature, we can observe a band at about 1720 cm^{-1} characteristic of the v(CO)mode of the carboxyl groups of the free fumaric acid, which is not present for MIL-53(Al)-FA.

The intensity of this band decreases with the activation temperature and it is not observed anymore at 150 °C.

In order to characterize qualitatively and quantitatively the physicochemical properties of the samples, an adsorption of probe molecules followed by infrared spectroscopy was performed. Prior to each adsorption measurement, the solids were heated at 250 °C under secondary vacuum (10^{-5} mbar) during 5 hours.

For both samples, adsorption of CD_3CN revealed a band at 2318 cm^{-1}, similar to that recorded for MIL-100(Al)[16] at 2326-2321 cm^{-1}, together with the band at 2264 cm^{-1} assigned to physisorbed species. The small difference in the position of the coordinated species reveals a slightly lower acidity of Lewis acid sites in A520 in comparison to MIL-100(Al) (being nevertheless greater than for other parent compounds, such as MIL-100(Fe) or MIL-100(Cr)[1]). Furthermore, band intensity indicates a very small concentration of Al Lewis centers. Noteworthy, the number of theses centers is larger for the BASF Basolite A520 than for MIL-53(Al)-FA, which evidences that the presence of Lewis acid sites could be attributed to defects on the external surface or at the entrance of the pores.

For both A520 and MIL-53(Al)-FA, physisorption exhibits an bathochromic shift under increasing pressure of CD_3CN while chemisorption presents a broad band, which evidences the heterogeneity of the sites.

Additionally, CO adsorption at low temperature (~100 K) provided information about the Brønsted acid sites.[17] In fact, the wavenumber of the v(CO) adsorption mode and the bathochromic shift of the v(OH) wavenumber characterize the Brønsted acid strenght of the OH groups. The experiments show that the Brønsted acidity is milder for A520 and MIL-53(Al)-FA than for MIL-100(Cr),as previously studied by A. Vimont *et al.*[18] (respectively v(CO) = 2140 cm^{-1} and Δv (OH) = 40 cm^{-1} for A520 solids and v(CO) = 2160 cm^{-1} and Δv(OH) = 90 cm^{-1} for MIL-100(Cr)).

[16] Volkringer, C.; Leclerc, H.; Lavalley, J.-C.; Loiseau, T.; Férey, G.; Daturi, M.; Vimont, A. J. *Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 5760.
[17] Vimont, A. ; Leclerc, H.; Maugé, F.;Daturi, M.; Lavalley, J.-C.; Surblé S.; Serre, C.; Férey,G. *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 383.
[18] Vimont, A.; Goupil, J. M.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Surble, S.; Serre, C.; Millange, F.; Férey, G.; Audebrand, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3218.

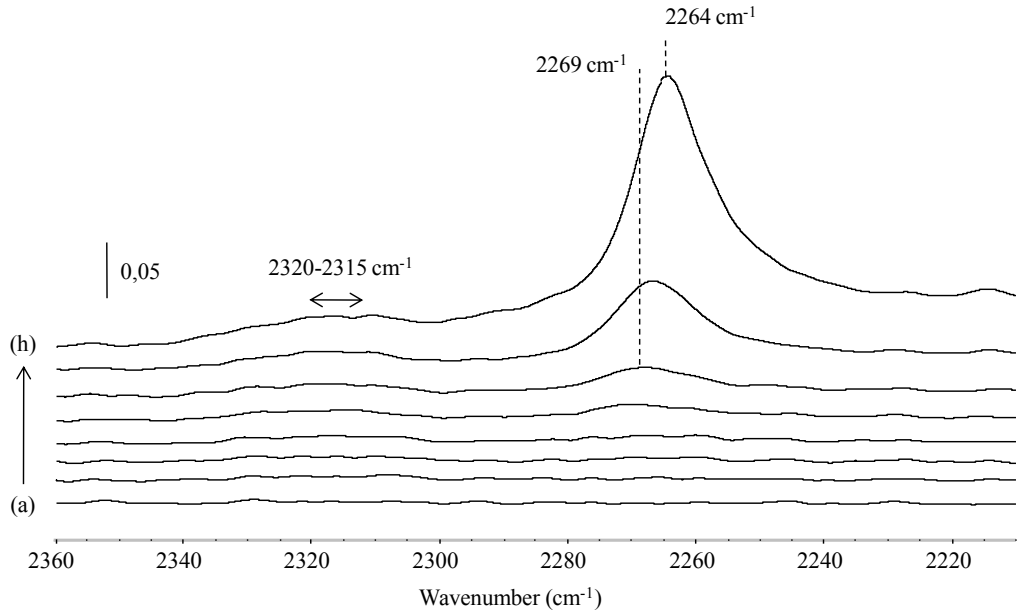


Figure S16. Infrared spectra of MIL-53(Al)-FA after introduction of increasing pressures of CD_3CN: 0.1, 1, 2.5, 5, 10, 20 and 50 Torr (a-g , respectively), following by the introduction of an equilibrium pressure of CD_3CN equal to 1 Torr.

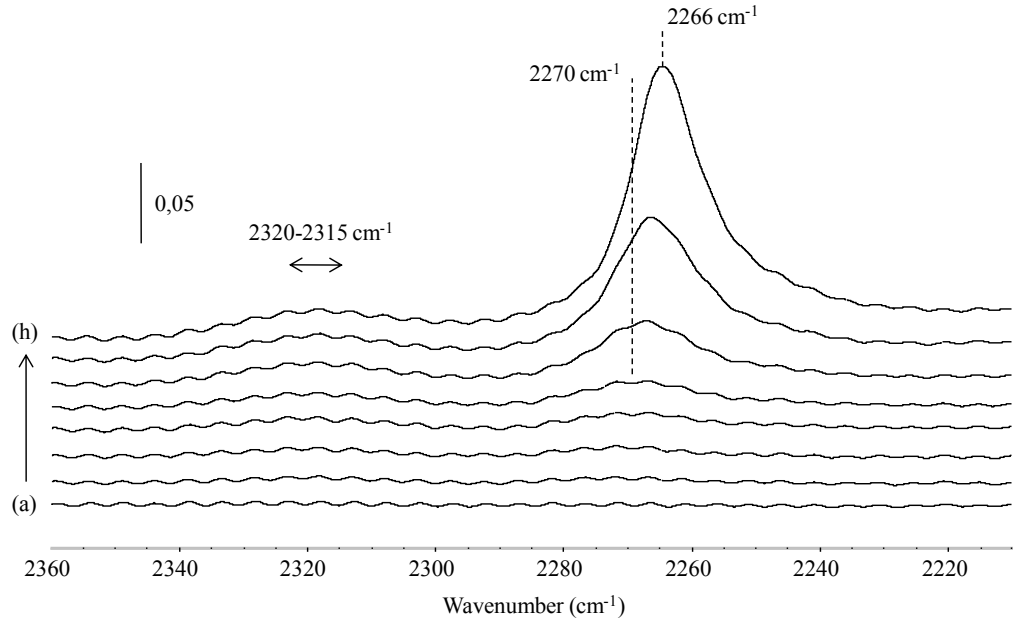


Figure S17. Infrared spectra of BASF Basolite A520 after introduction of increasing pressures of CD_3CN: 0.1, 1, 2.5, 5, 10, 20 and 50 Torr (a-g , respectively), following by the introduction of en equilibrium pressure of CD_3CN equal to 1 Torr.

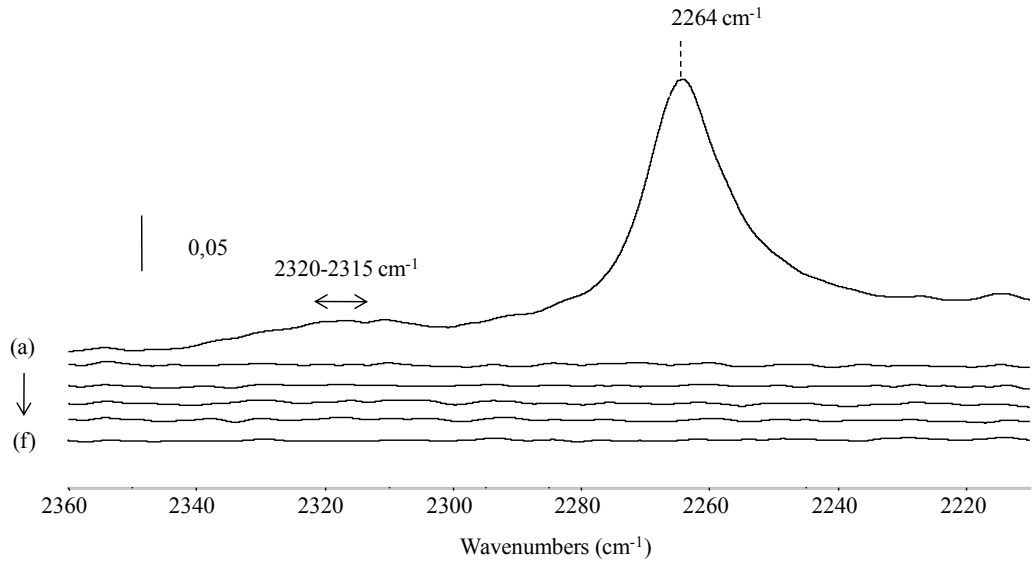


Figure S18. Infrared spectra of MIL-53(Al)-FA after adsorption of CD_3CN at room temperature under 1 Torr (a) followed by secondary vacuum treatment at room temperature (respectively (b) and (c)), 50 °C (d), 100 °C (e), 150 °C (f) and 200°C (g).

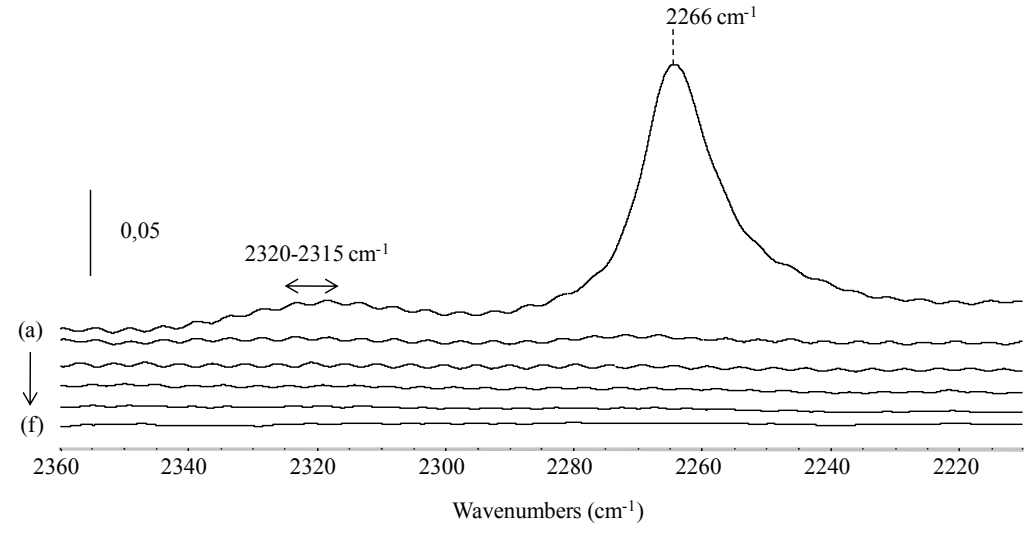


Figure S19. Infrared spectra of BASF Basolite A520 solid after adsorption of CD_3CN at room temperature under 1 Torr (a) followed by secondary vacuum treatment at room temperature (respectively (b) and (c)), 50 °C (d), 100 °C (e), 150 °C (f) and 200°C (g).

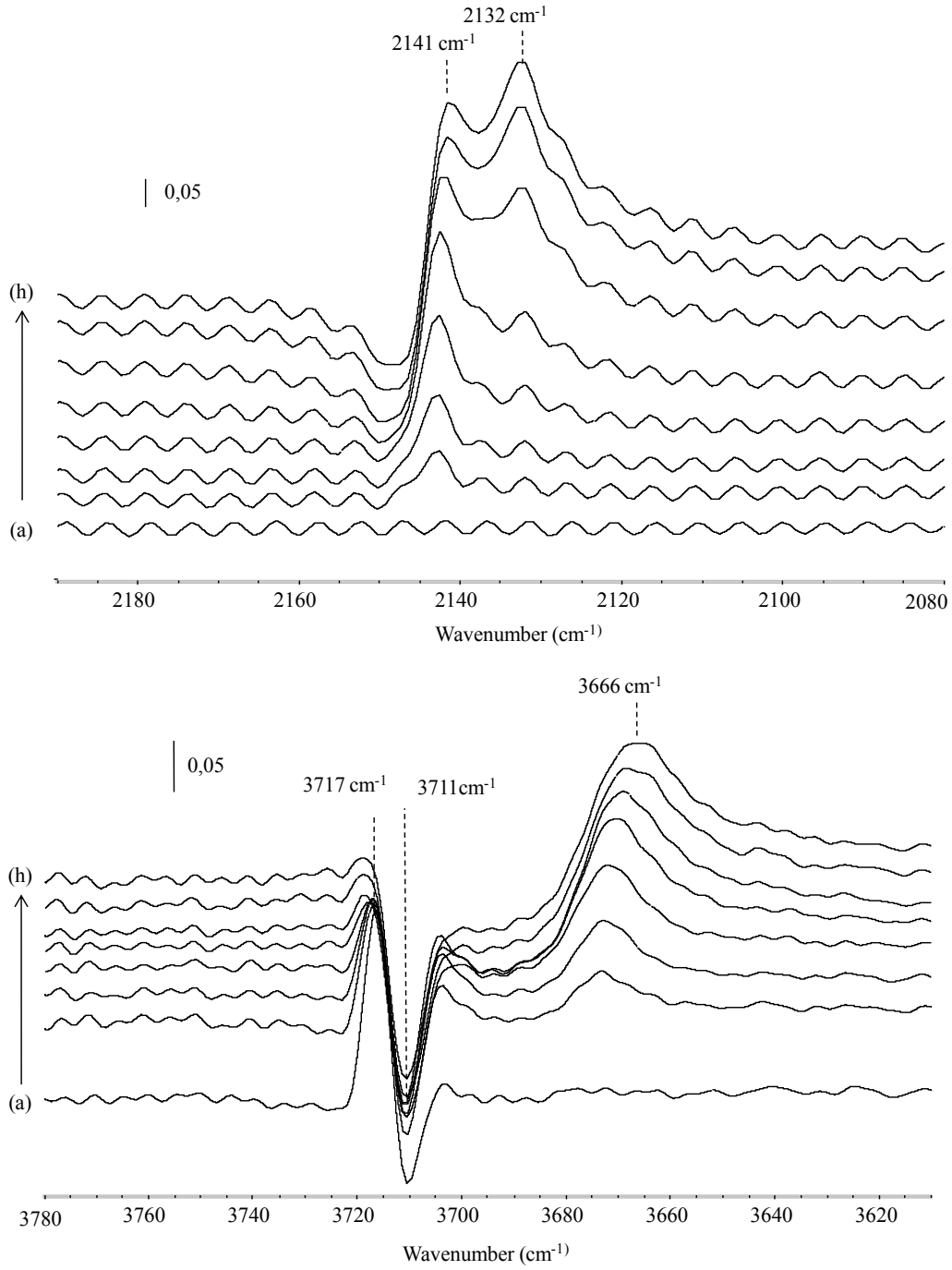


Figure S20. Infrared spectra of MIL-53(Al)-FA after introduction of increasing pressures of CO: 0.1, 1, 2.5, 5, 10, 20 and 50 Torr (a-g , respectively), following by the introduction of an equilibrium pressure of CO equal to 1 Torr (h).

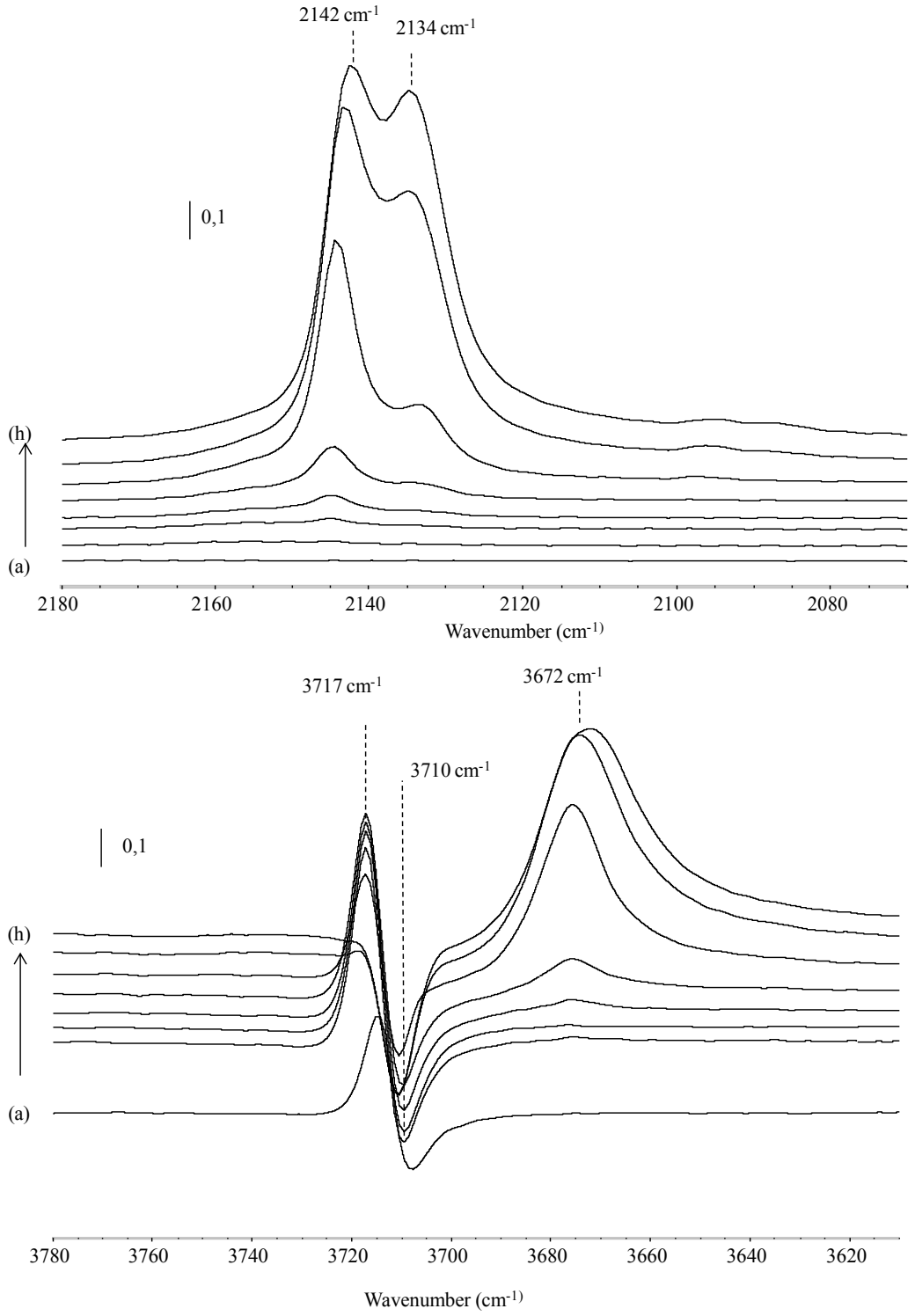


Figure S21. Infrared spectra of BASF Basolite A520 solid after introduction of increasing pressures of CO: 0.1, 1, 2.5, 5, 10, 20 and 50 Torr (a-g , respectively), following by the introduction of an equilibrium pressure of CO equal to 1 Torr (h).

7. Microwave synthesis of aluminum fumarate

BASF Basolite A520(30 min): In a glass beaker, 0.0221 mol of $Al_2(SO_4)_3$•$18H_2O$ was dissolved in 70 mL of water at room temperature and heated at 60 °C. A mixture of 0.044 mol of fumaric acid and 0.133 mol of NaOH was then dissolved in 70 mL of water, heated at 60 °C and then pumped into the solution within 15 min. The white suspension obtained was kept at 60 °C for 30 min. To remove the NaOH, unreacted metal precursor and organic ligand, the purification was carried out using solvent treatments with water and ethanol at 80 °C for 3 h, respectively, before drying at 100 °C overnight.

MIL-53(Al)-FA_MW(15 min): Microwave-assisted hydrothermal method applied for the synthesis of Al fumarate in water solvent. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (9.5 mmol), fumaric Acid (19 mmol) and urea (57 mmol or not) were dissolved in 17.8 mL of H_2O. The molar ratio of the mixture solution was 1 $Al_2(SO_4)_3$: 2 fumaric Acid : 6 urea : 100 H_2O. The reaction mixture was loaded in a 100 mL volume of Teflon-capped reactor and then heated up to 130 °C for 15 min in a microwave oven (MicroSYNTH) with a microwave power of 800 W. After completing the synthesis, the product mixture was cooled down to room temperature and the same purification procedure was carried out as mentioned above for BASF Basolite A520(30 min).

Table S5. Comparison of BASF Basolite A520(30 min) and MIL-53-FA_MW(15 min)

Studied parameters	BASF Basolite A520(30 min)	MIL-53-FA_MW(15 min)
Precursor mole ratio	1$Al_2(SO_4)_3$: 2 Fumaric Acid : 6 NaOH : 350 H_2O	1$Al_2(SO_4)_3$: 2 Fumaric Acid : 6 Urea : 100 H_2O
Reaction Temperature(°C)	60 °C	130 °C
Heating source	Electrical heat	Microwave irradiation
Reaction time (min)	30 min	15 min
S_{BET}(m^2/g)	1025	1065
Pore volume(cm^3/g)[a]	0.469	0.489
Yield(%)[b]	95.9	89.9
Space-time to yield(STY)[c]	2450	15200

(a) Determined by single point adsorption total pore volume of pore at P/P_0=0.99

(b) Yield was calculated by following equation :

$$Yield(\%) = \frac{Product\ weight}{Theoretically\ Determined\ weigth\ of\ Aluminum\ fumrate} \times 100$$

(c) STY was calculated by following equation :

$$STY = \frac{Product\ weight(Kg)}{reaction\ time(day) \times volume\ of\ solution(L)}$$

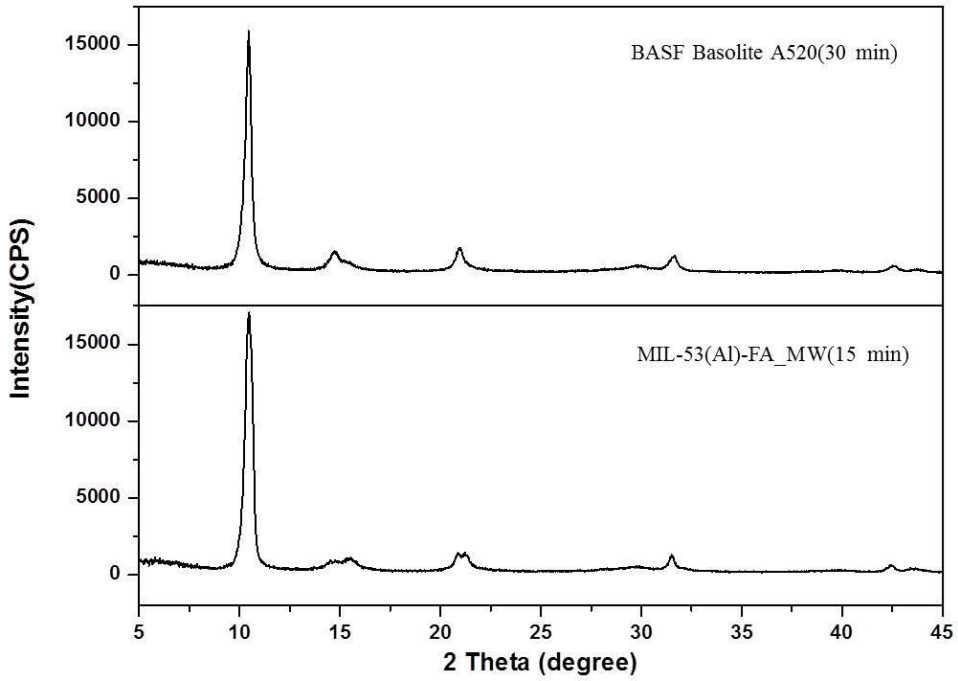


Figure S22. Powder X-ray diffraction patterns (Cu) of BASF Basolite A520(30 min) and MIL-53-FA_MW(15 min).

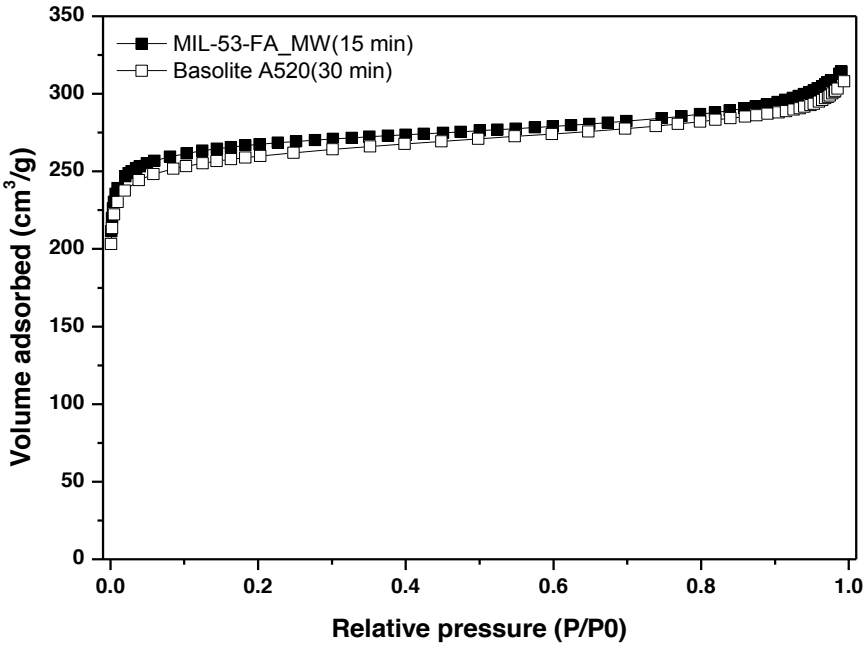


Figure S23. Nitrogen adsorption isotherms for BASF Basolite A520(30 min) and MIL-53(Al)-FA_MW(15min) at 77 K (P_0 = 1 atm).

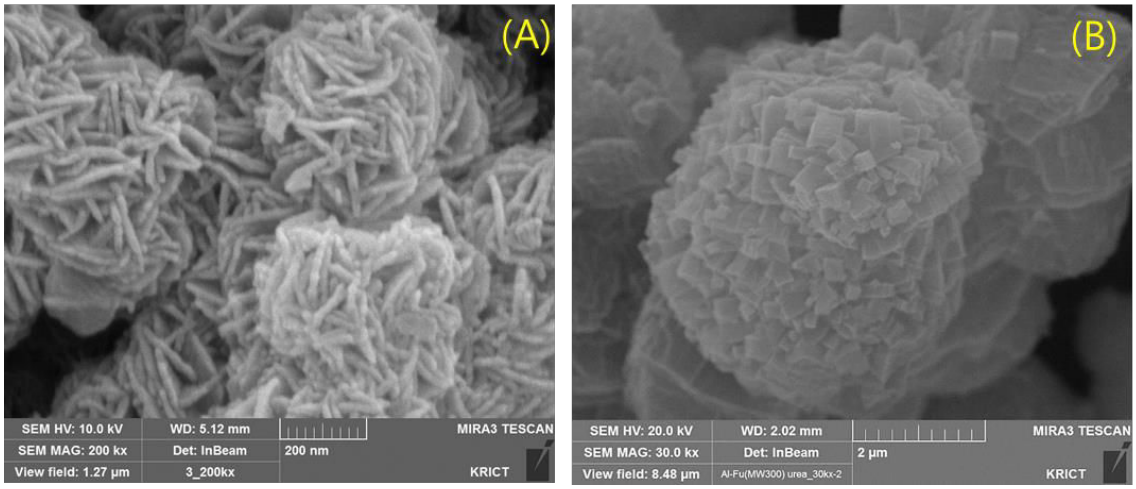


Figure S24. SEM images of (A) BASF Basolite A520(30 min) and (B) MIL-53(Al)-FA_MW(30 min).

8. Catalytic experiments

Catalytic dehydration of ethanol was performed on a custom-built continuous flow reactor (Figure S23). For each catalytic experiment, a sample of the MOF was evacuated overnight at 150 °C prior to reaction in order to determine the mass loss due to the desorption of atmospheric water. The reactor was then loaded with an amount of MOF equivalent to 100 mg of dry material. Subsequently, the MOF was activated at 150 °C under N_2-flow (3 ml/min). The bubbler was loaded with pure ethanol and thermostatically kept at 40 °C during the whole experiment. A 1 ml/min N_2-flow (stream 1) was allowed to saturate with ethanol for 2 hours. After this equilibration step, stream 1 was diluted with 2 ml/min N_2 (stream 2). The resulting mixture was flowed over the MOF bed (feed rate: 4.1 mmol/$g_{catalyst}$·h), followed by on-line GC-analysis (sampling every 40 minutes via a gas sample loop, sampling time 5 seconds). The reaction temperature was first maintained at 250 °C and then increased to 300 °C after approx. 24 hours. Data acquisition and product identification was done on a GC Shimadzu 2010 plus chromatograph equipped with an FID-detector and a GSBP-1 column (100m, inner diameter 0.25 mm). Peak surface areas were extracted using the UniChrom V software package.

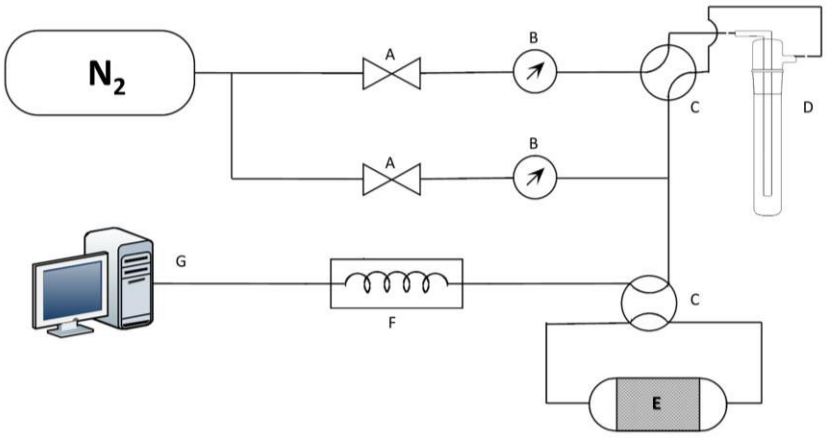


Figure S25. Schematic overview of the reactor setup. A: two-way valve; B: mass flow controller and pressure gauge; C: four-way valve; D: Thermostatic bubbler containing pure ethanol; E: flow reactor with heating mantle; F: on-line GC; G: Data acquisition and processing.

9. Analysis of the host-guest interactions

As discussed in the publication, we have compared the theoretical and experimental distances between the free water molecules and the framework (figure S26).

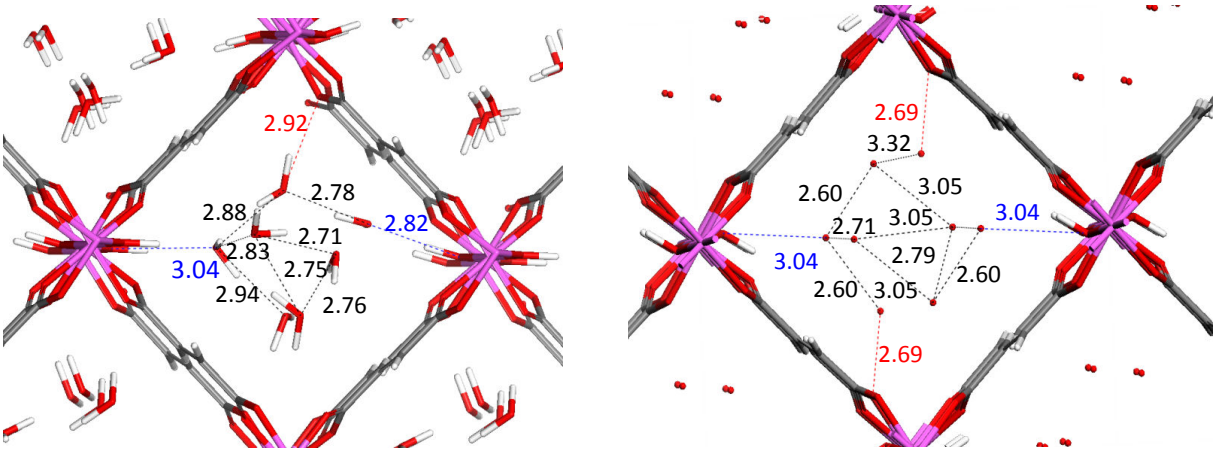


Figure S26. Crystal structure of the MIl-53-FA in its hydrated form. Left : DFT optimized model, right : refined experimental model. The aluminum, oxygen; carbon and hydrogen atoms are in purple, red, black and white, respectively. Interatomic distances are in Angströms. The arrows in black, blue and red correspond to the interactions between the water molecules themselves and between the water and both the μ_2-OH functions and the carboxylate group O_c.

10. Crystallographic files in .cif format

```
data_BasoliteA520
_audit_creation_method    'Created with CONVERT.DLL (www.crystalimpact.com)'
_audit_creation_date        2014-12-17
_audit_update_record        2014-12-17
_chemical_formula_sum    'C4  H11 O9 Al'
_chemical_formula_weight          220.100
_cell_length_a         6.8419(30)
_cell_length_b        12.0877(22)
_cell_length_c        14.207(10)
_cell_angle_alpha   90.000
_cell_angle_beta     122.547(62)
_cell_angle_gamma          90.000
_cell_volume990.4(11)
_cell_formula_units_Z       4
_symmetry_int_tables_number    14
_symmetry_space_group_name_H-M    'P 1 21/c 1'
_symmetry_space_group_name_Hall    '-P_2ybc'

loop_
_symmetry_equiv_pos_site_id
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
1 x,y,z
2 -x,1/2+y,1/2-z
3 -x,-y,-z
4 x,1/2-y,1/2+z

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
_atom_type_radius_bond
Al       ?        1.200
O        ?        1.200
```

```
C       ?       1.200
H       ?       1.200

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_attached_hydrogens
_atom_site_calc_flag
_atom_site_thermal_displace_type
_atom_site_u_iso_or_equiv
Al1 Al  0.5000  0.5000  0.0000  1.000 2 d ? d ? ?
Al2 Al  0.0000  0.5000  0.0000  1.000 2 c ? d ? ?
O1 O  0.1801  0.5173  0.9402  1.000 4 e ? d ? ?
O2 O  0.2471  0.4002  0.1159  1.000 4 e ? d ? ?
O3 O  0.5384  0.3688  0.0844  1.000 4 e ? d ? ?
O4 O  0.4506  0.0933  0.3797  1.000 4 e ? d ? ?
O5 O  0.7828  0.1133  0.3994  1.000 4 e ? d ? ?
C1 C  0.4298  0.3470  0.1338  1.000 4 e ? d ? ?
C2 C  0.5544  0.2650  0.2220  1.000 4 e ? d ? ?
C3 C  0.4558  0.2279  0.2738  1.000 4 e ? d ? ?
C4 C  0.5787  0.1410  0.3604  1.000 4 e ? d ? ?
H2 H  0.7297  0.2322  0.2431  1.000 4 e ? d ? ?
H3 H  0.2777  0.2579  0.2516  1.000 4 e ? d ? ?
H1 H  0.0771  0.4744  0.8693  1.000 4 e ? d ? ?
Ow1 O  0.8051(10)  0.5085(28)  0.3774(12)  1.000 4 e ? d ? ?
Ow2 O  0.8686(39)  0.6600(9)  0.5639(10)  1.000 4 e ? d ? ?
Ow3 O  0.2968(64)  0.6760(9)  0.4404(13)  1.000 4 e ? d ? ?
Ow4 O  1.1135(40)  0.5035(14)  0.3126(8)  1.000 4 e ? d ? ?
```

université PARIS-SACLAY
ÉCOLE DOCTORALE
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Titre : Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type "Metal-Organic Frameworks"

Mots clés : MOFs, COV, air habitacle, adsorption, Infra-Rouge, synthèse, chambre environnementale

Résumé : La sensibilisation du grand public à la pollution intérieure, les exigences croissantes des réglementations/recommandations, le tout combiné à une nécessité de se démarquer de la concurrence, font de la limitation de la concentration des COV (Composés Organiques Volatils) dans l'air habitacle un enjeu crucial pour l'industrie automobile. En effet, à l'intérieur des véhicules, les COV sont principalement issus de l'air extérieur par combustion et évaporation du carburant mais, contrairement aux autres polluants, ils peuvent également avoir une origine intérieure à l'habitacle de par la désorption de substances chimiques utilisées lors de la fabrication des matériaux présents dans le véhicule. La capture des COV par adsorption sur charbons actifs ou zéolithes est à ce jour l'une des techniques d'abattement des COV les plus efficaces et les moins coûteuses mais souffre de certaines limitations (sélectivité, régénération). L'objectif de cette thèse a consisté à étudier une alternative avec l'emploi d'une autre classe d'adsorbants hybrides : les Metal-Organic Frameworks (MOFs). Formés de briques inorganiques connectées par des ligands organiques, ces matériaux poreux cristallisés présentent une grande diversité structurale ainsi qu'une composition chimique (métal, ligand) et une porosité (taille des pores, surface spécifique et volume poreux) extrêmement modulables. Ce travail de thèse a consisté à évaluer les performances d'une série d'une dizaine de MOFs, possédant des propriétés chimiques (acidité, redox, hydrophiles /hydrophobes, etc.) et structurales (taille et forme des pores, réseaux rigides ou flexibles, etc.) différenciées mais aussi de leur stabilité avérée (eau, température) et mise à l'échelle déjà établie. En plus des caractérisations usuelles (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, spectroscopie Infra-Rouge, porosimétrie N_2 à 77 K), la spectroscopie *operando* a été utilisée pour simuler le comportement de ces MOFs en présence de COV dans des conditions aussi proches que possible de la réalité. Les adsorbants les plus prometteurs ont ensuite été mis à l'échelle (50-100 g) et mis en forme (agglomérats) puis testés en chambre de simulation environnementale.

Title : Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type "Metal-Organic Frameworks"

Keywords : MOFs, VOC, indoor air pollution, adsorption, Infrared, environmental chamber

Abstract: The indoor air pollution awareness of general public, the increasing demands of regulations/recommendations, both combined with a need to stand out from the competition, make limiting the concentration of VOCs (Volatile Organic Compounds) in the air cockpit crucial for the automotive industry. For example, inside a vehicle, the VOCs are originated from the outside air by combustion and evaporation of fuel. However, unlike other pollutants, it may also have an inner origin from desorption of existing chemical substances used in the manufacture of the vehicle. Thus, the capture of VOCs by adsorption is one of the challenging techniques today. In this context, activated carbon and zeolite based VOC abatement are effective and least expensive but suffers some limitations in stability, selectivity and regeneration. The aim of this thesis was to study an alternative class of 'hybrid' adsorbents i.e. Metal-Organic Frameworks (MOFs). These porous crystalline materials are built by the association of inorganic bricks connected by organic ligands. They have highly tunable structural diversity, chemical composition (metal:ligand) and porosity (pore size, surface area and pore volume). Moreover, they possess almost infinite ability to vary both the metal center and the organic ligand that is not found at this level in zeolites and activated carbons. The work was to evaluate the performance of a series of MOFs, having diverse architecture (size and shape of the pores, rigid or flexible networks ...), chemical properties (acidity, redox, hydrophilic/ hydrophobic, etc.) and stability (water, temperature). In addition to the usual characterization (X-ray diffraction, thermogravi-metric analysis, infrared spectroscopy, porosimetry N_2 at 77 K), spectroscopy *operando* was performed to simulate the behavior of these MOFs in the presence of VOCs in conditions as close as possible to the reality. Furthermore, the most promising adsorbents were scaled up (50-100 g) and fabricated as agglomerates and tested for environmental simulation chamber.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France