

Liste des abréviationsSymbole grec

<i>Abréviation</i>	<i>Définition</i>
ΔH	variation enthalpie
α	Alpha (Phase cristalline)
β	Béta (Phase cristalline)
δ	Delta (Phase cristalline)
γ	Gamma (Phase cristalline)
P (mmHg)	Pression d'Ar à l'équilibre
P_0 (mmHg)	Pression vapeur saturante
R	Constante des gaz parfaits (8.314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
R^2	Coefficient de corrélation
$\varepsilon : (1+ 1/Pe)$	Paramètre de Dubinin-R
I_0	Intensité de la radiation incidente
V (cm ³ .g ⁻¹)	quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.
V_0 (cm ³ .g ⁻¹)	capacité maximale d'adsorption par gramme d'adsorbant.
β (g.mg ⁻¹)	Constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation
σ_m	L'aire occupée par une molécule d'argon 14,2Å ² /mol.
K (mol ² k.J ⁻²)	constante liée à l'énergie d'adsorption.
K, m	constante d'équilibre, exposant du modèle de Toth
n_s (mmol.g ⁻¹)	capacité maximale d'adsorption de Toth
K_H	constante de Henry

LISTE DES ABREVIATIONS

θ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacité d'adsorption.
θ_{max} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Capacité d'adsorption maximale
$K_{L,f}$ ($\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$)	Constante de Langmuir- Freundlich.
STP	Standard Temperature and Pressure au CNTP
λ (nm)	Longueur d'onde d'absorption

Techniques Expérimentales

<i>Abréviation</i>	<i>Définition</i>
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des Rayons-X
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
XRPD	Diffraction des Rayons-X sur Poudre
CPG	chromatographie en phase gazeuse
BJH	Barret-Joyner-Halenda
RAMAN	Sir C.V. Raman
IRTF-ATR	Infra-Rouge à transformée de Fourier – réflexion totale atténuée

Acronymes

<i>Abréviation</i>	<i>Définition</i>
<i>NOTT</i>	<i>University of Nottingham</i>
<i>UMCM</i>	<i>University of Michigan Crystalline Material</i>
<i>HKUST</i>	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
<i>IRMOF</i>	<i>Isorecticular Metal – Organic Framework</i>
<i>MIL</i>	<i>Material of Institut Lavoisier</i>
<i>MOF</i>	<i>Metal-Organic Framework</i>
<i>PBU</i>	<i>Primary Building Unit</i>
<i>SBU</i>	<i>Secondary Building Unit</i>
<i>UiO</i>	<i>University of Oslo</i>
<i>CUK</i>	<i>Cambridge University–KRICT</i>
<i>TMBB</i>	<i>trimer molecular building block</i>
<i>DUT</i>	<i>Dresden University of Technology</i>
<i>ICDD</i>	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
<i>POST</i>	<i>Pohang University of Science and Technology</i>
<i>ZMOFs</i>	<i>Zeolite-like metal organic frameworks</i>
<i>ZIF</i>	<i>Zeolite Imidazolate framework</i>
<i>MTV-MOFs</i>	<i>les multivariate MOFs</i>

LISTE DES ABBREVIATIONS

<i>DMOF</i>	<i>DABCO metal–organic framework</i>
<i>MCM</i>	<i>Mobil Composition of Matter</i>
<i>PCN</i>	<i>Porous Coordination Network</i>
<i>SBA</i>	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
<i>NU</i>	<i>Northwestern University</i>
<i>POM</i>	<i>polyoxometalates</i>
<i>TS</i>	<i>Titanium silicalite</i>
<i>DLC</i>	<i>Diamonds like carbon</i>
<i>IUPAC</i>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>BioMOF</i>	<i>Biomaterial-inspired growth and processing of metal-organic frameworks</i>

Ligands organiques

<i>Abréviation</i>	<i>Définition</i>
<i>BDC/bdc</i>	<i>Acide téréphtalique ou 1,4-benzenedicarboxylique</i>
<i>TATB</i>	<i>4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate;</i>
<i>Benzotriazole</i>	<i>3,5-diethyl-1,2,4-triazole</i>
<i>H4L¹</i>	<i>Acide biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylique</i>
<i>Dabco</i>	<i>1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane</i>
<i>BTB</i>	<i>1,3,5-benzenetribenzoate</i>
<i>BTC</i>	<i>1,3,5-benzenetricarboxylate (H3BTC)</i>
<i>HBTC</i>	<i>1,3,5-tri(4-carboxyphenyl)benzene (H3BTC)</i>
<i>NDC</i>	<i>2,6-naphthalenedicarboxylate nte 5,5',5''-(4,4',4''-nitrilotris (benzene-4,1-diyl)-tris (ethyne-2,1-diyl)) triisophthalate</i>
<i>H2bhfp</i>	<i>2,2-bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropane</i>
<i>DABCO</i>	<i>1,4-diazabicyclo [2,2,2]- octane</i>
<i>BenzTB</i>	<i>N,N,N,N_-benzidinetetrabenzoate</i>
<i>méthylimidazole</i>	<i>2-Phenyl-4(5)-[[4-(pyrimidin-2- yl)piperazin-1-yl]methyl]imidazole</i>

Note : *d'autres grandeurs et unités pourront être utilisées et définies lors de leur première apparition dans le texte.*

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	<i>1</i>
------------------------------------	----------

CHAPITRE I :PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>I.1. Introduction</i>	<i>3</i>
<i>I.1.1 les matériaux hybrides organiques-inorganiques (MOFs)</i>	<i>4</i>
<i>I.1.2 Structure</i>	<i>4</i>
<i>I.1.3 Taille des pores et fonctionnalisation</i>	<i>7</i>
<i>I.1.4 Les MILs</i>	<i>11</i>
<i>I.1.4.1 Flexibilités des MILs</i>	<i>11</i>
<i>I.1.4.2 Les MIL-100 et MIL-101</i>	<i>12</i>
<i>I.1.5 Les MILs et leurs applications</i>	<i>14</i>
<i>I.1.5.1 Séparation, purification et stockage de gaz</i>	<i>14</i>
<i>I.1.5.2 Catalyse hétérogène</i>	<i>17</i>
<i>I.1.5.3 Adsorption de molécules bioactives</i>	<i>18</i>
<i>I.1.5.4 Propriétés électrochimiques</i>	<i>19</i>
<i>I.2 Le nitrure de carbone graphitique (gC_xN_yH_z)</i>	<i>21</i>
<i>I.2.1 Les différentes phases du nitrure de carbone</i>	<i>22</i>
<i>I.2.2 Historique du g-CN</i>	<i>24</i>
<i>I.2.2 Effet du rapport cyclique</i>	<i>26</i>
<i>I.2.3 Les modifications du g-CN</i>	<i>29</i>
<i>I.2.5 Les applications possibles du nitrure de carbone</i>	<i>31</i>
<i>Conclusion</i>	<i>33</i>
<i>Références:</i>	<i>34</i>

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

<i>II.1. Diffraction des rayons X</i>	<i>47</i>
<i>II. 2 Mesure de la surface spécifique et de la porosité</i>	<i>50</i>
<i>II.3 Microscopie électronique</i>	<i>58</i>
<i>II4. Spectrophotométrie UV à Réflexion diffuse</i>	<i>60</i>

<i>II.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)</i>	62
<i>II.6 Microspectrométrie Raman</i>	64
<i>II .7.Caractérisation thermique</i>	67
<i>Références</i>	68

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISSCUSION

<i>III. Introduction</i>	70
<i>III.1 Synthèse et caractérisation de g-C₃N₄</i>	73
<i>III.1.1 Monomère et mécanisme de formation de g-C₃N₄</i>	73
<i>III. 2. Synthèse de g-C₃N₄</i>	75
<i>III.3.Caractérisation de g-C₃N₄</i>	76
<i>III.3.1. Diffraction des rayons X</i>	76
<i>III.3.2. Adsorption d'argon a 87 K</i>	77
<i>III.3.3. Spectroscopie infrarouge FTIR-ATR</i>	80
<i>III.3.4. Spectroscopie UV-visible solide</i>	82
<i>III.3.5. Analyse thermique ATG</i>	83
<i>III.4.Elaboration des Composés Organique-Inorganiques</i>	84
<i>III.4.1. Matériaux étudiés</i>	84
<i>III.5.Caractérisation de MIL-101et MIL-101@g-CN</i>	85
<i>III.5.1. Diffraction des rayons X</i>	85
<i>III.5.2. Volumétrie d'adsorption d'argon de MIL-101 et les MIL-101@g-CN(%)</i>	88
<i>III.5.3 Spectroscopie Infrarouge IRTF-ATR et μ-Raman</i>	91
<i>III.5.6 Caractérisation par UV-visible solide</i>	95
<i>III.5.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	97
<i>III.5.8 Analyses thermiques gravimetriques</i>	100
<i>Conclusions</i>	102
<i>Références :</i>	103

CHAPITRE IV : Adsorption du CO₂ sur MIL-101, MIL-101@g-CN

<i>IV. Introduction</i>	106
<i>IV.1. Préparation de l'échantillon</i>	106
<i>IV.2. Isotherme d'adsorption du CO₂ dans les conditions optimales</i>	106
<i>IV-3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption du CO₂</i>	108
<i>3-1-Modèle de Dubinin-Radushkevich(D.R)</i>	109
<i>3-2- Modèle de Toth</i>	114
<i>3-3- Isotherme de Langmuir-Freundlich</i>	120
<i>Conclusion</i>	125
<i>Références:</i>	127

CHAPITRE V : Oxydation du cyclohexène en présence de catalyseurs à base de MOFs

<i>V. Introduction</i>	129
<i>V.1 Oxydation du cyclohexène par voie catalytique</i>	130
<i>V.2 Effet du solvant</i>	132
<i>V.3 Effet de l'oxydant</i>	133
<i>V.4 Mécanismes proposés pour l'oxydation du cyclohexène</i>	136
<i>V.5 Description du système expérimental</i>	138
<i>V.6 Analyses des mélanges réactionnels</i>	139
<i>V.7 Tests catalytiques</i>	142
<i>V.7.1 Test à blanc</i>	143
<i>V.7. 2 Oxydation par catalyse hétérogène</i>	143
<i>V.10. Oxydation en présence de H₂BDC</i>	148
<i>V.11. Oxydation en présence de g-C₃N₄</i>	149
<i>V.12. Etude de la stabilité des catalyseurs</i>	150
<i>Conclusion</i>	151
<i>Références</i>	153
<i>Conclusions Générale et perspectives :</i>	160
<i>Annexe</i>	163

INTRODUCTION GENERALE

La synthèse de solides organisés microporeux et mésoporeux a fait l'objet d'un nombre impressionnant de travaux scientifiques ces dernières décennies et ces matériaux sont aussi abondamment utilisés industriellement en tant qu'adsorbants, catalyseurs ou encore supports de catalyseurs. Les zéolithes constituent la classe de matériaux poreux la plus utilisée à l'échelle industrielle principalement dans l'industrie pétrolière et pétrochimique. Depuis le début des années 2000, une nouvelle classe de matériaux cristallins nanoporeux hybrides organiques-inorganiques : Metal-Organic Framework ou MOFs, suscite un grand intérêt de la part de la communauté scientifique. La grande diversité structurale (taille et géométrie des pores) combinée à la variété des propriétés physico-chimiques de ces nouveaux matériaux (fonctionnalisation de la surface interne...) offre de nombreuses possibilités d'applications très prometteuses. Contrairement aux matériaux zéolitiques dont la structure cristalline relativement rigide est formée à partir de liaisons (Si-O) fortes, les MOFs présentent un réseau basé sur des liaisons fortes (liaisons covalentes des ligands organiques) et des liaisons plus faibles (liaisons de coordination, liaisons hydrogène...). Les propriétés physico-chimiques très variées des MOFs laissent entrevoir de nombreuses applications notamment pour le stockage de gaz ou la catalyse. Néanmoins, l'utilisation à l'échelle industrielle de ces matériaux aux propriétés fascinantes reste limitée. Des études ont effectivement reporté la faible stabilité en température et en présence d'eau, même à l'état de traces, de certains MOFs. Bien qu'aujourd'hui, leurs propriétés d'adsorption de molécules d'intérêt industriel ou environnemental (méthane, dioxyde de carbone ou dihydrogène) aient été largement étudiées dans la littérature, il reste de nombreux domaines à explorer pour aller vers une compréhension complète des relations liant les propriétés d'adsorption, la stabilité chimique, hydrothermale et les propriétés structurales de ces nouveaux matériaux hybrides.

Par ailleurs, le nitrure de carbone graphitique ($g-C_3N_4$) a suscité l'intérêt des chercheurs qui ont ainsi caractérisé extensivement sa structure. Ce matériau présente des propriétés semi-conductrices (photocatalyse) qui le font ressembler au photo-catalyseur TiO_2 , mais le $g-C_3N_4$ est un semi-conducteur organique dont la capacité à photodissocier l'eau est élevée. Il a aussi l'avantage d'être bon marché et facile à synthétiser à grande échelle. En effet, celui-ci est obtenu par un simple traitement thermique à $550^\circ C$ de composés azotés comme l'urée ou la mélamine. Enfin, comme nous le verrons le $g-C_3N_4$ est un polymère dont la structure est connue, cependant le lien entre sa structure et ses propriétés est difficile à mettre en évidence.

Le projet développé dans cette thèse consiste à élaborer un matériau innovant, en intégrant la conductivité thermique élevée de g-C₃N₄ aux propriétés fascinantes des MOF. Le composite ainsi mis au point sera désigné par MOFs@ g-C₃N₄.

Ainsi on commencera par la synthèse du matériau en feuillets g-C₃N₄, dont la structure est parfaitement définie puis on l'intégrera dans le milieu de synthèse des MOFs. Le but de cette thèse est de parvenir à mieux comprendre la structure et l'origine des propriétés de ce matériau composite qu'est le MIL-101@gCN comme une étape fondamentale indispensable si l'on veut améliorer de manière raisonnable son efficacité catalytique et adsorptive.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres distincts :

Le **chapitre 1** est consacré à la présentation des différents items liés à cette thèse qui permettent de préciser le contexte de notre étude. Nous nous attarderons sur la littérature concernant le g-C₃N₄ et le MIL-101, et plus particulièrement sur les résultats concernant la caractérisation structurale et les propriétés de ces deux matériaux.

Dans le **chapitre 2**, nous présenterons les méthodes et les techniques de caractérisations utilisées.

Le **chapitre 3**, est consacré à l'étude expérimentale des caractéristiques physico-chimiques des matériaux synthétisés. Après une présentation de la synthèse des g-C₃N₄, MIL-101 et nos composites, il y sera question de la structure et des propriétés des différents matériaux élaborés.

Le **chapitre 4** est dédié à l'adsorption de CO₂ aussi bien sur MOFs que sur MOF@gCN à différentes températures d'adsorption. On traitera aussi de la modélisation des isothermes d'adsorption.

Le **chapitre 5**, est dédié à l'oxydation du cyclohexène en présence des matériaux étudiés, et l'effet de la quantité de g-C₃N₄ ajouté sur les propriétés catalytiques des composites y sera discutée.

Enfin, une conclusion mettra l'accent sur les résultats les plus importants auxquels ce travail de thèse a abouti et des perspectives seront proposées.

CHAPITRE I

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Introduction

Les matériaux poreux désignent des matériaux présentant une porosité structurale, leurs structures tridimensionnelles laissant apparaître de nombreuses cavités appelées pores. Les réseaux poreux ainsi formés peuvent être de nature très différente avec une porosité plus ou moins homogène et régulière. L'existence de cette porosité offre à ces matériaux une grande surface spécifique définie comme la surface interne accessible par unité de masse du matériau. Cette grande surface spécifique confère aux matériaux poreux des propriétés d'adsorption et de catalyse très intéressantes. Leurs applications industrielles sont très nombreuses, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène et des technologies de séparation, purification et stockage de gaz d'intérêt industriel. Ils sont également utilisés comme agents déshydratants du gaz naturel ou pour le piégeage et le stockage des ions radioactifs tels que le césium et le strontium, ou d'ions lourds (Pb, Hg...) [1-3].

La classification de l'IUPAC distingue les matériaux poreux en trois catégories en fonction de la taille de leurs pores [4] :

- ◆ les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm,
- ◆ les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm,
- ◆ les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

On regroupe sous le nom de matériaux nanoporeux, les matériaux micro et mésoporeux dont la taille de pores est inférieure à 50 nm.

Les matériaux poreux peuvent également être classés en fonction de leur régularité structurale :

- ◆ les matériaux cristallins, tels que les zéolithes et les MOFs (ou Metal Organics Frameworks), présentant à l'échelle atomique un arrangement tridimensionnel périodique.
- ◆ Les matériaux ordonnés, tels que les argiles, les nanotubes de carbone... Les caractéristiques de leurs pores sont géométriquement bien définies, mais le matériau ne présente en général pas de caractère cristallin.
- ◆ les matériaux poreux amorphes qui sont considérés comme des liquides qui ne coulent pas. Parmi les matériaux amorphes on peut citer l'exemple du verre, les charbons actifs et les aérogels. En effet, ces matériaux présentent une structure atomique désordonnée à longue distance comme les liquides, mais comme les solides ils ont une forme figée. Ils ne présentent pas de périodicité cristalline, de forme irrégulière et la distribution de taille de leurs pores est assez large.

Nous allons nous intéresser dans ce qui suit à la première classe de ces matériaux en l'occurrence "les matériaux cristallins" et plus particulièrement les MOFs dont la structure, la synthèse, les applications seront exposées en détails.

I.1.1 Les matériaux hybrides organiques-inorganiques (MOFs)

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux, constituent une classe relativement récente de matériaux nanoporeux cristallins. Les travaux pionniers sur ces matériaux ont été menés par Robson et al dans les années 90 [5, 6]. L'utilisation du terme "Metal-Organic Frameworks" remonte à 1995, et l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière remonte au début des années 2000. Le groupe de Omar Yaghi synthétisa, en 1999, une MOF de taille de pore très importante appelée MOF-5, suscitant ainsi la curiosité de toute la communauté scientifique travaillant sur les matériaux poreux [7]. Depuis lors, le nombre de publications portant sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques connaît une croissance exponentielle. On dénombre aujourd'hui plus de 1000 publications par an sur le domaine, témoignant du fort engouement de la communauté pour ces nouveaux matériaux [8]. Les matériaux de cette famille sont constitués de centres métalliques interconnectés par des ligands organiques de manière à former des structures cristallines nanoporeuses [9].

La synthèse de ces matériaux peut se faire dans des conditions de chimie douce par voie hydrothermale ou solvothermale (dans des solvants tels que les alcools, le diéthylformamide, ou la pyridine par exemple). En raison de la présence d'une partie organique, ces nouveaux matériaux poreux perdent en stabilité thermique (jusqu'à 400°C) par rapport aux matériaux purement inorganiques, tels que les zéolithes qui sont typiquement stables jusqu'à 1000°C. Néanmoins, cette perte en stabilité est largement compensée par les nouvelles possibilités offertes par ces matériaux hybrides. En effet, la versatilité de la chimie de coordination métal-ligand, combinée à la richesse de la chimie organique offre une grande variété chimique et structurale à ces matériaux comparés à ceux classiquement utilisés dans l'industrie, tels que les zéolithes ou les charbons actifs.

I.1.2 Structure

Par leur nature et leur mode de synthèse, les MOFs présentent une grande variété de structures. En effet, ces matériaux hybrides sont constitués de centres métalliques, constituant les nœuds du réseau cristallin, auto-assemblés par des molécules organiques chélatantes,

typiquement des ligands bi-, tri-, ou tétradentates tels que les carboxylates, les amines ou les phosphonates (figure I.1). Contrairement aux matériaux poreux purement inorganiques comme les zéolithes, les MOFs peuvent être synthétisés à partir d'une large gamme d'espèces métalliques.

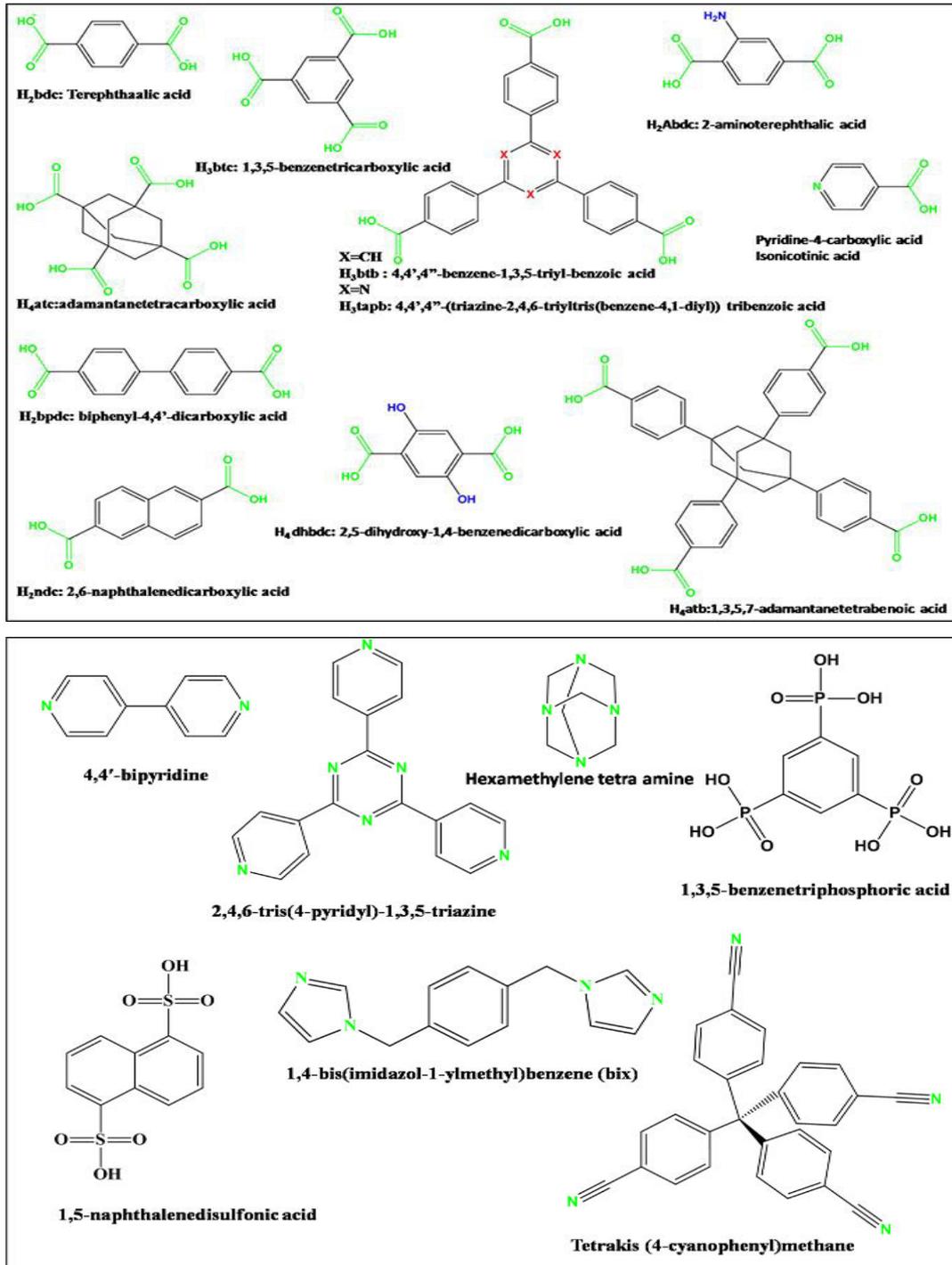


Figure I.1: Ligands organiques fréquemment utilisés pour la synthèse des MOFs [10].

Généralement, les clusters inorganiques sont formés par des cations de métaux de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ...). Ainsi, en fonction du métal utilisé et de son degré d'oxydation le nombre de coordination peut varier de deux à sept conduisant à la formation de complexes métalliques de géométrie très différente qui peut être linéaire, tétraédrique, octaédrique ou encore pyramidale (figure I.2) à base carrée notamment. Les lanthanides sont également utilisés car ils offrent une coordinence plus élevée que les métaux de transition permettant la formation de complexes de coordination où le cation lanthanide est entouré de sept à dix donneurs.

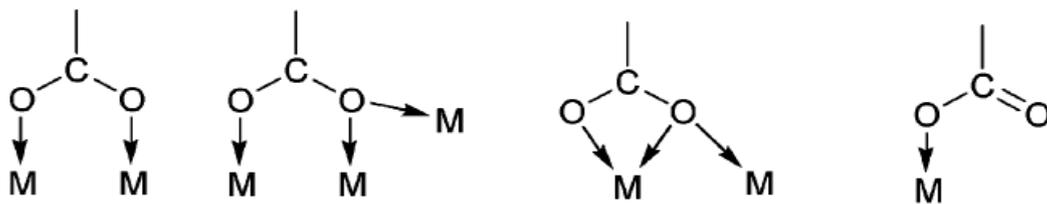


Figure I.2: Les différentes géométries de coordination des ligands à terminaison carboxylate : bidenté (à gauche), pontant (les deux du milieu) et monodenté (à droite) [11].

Les molécules organiques utilisées comme ligands contribuent également, par leur mode de coordination et leur nature chimique, à la grande variété structurale des MOFs. Généralement, les ligands utilisés pour la synthèse des MOFs sont des polycarboxylates ou des molécules polyazotés (figure I.1). Les atomes d'oxygène de terminaison (atomes donneurs) du groupement carboxylate peuvent se coordonner à un cation métallique de différentes manières (figure I.2). Ainsi, en exploitant la grande richesse de la chimie organique associée à la versatilité de la chimie de coordination, une infinité de structures peut être imaginée, la seule limite étant la stabilité thermodynamique des phases obtenues. G. Férey a rapidement mis en évidence, la similitude qui apparaît entre la structure des MOFs et celles des structures zéolitiques existantes [12]. Il a ainsi rationalisé le mode de coordination des différentes entités des MOFs, en introduisant un concept de SBU [13] (Secondary Building Units) prédéfinies et auto assemblées entre elles par les ligands et formant la structure des MOFs. Ce concept a permis la prédiction et l'obtention de solides à pores géants que sont les MIL-100 [14, 15]. Cette rationalisation des structures a également été entreprise en parallèle par Yaghi et O'keeffe [16]. Les clusters inorganiques contenant les cations métalliques d'une part et les squelettes des ligands organiques d'autre part sont pris comme unité de base (SBU). Dans leur représentation chacune de ces unités secondaires est assimilée,

selon le nombre de points d'accroche qu'elle possède, à une forme géométrique simple. Cette conceptualisation des structures est illustrée Figure. I.3.

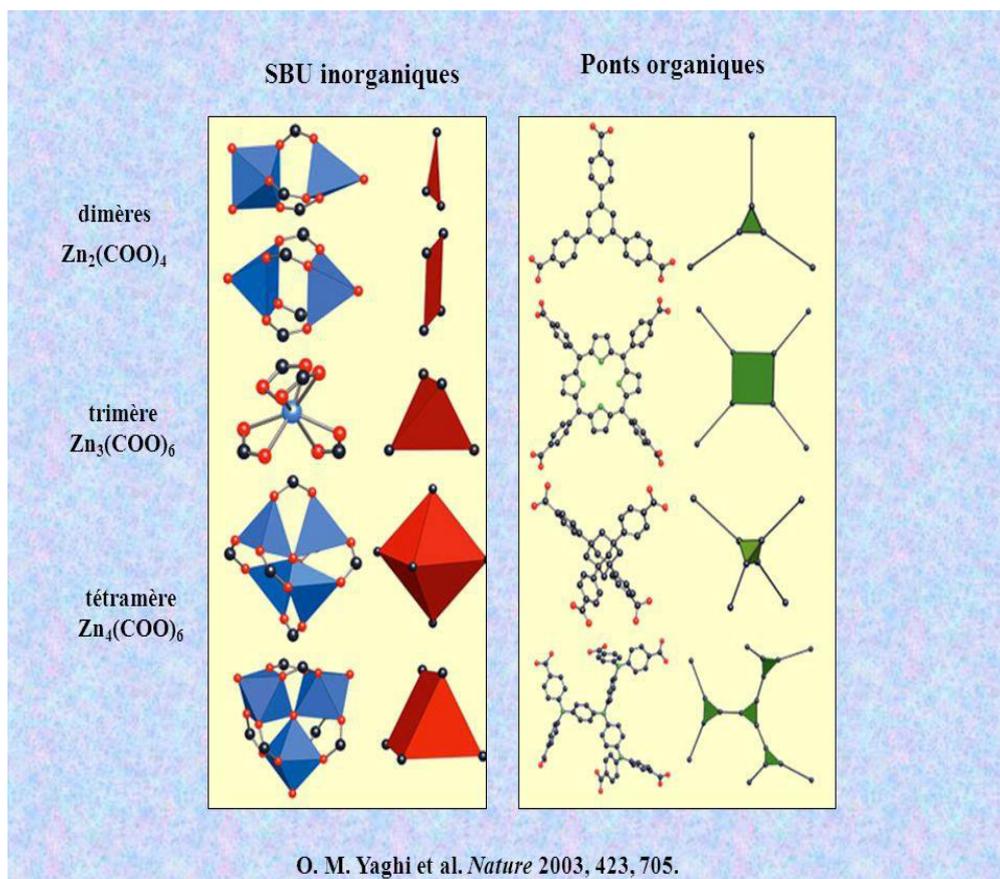


Figure I.3 : Les différentes représentations des SBU organiques et inorganiques selon O'keeffe [16].

I.1.3 Taille des pores et fonctionnalisation

La possibilité de moduler la taille des pores des MOFs et de les fonctionnaliser est un grand avantage par rapport aux matériaux poreux classiques. En effet, une large gamme de matériaux de taille de pore variable allant de quelques angströms (réseau poreux proche de celui des zéolithes) à plusieurs dizaines d'angströms (mésoporeux à petits pores) peut être obtenue. Ces matériaux hybrides permettent alors de combler le vide existant entre les matériaux zéolitiques et les matériaux mésoporeux offrant ainsi de nouvelles opportunités d'applications comme par exemple les transformations catalytiques de grosses molécules (polyaromatiques, glycérides ...) ou bien l'encapsulation de systèmes moléculaires de grande taille tels que les protéines, les principes actifs ou les nanoparticules [17, 18].

La fonctionnalisation peut intervenir soit avant la synthèse où un ligand déjà fonctionnalisé va être utilisé, soit après la synthèse par réaction chimique sur le ligand organique à l'intérieur du pore. On parle dans le deuxième cas de la fonctionnalisation post-synthétique [19, 20]. Ces modifications chimiques permettent notamment de moduler les propriétés de réactivité de la surface interne des pores du matériau introduisant par exemple des sites catalytiques [21]. L'enjeu de la fonctionnalisation des MOFs est le design des matériaux ayant des propriétés physico chimiques optimisées en vue de l'application souhaitée. Les applications potentielles des MOFs à l'échelle industrielle pour l'adsorption, la séparation et le stockage de gaz sont très prometteuses. Néanmoins la faible stabilité hydrothermale d'un grand nombre de ces matériaux constitue un frein notable au développement de procédés industriels basés sur les MOFs. En effet, la liaison métal–ligand est le point faible du matériau et entraîne par hydrolyse sa décomposition [22-23]. Par ailleurs, les solides possédant une porosité hiérarchique, micropores et mésopores, sont également très intéressants en vue d'améliorer les processus catalytiques souvent limités par la diffusion des molécules dans les sites actifs. En effet, l'accès au site actif (situé dans les micropores) peut alors se faire via les mésopores, permettant ainsi de réduire le temps de diffusion tout en gardant les effets du confinement et la sélectivité des sites actifs. Une démarche expérimentale combinée à la simulation moléculaire (prédiction de structure cristalline) a permis d'isoler deux matériaux remarquables qui sont la MIL-100 et la MIL-101 [15, 24-26]. Ces matériaux constituent deux exemples de solides hybrides présentant une porosité dite hiérarchique en raison de la présence de deux types de pores de dimension différente.

En dépit de l'intérêt intrinsèque de ces matériaux, leur utilisation dans certaines applications impose une étape préalable de fonctionnalisation. Par exemple, l'ajout d'un groupement hydrophobe méthylé sur les charpentes de la MOF-5 ($\text{CH}_3\text{-MOF-5}$ et $\text{diCH}_3\text{-MOF-5}$) et de la MIL-101, permet de rendre le matériau moins sensible à l'eau tout en conservant ses propriétés d'adsorption par exemple du dihydrogène [27].

De même, la fonctionnalisation post-synthétique de l'IRMOF-3 et de la MIL-53(Al) par un groupement amide substitué par une longue chaîne alkyle a permis d'améliorer la stabilité en présence d'eau de ces matériaux [28]. La fonctionnalisation peut également permettre d'améliorer les performances du matériau. Par exemple, la décoration de la surface interne de la MIL-53(Al) et la MIL-101 par des groupes amines ou polyamide permet d'augmenter ses capacités d'adsorption du CO_2 [29-31]. En effet, la grande sélectivité de la $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ vis-à-vis du CO_2 résulte de la forte affinité de cette molécule pour les groupements amine. La

voie de synthèse directe la plus fiable consiste à utiliser des ligands organiques chiraux. La POST-1, première MOF homochirale, a été synthétisée en 2000 à partir d'un ligand organique chiral dérivé de l'acide tartrique [32, 33]. Plus rarement, l'arrangement tridimensionnel dans l'espace d'unités secondaires achirales peut conduire pour des raisons de symétrie à un matériau chiral. L'intégration de différents blocs de construction présentant la même géométrie de coordination et de connectivité peut mener à la synthèse de MOFs à composants mixtes (MIX-MOFs ou MTV-MOFs) au sein d'une seule phase [34]. Dans ces matériaux, sont présents au moins deux métaux ou bien deux ligands fonctionnalisés différents. Nouar et al, ont étudié l'influence du mélange cationique ($\text{Cr}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$) sur la structure de MIL-53. Les propriétés d'adsorption et de flexibilité obtenues sont différentes de celles des MOFs parents, et peuvent être ajustées en jouant sur le rapport Cr/Fe (Figure I.4) [34].

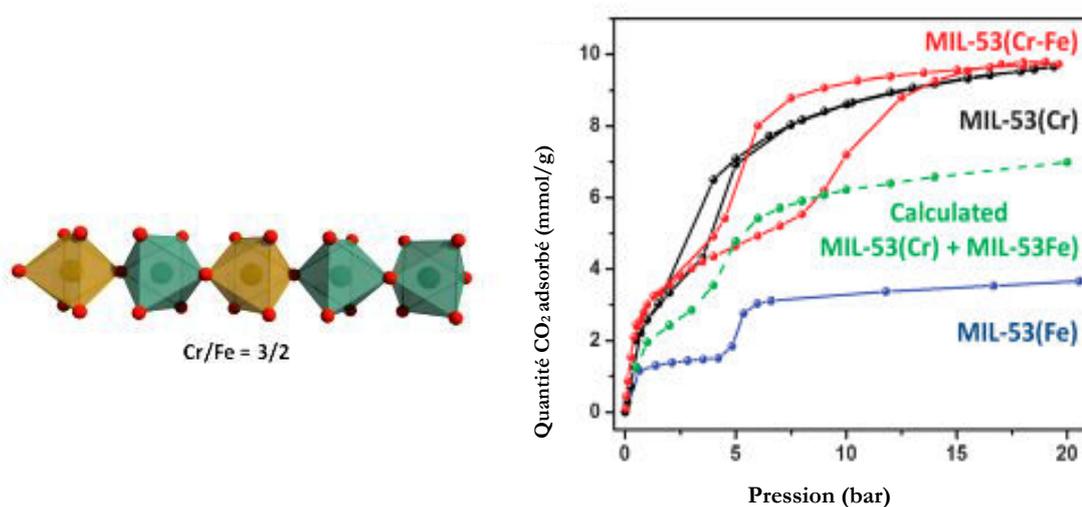


Figure.I.4 Représentation du MIX-MOF MIL-53 (M = Cr (vert) ; M = Fe (marron) ; oxygène en rouge (à gauche). Comparaison des isothermes d'adsorption de CO₂ des MIL-53(Cr-Fe), MIL- 53(Fe) et MIL-53(Cr) (à droite) [34].

Ces MOFs ne sont généralement que peu ordonnés et se présentent sous forme de solides en solution. Néanmoins le concept de MIX-MOFs peut conduire à des matériaux avancés avec des fonctionnalités complexes et inédites et leur synthèse stable constitue un des défis futurs dans les nanomatériaux poreux. Un seul matériau pourrait alors posséder plusieurs propriétés physico-chimiques différentes. Le tableau I.1 permet de donner une idée sur les variétés de MOFs existantes.

Tableau.I.1 : Les différents composés MOFs, avec le métal utilisé, leur ligand, et leurs propriétés éventuelles.

MOFs	Métal	Ligand	Propriété	Réf
IRMOF-1	Zn	BDC	Grande surface spécifique	35
Nano-IRMOF-1	Zn	BDC	Facile à synthétiser, échelle de nano	36
Zn-MOF-74	Zn	BDC-di hydroxyde	Différente structure	37
HKUST-1	Cu	BTC	Métal de coordination insaturé	38
MIL-96	Al	BTC	Grande stabilité thermique	39
MIL-101	Cr	BCD	Grande surface spécifique	18
MIL-53	Al	BDC	Grande stabilité thermique	40
Ti-MIL-125	Ti	BDC	Forte liaison métal Ti ^(IV) -O	40
ZIF-8	Zn	Méthyl imidazole	Structure ressemble à celle des zéolithes	41
UMCM-1	Zn	BDC+BTB	Micro-mésoporeux	42
PCN-14	Zn	TATB	Grande affinité pour CO ₂ à 273 K	43
CUK-1	Co	Dicarboxylate 2-4 pyridine	Grande sélectivité pour N ₂ et O ₂	44
Ni-bdc-DABCO	Ni	BDC+DABCO	Adsorption d'hydrogène	45
UiO-66	Zn	BDC	Forte liaison métal Zn(IV)-O	46
FMOF-2	Zn	H2bhfp	Hydrophobe	47
Bio-MOF-11	Co	Adénine	Grande surface spécifique	48
DUT-10	Zn	BenzTB	Grande sélectivité pour H ₂ et CO ₂	49
NOTT-300	Al	H4L ¹	Adsorbe le SO ₂	50
TMBB-1	Zn	benzotriazole	Phénomène de respiration	51
DMOF-1	Zn	H4L ¹ +TMBB-1	Adsorption d'hydrogène	52
NU-100	Cu	LH6	structure non-enchaînée	53
MTV-MOF-5	Zn	Acide dicarboxylate de benzène fonctionnalisé	Plusieurs groupes organiques, ligand organique	54

I.4 Les MILs

Les Matériaux de l'Institut Lavoisier, ou MILs, constituent actuellement l'une des plus grandes classes des matériaux hybrides. Cette famille de matériaux, d'une grande diversité structurale, développe des édifices cristallins dans lesquels différents cations métalliques tels que le fer (MIL-88) [55], le chrome (MIL-100) [15], l'aluminium (MIL-53) [56] ou le vanadium (MIL-47) [57], sont incorporés.

I.4.1 Flexibilités des MILs

Deux types de solides flexibles sont concernés ici. Tout d'abord les carboxylates métalliques poreux nommés MIL-53 et MIL-69, de formule $\text{Fe}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ et $\text{Fe}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2]$, respectivement, sont constitués de chaînes d'octaèdres reliées par des fonctions dicarboxylates, conduisant à un réseau poreux monodimensionnel, comme décrit dans les travaux de C. Serre et al [58]. La liaison entre les chaînes s'établit par les ions benzène dicarboxylate en position trans par rapport aux groupements hydroxyle et chaque fonction carboxylate connecte deux atomes de chrome adjacents. Le réseau organique-inorganique 3D comporte des cavités monodimensionnelles de section losange dans lesquelles se trouvent des molécules de solvant et d'acide téréphtalique (Figure I.5). A température ambiante, les solides sont hydratés et les pores sont fermés, lorsque l'on imprègne ces matériaux avec des solvants organiques, les pores s'ouvrent et une porosité importante (environ 8-12 Å) devient accessible. La variation de volume de maille entre les formes hydratées et les formes gonflées varie entre 40 et 110%. Ce phénomène est totalement réversible comme représenté sur la (Figure I.5). L'ouverture des pores est aussi fonction de la nature du solvant [59]. Ces mouvements impliquent des déplacements atomiques importants, de 5 à 10 Å, sans rupture de liaisons, et à des variations de volume qui peuvent atteindre 40% du volume total sans perte de cristallinité. Ce mime de la respiration est permis grâce à l'axe O-O de la fonction carboxylate qui joue le rôle de rotule.

Il faut noter que pour le MIL-88(Cr), une variation de volume sans précédent, supérieure à 300% est observée [60]. La substitution du chrome (III) par d'autres éléments trivalents comme Al^{3+} , Fe^{3+} ou Ga^{3+} conduit aux phases isotypes [56], [61] dont les plus connues sont les matériaux MIL-53(Fe) et MIL-53(Al), ce dernier étant commercialisé par BASF sous le nom de Basolite®A100. Evidemment, cette respiration de la structure ne peut se faire que s'il existe une porosité. Toutefois, il faut garder à l'esprit que ce phénomène est aussi influencé par d'autres facteurs tels que la dimensionnalité du réseau organique-inorganique, celle du

sous-réseau inorganique ou encore la nature des différents constituants du réseau [62]. La fonctionnalisation des ligands organiques ou des ions, est un paramètre important dans l'interaction structure-molécule hôte et dans la dynamique du réseau [63-64]. La capacité de respiration et d'adsorption sélective de ces structures flexibles s'avère être de première importance pour des applications en adsorption sélective ou pour la vectorisation de molécules bioactives (Figure I.5).



Figure I.5 : Illustration de la transition de phase électriquement stimulable dans la MIL-53(Cr) en présence de CO₂ et de CH₄. Les formes ouverte (LP=Large pore) et fermée (Narrow pore) sont représentées [65].

I.1.4.2 Les MIL-100 et MIL-101

Dans la catégorie des solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 20 et 500 Å, se trouvent le MIL-100 (Cr₃F(H₂O)₂O(C₆H₃(CO₂)₃)₂) · nH₂O [15], et le MIL-101(Cr₃F(H₂O)₂O(C₆H₄(CO₂)₂)₃) · nH₂O [26]. Contrairement au MIL-53, les structures de ces deux nouveaux MOFs ont été tout d'abord prédites par application d'un programme de simulation structurale puis isolées grâce à la maîtrise de la chimie des clusters d'octaèdres [14]. En effet, leurs structures poreuses possèdent une répartition bimodale par la présence de micropores et de mésopores. Le MIL-101(Cr) est un MOF développé à l'Institut Lavoisier à Versailles ayant fait l'objet d'une première publication dans la revue Science [26]. C'est donc un MOF mésoporeux constitué de téréphtalate de chrome présentant de très grands pores et une surface spécifique exceptionnelle [24] pouvant dépasser les 4000 m².g⁻¹. Il se présente sous la forme de supers tétraèdres qui s'assemblent pour édifier deux types de cages (figure I.6). Le super tétraèdre lui-même présente un caractère microporeux puisqu'il possède des

pores de 8,7 Å de diamètre édifié à partir de trois trimères de chromes reliés via les atomes d'oxygène pontant des ligands téréphthalates. La première cage de 29 Å de diamètre est bâtie à partir de l'assemblage de fenêtres pentagonales de 12 x 12 Å. La seconde cage, plus grande de 34 Å de diamètre, est constituée par l'arrangement alternatif de ces mêmes fenêtres pentagonales (12 x 12 Å) et d'autres hexagonales (14,7 x 16 Å) [66].

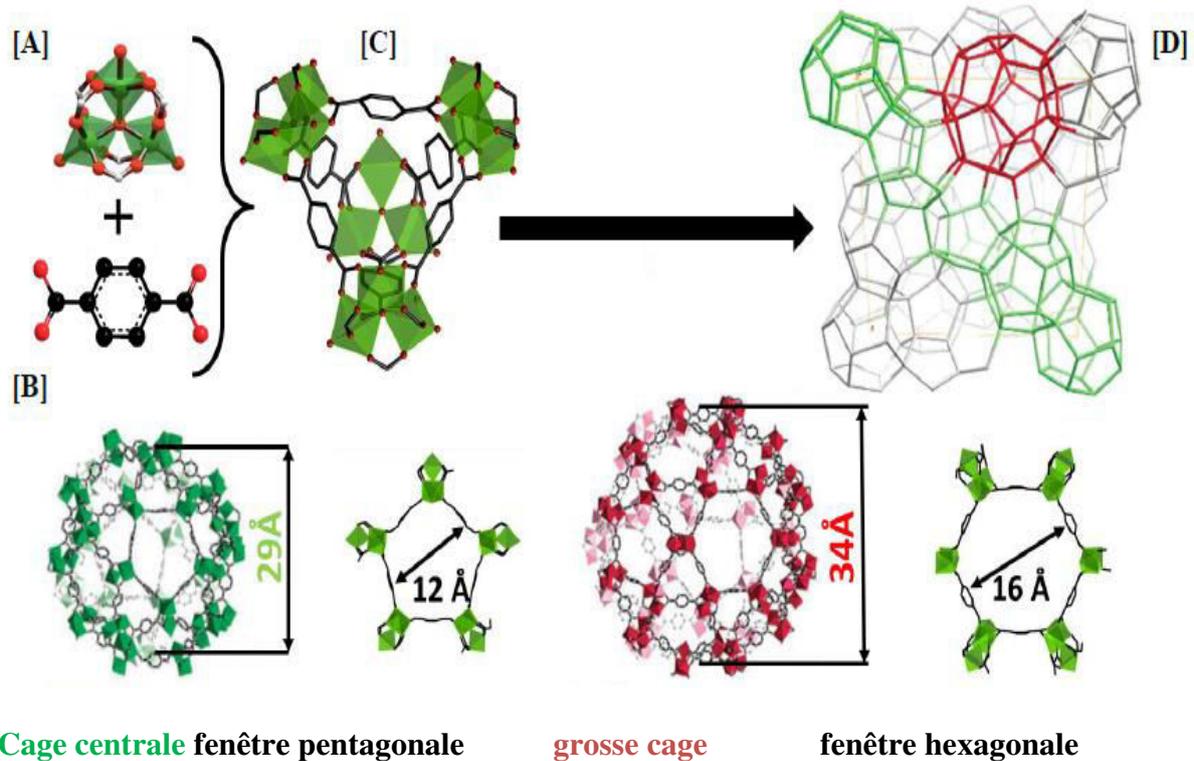


Figure I.6: Représentation structurale de MIL-101. (au-dessus) [A] unité de construction tétraédrique chélatée avec trois fonctions carboxyliques, [B] Acid 1,4-dicarboxylate de benzène, [C], combinaison des unités Supertétraèdres (ST), [D] représentation 3D de l'architecture zéolithique MTN. (au-dessous) Description de la cages zéolithique : cage centrale (29 Å) constituée par des fenêtres pentagonales (12 Å) et la grosse cage (34 Å) présentant des fenêtres hexagonales (16 Å) [66].

Comme nous allons le voir en détail dans le paragraphe suivant, ce matériau peut être utilisé en chromatographie [67], en catalyse [68], dans le stockage d'hydrogène [69]. Le MIL-101(Cr) s'illustre également par sa grande capacité d'adsorption en particulier vis-à-vis du dioxyde de carbone [14] (jusqu'à 40 mmol. g⁻¹ sous 50 bars et 30°C). Il est, de plus particulièrement sélectif en faveur du dioxyde de carbone vis-à-vis du diazote [70].

I.1.5 Les MILs et leurs applications

Du fait de leur très grande variété structurale, les MILs trouvent des applications dans des domaines très divers allant de l'adsorption à la catalyse [71].

I.1.5.1 Séparation, purification et stockage de gaz

Les procédés de séparation et purification de gaz occupent une place importante dans l'industrie chimique notamment pour la production de gaz de grande pureté utilisés dans les secteurs de la santé et de l'électronique. Le développement de procédés optimisés de séparation et de stockage du CO₂ d'origine anthropique constitue également une préoccupation majeure de l'industrie chimique afin de répondre aux problématiques environnementales actuelles visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique. Il existe pour ce faire de nombreux procédés de séparation gazeuse basés sur la distillation (séparation cryogénique). Si aujourd'hui, les matériaux poreux inorganiques tels que les charbons actifs, les gels de silice ou les zéolithes sont très largement utilisés comme adsorbants dans ces procédés industriels, les MOFs apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour leur succéder. En effet, les procédés de séparation par adsorption sont souvent basés sur la différence d'interaction entre les molécules d'adsorbat et le matériau poreux adsorbant, ce sont donc les propriétés physico-chimiques du matériau qui vont déterminer les performances du procédé. Ainsi, les propriétés uniques qu'offrent les MOFs (modulation de la taille et de la nature chimique des pores) combinées à leur grande surface spécifique en font des candidats parfaits pour la séparation, la purification et le stockage du gaz.

Tout d'abord, les MOFs peuvent être utilisées pour purifier des mélanges gazeux. Dans ce cas, le gaz à purifier est en quantité majoritaire, le matériau adsorbant doit être sélectif et stable en présence des différentes impuretés présentes dans le mélange telles que l'eau ou les composés soufrés. Les matériaux de la famille des MILs tels que MIL-53(Al), MIL-47(V), MIL-100(Cr) et MIL-101(Cr) se sont avérés stables sous l'adsorption de sulfure d'hydrogène (H₂S), principal polluant présent dans le gaz naturel [72]. La présence de centres métalliques sous-coordinés entraîne également la séparation et la purification de certains fluides. Par exemple, l'élimination des traces de polluants (quelques ppm) tels que les amines, l'ammoniac ou les sulfures peut se faire par chimisorption. Il existe trois grandes stratégies

pour réduire l'impact environnemental des usines chimiques dans lesquelles les MOFs pourraient intervenir (Schéma.1) :

- ◆ Capture en post-combustion, le CO₂ peut être récupéré par séparation du mélange gazeux issu de la combustion qui est essentiellement constitué de CO₂ et N₂.
- ◆ Capture en précombustion, qui implique la séparation du CO₂ du gaz de synthèse (syngas), mélange de CO₂ et de H₂, formé par la gazéification du combustible (charbon). Le gaz H₂ peut ensuite être utilisé pour produire de l'électricité.
- ◆ L'oxy-combustion dans laquelle la combustion du combustible (charbon, gaz naturel) se fait en présence de dioxygène pur. Ce procédé nécessite en amont la séparation de l'O₂ et du N₂ de l'air.

Chacun des trois procédés implique la séparation d'un mélange de gaz différent et nécessite donc le développement d'un matériau adsorbant spécifiquement optimisé.

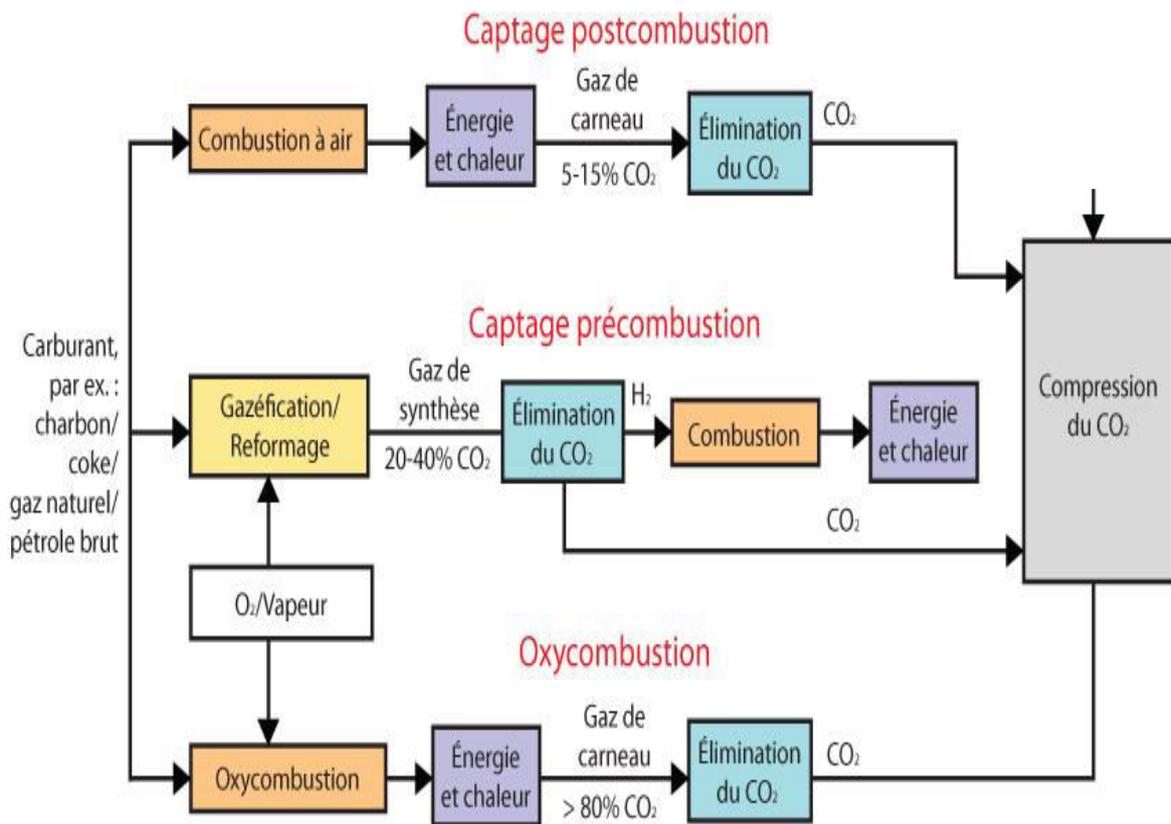


Schéma 1 : les trois procédés de séparation suivants : post-combustion, précombustion et oxy-combustion. Sont précisés les différents mélanges à séparer au cours du procédé ainsi que les conditions de pression [73].

Actuellement, le captage du CO₂ se fait par un procédé qui consiste à utiliser un solvant aminé en solution aqueuse, la monoéthanolamine (MEA), qui possède une forte affinité pour le CO₂ et permet alors sa séparation des autres composés présents dans la fumée de combustion. La principale limitation de ce procédé est liée à la forte liaison C-N formée par la réaction de substitution nucléophile entre le CO₂ et l'amine, qui entraîne un coût élevé pour la régénération du solvant (chauffage de la solution). Une technologie basée sur l'utilisation de matériaux poreux adsorbant de manière réversible les molécules de CO₂, serait donc plus économique. Les scientifiques ont rapidement pris conscience du fort potentiel de cette approche et se sont alors concentrés sur le développement de matériaux efficaces pour la capture du CO₂. Beaucoup de travaux de recherche portent sur la modulation des propriétés d'adsorption des MOFs afin d'augmenter leur affinité vis-à-vis d'une molécule cible. Le matériau idéal aurait en effet une grande sélectivité et capacité d'adsorption combinée à un faible coût énergétique pour la régénération. Dans le cas du CO₂, les performances d'un matériau peuvent être améliorées par l'ajout du charbon actif, nous pouvons citer le GO@MIL-101(Al) [74]. Par ailleurs, un exemple de matériau hybride très prometteur pour la capture et le stockage du CO₂ est la MOF-177 en raison de son exceptionnelle capacité d'adsorption du gaz [75]. Comparée aux matériaux de référence, la zéolithe 13X et le charbon actif MAXSORB, la MOF-177 adsorbe environ 2 fois plus de gaz à température ambiante et à une pression égale à 35 bars.

Certaines MOFs ont récemment été étudiées en détail pour la capture du CO₂ en post-combustion via un procédé TSA (Temperature Swing Adsorption) et en précombustion via un procédé PSA (Pressure Swing Adsorption) [76-77]. La MIL-100(Cr) et la MIL-101(Cr) qui possèdent une surface spécifique très importante respectivement de 1900 et de 4230 m²/g, sont très intéressantes notamment pour des applications de stockage de gaz. Par exemple, la capacité d'adsorption du CO₂ de ces deux matériaux est de plus de 40% en poids à température ambiante et pour une pression de 50 bars. Ces deux systèmes sont très prometteurs pour la capture du CO₂ en post-combustion car ils présentent une grande stabilité chimique et thermique. En effet, ils sont stables à l'eau et peuvent être chauffés jusqu'à 300 °C sans dégradation de la charpente du matériau [72], [78]. Cependant, à l'heure actuelle, la plus grande limitation à l'utilisation de ces matériaux hybrides dans des procédés de séparation gazeuse en post-combustion (facilement adaptables aux implantations existantes) réside dans les faibles performances d'adsorption à basse pression. La séparation de petites molécules de diamètres cinétiques différents peut également se faire par exclusion stérique.

Par exemple, la polyamine/MIL-101(Cr) et GO@MIL-101 utilisés pour la séparation de mélange de gaz d'intérêt industriel tel que CO_2/CH_4 , à température ambiante [79].

I.1.5.2 Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux procédés industriels. La sélectivité de ces procédés catalytiques est souvent basée sur la forme et la taille des réactifs d'où l'importance d'utiliser un catalyseur présentant une porosité régulière et uniforme. Les MOFs qui possèdent une régularité cristalline de leur structure apparaissent donc comme des matériaux à fort potentiel. De plus, la plupart des MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse. Une première approche consiste à utiliser les centres métalliques de la MOF comme site catalytique. Par exemple, la MIL-100(Fe) et la MIL-101(Cr) présentent une activité catalytique très intéressante pour la réaction de benzylation de Friedel-Crafts qui intervient dans la production d'alkylbenzène linéaire (3 millions de tonnes par an). L'activité catalytique de la MIL-101(Fe) surpasse celle des zéolithes HBEA classiquement utilisées [80]. Une autre approche consiste à introduire des groupements fonctionnels d'intérêt catalytique. Par exemple, la fonction aminée de l'IRMOF-3, amino-MIL-101(Al) et de l'amino-MIL-53 permet de les rendre efficace comme catalyseur basique pour les réactions de condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde et du cyanoacétate d'éthyle [81]. La dernière stratégie consiste à encapsuler des espèces catalytiques telles que des nanoparticules métalliques (Au, Pd, Pt, ...). Par exemple (figure I.7), l'introduction du Pd, dans la charpente de MIL-101 pour donner Pd/MIL-101 qui présente une activité catalytique supérieure à celle des catalyseurs actuellement utilisés (Pd/ZnO et $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) pour la réaction de déshydrogénation en phase gazeuse qui convertit l'ammoniaque-borane en composés nitrés [82].

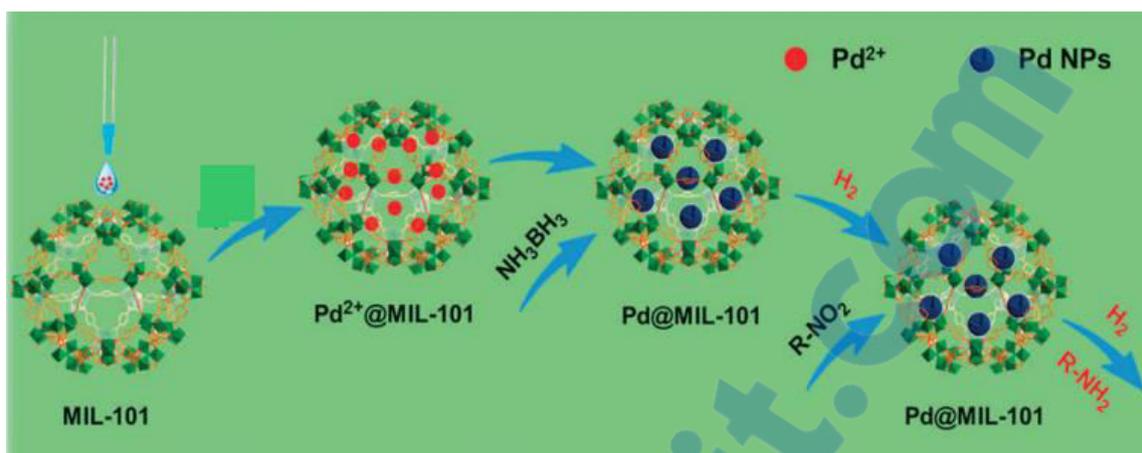
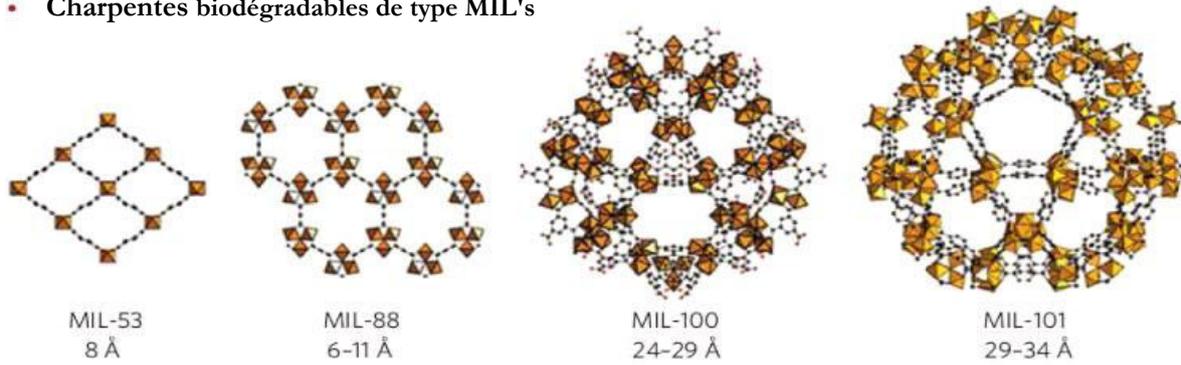


Figure I.7 : Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés Pd dans la MIL-101[82].

I.1.5.3 Adsorption de molécules bioactives

L'utilisation de solides poreux de type MOFs dans le domaine de la santé est également une application très prometteuse pour la vectorisation de médicaments actifs, dans les domaines du cancer ou du sida en particulier [83]. Les thérapies actuelles à base de liposomes, micelles ou nano-émulsions montrent des capacités de stockage faibles et une libération des principes actifs le plus souvent trop rapide. Si ce problème est contourné en injectant de plus fortes doses, il peut en résulter des effets secondaires indésirables. Compte tenu des propriétés remarquables de stockage de certains MOFs, ces solides poreux pourraient représenter à terme une bonne alternative pour l'encapsulation et la vectorisation de principes actifs. Il est important de noter que les applications médicales *in vivo* requièrent des critères très stricts en particulier en matière de toxicité. Par conséquent, seuls les MOFs à base de métaux considérés comme non toxiques et de ligands organiques biocompatibles et biodégradables sont applicables. Le fer, le zinc et le magnésium sont les métaux qui présentent des DL₅₀ (Dose Létale médiane) acceptables. L'équipe de G. Férey de l'ILV (l'Institut Lavoisier de Versailles) a été le groupe pionnier à tenter l'encapsulation et la libération contrôlée d'un principe actif, l'ibuprofène, à partir de solides poreux de type MOF, les MIL-100 et MIL-101 [84]. Ainsi, des équivalents à base de fer font de ces matériaux les premiers membres d'une nouvelle classe émergente de MOFs, connue sous le nom de BioMOFs [85]. Ces futurs vecteurs médicamenteux sont pour la plupart des MOFs construites à base de ligands carboxylates et de fer. Ils présentent une faible toxicité pour l'organisme humain et permettent le stockage, le transport et la libération de façon contrôlée de principes antitumoraux, comme l'ont démontré Horcajada et al. (Figure I.8) [86].

• Charpentes biodégradables de type MIL's



• Libération contrôlée du principe actif

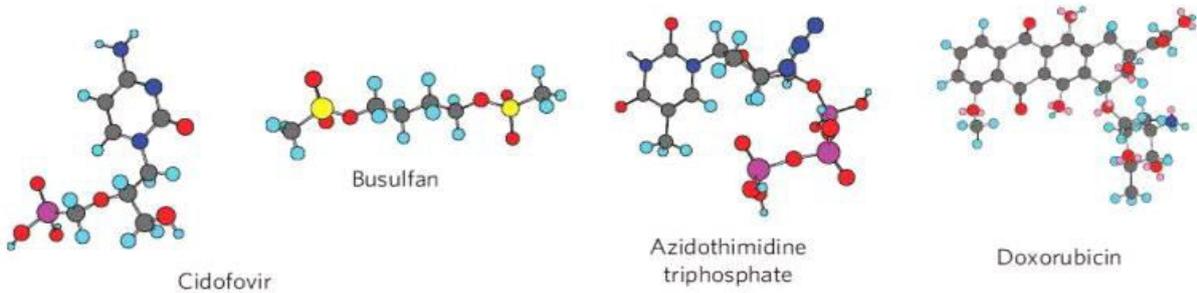


Figure I.8 : Représentation de structures de carboxylates de fer biodégradables et de molécules bioactives [86].

Les évolutions portent sur l'obtention de nano-objets qui répondent aux critères de la théranostique¹. Par exemple, citons l'introduction in vivo du MIL-88 modifié avec des polymères biocompatibles en tant qu'agent de contraste pour l'imagerie médicale. Les résultats de cette étude s'avèrent très prometteurs car trois mois après l'injection, les organes des souris tests reviennent à leur état initial [86-87]. Parallèlement, l'équipe de Lin développe des nano-objets à base de terres rares et de métaux de transition non toxiques dont les propriétés magnétiques et de luminescence pourraient se révéler très utiles pour l'imagerie médicale [88]. Bien qu'il reste encore de nombreux progrès à accomplir, l'application des MOFs dans le domaine de la santé aura un fort potentiel dans les années à venir.

I.1.5.4 Propriétés électrochimiques

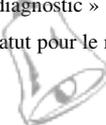
La recherche de matériaux de type MOFs pour des applications en électrochimie reste peu répandue actuellement. Elle est focalisée principalement sur des matériaux d'électrode et d'électrolyte pour les batteries rechargeables et sur les membranes conductrices protoniques pour les piles à combustible [89-90]. Des améliorations en termes de performance restent nécessaires afin que ces matériaux puissent rivaliser avec les références actuelles.

Batteries rechargeables

Le premier polymère de coordination poreux étudié pour des applications électrochimiques est le MOF-177(Zn). Son utilisation en tant que matériau d'électrode positive s'est révélée décevante, la première décharge ayant conduit à une décomposition de la charpente en nanoparticules de zinc ; toutefois, cette première étude a ouvert la voie à l'utilisation de charpentes hybrides poreuses pour l'insertion de lithium [91]. La stratégie s'est révélée payante lors de l'étude du MIL-53(Fe) compte tenu de la valence mixte possible du fer [92]. L'insertion de Li^+ au sein des cavités conduit ainsi à une réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . La réversibilité de la réaction a été démontrée et une capacité de 110 mAh.g^{-1} (figure I.9), soit 0,62 mole Li insérés/mole de fer, est atteinte après 100 cycles. L'intercalation du lithium dans le MIL-101(Fe) a conduit à une quantité de charge la plus importante à ce jour pour les MOFs carboxyliques à température de $350 \text{ }^\circ\text{C}$, en bonne corrélation avec la réversibilité du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ [93].

Dans le paragraphe suivant, nous allons donner une revue bibliographique sur les nitrures de carbone graphitique souvent associés aux matériaux poreux pour la mise au point de composites.

¹ : théragnostique =néologisme qui dérive de la contraction des termes « thérapeutique » et « diagnostic » ; c'est l'utilisation d'un test diagnostique, identifiant un marqueur, pour orienter la thérapeutique du patient en fonction de son statut pour le marqueur (statut positif ou négatif pour un marqueur binaire).



I.2 Le nitrure de carbone graphitique (gC_xNyHz)

Le nitrure de carbone graphitique, de formule $g-C_xNyHz$ est un semi-conducteur organique dont la capacité à catalyser la photodissociation de l'eau a récemment été montrée (figure I.10) [94].

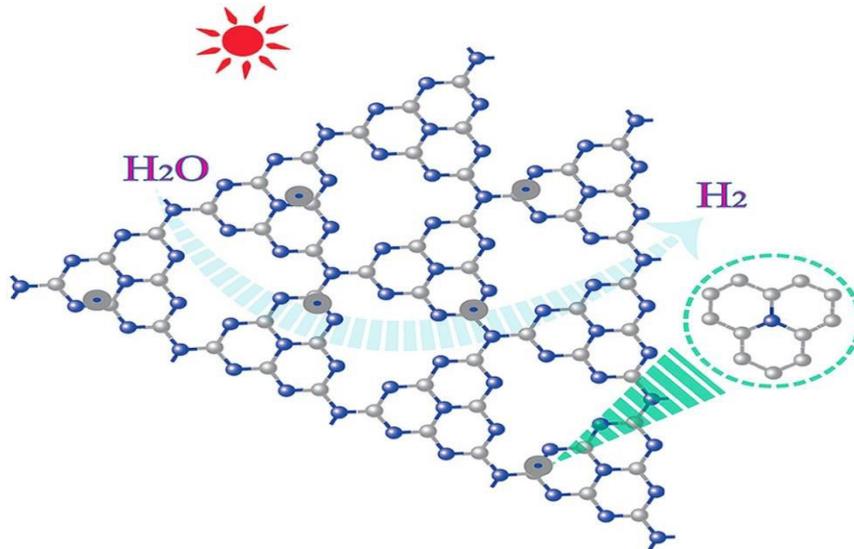


Figure I.10 : la photodissociation de l'eau par le nitrure de carbone [94].

Le nitrure de carbone est formé à la base par deux éléments le carbone et l'azote, sa structure est originale puisque la structure de $g-C_3N_4$ est proche du graphène, mais un atome de carbone est remplacé par deux atomes d'azote (figure I.11) [95-96].

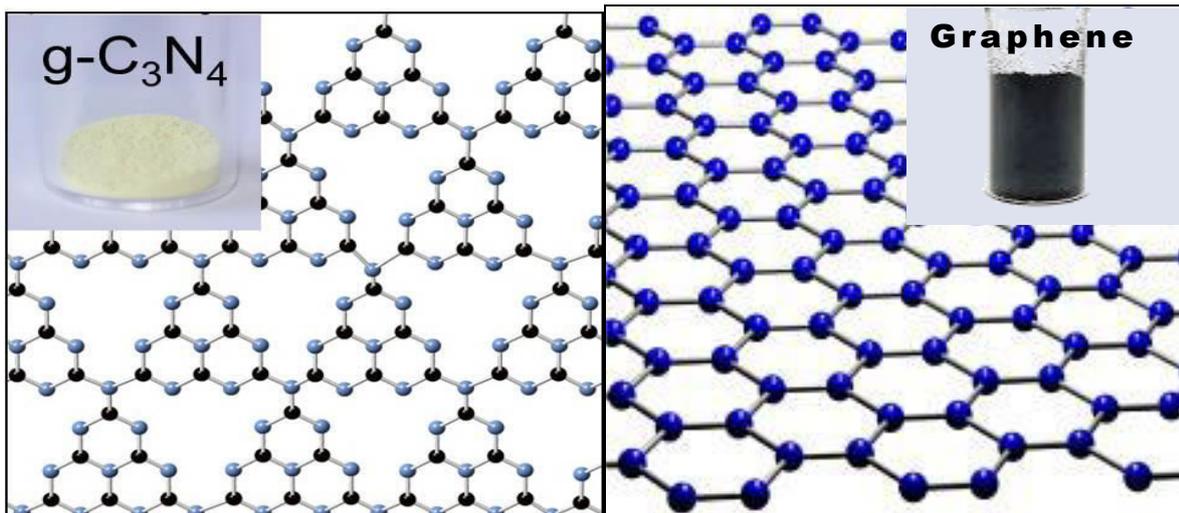


Figure I.11 : structure de $g-C_3N_4$ (C-atome en noir, N-atome en bleu), et de graphène (C-atome en bleu) [97].

Récemment, les natures atomique et électronique de ces structures ont été retrouvées par l'analyse DFT [98]. Elles révèlent une structure fortement conjuguée pour le g-C₃N₄ complètement polymérisé et une structure plane pour le g-C₆N₉H₃ incomplètement polymérisé. C'est-à-dire, g-C₃N₄ est un polymère basé sur le cycle heptazine C₆N₇, mais son arrangement tridimensionnel reste encore très peu connu. Par ailleurs, certaines raies de luminescence et une partie de la photo-conductibilité des semi-conducteurs peuvent être liées à l'existence d'états excitoniques localisés autour des imperfections du réseau cristallin [99]. L'exciton, composé d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou positif dans la bande de valence liés par interaction coulombienne, constitue un système hydrogénoïde. M. A. Lampert a décrit un certain nombre de ces complexes et estimé leur énergie de liaison [100]. Les énergies de liaison exciton des structures g-C_xN_yH_z de type heptazine sont plus basses que celles de leurs analogues triazine, et elles sont plus basses pour les structures complètement polymérisées que pour leurs analogues incomplètement polymérisés. Des faibles constantes diélectriques et les faibles mobilités de charges résultent une forte énergie de liaison exciton, ainsi qu'en de faibles probabilités de dissociation pour ces excitons. Cela confirme la nécessité d'une morphologie inspirée par les architectures d'hétérojonction* du matériau pour assurer une efficace génération de porteurs de charges. Les composés étudiés peuvent être considérés comme intermédiaires entre des semi-conducteurs inorganiques et des semi-conducteurs organiques en termes de leurs propriétés de photo-absorption.

Le terme g-C₃N₄ recouvre en réalité une large gamme de composés différents, selon les conditions de synthèse utilisées (choix du précurseur, température...).

I.2.1 Les différentes phases du nitrure de carbone

Le C₃N₄ peut exister sous différentes phases. Les phases graphite, alpha, cubique, pseudo cubique, beta, zinc-blende sont souvent citées dans la littérature [101]. Sur la Figure I.12, Kroke et al [102]. Ont représenté en trois dimensions certaines phases couramment rencontrées dans la littérature. Ces phases sont d'ailleurs le plus souvent issues de résultats théoriques plus qu'expérimentaux.

* fonction entre 2 semi-conducteurs.

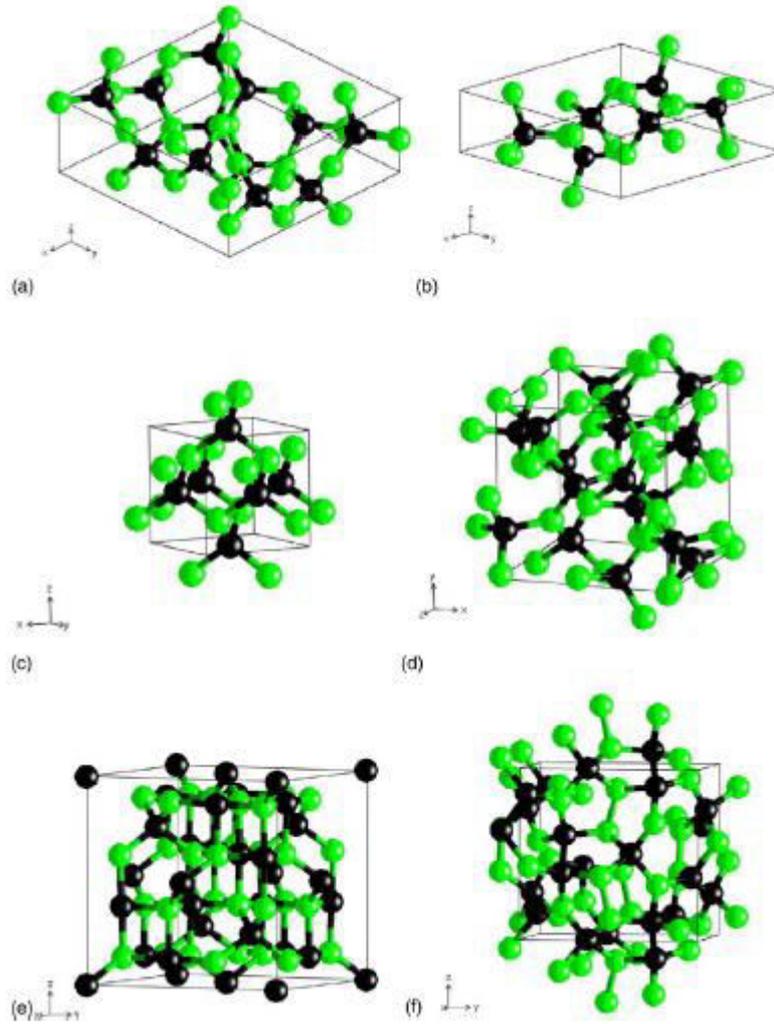


Figure I.12 : Six des différentes phases de nitrure de carbone proposées par Kroke et al [102], avec les atomes de carbone en noir et l'azote en vert (a) α - C_3N_4 , (b) β - C_3N_4 , (c) C_3N_4 pseudocubique, (d) cubique- C_3N_4 , (e) spinel- C_3N_4 , (f) λ - C_3N_4 .

Parmi ces phases présentées ici par Kroke et al [102], celles qui apparaissent le plus sont :

- ◆ La phase cubique c- C_3N_4 , la phase α - C_3N_4 et la phase β - C_3N_4 . Toutes ces phases sont proposées à partir des phases de Si_3N_4 . Une description succincte de ces phases est donnée ci-dessous.

- ◆ La phase α - C_3N_4 est plus stable (25 kcal/mol) que la phase β - C_3N_4 . Elle est d'une symétrie hexagonale et la maille élémentaire contient 28 atomes. Elle est du groupe d'espace P31c. Les paramètres de maille sont $a = 4,487 \text{ \AA}$, $c = 6,719 \text{ \AA}$. La dureté est estimée à 407 GPa [103].

- ◆ La phase β - C_3N_4 est hexagonale et du groupe d'espace P63/m. La maille élémentaire contient deux unités formulaires (6 atomes de carbone et 8 atomes d'azote), soit 14 atomes.

- ◆ La phase c- C_3N_4 contient 28 atomes par cellule unitaire. Les atomes de carbone et d'azote sont tous les deux en hybridation sp^3 . Selon Liu et al [104], ils forment un angle d'environ $108-110^\circ$ proche de celui d'un tétraèdre parfait. Kroke et al [102], ont estimé la dureté de cette même phase à près de 496 GPa.
- ◆ La phase C_3N_4 pseudocubique est constituée de tétraèdres CN_4 liés par les sommets, ces tétraèdres ne sont pas associés de telle manière à ce que le site de l'azote soit plan : l'angle C-N-C est compris entre 180° et 110° . L'azote est donc beaucoup plus proche d'un état d'hybridation SP^3 . La longueur des liaisons C-N est de 1,48 Å ce qui est légèrement supérieur à la valeur optimisée pour la structure β qui était de 1,47 Å. La maille élémentaire comporte 7 atomes et appartient au groupe d'espace $P\bar{4}3m$ selon Liu et Wentzcovitch [104].

Tableau.I.2 : Caractéristiques structurales de quelques phases de C_3N_4 rencontrées dans la littérature selon Jiuqing Wen et al [105].

C_3N_4 -Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Bande interdite (eV)	Volume par unité de cellule ($\text{\AA}^3/\text{unité}$)
		a	b	c		
		α - C_3N_4	$P3_1c$	6,465		
β - C_3N_4	$P63/m$	6,449		2,422	3,12	42,2
Cubic-C_3N_4	$I-43d$	5.398			2,87	39,1
C_3N_4 - pseudocubique	$P-42m$	3,456			2.53	
d-ZB-C_3N_4	$P-43m$	3.456				
g-C_3N_4		4.791		6.769		
m-C_3N_4	$P-43m$	8.032	2.418	6.246	4.52	
t-C_3N_4	$P-43m$	3.483		6.933	4.21	

Matessini [106] a montré dans ses travaux de thèse que la phase α - C_3N_4 est thermodynamiquement plus stable que la phase β - C_3N_4 qui est elle-même plus stable que la phase Cubic- C_3N_4 .

I.2.2 Historique du g-C₃N₄

Le nitrure de carbone graphitique (ou g-C₃N₄) est un semi-conducteur organique. Ce matériau a fait l'objet d'un intérêt croissant depuis 2009, la première synthèse a été décrite par les fondateurs de la chimie moderne. Le suédois Jöns Jacob Berzelius obtint en 1834 un polymère brut, que Justus von Liebig nommera « melon » [106]. Liebig est aussi à l'origine de la nomenclature utilisée à l'heure actuelle, en introduisant les termes de mélem, melam et mélamine que nous décrirons par la suite. Le melon est longtemps resté un matériau dont la structure fut non confirmée. En effet, le produit obtenu est relativement inerte chimiquement, et est de plus insoluble. En 1922, Franklin propose un « nitrure carbonique » de formule C₃N₄, sans proposer de structure, qui serait le produit final obtenu après la désamination du melon par traitement thermique [107]. En 1937, Pauling et Sturdivant [108] ont proposé pour la première fois une structure à base du cycle tri-s-triazine ou heptazine C₆N₇ pour des dérivés du melon, les sels de l'acide cyamélurique et de l'acide hydromélonique, représentés figure I.13.

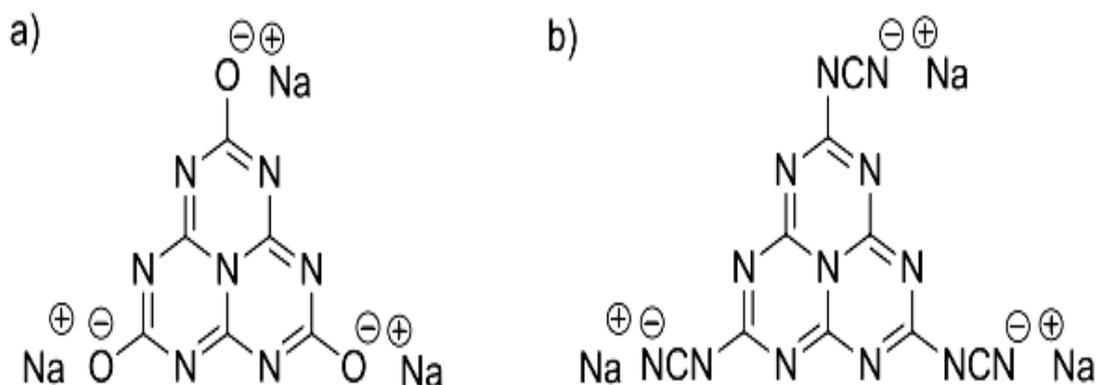


Figure I.13: sels de sodium de **a)** l'acide cyamélurique **b)** l'acide hydromélonique [108].

L'intérêt autour de ces composés est resté faible jusqu'à la fin des années 1980, à partir des études théoriques [109-110] qui prévoient que la forme diamant du nitrure de carbone (β -C₃N₄) ait un module d'élasticité très élevé, supérieur à celui du diamant. De nombreux efforts ont été portés sur cette synthèse [111-116], mais l'obtention de nitrure de carbone hybridé sp³ s'est révélée difficile, principalement à cause de sa faible stabilité thermodynamique [117]. Des travaux théoriques ont par ailleurs montré que la phase graphitique (g-C₃N₄) était la forme allotropique la plus stable dans les conditions normales de température et de pression [110], [118-120]. Deux structures représentées Figure I.14 ont été proposées pour le g-C₃N₄.

Celles-ci sont constituées par la répétition sous forme d'un polymère bidimensionnel de cycles triazines ou heptazines. Il a été montré par des études théoriques que la forme la plus stable des deux est celle à base d'heptazine [121-122].

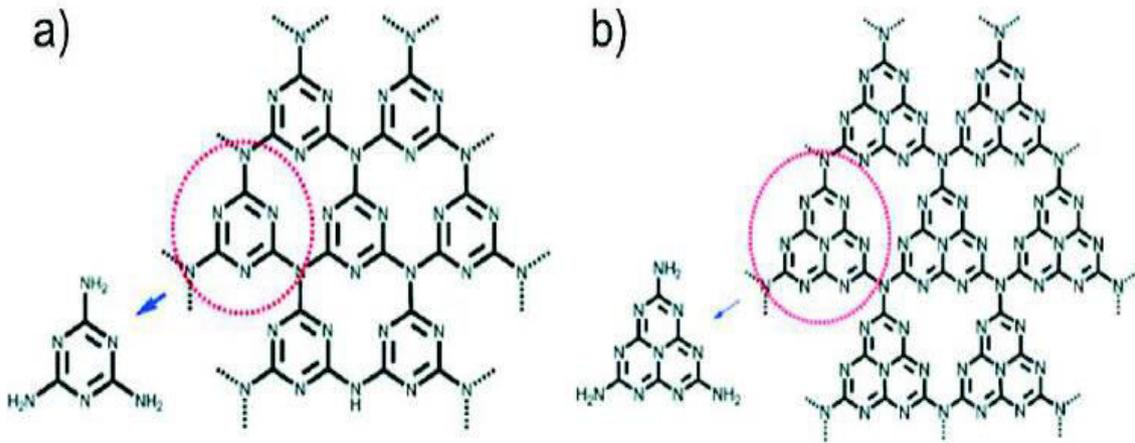


Figure I.14 : représentation du g-C₃N₄ sous la forme a) triazine et b) heptazine [123].

Le g-C₃N₄ est généralement synthétisé par condensation thermique entre 450°C et 650°C de précurseurs peu coûteux et riches en azote comme la cyanamide [124], le dicyandiamide [125], la mélamine [126], la thiourée [127], l'urée [128] voire des mélanges de ces molécules [129] (figure I.15).

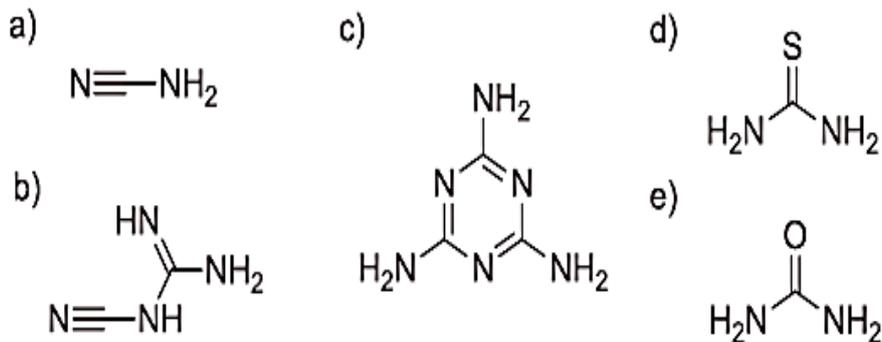


Figure I.15 : précurseurs pour la synthèse de g-C₃N₄, a) cyanamide, b) dicyandiamide, c) mélamine, d) thiourée, e) l'urée.

I.2.3 Effet du rapport cyclique

La structure des composés du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ est difficile à élucider, ce qui est notamment dû à leur faible solubilité. Ainsi, le terme $g\text{-CN}$ regroupe en réalité un vaste nombre de composés différents. Les analyses élémentaires sont de bons indicateurs de cette variété de composés obtenus. Plus précisément, le rapport du nombre de carbone sur le nombre d'azote C/N est caractéristique de chaque structure du $g\text{-CN}$ (Tableau I.2). En effet, celui-ci est de 0,75 dans le cas d'une structure C_3N_4 , et de 0,67 dans le cas d'une chaîne linéaire (nommée melon). Or, la valeur moyenne indiquée dans la littérature est de 0,72, avec de fortes variations selon le précurseur et les conditions de synthèse (0,61-1,01) [130]. De plus, la présence résiduelle d'hydrogène dans toutes les analyses élémentaires réalisées est le signe d'une condensation partielle du $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

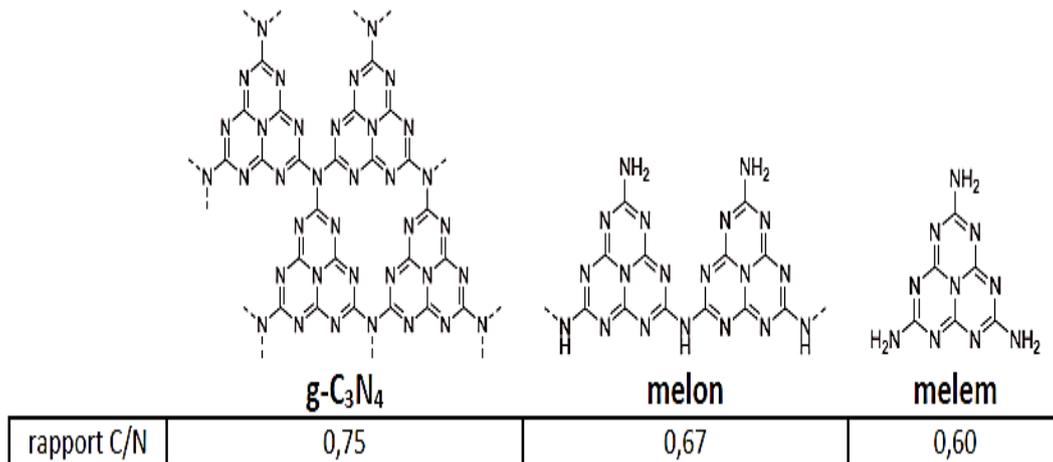


Tableau I.2 : variation du rapport du nombre carbone sur le nombre d'azote pour différentes structures [131].

Lotsch et al, ont étudié le $g\text{-C}_3\text{N}_4$ par RMN solide et diffraction électronique, appuyée par la DFT, pour en déterminer la structure [131]. Les auteurs ont montré, par RMN ^{13}C et surtout ^{15}N (mélamine enrichie), l'existence d'un seul bloc élémentaire dans le $g\text{-C}_3\text{N}_4$, l'heptazine. Ils utilisent pour cela une comparaison avec le mélem, étudié précédemment dans la littérature [132]. La diffraction électronique permet de déduire la structure du $g\text{-C}_3\text{N}_4$, qui prend la forme de polymère en zigzag, relié par des liaisons H, comme représenté sur les figures : I.12 et I.17. Cependant, la géométrie d'empilement des couches ne peut pas être déterminée à l'aide des données expérimentales, et les auteurs n'ont pas encore tranché entre une forme A-A (superposition de couches identiques les unes sur les autres) ou A-B-A

(alternance entre deux couches décalées l'une par rapport à l'autre). Par ailleurs, les calculs DFT réalisés sur des assemblages d'oligomères à 6 unités sont en accord avec la structure obtenue, qui correspond bien à un minimum d'énergie. Les signaux RMN ^{13}C et ^{15}N calculés sont aussi compatibles avec la structure proposée.

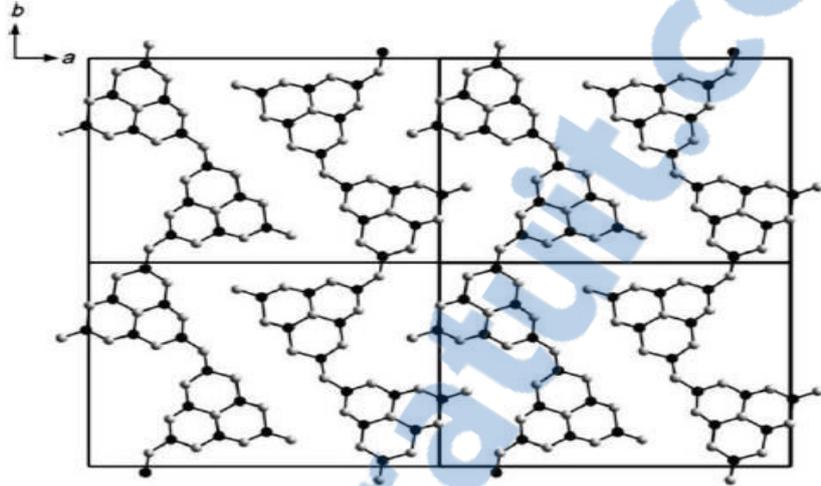


Figure I.17: structure d'un feuillet de melon obtenu par diffraction électronique [131]. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. En noir : carbone, en gris : azote.

Tyborski et al, ont étudié la compatibilité des spectres de diffraction de poudre par rayons X avec cette structure [133]. Pour cela, du g-C₃N₄ est synthétisé par traitement thermique de dicyandiamide à des températures variant de 510°C à 610°C. Les spectres de diffraction théoriques sont ensuite calculés, pour plusieurs structures différentes : celle obtenue par Lotsch et al [131], ainsi que celles bidimensionnelles à base d'heptazine et de triazine. Seule celle à base de chaînes linéaires rend compte de tous les pics de diffraction observés de façon satisfaisante, d'où la confirmation de cette structure. Les auteurs proposent une forme superposée A-A pour l'empilement des couches, avec un groupe de symétrie triclinique P1 ou $\bar{P}1$, mais ne tranchent pas sur le fait que les couches soient parfaitement planes ou bien légèrement ondulées de façon sinusoïdale. Par ailleurs, une diminution linéaire de la distance inter-feuillets avec la température de synthèse est notée. La présence éventuelle d'autres phases n'est pas non plus écartée, car un pic de faible intensité vers $2\theta = 44^\circ$ reste inexplicé, ce qui, d'après les simulations, pourrait correspondre à l'une ou l'autre structure bidimensionnelle.

Comme déjà mentionné, bien qu'il ait été montré dans la littérature que le g-C₃N₄ basé sur le cycle triazine est moins favorable thermodynamiquement que celui avec l'heptazine.

Cependant, Honghui Ou et al récemment ont montré qu'il était possible d'obtenir des feuillets bidimensionnels similaires au graphite à base de triazine [134].

I.2.4 Les modifications du g-C₃N₄

Des modifications peuvent être apportées à la structure géométrique ou chimique du g-C₃N₄, afin d'en améliorer les propriétés photo-catalytiques qui est l'application majeure pour le g-C₃N₄. Différents moyens ont été envisagés :

- ◆ une augmentation du nombre de sites disponibles par une augmentation de la surface spécifique
- ◆ une diminution de la recombinaison électron-trou
- ◆ un décalage du spectre d'absorption afin d'augmenter la superposition avec le spectre solaire.

Nous allons passer rapidement en revue les résultats obtenus par ces différentes approches.

La surface spécifique est un paramètre de choix pour l'amélioration des propriétés photo-catalytiques, car le nombre de sites actifs lui est directement proportionnel. Celle de la poudre brute de g-C₃N₄ récupérée après la condensation thermique est très faible, en général de moins de 10 m².g⁻¹, à l'exception près du g-C₃N₄ préparé à partir d'urée qui peut atteindre une surface de 288 m².g⁻¹ [128]. Deux voies sont explorées afin d'augmenter la surface spécifique : la nano-structuration et l'exfoliation.

De nombreux efforts concernant la nano-structuration ont porté sur la synthèse de g-C₃N₄ poreux avec ou sans moule solide de silice, l'obtention de sphères creuses, ou bien encore des structures monodimensionnelles. Par exemple, avec un moule de silice hexagonal et mésoporeux traité préalablement avec HCl (mode opératoire donné en Figure I.18), il est possible d'atteindre une surface spécifique de 517 m².g⁻¹ [135].

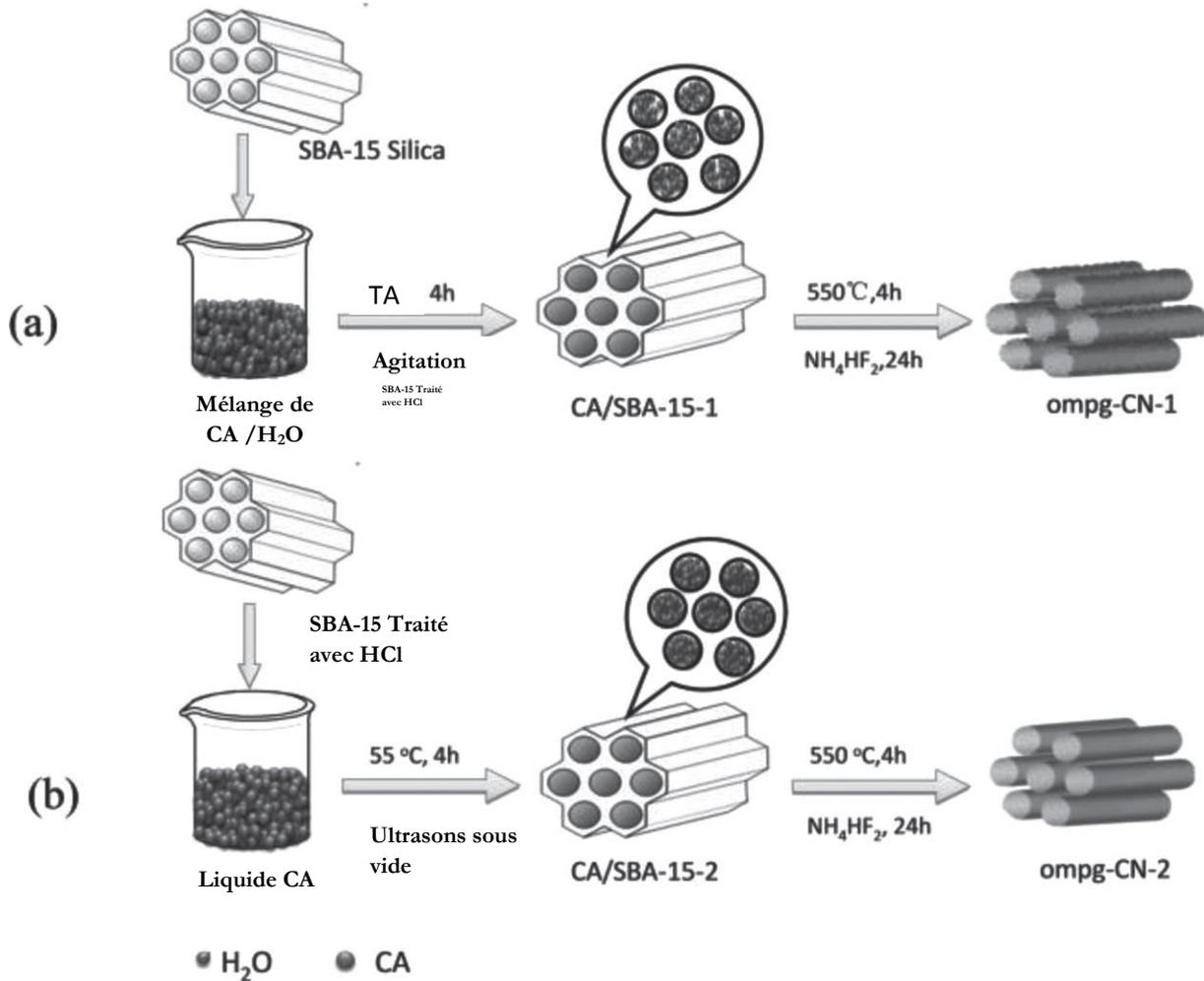


Figure 1.18 : Mode opératoire pour la synthèse de g-C₃N₄ avec une grande surface spécifique [135].

L'exfoliation est une méthode aussi utile pour améliorer la surface spécifique. En effet, l'empilement des feuillets de g-C₃N₄ est un des freins à l'augmentation de la surface spécifique, qui pourrait être théoriquement très élevée. L'exfoliation, déjà employée avec succès pour la synthèse de graphène, a été transposée au g-C₃N₄ par plusieurs auteurs [136-139]. Ainsi, des surfaces spécifiques de 384 m².g⁻¹ ont été atteintes par sonication du g-C₃N₄ dans l'isopropanol, donnant des feuillets de 2 nm d'épaisseur [137].

Le troisième levier, la diminution du gap du g-C₃N₄ afin d'absorber une plus grande partie du spectre visible, peut être obtenu par des modifications chimiques. Le dopage par des hétéro-éléments en remplacement d'un des atomes de carbone ou d'azote constitue une première solution. Ainsi, un dopage par le soufre [140] donne lieu à un élargissement du gap, tandis que des dopages par le bore [141], le fluor [142] ou encore l'iode [143] rétrécissent le gap et améliorent le recouvrement de l'absorption avec le spectre visible. Le dopage

métallique, par insertion d'ions métalliques dans la structure, à l'intérieur d'une couche par complexation avec les doublets non liants des azotes, ou bien par intercalation entre les feuillets, est aussi envisagé. Ainsi, le traitement thermique de dicyandiamide avec des chlorures métalliques de Fe^{3+} et Zn^{2+} donne une absorption décalée vers le rouge [144]. Enfin, des modifications chimiques peuvent être apportées par dopage moléculaire. Par exemple, le g- C_3N_4 synthétisé par la copolymérisation du dicyandiamide avec différentes proportions d'acide barbiturique possède une gamme de gap allant de 2,67 à 1,58 eV, et une absorption dans le visible jusqu'à 750 nm [145], qui décroît le gap et améliore l'absorption dans le visible.

I.2.5 Les applications possibles du nitrure de carbone

Le nitrure de carbone ayant été prédit comme étant un matériau pouvant avoir des propriétés avoisinant celles du diamant, est un candidat potentiel pour de nombreuses applications dans divers domaines. En effet, les travaux réalisés sur les films de carbone amorphes et de CN_x amorphes déposés dans les mêmes conditions montrent que les films de CN_x sont plus durs que les films de carbone [146]. Son extrême dureté lui confère d'office une aptitude à être utilisé comme matériau idéal pour la protection des outils de coupe, de perçage....

En effet, il peut être utilisé pour revêtir des outils fabriqués à base de matériaux durs. Cette fine couche protégerait donc l'outil contre l'usure, l'écaillage et les attaques chimiques de tout genre (corrosion, oxydation...). En orthopédie, certaines prothèses nécessitent une bonne compatibilité avec le corps humain et une longue durée de vie (faible coefficient de frottement, biocompatibilité...). Broiteman et al [147], ont montré que les films de nitrure de carbone déposés sur des substrats de Ti et de ZrO_2 augmentent la durée de vie des implants et facilitent leur utilisation par rapport aux implants classiques. En effet, ce dépôt à la propriété d'être à la fois résistant aux déformations plastiques, a un faible coefficient de frottement et favorise la lubrification. Zhao et al [148], ont réalisé des études montrant que le CN_x est préférable au DLC (Diamond-like Carbon) pour des applications en orthopédie grâce à l'azote présent dans le CN_x . En effet, le CN_x a l'avantage par exemple de prévenir une accumulation excessive de lipides sur les prothèses. Par ailleurs, certaines cellules (endothéliales), intéressantes pour réduire la thrombogène, se développent mieux sur des surfaces riches en azote en l'occurrence le CN_x . Il a été montré que le CN_x consomme moins de plaquettes sanguines que l'acier inoxydable. La durée de la coagulation du sang augmente lorsque le

taux d'azote dans les films de CN_x augmente, alors que la densité surfacique de plaquettes nécessaires diminue. Le CN_x présente une meilleure biocompatibilité par rapport au DLC, au NiTi et à l'acier inoxydable et en plus, il ne provoque aucune inflammation. Tessier et al [149], ont également montré la biocompatibilité des films de CN_x obtenus par pulvérisation magnétron réactive et par implantation ionique. Les bandes interdites directe (6,4 eV) et indirecte (6,75 eV) du β-C₃N₄ étant très élevées, d'après Corkil et al [150], ce matériau peut être utilisé comme un matériau transparent dans l'ultraviolet ou le visible. À titre de comparaison, les bandes interdites directe et indirecte du gap sont respectivement 2,78 eV et 2,272 eV. Ces résultats ont également été observés par Cohen [151]. Cette grande bande interdite fait de ce matériau, en plus de ces propriétés mécaniques, un bon candidat pour les applications en électronique et optoélectronique. Chamikh et al [152], ont d'ailleurs montré par exemple que l'incorporation de l'azote dans le carbone réalisé par RF-PVD (radio frequency-Physical Vapour Deposition= ou Dépôt Physique en phase Vapeur et radiofréquence) entraîne une augmentation de la largeur de la bande interdite (1,2 eV) comparée à celle d'un film de carbone amorphe (0,8 eV) réalisé dans les mêmes conditions. Seck et al, ont également montré que les électrodes à basée de α-CN_x, sont des bons candidats pour les applications en électrochimie plus précisément, le couple redox ferri-ferrocyanide préparé à partir de α-CN_x a été utilisé dans la détection des métaux lourds comme le cadmium et le cuivre dans l'eau [153].

Conclusion

Cette partie bibliographique a concerné deux familles de composés très connues :

- ◆ Les MOFs, qui présentent beaucoup plus d'avantages et beaucoup moins d'inconvénients que la plupart des matériaux poreux connus et utilisés dans l'industrie. Parmi les MOFs existantes, notre choix s'est porté sur la MIL-101 qui d'après la littérature présente des propriétés très intéressantes dans plusieurs domaines d'application.
- ◆ Les nitrures de carbone présentent de nombreux intérêts pour des applications en mécanique, en médecine, en optoélectronique et bien d'autres domaines non encore exploités.

Une combinaison de ces deux types de matériaux paraît intéressante pour l'élaboration de composites dont les propriétés et les performances sont meilleures que celles des dits matériaux pris isolément.

Par ailleurs, cette revue bibliographique sur les techniques de synthèse, et les propriétés de ces types des matériaux nous aidera à comprendre les résultats qui seront présentés dans les prochains chapitres.

Références

- [1] C. Janiak : Engineering coordination polymers towards applications. Dalton Transactions, no 14, p. 2781-2804. (2003).
- [2] T. Duren, Y.S. Bae, et R.Q. Snurr : Using molecular simulation to characterise metal–organic frameworks for adsorption applications. Chemical Society Reviews, vol. 38, no 5, p. 1237-1247, (2009).
- [3] S. Ma, D. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin and H. C. Zhou, J. Am. : Framework-catenation isomerism in metal– organic frameworks and its impact on hydrogen uptake. Journal of the American Chemical Society, 2007, vol. 129, no 7, p. 1858-1859. (2007).
- [4] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger : Recommendations for the characterization of porous solids, Pure and Applied Chemistry .66, 1739–1758 (1994).
- [5] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins et R. Robson: A New Type of Infinite 3D Polymeric Network Containing 4-Connect4, Peripherally Linked Metalloporphyrin Building Blocks, Journal of the American Chemical Society. 113, 3606–3607 (1991).
- [6] R. Robson: Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): a personal view , Dalton Trans. 38, 5113–5131 (2008).
- [7] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi : Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal organic framework , Nature 402, 276–279 (1999).
- [8] S. Kitagawa, R. Kitaura, et S. Noro: Functional Porous Coordination Polymers, Angewandte Chemie International Edition. 43, 2334–2375 (2004).
- [9] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh et J. Reedijk: Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013) , Pure and Applied Chemistry. 85, 1715–1724 (2013).
- [10] E. Sharmin, F. Zafar : Introductory Chapter : Metal Organic Frameworks (MOFs). In : Metal-Organic Frameworks. InTech, (2016).
- [11] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, et O. M. Yaghi: Rod Packings and Metal-Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units, Journal of the American Chemical Society. 127, 1504–1518 (2005).
- [12] M. O’Keeffe, O. M. Yaghi : Deconstructing the crystal structures of metal–organic frameworks and related materials into their underlying nets. vol. 112, no 2, p. 675-702. Chemical Reviews .112, 675-702, (2011).

- [13] C. Mellot-Draznieks, J. M. Newsam, A. M. Gorman, C. M. Freeman, G. Férey : De Novo Prediction of Inorganic Structures Developed through Automated Assembly of Secondary Building Units (AASBU Method). *Angewandte Chemie International Edition*, 39, (13), 2270-2275. (2000).
- [14] C. Mellot-Draznieks, J. Dutour, G. Férey : Hybrid Organic–Inorganic Frameworks: Routes for Computational Design and Structure Prediction. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, (46), 6290-6296, (2004).
- [15] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, I. Margiolaki : A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angewandte Chemie International Edition*, 43, (46), 6296-6301, (2004).
- [16] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi : Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38, (5), 1257-1283, (2009).
- [17] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey : Metal–organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte chemie*, vol. 118, no 36, p. 6120-6124. (2006).
- [18] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, 37(1), 191-214. (2008).
- [19] Z. Wang et S. M. Cohen : Post synthetic Covalent Modification of a Neutral Metal-Organic Framework , *Journal of the American Chemical Society*. 129, 12368–12369, (2007).
- [20] Z. Wang et S. M. Cohen : Post synthetic modification of metal-organic frameworks , *Chemical Society Reviews*. 38, 1315–1329 (2009).
- [21] M. J. Ingleson, J. Perez Barrio and J. Bacsá, C. Dickinson, H. Park et M. J. Rosseinsky : Generation of a solid Brønsted acid site in a chiral framework , *Chemical Communications*. pages 1287–1289 (2008).
- [22] M. De Toni, R. Jonchiere, P. Pullumbi, F.-X. Coudert et A. H. Fuchs : How Can a Hydrophobic MOF be Water-Unstable Insight into the Hydration Mechanism of IRMOFs , *Chemical Physics Chemical*. 13, 3497–3503 (2012).
- [23] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem et R. R. Willis : Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration , *Journal of the American Chemical Society*. 131, 15834–15842 (2009).
- [24] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung et G. Férey : High Uptakes of CO₂ and CH₄ in

Mesoporous Metals Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Langmuir* 24, 7245–7250 (2008).

[25] M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jung et Gérard Férey : Hydrogen Storage in the Giant-Pore Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101 , *Angewandte Chemie International Edition* . 45, 8227–8231 (2006).

[26] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé et I. Margiolaki : A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area , *Science* 309, 2040–2042 (2005).

[27] J. Yang, A. Grzech, F. M. Mulder et T. J. Dingemans : Methyl modified MOF-5 a water stable hydrogen storage material , *Chemical Communications*. 47, 5244–5246 (2011).

[28] J. G. Nguyen et S. M. Cohen : Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal-Organic Frameworks Obtained via Postsynthetic Modification , *Journal of the American Chemical Society*. 132, 4560–4561 (2010).

[29] S. Couck, J. F. M. Denayer, G. V. Baron, T. Rémy, J. Gascon et F. Kapteijn : An Amine-Functionalized MIL-53 Metal-Organic Framework with Large Separation Power for CO₂ and CH₄ , *Journal of the American Chemical Society*. 131, 6326–6327 (2009).

[30] E. Stavitski, E. A. Pidko, S. Couck, T. Remy, E. J. Hensen: Complexity behind CO₂ capture on NH₂-MIL-53 (Al). *Langmuir*, vol. 27, no 7, p. 3970-3976,(2011).

[31] S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock, P. Serra-Crespo, J. Juan-Alcaniz, A. Martinez Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G. V. Baron et J. F. M. Denayer : Adsorption and Separation of Light Gases on an Amino-Functionalized Metal-Organic Framework An Adsorption and In Situ XRD Study , *Chem. Sus. Chem.* 5, 740–750 (2012).

[32] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon et K. Kim : A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis, *Nature* 404, 982–986 (2000).

[33] W. Lin : Homochiral porous metal-organic frameworks: Why and how? , *Journal of Solid State Chemistry* 178, 2486–2490 (2005).

[34] F. Nouar, T. Devic, H. Chevreau, N. Guillou, E. Gibson, G. Clet, R. I. Walton : Tuning the breathing behaviour of MIL-53 by cation mixing. *Chemical Communications*, 48(82), 10237-10239, (2012).

[35] J. R. Karra, and K. S. Walton : Molecular Simulations and Experimental Studies of CO₂, CO, and N₂ Adsorption in Metal–Organic Frameworks, *The Journal of Physical Chemistry C*. 114 ,15735, (2010).

- [36] M. Ma, D. Zacher, X. Zhang, R. A. Fischer, N. Metzler-Nolte : A Method for the Preparation of Highly Porous, Nanosized Crystals of Isorecticular Metal– Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design*, 11(1), 185-189, (2010).
- [37] L. Ye, G. Chai, Z.Wen : Zn-MOF-74 Derived N-Doped Mesoporous Carbon as pH-Universal Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Advanced Functional Materials*, 27(14), (2017).
- [38] H. Wu, J. M. Simmons, G. Srinivas, W. Zhou, and T. Yildirim : Adsorption Sites and Binding Nature of CO₂ in Prototypical Metal-Organic Frameworks: A Combined Neutron Diffraction and First-Principles Study, *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 1 ,1946, (2010).
- [39] X. Dao, Y. Ni, Al-Based coordination polymer nanotubes : simple preparation, post-modification and application in Fe³⁺ ions sensing. *Dalton Transactions*, 46(16), 5373-5383, (2017).
- [40] J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A.Legrand, B. Coasne, D. Farrusseng : Structure–property relationships of water adsorption in metal–organic frameworks. *New Journal of Chemistry*, 38(7), 3102-3111, (2014).
- [41] K. S. Park : Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences, U.S.A.* 103, 10186–10191 (2006). doi: 10.1073/pnas.0602439103; pmid: 16798880
- [42] Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen : Tuning hydrogen sorption properties of metal-organic frameworks by postsynthetic covalent modification. *Chemistry* 16, 212–217 (2010). doi: 10.1002/chem.200902158 pmid: 19918824
- [43] S. Ma : Metal-organic framework from an anthracene derivative containing nanoscopic cages exhibiting high methane uptake. *Journal of the American Chemical Society*. 130, 1012–1016 (2008). doi: 10.1021/ja0771639; pmid: 18163628
- [44] J. W.Yoon, S. H. Jhung, Y. K. Hwang, S. M. Humphrey, P. T. Wood, J. S. Chang, : Gas-Sorption Selectivity of CUK-1: A Porous Coordination Solid Made of Cobalt (II) and Pyridine-2, 4-Dicarboxylic Acid. *Advanced Materials* , 19(14), 1830-1834, (2007).
- [45] S. Xiang, Y.He, Z. Zhang, H. Wu, W. Zhou, R. Krishna, B. Chen : Microporous metal-organic framework with potential for carbon dioxide capture at ambient conditions. *Nature communications*, 3, 954, (2012).
- [46] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio : Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs, *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 24, pp. 6632–6640, (2010).
- [47] C. Yang, U. Kaipa, Q. Z. Mather : Fluorous metalorganic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage,

Journal of the American Chemical Society, vol. 133, no. 45, pp. 18094–18097, (2011).

[48] T. Li, D. L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. K. Johnson, N. L. Rosi : Systematic modulation and enhancement of CO₂: N₂ selectivity and water stability in an isorecticular series of bio-MOF-11 analogues. *Chemical Science*, 4(4), 1746-1755, (2013).

[49] S. S. Song, S. W. Lee, J. Gil, H. Shin : Simple wide-band Metal-Insulator-Metal (MIM) capacitor model for RF applications and effect of substrate grounded shields. *Japanese journal of applied physics*, 43(4S), 1746, (2004).

[50] S. Yang, J. Sun, A. J. Ramirez-Cuesta, S. K. Callear, W. I. F. David, D. P. Anderson, R. Newby, A. J. Blake, J. E. Parker, C. C. Tang and M. Schröder : Selectivity and direct visualization of carbon dioxide and sulfur dioxide in a decorated porous host, *Nature chemistry*. 4 ,887, (2012).

[51] B. Roberts, T. Smits : The β -sulfur substituent effect in radical reactions. Chlorine-atom abstraction from alkyl 2-chloroethyl sulfides, hydrogen-atom abstraction from dialkyl sulfides and the question of possible 1, 4-hydrogen-atom transfer in β -alkylthioethyl radicals. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (12), 2691-2700, (1999).

[52] P. Mishra, S. Mekala, F. Dreisbach, B. Mandal, and S. Gumma : Adsorption of CO₂, CO, CH₄ and N₂ on a zinc based metal organic framework, *Sep. Purif. Technol.* 94 ,124, (2012).

[53] J. Park, H. Kim, S. S. Han, and Y. Jung : Tuning Metal–Organic Frameworks with Open-Metal Sites and Its Origin for Enhancing CO₂ Affinity by Metal Substitution, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 3, 826, (2012).

[54] H. Deng, C. J. Doonan, H. Furukawa, R. B. Ferreira, J. Towne, C. B. Knobler, O. M. Yaghi : Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks. *Science*, 327(5967), 846-850,(2010).

[55] C. SERRE, F. MILLANGE, S. SURBLÉ : A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, no 46, p. 6285-6289., (2004).

[56] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey : A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chemistry-A European Journal*, vol. 10, no 6, p. 1373-1382.,(2004).

[57] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou and G. Férey : A breathing hybrid organic–inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angewandte Chemie*, 2002, vol. 114, no 2, p. 291-294.,(2002).

[58] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey : Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII

$(\text{OH})\ominus\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\ominus\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\} \times \ominus \text{H}_2\text{O} \cdot y$. Journal of the American Chemical Society, 2002, vol. 124, no 45, p. 13519-13526. (2002).

[59] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle : Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2, 6-naphthalenedicarboxylate (ndc), $\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Comptes Rendus Chimie, 8(3), 765-772, (2005).

[60] C. Mellot-Draznieks, C. Serre, S. Surble, N. Audebrand and G. Férey : Very large swelling in hybrid frameworks: a combined computational and powder diffraction study. Journal of the American Chemical Society, vol. 127, no 46, p. 16273-16278. (2005).

[61] M. Vougo-Zanda, J. Huang, E. Anokhina, X. Wang and A. J. Jacobson : Tossing and turning: Guests in the flexible frameworks of metal (III) dicarboxylates. Inorganic chemistry, 2008, vol. 47, no 24, p. 11535-11542. (2008).

[62] A. Laybourn, J. Katrib, R. S. Ferrari-John, C. G. Morris, S. Yang, O. Udoudo, M. Schröder : Metal-organic frameworks in seconds via selective microwave heating. Journal of Materials Chemistry A, 5(16), 7333-7338, (2017).

[63] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, B. L. Ouay : Functionalization in flexible porous solids: Effects on the pore opening and the host-guest interactions. Journal of the American Chemical Society, 132(3), 1127-1136, (2009).

[64] P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel and C. Serre : How linker's modification controls swelling properties of highly flexible iron (III) dicarboxylates MIL-88. Journal of the American Chemical Society, vol. 133, no 44, p. 17839-17847. (2011).

[65] A. Ghoufi, K. Benhamed, L. Boukli-Hacene, G. Maurin : Electrically Induced Breathing of the MIL-53 (Cr) Metal-Organic Framework. ACS central science, 3(5), 394-398, (2017).

[66] Z. Zhao, S. Wang, R. Liang, Z. Li, Z. Shi, G. Chen : Graphene-wrapped chromium-MOF (MIL-101)/sulfur composite for performance improvement of high-rate rechargeable Li-S batteries. Journal of Materials Chemistry A, 2(33), 13509-13512, (2014).

[67] C. X. Yang, X. P. Yan : Metal-organic framework MIL-101 (Cr) for high-performance liquid chromatographic separation of substituted aromatics. Analytical chemistry, vol. 83, no 18, p. 7144-7150. (2011).

[68] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon : Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101 (Al): separation and catalytic properties. Chemistry of Materials, vol. 23, no 10, p. 2565-2572. (2011).

- [69] P. B. Somayajulu Rallapalli, M. C. Raj, D. V. Patil, K. P. Prasanth, R. S. Somani, H. C. Bajaj : Activated carbon@ MIL-101 (Cr): a potential metal-organic framework composite material for hydrogen storage. *International journal of energy research*, vol. 37, no 7, p. 746-753, (2013).
- [70] D. Jiang, A. D. Burrows, K. J. Edler; Size-controlled synthesis of MIL-101 (Cr) nanoparticles with enhanced selectivity for CO₂ over N₂. *CrystEngComm*, vol. 13, no 23, p. 6916-6919,(2011).
- [71] C. Janiak, J. K. Vieth : MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New Journal of Chemistry*, 34(11), 2366-2388, (2010).
- [72] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey et G. De Weireld : Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal-Organic Frameworks at Room Temperature, *Journal of the American Chemical Society*. 131, 8775– 8777 ,(2009).
- [73] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae et J. R. Long : Carbon Dioxide Capture in Metal-Organic Frameworks , *Chemical Reviews*. 112, 724–781,(2012).
- [74] L. Li, Z. Shi, H. Zhu, W. Hong, F. Xie, K. Sun : Adsorption of azo dyes from aqueous solution by the hybrid MOFs/GO. *Water Science and Technology*, 73(7), 1728-1737, (2016).
- [75] A. R. Millward et O. M. Yaghi : Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature , *Journal of the American Chemical Society*. 127, 17998–17999, (2005).
- [76] J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna et J. R. Long : Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption , *Energy Environ. Sci.* 4, 3030–3040,(2011).
- [77] Z. R. Herm, J. A. Swisher, B. Smit, R. Krishna et J. R. Long :Metal-Organic Frameworks as Adsorbents for Hydrogen Purification and Precombustion Carbon dioxide Capture, *Journal of the American Chemical Society*. 133, 5664–5667,(2011).
- [78] G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi et J.-San Chang : Why hybrid porous solids capture greenhouse gases? , *Chemical Society Reviews*. 40, 550–562,(2011).
- [79] S. Li, K. Yang, C. Tan, X. Huang, W. Huang, H. Zhang : Preparation and applications of novel composites composed of metal-organic frameworks and two-dimensional materials. *Chemical Communications*, 52(8), 1555-1562, (2016).
- [80] Y. M. Chung, H. Y. Kim, W. S. Ahn : Friedel–Crafts acylation of p-xylene over sulfonated zirconium terephthalates. *Catalysis letters*, 144(5), 817-824, (2014).

- [81] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn : Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101 (Al): separation and catalytic properties. *Chemistry of Materials*, 23(10), 2565-2572, (2011).
- [82] Q. Yang, Y. Z. Chen, Z. U. Wang, Q. Xu, H. L. Jiang : One-pot tandem catalysis over Pd@MIL-101: boosting the efficiency of nitro compound hydrogenation by coupling with ammonia borane dehydrogenation. *Chemical Communications*, 51(52), 10419-10422, (2015).
- [83] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, 112, 1232-1268, (2012).
- [84] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery. *Angewandte chemie*, 118, 6120-6124, (2006).
- [85] A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur and C. Serre, BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 49, 6260- 6266, (2010).
- [86] P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, Y. K. Hwang : Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature materials*, 9(2), 172, (2010).
- [87] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin and P. Couvreur, *Chemical Reviews*. Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, 112, 1232-1268, (2012).
- [88] J. Della Rocca and W. Lin : *Em Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*. Metal-organic frameworks as catalysts for organic reactions. Wiley-Vch, Weinheim, v ol. 191. (2011).
- [89] A. Morozan, F. Jaouen : Metal organic frameworks for electrochemical applications. *Energy & environmental science*, 5, 9269-9290, (2012).
- [90] Y. Ren, G. H. Chia and Z. Gao : Metal-organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today*, 8, 577-597, (2013).
- [91] Q. Huang, T. Wei, M. Zhang, L. Z. Dong, A. M. Zhang, S. L. Li, Y. Q. Lan : A highly stable polyoxometalate-based metal-organic framework with π - π stacking for enhancing lithium ion battery performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(18), 8477-8483, (2017).
- [92] W. Guo, W. Sun, L. P. Lv, S. Kong, Y. Wang : Microwave-Assisted Morphology Evolution of Fe-Based Metal-Organic Frameworks and Their Derived Fe₂O₃ Nanostructures for Li-Ion Storage. *ACS nano*, 11(4), 4198-4205, (2017).
- [93] T. Yamada, K. Shiraishi, H. Kitagawa, N. Kimizuka : Applicability of MIL-101 (Fe) as cathode of lithium ion battery. *Chemical Communications*, (2017).

- [94] Y. Zhou, L. Zhang, W. Huang, Q. Kong, X., Fan, M. Wang, J. Shi : N-doped graphitic carbon-incorporated gC₃N₄ for remarkably enhanced photocatalytic H₂ evolution under visible light. *Carbon*, 99, 111-117, (2016).
- [95] C. Niu, Y. Z. Lu, C. M. Lieber : Experimental realization of the covalent solid carbon nitride. *Science*, 261, 334–337,(1993).
- [96] A. Y. Liu, M. L. Cohen : Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 245, 841–842,(1989).
- [97] Y. Zhang, T. Mori, J. Ye : Polymeric carbon nitrides: semiconducting properties and emerging applications in photocatalysis and photoelectrochemical energy conversion. *Science of Advanced Materials*, 4(2), 282-291, (2012).
- [98] W. J. C. Futralan, M. F. Divinagracia, A. C. Serraon, A. A. B. Padama, R. B. Cervera, J. D. Ocon : Enhancing the Electrocatalytic Activity of Graphitic Carbon Nitride Towards Oxygen Reduction Reaction Via Heteroatom Doping: A DFT Approach. In Meeting Abstracts (No. 12, pp. 788-788). The Electrochemical Society, April (2017).
- [99] D. Ter Haar : Introduction to the physics of many-body systems, Interscience Publishers, Inc., New York, p. 34,(1958).
- [100] M. A. Lampert : Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids. *Physical Review Letters*, 1(12), 450, (1958).
- [101] M. Mattesini, Proposition et études ab initio des stabilités relatives de nouveaux matériaux par géomimétisme structural: modélisation des propriétés physico-chimiques (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I (2001).
- [102] E. Kroke, M. Schwarz : Novel group 14 nitrides. *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 248, no 5, p. 493-532. (2004).
- [103] C. W. Chen, M. H. Lee, L. C. Chen : Structural and electronic properties of wide band gap silicon carbon nitride materials—a first-principles study. *Diamond and related materials*, vol. 13, no 4, p. 1158-1165. (2004).
- [104] A. Y. Liu, R. M. Wentzcovitch : Stability of carbon nitride solids. *Physical Review B*, vol. 50, no 14, p. 10362 (1994).
- [105] Chen, X. J. W. J. X. X. Li : A review on g-C₃N₄-based photocatalysts. *studies*, 279(382), 384. (2016).
- [106] J. Liebig : Über einige Stickstoff - Verbindungen, *Ann. Pharm.*, vol. 10, no. 1, pp. 1- 47, (1834).
- [107] E. C. Franklin : The ammono carbonic acids, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 44, no. 3, pp. 486–509, Mar. (1922).

- [108] L. Pauling and J. H. Sturdivant : The Structure of Cyameluric Acid, Hydromelonic Acid and Related Substances, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., vol. 23, no. 12, pp. 615–620, Dec. (1937).
- [109] A. Y. LIU and M. L. COHEN : Prediction of New Low Compressibility Solids, Science, vol. 245, no. 4920, pp. 841–842, Aug. (1989).
- [110] D. M. Teter and R. J. Hemley : Low-Compressibility Carbon Nitrides, Science, vol. 271, no. 5245, pp. 53–55, Jan. (1996).
- [111] L. Maya, D. R. Cole, and E. W. Hagaman : Carbon–Nitrogen Pyrolyzates: Attempted Preparation of Carbon Nitride, J. Am. Ceram. Soc., vol. 74, no. 7, pp. 1686–1688, (1991).
- [112] C. Niu, Y. Z. Lu, and C. M. Lieber : Experimental Realization of the Covalent Solid Carbon Nitride, Science, vol. 261, no. 5119, pp. 334–337, Jul. (1993).
- [113] K. M. Yu, M. L. Cohen, E. E. Haller, W. L. Hansen, A. Y. Liu, and I. C. Wu : Observation of crystalline C_3N_4 , Physical Review B, vol. 49, no. 7, pp. 5034–5037, Feb. (1994).
- [114] D. Marton, K. J. Boyd, A. H. Al-Bayati, S. S. Todorov, and J. W. Rabalais : Carbon Nitride Deposited Using Energetic Species: A Two-Phase System, Physical Review Letters, vol. 73, no. 1, pp. 118–121, Jul. (1994).
- [115] J. P. Riviere, D. Texier, J. Delafond, M. Jaouen, E. L. Mathe, and J. Chaumont : Formation of the crystalline β - C_3N_4 phase by dual ion beam sputtering deposition, Materials Letters, vol. 22, no. 1–2, pp. 115–118, Jan. (1995).
- [116] Z. M. Ren, Y. C. Du, Y. Qiu, J. D. Wu, Z. F. Ying, X. X. Xiong, and F. M. Li : Carbon nitride film synthesized by combined ion-beam and laser-ablation processing, Physical Review B, vol. 51, no. 8, pp. 5274–5277, Feb. (1995).
- [117] D. C. Nesting and J. V. Badding : High-Pressure Synthesis of sp^2 -Bonded Carbon Nitrides, Chemistry of Materials, vol. 8, no. 7, pp. 1535–1539, Jan. (1996).
- [118] A. Y. Liu and R. M. Wentzcovitch : Stability of carbon nitride solids, Physical Review B, vol. 50, no. 14, pp. 10362–10365, Oct. (1994).
- [119] J. Ortega and O. F. Sankey : Relative stability of hexagonal and planar structures of hypothetical, Physical Review B, vol. 51, no. 4, pp. 2624–2627, Jan. (1995).
- [120] J. E. Lowther : Relative stability of some possible phases of graphitic carbon nitride, Physical Review B, vol. 59, no. 18, pp. 11683–11686, May (1999).
- [121] E. Kroke, M. Schwarz, E. Horath-Bordon, P. Kroll, B. Noll, A. D. Norman : Tri-s-triazine derivatives. Part I. From trichloro-tri-s-triazine to graphitic C_3N_4 structures, New Journal of Chemistry, vol. 26, no. 5, pp. 508–512, (2002).

- [122] J. Sehnert, K. Baerwinkel, and J. Senker : Ab Initio Calculation of Solid-State NMR Spectra for Different Triazine and Heptazine Based Structure Proposals of g-C₃N₄, *J. Phys. Chem. B*, vol.111, no. 36, pp. 10671–10680, Aug. (2007).
- [123] X. Wang, S. Blechert, and M. Antonietti : Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis, *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 8, pp. 1596–1606, (2012).
- [124] K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, and K. Domen : Photocatalytic Activities of Graphitic Carbon Nitride Powder for Water Reduction and Oxidation under Visible Light, *Journal of Physical Chemistry .C*, vol. 113, no. 12, pp. 4940–4947, Mar. (2009).
- [125] H. Ji, F. Chang, X. Hu, W. Qin, and J. Shen : Photocatalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol over g-C₃N₄ under visible light irradiation, *Biochemical Engineering Journal*, vol. 218, no. 0, pp. 183–190, Feb (2013).
- [126] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou : Photodegradation Performance of g-C₃N₄ Fabricated by Directly Heating Melamine, *Langmuir*, vol. 25, no. 17, pp. 10397–10401, Sep (2009).
- [127] G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, and X. Wang : Polycondensation of thiourea into carbon nitride semiconductors as visible light photocatalysts, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 16, pp. 8083–8091,(2012).
- [128] F. Dong, Z. Wang, Y. Sun, W.K. Ho, and H. Zhang : Engineering the nanoarchitecture and texture of polymeric carbon nitride semiconductor for enhanced visible light photocatalytic activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 401, no. 0, pp. 70–79, Jul. (2013).
- [129] A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, A. S. Rahman, N. Makwana, J. Tang, A. Sella, F. Corà, S. Firth, J. A. Darr, and P. F. McMillan : H₂ and O₂ Evolution from Water Half-Splitting Reactions by Graphitic Carbon Nitride Materials, *Journal of Physical Chemistry. C*, vol. 117, no. 14, pp. 7178–7185, (2013).
- [130] A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.O. Muller, R. Schlogl, and J. M. Carlsson : Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts, *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 41, pp. 4893–4908, (2008).
- [131] B. V. Lotsch, M. Döblinger, J. Sehnert, L. Seyfarth, J. Senker, O. Oeckler, and W. Schnick : Unmasking Melon by a Complementary Approach Employing Electron Diffraction, Solid-State NMR Spectroscopy, and Theoretical Calculations—Structural Characterization of a Carbon Nitride Polymer, *Chemistry- A European Journal*, vol. 13, no. 17, pp. 4969–4980, (2007).
- [132] B. Jurgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Muller, and W. Schnick : Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry,

Solid-State NMR, and Theoretical Studies *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 34, pp. 10288–10300, Aug. (2003).

[133] T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig : Crystal structure of polymeric carbon nitride and the determination of its process temperature-induced modifications, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 39, p. 395402, (2013).

[134] H. Ou, L. Lin, Y. Zheng, P. Yang, Y. Fang, X. Wang : Tri-s-triazine-Based Crystalline Carbon Nitride Nanosheets for an Improved Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, 29(22), (2017).

[135] J. Zhang, F. Guo, and X. Wang : An Optimized and General Synthetic Strategy for Fabrication of Polymeric Carbon Nitride Nanoarchitectures, *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 23, pp. 3008–3014, (2013).

[136] P. Niu, L. Zhang, G. Liu, and H.M. Cheng : Graphene-Like Carbon Nitride Nanosheets for Improved Photocatalytic Activities, *Advanced Functional Materials*, vol. 22, no. 22, pp. 4763–4770, (2012).

[137] S. Yang, Y. Gong, J. Zhang, L. Zhan, L. Ma, Z. Fang, R. Vajtai, X. Wang, and P. M. Ajayan : Exfoliated Graphitic Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Catalysts for Hydrogen Evolution Under Visible Light, *Advanced Materials*, vol. 25, no. 17, pp. 2452–2456, (2013).

[138] H. Zhao, H. Yu, X. Quan, S. Chen, H. Zhao, and H. Wang : Atomic single layer graphitic-C₃N₄: fabrication and its high photocatalytic performance under visible light irradiation, *RSC Advanced*, vol.4, no. 2, pp. 624–628, (2014).

[139] H. Zhao, H. Yu, X. Quan, S. Chen, Y. Zhang, H. Zhao, and H. Wang : Fabrication of atomic single layer graphitic-C₃N₄ and its high performance of photocatalytic disinfection under visible lighter radiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 152–153, no. 0, pp. 46 – 50, (2014).

[140] G. Liu, P. Niu, C. Sun, S. C. Smith, Z. Chen, G. Q. (Max) Lu, and H.-M. Cheng : Unique Electronic Structure Induced High Photoreactivity of Sulfur-Doped Graphitic C₃N₄, *Journal of the American Chemical Society*, vol.132, no. 33, pp. 11642–11648, (2010).

[141] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou : Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-Doped g-C₃N₄ under Visible Light Irradiation, *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 3894–3901, Mar. (2010).

[142] Y. Wang, Y. Di, M. Antonietti, H. Li, X. Chen, and X. Wang : Excellent Visible-Light Photocatalysis of Fluorinated Polymeric Carbon Nitride Solids, *Chemistry of Materials*, vol. 22, no. 18, pp. 5119–5121, Sep. (2010).

- [143] G. Zhang, M. Zhang, X. Ye, X. Qiu, S. Lin, and X. Wang : Iodine Modified Carbon Nitride Semiconductors as Visible Light Photocatalysts for Hydrogen Evolution, *Journal of Advanced Materials*, vol. 26, no. 5, pp. 805–809, (2014).
- [144] X. Wang, X. Chen, A. Thomas, X. Fu, and M. Antonietti : Metal-Containing Carbon Nitride Compounds: A New Functional Organic–Metal Hybrid Material, *Journal of Advanced Materials*, vol. 21, no. 16, pp. 1609–1612, (2009).
- [145] J. Zhang, X. Chen, K. Takanebe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang : Synthesis of a carbon nitride structure for visible-light catalysis by copolymerization. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no 2, p. 441-444. (2010).
- [146] E. Bertran, F. J. Pino, G. Viera, J. L. Andujar : Hard coatings for mechanical applications. *Vacuum*, 64, 181, (2002).
- [147] E. Broitman, W. Macdonald, N. Hellgren, G. Radnoczi, Z. Czigany, A. Wennerberg, M. Jacobsson, L. Hultman : Carbon nitride films on orthopedic substrates. *Diamond and related materials*, 9, 1984, (2000).
- [148] L. M. Zhao, J. D. Li, Q. H. Gu, X. M. Guo, T. Y. Zhang: In vitro cell adhesion and hemocompatibility of carbon nanotubes with CN_x coating. *Current Nanoscience*, 8(3), 451-457, (2012).
- [149] P. Y. Tessier, L. Pichon, P. Villechaise, P. Linez, B. Angleraud, N. Mubumbila, V. Fouquet, A. Straboni, X. Milhet, H. F. Hildebrand : Carbon nitride thin films as protective coatings for biomaterials: synthesis, mechanical and biocompatibility characterizations. *Diamond and related materials*, 12, 1066, (2003).
- [150] J. L. Corkill, M. L. Calculated quasiparticle band gap of β -C₃N₄. *Physical Review B* 48, 17622, (1993).
- [151] M. L. Cohen : Structural electronic and optical properties of carbon nitride. *Materials Science and Engineering: A*, 209 no 1-2, p. 1-4 (1996).
- [152] E. E. Chamikh, A. Essafti, M. Azizan, Y. Ijdiyaou : Optical characterization of a C: N thin films deposited by RF sputtering. *Solar energy materials and solar cells* 90, 1424, (2006).
- [153] S. M. Seck, S. Charvet, M. Fall, E. Baudrin, M. Lejeune, M. Benlahsen : Detection of cadmium and copper cations using amorphous nitrogenated carbon thin film electrodes. *Electroanalysis*, 24(9), 1839-1846, (2012).

CHAPITRE II

METHODES DE

CARACTERISATION

Dans ce chapitre, nous aborderons les techniques de caractérisation utilisées dans notre travail, en effet, il est primordial de bien caractériser les matériaux après synthèse par des méthodes et des techniques appropriées.

Ces techniques d'études permettent de maîtriser et de contrôler parfaitement la structure cristalline et les propriétés texturales (taille des pores, surface, volume microporeux et mésoporeux). Des échantillons présentant plus d'intérêts que d'autres seront donc sélectionnés pour la suite des travaux de sorptions de CO₂ (chapitre IV) et test catalytique (Chapitre V).

II.1 Diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X sur poudre, qu'on appellera par la suite DRX permet l'identification des phases cristallines d'un matériau et leurs orientations [1 -2].

Du point de vue qualitatif, la technique de diffraction des RX permet de:

♦déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données (ICDD : International Center for Diffraction Data) :

- ♦ Déceler la présence d'impuretés,
- ♦ Tester la cristallinité du matériau ...

Du point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

- ♦ les paramètres de la maille cristalline a , b , c , α , β , γ ,
- ♦ les positions atomiques et le groupe d'espace, dans les cas simples,
- ♦ les mélanges de poudres, des solutions solides,
- ♦ la présence d'un éventuel désordre structural,

II.1.1 Principe

Un rayonnement X de longueur d'onde λ est envoyé sur l'échantillon, les nuages électroniques des atomes du solide analysé se déplacent par rapport au noyau. Ces déplacements électroniques s'effectuent sous la forme d'oscillation par la nature électromagnétique du rayonnement X incident. Ces oscillations induisent la réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence, il s'agit de la diffusion de Rayleigh. Les longueurs d'ondes des rayons X étant du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, les ondes réémises interfèrent. Selon la longueur d'onde du rayonnement incident λ et de l'angle d'incidence par rapport sur le plan atomique les interférences seront constructives ou destructives. Les directions de l'espace pour lesquelles l'intensité des photons X est maximale sont représentatives des interférences constructives et définissent les

directions de diffraction des rayons X. La loi de Bragg permet de définir les conditions de diffraction des rayons X et de relier les paramètres du faisceau incident et les caractéristiques du solide :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Equation II.1}$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire, les indices (hkl) sont caractéristiques du pic de diffraction et représentent les indices de Miller du plan cristallographique, θ est le demi-angle entre le faisceau incident au niveau du plan cristallographique et le faisceau diffracté, n représente l'ordre de diffraction et λ : la longueur d'onde des rayons X incidents. Pour obtenir les conditions de diffraction, il est d'usage de fixer soit l'angle d'incidence ou la longueur d'onde du faisceau X. La configuration la plus courante est la configuration θ - 2θ . La source de rayons X est fixe, l'échantillon bouge d'un angle θ et le détecteur de rayons X d'un angle 2θ . La distribution des rayons X diffractés en fonction de 2θ forme le diffractogramme. L'identification des phases cristallines et des familles de plans cristallins hkl s'effectue par l'utilisation de bases de données [3].

II.1.2 Identification des phases

Chaque phase cristalline produit des spectres de diffraction des rayons X caractéristiques de la structure de sa maille, distances interréticulaires d_{hkl} et intensités réfléchies I_{hkl} , il est donc possible de l'identifier. Cette méthode est efficace dans les cas simples (nombre de phases limitées, composition connue). En revanche, elle est difficilement applicable si les phases sont très nombreuses et si leur composition s'écarte de la composition du corps pur qui a servi à établir la carte du fichier.

La banque de données ICDD réunit tous les diffractogrammes publiés dans la littérature scientifique et fournit les moyens bibliographiques et informatiques pour les comparer avec ceux de la substance inconnue [3].

II.1.2.2 Méthode de recherche manuelle

Pour la recherche manuelle d'une espèce, on peut utiliser la méthode des trois raies, l'expérience ayant montré que dans la plupart des cas les trois couples de nombres (d_1, I_1) , (d_2, I_2) , (d_3, I_3) qui correspondent aux trois raies les plus intenses suffisaient pour identifier la substance. Le fichier couvre actuellement plusieurs dizaines de milliers de substances minérales et organiques [4].

II.1.2.3 Méthode de recherche informatisée

L'identification d'espèces par diagramme de poudre se prête bien à l'informatisation. Les diffractomètres actuels sont souvent associés à un micro-ordinateur ayant un fichier de plusieurs dizaines de milliers d'espèces en mémoire sur un disque dur. Un diagramme de référence quelconque du fichier peut ainsi être superposé sur le diagramme expérimental. Un logiciel adapté permet l'identification semi-atomique à l'aide de programmes de comparaison des pics expérimentaux et des équidistances caractéristiques des espèces en mémoire. Il recherche dans le fichier le meilleur accord avec le diagramme et affiche les phases les plus probables avec un facteur de confiance.

II.1.3 Diffractomètre

L'analyse radiocristallographie des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre D8 Advance de type Vario1 Bruker équipé d'un monochromateur opérant en géométrie focalisant de type Bragg-Brentano (Figure.II.1). Les caractéristiques techniques de ce système sont les suivantes :

- ◆ La source de rayons X est produite par une anticathode de cuivre avec une alimentation du tube de (40 kV, 40 mA). Le filtre K_{β} est en Nickel (Ni 0,5).
- ◆ L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre vertical θ/θ , de diamètre 600 mm
- ◆ Détecteur ponctuel rapide (LynxEye), permet l'acquisition des données. La fente d'analyse, d'une ouverture de $0,05^{\circ}$, est placée à l'intersection du cercle de focalisation, correspondant au point de convergence de tous les rayons diffractés [5].

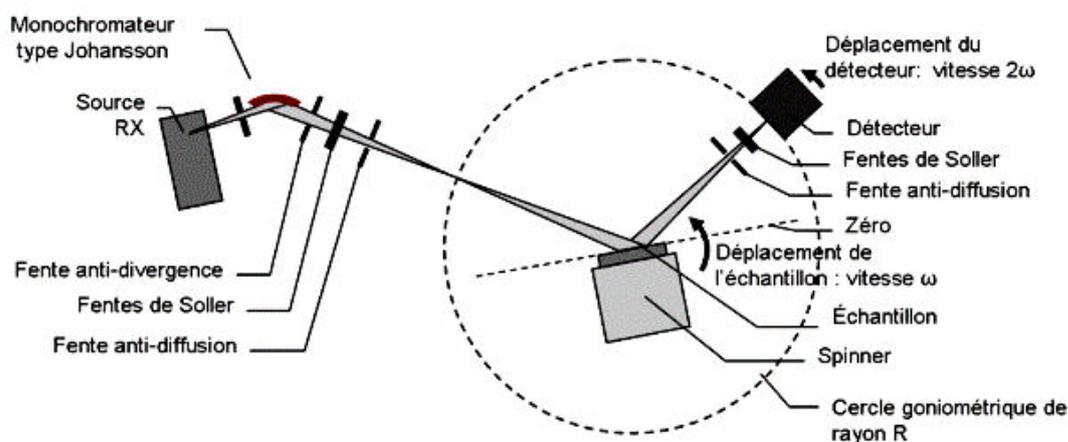


Figure II.1 : Diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en rayonnement monochromatique.

Les spectres de DRX ont été réalisés au sein de L'Institut de Fonctionnalisation des Interfaces (IFG) à l'Institut KIT (Karlsruhe Institute of Technology, Allemagne). Les données DRX ont été collectées sur un diffractomètre Lynxeye Trade Mark (TM) avec un balayage entre $0,5^\circ$ et $49,99^\circ$ en 2θ , avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 4 s .

II.2 Mesure de la surface spécifique et de la porosité

L'adsorption/désorption d'argon à 87K est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux telles que la surface spécifique et la porosité. Pour cela, nous avons utilisé différentes méthodes d'analyses des données qui permettent chacune d'obtenir des informations spécifiques, la théorie de Brunauer Emmet et Teller (BET) [6] et la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) appliquées aux isothermes d'adsorption d'Ar pour déterminer l'ensemble des propriétés texturales des matériaux synthésés.

II.2.1 Classification et description des isothermes d'adsorption

Pour un couple gaz-solide, les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant sont spécifiques, ainsi on distingue plusieurs types d'allure d'isotherme d'adsorption. La Figure II.2 rassemble les six types d'allure prédominants référencés par l'IUPAC [7].

II.2.1.1 Isotherme de type I

L'interprétation classique de cette isotherme est qu'elle est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire complète, ce type d'isotherme est rencontré dans le cas de l'adsorption de gaz sur les surfaces de mica et de tungstène, il est relatif à des solides microporeux de diamètre inférieur à 25 \AA .

Cette isotherme peut avoir lieu aussi bien en physisorption qu'en chimisorption et est composée de trois parties :

- ◆ L'une correspond à un accroissement brutal de l'adsorption.
- ◆ L'autre partie est linéaire et correspond au domaine où la quantité adsorbée est proportionnelle à la pression.
- ◆ La dernière partie correspond à un palier d'équilibre ou de saturation.

II.2.1.2 Isotherme de type II

Ce type d'isotherme est le plus fréquemment rencontré, il se produit quand l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ayant des macropores où le diamètre est supérieur à 500 Å. Notons que le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, et lorsque la pression relative du milieu augmente, le nombre de couches augmente et l'adsorption devient en multicouche.

II.2.1.3 Isotherme de type III

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions où la chaleur d'adsorption de l'adsorbât est inférieure à la chaleur de l'adsorbant. Elle est relativement rare, elle indique la formation de couches poly-multimoléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. L'adsorption additionnelle est facilitée du fait que l'interaction de l'adsorbât avec la couche est plus importante que l'interaction de l'adsorbât avec les sites de la surface de l'adsorbant. Un tel comportement indique que la surface du solide n'est pas homogène, et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus fortes. Généralement, les isothermes I, II et III sont réversibles et la désorption suit la même allure que les courbes de sorption.

II.2.1.4 Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la multicouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Lorsque la pression augmente, des couches polymoléculaires se forment. Une étude fine et complète de la physisorption d'un gaz sur un solide donnera l'information précise sur la structure superficielle et sur la répartition statistique des pores ou cavités présentes dans le solide.

II.2.1.5 Isotherme de type V

L'isotherme de type V donne lieu à une hystérésis, comme l'isotherme de type IV. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la multicouche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des

isothermes de type IV. La forme des isothermes de type IV et V présentent à la fin une pente différente, attribuée à la géométrie des pores.

II.2.1.6 Isotherme de type VI

Les isothermes d'adsorption de type VI sont des isothermes à palier qui présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse et uniforme. Les paliers observés dépendent du système adsorbat-adsorbant et de la température.

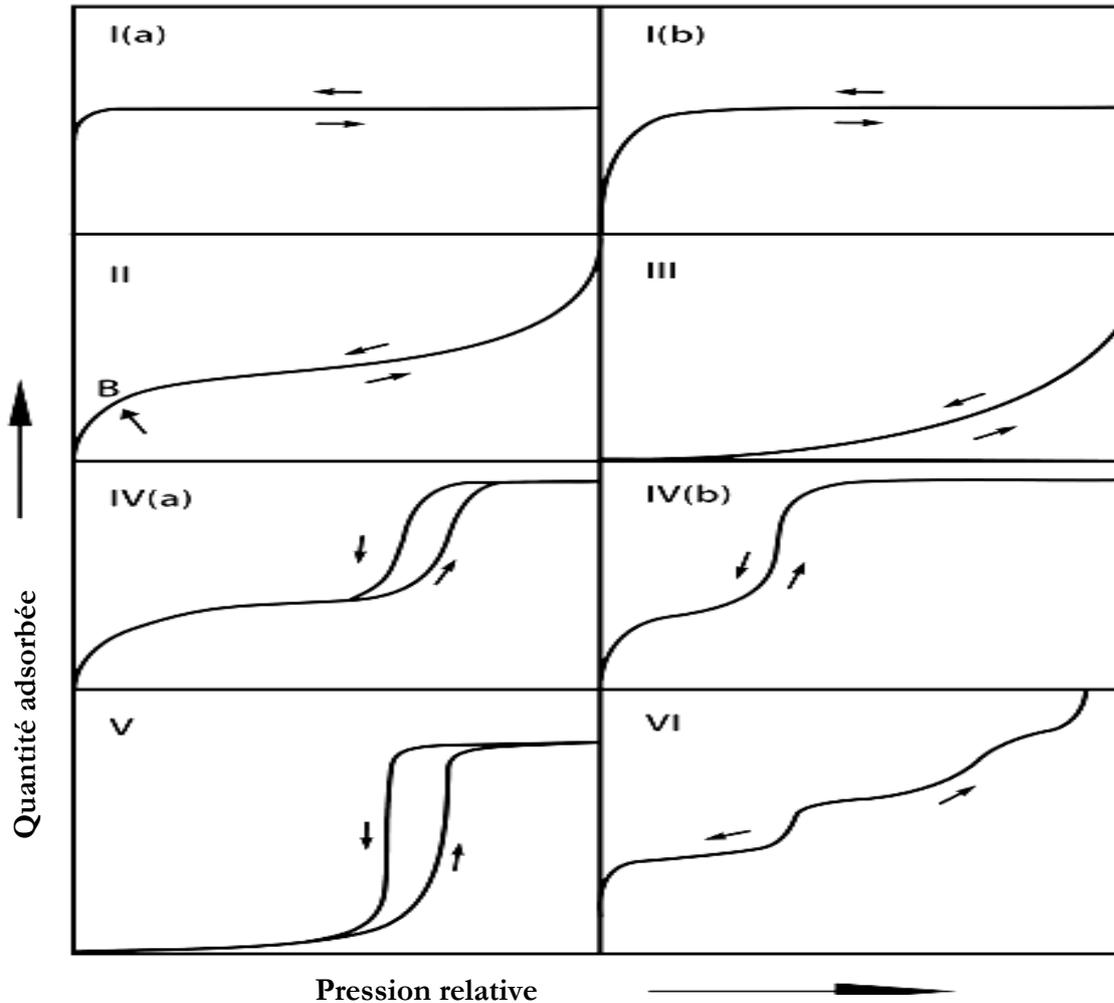


Figure II.2: Classification des isothermes d'adsorption [7].

II.2.2 Classification des boucles d'hystérésis

La présence de pores débouchant à la surface du solide explique les irrégularités de la physisorption, lorsque la pression du gaz croît. Le retard observé lors de la désorption s'interprète en cinq différentes formes selon la nature du matériau et sa structure poreuse figure II.3[7].

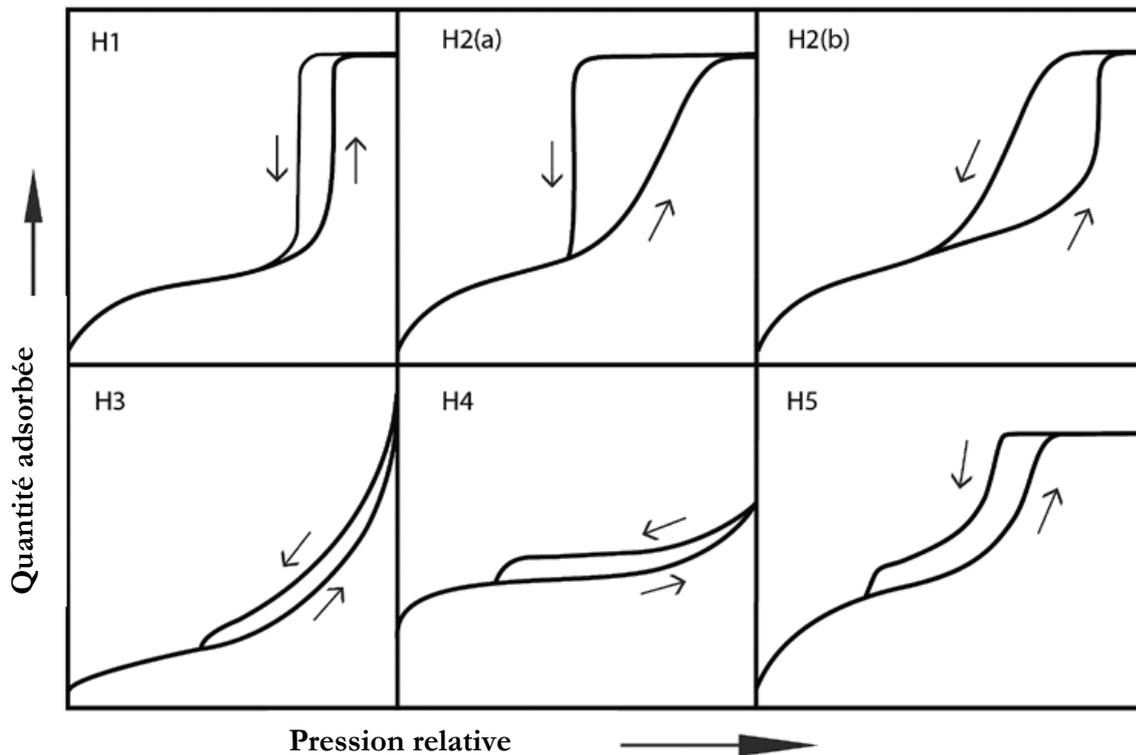


Figure II.3 : Classification des formes d'hystérésis [7].

Cette classification a été proposée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [7-8]. Chaque boucle représente un cas de matériau :

- ◆ Les boucles d'hystérésis de type H1 sont observées sur des matériaux présentant une mésoporosité relativement étroite et uniforme.
- ◆ A l'inverse, les boucles d'hystérésis de type H2 sont caractéristiques d'un réseau de mésopores interconnectés avec une distribution étroite du diamètre des pores dans le cas des boucles de type H2(a) et à une distribution de porosité étendue dans le cas des boucles de type H2(b).
- ◆ L'hystérésis H3 peut être observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats de particules de type feuillets, mais aussi dans le cas de structures macroporeuses qui ne seront pas totalement remplies avec la condensation.
- ◆ La boucle de type H4 est, quant à elle, liée à un adsorbant microporeux présentant une structure en feuillet, comme le H3, mais présentant ici une certaine rigidité. La condensation se produira alors entre ces feuillets. Enfin, la structure H5 est caractéristique de matériaux présentant à la fois de la mésoporosité ouverte et partiellement bloquée.

II.2.3 Théorie Brunauer, Emmet et Teller (BET)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller proposèrent une théorie [6] permettant de décrire quantitativement les isothermes d'adsorption de type II [8], caractéristiques de l'adsorption multimoléculaire. La méthode est fondée sur la théorie de Langmuir décrivant l'adsorption d'un gaz sur une surface homogène, en absence d'interactions latérales entre les molécules de gaz. Cette théorie basée sur l'adsorption multicouche considère, que les molécules adsorbées de la première couche sont supposées être des sites d'adsorption pour la couche suivante. La théorie BET fait également une hypothèse sur l'énergie d'adsorption, celle-ci étant considérée constante à partir de la seconde couche et égale à l'énergie de liquéfaction. Partant de ces hypothèses, il est possible en utilisant ce modèle de déterminer la pression d'équilibre pour laquelle une couche statistique monomoléculaire est présente sur la surface du solide étudié. A partir de la quantité de molécules formant cette couche et connaissant l'aire occupée par une molécule d'adsorbant sur la surface du solide, il est possible d'en déterminer son aire spécifique S_{BET} en utilisant l'équation II.2 :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{N_A \cdot V_m \cdot 10^{-20}}{m \cdot V_M} \quad \text{Equation II.2}$$

Avec la quantité adsorbée à la monocouche pour un gramme d'adsorbant notée V_m . La masse d'adsorbant est notée m , N_A étant le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) et σ_m correspond à l'encombrement superficiel de l'adsorbant. Dans le cas de l'argon adsorbé à 87K, la valeur recommandée par l'IUPAC [9-10] est $14,2 \text{ \AA}^2/\text{mol}$. V_M est le volume molaire $22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

L'équation dite transformée BET permettant d'obtenir les paramètres V_m et C s'écrit sous sa forme linéaire (Equation II.3) comme suit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1) \cdot P}{C \cdot V_m \cdot P_0} \quad \text{Equation II.3}$$

- V : volume totale adsorbé exprimé en cm^3/g .

- P/P_0 : pression relative.

- V_m : volume d'une monocouche de gaz adsorbé.

-**C** : constante, fonction de l'énergie de désorption de la première couche et de la chaleur molaire de liquéfaction du gaz.

Cette équation relie la quantité adsorbée par gramme de solide V_m à la pression d'équilibre **P**. Le paramètre **C** est une constante caractéristique de l'énergie d'adsorption telle que :

$$C = \exp \frac{(E_1 - E_{liq})}{KT} \quad \text{Equation II.4}$$

K : la constante de Boltzmann

T : la température.

E₁ : l'enthalpie d'adsorption de la première couche d'argon,

E_{liq} : l'enthalpie d'adsorption des couches supplémentaires (enthalpie libre de condensation).

Plus la valeur de la constante **C** est élevée plus la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et des couches subséquentes est élevée : plus **C** est élevée, plus l'interaction avec la surface est grande et plus il y a d'inhomogénéité dans les sites d'adsorption surfacique. Normalement, la valeur de **C** est positive et typiquement comprise entre 1 et 1000 [11].

La loi BET ne s'applique que pour des valeurs du terme énergétique **C** supérieures à 1.

En traçant la variation de $P/V(P_0 - P)$ (Equation II.3) en fonction de la pression relative P/P_0 on obtient une droite dans le domaine de pressions relatives comprises entre (0,05 et 0,35). A partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite la quantité V_m peut être déduite de même que le paramètre **C**. La quantité V_m ainsi déterminée permet de calculer l'aire spécifique en utilisant l'équation II.2.

L'application rigoureuse de la théorie **BET** passe par le respect du domaine de pression dans lequel cette théorie est valable à des pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.35. Cependant, pour certains adsorbants microporeux comme les MOFs, l'équation BET est utilisée pour des pressions relatives plus basses. La surface réelle calculée n'est plus égale à l'aire **BET** puisque l'adsorption multimoléculaire ne peut se produire dans ce type de pores.

Nos calculs sont effectués en suivant les recommandations de Rouquérol et al [12]. En effet la gamme de pression dans laquelle est calculée la surface BET est choisie de telle sorte à ce que la valeur de **C** soit positive et par conséquent l'ordonnée à l'origine de la droite de l'équation transformée soit également positive. Nous avons également limité l'application de l'équation de BET à une gamme de pression où $V(P_0 - P)$ croît avec P/P_0 .

A partir des isothermes d'adsorption de type I, le volume poreux peut être évalué à partir de la quantité adsorbée à saturation au plateau. Le volume poreux V_p exprimé en cm^3/g est calculé selon l'équation II.5.

$$V_p = \frac{V_{\text{ads,sat}} \cdot M_{\text{Ar}}}{V_{\text{m,CNTP}} \cdot \rho_{\text{Ar,liq}}} \quad \text{Equation II.5}$$

Où $V_{\text{ads,sat}}$ est le volume adsorbé à saturation sur l'isotherme de type I, $V_{\text{m,CNTP}}$ est le volume molaire dans les Conditions Normales de Température et de Pression, M_{Ar} et $\rho_{\text{Ar,liq}}$ sont respectivement la masse molaire de l'argon et sa masse volumique en phase liquide. Par ailleurs, la surface BET est calculée à l'aide de l'équation II.2:

II.2.4 Détermination de la distribution poreuse

La distribution du diamètre des pores est déterminée suivant deux procédures souvent recommandées dans la littérature : la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) et la théorie de la Fonctionnelle de Densité DFT.

II.2.4.1 Méthode BJH

La distribution en taille de pores des échantillons mésoporeux a été déterminée par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) appliquée à la courbe de désorption [12-13]. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- ◆ La texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.
- ◆ L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une structure plane.
- ◆ La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores. Elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_K (rayon de Kelvin) du ménisque formé.
- ◆ La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement. On admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte d'argon adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact est nul.

II.2.4.1 Méthode DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité non locale (NLDFE) ou la simulation Monte-Carlo (MC), sont des méthodes puissantes pour la description de l'adsorption et du comportement des fluides confinés dans des structures poreuses bien définies [13]. Ces théories, se basent sur les interactions intermoléculaires fluide-fluide et fluide-solide mises en jeu. Ceci permet de générer un ensemble d'isothermes d'adsorption/désorption théoriques pour des couples adsorbat-adsorbant et des tailles de pores donnés, formant ce qui est appelé le noyau du modèle. La relation entre ces isothermes théoriques issues d'une approche microscopique et l'isotherme expérimentale pour un solide poreux donné peut ensuite être interprétée par l'équation d'isotherme d'adsorption généralisée :

$$N\left(\frac{P}{P_0}\right) = \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) f(W) dW \quad \text{Equation II.6}$$

Où :

$N(P/P_0)$ = isotherme d'adsorption expérimentale

W = largeur du pore

$N(P/P_0, W)$ = isotherme pour un pore unique de largeur W

$f(W)$ = fonction relative à la distribution de tailles de pore

L'équation.II.6 permet de calculer un ensemble d'isothermes d'adsorption de référence pour un ensemble des pores de tailles différentes. L'isotherme théorique totale est une combinaison d'isothermes individuelles pour un pore unique de taille finie et un matériau donné, multipliées par leur distribution relative sur toute la gamme de taille de pores.

La résolution de cette équation a permis d'améliorer très nettement la précision de la description des pores en décrivant de manière continue le domaine micro et mésoporeux, moyennant la définition de la configuration géométrique (pores cylindriques ou en forme de fente) ainsi que le potentiel d'interaction pour pouvoir construire une isotherme simulée la plus proche possible de l'isotherme réelle. Ceci a été confirmé par exemple sur des matériaux à porosité contrôlée comme les zéolites.

II.2.7 Appareillage

L'appareil utilisé est un Quantachrome Autosorb-1MP, qui mesure de manière automatisée les isothermes d'adsorption et de désorption à 87 K à des valeurs de pressions relatives P/P_0 de 10^{-5} à 1. Afin d'éliminer les molécules d'eau ou de dioxyde de carbone adsorbées à la surface du solide, un dégazage préalable à 110°C pendant toute une nuit et sous vide a été effectué.

Les mesures de différents volumes et diamètres des pores sont effectuées par la méthode DFT. Pour la description par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), nous avons utilisé le couple argon-carbone comme couple adsorbat-adsorbant. La structure intrinsèque des échantillons que nous avons étudiés implique un réseau de pores hétérogènes qui ressemble à la forme des pores de MIL-101 qui possède deux ouvertures (hexagonale, pentagonale), et des groupes fonctionnels sur la surface et dans les pores (g-C₃N₄).

II.3 Microscopie électronique

La microscopie électronique est basée sur l'interaction entre les électrons et la matière. Le rayonnement incident peut traverser l'échantillon ou être réémis (Figure II.4). Lorsqu'une partie du faisceau d'électrons incidents est absorbée par la matière, les rayonnements réémis sont d'énergie moindre et peuvent être de différents types : électrons secondaires, rétrodiffusés, Auger et rayons X.

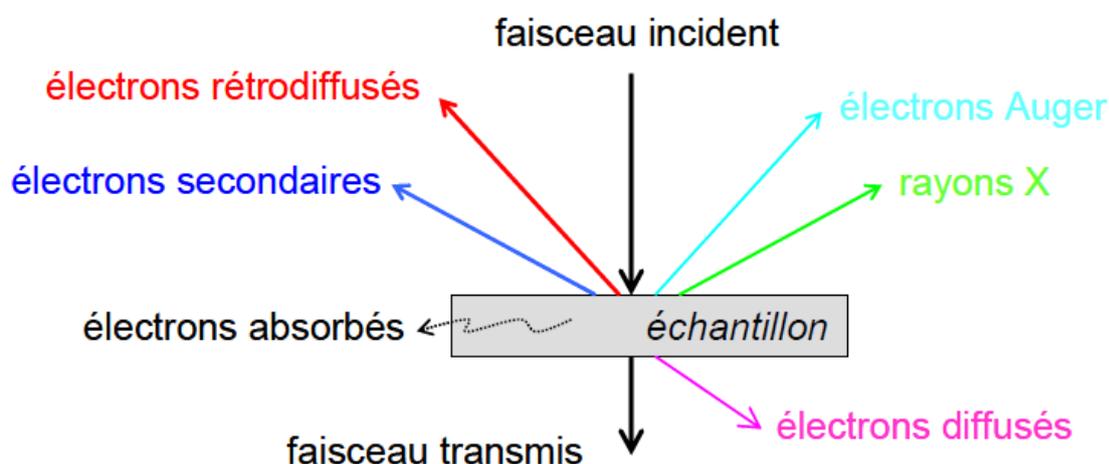


Figure II .4 : Schéma des différents types d'interaction pouvant avoir lieu entre un faisceau d'électrons du MET et la matière.

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'imager l'échantillon par la détection des électrons secondaires (topographie). Certains microscopes disposent d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour l'imagerie de contraste. EDXS (Energy Dispersive X-Rays Spectroscopy) ou la Spectrométrie à sélection d'énergie (EDS-X) permet d'analyser quantitativement la composition d'un échantillon grâce à un détecteur d'émission de rayonnement X, par analyse des émissions caractéristiques des éléments, on peut déterminer la composition élémentaire quantitative locale d'un échantillon.

Dans le cas de la microscopie électronique à transmission (MET), seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés [14]. A la sortie de l'échantillon trois types d'électrons sont distingués :

- ◆ les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon ;
- ◆ les électrons diffusés élastiquement qui résultent de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon ;
- ◆ les électrons diffusés inélastiquement qui proviennent de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon ; La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET, la morphologie et les dimensions structurales.

II.3.1 Appareillage de microscopie électronique à balayage

Les images de microscopie électronique à balayage ont été effectuées avec un microscope HITACHI 2300 travaillant à 25 kV, muni d'une cathode de tungstène et doté d'une chambre d'analyse sous vide, ce microscope permet l'observation d'échantillons secs, propres et conducteurs. Il est nécessaire de déposer une couche d'or ou de carbone sur les échantillons non-conducteurs. Equipé d'une cathode en LaB6 et d'un détecteur KEVEX, il permet d'atteindre une résolution de 0,2 nm.

Les données EDS-X et cartographies élémentaires proviennent du même appareil. Une tension d'accélération des électrons égale à 20 kV a été utilisée pour les différentes mesures.

II.3.2 Préparation des échantillons

Pour la microscopie électronique à balayage, l'échantillon à analyser est déposé sur un plot en aluminium préalablement enduit de laque de carbone. Après métallisation par sublimation d'un filament de carbone, le plot est placé sur le porte échantillon et introduit dans la chambre sous vide secondaire du microscope.

II.4 Spectrophotométrie UV à Réflexion diffuse

La spectrophotométrie consiste en l'analyse détaillée des spectres optiques de corps (solide, liquide ou gazeux) dans une gamme de longueurs d'onde allant des UV (200 à 400 nm) jusqu'au domaine du visible (400 à 800 nm). Cette analyse permet de déterminer diverses propriétés macroscopiques et/ou microscopiques telles que le coefficient d'absorption, le coefficient de réflexion/transmission, l'énergie de transition (énergie de gap optique d'un semi-conducteur), l'indice de réfraction optique, les spectres de rotation-vibration moléculaire et l'épaisseur d'une couche mince sans les endommager. Ces spectres peuvent être obtenus à partir de différentes sources d'excitation : lampe, laser, courant électrique ou rayonnement synchrotron. Dans cette étude, les propriétés optiques mesurées sont la réflectivité totale (R) en vue de déduire l'énergie de gap optique des nanocatalyseurs à base de Chrome.

II.4.1 Appareillage de spectrophotométrie pour corps solide

Les réflectivités sont mesurées à partir du spectrophotomètre BRUKER UV-VISIBLE Solide, muni d'une sphère intégrante prenant en compte la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un échantillon. L'échantillon, sous forme de poudre, est placé sur un porte échantillon composé d'un cylindre en téflon évidé sur 2 mm. Le faisceau de photons traverse l'échantillon et/ou la référence avec une plage de longueur d'onde préalablement sélectionnée. Ensuite, un détecteur permet de mesurer l'intensité en sortie par rapport à celle de l'émission.

II.4.2 Mode opératoire

La ligne de base est réalisée à partir du spectre de réflexion du sulfate de baryum. Ce composé blanc réfléchit la quasi-totalité de la lumière incidente sur toute la gamme de longueur d'ondes. Les mesures ont été effectuées sur la gamme $200 < \lambda < 800$ nm. La poudre est broyée, tamisée avec un tamis de 63 μm puis placée sur le porte échantillon. Pour évaluer le comportement photochrome, l'échantillon est irradié par une lampe UV de longueur d'onde 254 nm pendant des durées d'exposition variées jusqu'à saturation de l'absorption. Après chaque irradiation, les spectres de réflexion diffuse sont mesurés.

II.4.3 Transformée de Kubelka-Munk

Du fait que l'intensité diffusée mesurée est fonction des propriétés d'absorption et de diffusion de la poudre, il n'est pas possible d'obtenir directement le gap optique à partir du spectre de réflectance. Une des méthodes la plus utilisée pour analyser les spectres consiste en un traitement de Kubelka et Munk [15-16], qui pour pouvoir être utiliser requiert que les conditions ci-dessous soient respectées lors de la mesure :

- ◆ La couche doit être plane, isotrope et homogène. Nous utilisons donc une couche de poudre compactée et aplanie, la poudre est de plus préalablement tamisée à 100 µm pour permettre d'obtenir une plus grande homogénéité de taille de grain.
- ◆ Il ne doit pas y avoir de transmission (approximation d'une couche infinie). En pratique, il suffit d'utiliser une couche dense de 1-2 mm d'épaisseur pour respecter cette condition.
- ◆ Les hétérogénéités optiques doivent être de taille très inférieure à la couche, la taille des particules que nous synthétisons étant de l'ordre de grandeur du micron.
- ◆ On ne mesure pas la contribution de la réflexion spéculaire à la réflexion totale, seule la réflexion diffuse doit être prise en compte.

Les valeurs de réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du matériau par la méthode de Kubelka-Munk à partir de l'Équation II.7 [17].

$$\alpha_{\text{ads}} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equation II.7}$$

Avec, α_{abs} le coefficient d'absorption (cm^{-1}) et R la réflectivité du matériau (%). Dans les semi-conducteurs à gap direct tels que ceux étudiés (g-C₃N₄ dopé avec le chrome), le coefficient d'absorption α_{abs} s'exprime en fonction de l'énergie de gap optique (E_g) en utilisant la loi de Tauc décrite par l'Équation II.8 [18-19].

$$(\alpha_{\text{abs}} h\nu)^n = C_{\text{Tauc}} (h\nu - E_g) \quad \text{Equation II.8}$$

Avec, $h\nu$ l'énergie des photons incidents, C_{Tauc} la constante spécifique du matériau (sans unité), E_g l'énergie de gap optique (eV) et n l'exposant dépendant du type de transition (sans unité).

Pour les transitions directes, $n = 2$. Cette valeur est utilisée dans le cas de nos matériaux. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha_{\text{abs}} h\nu)^n$ en fonction de l'énergie, au point

où l'absorption est nulle $(\alpha_{\text{abs}} \text{ } h\nu)^n = 0$ permet de déterminer directement la valeur de l'énergie de gap optique (Figure II.5) [19].

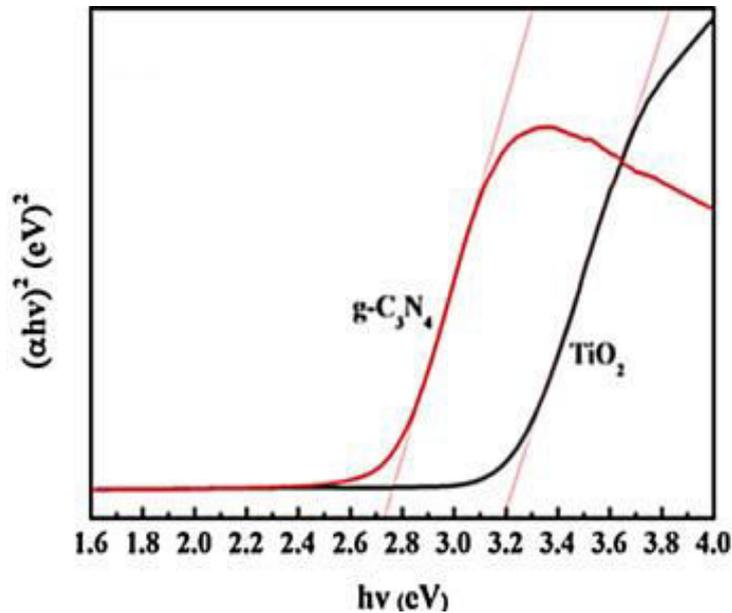


Figure II.5 : Détermination de l'énergie de gap des TiO₂, g-C₃N₄ [20].

II.5 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) mode Réflexion Totale Atténuée (ATR)

La spectrométrie d'absorption infrarouge à transformée de Fourier ou FTIR (Fourier Transformed Infra-Red) est une technique de caractérisation physicochimique qui permet une analyse qualitative, de la nature des liaisons chimiques présentes dans un matériau, par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

II.5.1 Principe

Chaque molécule possède des fréquences de résonance correspondant aux modes de vibrations au niveau de ses liaisons. A ces fréquences d'excitation correspondent des niveaux d'énergie discrets. Il est donc possible de provoquer un type de vibration ou de rotation par l'acquisition de l'énergie nécessaire. Il s'avère que le domaine infrarouge moyen entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ (2,5 – 25µm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Un faisceau IR pourra donc servir à la détermination des domaines d'énergie de vibration des molécules. Cependant, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela est

aussi fonction de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes, qui représente les quatre principales catégories de vibrations qui donnent lieu à des phénomènes d'absorption [21].

De plus, la position des bandes d'absorption est fonction de plusieurs paramètres : masse des atomes constituant la liaison, différence d'électronégativité de ces atomes ou encore l'environnement chimique de la liaison. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau à partir des domaines d'absorption.

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge pour l'étude structurale des MOFs permet de donner :

- ◆ des informations sur la structure des matériaux (vibration structurales)
- ◆ la nature et le type de la charpente ainsi que le type de cation existant à l'intérieur de la structure
- ◆ la nature des groupes de la surface qui sont généralement les centres d'adsorption et de catalyse.

II.5.2 Méthode par Réflexion Totale Atténuée (ATR)

L'utilisation de l'analyse ATR ou réflexion totale atténuée, est le contact de l'échantillon avec le prisme optique non absorbant dans la zone spectrale étudiée d'indice de réfraction élevé. Un prisme de germanium est généralement utilisé car il est transparent dans la région spectrale comprise entre 650 cm^{-1} et 5000 cm^{-1} . Le faisceau IR incident est dirigé à la surface prisme-échantillon avec un angle suffisamment ouvert pour obtenir une réflexion totale du faisceau. Cependant à cause des conditions de continuité des champs électriques à l'interface, un champ électrique se manifeste à la surface de l'échantillon. Ce dernier n'est pas associé à la propagation, il est dit évanescent. L'amplitude de ce champ décroît exponentiellement en s'écartant perpendiculairement de l'interface prisme-échantillon. Les modes de vibration actifs en IR dans l'échantillon seront excités par cette onde évanescente, conduisant à une absorption d'énergie. Cette absorption d'énergie se répercute sur l'onde réfléchié totalement [21]. Le spectre d'absorption est obtenu en faisant le rapport entre le signal de réflexion total du prisme seul sur le signal obtenu avec le prisme en contact avec l'échantillon. Le spectre devient alors équivalent au spectre en transmission. Cette méthode nécessite un contact sans

décollement entre le prisme et l'échantillon afin d'éviter tout phénomène de diffusion et pour que l'échantillon soit accessible à l'onde évanescente. De plus, il est difficile de comparer deux spectres ATR effectués lors de deux séries de mesures différentes en termes d'amplitude du signal, du fait de l'évolution de la contamination du prisme et de la qualité du contact entre le prisme et l'échantillon.

Le spectromètre utilisé est le modèle Bruker design d'ATR. L'ATR Platinum est un diamant mono réflexion spécialement développé pour faciliter l'analyse.

II.6 Micro spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est basée sur le processus inélastique de l'interaction de la lumière avec la matière. En éclairant un échantillon au moyen d'un rayonnement monochromatique (faisceau laser), la quasi-totalité des photons constituant le faisceau lumineux est réémise sans interaction avec la matière. Cependant, une petite quantité de ces photons rentre en interaction avec la matière et est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Dans cette fraction de particules d'énergie lumineuse, la majorité des photons sont émis à la même fréquence que le rayonnement incident et constituent la diffusion Rayleigh. Pour seulement une infime partie (moins de 1/1000000ème) de ces photons diffusés, un changement de fréquence résultant d'un échange d'énergie entre les photons et la matière est observé lequel constitue la diffusion Raman. La diffusion Raman est très faible comparée à la diffusion Rayleigh et à la diffusion de fluorescence [22]. Elle s'est avérée difficilement utilisable jusqu'au développement de sources laser puissantes et de filtres holographiques très sélectifs (filtre Notch) permettant de supprimer le fort signal de diffusion Rayleigh (Figure.II.6).

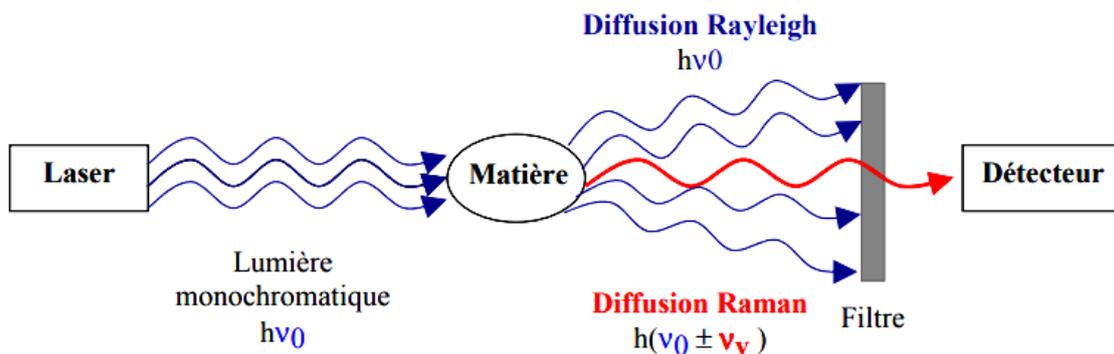


Figure II.6 : Processus de diffusion de la lumière par la matière (modifié d'après Himmel, 2005) [22].

II.6.1 Appareillage Raman

Le mode d'acquisition d'une image spectroscopique consiste en l'acquisition de spectres Raman point par point. Cette technique nous permet d'avoir le suivi d'un élément en 3 dimensions (x, y, z). Chacun des éléments de l'image de coordonnées (x, y) sera appelé Spixel (pixel spectroscopique). Selon l'information recherchée, les spectres images seront analysés et traités afin d'obtenir une distribution de l'élément recherché (Figure. II.7).

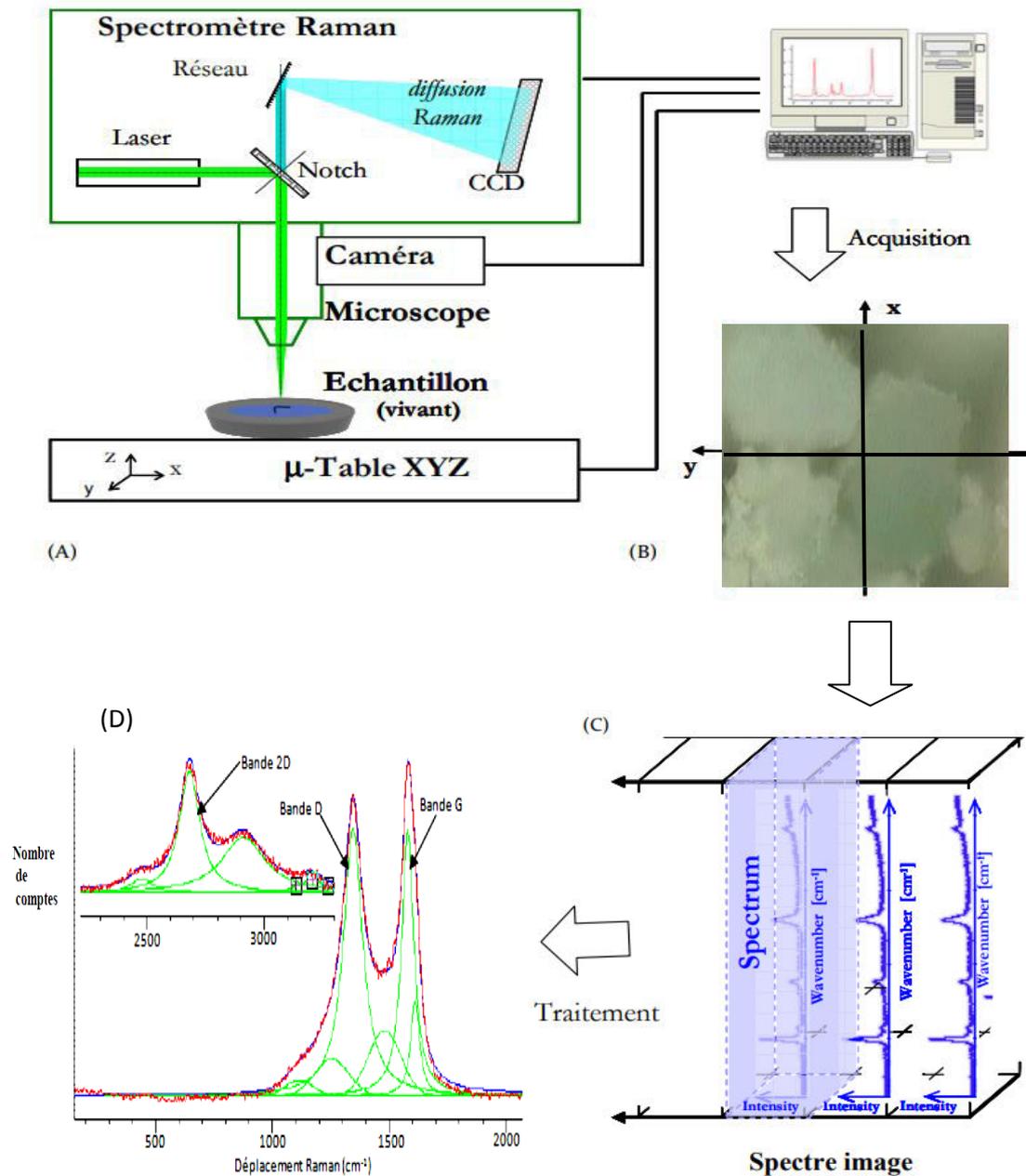


Figure II.7 : Dispositif du système d'acquisition des spectres images, de stockage et de traitement des données (modifié d'après Himmel, 2005) [22] :

CHAPITRE II : METHODES DE CARACTERISATION

- (A) Microscope optique couplé au spectromètre Raman permettant de choisir la position du laser sur l'échantillon. Le contrôle et l'acquisition des données sont informatisés.
- (B) Image en microscopie optique du contact entre la sonde raman et le nématode. Les points représentent les différents points d'analyse permettant la constitution du spectre image.
- (C) Représentation d'un spectre image dans laquelle chaque élément appelé Spixel est un spectre du point de coordonnées (x, y).
- (D) Distribution de l'intensité d'une bande Raman caractéristique du soufre, en fonction de la distance d'analyse, extrait par traitement approprié du spectre image.

Les spectres Raman ont été faits à l'aide d'un Spectromètre HR800 HORIBA (Jobin Yvon Microspectrometer) associé à un microscope optique confocal (Institut de catalyse et pétrochimie ICP (Espagne)). Un rayonnement monochromatique de longueur d'onde égal à 532 nm a été émis à 50mW par un laser NdYAG solid (Spectra-Physics Millennia Pro 5 sJS). L'objectif 10x du microscope a été utilisé afin de faire la mise au point sur l'échantillon et de cibler le point d'analyse du laser dont la sonde a un diamètre de 10 μ m. La puissance du laser a été fixée de 20mW à 40mW et le temps d'acquisition a été de 5s à 30s maximum en fonction des analyses. Un réseau de 300 tr/mm et de 600 tr/mm a été utilisé permettant d'enregistrer chaque acquisition spectrale dans une gamme de nombre d'ondes allant de 0 cm^{-1} à 1720 cm^{-1} . La fente d'entrée du spectromètre était de 500 μ m permettant une résolution de 1,5 cm^{-1} . Le diamètre du trou confocal était de 500 μ m permettant d'obtenir une longueur de sonde de 400 μ m bien adaptée au diamètre de l'échantillon analysé. Lors de l'analyse, Les spectres images sont acquis avec un pas selon x et y de 5,6 μ m (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Conditions d'acquisition des spectres images utilisés.

Longueur d'onde excitatrice	532nm
Puissance utilisée	20mV
Temps d'acquisition maximum	30s
Pas d'acquisition des spectres images	5,6 μ m

II.7 Caractérisation thermique

II.7.1 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La variation de masse d'un produit, soumis à un régime de température variable, est mesurée. Elle rend compte de réactions chimiques telles que la décomposition, la désorption, l'oxydation. Les appareils commercialisés sont souvent basés sur un mécanisme à fléau qui consiste à mesurer la force nécessaire pour maintenir le fléau horizontal lors de la variation de masse de l'échantillon. Cette force est estimée par le courant électrique circulant dans la bobine d'un moteur électromagnétique [23].

II.7.2 Analyse différentielle calorimétrique

Si un matériau subit une réaction (un changement de structure, oxydation, réduction, fusion, etc....) quand on fait varier sa température, on observe souvent une anomalie dans l'évolution de son énergie interne. Cette anomalie se manifeste par un dégagement (réaction exothermique) ou une absorption (réaction endothermique) de chaleur. Le principe de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) consiste à suivre à température croissante ou décroissante, l'évolution de l'énergie de l'échantillon à étudier. La méthode calorimétrique différentielle est très simple dans son principe, mais nécessite un grand soin dans sa mise en œuvre [22].

II.7.4 Appareillage thermique

L'appareillage disponible au laboratoire est un analyseur thermique LABSYS EVO DTA/DSC-Setaram. Il se compose d'un four permettant de gérer la température et d'une balance à fléau auquel est suspendu l'échantillon. L'ensemble est couplé à un ordinateur qui assure le pilotage et permet le traitement des données avec le logiciel Setsoft.

L'atmosphère peut être contrôlée (azote ou air) et la nacelle qui contient l'échantillon est en alumine. La nacelle est tarée dans les conditions de l'expérience. L'échantillon à analyser est broyé puis introduit dans la nacelle pour obtenir une masse comprise entre 10 et 20 mg. L'atmosphère généralement choisie est l'air avec une gamme de température s'étalant entre la température ambiante et 900°C et pour des vitesses de montée de 1 ou 5°C.min⁻¹.

Références

- [1] P. Dhez, : Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X”, Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, no PE 1 085, pp.1-14. (1996).
- [2] J. J. Rousseau, A. Gibaud, : Cristallographie géométrique et radiocristallographie-3ème édition-Livre+ compléments en ligne. Dunod. (2007).
- [3] ICDD, The International Centre for Diffraction Data [en ligne] (page consultée le 10/11/2015) <http://www.icdd.com/>
- [4] J. P. Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux, 220, 221, 222, Dunod, Paris, (1989).
- [5] A. Zekri : Synthèse, caractérisation par la diffraction des RX et étude des propriétés piézoélectriques de la solution solide PbZrO_3 , PbTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra). (2005).
- [6] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller : Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Journal of the American Chemical Society, 60, (2), 309-319. (1938).
- [7] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing : Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 87(9-10), 1051-1069. (2015).
- [8] K. S. Sing : Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). Pure and applied chemistry, 57(4), 603-619. (1985).
- [9] Powder TechNote 43: Application of Customized Optistat® DN Cryostat for Advanced Adsorption and Structural Characterization Studies, Instruments Quantachrome (2015).
- [10] E. W. Lemmon, R. T. Jacobsen, S. G. Penoncello, D. G. Friend : Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon, and oxygen from 60 to 2000 K at pressures to 2000 MPa. Journal of physical and chemical reference data, 29(3), 331-385. (2000).
- [11] N. Larouche : Étude de la synthèse et de la fonctionnalisation à l'azote du noir de carbone assistée par plasma pour des applications dans le domaine des piles à combustible (Doctoral dissertation, Université du Québec, Institut national de la recherche scientifique). (2010).
- [12] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. S. Sing, : Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. Academic press, (2013).
- [13] N. Batisse : Fluoration pour la synthèse de matériaux à base de carbone pour le stockage de l'énergie. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. (2011).
- [14] F. Moisy : Etude des modifications induites dans les semiconducteurs $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ par irradiation aux ions lourds de haute énergie. Thèse de doctorat. Caen. (2016).

- [15] P.I. Ravikovitch, A.V. Neimark : Density functional theory mode of adsorption on amorphous and microporous silica materials. *Langmuir*. **22**: p. 11171-11179. (2006).
- [16] P. Kubelka : New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *Josa*, 38(5), 448-457. (1948).
- [17] W. E. Vargas : Inversion methods from Kubelka–Munk analysis. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 4(4), 452. (2002).
- [18] V. P. Kubelka : Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. -, 12, 593-601. (1931).
- [19] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu : Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Journal de Physique Status Solidi*, 15, 627. (1966).
- [20] J. Li, Y. Liu, H. Li, C. Chen. : Fabrication of g-C₃N₄/TiO₂ composite photocatalyst with extended absorption wavelength range and enhanced photocatalytic performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 317, p. 151-160. (2016).
- [21] N. Rochat, A. Chabli, F. Bertin, M. Olivier, C. Vergnaud, P. Mur : Attenuated total reflection spectroscopy for infrared analysis of thin layers on a semiconductor substrate, *Journal of Applied Physics*. vol. 91, p. 8, (2002).
- [22] D. Himmel : Application de la spectrométrie Raman à la mesure in situ de paramètres physiques régnant dans un contact sphère/Plan en régime de lubrification elasto-hydrodynamique (Doctoral dissertation, Antilles-Guyane). (2005).
- [23] L. Maurin : Ecologie des nématodes marins libres et symbiotiques en milieu tropical. Développement de la microspectrométrie Raman comme outil de caractérisation des organismes thiotrophiques, Thèse Docteur, l'Université des Antilles et de la Guyane (2009).

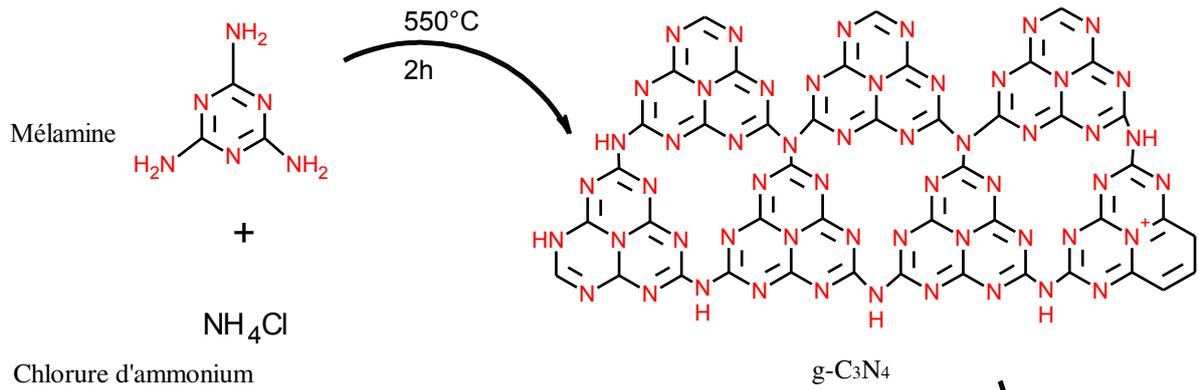
CHAPITRE III
SYNTHESE DES
MATERIAUX ET
CARACTERISATIONS

III. Introduction

Les matériaux MOFs nanocomposites sont étudiés depuis une vingtaine d'années. Cette nouvelle classe des nanocomposites organique-inorganique ont l'avantage d'associer la flexibilité, l'hydrophobie et la versatilité du polymère organique aux bonnes propriétés mécaniques et à la bonne stabilité chimique de la partie inorganique. Ces nanocomposites bénéficient alors de propriétés améliorées au niveau thermique, chimique, conductrice et mécanique supérieures aux autres classes de MOFs[1]. Il existe dans la littérature une variété de renforts de taille nanométrique qui entre dans la composition de cette nouvelle classe de composites, tels que : les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone ou le graphène, les nanoparticules de silice et le g-C₃N₄[2]. Par ailleurs, les effets de confinements dans les espaces nanométriques des mésostructures modifient certainement les propriétés chimiques des nanocomposites MOFs/silice ou MOFs /carbone à l'origine des travaux sur la création de matériaux mésoporeux nanocomposites. Ce type de matériaux pourrait avoir des applications dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption et en électrochimie[3] récemment les nanomatériaux élaborés à partir de g-C₃N₄ et de ses dérivés ont été particulièrement étudiés, en raison des propriétés exceptionnelles de ces nouveaux matériaux et de leur capacité à développe des nanocomposites de haute performance [4]. C'est pourquoi nous avons souhaité étudier la possibilité de disperser de façon satisfaisante des nanoparticules de g-C₃N₄ au sein d'un MOF, et de caractériser l'impact de l'incorporation de ces nanoparticules sur les propriétés de sorption et sur les propriétés catalytiques de nanomatériaux élaborés à partir de MOFs de type MIL-101.

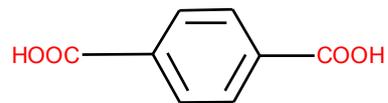
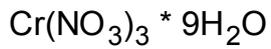
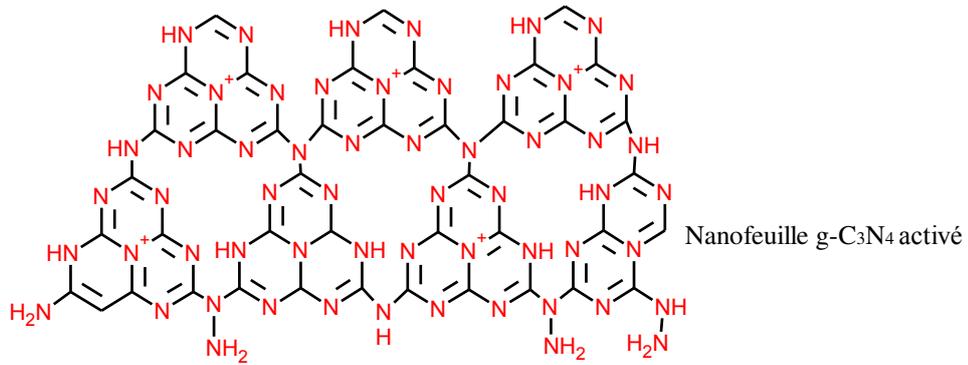
Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps, les résultats expérimentaux relatifs aux techniques de synthèse, les méthodes de caractérisation spécifiques pour g-C₃N₄ ainsi que sa structure et ses propriétés.

Puis nous entamerons la synthèse et la caractérisation de MIL-101, un matériau poreux organique-inorganique qui se distingue par rapport aux autres MOF par une très grande surface spécifique. Ensuite, les matériaux composites élaborés à partir de g-C₃N₄ seront présentés dans ce chapitre, nous exposerons notre étude relative à l'élaboration de nanocomposites MIL-101@g-CN telle que décrit dans le schéma suivant (III.1):



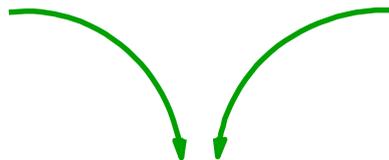
Acide nitrique
HNO₃

Traitement par
ultrasons



Nitrate de chrome(III) nonahydraté

Acide benzène-1,4-dicarboxylique



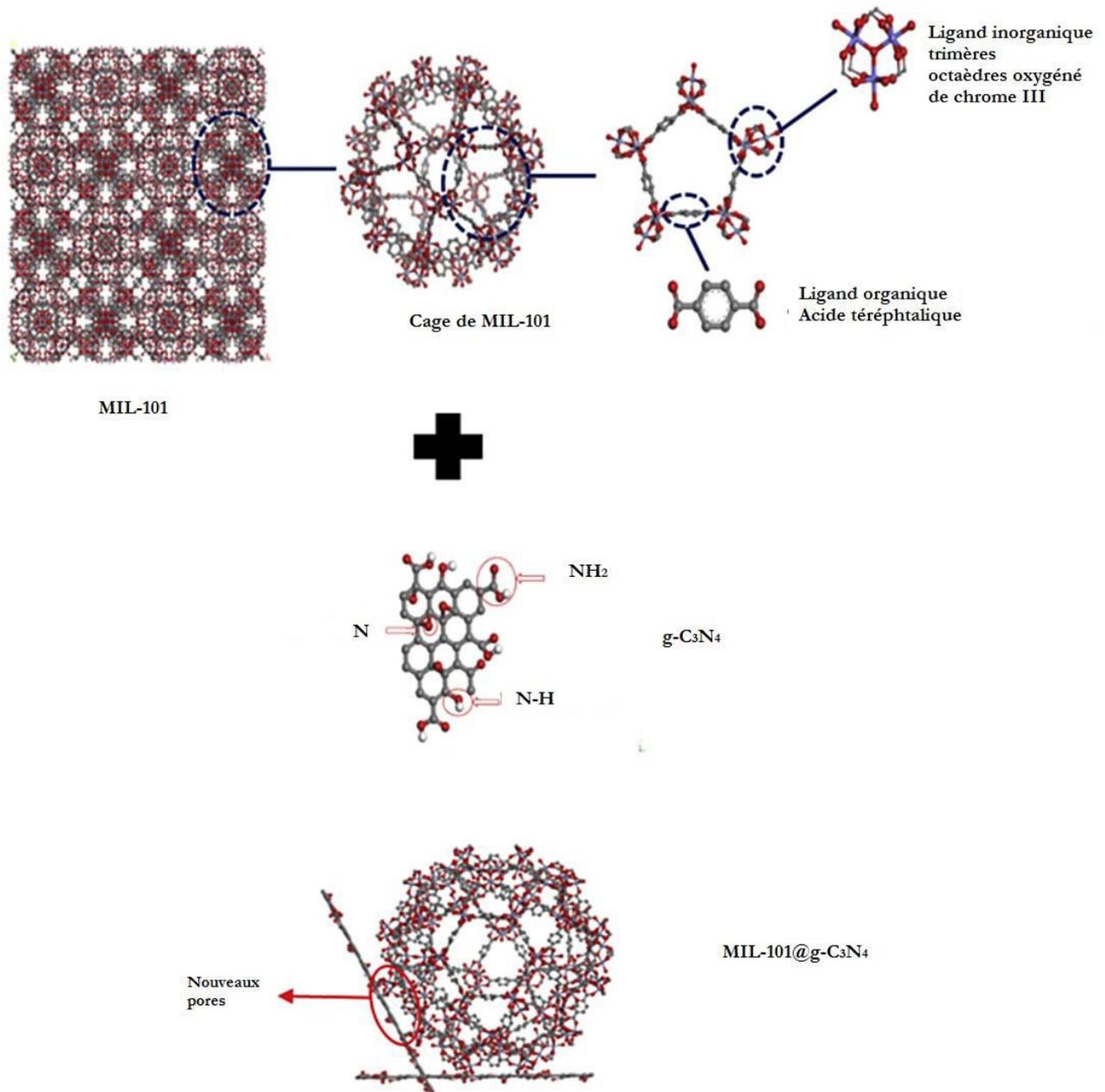


Schéma III.1 : Stratégie de synthèse des composites MIL-101@g-CN

Cette stratégie consiste en les étapes suivantes :

- ◆ Synthèse du graphite en nanofeuillets par la méthode de Lu [5].
- ◆ Dispersion des nanofeuillets de graphite par ultrason et activation par l'acide nitrique.
- ◆ Fonctionnalisation de la charpente des MIL-101 par les nanofeuillets de graphite suivant la méthode in situ.
- ◆ Exploration de plusieurs rapports de MIL-101/g-C₃N₄.

Chaque étape de synthèse nécessite la mise au point de protocoles expérimentaux et de caractérisations physico-chimiques pour étudier la fonctionnalisation de MIL-101.

III.1 Synthèse et caractérisation de g-C₃N₄

III.1-1 Monomère et mécanisme de formation de g-C₃N₄

La mélamine est un produit cristallin thermiquement stable [6], contenant 67 % en masse d'atomes d'azote. La dénomination chimique de la mélamine (1,3,5-triazine-2, 4,6-triamine) est explicite quant à la composition de la molécule : un noyau aromatique simple hexagonal comportant une alternance d'atomes d'azote et de carbone (trois de chaque). Chacun des atomes de carbone est relié à un groupe fonctionnel « amine » (- NH₂) justifiant la formule brute C₃H₆N₆ de ce composé. La mélamine s'obtient à partir de la triazine ou de la cyanamide. La structure de la mélamine (2,4,6-triamino 1,3,5-triazine) est représentée sur la figure III.1.

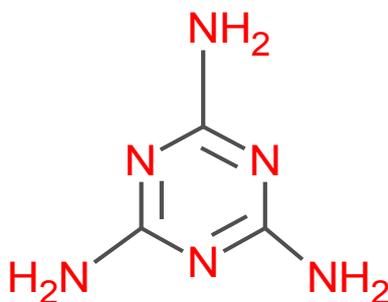


Figure III.1 : Structure de la mélamine.

Le g-C₃N₄ a été synthétisé pour la première fois en 1834 par Justus von Liebig à partir du thiocyanate de potassium et du chlorure d'ammonium [7], il est aujourd'hui majoritairement obtenu par des procédés sous haute ou basse pression à partir d'urée [8]. Honghubi Ou et coll propose l'étude de la pyrolyse sous basse pression à partir de la mélamine [9]. La pyrolyse du composé au-delà de son point de fusion (350 °C) conduit à la formation des produits de condensation insolubles qui résultent des réactions entre groupes aminés adjacents des molécules. Les voies de formation de ces produits ainsi que leur structure exacte ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche. La figure.III.2, issue des travaux de Miller et al [10], reprend ces désaminations et fait apparaître ces différents produits : le Mélam [(H₂N)₂(C₃N₃)₂NH], le Mélem C₆N₇(NH₂)₃ et le Melon [C₆N₇(NH)(NH₂)] n.

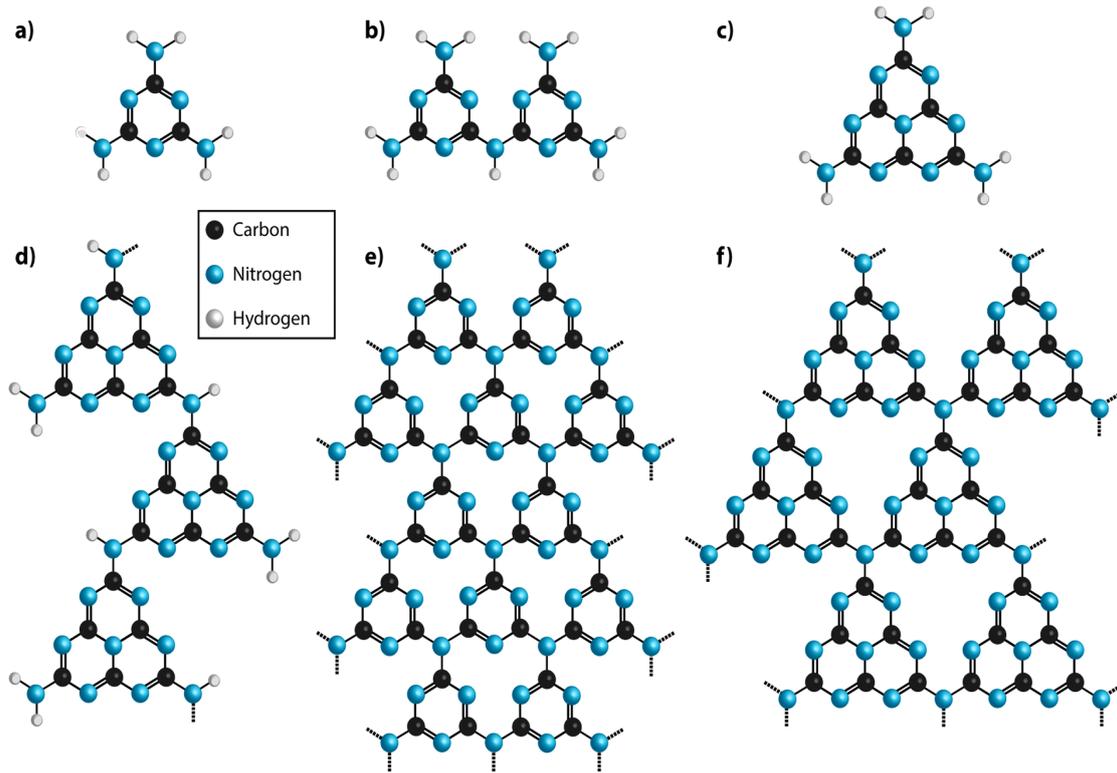


Figure III.2 : Structure des motifs de nitrure de carbone (a) Méléamine (b) mélam (c) mélem (d) melon (e) condensation à base triazine C₃N₄ (f) condensation polyheptazine (tri-s-triazine) structure g-C₃N₄ [10].

Le premier résultat de la condensation entre deux molécules de méléamine qui débute aux alentours de 300°C. Ce produit intermédiaire est difficile voire impossible à extraire sous forme pure par cette voie de production en raison des réactions consécutives dans lesquelles il intervient pour donner naissance au Mélem (400 à 500°C) [11]. Sous conditions normales, entre 450 et 600 °C, des réactions de condensation à partir de Mélem formé donnent naissance à des macromolécules telles que le Melon. Sattler et al [11], identifient ainsi par analyses élémentaires les produits de décomposition de la méléamine en fonction de la température comme étant le Mélam (à 360°C), le Mélem (400°C) puis le Melon (500°C). Pour le seul Mélem, composé le mieux défini actuellement [12], plusieurs voies de formation, représentées sur la figure III.3, sont discutées dans la littérature [13]. Jürgens et al proposent effectivement la nécessité d'une simple condensation entre deux molécules de méléamine.

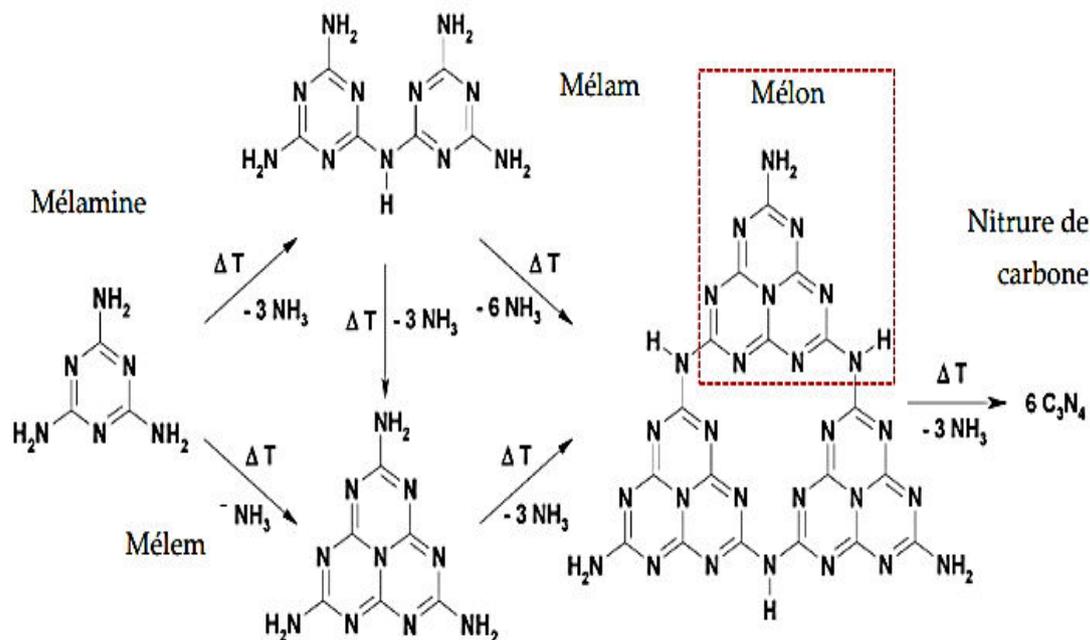


Figure III.3 : Réactions de condensation de la mélamine [13].

III. 2. Synthèse de g- C_3N_4

Le nitrure de carbone a été synthétisé selon la méthode de X. Lu et al [5], méthode originale, adaptée à la formation des feuillets de motifs triazine (figure.III.2). La synthèse repose sur la formation in situ de g- C_3N_4 , à partir du substrat aromatique présentant la fonction cyano, suivie de la cyclisation par réaction avec la mélamine.

On prépare les nanofeuillets de g- C_3N_4 par simple pyrolyse de mélamine avec NH_4Cl avec un rapport massique de 5 :1. Dans un système semi-fermé, 10 g de mélamine ont été bien mélangés avec 2g de NH_4Cl , ensuite le mélange est transféré dans un creuset en aluminium et chauffé jusqu'à 550 °C pendant 2h avec une vitesse de montée de 3 °C.min⁻¹, on obtient ainsi une poudre jaune pâle. Cette dernière est mise dans un bain à ultrasons afin d'avoir les nanofeuillets. Pour cela, 50 mg de g- C_3N_4 ont été dispersés dans 50 ml d'eau distillée pendant 4 h. Le produit obtenu « g- C_3N_4 nanosheet » est séparé par centrifugation à 500 tours par minutes (ou rpm), puis activé par l'acide nitrique suivant la méthode de Zhang [14], et enfin lavé avec l'eau distillée, et séché à 80 °C pendant 12 h.

III.3 Caractérisation de g-C₃N₄

III.3.1 Diffraction des rayons X

Les deux diffractogrammes de Rayons X (DRX) en poudre de g-C₃N₄ avant (a) et après traitement (b), sont présentés dans la figure III.4. On y observe la présence des deux pics caractéristiques pour les deux spectres situés à $2\theta=12,9^\circ$; $27,3^\circ$ et $2\theta=12,9^\circ$; $27,5^\circ$ respectivement.

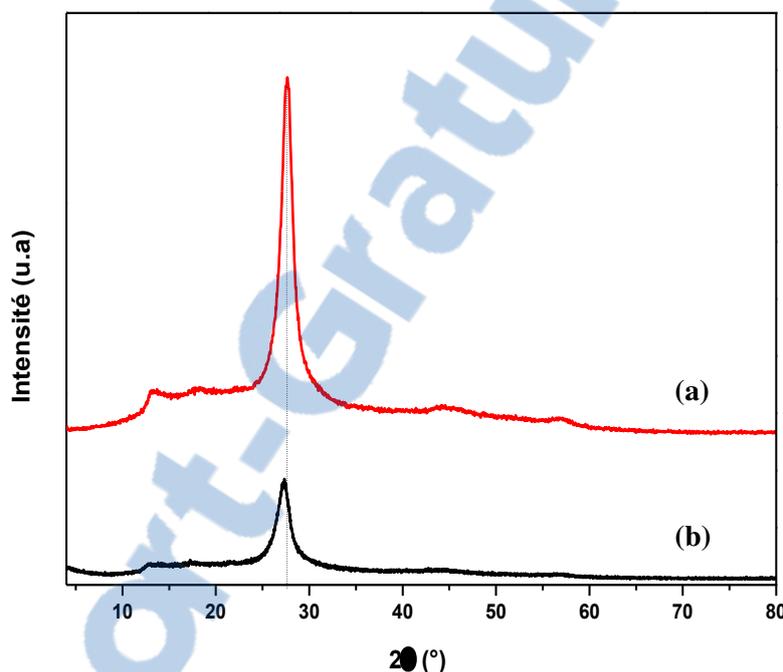


Figure. III.4 : diffractogrammes de RX de g-C₃N₄ non traité (a) et g-C₃N₄ traité (b).

La première raie de réflexion (100) pour les deux diffractogrammes apparaît à la même valeur de 2θ . Ceci est dû à l'arrangement par condensation des feuillets moléculaires des unités tris-triazine. Par ailleurs, la deuxième raie attribuée à la réflexion (002), située à $27,5^\circ$ avant traitement s'est déplacée vers $27,3^\circ$ après traitement acide. Cette réflexion correspond à la distance interfoliaire des multi-feuillets aromatiques d'tri-s-triazine [15-17] et le déplacement est dû à la protonation des feuillets aromatiques par l'acide. En effet, le traitement par HNO₃ permet de protoner le solide g-C₃N₄ par l'intercalation des protons dans la structure feuilletée du g-C₃N₄ [18].

A partir des positions des raies de diffraction et à l'aide du programme winXPow, nous avons déterminé les paramètres de maille et les indices de Miller (hkl) correspondant au système hexagonal (tableau III.1).

Tableau III.1: Données DRX de g-C₃N₄ après traitement (Paramètres de maille : a=b=7,90Å c=6,46 Å) qui confirment la présence de la structure tri-s-triazine en g-C₃N₄ [16].

hkl	d (Å)	2θ (°)
100	6,85	12,9
002	3,23	27,3

On peut schématiser les données du tableau obtenu dans le schéma III.2.

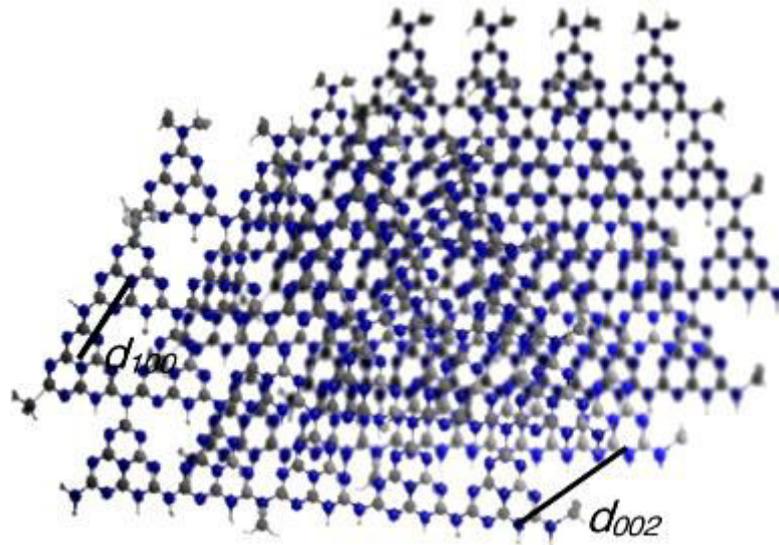


Schéma III.2: Structure cristalline de g-C₃N₄. Les atomes de carbone et d'azote sont présentés sous forme de sphère bleue et grise. D'après le Logiciel ChemSketch.

III.3.2 Adsorption d'argon à 87 K

L'isotherme d'adsorption du matériau g-C₃N₄ est de type III (Figure.III.5) d'après la classification de l'IUPAC, isotherme caractéristique des matériaux non-poreux ou macroporeux [19]. L'adsorption devient très grande quand la pression s'approche de P₀ et la formation de multicouches prend place avant même que la surface du solide ne soit recouverte d'une monocouche [20]. Un tel comportement traduit une faible affinité de la surface solide pour le gaz.

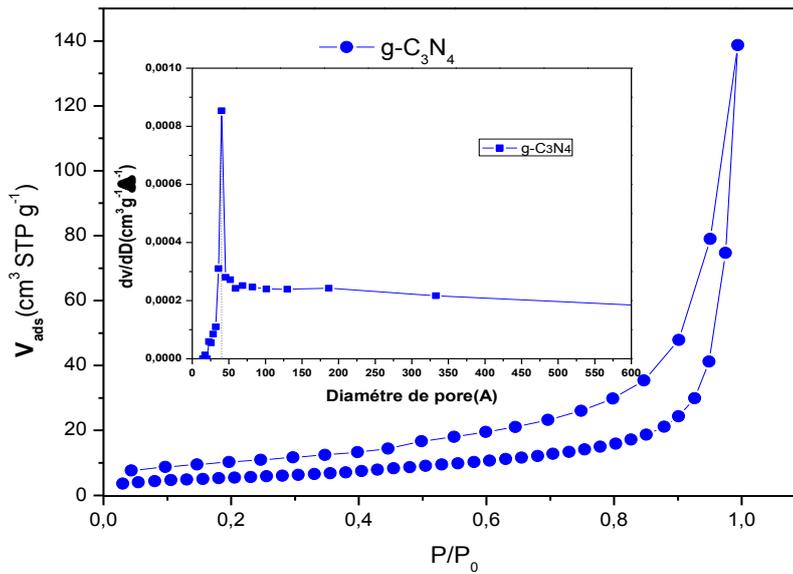


Figure.III.5 : Isotherme d'adsorption-désorption et distribution poreuse (BJH) de $g-C_3N_4$

L'isotherme possède une hystérésis de type H3 d'après la classification de l'IUPAC [19], hystérésis généralement observée sur des isothermes de type III. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle de type H3 est souvent observée aussi dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats de particules de type feuillets, ces particules donnant naissance à des pores en forme de fentes, mais aussi, dans le cas de structures macroporeuses qui ne sont pas totalement remplies avec la condensation, où ne présentent aucune limitation d'adsorption à une valeur élevée de P/P_0 . Pour cet isotherme de sorption, il est possible de déterminer le volume poreux et la distribution des pores en appliquant deux modèles : DFT et BJH. Les résultats ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Propriétés texturales de g-C₃N₄.

S_{BET} (m ² /g)	S_{DFT} (m ² /g)	V_{DFT} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{més} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{més} (cm ³ /g)	D_{BJH} (Å)	D_{DFT} (Å)
17	28	0,1292	0,0042	0,1250	0,179	0,0034	0,1759	40,19	34,68

S_{BET} : Surface spécifique (méthode BET)
S_{DFT} : Surface cumulée (méthode DFT)
V_{BJH} : Volume poreux (micro- et mésoporeux, méthode BJH)
V_{DFT} : Volume poreux (micro- et mésoporeux méthode NLDFT)
D_{BJH} : Diamètre de pores (méthode BJH)
D_{DFT} : Diamètre de pores (méthode NLDFT)

Dans le Tableau III.2, la surface de g-C₃N₄ a été calculée par deux méthodes BET et DFT, les valeurs obtenues sont telles que la surface poreuse cumulée S_{DFT} > surface spécifique S_{BET}. Ainsi, on relève clairement l'existence de la mésoporosité et d'une légère microporosité, sachant que la mésoporosité en fentes pourrait être due à une porosité interparticulaire (porosité externe) de particules accolées et non à une porosité intraparticulaire (porosité interne). Il est important de noter qu'il existe une différence entre les valeurs du diamètre des pores calculées par la méthode DFT et BJH.

Les marches observées dans le spectre de distribution poreuse par DFT de g-C₃N₄ (figure. III .6), peuvent traduire le défaut d'empilement des couches g-C₃N₄ formé. Ainsi, la géométrie des pores de g-C₃N₄ et sa mésoporosité, ne sont pas tout à fait homogènes comme indiqué par la méthode BJH. Donc nous pouvons supposer que la texture de l'adsorbant n'est pas rigide et gonfle sous argon liquide. Dans ces conditions, les résultats des calculs BJH n'ont aucune signification physique [21]. L'ensemble de ces résultats prouvent que l'application de la méthode avancée basée sur la DFT conduit à une évaluation précise de la distribution de la taille des pores.

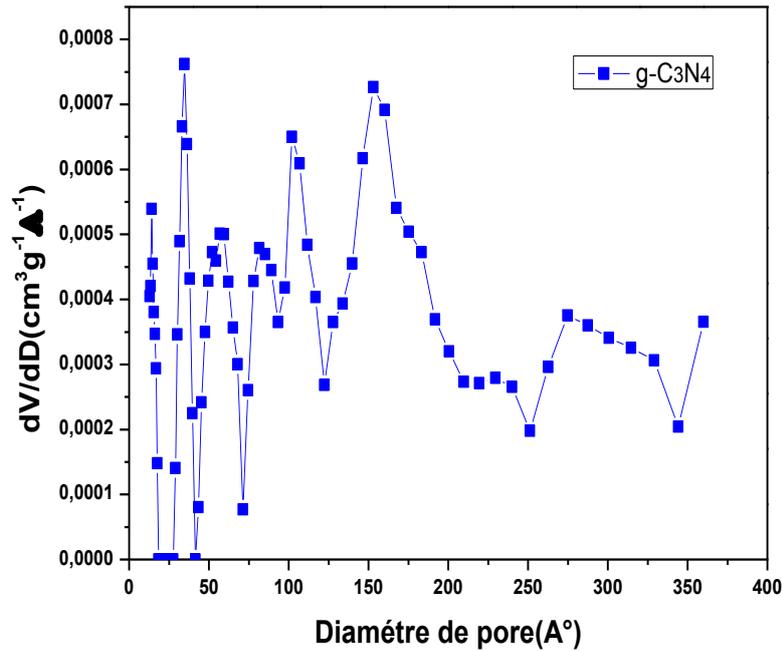


Figure. III .6 : Distribution poreuse du g-C₃N₄ (DFT).

III.3.3 Spectroscopie infrarouge FTIR-ATR

Les spectres ont été réalisés en mode réflexion diffuse par spectroscopie infrarouge. La figure III.7 montre les spectres FTIR de mélamine et celui du g-C₃N₄ avant et après traitement. Ces derniers représentent les bandes de vibrations fines situées à 810 cm⁻¹ correspondant aux bandes de déformation de N-H, résultant de la condensation incomplète des groupements amine ; ce mode de vibration est caractéristique des unités triazine, en outre les pics intenses de la région 1200-1700 cm⁻¹ dans g-C₃N₄ correspondent aux vibrations des groupes C–N/C=N en mode hétérocycles. Les bandes de vibrations situées à 1632, 1560, 1467, et 1416 cm⁻¹ sont des bandes caractéristiques des sous-unités répétitives de l'unité tri-s-triazine alors que les bandes de vibrations de 1324 et 1252 cm⁻¹ reflètent les bandes de vibrations caractéristiques du cycle tri-s-triazine (hétérocycles).

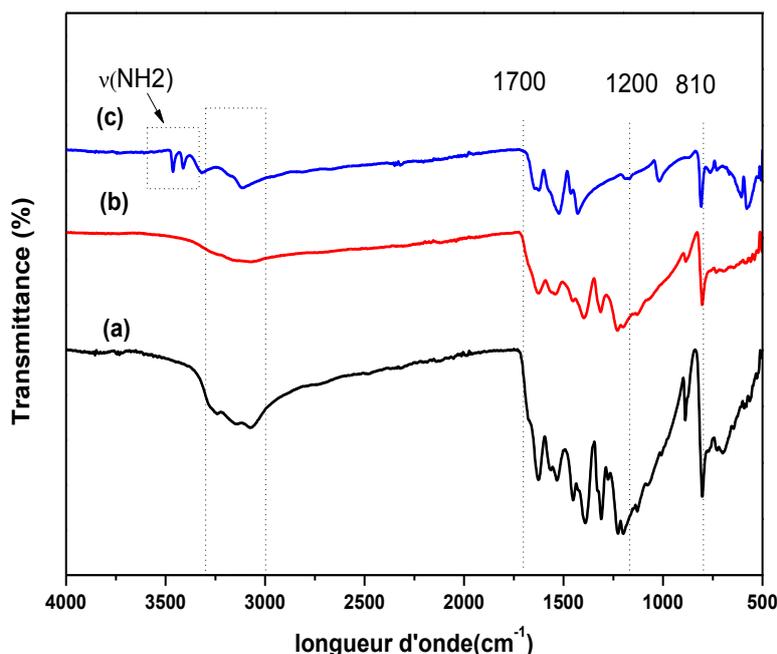


Figure.III.7 : Spectre FTIR-ATR du g-C₃N₄ traité (a), g-C₃N₄ brut (b), et mélamine (c).

Par contre, les bandes de vibration entre 3000-3300 cm⁻¹ correspondent aux vibrations des groupes NH, signe d'une condensation partielle entre les unités tri-*s*-triazines. Par ailleurs, deux bandes fines, situées à 3488 et 3428 cm⁻¹ correspondant aux groupements NH₂, sont observées dans le spectre de la mélamine et pour g-C₃N₄. La bande des NH située entre 3000-3500 cm⁻¹ est moyennement large du fait des liaisons hydrogènes [22]. Le tableau III.3 regroupe les bandes des vibrations de g-C₃N₄ et de la mélamine.

Tableau.III.3 : Bandes des vibrations FTIR-ATR de g-C₃N₄ et mélamine.

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Groupe-fonction
807-810	Vibration de la liaison C-N de type hétérocycle (tri- <i>s</i> -triazine)
1247,1327,1407	Vibration aromatique C-N
1900, 900	Vibration aromatique de type <i>s</i> -triazine
1635	Vibration C-N
2925,2850	Vibration C-H
3100-3500	Vibration des groupes amine NH ₂ , NH ou les molécules d'eau

Toutes les bandes de vibration observées pour g-C₃N₄ avant traitement sont observées pour g-C₃N₄ nanofeuillets, donc nous supposons que la structure chimique du g-C₃N₄ ne change pas

après traitement. Ainsi, nous remarquons que les bandes situées à 3200cm^{-1} pour le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanofeuillets traité sont plus larges que celles de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ avant traitement suite probablement dû à la protonation de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ par l'acide nitrique.

III.3.4 Spectroscopie UV-visible solide

Pour déterminer la propriété optique du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ élaboré, des mesures optiques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, dans la plage de longueurs d'onde de 100 à 1000 nm. Ces analyses consistent à mesurer l'absorbance et la réflectance. Cette mesure permet de déduire l'énergie de bande interdite (Énergie de gap optique) pour le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ synthétisé. Cette dernière est liée à l'énergie du photon incident $h\nu$ comme décrit par l'Équation II.9 (chapitre II) [23]. La figure III.8 illustrant l'évolution du spectre d'absorption UV-vis du $\text{g-C}_3\text{N}_4$ montre une bande d'absorption à 388 nm, au-delà de laquelle, on observe une diminution rapide de l'absorbance ; cette évolution est relative à l'absorption de photon incident d'énergie $h\nu$, suite à l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction de $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

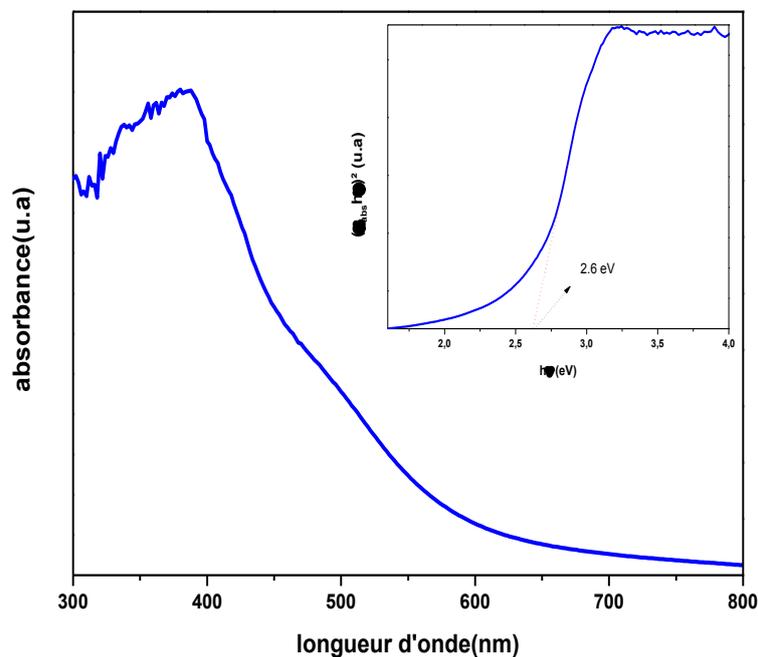


Figure.III.8 : Spectre UV–vis de réflexion diffuse de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanofeuillets et la bande de gap optique (inséré).

L'évolution du spectre de réflexion diffuse après transformation de Kubelka-Munk est inséré dans la figure.III.8. L'énergie de gap optique de g-C₃N₄ est déterminée à partir de la variation de $(\alpha_{\text{abs}}h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents, par l'interception de la droite extrapolée avec l'axe des énergies comme illustré sur la figure.III.8.

D'après la littérature, plusieurs valeurs de gap du g-C₃N₄ nanofeuillets ont été enregistrés à partir des spectres de réflexion diffuse : 2,67 eV [24], 2,7 eV [25] et 2,82 eV [26]. Nous considérerons donc la gamme entre 2,67-2,9 eV pour effectuer la comparaison avec les énergies extrapolées pour notre g-C₃N₄. Si on extrapole le spectre calculé avec l'axe des abscisses, la valeur du gap optique est de 2.6 eV. Cette valeur est similaire à la valeur proposée par Zhang et al [24], et qui correspond à une faible recombinaison des paires électrons-trous et par conséquent une meilleure production photo-catalytique sous irradiation.

III.3.5 Analyse thermique ATG

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée pour le g-C₃N₄ sous air, dans la plage de température de 25 à 900 °C (figure.III.9). On observe la première perte de masse entre 25-200 °C qui correspond à 3,23% de la perte des molécules l'eau structurale. La deuxième perte enregistrée entre 200-700 °C est de 96,15%, et correspond à la décomposition totale de g-C₃N₄.

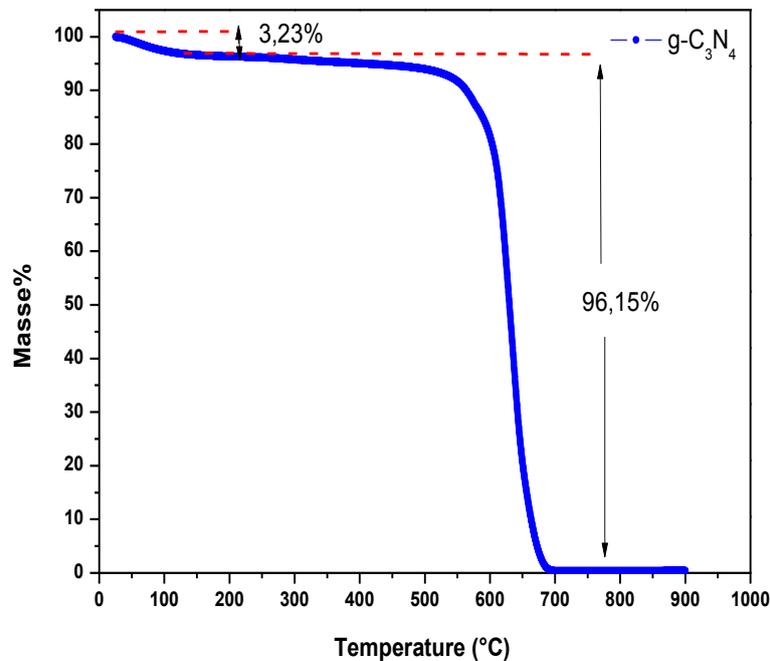


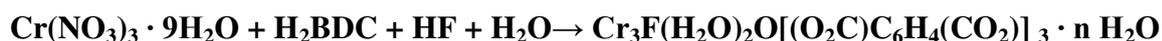
Figure. III.9: Spectre thermogramme du g-C₃N₄.

III.4 Elaboration des matériaux à réseaux hybrides Organique-Inorganiques

III.4.1 Matériaux étudiés

Le Matériau de type MIL-101(Cr) a été synthétisé selon le protocole de l'Institut Lavoisier de Versailles sous conditions hydrothermales tel que décrit par Férey et al [27] en utilisant les deux précurseurs, nitrate de chrome nanohydraté et l'acide 1,4-benzenedicarboxylique.

220°C



Synthèse hydrothermale de MIL-101 (Cr)

La synthèse du MIL-101 est effectuée à partir de 1,6 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%), 0,64 g d'acide 1,4-benzène dicarboxylique (1,4-BDC Aldrich, 98%), 0,02 g de HF (47% aq.) dans 19,2 ml d'eau distillée. Le mélange est ensuite transféré dans un autoclave et est mis à l'étuve pendant 8 heures à 220 °C. Le produit récupéré suivra plusieurs processus de lavage pour éliminer le BDC en excès et libérer les cages de MIL-101.

La première étape consiste à séparer le produit récupéré par un tamis de dimension 100 µm. Ensuite 200 mg de solide est suspendu dans 100 ml d'eau distillée sous agitation et reflux pendant 3h pour éliminer l'acide résiduel présent dans les pores. Le solide est récupéré par centrifugation à 5000 rpm pendant 10min.

Cette dernière procédure a été effectuée avec l'éthanol, NH_4F et l'eau distillée respectivement. A la fin on sèche le produit obtenu sous vide à 150°C pendant 12h.

Suite à notre travail, trois composites, nommés MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 et MIL-101@g-CN-3, ont été synthétisés au sein du laboratoire de chimie des Matériaux LCM (l'Université d'Oran 1) suivant la même méthode, mais en utilisant le nitrure de carbone comme agent incorporé.

Synthèse des MIL-101@g-CN

Le g-C₃N₄ synthétisé est ajouté dans le milieu réactionnel de MIL-101 pour l'incorporer dans ces cages pentagonales et hexagonales. Nous avons pris trois rapports massiques différents 1, 2 et 3 respectivement MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 et MIL-101@g-CN-3, ainsi nous avons suivi le même protocole de synthèse et les étapes de purification de MIL-101(Cr).

III.5 Caractérisation de MIL-101 et MIL-101@g-CN

III.5.1 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme des Rayons X (DRX) en poudre de MIL-101(Cr) est présenté dans la figure III.10. On observe la présence des pics caractéristiques de MIL-101(Cr) d'après Férey et al [27].

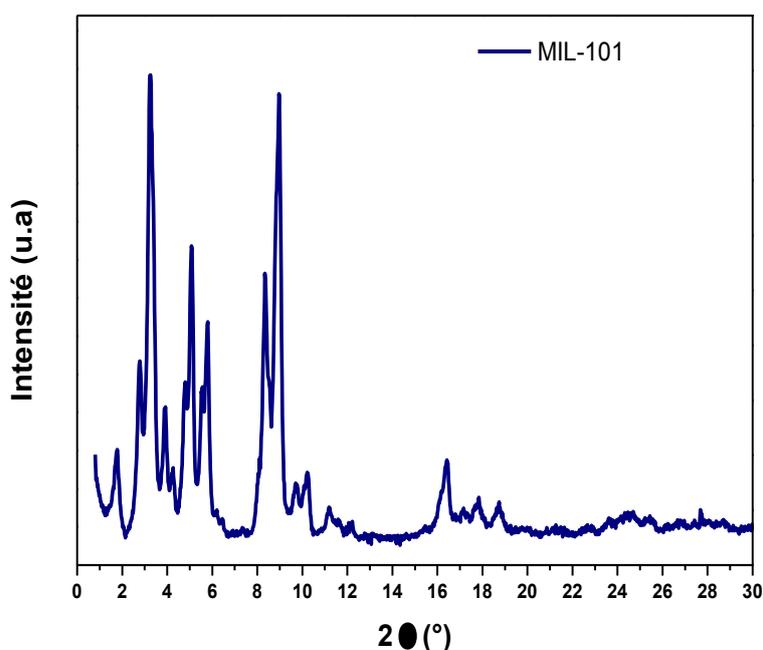


Figure.III.10 : diffractogramme de RX de MIL-101.

L'analyse des raies de diffraction des rayons X et de leurs positions dans le diffractogramme de MIL-101 s'est faite à l'aide du programme winXPow. Les paramètres de maille et les indices des raies (hkl) conduisent à un système cubique, dont les paramètres tels que donnés par Férey et al [27-28] sont regroupés dans le tableau.III.4.ci-dessous.

Tableau. III.4: Caractéristiques cristallographiques des MIL-101 par Férey et al [27-28].

$2\theta(^{\circ})$	I/I^0	$d_{hkl}(\text{Å})$	$h\ k\ l$
5,10	61,93	17,31	1 1 5/3 3 3
5,81	45,03	15,20	1 3 5
8,35	56,22	10,58	2 2 8
8,99	90,6	9,83	1 1 9/3 5 7
10,26	13,8	8,62	2 2 10
11,17	6,15	7,92	0 8 8
16,44	14,61	5,39	5 9 13
17,78	6,66	4,99	10 10 10

La figure.III.11, représente les diffractogrammes (DRX) de MIL-101 et les composites formés. On observe clairement que la position des raies des composites est la même que celle des raies caractéristiques de MIL-101. Mais la cristallinité de ces matériaux composites apparaît faible mais il est toujours possible de faire correspondre les pics présents avec ceux du MIL-101(Cr). En revanche, on relève une diminution successive d'intensité des raies par rapport à la quantité de g-C₃N₄ ajouté, avec la présence des pics supplémentaires de g-C₃N₄ sur les diffractogrammes des composites. Ceci peut être relatif à la présence de g-C₃N₄ pendant la croissance des cristaux de MIL-101 sachant que les deux structures de g-C₃N₄ et l'acide 1,4-benzène dicarboxylique sont riches en doublets π ce qui peut engendrer de fortes interactions de type π - π entre elles.

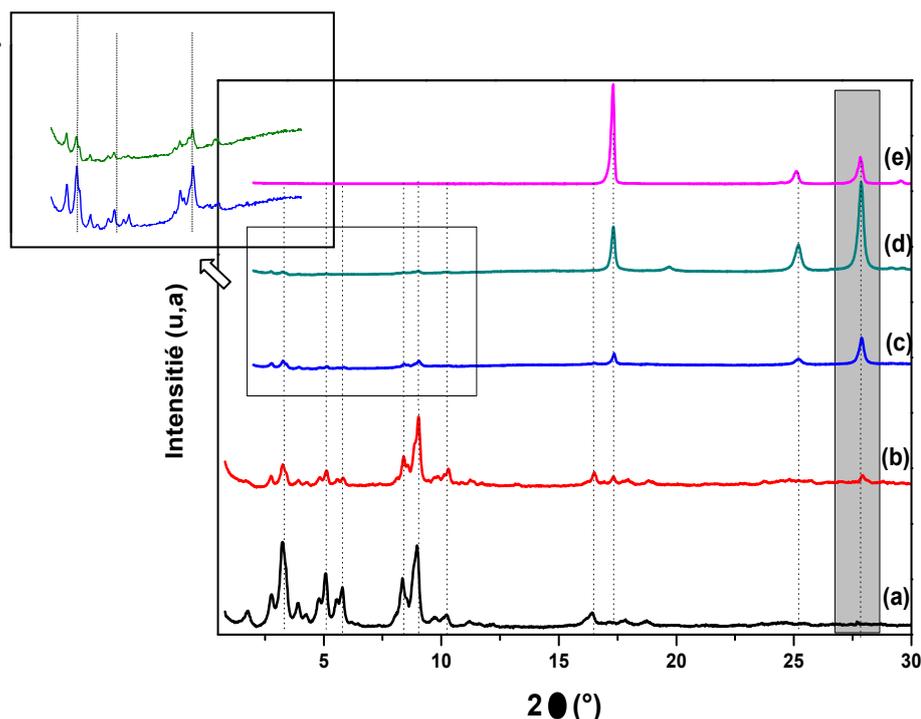


Figure.III.11 : diffractogramme de RX de : MIL-101 (a) MIL-101@g-CN-1(b), MIL-101@g-CN-2 (c) MIL-101@g-CN-3(d) et H₂BDC(e).

Un comportement similaire a été attribué par Wang et al [27] au contenu de 7 % en masse de g-C₃N₄ utilisé et a été expliqué par le fait que lorsque nous avons le g-C₃N₄ nanofeuillets en contact avec le H₂BDC, ce dernier peut exceptionnellement se plier ce qui résulte en la reformation d'unités métalliques Cr₃O(OH) pour donner une unité octaédrique à base carrée plus stable. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de g-C₃N₄ ajouté dans le milieu réactionnel défavorise la formation de la charpente de MIL-101, phénomène bien présenté dans les diffractogrammes de MIL-101@g-CN-2 et MIL-101@g-CN-3, avec l'apparition des pics caractéristiques du H₂BDC situés à $2\theta=17^\circ$, 25° et 27° . En effet, le g-C₃N₄ possède une morphologie différente de celles de MIL-101 obtenues, de ce fait, il exerce une influence sur les paramètres de maille de MIL-101. Le MIL-101 possède une maille cubique avec $a_0=89,16\text{\AA}$, par contre les composites synthétisés possèdent des mailles cubiques avec $a_0 =90,04\text{\AA}$ et $90,60\text{\AA}$ respectivement pour MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2.

III.5.2 Volumétrie d'adsorption d'argon de MIL-101 et les MIL-101@g-CN

Les isothermes d'adsorption/désorption d'Ar ont été mesurées à 87 K en utilisant un appareil de physisorption Quantachrome Autosorb-1MP. Les échantillons ont été dégazés à 110 °C pendant 12 h avant la mesure pour déterminer les surfaces spécifiques et la porosité en appliquant les méthodes BET, DFT et BJH [19], [28]. Les isothermes d'adsorption des échantillons MIL-101, MIL-101@g-CN-1, MIL-101@g-CN-2 et g-C₃N₄ et leurs distributions poreuses (DFT et BJH) sont tracés dans les figures III.12 et III.13 respectivement.

D'après l'allure des isothermes d'adsorption d'argon à 87 K pour le MIL-101 et les deux composites nous avons un mélange des deux types d'isotherme : I (b) et IV (figures.III.12). La première citée est caractéristique des solides microporeux et est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible. Ainsi, l'isotherme de type I (b) est trouvée pour des matériaux ayant des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits (<~ 2,5 nm) [19]. La deuxième isotherme observée est de type IV caractéristique des matériaux mésoporeux. Par ailleurs, on note l'absence d'un plateau final de saturation pour ces trois matériaux, caractérisant les isothermes de type II et III.

Dans le cas du MIL-101 pur, une isotherme de type IV(b) complètement réversible est observée, caractérisant les adsorbants ayant des mésopores de plus petite taille. Ce type est également marqué pour des mésopores coniques et cylindriques. Dans le cas des deux composites, une isotherme de type IV(a) non réversible est obtenue, où la condensation capillaire s'accompagne d'une hystérésis [19], [29]. En outre, nous pouvons observer deux points d'inflexion aux basses pressions indiquant la présence de deux ouvertures mésoporeuses différentes à $p/p_0 \approx 0,2$ et $p/p_0 \approx 0,3$ pour les trois matériaux MIL-101, et MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2.

Les deux matériaux composites possèdent une hystérésis de type H4 [19]. Une telle boucle est quelque peu similaire à l'hystérésis H3. Les boucles H4 sont souvent trouvées avec des cristaux agrégés de zéolithes, quelques zéolites mésoporeuses et des matériaux micro-mésoporeux carbonés, cas des nanocomposites synthétisés.

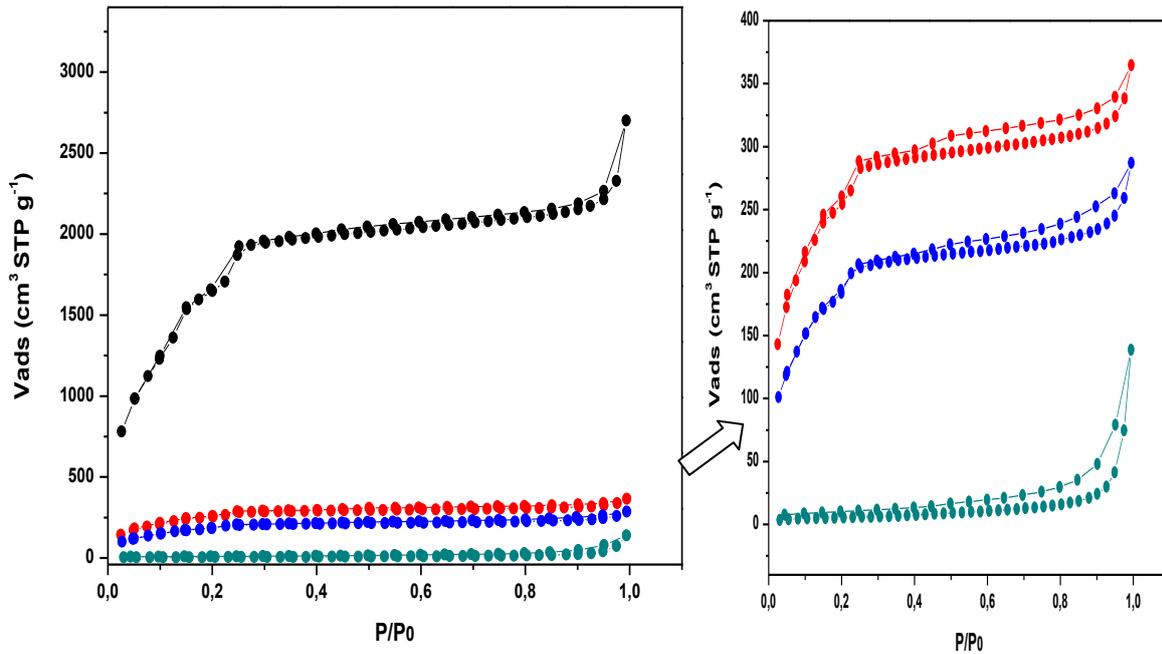


Figure. III.12 : Spectre isotherme d'adsorption/désorption d'Ar de MIL-101, MIL-101@g-CN-1, MIL-101@g-CN-2 et g-C₃N₄.

Les résultats des mesures de surface sont tels que la surface cumulée S_{DFT} < surface spécifique S_{BET} , donc nous pouvons dire que l'aire spécifique BET contient une surface poreuse des micro- et des mésopores, ce qui est prouvée encore par les valeurs obtenues des volumes micro- et mésoporeux [20], [30] (tableau.III.5). En outre, nous constatons que la surface et les volumes poreux des MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 sont assez faibles par rapport à la surface mesurées de MIL-101 à cause de g-C₃N₄ obstruant les pores des composites. Ainsi, plus la quantité de g-C₃N₄ augmente, plus les surfaces et les volumes poreux diminuent, ce qui peut être dû à l'orientation possible de g-C₃N₄ pour s'attacher aux cristaux. Ceci en raison de la forme sphérique des cages de MIL-101(Cr) [26], et les feuillets de g-C₃N₄ synthétisés.

Tableau.III.5 : les propriétés texturales des MIL-101, MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2.

	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	S_{DFT} (m ² .g ⁻¹)	V_{DFT} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{mic} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{mes} (cm ³ .g ⁻¹)	D_{BJH} (Å)	D_{DFT} (Å)
MIL-101	5887	4252	2,92	1,769	1,152	3,81	1,500	2,316	18.3	14.1
MIL-101@g-CN-1	1023	564	0,41	0,287	0,128	0,43	0,178	0,252	12.3	16.1
MIL-101@g-CN-2	758	506	0,33	0,198	0,128	0.38	0,151	0,231	14.8	20.2

S_{BET} : Surface spécifique (méthode BET)

S_{DFT} : Surface cumulée (méthode DFT)

V_{BJH} : Volume poreux (micro- et mésoporeux, méthode BJH)

V_{DFT} : Volume poreux (micro- et mésoporeux méthode NLDFT)

D_{BJH} : Diamètre de pores (méthode BJH)

D_{DFT} : Diamètre de pores (méthode NLDFT)

La distribution poreuse a été calculée aussi par deux méthodes DFT et BJH, les mesures étant appliquées sur la branche de désorption.

Les courbes III.13 (a) et (b) représentées ci-dessous correspondent à la répartition des volumes des pores pour MIL-101 et les composites. Nous pouvons y voir un volume microporeux important avec un faible volume de mésopores pour les trois échantillons.

On constate aussi que les pores sont relativement homogènes en diamètre pour le MIL-101 et les composites, que ce soit pour les micropores ou les mésopores.

En plus, une perte de porosité pour les composites a pu être observée par les mesures d'adsorption d'argon (Figure III.13 et tableau III.5). Ce phénomène peut être dû à l'interaction entre les cages des MIL-101 et la structure de g-C₃N₄ par coordination entre le g-C₃N₄ et les atomes oxygènes de la structure organométallique. En plus, l'application des deux méthodes confirme la présence de la micro- et la mésoporosité.

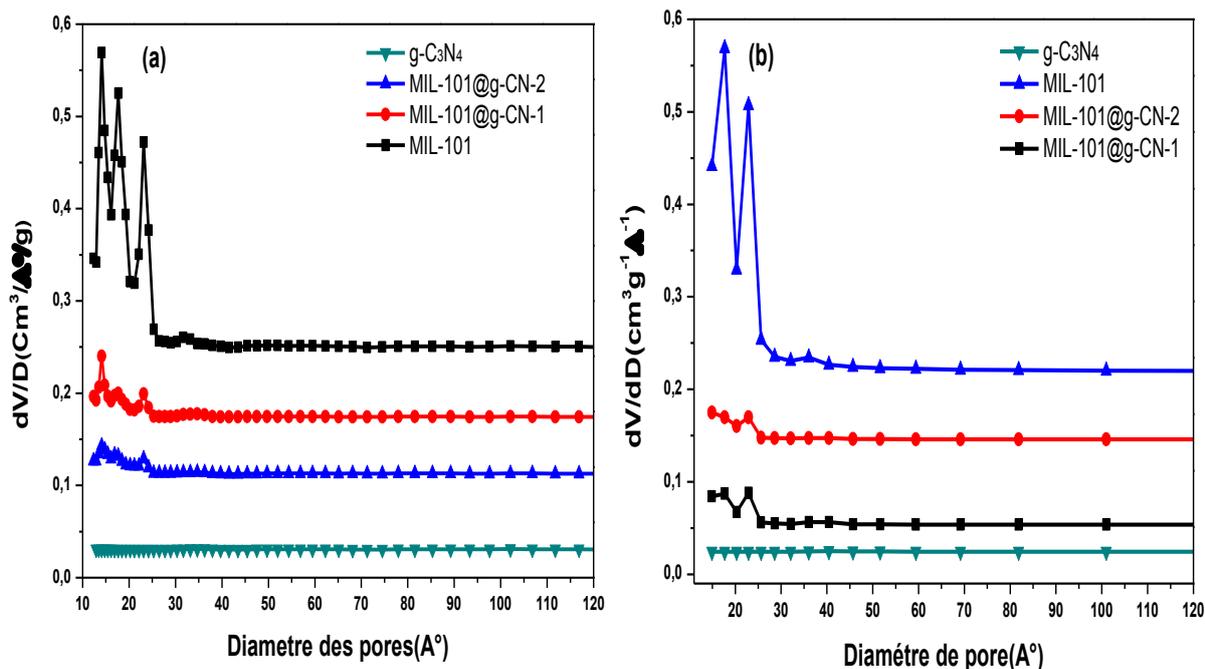


Figure.III.13 : Distribution de la taille des pores par la méthode DFT (a) et BJH (b) de MIL-101, MIL-101@g-CN-1, MIL-101@g-CN-2 et g-C₃N₄.

III.5.3 Spectroscopie Infrarouge IRTF-ATR et μ -Raman

Une étude par spectroscopie infrarouge et μ -Raman ont été réalisées sur les MOFs synthétisés. Ces techniques vont nous permettre d'observer les modes de vibration caractéristiques des liaisons C-C, C=C, C-O, N-H et N-O. L'observation de ces liaisons donne une information essentielle sur la coordination des ligands organique et inorganique par le g-C₃N₄. Pour cela, l'analyse infrarouge a été effectuée par la méthode ATR (figure III.14). Le spectre de MIL-101 (Cr) est quasiment identique avec celui de Liu et al [31]. La bande située à 3415 cm⁻¹ et 1625 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau liée au métal (chrome). Une bande intense située à 1404 cm⁻¹ correspond à une vibration symétrique du groupe(O-C-O-) qui indique la présence des ligands BDC liée à la charpente de MIL-101.

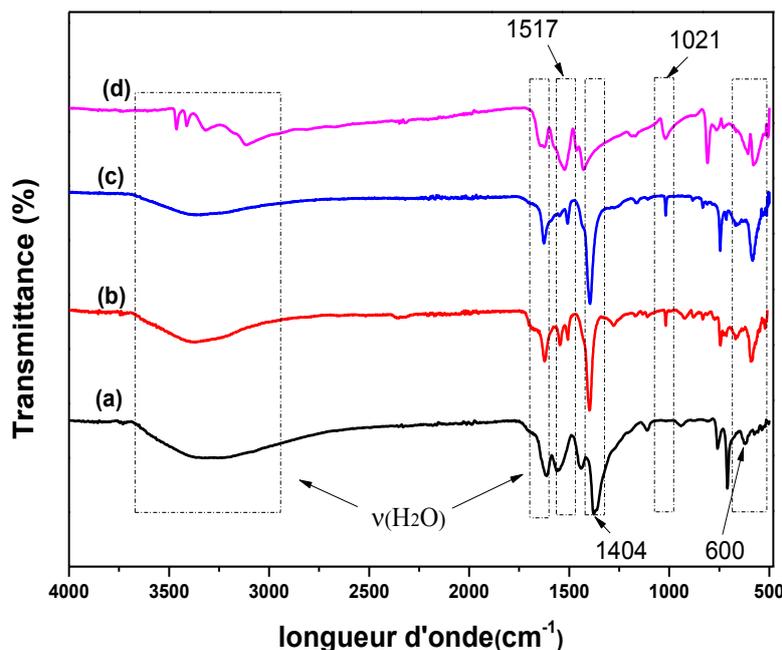


Figure.III.14 : Spectre IR-ATR de MIL-101(a) MIL-101@g-CN-1(b)MIL-101@g-CN-2(c) et g-C₃N₄(d).

Les autres bandes situées à 600 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} sont celles du benzène [31]. Auxquelles s'ajoutent une vibration asymétrique de la bande (C=C) située à 1508 cm^{-1} et des vibrations de déformations (C-H) située à 1160 , 1017 , 884 , et 750 cm^{-1} . Les différentes vibrations IR et fréquences Raman des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr) sont regroupées dans le tableau III.6.

En revanche, une grande similitude entre les spectres de MIL-101 et ceux des MIL-101@g-CN, sont relevées. Par ailleurs, pour les matériaux obtenus MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2, nous remarquons l'apparition de nouvelles bandes de vibrations situées vers 586 cm^{-1} , 1021 cm^{-1} et 1517 cm^{-1} qui sont dues aux formations des liaisons (C-N) entre les cycles triazine de g-C₃N₄ nanofeuillets et le BDC de MIL-101. En outre, il est possible que la protonation des feuilletts de g-C₃N₄ est due aux liaisons avec le métal de MIL-101. Une hypothèse similaire a été proposée par Zhou et al [32]. En plus, nous observons un écartement des bandes situées aux 711 et 803 , 1370 et 1517 par rapport aux bandes caractéristiques de MIL-101 vers les bandes caractéristiques de g-C₃N₄.

Tableau.III.6 : Les fréquences IR-RAMAN des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr).

MIL-101 Type de vibration	Longueur d'onde	
	IR	RAMAN
O=C-O·(symétrique)	1384,83(Vibration d'élongation)	
O=C-O· (asymétrique)	1619,17(Vibration d'élongation, m)	1637 Faible
C=C	1536	1489 m
Ar-CO ₂	1418	1460 m
O-H	3415(Vibration élongation, F et large)	-
C-H (aromatique)	880(Vibration déformation, F)	
C-N	1020 (Vibration d'élongation, F)	
C-C (aromatique)	1100(Vibration d'élongation, F)	
C-O	1220(Vibration d'élongation, F)	

F : forte vibration
m : moyenne vibration

Le spectre μ -Raman de la MIL-101 a été enregistré et comparé à celui du ligand H₂BDC pour étudier le déplacement chimique (Figure III.15).

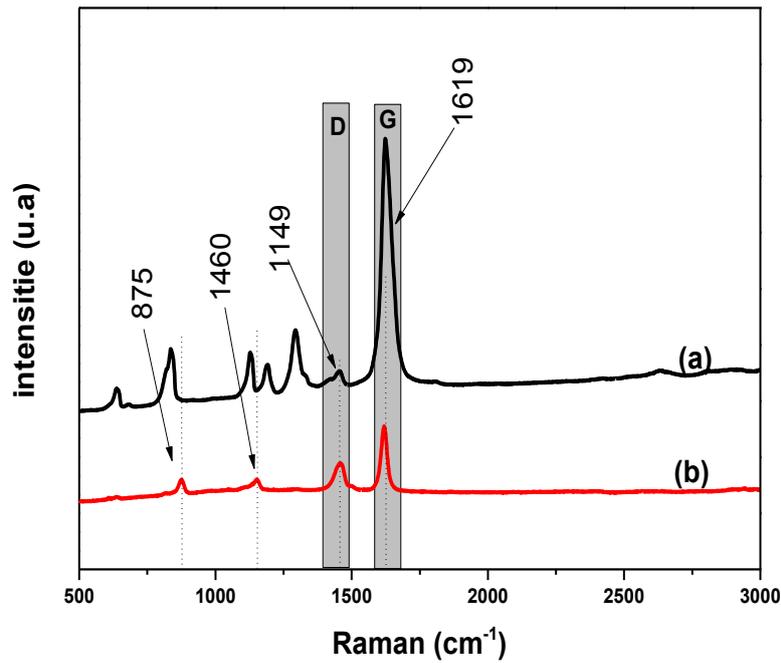


Figure III.15: Spectre RAMAN de H₂BDC(a) et MIL-101 (b).

Les spectres μ -Raman de MIL-101 et H₂BDC sont représentés dans la figure.III.15. Nous observons que le MIL-101 possède deux pics caractéristiques. La bande d'élongation de la liaison (C=O) située à 1619 cm^{-1} en région G et la bande 1460 en région D avec la présence de deux autres bandes situées à 200-800 cm^{-1} . Sachant que la région D en Raman indique qu'il existe un désordre provenant de défaut, qui a été expliqué par la présence de deux types de pores dans MIL-101. Ainsi, les bandes de liaison (C=O) libres situées à 838 cm^{-1} , 1127 cm^{-1} et 1291 cm^{-1} présentes dans le spectre de H₂BDC n'apparaissent pas sur le spectre de MIL-101. La disparition de ces pics associés aux vibrations des liaisons (C=O) dans le spectre de H₂BDC, confirme la formation des liaisons de coordinations entre le chrome et le H₂BDC [32].

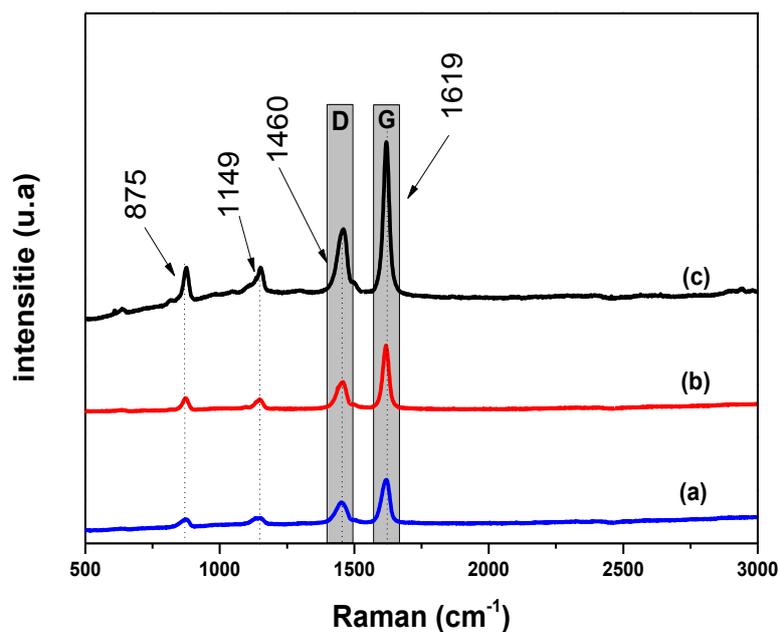


Figure III.16 : Spectre μ -Raman de la MIL-101(a) MIL-101@g-CN-1 (b) et MIL-101@g-CN-2 (c).

Une étude μ -Raman similaire réalisée sur l'ensemble des MIL-101 et les MIL-101@g-CN, est présentée dans la figure III.16. Les spectres obtenus présentent tous une allure semblable au spectre MIL-101 [27], [34]. Une variation d'intensité des fréquences des bandes représentatives a été principalement observée pour des molécules ou ions ayant généralement un système d'électrons π (CN^- , pyridine, etc.) [27]. Ainsi, le rapport d'intensité des bandes D et G (ID/IG) est utilisé pour évaluer le désordre dans les matériaux. Ainsi, les rapports ID/IG de MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 augmentent lorsque la quantité de g-C₃N₄ ajouté augmente, ce qui nous donne une preuve de l'existence de nanofeuillets de g-C₃N₄ dans la charpente de MIL-101 [34-35]. Donc l'étude par spectroscopie-Raman confirme la formation de la charpente de MIL-101 pour l'ensemble des composite synthétisés.

III.5.6 Caractérisation par UV-visible solide

Les propriétés luminescentes de MIL-101 et de ses composites ont été étudiées à l'état solide (Figure III.17). Le spectre d'absorption UV de MIL-101 présente la même allure que celui des MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 avec des bandes d'absorption à : 308, 318 et 322 pour MIL-101, MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2, respectivement. On observe également deux bandes d'absorption dans le domaine UV (400-700)[35-36], qui correspondent à l'absorption de photon incident $h\nu$ suite à la transition π - π du ligand

organique H₂BDC pour le cas de MIL-101, des transitions Cr(III)–BDC d–d, et comme ces bandes d'absorption augmentent parallèlement aux quantités de g-C₃N₄ introduites, nous pouvons estimer que l'augmentation revient aux électrons de transitions π – π des unités tri-s-triazine du g-C₃N₄ pour les deux composites MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2. Ce phénomène peut être attribué aux différences d'arrangements entre les ligands de MIL-101 et le g-C₃N₄.

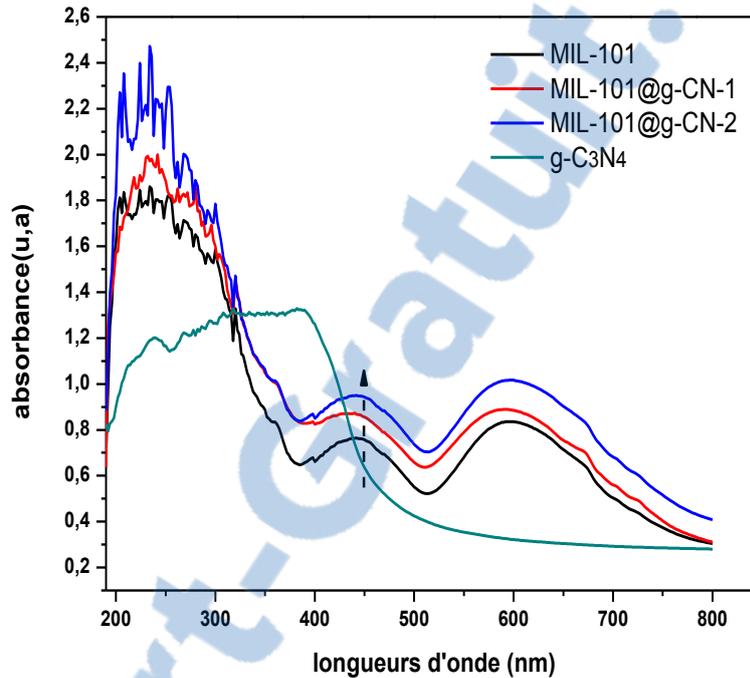


Figure.III.17 : Spectre UV-visible de MIL-101(a) et les MIL-101@g-CN-(b) et MIL-101@g-CN-2(c).

Les propriétés électroniques de MIL-101 sont modifiées suite à la réduction de sa bande interdite, ou bien par création de niveaux localisés dans le gap en l'associant avec un autre matériau qui absorbe dans le visible comme le g-C₃N₄. Donc nous avons étudié l'évolution du gap sur nos matériaux MIL-101 et MIL-101@g-CN, en utilisant l'équation de Kubelka et Munk (chapitre II). Le tracé des courbes $(K.h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ permet d'évaluer les valeurs des énergies des transitions indirectes (figure.III.18). Dans le cas de g-C₃N₄, MIL-101, MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2, cette méthode a permis de mettre en évidence une transition indirecte de leurs énergies qui sont respectivement de 2,6 eV de 3,43 eV de 3,41 eV et 3,37 eV [30-31]. Les énergies sont semblables aux valeurs déterminées par la méthode théorique [37].

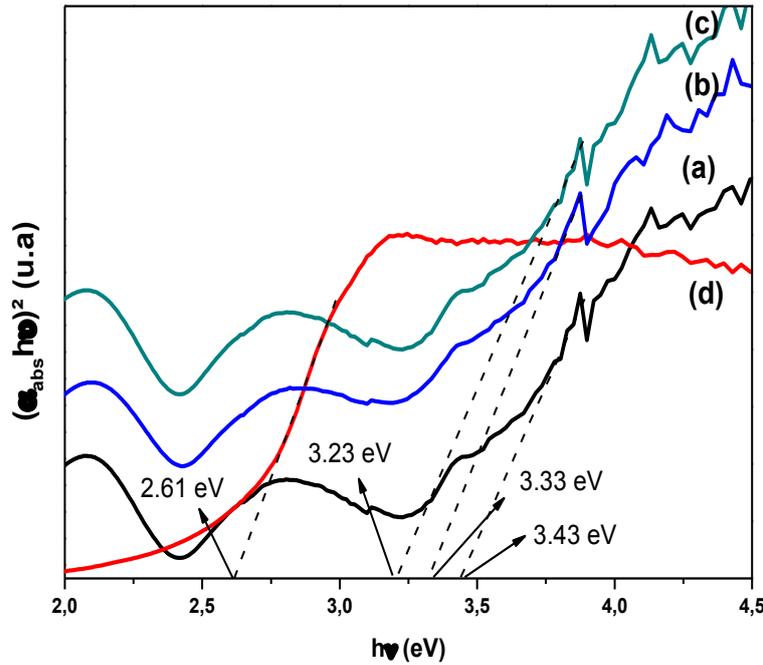


Figure.III.18 : Spectre de gap par la méthode Kubelka et Munk de la MIL-101(a), les composites MIL-101@g-CN-1(b), MIL-101@g-CN-2 (c) et le $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (d).

La modification de l'absorption d'un composé conduit à un décalage continu du spectre d'absorption, comme dans le cas des solutions solides. C'est le cas notamment pour les composites MIL-101@g-CN, dans lesquels l'absorption est contrôlée par le rapport MIL-101/g-CN : le gap de g-CN est de 2,6 eV, celui de MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2, vaut 3,33 eV et 3,23 eV respectivement (absorption dans l'ensemble du spectre visible). Cependant, l'incorporation peut induire la formation de niveaux discrets dans la bande interdite, engendrant l'apparition de nouvelles bandes d'absorption pour les composites synthétisés.

III.5.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies MEB réalisées sur les échantillons MIL-101 et les MIL-101@g-CN sont présentées dans la figure.III.19. Nous remarquons globalement la présence d'amas de grains coalescents et difficilement individualisables de tailles différentes pour chaque échantillon

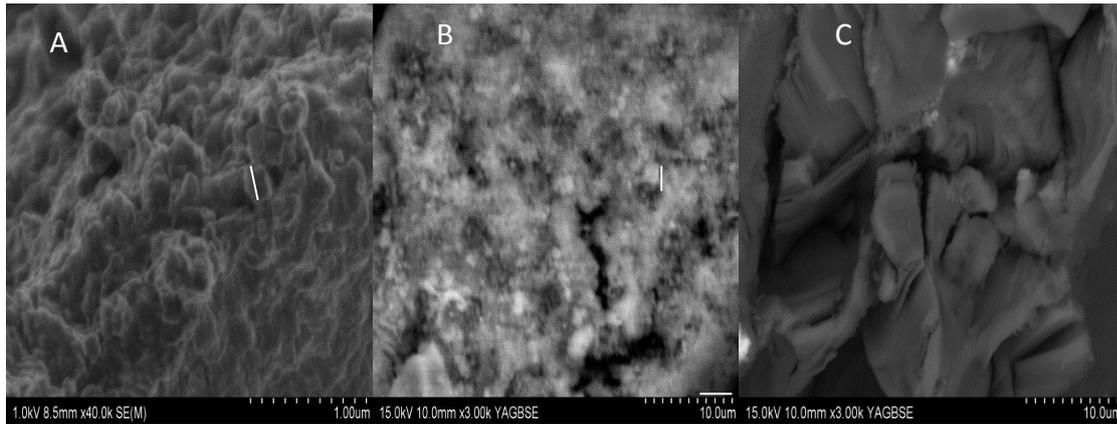
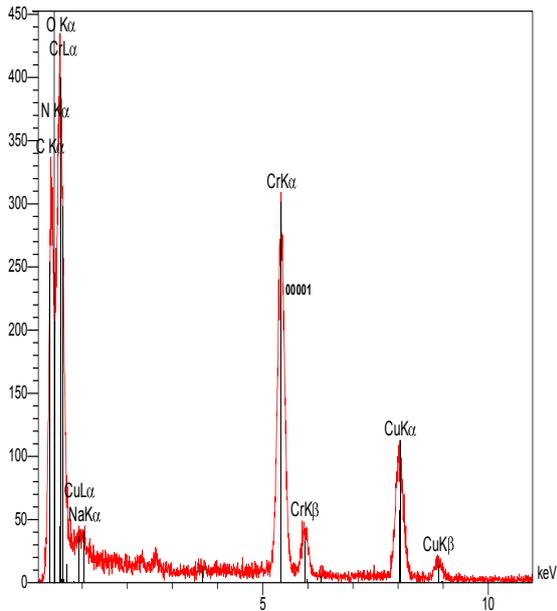


Figure.III.19 : Images de microscopie électronique à balayage pour :

A : MIL-101, **B** :MIL-101@g-CN-1, **C** :MIL-101@g-CN-2

En revanche, avec la technique EDS (Energy Dispersive Spectrometry) couplée au microscope électronique à balayage (MEB), nous avons obtenu des informations quantitatives des éléments présents dans les solides synthétisés. Cette technique complémentaire permet de vérifier les éléments constitutifs de g-C₃N₄ sur nos poudres. Notre attention s'est portée sur l'élément azote : N puisqu'il est le seul élément chimique issu du graphite contrairement aux autres éléments O et C. En effet, le chrome : Cr est issu seulement de la charpente de MIL-101 ; les éléments oxygène : O et carbone : C proviennent à la fois du g-CN et du MIL-101 (figure III.20). Les résultats de microanalyse révèlent une quantité élevée d'azote du fait que probablement la zone analysée contient une proportion élevée en g-C₃N₄.



<i>Eléments</i>	Massique%	Atomique%
C	32.20	43.92
N	24.21	28.32
O	19.49	19.96
Na	0.51	0.36
Cr	23.59	7.43
Cu	0.00	0.00
	100.00	100.00

Figure.III.20 : Spectre EDX de MIL-101@g-CN-1

III.5.8 Microscopie électronique à balayage (MET)

La figure. III.21. présente deux clichés MET du MIL-101-g-CN-1. On y relève la présence de particules cuboctaédriques superposées les unes sur les autres et aussi de monofeuillets de g-C₃N₄ de 8 nm d'épaisseur.

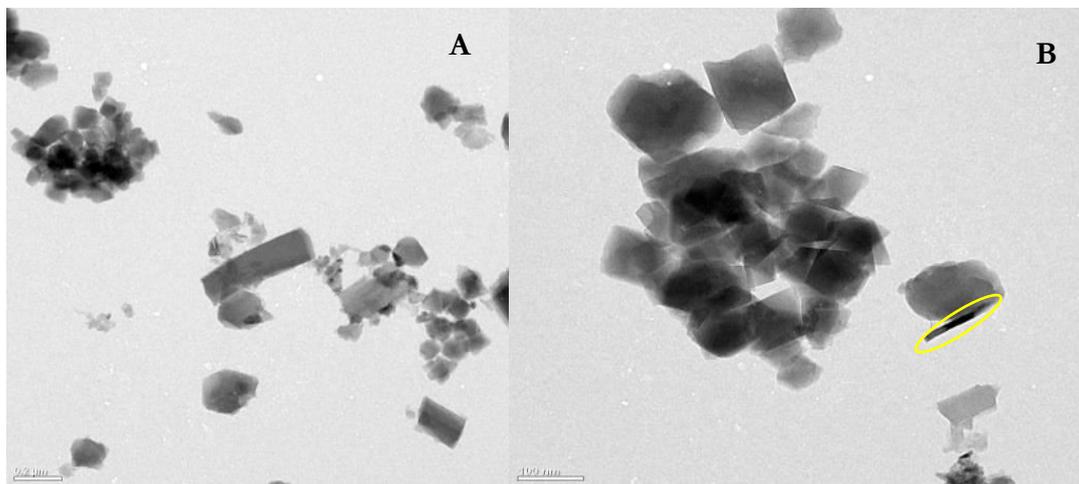
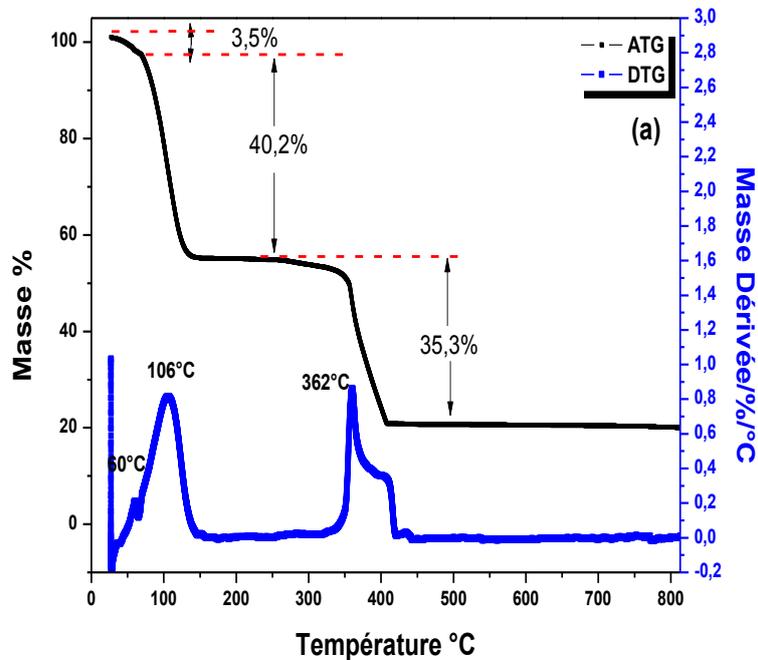


Figure.III.21 : Image de microscopie électronique a transmission pour deux grossissements planche A (X4800) et planche B(x4800) l'échantillon MIL-101-g-CN-1

III.5.9 Analyses thermiques gravimétriques

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée DTG sous air sont présentés dans la Figure.III.22. La courbe DTG de MIL-101 montre un pic large entre 25-150 °C centré à 106 °C correspondant à une perte de masse de 43,7% en masse. Ce dernier est attribué au départ des molécules d'eau physisorbée. Une deuxième perte de masse de 35% est relevée entre 300-400°C et centrée à 362°C qui est due au départ des ligands organiques BDC avec la formation d'oxyde de chrome CrO [32], on en déduit que la structure de MIL-101 est stable jusqu'à une température de 350 °C.



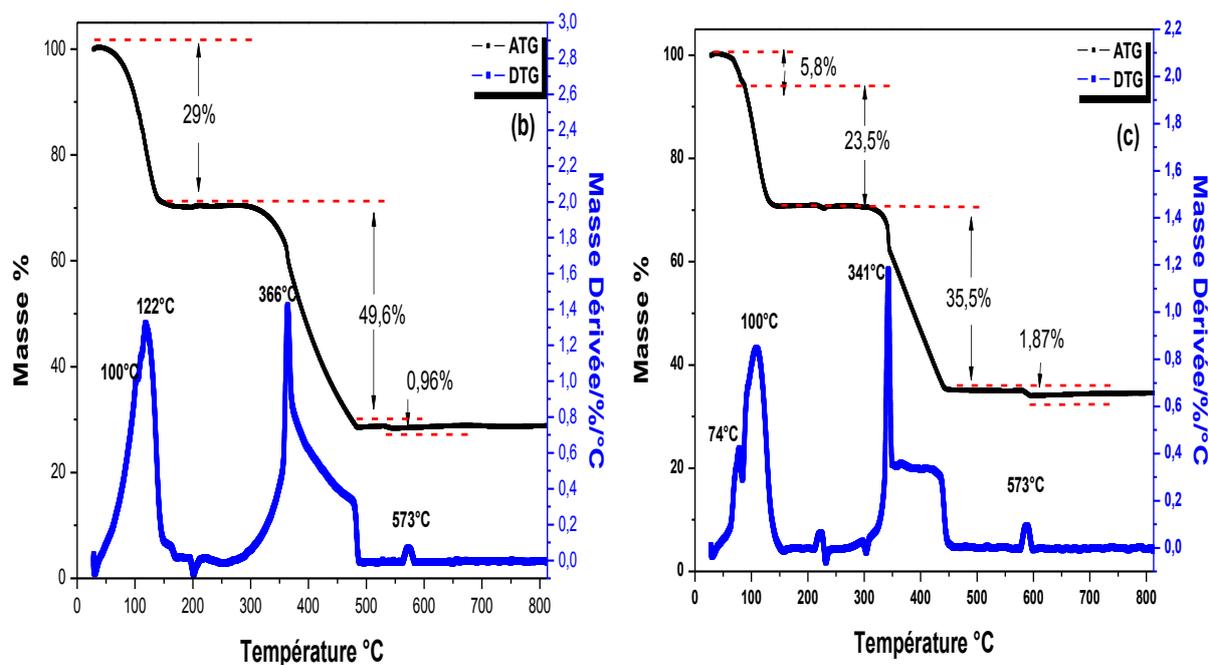


Figure.III.22 : Courbes ATG-DTG de MIL-101(a) MIL-101@g-CN-1 (b) MIL-101@g-CN-2(c).

L'allure des courbes (ATG) et DTG (figure. III.22) pour les composites MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2, ressemble à celle de MIL-101. Nous observons une première perte de masse de 29%, 29,3% respectivement pour le MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 correspondant à des pics larges de DTG entre 25-150 °C centrés à 122 °C et 100°C respectivement (Figure. III.22). Cette valeur est en accord avec le départ de l'eau physisorbée. Ensuite entre 300°C et 400°C on constate la présence de deux pics centrés à 341°C pour MIL-101@g-CN-2 et 366°C pour MIL-101@g-CN-1 qui correspondent à des pertes de masse plus importantes dues à la décomposition de la structure (perte de BDC) pour former l'oxyde de chrome avec une perte de 35,5% et 49.6% respectivement. Enfin, on observe une troisième perte de masse à 573°C qui correspond à la décomposition de g-C₃N₄ ajouté.

Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était d'étudier l'influence de l'incorporation du graphite sur les caractéristiques structurales et texturales de même que thermiques de MIL-101 en caractérisant avec différentes techniques d'analyse les matériaux composites MIL-101@g-CN obtenus.

Il est important que l'augmentation de la quantité du g-C₃N₄ ne se fasse pas au détriment de la structure de MIL-101.

La méthode directe ou "one pot" utilisée pour la synthèse a permis d'obtenir les matériaux MIL-101(Cr) incorporées par le graphite ou MIL-101@g-CN avec succès.

Les nanofeuillets de g-C₃N₄ ont été synthétisés à partir de mélamine comme précurseur.

Une comparaison des d_{hkl} obtenues par DRX nous a permis d'identifier les phases de g-C₃N₄. L'évolution de spectre d'émission UV-Visible de g-C₃N₄, et de l'intensité émise pour g-C₃N₄ (388,3 nm) est la même que celle de la littérature, et correspond bien au gap optique.

Les résultats de caractérisation ont montré que les matériaux MIL-101@g-CN présentent une structure de type MIL-101. Par contre si on augmente la quantité de g-C₃N₄ ajouté dans la synthèse on engendre une structure moins bien ordonnée. On note que les synthèses des matériaux MIL-101/g-CN (%) sont favorisées par un milieu acide (pH=3) qui rend possible une interaction plus importante de g-C₃N₄ avec le réseau organométallique. Par ailleurs, la synthèse des matériaux en milieu acide conduit à des matériaux micro- et mésoporeux présentant des surfaces spécifiques assez importantes, ce qui va conférer aux matériaux une bonne activité en catalyse notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide.

Références

- [1] S., Li, F. Huo : Metal–organic framework composites: from fundamentals to applications. *Nanoscale*, 7(17), 7482-7501. (2015).
- [2] L., Jiao, Y., Wang, H. L., Jiang, Q. Xu: Metal–Organic Frameworks as Platforms for Catalytic Applications. *Advanced Materials*. (2017).
- [3] R., Ricco, L., Malfatti, M., Takahashi, A. J., Hill, P. Falcaro :Applications of magnetic metal–organic framework composites. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(42), 13033-13045. (2013).
- [4] S., Kumar, S., Karthikeyan, A. F. Lee : g-C₃N₄-Based Nanomaterials for Visible Light-Driven Photocatalysis. *Catalysts*, 8(2), 74. (2018).
- [5] X. Lu, K. Xu, P. Chen, K. Jia, S. Liu, C. Wu : Facile one step method realizing scalable production of gC₃N₄ nanosheets and study of their photocatalytic H₂ evolution activity. *Journal of materials chemistry A*, vol. 2, no 44, p. 18924-18928. (2014).
- [6] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois : New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 63,100-25. (2009).
- [7] J. Liebig : Uber einige Stickstoff-Verbindungen. *European Journal of Organic Chemistry*, 10(1), 1-47.(1834).
- [8] J. Liu, T. Zhang, Z. Wang, G. Dawson, W. Chen :Simple pyrolysis of urea into graphitic carbon nitride with recyclable adsorption and photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38), 14398-14401. (2011).
- [9] H. Ou, L. Lin, Y. Zheng, P. Yang, Y. Fang, X. Wang : Tri-s-triazine-Based Crystalline Carbon Nitride Nanosheets for an Improved Hydrogen Evolution. *Advanced Materials*, 29(22). (2017).
- [10] T. Miller, A. B. Jorge, T. Suter, A. Sella, F. Cora, P. McMillan : Carbon nitrides: synthesis and characterization of a new class of functional materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*. (2017).
- [11] E. Wirnhier, M. B. Mesch, J. Senker, W. Schnick : Formation and characterization of melam, melam hydrate, and a melam-melem adduct, *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 19, 2041-2049. (2013).
- [12] A. Sattler, S. Pagano, M. Zeuner, A. Zurawski, D. Gunzelmann, J. Senker, K. Müller-Buschbaum, W. Schnick : Melamine-melem adduct phases: investigating the thermal condensation of melamine, *Chemistry (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 15, 13161-13170. (2009).
- [13] B. Jürgens, E. Irran, J. Senker, P. Kroll, H. Müller, W. Schnick :Melem (2,5,8-Triamino-tri-s-triazine),an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride:Synthesis, Structure Determination by X-ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and TheoreticalStudies, *Journal of the American Chemical Society*, 125, 1028-10300. (2003).

- [14] Y. Zhang, Q. Zhang, Q. Shi, Z. Cai, Z. Yang : Acid-treated gC₃N₄ with improved photocatalytic performance in the reduction of aqueous Cr (VI) under visible-light. *Separation and Purification Technology*, vol. 142, p. 251-257,(2015).
- [15] S. C. Yan, Z. S. Li, Z. G. Zou : Photodegradation performance of g-C₃N₄ fabricated by directly heating melamine. *Langmuir*, 25(17), 10397-10401.(2009).
- [16] F Fina, SK Callear, GM Carins, JTS Irvine: Structural investigation of graphitic carbon nitride via XRD and Neutron Diffraction, *Chemistry of Materials* ol. 27, no 7, p. 2612-2618. (2015).
- [17] G. Dong, L. Zhang :Porous structure dependent photoreactivity of graphitic carbon nitride under visible light. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no 3, p. 1160-1166. (2012).
- [18] R Calvet : *Le sol: propriétés et fonctions*. Vol. 2. France Agricole Editions, (2003).
- [19] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. Sing : Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. (2015).
- [20] M. A. Longtao, F.A.N. Huiqing, F.U. Ke : Protonation of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) for an Electrostatically Self-Assembling Carbon@ g-C₃N₄ Core-Shell Nanostructure toward High Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no 8, p. 7093-7103. (2017).
- [21] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel, J. Rouquerol : Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 2(P1050), p1050-1, (2003).
- [22] L.J. Fang, Y.H. Li, P.F. Liu, D.P. Wang : Facile Fabrication of Large-Aspect-Ratio g-C₃N₄ Nanosheets for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, no 3, p. 2039-2043,(2017).
- [23] X.Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti : A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Naturematerials*, 8, 76-80. (2008b).
- [24] J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang : Synthesis of a Carbon Nitride Structure for Visible-Light Catalysis by Copolymerization, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 2, pp. 441-444, (2010).
- [25] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti : A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, *Nature Materials*, vol. 8, no. 1, pp. 76-80, (2009).
- [26] Y. Kang, Y. Yang, L.-C. Yin, X. Kang, G. Liu, and H.-M. Cheng : An Amorphous Carbon Nitride Photocatalyst with Greatly Extended Visible-Light-Responsive Range for Photocatalytic Hydrogen Generation, *Advanced Materials*, vol. 27, no. 31, pp. 4572-4577, Aug. (2015).

- [27] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki : A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*. 309 (5743), 2040-2042 (2005b).
- [28] H.Wang, X. Yuan, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, L. Leng, H. Li : Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 174, p. 445-454. (2015).
- [29] E. Elsayed, H.Wang, P. A. Anderson, R. Al-Dadah, S. Mahmoud, H. Navarro, J. Bowen : Development of MIL-101 (Cr)/GrO composites for adsorption heat pump applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 244, p. 180-191, (2017).
- [30] M. Eddaoudi : Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Particle Technology Series , S. Lowell (Quantachrome Instruments, Boynton Beach), J.E Shields (CW Post Campus of Long Island University), M.A Thomas, M. Thommes (Quantachrome Instruments) ed, Dordrecht, The Netherlands,(2005) .
- [31] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska : Commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure and Applied Chemistry* 57 603-619,(1985).
- [32] Q. Liu, L. Ning, S. Zheng, M. Tao, Y. Shi, Y. He : Adsorption of carbon dioxide by MIL-101 (Cr): Regeneration conditions and influence of flue gas contaminants. *Scientific reports*, vol. 3. (2013).
- [33] X. Zhou, W .Huang, J . Shi, Z. Zhao, Q .Xia, Y. Li : A novel MOF/graphene oxide composite GrO@ MIL-101 with high adsorption capacity for acetone. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no 13, p. 4722-4730. (2014).
- [34] W. Bao, Z. Zhang, Y. Qu, C. Zhou, X . Wang, J Li : Confine sulfur in mesoporous metal-organic framework@ reduced graphene oxide for lithium sulfur battery. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, p. 334-340. (2014).
- [35] P. Serra-Crespo, E.V. Ramos-Fernandez, J.Gascon, F. Kapteijn : Synthesis and characterization of an amino functionalized MIL-101 (Al): separation and catalytic properties. *Chemistry of Materials*, vol. 23, no 10, p. 2565-2572, (2011).
- [36] P. Á. Szilágyi, P. Serra-Crespo, I. Dugulan, J. Gascon, H. Geerlings, B. Dam : Post-synthetic cation exchange in the robust metal-organic framework MIL-101 (Cr). *Crystal Engineering Communications*, vol. 15, no 47, p. 10175-10178. (2013).
- [37]uv-vis-spectroscopy-band-gap-calculation [en ligne] (page consultée le 30/11/2016) <http://www.instanano.com/characterization/theoretical/uv-vis-spectroscopy-band-gap-calculation/>

CHAPITRE IV

Adsorption du CO₂ sur

MIL-101 et MIL-101@g-CN-1

IV. Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons les résultats des isothermes d'adsorption du CO₂, sur les échantillons MIL-101 et MIL-101@g-CN-1 à basse pression. Les travaux expérimentaux ont été effectués au laboratoire de chimie des matériaux (L.C.M), et ces expériences ont été menées dans le but de modéliser les isothermes d'adsorption obtenus, étape fondamentale et nécessaire pour l'acquisition des données d'équilibre des systèmes (adsorbat-adsorbant). Les modèles d'adsorption utilisés doivent être l'outil qui permettra d'extrapoler les résultats expérimentaux obtenus dans des conditions données et de les généraliser à d'autres conditions opératoires et à d'autres matériaux que ceux étudiés.

IV.1.Préparation de l'échantillon

Avant chaque expérience, l'échantillon est dégazé sous vide à 383 K pendant 12 heures jusqu'à obtention d'une pression stationnaire inférieure à 10⁻⁵atm. Ce traitement a pour objectif de nettoyer la surface des échantillons en éliminant les impuretés préalablement adsorbées lors des traitements de purification après synthèse.

IV. 2. Isotherme d'adsorption du CO₂ dans les conditions optimales

D'une manière générale les domaines de température et de pressions explorées lors d'une expérience d'adsorption dépendent du système étudié, tant en ce qui concerne l'adsorbat (propriétés de condensation du CO₂) que l'adsorbant (surface spécifique). Dans notre laboratoire, les isothermes expérimentales sont données en traçant les quantités adsorbées en mmol. g⁻¹ en fonction de la pression en mm Hg. Pour permettre la détermination de l'enthalpie isostérique, nous effectuons des mesures pour quatre températures différentes (entre 273K à 293K). Les échantillons de MIL-101 et MIL-101@g-CN-1 que nous avons étudiés possèdent des surfaces spécifiques de 5887 et 1023 m².g⁻¹ respectivement, la masse de l'échantillon est de 0,11 g. Les pressions d'équilibre mesurées lors du tracé de l'isotherme sont comprises entre 10⁻⁵ et 750 mm Hg. L'isotherme est mesurée point par point en envoyant le gaz en contact avec l'échantillon par incréments successifs et en mesurant la pression d'équilibre du gaz au-dessus de l'adsorbat après chaque envoi. La quantité adsorbée est donc mesurée par différence de pressions avant et après l'introduction du gaz en contact avec l'échantillon. Les seules mesures à effectuer sont donc des mesures de pressions et chaque couple pression d'équilibre/quantité adsorbée se traduit par un point expérimental sur l'isotherme qui est représentée figure.IV.1.a.

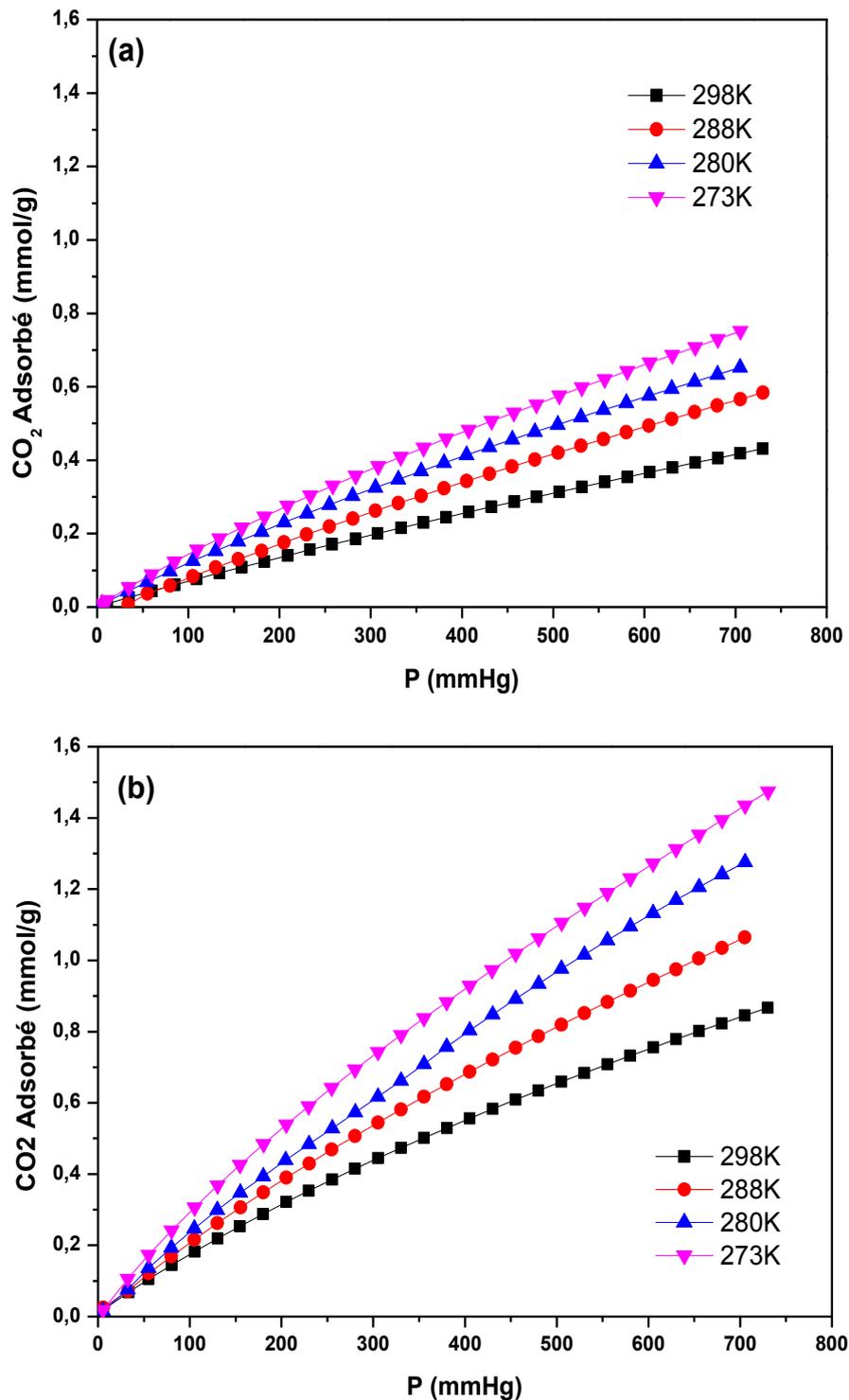


Figure. IV. 1 : Comparaison des isothermes d'adsorption sur (a) MIL-101 (b) MIL-101@g-CN-1 à différentes températures

Nous pouvons d'abord observer que les isothermes d'adsorption du CO₂ sur les deux MOFs testés présentent des capacités d'adsorption importantes, même si la saturation n'est pas atteinte dans chaque cas (figure.IV.1). Aussi, nous observons que l'évolution de la quantité

CO₂ adsorbée en fonction de la pression n'est pas la même pour les deux. Par exemple, le MIL-101 possède une plus grande surface et un plus grand volume poreux que les MIL-101@g-CN-1 testés (Tableau III.5) mais adsorbe moins. Les mêmes constatations ont été trouvées par Zhao et al [1], qui ont affirmé qu'aucune corrélation n'est observée entre les quantités du CO₂ adsorbées et la surface ou le volume poreux des adsorbants utilisés. Selon la classification de l'IUPAC (chapitre 2), les isothermes sont proches du type I(b) [2], ce qui est caractéristique d'une adsorption dans de larges micropores et éventuellement des mésopores étroits (<~ 2,5 nm), pour les deux matériaux. Au vu de ce qui précède, cette adsorption est plus forte dans les micropores, du fait des fortes interactions gaz-solide. Ainsi selon les figures IV.1. (a et b), l'effet de la température est clairement explicite, par exemple (figure.IV.1. b), l'isotherme de MIL-101@g-CN-1 à température de 273K montre une forte adsorption du CO₂, qui peut être due au remplissage des micropores, qui peuvent contenir plus d'une monocouche de molécules adsorbées (figure.IV.1). Au fur et à mesure que la température augmente, les interactions gaz-solide décroissent et par conséquent l'adsorption est moins forte. L'adsorption est moins forte pour MIL-101 (figure.IV.1. a) que pour MIL-101@g-CN-1. Globalement, l'allure des isothermes pour ces deux matériaux est pratiquement semblable, en relation avec le type de pores. Le MIL-101@g-CN-1 possède des pores dont la surface est recouverte de feuillets de g-C₃N₄ contrairement au MIL-101(chapitre III), dont les pores sont en forme de cages, accessibles aussi bien par des fenêtres en forme pentagonale à hexagonale [3]. Cette différence peut engendrer un comportement d'adsorption différent pour chacun de ces deux matériaux. Afin d'expliquer les phénomènes d'adsorption du CO₂ dans nos matériaux, une modélisation des isothermes doit être entreprise.

IV.3 Modélisation de l'isotherme d'adsorption du CO₂

Pour la modélisation de l'isotherme d'adsorption de MIL-101 et MIL-101@g-CN-1, nous avons utilisé trois modèles : celui de Dubinin-Radushkevich (D-R), ensuite celui de Toth et finalement le modèle de Langmuir-Freundlich pour trouver la meilleure corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques. Dans cette étude, l'influence de la température sur l'adsorption a été également examinée. Les équations des différents modèles sont données dans le tableau. IV.1.

Tableau.IV.1 : Equations des isothermes selon différents modèles

Modèle	Equation de l'isotherme	Graphe
Dubinin-Radushkevich	$\frac{V_0}{V_{max}} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{BE_0} \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right)^2 \right]$	ln V = f(ε²)
Toth	$n = \frac{n_s KP}{[1 + (KP)^m]^{\frac{1}{m}}}$	ln n = f(ln P)
Langmuir-Freundlich	$\theta = \theta_{max} \frac{(K_{L.F}P)}{[1 + K_{L.F}P]}$	ln θ = f(ln P)

V_{max} : Volume d'adsorption maximale

β : Constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation

P_s : Pression à l'équilibre.

ε : (1+ 1/Ps)

K, m : constante d'équilibre et l'exposant du modèle de Toth

n_s : capacité maximale d'adsorption de Toth

θ_{max} : Capacité d'adsorption maximale

K_{L.f} : Constante de Langmuir- Freundlich.

IV.3.1 Modèle de Dubinin-Radushkevich (D.R)

Le modèle du remplissage des micropores développé par M. M. Dubinin dans les années 40 [4], a contribué à la description de l'adsorption dans les solides microporeux. L'avantage majeur de ce modèle est qu'il utilise des paramètres indépendants de la température, à l'exception de P₀, ce qui permet de décrire les isothermes d'adsorption avec un minimum de données. Il est basé sur la corrélation entre le volume adsorbé V₀ et le potentiel d'adsorption ε. Ce potentiel présente le changement d'énergie libre entre la phase solide adsorbat et la phase adsorbée (à température T et à pression d'équilibre Ps), en supposant que la phase adsorbée et le gaz adsorbat soient en équilibre. Il est défini par l'équation IV.1.

$$\frac{V_0}{V_{max}} = \exp \left[- \left(\frac{RT}{BE_0} \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \right)^2 \right]$$

Equation IV.1

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)$$

ε : Potentiel de Polanyi

V_0 (cm³.g⁻¹) : quantité adsorbée par gramme d'adsorbant.

V_{\max} (cm³.g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption.

P_0 (mmHg) : Pression à l'équilibre.

K (mol² k.J⁻²) : constante liée à l'énergie d'adsorption.

R (J.K⁻¹.mol⁻¹) : constante des gaz parfaits.

T (K) : température.

Pour un couple adsorbat-adsorbant, si on représente pour différentes températures le rapport entre le volume adsorbé à la pression P , et le volume adsorbé dans les micropores en fonction du potentiel d'adsorption, on obtient des courbes, appelées courbes caractéristiques $\ln V = f(\varepsilon^2)$ qui sont présentées sur la Figure. IV. 2. D'après l'allure des courbes et les valeurs des coefficients de corrélation (tableau.IV.2), nous pouvons juger que ce modèle a bien décrit le phénomène d'adsorption, sur la gamme des pressions étudiées. Il est possible de déterminer le paramètre spécifique β appelé coefficient d'affinité pour le MIL-101 et MIL-101@g-CN-1.

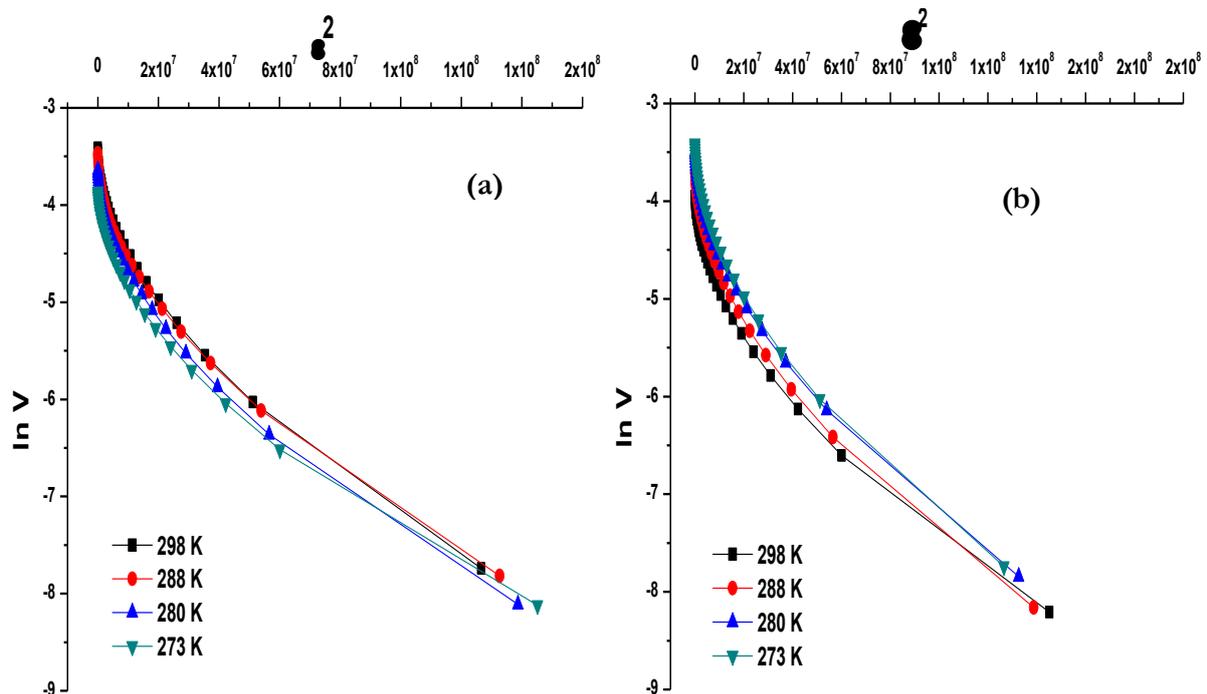


Figure. IV. 2 : Application du modèle D.R aux isothermes d'adsorption du CO₂ sur MIL-101 (a) et MIL-101@g-CN-1 (b) pour différentes températures

A partir de l'équation 1, on peut déterminer la taille des micropores (L) et le volume microporeux (V₀) graphiquement par la linéarisation (équation.2) suivante :

$$\ln V = \ln V_0 + D \cdot \ln^2 (P_0/P) \quad \text{Equation IV.2}$$

Tel que ;

$$D = \frac{BE_0}{RT}$$

Ainsi la taille des micropores L peut être déterminée par l'équation IV.3 [5] :

$$L(\text{nm}) = \frac{10.8}{E_0 - 11.4} \quad \text{Equation IV.3}$$

L'énergie moyenne d'adsorption E (kJ.mol⁻¹) peut être obtenue à partir des valeurs de D [6] en employant l'équation IV.4 [7].

$$E = \frac{1}{[D]_1^2} \quad \text{Equation IV.4}$$

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expliquent pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique, mais l'énergie moyenne d'adsorption E calculée à partir de l'isotherme de D.R fournit des informations importantes au sujet de ces propriétés [8].

- ◆ Si E < 8 kJ.mol⁻¹, la physisorption domine le mécanisme de sorption.
- ◆ Si E est entre 8 et 16 kJ.mol⁻¹, l'échange ionique est le facteur dominant.
- ◆ Si E > 16 kJ.mol⁻¹, la sorption est dominée par la diffusion intraparticulaire [7].

Les valeurs des constantes de (D.R), V₀ et E sont données dans le Tableau. IV. 2. Le volume des micropores est obtenu à partir des isothermes d'adsorption précédentes (équation IV.2), retirant numériquement la contribution de l'adsorption sur la surface externe pour un remplissage maximale des pores. Pour retirer cette contribution des isothermes d'adsorption de CO₂, nous avons appliqué la méthode (D.R) en se basant sur une partie linéaire qui s'étend sur des gammes de pression relative (10⁻⁵ et <P/P₀<0,05).

Tableau. IV. 2 : Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption

	Température	L(nm)	V ₀ (cm ³ .g ⁻¹)	E (KJ. mol ⁻¹)	R ²
MIL-101	293K	13,67	0,09	11,19	0,991
	288K	16,11	0,14	10,73	0,999
	280K	16,23	0,17	10,52	1,000
	273K	18,84	0,17	10,27	0,998
MIL-101@g-CN-1	293K	10,66	0,18	11,38	1,000
	288K	11,18	0,24	10,83	0,997
	280K	11,36	0,27	10,44	0,998
	273K	12	0,31	10,50	0,997

Nous rappelons ici que l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire ajustée permet d'obtenir le volume maximal adsorbé dans les pores et que la pente permet d'estimer l'énergie caractéristique E du modèle (D.R). Les ordonnées à l'origine, issues des parties linéaires des isothermes d'adsorption reconstruites sans la surface externe, sont inférieures à celles issues des parties linéaires des isothermes d'adsorption brutes, donc aux volumes maximaux des pores. Cette différence est néanmoins moins marquée pour MIL-101@g-CN-1 que pour MIL-101, car MIL-101 possède plus de mésoporosité par rapport à MIL-101@g-CN-1.

Le volume poreux de MIL-101@g-CN-1 obtenu par la méthode DFT à partir de l'isotherme d'adsorption d'argon est de l'ordre de 0,415 cm³.g⁻¹ (voir tableau III.5), valeur presque proche de celle du volume poreux expérimental (V₀ = 0,310 cm³.g⁻¹ à 273 K, Tableau IV.2), ce qui signifie qu'à température de 273 K le remplissage des pores pour MIL-101@g-CN-1 est presque maximale. Par contre pour le MIL-101 les valeurs expérimentales et celles du modèle sont en dessous même de la valeur du volume microporeux obtenue par DFT (1,769 cm³.g⁻¹). Cette différence peut provenir des forces d'interactions gaz-solide dans le couple (CO₂, MIL-101). En effet, pour les micropores, il existe des effets de confinement qui entraînent la variation de la densité de la phase condensée en fonction de la taille du pore [4]. Les énergies caractéristiques E, déterminées par la méthode (D.R) sur les isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à différentes températures sans la contribution de la surface externe, nous permettent, en prenant le coefficient d'affinité (β) du dioxyde de carbone égal à 0,35–0,41 [9], d'estimer l'énergie caractéristique du solide (E₀) (E = β E₀). Les énergies caractéristiques de MIL-101 et de MIL-101@g-CN sont du même ordre de grandeur (~ 10 kJ mol⁻¹) et sont similaires à celles d'échantillons nanoporeux [10]. On peut aussi estimer, par l'énergie caractéristique du solide et par l'équation (IV.3), une largeur moyenne de pore (L₀) qui est de

l'ordre de 18 nm pour le MIL-101 et de 12nm pour le MIL-101@g-CN-1. Ces valeurs sont en corrélation avec les valeurs des diamètres des pores évalué par la méthode BJH (chapitre III). La première évaluation indirecte des chaleurs mises en jeu lors des sorptions est effectuée par la détermination des enthalpies isostériques d'adsorption ΔH . Après avoir décrit les isothermes par le modèle de D.R, on peut déterminer analytiquement la chaleur isostérique par l'utilisation de l'équation de Clapeyron [4] (équation IV.5).

$$-\Delta H = \Delta H_{vap} + E \left(\ln \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{E \delta T}{2} \left(\ln \frac{1}{n} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Equation IV.5}$$

$$n = \frac{V_0}{V_{max}}$$

Tel que δ est le coefficient d'expansion de la phase adsorbat et

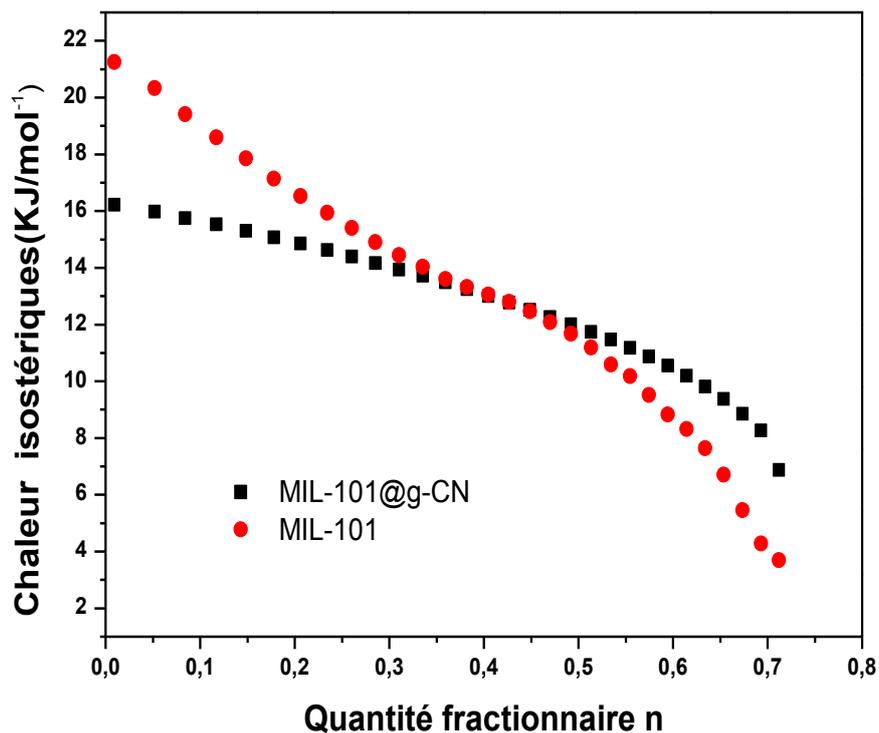


Figure. IV.3 : Enthalpies d'adsorption du CO₂ sur MIL-101 et MIL-101@g-CN en fonction de la quantité fractionnaire adsorbée.

Les enthalpies isostériques sont donc obtenues à partir de l'expression (IV.5). La figure IV.3 montre l'évolution de l'enthalpie d'adsorption du CO₂ sur les deux MOFs étudiés avec le modèle (D. R). Généralement, plus la molécule est grosse, plus elle va s'adsorber avec une enthalpie plus élevée. En plus, les molécules du CO₂ n'ont aucun problème d'accessibilité aux

pores des deux adsorbants étudiés donc les valeurs d'enthalpie obtenus sont modérées par rapport à la faible quantité de CO₂ adsorbée, ce qui signifie que les sites d'adsorption spécifiques pour ces MOFs sont présents en quantité importante. Cependant, l'enthalpie d'adsorption de MIL-101@g-CN-1 est supérieure à celle mesurée pour MIL-101.

Cette valeur vient donc essentiellement de l'arrangement moléculaire compact du CO₂ dans les cages des adsorbants. Ceci est la conséquence de la présence des g-C₃N₄ dans la charpente de MIL-101, avec une valeur d'enthalpie multipliée par un facteur de 1,3 pour le composite par rapport à MIL-101.

IV.3.2 Modèle de Toth

Le modèle de Toth a été établi pour l'adsorption en phase gazeuse [11] à partir de l'isotherme de Langmuir, mais en considérant que la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Ce modèle présente donc un intérêt particulier puisqu'il considère que la surface de l'adsorbant est hétérogène ce qui a tendance (équation.IV.6), à mieux représenter les phénomènes réels observés [12]. Cette équation empirique (IV.6) proposée par Toth permet une meilleure adéquation avec les points expérimentaux, en particulier au niveau de l'inflexion des isothermes. Les paramètres sont identiques à ceux de l'équation de Langmuir auxquels vient s'ajouter un coefficient **m**. Ces paramètres et en particulier le coefficient **m** permettent de prendre en compte les interactions latérales, l'hétérogénéité de la surface au sein du système ainsi que d'autres écarts à l'idéalité.

$$n = \frac{n_s KP}{[1 + (KP)^m]^{\frac{1}{m}}}$$

Equation IV.6

K :est liée à la pente de la loi d'Henry

m : paramètre décrivant l'hétérogénéité énergétique de la surface adsorbante

P (mmHg) : Pression à l'équilibre

n_s(mmol. g⁻¹) : capacité maximale d'adsorption de Toth

La valeur de **m** ne dépend que de la nature de l'adsorbant et est indépendante de la nature de l'adsorption et de la température. Un solide peut être constitué par des zones homogènes et régions hétérogènes, ce qui donne une valeur moyenne de **m** comprise entre 0 et 1 avec :

m=1 pour les régions très homogènes.

m=0 pour les régions très hétérogènes.

Lorsque **m** tend vers 1,

L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similaire à l'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller « BET » qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir.

L'équation analytique du modèle de Toth (Equation IV.6) représente la capacité d'adsorption en fonction de la pression exercée **n=f (P)**, le modèle est appliqué sur les deux échantillons MIL-101 et MIL-101@g-CN-1, les courbes obtenues sont présentées avec les données expérimentales sur la Figure. IV.3. Nous constatons, que les échantillons de MIL-101(Cr), présentent deux parties de pentes distinctes dans les isothermes d'adsorption du CO₂. Ces deux pentes correspondent probablement à deux étapes de remplissage, comme cela a été déjà mentionné dans la littérature par Soubeyrand [13]. Une première partie dans la courbe du CO₂, d'allure assez verticale, avant 50 mm Hg correspond certainement au remplissage des sites métalliques libres dans la structure. Une deuxième partie, d'allure plus régulière, sans doute due à la formation de la monocouche au sein du matériau et peut être due au remplissage de l'une des deux types de cages mésoporeuses. Puis le remplissage des pores se poursuit de façon régulière jusqu'à plus haute pression.

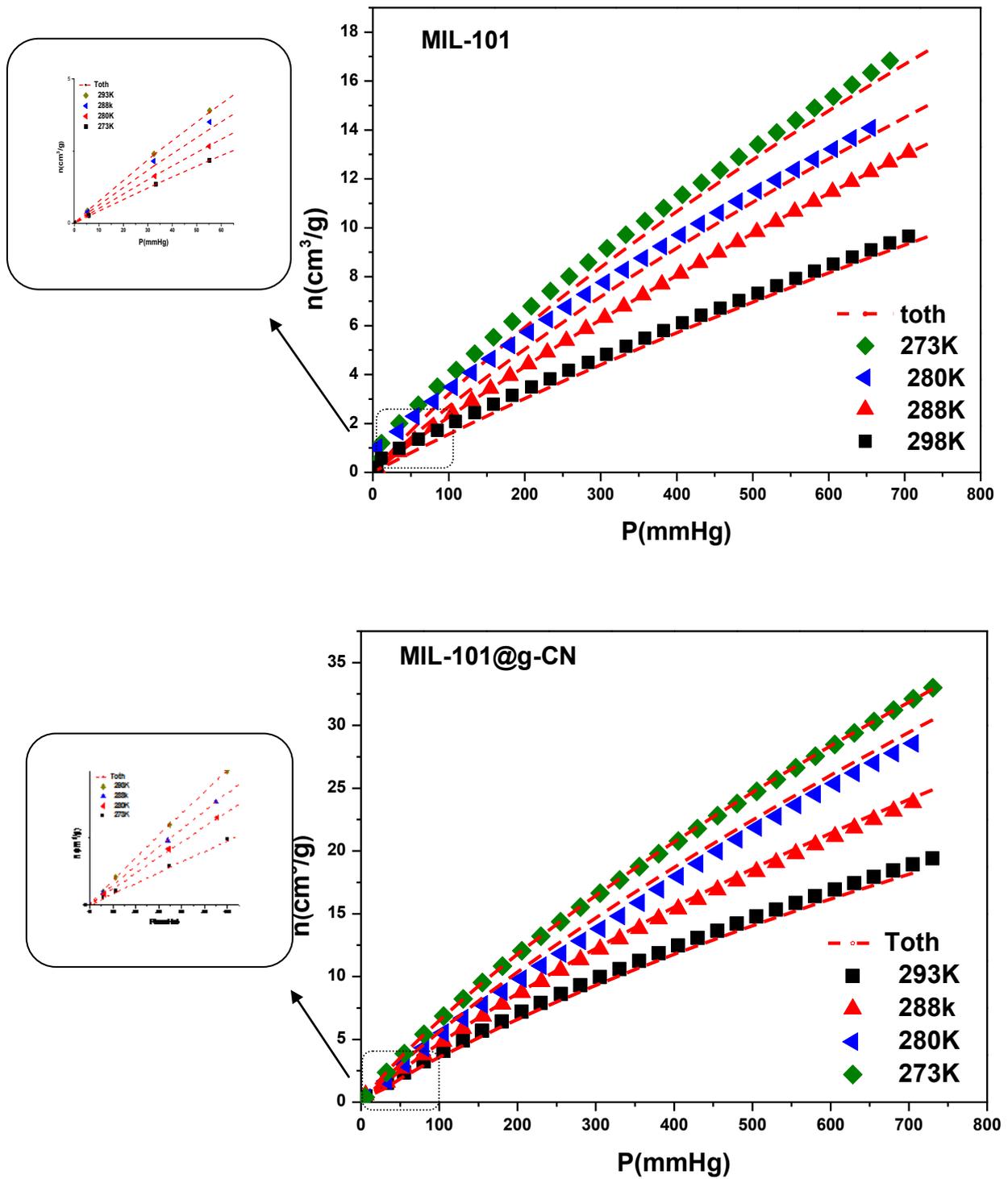


Figure. IV.4 : Isothermes d'adsorption du CO₂ sur MIL-101 et MIL-101@g-CN(..... Toth, ■ ▲ ▽ ◆ expérimental) à différentes températures.

Le modèle de Toth utilisé pour décrire les isothermes expérimentales s’ajuste plutôt bien aux données d’adsorption du CO₂. La capacité d’une monocouche ou n_s sera estimée à partir de la corrélation des données expérimentales à l’équation du modèle de Toth. Dans le Tableau. VI.3, nous pouvons remarquer que la capacité de la monocouche diminue avec l’augmentation de la température, cela indique qu’une basse température favorise l’adsorption. Ce comportement, confirme le caractère physique mis en jeu lors de la l’adsorption du CO₂. Pour l’échantillon MIL-101, le modèle de Toth, ne permet une description correcte que pour la première partie de l’isotherme, c’est à dire jusqu’à 50 mm Hg. Au-delà pour des pressions du CO₂ <760 mmHg.

Tableau.VI.3 : Résultats de la modélisation des isothermes d’adsorption

	Température	n_s	K	M	(K_H)	R^2
MIL-101	273K	299,72	0,130	0,518	0,038	1,000
	280K	244,49	0,128	0,561	0,031	1,000
	288K	195,99	0,126	0,651	0,024	1,000
	293K	111,30	0,148	0,761	0,016	1,000
MIL-101@g-CN-1	273K	773,97	0,115	0,432	0,089	1,000
	280K	987,32	0,171	0,448	0,070	0,999
	288K	249,33	0,219	0,605	0,054	1,000
	293K	169,68	0,264	0,599	0,044	1,000

Le produit des paramètre de toth, $n_s K$, constitue la pente de la loi d’Henry, K_H cette pente est directement liée à l’interaction d’un adsorbat avec la surface. L’expression de la pente de la loi d’Henry est :

$$K_H = n_s * K \quad \text{Equation IV.7}$$

Une valeur élevée de K_H indique une forte interaction adsorbat-adsorbant en raison de la présence des sites attractifs créés par les métaux de chrome de la charpente [14] pour le MIL-101 et par des métaux de chrome de la charpente plus le g-C₃N₄ pour le MIL-101@g-CN-1. D’après le tableau VI.3, le produit $n_s K$ diminue avec l’augmentation de la température, pour les deux MOFs. Cette évaluation confirme à nouveau le caractère physique de l’adsorption du CO₂ sur MIL-101 et MIL-101@g-CN-1. Nous constatons aussi que les valeurs de K_H pour le

MIL-101 sont plus faibles que celle du MIL-101@g-CN-1, ce qui révèle la faible interaction mise en jeu entre CO₂ et le Chrome de MIL-101.

Les constantes de la loi d'Henry sont également du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature par Pourebrahimi et al [15], ($K_H=0,08 \text{ mmol.g}^{-1}\text{mm Hg}^{-1}$ et $0,04 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{mmHg}^{-1}$ respectivement à 273K et 293K pour un échantillon présentant une surface BET de $744 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et $K_H=0,03$ et $0,01 \text{ mmol.g}^{-1}.\text{mm Hg}^{-1}$ respectivement à 273 K et 293 K pour un échantillon présentant une surface BET de $4252 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Enfin, le paramètre K de Toth, lié à l'interaction du CO₂ avec la surface, indique une plus forte interaction à basse température, confirmant les résultats de la constante de loi d'Henry, qui varie inversement avec l'augmentation de la température et proportionnellement avec la quantité du CO₂ adsorbée.

La figure.IV.5 présente les tracés de Van't Hoff pour l'adsorption du CO₂ sur MIL-101 et MIL-101@g-CN-1, qui sont généralement utilisés comme critère de l'affinité d'adsorption. La figure. IV.5 montre que l'affinité de MIL-101@g-CN-1 est mieux que l'affinité de MIL-101 en plus l'écart entre ces deux devient plus important avec l'augmentation de la température. Ce résultat est identique à celui obtenu à partir des chaleurs isostériques calculées par l'équation IV.11.

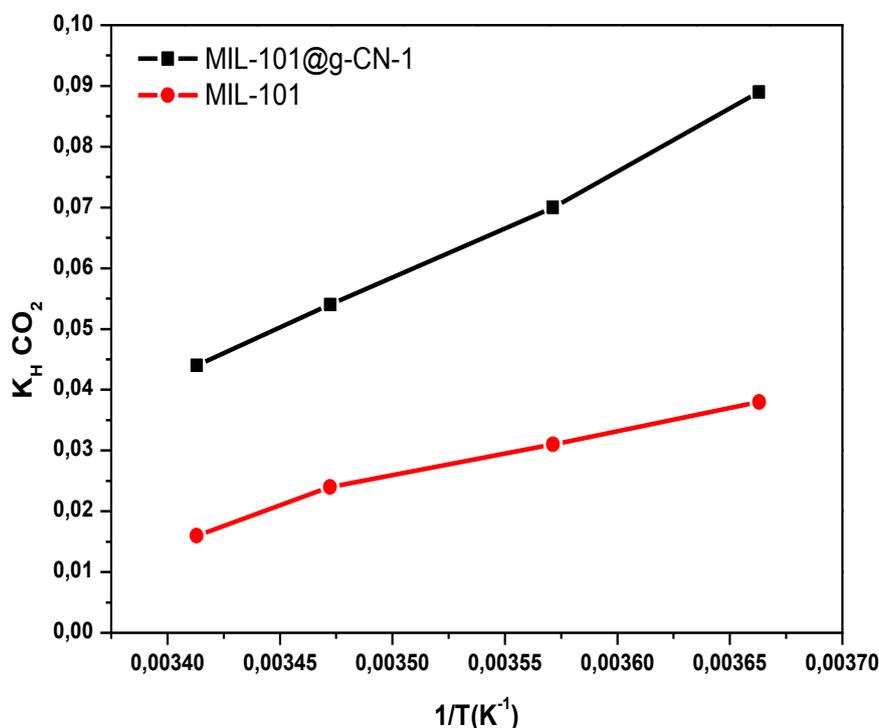


Figure. IV.5 : Tracé de Van't Hoff pour l'adsorption du CO₂

Par ailleurs les paramètres n_s , K et m peuvent être exprimés en fonction de la température par les équations IV-8 , IV-9 et IV-(10) respectivement :

$$n = n_s \exp \left[X \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \right]$$

Equation IV. 8

$$K = K_0 \exp \left[\frac{Q}{RT_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]$$

Equation IV.9

$$m = m_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T} \right)$$

Equation IV.10

Tels que

Q (kJ/mol) : chaleur isostérique

T (K) : Température

T₀ (K) : Température de référence

α : Paramètre de l'isotherme de Toth

θ : taux de recouvrement (n/n_s)

X : Paramètre d'isotherme de Toth

Après avoir décrit les isothermes par le modèle de Toth, nous avons pu calculer les isostères correspondantes et les enthalpies isostériques à partir de l'expression (IV.11)

$$-\Delta H = Q - \frac{1}{m} (aRT_0) \left\{ \ln \left(\frac{\theta}{(1 - \theta^m)^{\frac{1}{m}}} \right) - \frac{\ln \theta}{(1 - \theta^m)} \right\}$$

Equation IV.11

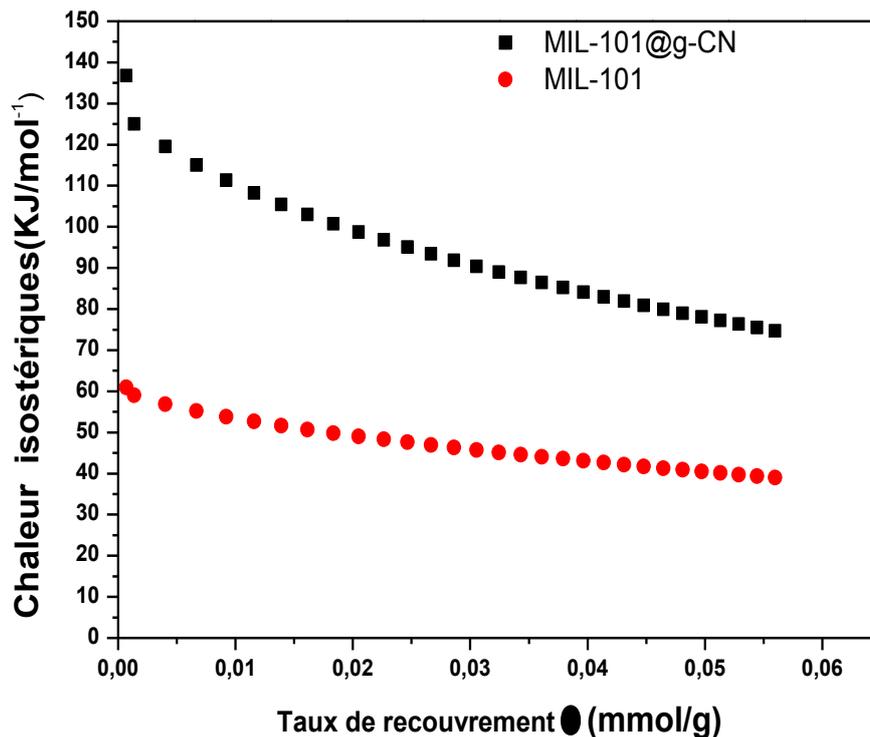


Figure. IV.6 : Représentation de l'enthalpie isostérique d'adsorption.

La figure VI.6 montre les enthalpies isostériques obtenues avec les modèles de Toth pour les deux échantillons. La variation d'enthalpie isostérique donne des valeurs de chaleurs isostériques adéquates à la valeur de MIL-101 données par Llewellyn et al [16]. Les valeurs obtenues sont estimées selon l'échantillon entre - 60,3 kJ.mol⁻¹ à -50 kJ.mol⁻¹ et -140 kJ.mol⁻¹ à -90 kJ.mol⁻¹ pour MIL-101 et MIL-101@g-CN-1 respectivement. Ainsi les valeurs d'enthalpies calculées sont plutôt modérées par rapport aux valeurs attendues. L'incorporation de g-C₃N₄ permet de créer des sites attractifs supplémentaires ayant (Figure.IV.6) des interactions préférentielles avec CO₂.

IV.3.3 Isotherme de Langmuir-Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich basée sur les deux modèles à la fois de Langmuir et Freundlich [17-18] décrit l'adsorption des molécules gazeuses sur une surface solide en fonction de la pression du gaz, qui est représenté par l'équation IV.12. L'isotherme sert à bien décrire les surfaces hétérogènes.

$$\theta = \theta_{max} \frac{(K_{L,F}P)}{[1 + K_{L,F}P]}$$

Equation IV.12

P (mm Hg) : Pression à l'équilibre.

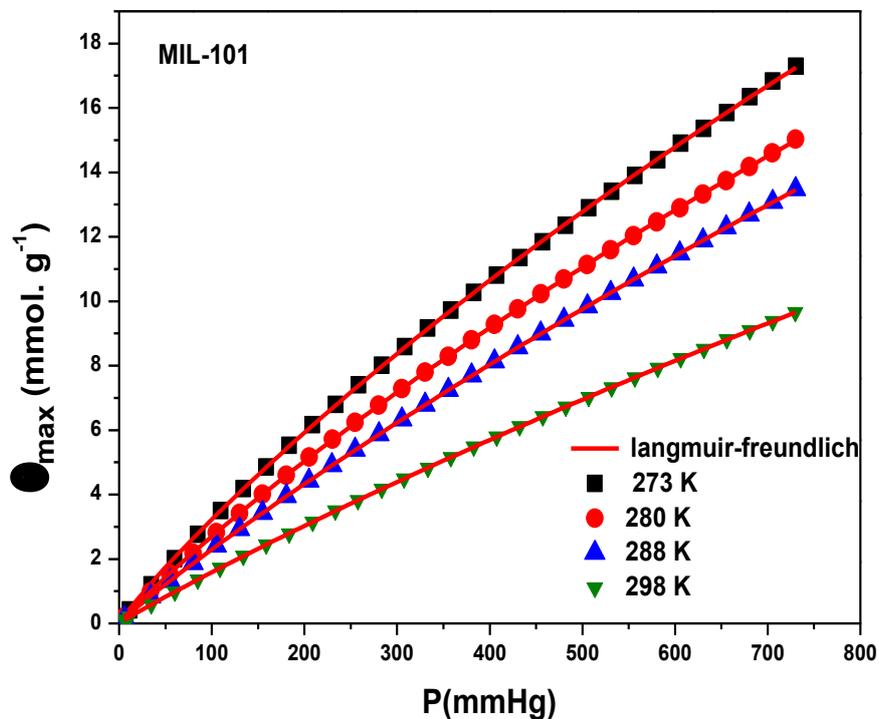
θ (mmol. g⁻¹) : taux de recouvrement de la surface capacité d'adsorption à l'équilibre.

θ_{max} (mmol. g⁻¹): capacité maximale d'adsorption.

K_{L,F} (mmol.dm⁻³): constante de Langmuir.

n: constante déduite du modèle de Freundlich.

Le modèle de Langmuir-Freundlich a été appliqué aux résultats obtenus avec les deux échantillons, MIL-101, MIL-101@g-CN-1 et les courbes obtenues sont représentées dans la figure IV.7. Les résultats ont montré une meilleure représentation des données expérimentales avec le modèle de Langmuir-Freundlich ce qui nous permet d'en déduire les paramètres Q_{max}, K_{L,F} et n) ainsi que l'intervalle de corrélations à 98 %. Ce dernier fournit le plus souvent une bonne description de l'adsorption sur les surfaces solides hétérogènes.



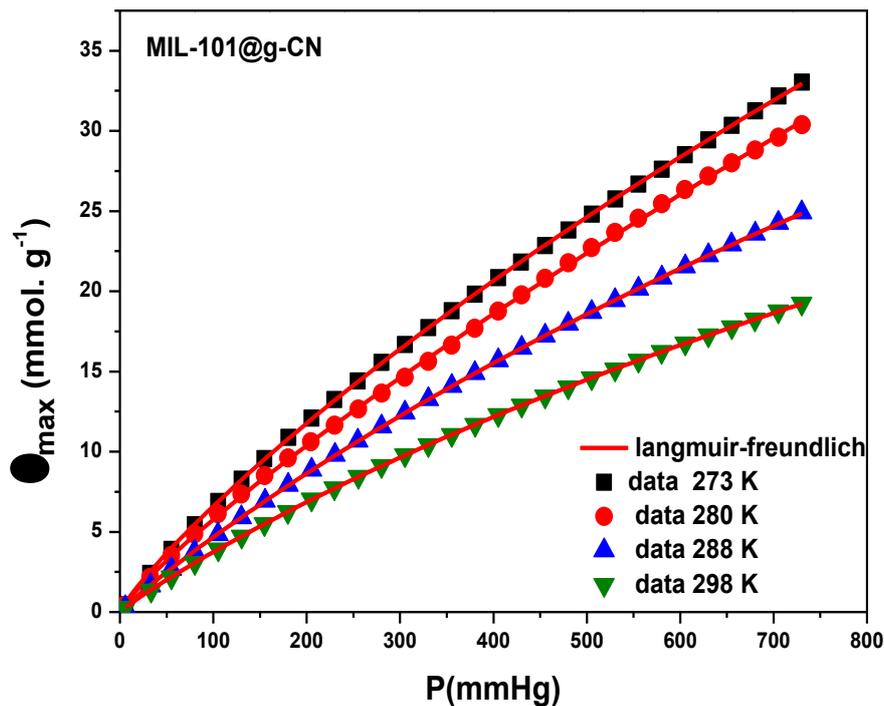


Figure.VI.7 : Isothermes d'adsorption du CO₂ sur MIL-101 et MIL-101@g-CN (— Langmuir-Freundlich, ■●▲▼ expérimental) à différentes températures.

Les modèles de Langmuir-Freundlich présentent une bonne corrélation avec l'isotherme expérimentale car les valeurs de n sont égales ou très proches de 1 et les coefficients de corrélations empiriques R^2 importants (tableau. IV.4.). On remarque une fois de plus que la quantité maximale adsorbée est plus élevée sur MIL-101@g-CN-1 que sur MIL-101. En effet, il y a plus de sites d'adsorption sur MIL-101@g-CN-1 que sur MIL-101. La constante de Langmuir-Freundlich $K_{L.F}$ permet de déterminer l'affinité entre les molécules du CO₂ et les échantillons étudiés. Plus $K_{L.F}$ est grand, plus l'isotherme d'adsorption est coudée et plus l'affinité de la molécule avec les échantillons est élevée. Ainsi MIL-101@g-CN-1 a une meilleure affinité envers CO₂.

Tableau.IV.4 : Paramètres de la modélisation des isothermes selon Langmuir-Freundlich

	Température	θ_{\max}	$K_{L,F}$	n	R²
MIL-101	273K	112,90	0,441	0,911	0,9997
	280K	91,03	0,404	0,938	0,9999
	288K	120,49	0,256	0,939	0,9999
	293K	92,37	0,214	0,955	1,0000
MIL-101@g-CN-1	273K	734,37	0,153	0,856	0,9997
	280K	256,92	0,492	0,864	0,9959
	288K	119,13	0,540	0,938	0,9999
	293K	84,61	0,637	0,930	1,0000

Rappelons que l'étude de la variation d'enthalpie (Figure IV.8) en fonction de la quantité adsorbée pour les deux échantillons peut également se faire par l'équation de Clausius–Clapeyron (13).

$$-\Delta H = \left(\frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \right)_{\theta} \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Equation IV.13

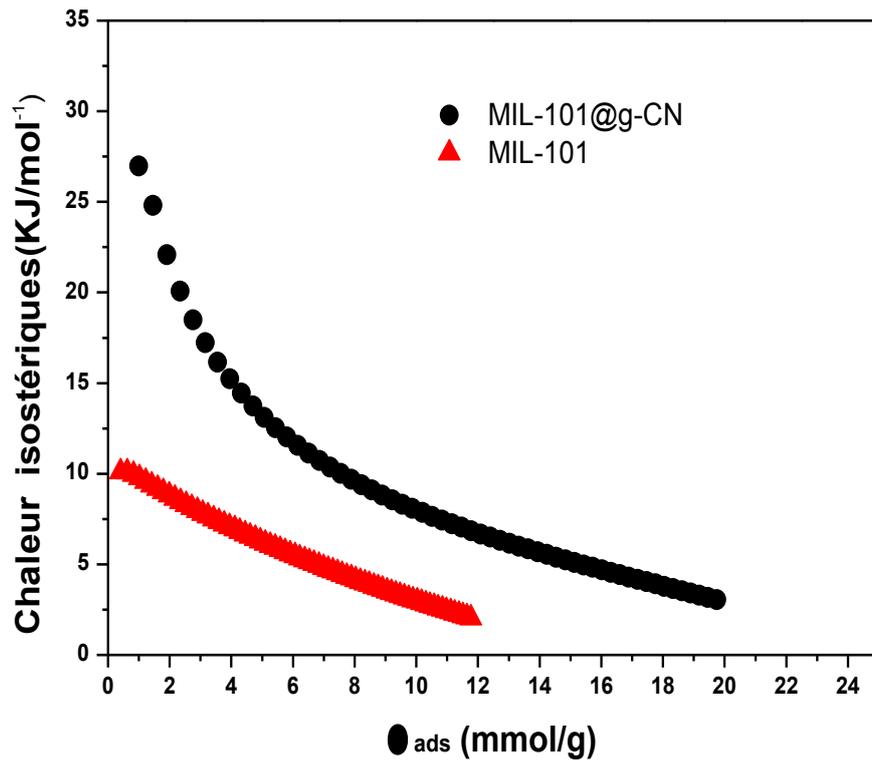


Figure. IV.8 : Représentation de l'enthalpie isostérique d'adsorption-

L'allure des courbes de variation d'enthalpie peut nous renseigner sur la présence des sites attractifs sur la surface de nos matériaux. La variation d'enthalpie est similaire à celle observée par Zhang et al [19], elle est de 20 kJ/mol à 10 kJ/mol pour MIL-101@g-CN-1 mettant en évidence l'hétérogénéité de la surface. La diminution moins rapide de l'énergie en fonction de la quantité adsorbée met en évidence un nombre très important de sites d'adsorption de forte énergie. Pour MIL-101, on observe des variations d'enthalpie d'adsorption plus faibles à partir de 10 kJ/mol en relation avec la diminution des sites d'adsorption par comparaison au composite MIL-101@g-CN-1.

IV. Conclusion

L'adsorption du CO₂ sur le MOF de type MIL-101 a été déjà étudiée par plusieurs chercheurs [16]. Dans ce chapitre nous avons présenté l'adsorption du CO₂ sur des solides poreux MIL-101pur et le composite MIL-101@g-CN-1 afin d'étudier l'influence de l'ajout des particules basiques de g-C₃N₄ dans la charpente de MIL-101. D'après les résultats obtenus, la quantité adsorbée par MIL-101@g-CN-1 est deux fois plus importante que celle par MIL-101. Afin d'expliquer les phénomènes d'adsorption, une modélisation des isothermes d'adsorption a été adaptée dont le but est de fournir une isotherme accédant aux constantes thermodynamiques. Les modèles prennent en compte uniquement les réactions de physisorption et de chimisorption. Nous avons choisi les modèles les plus connus qui sont les modèles de type Toth, Langmuir-Freundlich et Dubinin-Radushkevich, à basse pression ($P < 760$ mm Hg). Ces modèles sont faciles à appliquer et donnent des informations sur la constante d'adsorption, sur le nombre des sites de surface et sur le mécanisme de sorption. En effet, lorsque les molécules du CO₂ sont en faibles pression à la surface du solide nous obtenons des informations sur la force d'interaction initiale entre le gaz adsorbable et la surface des MOFs.

L'objectif de notre étude était de trouver un modèle pouvant prendre en compte l'ensemble des résultats obtenus. Le degré d'adéquation des modèles théoriques appliqués aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation empiriques (R^2). D'après les courbes des différents modèles testés (Dubinin-Radushkevich, Langmuir-Freundlich et Toth) et suite aux valeurs des coefficients de corrélation empiriques (R^2) obtenus, nous constatons que les deux modèles Langmuir-Freundlich et Dubinin-Radushkevich conviennent mieux pour décrire le phénomène d'adsorption du CO₂ sur les deux matériaux étudiés. Comparé au modèle de Toth, le modèle de Langmuir-Freundlich présente une meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. En effet, le but est de modéliser l'équilibre sur la gamme de pression étudiée. En conséquence, l'isotherme théorique obtenue selon le modèle de Toth présente un léger écart comparé à celle obtenue expérimentalement, les valeurs estimées par la modélisation sont dans un intervalle de pression très court de 10^{-5} à 50 mmHg. Alors que les courbes obtenues selon le modèle de Langmuir-Freundlich sont confondues avec les courbes expérimentales. Donc les modèles de Toth ne semblent pas adéquats pour décrire ce processus d'adsorption malgré les coefficients de corrélation empiriques assez élevés ($\approx 0,99$) et les valeurs de la constante de Toth qui sont

très proches ou égales à 1. Il faudra toutefois être vigilant aux valeurs prédites dans la zone de très faibles pressions qui sont des valeurs écrasées par la modélisation.

Nous avons pu montrer une corrélation entre le volume poreux de MIL-101@g-CN-1 mesuré sous argon et le volume Dubinin-Radushkevich calculé par adsorption du CO₂.

En revanche les molécules quadripolaires telles que le CO₂ interagissent préférentiellement avec des sites spécifiques polaires. En outre la présence de g-C₃N₄ provoque une augmentation de la basicité issue de la charpente de MIL-101 qui provoque un fort taux de remplissage sous faible pression, Ce sont les interactions préférentielles avec des sites spécifiques en surface et centre des adsorbants qui semblent dominant.

Les mesures des isothermes d'adsorption du CO₂ ont été effectuées dans une gamme de température de 273 K à 293 K. Les calculs sont sans doute, dès lors, moins entachés par les écarts de températures entre la consigne du thermostat et les valeurs réelles facilitant d'autant le calcul des enthalpies isostériques. Il reste en effet difficile de maintenir une température parfaitement constante à 0°C dans un environnement dépassant largement les 20°C.

Nous constatons que les enthalpies isostériques du CO₂ sont assez régulières pour les modèles D.R, Toth et Clausius–Clapeyron en particulier pour les MOFs. Les valeurs devraient avoisiner par exemple 20 kJ.mol⁻¹ pour le MIL-101(Cr) [19] pour une pression de 30 bars, alors que nous obtenons une valeur de 10 kJ.mol⁻¹ pour une pression de 1 bar.

Références

- [1] Y Zhao, Y Cao, Q Zhong : CO₂ capture on metal-organic framework and graphene oxide composite using a high-pressure static adsorption apparatus. *Journal of Clean Energy Technologies*, vol. 2, no 1, p. 34-37. (2014) .
- [2] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh et J. Reedijk : Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.* 85, 1715–1724 ,(2013).
- [3] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki : A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, 309(5743), 2040-2042, (2005).
- [4] C. Nguyen, D. D. Do : The Dubinin–Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description. *Carbon*, 39(9), 1327-1336, (2001).
- [5] F Stoeckli : "Dubinin" s theory and its contribution to adsorption science. *Russian chemical bulletin*, vol. 50, no 12, p. 2265-2272, (2001).
- [6] N.R Axtell, S.P.K Sternberg, K. Claussen : Lead and nickel removal using microspore and lemna minor, *Bioresource Technology*. V 89 ,41-48, (2003).
- [7] M. Richou: Etude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR. Thèse de doctorat. Université de Provence-Aix-Marseille I,(2007).
- [8] F. M Sawalha, J. R Peralta-Videa, J. Romero-Gonzalez, M. Duarte- Gardea, L. Jorge Gardea-Torresdey : Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal Chem. Thermodynamics*, V 39 ,488-492, (2007).
- [9] A. Guillot, F. Stoeckli : Reference isotherm for high pressure adsorption of CO₂ by carbons at 273 K. *Carbon*, 39, 2059–2064.10.1016/S0008-6223(01)00022-7, (2001).
- [10] L. Li, J. G.Bell, S.Tang, X. Lv, C.Wang, Y. Xing, K. M. Thomas : Gas Storage and Diffusion through Nanocages and Windows in Porous Metal–Organic Framework Cu₂ (2, 3, 5, 6-tetramethylbenzene-1,4-diisophthalate)(H₂O)₂. *Chemistry of Materials*, 26(16), 4679-4695, (2014).
- [11] J. Tóth : A uniform interpretation of gas/solid adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 85-95 (1981).
- [12] P. J. E. Harlick, F. H. Tezel :Equilibrium analysis of cyclic adsorption processes: CO₂ working capacities with NaY. *Separation science and technology*, 40(13), 2569-2591,(2005).
- [13] E. Soubeyrand : Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides (Doctoral dissertation, Aix-Marseille), (2012).

- [14] M. Montazerolghaem, S. F. Aghamiri, M. R. Talaie, S. Tangestaninejad : A comparative investigation of CO₂adsorption on powder and pellet forms of MIL-101. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 72, 45-52, (2017).
- [15] S. Pourebrahimi, M. Kazemeini, L. Vafajoo : Embedding Graphene Nanoplates into MIL-101 (Cr) Pores: Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption Studies. Industrial & Engineering Chemistry Research, 56(14), 3895-3904,(2017).
- [16] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, S. Hwa Jhung : High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal@ Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101. Langmuir, 24(14), 7245-7250,(2008).
- [17]G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky : study of the thermal decomposition of the kaolin. Journal of thermol Analysis and Calorimetry V 71, 3973,(1960).
- [18]A. Ramesh, D.J Lee, J.W Wong :Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science V 291 ,588-592, (2005).
- [19] Z. Zhang, S. Huang, S. Xian, H. Xi, Z. Li : Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂ on chromium terephthalate MIL-101. Energy & Fuels, 25(2), 835-842, (2011).

CHAPITRE V

**Oxydation du cyclohexène
en présence de catalyseurs à
base de MOFs**

V. Introduction

Au début des années 90, l'industrie chimique visait à développer une chimie plus respectueuse de l'environnement dans le but de réduire fortement la pollution générée par ce secteur d'activité. A cela, l'Agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (EPA) a introduit pour la première fois le terme « chimie verte » [1-2], dont la mise en œuvre repose sur la révision des procédés déjà mis au point, et surtout le développement de nouveaux procédés catalytiques. Les catalyseurs (homogène/ou hétérogène) peuvent intervenir pour remédier à la production des polluants, en les dégradant pour réduire les consommations énergétiques, en particulier, lors des étapes de séparation impliquées dans des procédés de synthèse multi-étapes, ou pour favoriser l'utilisation de nouveaux réactifs et/ou solvants largement disponibles mais intrinsèquement peu actifs. Ainsi, les chercheurs académiques et industriels, convergent-ils de plus en plus vers la mise au point de procédés à forte économie d'atomes (concept de la chimie verte) [3] en minimisant le coût de recyclage ou d'élimination des déchets [1], [4]. Dans ce contexte, les procédés d'oxydation notamment les réactions d'époxydation, font partie des procédés qui sont amenés à être revus, en particulier du point de vue de l'économie d'atomes [5].

En effet, la réaction d'époxydation du cyclohexène donne lieu à de grandes quantités de sous-produits résultants de réactions secondaires, comme l'oxydation en position allylique, l'ouverture du cycle des époxydes par l'hydrolyse ou solvolysse, le réarrangement de l'époxyde, voire la rupture totale des liaisons C=C. L'époxydation du cyclohexène est aussi l'un des cas les plus difficiles par suite de l'oxydation allylique et de l'ouverture de l'époxyde [6].

En revanche, l'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante pour produire l'oxyde de cyclohexène. Ce produit est un composé intermédiaire en chimie fine pour produire l'acide adipique, la matière première utilisée dans la production de nylon 6-6 [7].

La stratégie développée dans les travaux de ce chapitre consiste à produire l'époxyde d'une manière catalytique grâce à l'intervention d'une MOFs de type MIL-101 et de coupler cette dernière à un catalyseur d'époxydation tel que le g-C₃N₄ [8-9]. L'objectif ultime étant d'optimiser les conditions opératoires de la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant le tertiobutylhydroperoxyde (TBHP 70%H₂O) comme oxydant en dépit du fait que cette réaction d'oxydation est inhibée en présence d'eau, et cette inhibition est accélérée par des solvants apolaires [10].

Les réactions d'oxydation avec nos catalyseurs s'effectuent dans des conditions douces (milieu aqueux, température 60°C). Ainsi, un enjeu important de ce travail sera de déterminer quel est le catalyseur adéquat (à base de MOFs) et quelles sont les conditions pour réaliser l'époxydation du cyclohexène par le composite MIL-101@ g-C₃N₄ en présence de TBHP 70% H₂O.

V.1 Oxydation du cyclohexène par voie catalytique

L'acide adipique ou acide 1,6-hexanedioïque est un composé important, utilisé comme additif alimentaire et dans la fabrication des plastifiants, des résines synthétiques et en particulier dans celle du nylon 6.6 [11]. L'acide adipique est produit industriellement par un procédé à deux étapes (Figure V.1) [12]. La première correspond soit à l'oxydation du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone, à l'hydrogénation du phénol en cyclohexanol ou à l'hydratation du cyclohexène en cyclohexanol. Les réactifs, cyclohexane, cyclohexène et phénol peuvent être obtenus à partir de l'hydrogénation ou de l'oxydation du benzène. Dans la seconde étape du processus, le mélange cyclohexanol-cyclohexanone ou le cyclohexanol est oxydé en acide adipique en présence de l'acide nitrique (50–60%), comme oxydant et d'un catalyseur à base de cuivre et de vanadium. Le rendement atteint 95% en AA et les sous-produits sont les acides succinique, glutarique et oxalique. Ce processus présente des contraintes environnementales. En effet, en plus d'être corrosif, l'acide nitrique conduit après sa réduction à la formation de HNO₂ et à celle des oxydes d'azote NO_x (NO, NO₂, N₂O, N₂O₃ et N₂O₅). HNO₂ et les gaz NO et NO₂ sont recyclés pour régénérer l'acide nitrique, alors que N₂O, gaz polluant, nocif et à effet de serre est évacué vers l'extérieur

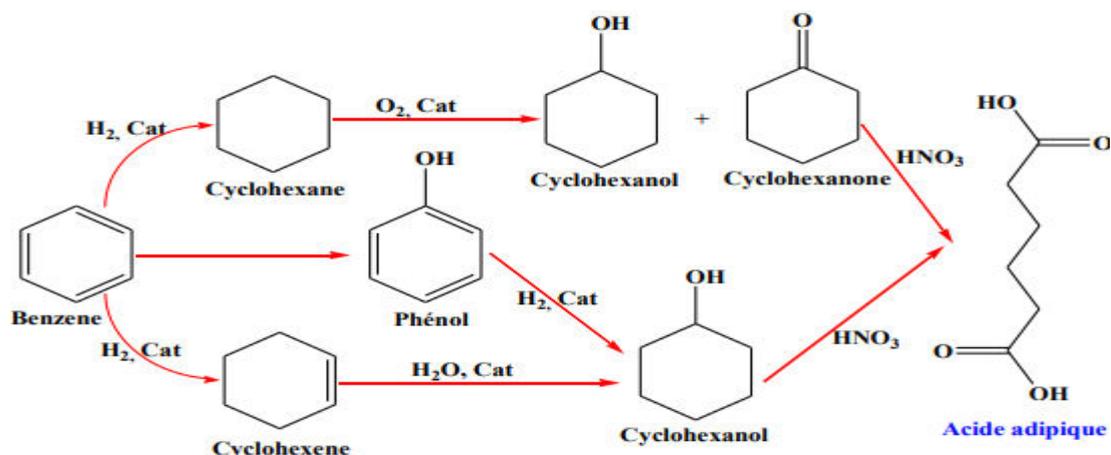


Figure.V.1 : schéma de production d'acide adipique [12-13].

En revanche l'utilisation des peroxydes (H_2O_2 et TBHP) ou d'autres agents oxydants (comme l'iodosylbenzène...), engendre différents systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes pouvant être envisagés pour l'oxydation du cyclohexène.

Des catalyseurs homogènes basés sur les métaux comme ceux qui possèdent la fonction métal-oxo [14], et l'oxyde de ruthénium [15] ont été utilisés comme catalyseurs pour ce type de réaction. L'addition de divers donneurs d'oxygène tels que NaOCl [16] et NaIO₄ [17], peut augmenter l'activité de ces catalyseurs. Par ailleurs, le molybdène et le tungstène ont été largement utilisés dans l'oxydation du cyclohexène en présence de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ [18] ou encore en présence de gallium polyoxometalate [19].

Afin de bénéficier des performances catalytiques élevées des catalyseurs homogènes tout en évitant la difficulté de leur séparation du milieu réactionnel, il est possible de les rendre hétérogènes en les immobilisant sur des supports particuliers. A titre d'exemple, le trioxyde de molybdène [20] et l'oxyde de cuivre [21]. Dans la famille des complexes organométalliques, les catalyseurs à base de vanadium et ruthénium stabilisés par les polyoxométalates ont montré une bonne réactivité vis-à-vis des réactions d'époxydation [22]. Des composés à base de sélénium [23] et d'arsenic, associés au peroxyde H₂O₂, ou des sels métalliques plus simples à base d'au (ou Ag) [24], Cr(VI) [25] et Zinc(II) [26] peuvent être encore utilisés comme catalyseurs actifs pour l'époxydation du cyclohexène toujours en présence de H₂O₂.

L'oxydation du cyclohexène est aussi catalysée par des systèmes catalytiques hétérogènes inorganiques tels que les zéolithes, les matériaux mésoporeux et les MOFs. Le type de zéolithe le plus utilisé dans cette application catalytique est la TS-1 [27] ou silicalite-1 microporeuse dans laquelle une petite partie du silicium est remplacée par des centres Ti. Cette zéolithe a été utilisée dans l'oxydation du cyclohexène en présence de TBHP. Les réactions sont très sélectives pour la formation des époxydes avec apparition de traces de cyclohexène-1-ol et cyclohexène-1-one (< 2%) [28]. Sur l'oxydation du même substrat (cyclohexène) en présence d'iodosylbenzène comme oxydant, Castaman et al [29] ont étudié la performance catalytique du complexe binaire de (Mn(II), Mn(III)) immobilisé sur silice. Ils sont arrivés à des rendements de 26 - 39% pour l'époxyde de cyclohexène [30], contrairement aux zéolithes β (Ti- β) qui possèdent des grands pores de 7,6 Å et TS-1 qui possède des pores de 5,5Å [31]. Cette sélectivité est améliorée (~ 53%) lorsque le complexe Cu-perchloro-phthalocyanine est fixé sur la silice mésoporeuse MCM-41[32]. En plus les POMs (Polyoxométalates) à base de vanadium ont été immobilisés sur la SBA-15 et la MCM-41

dont les surfaces ont été modifiées avec des groupements fonctionnels aminés [33-34], ou bien intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires (ou LDHs layered double hydroxids) par échange anionique [35]. Les heteropolyoxometalates, $(H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40})$, immobilisés sur SBA-15 et MCM-41 fonctionnalisés par des amines ont catalysé l'oxydation du cyclohexène [36-37] en présence d' H_2O_2 . De plus, même les matériaux apparentés tels que le Ti(III)APO-5[38], sont utilisés comme catalyseurs, suggérant que le support peut influencer la réactivité du complexe supporté. Les MOFs ont été plus largement appliqués que les zéolithes pour l'oxydation du cyclohexène. Parmi les MOFs typiques, nous trouvons MIL-100 et MIL-101 dont l'utilisation dans l'époxydation de cyclohexène en présence de H_2O_2 ou le TBHP [39], conduit à des résultats très encourageants dans ce domaine, sachant que l'activité dépend alors de la nature du métal utilisé. Par exemple, l'oxydation par H_2O_2 en présence de Cr-MIL-101 conduit à une oxydation radicalaire qui favorise la formation de cyclohexènone comme produit principale, avec 16% de conversion de cyclohexène et 56% de sélectivité, par contre, l'oxydation par H_2O_2 en présence de Fe-MIL-101 conduit à une oxydation directe donnant le 3-hydroperoxy-1-cyclohexène et cyclohexanol comme produit principale avec 44% de conversion du cyclohexène et 46% de sélectivité.

V.2 Effet du solvant

Le choix du solvant est une étape importante pour les réactions en chimie organique [40], car il est utile d'avoir un système de classification des solvants selon le système EHS (Environmental Health and Safety) environnement, sécurité et santé de manière à ce que les solvants possédant des propriétés similaires puissent être facilement identifiés [41-42]. La fonction principale du solvant dans les étapes de réaction est la solubilisation des réactifs et des produits. Toutefois, la sélectivité, et la conversion des réactions de synthèse peuvent être significativement affectée par la présence du solvant. Pour étudier l'influence de la nature du solvant sur les propriétés catalytiques de matériau de type MIL-101 dans l'époxydation du cyclohexène, une sélection des composés a été réalisée dans le tableau V.1

Tableau.V.1 : Rendement des produits de l'époxydation du cyclohexène avec TBHP en présence de MIL-101 avec différents solvants [39].

Solvants	Propriétés catalytiques		Conversion (%)
	Enone	TOF	
Benzène	93	1,7	81
Acétonitrile	58	4,3	81
Toluène	58	3,0	65
Chlorobenzène	95	4,6	76

TOF = (cyclohexène en mole) / [(Cr en mole) * temps] ; déterminé à partir des taux initiaux de l'oxydation.

Cyclohexène (0,1 mmol), TBHP (solution dans le décane, 0,17 mmol), MIL-101 (2,5–20 mg), benzène (1 ml), 50°C, 10 h.

Maksimchuk et al [43], ont étudié l'effet de solvant de la réaction d'époxydation du cyclohexène, en présence d'un catalyseur de type Cr-MIL-101 et de TBHP comme initiateur, la distribution des produits oxygénés C6 obtenus (tableau.V.1) dépend fortement du solvant utilisé. Ainsi, il a été constaté que dans les solvants présentant des fonctions nitrile ou chlorure, l'époxydation du cyclohexène est possible. De plus, les résultats catalytiques obtenus montrent que la conversion du cyclohexène est plus élevée pour l'acétonitrile que pour le chlorobenzène [44]. Pan et al ont révélé que le méthanol est le solvant le plus approprié pour l'époxydation du cyclohexène. Cependant, puisque le méthanol est un composé toxique, son remplacement est recommandé par l'éthanol.

V.3 Effet de l'oxydant

Pour la plupart des catalyseurs, l'ajout d'un agent oxydant en quantité catalytique est nécessaire pour initier la réaction d'oxydation, nécessaire lors de l'oxydation des oléfines [42], plus particulièrement le cyclohexène.

V.3.1 Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

L'époxydation du cyclohexène en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est une voie de synthèse idéale car H₂O₂ est facile à manipuler, peu coûteux, et possède une haute teneur en oxygène actif. Les Cr-MIL-101 et Fe-MIL-101 ont été utilisés dans l'époxydation du cyclohexène pour produire l'acide adipique en présence de H₂O₂ et sans solvant [39]. En effet, les matériaux MIL possédant des charpentes et surfaces internes plutôt hydrophobes, dues principalement à la présence de ligands organiques constitués de noyaux benzéniques particulièrement hydrophobes, de ce fait l'adsorption de réactif organique est favorisée.

V.3.2 Tertio-butyl hydroperoxyde (TBHP)

L'hydroperoxyde de tertio-butyl (TBHP) est l'une des meilleures sources d'atomes d'oxygène pour une variété de réactions d'oxydation, en préservant la sélectivité et la sécurité [7]. Le TBHP est largement utilisé dans l'industrie des époxydes sous une forme contenant 70 % en masse de TBHP et 30 % H₂O. L'époxydation du cyclohexène étant inhibée par l'eau [45-46], le TBHP anhydre est meilleur que la solution aqueuse. Avec les hydroperoxydes organiques, les catalyseurs hydrophobes permettent d'obtenir une meilleure sélectivité en époxyde, même en présence d'eau [39]. L'époxydation du cyclohexène en présence de Cr₂O₃ a été étudiée sous air ainsi que sous azote. Le cyclohexène s'oxyde en époxyde, cyclohexénol (alcool) et cyclohexénone. La sélectivité en époxyde est plus importante sous azote que sous air [47].

Certains travaux ont montré [48], [45-47] l'influence de la nature de l'agent oxydant sur l'oxydation du cyclohexène catalysée par Cr-MIL-10. Les principaux résultats auxquels ils sont parvenus sont résumés dans le tableau.V.2.

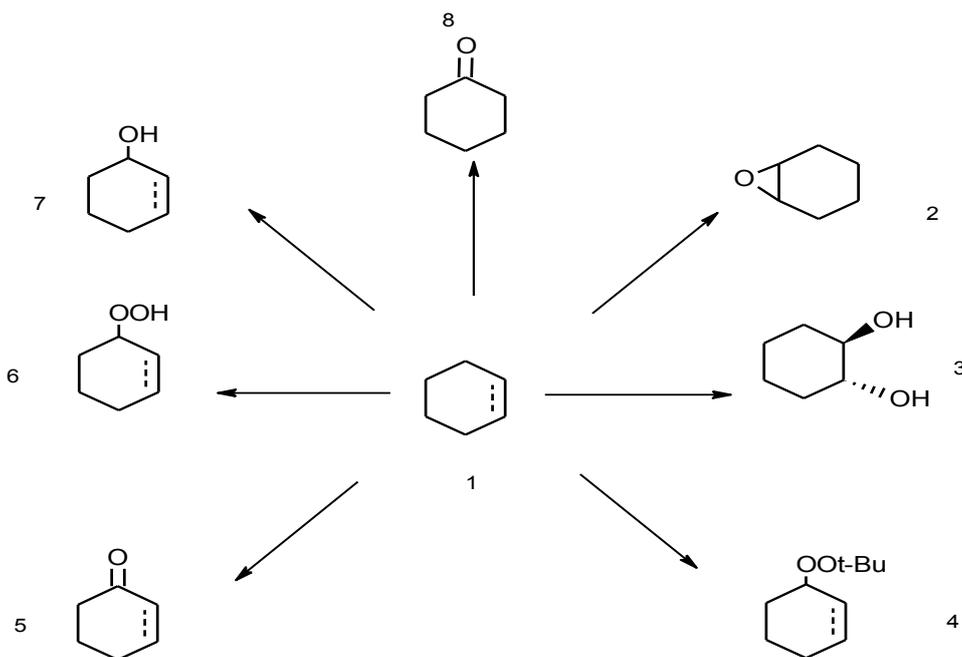
Tableau V.2 : Influence du peroxyde utilisé dans l'époxydation du cyclohexène catalysé par Cr-MIL-101

Peroxyde	Propriétés catalytiques			Conversion (%)	Lixiviation (ppm)	Réf
	Enone	Enol	Époxyde			
TBHP	25	58	-	12	<1	[39]
O ₂ /TBHP + air	56	-	46	16	-	[43]
H ₂ O ₂	0	0	64	11	-	[44]
H ₂ O ₂ / O ₂	-	60	-	8	-	[49]
1 atm O ₂	56	38	-	16	<1	[39]

Conditions réactionnelles : cyclohexène (0.1 mole) /, benzène (1 ml), MIL-101 (2.5–20 mg), /TBHP en décane/ 0.2 Mperoxyde (0.17mole), air/pression atmosphérique/ 50°C/10h.

Le Tableau V.2 montre les peroxydes les plus utilisés dans l'oxydation de cyclohexène avec le MIL-101(Cr), nous pouvons remarquer que l'utilisation de TBHP en quantité catalytique, donne un meilleur taux de conversion de cyclohexène la même remarque a été constatée pour l'oxygène sous une pression de 1 atm.

En outre, l'oxydation du cyclohexène donne lieu à des sous-produits résultants de réactions secondaires, mais ces sous-produits dépendent souvent de l'agent oxydant qui permet d'initier la réaction, le schéma 2 présente les différents sous-produits engendrés par l'oxydation.



Schème.V.2 : les produits dérivés d'oxydation de cyclohexène : cyclohexène (1), cyclohexène oxyde (2), cyclohexane-1,2-diol (3), tert-butyl-2- cyclohexényl-1-péroxyde (4), 2-cyclohexène-1-one (5), cyclohexène hydroperoxyde (6), 2-cyclohexène-1-ol (7), et (8) cyclohexanone [41].

V.4 Mécanismes proposés pour l'oxydation du cyclohexène

L'oxydation du cyclohexène a fait l'objet de plusieurs recherches ces dernières années [50-51]. Différents systèmes ont été développés afin de convertir le cyclohexène en cyclohexanol et cyclohexanone, et cela en utilisant la catalyse hétérogène ou homogène et différents oxydants tels que l'oxygène moléculaire, l'eau oxygénée, l'hydroperoxyde de tertio-butyle, l'iodosyl benzène ou l'acide peracétique. D'après la littérature [39-52], la réaction d'oxydation du cyclohexène, peut se faire selon deux voies :

- ♦ Soit par voie radicalaire, les produits oxygénés attendus sont le (2) : 3-hydroperoxy-1-cyclohexène ; (3) : 2-cyclohexène-1-ol ; (4) : 2-cyclohexène-1-one.
- ♦ Par voie d'époxydation, on obtient ainsi (5) : cyclohexène oxyde ; (6) : cyclohexanol ; (7) : cyclohexanone ; (8) 1,2-cyclohexanediol. Les configurations moléculaires de tous ces produits sont illustrées dans la figure ci-dessus (figure. V.3).

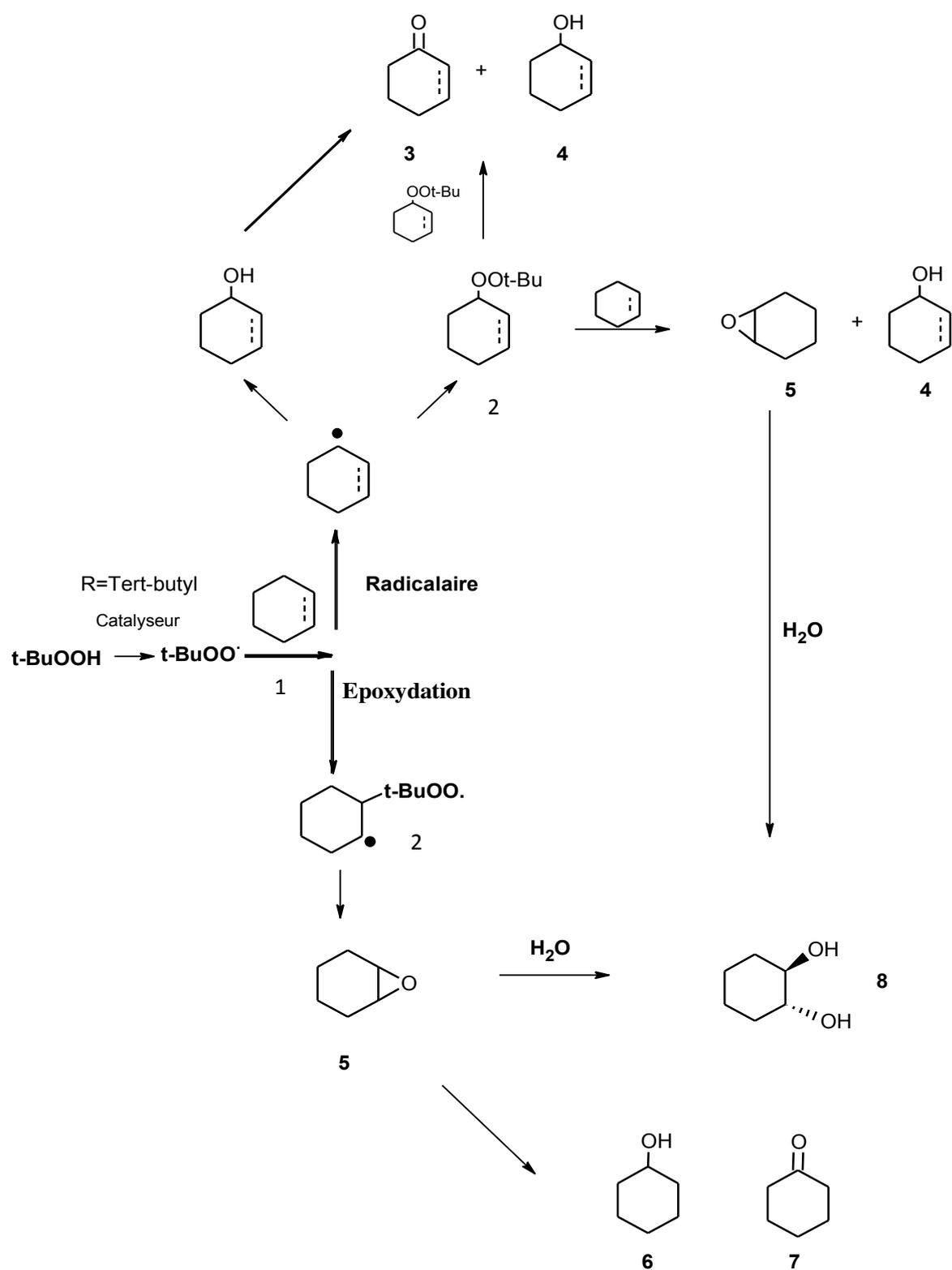


Figure.V.3 : Chemins de réactions proposés pour l'oxydation du cyclohexène [39], [53-54].

V.5 Description du dispositif expérimental

Nous rappelons que l'activité catalytique du MIL-101(Cr) sur la réaction d'oxydation du cyclohexène a été déjà étudiée par plusieurs chercheurs, qui ont utilisé soit l'eau oxygénée, soit l'oxygène moléculaire, ou l'hydro peroxyde de tertio butyl dans un milieu anhydre. Ces résultats ont été donnés dans le tableau.V.2.

Nous testerons donc l'activité catalytique de nos catalyseurs par une réaction d'oxydation de cyclohexène dans un milieu hydrothermale selon les protocoles de Manuel Sanchez-Sanchez et al [39] et nous comparerons la sélectivité de nos matériaux par rapport au catalyseur Fe-BTC (voir annexe). Ainsi, il est nécessaire d'ajouter l'oxydant (TBHP 70% H₂O) pour former les radicaux libres et ainsi initier la réaction et en plus fournir les molécules d'eau au milieu réactionnel (TBHP aqueux).

V.5.1 Mode opératoire

V.5.1.1 Dégazage

Le catalyseur utilisé subit préalablement un dégazage sous argon toute une nuit pour éliminer toutes les molécules d'eau adsorbées. On pèse la masse exacte de catalyseur avant la réaction d'oxydation.

V.5.1.2 Oxydation

Dans un ballon tri col muni d'un réfrigérant, on introduit 10 mol d'acétonitrile, 0,1 mol toluène, 1 mol de cyclohexène, et 120 mg de catalyseur. Le système est maintenu sous agitation magnétique et est thermorégulé par un bain d'huile. Ensuite, 1,1 mole TBHP 70% d'eau est injectée au mélange réactionnel à l'aide d'une aiguille. Cet instant correspond au temps zéro de la réaction d'oxydation (figure V.4)

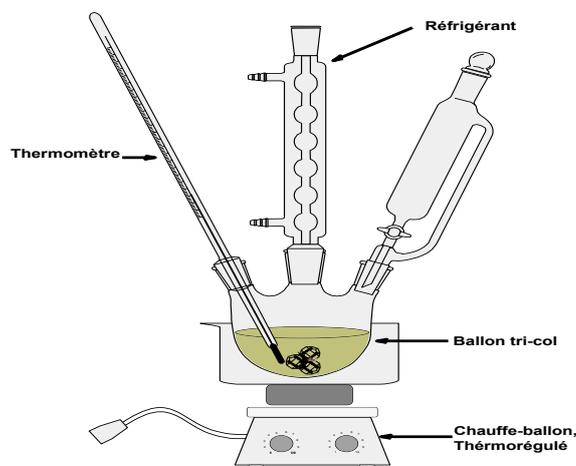


Figure.V.4 : Montage réactionnel de l'oxydation du cyclohexène.

V.6 Analyses des mélanges réactionnels

Comme souligné précédemment, la phase organique obtenue après la réaction d'oxydation du cyclohexène par l'hydroperoxyde de tertiobutyle sera suivie par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Rappelons que la **chromatographie CPG** repose sur l'entraînement d'un échantillon dissous par une phase mobile à travers une phase stationnaire. Celle-ci retient plus ou moins fortement les substances contenues dans l'échantillon dilué selon l'intensité des forces d'interactions de faible énergie (comme les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, etc.) entre les différentes espèces moléculaires et la phase stationnaire.

V.6.1 Séparation chromatographique

Le mécanisme de la séparation chromatographique s'explique par les différences de répartition des molécules des composés d'un mélange entre deux phases non miscibles : l'une mobile et l'autre stationnaire. En chromatographie les constituants d'un mélange se partagent entre les deux phases : l'une phase mobile et l'autre stationnaire. Ce phénomène est dynamique, les molécules passant continuellement d'une phase à l'autre, ce qui crée un état d'équilibre entre la phase mobile et la phase stationnaire pour un constituant en particulier. À ce moment le rapport des concentrations est égal au rapport des répartitions dans les deux phases ou coefficient de partage λ .

$$\lambda = C_s / C_m \quad \text{Equation.V.1}$$

Avec : C_s = concentration dans la phase stationnaire

C_m = concentration dans la phase mobile

Plus λ est grand, plus le composé est adsorbé fortement dans la phase stationnaire et plus la rétention est grande et inversement. La valeur de λ dépend :

- ◆ De la structure du composé qui détermine son affinité pour chacune des phases
- ◆ De la nature de la phase stationnaire qui est un adsorbant ou un solvant pour chacun des composés
- ◆ De la phase mobile, seulement si elle est un liquide, et donc un solvant pour chacun des composés
- ◆ De la température qui affecte les pressions de vapeur et les solubilités.

V.6.2 Chromatographie en phase gazeuse

Un appareil de CPG comprend schématiquement 3 modules spécifiques : un injecteur (1), une colonne contenue dans une enceinte thermostatée (four) (2) et un détecteur (3) relié à un intégrateur ou un ordinateur (4) sur lequel apparaît le chromatogramme.

Le mélange à analyser est injecté sous forme d'un fluide et est vaporisé dans l'injecteur. Le gaz vecteur l'entraîne dans la colonne de séparation thermostatée.

Les composés se répartissent différemment dans les 2 phases, se déplacent donc à des vitesses différentes puis sortent à des temps différents. A leur sortie, ils sont détectés et un pic apparaît sur l'enregistreur. Les gaz vecteurs utilisés sont l'hydrogène et l'azote. Il doit être très pur et surtout ne contenant ni l'oxygène, ni l'eau. Le débit du gaz est ajusté par un régulateur.

V.6.2.1. Injecteur

Il permet l'introduction de l'échantillon, son évaporation et son entraînement par le gaz vecteur vers la colonne. L'injection se fait par le biais d'une seringue de faible volume (micro-seringue de 1 à 5 μL). L'aiguille de la micro-seringue entre dans l'injecteur en traversant un septum (une pastille d'élastomère siliconé) qui évite les fuites de gaz au niveau de l'entrée. L'état du septum doit régulièrement être contrôlé.

V.7.2.2. Température de l'injecteur

L'injecteur est thermostaté à une certaine température de manière à ce que le solvant et les différents solutés de l'échantillon soient vaporisés. Pour empêcher la condensation des produits injectés, une température T° injecteur telle que $T^\circ \text{injecteur} = T^\circ \text{produit le moins volatil} + 20^\circ\text{C}$ est utilisée.

V.6.2.3 Four

Les colonnes sont placées dans des enceintes chauffées appelées four dont la température peut être réglée au 1/10ème de $^\circ\text{C}$ près. La température du four peut-être :

- ◆ Stable et identique du début à la fin de la manipulation (= conditions isothermes)
- ◆ Programmée par palier successif (= en gradients).

V.6.2.4 Analyse par CPG

On prélève 1 ml de la phase organique, à l'instant t, puis on injecte à l'aide d'une micro seringue, 0,3 μl de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

V.6.2.5 Condition d'utilisation de la CPG

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un appareil gaz chromatographie GC, a variant 430-GC, équipé d'une colonne SE-30 (10% chromosorb P UNDMCS) d'une longueur de 180 cm et d'un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-8A.

Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

Pressions - P (N₂) = 120 KPa

- P (O₂) = 20 KPa

- P (H₂) = 40 KPa

Température du four 100°C.

V.6.2.8 Etalonnage de la CPG

Des mélanges de compositions différentes et connues de substances dont nous voulons connaître les coefficients de réponse sont préparés avec soin. Dans notre cas il s'agit d'un mélange cyclohexène, cyclohexénol, cyclohexènone, et l'étalon interne (acétonitrile).

$$A_X/A_{et} = \lambda_X / \lambda_{et} \cdot C_X/C_{et} \quad \text{Equation. V.2}$$

C_x et C_{et} sont respectivement, les concentrations de la substance X et de l'étalon interne.

A_x et A_{et} sont respectivement, les aires des pics chromatographiques de la substance X et de l'étalon interne.

En traçant A_x/A_{et} = f (C_x/C_{et}) (figures.V.5) nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse λ_x/λ_{et} pour chaque substance X.

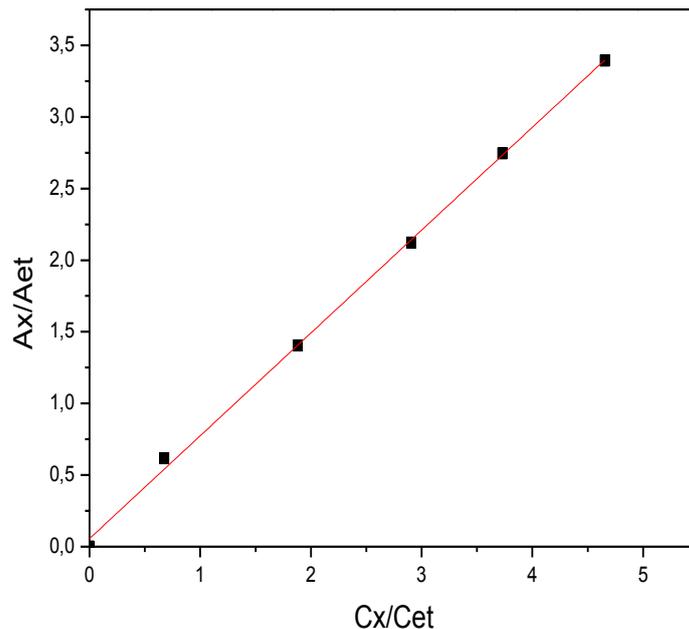


Figure.V.5 : Courbe d'étalonnage du cyclohexène.

V.6.2.9 Calcul des concentrations

Le principe de calcul des résultats en CPG est basé sur l'équation suivante :

$$A = C \lambda \quad \text{Equation.V.3}$$

Où

A : surface du pic

C : concentration du produit

λ : coefficient de réponse

Pour déterminer les quantités des produits présents dans le mélange réactionnel, on établit d'abord des courbes d'étalonnages de chaque produit afin d'obtenir les coefficients de réponse correspondant. Pour cela, on ajoute l'étalon interne dans chaque prélèvement.

Ainsi on peut déterminer λ_x/λ_{et} , et par suite on calcul la quantité d'un produit X à l'instant t dans la réaction en utilisant l'équation suivante :

$$C_x = A_x/A_{et} \cdot \lambda_{et} / \lambda_x \cdot C_{et} \quad \text{Equation.V.4}$$

V.6 .2.10 Calcul de la conversion

La conversion de la réaction est calculée selon la littérature [52], en considérant qu'une mole de cyclohexènone nécessite 1,1 moles de TBHP.

Conversion = (mol de cyclohexénol + 1,1 x mol de cyclohexènone) / mol de cyclohexène initial

V.7 Tests catalytiques

Avant de commencer l'étude des performances des catalyseurs préparés en oxydation du cyclohexène, nous avons visé à optimiser les conditions opératoires, pour pouvoir mener une comparaison entre les différents catalyseurs. En effet, il est indispensable que la réaction soit étudiée dans des conditions rigoureusement identiques pour permettre une reproductibilité des expériences. Nous nous sommes intéressés à l'influence de l'oxydant sur l'oxydation du cyclohexène en phase liquide [55]. L'hydroperoxyde de tertio butyle 70% d'eau a été choisi comme un agent oxydant en présence des catalyseurs solides MIL-101, MIL-101@g-CN-1, MIL-101@g-CN-2 et Fe-BTC. La réaction est suivie par chromatographie en phase gazeuse (CPG), et les catalyseurs solides sont analysés par DRX avant et après l'oxydation. Les détails expérimentaux sont exposés dans la suite de ce chapitre.

V.7.1 Test à blanc

Tout d'abord nous avons évalué la possibilité de la réaction en absence du catalyseur. Nous avons effectué un test à blanc (figure.V.6), c'est-à-dire en présence de (TBHP 70% d'eau) pendant 24 h et sans catalyseur. Nous avons abouti à un pic intense correspondant au 3-hydroperoxy-1- cyclohexène, et deux autres pics peu intenses correspondant au 2-cyclohexèn-1-ol, et le 2-cyclohexèn-1-one, qui sont les sous-produits de l'oxydation du cyclohexène (voir schéma.V.2). Donc nous avons constaté que le TBHP 70% H₂O seul sans catalyseur a le pouvoir de bien solvater le cyclohexène en 3-hydroperoxy-1-cyclohexène, favorisant donc la formation des radicaux avec un taux de conversion de 25% après 24 h de réaction. Cependant, nous ne voyons pas des pics du 1,2-cyclohexanediol et du cyclohexanone dans l'appareil CPG après les tests en dépit de la présence de molécules d'eau dans la réaction.

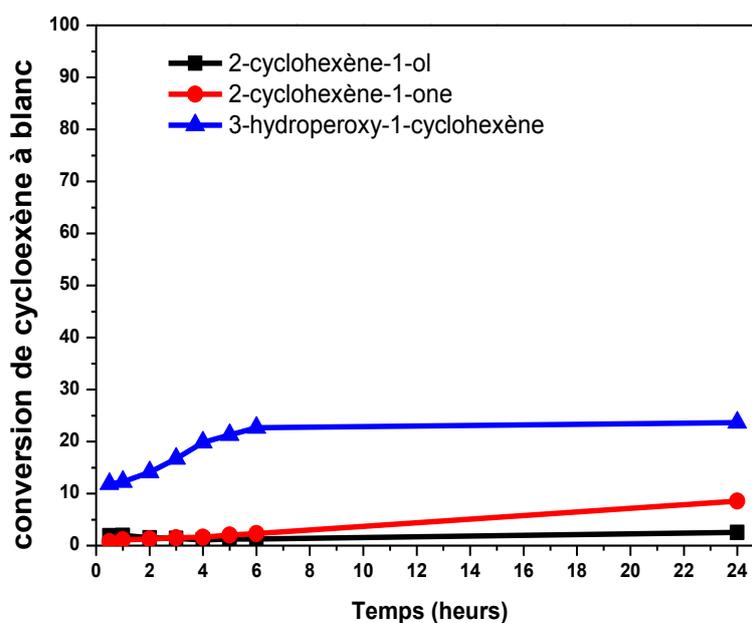


Figure.V.6 : conversion du cyclohexène en fonction du temps.

$C_6H_{10} = 1 \text{ mol}$, $CH_2Cl_2 = 10 \text{ ml}$ TBHP =1,1 mmol, Température = 333 K.

V.7.2 Oxydation par catalyse hétérogène

Pour connaître le pouvoir catalytique de nos composites, on a établi une étude comparative entre les catalyseurs suivants : MIL-101, MIL-101@g-CN-1, MIL-101@g-CN-2 et Fe-BTC. Les courbes de la figure. V.7. présentent le taux de conversion du cyclohexène pour chacun de ces catalyseurs au cours du temps.

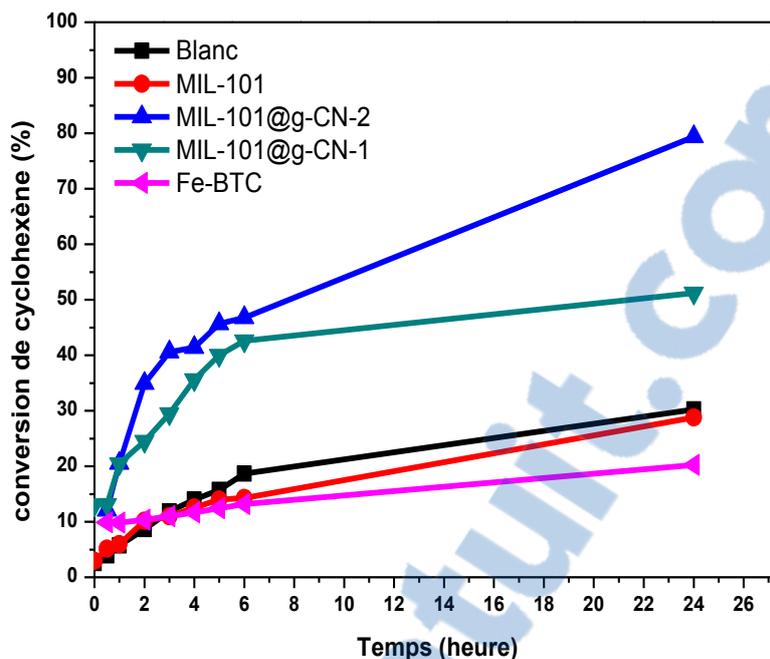


Figure.V.7 : Taux de conversion du cyclohexène en fonction du temps.

$C_6H_{10} = 1$ mol, $CH_2Cl_2 = 10$ ml TBHP = 1,1 mmol, Température = 333 K.

D'après les résultats obtenus nous voyons sur la figure.V.7 que le taux de conversion du cyclohexène en milieu 70% aqueux par le catalyseur MIL-101 est assez faible avec un rendement de moins de 30% après 24 h de réaction (Tableau.V.3). Ce résultat est similaire à celui de Skobelev et al [59] qui ont trouvé que l'activité de Cr-MIL-101 est meilleure dans un milieu anhydre que dans un milieu aqueux. Un même taux de conversion a été relevé pour le Fe-BTC. En effet, ces deux catalyseurs généreront quatre sous-produits par l'oxydation du cyclohexène sont identifiés (figure.V.8), ce sont : 3-hydroperoxy-1-cyclohexene, le cyclohexèn-1-ol, le 2-cyclohexèn-1-one et cyclohexène oxyde. Cependant, le test nous permet d'estimer que l'oxydation du cyclohexène par TBHP et MIL-101(Cr) se fait selon deux voies :

- ◆ Voie radicalaire par l'obtention de 3-hydroperoxy-1-cyclohexene, le cyclohexèn-1-ol, et le 2-cyclohexèn-1-one,
- ◆ et voie d'époxydation pour l'obtention du cyclohexène oxyde.

Par ailleurs, les sous-produits détectés pour le catalyseur Fe-BTC sont les mêmes que ceux détectés pour MIL-101 sauf que pour le Fe-BTC nous voyons dans la figure ci-dessous (figure.V.8) que le produit majoritaire est le 3-hydroperoxy-1-cyclohexene à l'inverse de MIL-101 qui est le cyclohexan-1-one.

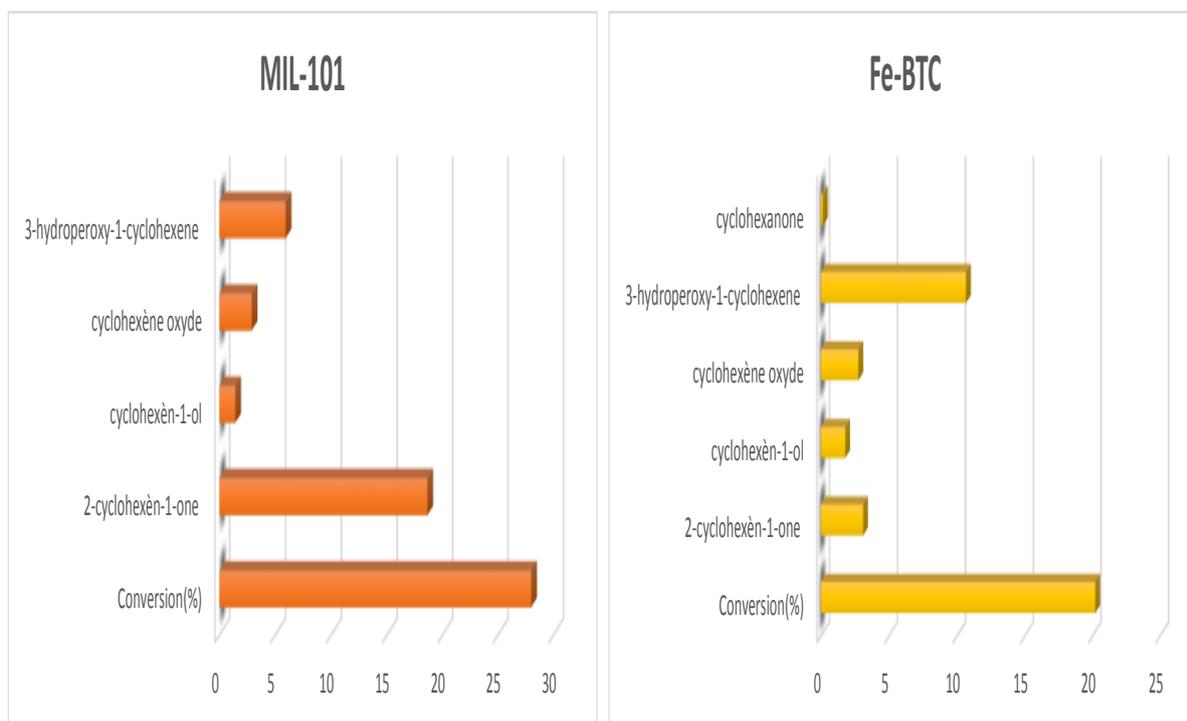


Figure.V.8 : Rendements et sélectivités des sous-produits d'oxydation du cyclohexène en présence de MIL-101, Fe-BTC après 24 heures.

$C_6H_{10} = 1$ mol, $CH_2Cl_2 = 10$ ml TBHP = 1,1 mmol, Température = 333 K.

Les sélectivités d'oxydation du cyclohexène par le MIL-101 et le Fe-BTC sont montrées dans les graphes V.8. Pour le MIL-101 nous avons obtenu meilleure sélectivité avec le 3-hydroperoxy-1-cyclohexène qui atteint 10% après 6 heures d'oxydation (voir annexe) puis diminue jusqu'à 5,83% après 24h, suite à la conversion de 3-hydroperoxy-1-cyclohexène en cyclohexène-1-ol avec un taux de 1,42% de sélectivité au cours de la réaction. Le cyclohexène-1-ol s'oxyde pour donner un taux maximal de sélectivités qui atteint 18% de 2-cyclohexène-1-one après 24 h d'oxydation. Ainsi, pour le MIL-101 nous avons en plus une sélectivité en époxyde (le cyclohexène oxyde) avec un taux de 2,5% après 24 h d'oxydation. En effet, l'oxydation catalytique des cyclohexènes par les métaux de transition comme le chrome donne habituellement une bonne sélectivité en 2-cyclohexène-1-one [39]. Ce qui confirme les résultats obtenus.

Par ailleurs, les graphes de Fe-BTC montrent un taux maximal de sélectivités en 3-hydroperoxy-1-cyclohexène qui atteint 10,66 % après 24 heures d'oxydation (voir annexe). De plus, au cours de la réaction le 3-hydroperoxy-1-cyclohexène est converti en cyclohexène-1-ol avec un taux de 2,62% en sélectivité. Ce dernier s'oxyde en 2-cyclohexène-1-one avec un

taux de 4% après 24 h d'oxydation. En plus, pour le Fe-BTC nous avons une sélectivité en époxyde (cyclohexène oxyde) avec un taux de 4,5% après 24 h d'oxydation puis il y'a réarrangement en cyclohexan-1-one. Donc nous pouvons conclure que la voie d'oxydation pour le MIL-101 et le Fe-BTC est une oxydation plus radicalaire qu'époxydation.

Tableau. V.3 : les rendements en : **A)**3-hydroperoxy-1-cyclohexene **B)** cyclohexèn-1-ol, **C)** 2-cyclohexèn-1-one sur les catalyseurs : MIL-101, Fe-BTC, MIL-101@g-CN-1, MIL-101@g-CN-2

Catalyseur	Quantité catalyseur utilisée (mg)	Conversion %	Rendement %		
			A	B	C
MIL-101	120	28,78	5,83	1,42	18,65
Fe-BTC	120	20,21	10,66	1,79	3,10
MIL-101@g-CN-1	120	54,07	2,71	1,8	49,56
MIL-101@g-CN-2	120	79,33	7,00	2,44	62,69

En revanche, en présence des catalyseurs MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2, la conversion du cyclohexène est supérieure à celle de MIL-101 seul avec une augmentation progressive au cours du temps jusqu'à atteindre 79 % de conversion au bout de 24 h d'oxydation pour le MIL-101@g-CN-2, alors que pour le catalyseur MIL-101@g-CN-1 ont atteint 54% de conversion. Donc nous pouvons constater que la réaction d'oxydation du cyclohexène dans un milieu aqueux en présence des catalyseurs MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 est plus favorisée qu'en présence de MIL-101 seul (tableau V.3). Ceci est engendré par la présence de chrome associée avec la capacité de transfert d'électrons de g-C₃N₄ [58].

Les sélectivités de la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 sont montrés dans la figure V.9. Les graphes de MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 sont semblables à ceux de MIL-101 avec une sélectivité en 3-hydroperoxy-1-cyclohexene ; la conversion atteint 27% après 5 heures d'oxydation pour le MIL-101@g-CN-1 et 23% après 3h d'oxydation pour le MIL-101@g-CN-2 (voir annexe), au cours du temps réactionnel le 3-hydroperoxy-1-cyclohexene est converti en cyclohexèn-1-ol avec un taux de 1,8% après 24 heures d'oxydation pour le MIL-101@g-

CN-1 et 2,44% pour le MIL-101@g-CN-2. Le cyclohexèn-1-ol s'oxyde en 2-cyclohexèn-1-one après 24 h d'oxydation pour donner un taux maximal de sélectivité pour les deux composites ; 62,69% pour le MIL-101@g-CN-2 et 49,56% pour MIL-101@g-CN-1. Ainsi, les composites suivent la même voie d'oxydation que le MIL-101 avec l'obtention d'un taux en cyclohexène oxyde de 2,6% après 24 heures d'oxydation pour le MIL-101@g-CN-1 et de 8,44% pour le MIL-101@g-CN-2 après 24 h d'oxydation. D'après les résultats obtenus, nous constatons que les catalyseurs MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 favorisent la voie radicalaire dans l'oxydation du cyclohexène en milieu aqueux, et que l'activité catalytique de MIL-101@g-CN-2 est plus élevée que celle de MIL-101@g-CN-1. En effet, en dépit du fait que le composite MIL-101@g-CN-2, est constitué de MIL-101 et de nanofeuillets de g-C₃N₄, nous ne nous pouvons pas surestimer l'influence des particules de g-C₃N₄ sur l'activité catalytique de MIL-101@g-CN-2 puisque nous voyons clairement la présence des pics de H₂BDC dans le DRX de MIL-101@g-CN-2 (Chapitre III). Aussi, est-il intéressant de tester l'activité de H₂BDC mélangé à MIL-101 dans la réaction d'oxydation.

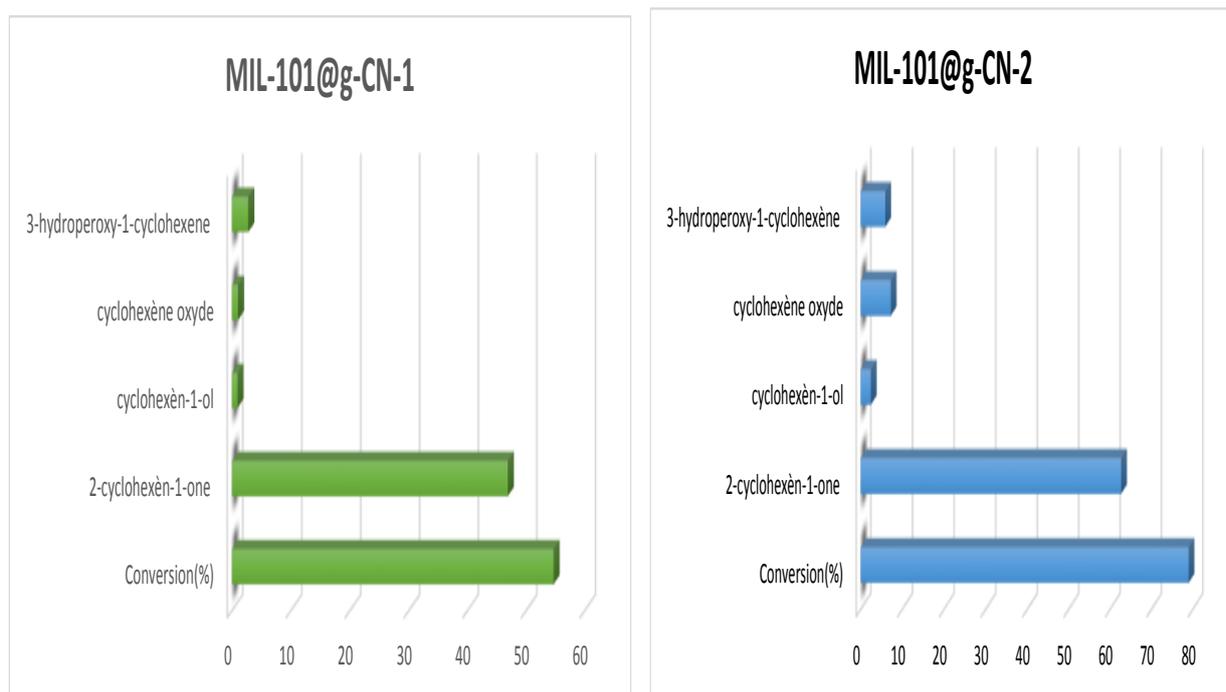


Figure.V.9 : Rendements de sélectivités des sous-produits formés par l'oxydation du cyclohexène en présence de MIL-101@g-CN-1 et MIL-101@g-CN-2 après 24 heures.

$C_6H_{10} = 1 \text{ mol}$, $CH_2Cl_2 = 10 \text{ ml}$, $TBHP = 1,1 \text{ mmol}$, Température = 333 K.

V.10. Oxydation en présence de H₂BDC

Pour trouver l'agent responsable de l'activité oxydante sur le cyclohexène dans le cas de MIL-101@g-CN-2, on a utilisé le H₂BDC comme co-catalyseur dans la réaction étudiée. Donc nous introduisons un mélange physique de MIL-101+H₂BDC avec un rapport massique de 60 : 40 respectivement. L'effet de l'introduction de H₂BDC a été étudié dans les mêmes conditions que les catalyseurs précédents. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure. V. 10 ci-dessous, qui présente le taux de conversion du cyclohexène pour MIL-101+H₂BDC, MIL-101 et Blanc et les composites sur une durée de 24 h.

D'après les résultats obtenus, nous observons que le MIL-101 et le MIL-101+H₂BDC possèdent la même allure de la courbe d'évolution de la conversion (figure.V.10), mais des taux différents au bout de 24 heures. Ainsi, le taux de conversion du cyclohexène en présence de MIL-101+H₂BDC est plus faible que celui de MIL-101 seul, au bout de 18 h d'oxydation et une diminution de 9% est relevé suite à l'ajout de H₂BDC. Ces résultats nous ont conduit à écarter l'effet catalytique de H₂BDC dans l'oxydation du cyclohexène.

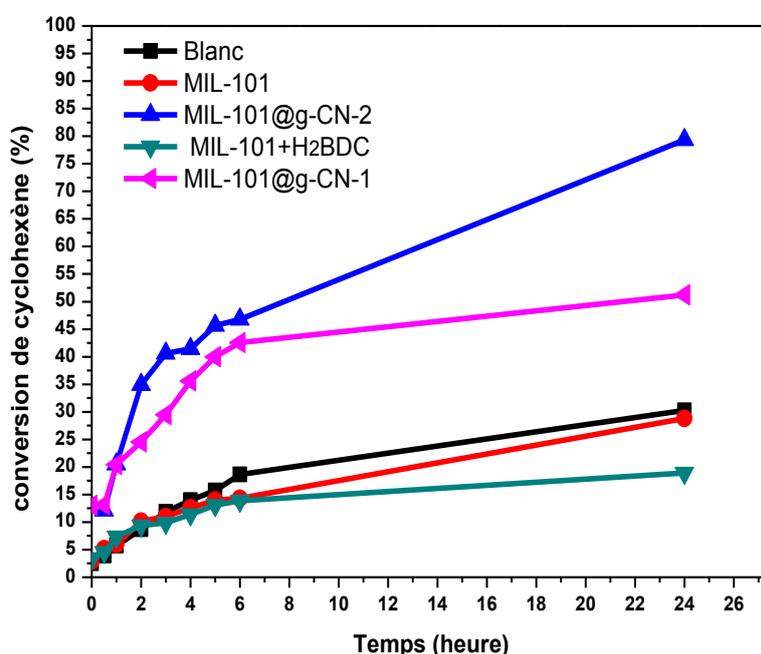


Figure.V.10 : Cinétique de conversion du cyclohexène.

C₆H₁₀ = 1 mol, CH₂Cl₂ = 10 ml TBHP = 1,1 mmol, Température = 333 K.

V.11. Oxydation en présence de g-C₃N₄

Pour estimer l'activité catalytique des particules de g-C₃N₄ sur l'oxydation du cyclohexène, nous avons utilisé le g-C₃N₄ comme catalyseur dans la réaction, tout en gardant les mêmes conditions que les catalyseurs précédents. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure.V.11 ci-dessous qui présente le taux de conversions du cyclohexène pour le MIL-101, g-C₃N₄ et le blanc au cours du temps et aussi les sélectivités des sous-produits formés pour le g-C₃N₄ au bout de 24 h.

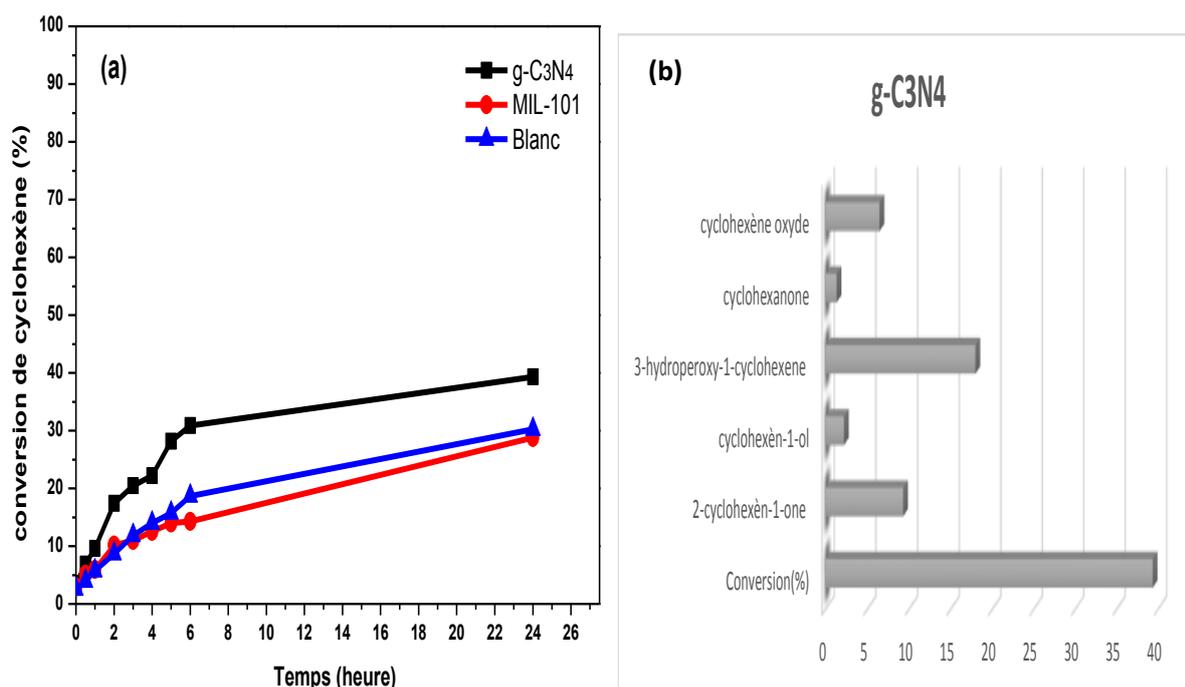


Figure.V.11 : (a) Cinétique de conversion du cyclohexène. (b) Rendements et sélectivités des sous-produits formée par g-C₃N₄ après 24 heures

C₆H₁₀ = 1 mol, CH₂Cl₂ = 10 ml TBHP =1,1 mmol, Température = 333 K.

D'après l'allure des courbes obtenues (Figure.V.11), nous constatons qu'en présence de g-C₃N₄, nous avons une activité catalytique assez bien avec un taux de conversion de 39% meilleure que celle de MIL-101 seul, ceci avec une sélectivité catalytique qui favorise la voie radicalaire dans d'oxydation du cyclohexène. Ainsi nous avons une augmentation successive des radicaux libres 3-hydroperoxy-1- cyclohexène (voir annexe) contrairement aux catalyseurs précédents avec un taux de conversion de 18% en 24 h pour former le 2-cyclohexène-1-ol et le 2-cyclohexène-1-one avec un rapport ol/one de 1 :2.

En outre, nous voyons que le taux de sélectivité en époxyde est de 7% au bout de 24 h, cet époxyde se réarrange en cyclohexanone, avec un taux de 2%. Donc nous supposons que les particules de g-C₃N₄ favorisent la formation des radicaux ce qui va amener à activer les molécules de cyclohexène en 3-hydroperoxy-1- cyclohexène. Un comportement similaire a été relevé par Xin-Hao et al [60] lors de l'oxydation du paraxylène par le dioxygène de l'air sans utiliser un solvant et avec un catalyseur de type g-C₃N₄. Le rendement est de 25% en acétophénone et 48 % d'acide benzénique carboxylique. Donc les particules de g-C₃N₄ ont le pouvoir de transformer la liaison C-H en C=O par voie radicalaire en présence d'un agent oxydant. Par conséquent, nous pouvons proposer qu'en présence d'agent oxydant TPHB et des électrons de la bande de conduction (LUMO) de g-C₃N₄ nous pouvons réduire les molécules TPHB en tBu-O• [61] qui restent en surface de g-C₃N₄ pour compenser la charge positive des trous et en même temps la molécule de cyclohexène s'oxyde avec la bande de valence (HOMO) de g-C₃N₄ qui va réagir avec le tBu-O• pour former le radical 3-hydroperoxy-1- cyclohexène.

Ces résultats nous amènent à conclure que la bonne dispersion des particules de g-C₃N₄ [62] dans la structure de MIL-101 va créer une synergie entre les particules g-C₃N₄ et les métaux de chrome pour accélérer la réaction d'oxydation du cyclohexène.

V.12. Etude de la stabilité des catalyseurs

Puisque la réutilisabilité d'un catalyseur est importante du point de vue économique et industriel, nous avons décidé d'étudier la réutilisabilité et la stabilité des catalyseurs dans les réactions d'oxydation. La réutilisabilité des catalyseurs après que le temps de réaction de 24 h ait été fait par filtration, lavant avec du solvant pendant plusieurs fois suivi de séchage à la température ambiante puis réutilisées dans l'oxydation de cyclohexène avec un mélange de la réaction frais. Comme exemple typique, le catalyseur MIL-101@g-CN-2 a montré (Figure.V.12) la conversion de 79,33 dans le premier cycle, qui a diminué à environ 77 ; 75 ; 73 et 68 % dans le 2, 3, 4 et 5 -ème cycle respectivement.

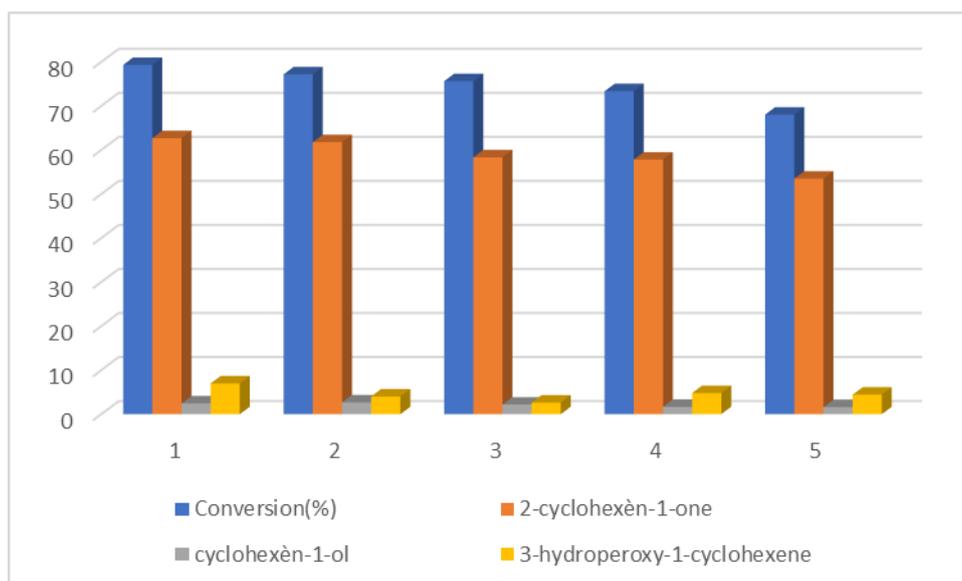


Figure.V.12 : Recyclage du MIL-101@g-CN-2 dans l'oxydation du cyclohexène.

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de voir l'influence des différents composites MIL-101/g-C₃N₄ sur la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de TPHB 70% d'eau. Ce système présente la particularité de récupérer le catalyseur sous forme solide à la fin de la réaction ce qui conduit à une séparation facile des différentes phases du mélange.

Nous avons montré que les catalyseurs testés conduisent à la formation de : 3-hydroperoxy-1- cyclohexène, 2-cyclohexèn-1-ol, 2-cyclohexèn-1-one, et favorisent la formation de la cétone par voir radicalaire jusqu'à un rapport ol/one de 1 :4 pour le MIL-101@g-CN. En effet, le 3-hydroperoxy-1- cyclohexène est facilement oxydable en 2-cyclohexèn-1-one probablement à cause de la décomposition du TBHP.

Les MIL-101 modifiées par g-C₃N₄ montrent une bonne activité catalytique pour l'oxydation du cyclohexène. Pour ces catalyseurs, les conversions varient entre 78 et 54% au bout de 24 h de réaction. Ces conversions sont au minimum 7 fois supérieures au rapport molaire TBHP /cyclohexène initialement introduit (Blanc).

De façon générale, la sélectivité augmente avec la conversion, quel que soit les catalyseurs étudiés. La sélectivité maximale ayant été obtenue avec le catalyseur MIL-

101@g-CN-2 (78%). Les rendements maximaux (meilleures associations = conversion + sélectivité) sont obtenus avec MIL-101@g-CN-2 et MIL-101@g-CN-1, qui possèdent des particules de g-C₃N₄ dispersées dans la charpente de MIL-101.

Enfin, les catalyseurs ont été caractérisés par DRX après chaque test, ce qui nous a permis de voir que le MIL-101@g-CN-2 a gardé sa structure après 5 cycles avec une conversion de 68%. Une disposition similaire des pics DRX a été trouvée pour le MIL-101@g-CN-1 et le MIL-101 contrairement au Fe-BTC (annexe).

Référence

- [1] R. A Sheldon : Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. Chemical Society Reviews, vol. 41, no 4, p. 1437-1451. (2012).
- [2] S.L.Y Tang, R.L Smith, M. Poliakoff : Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY. Green Chemistry, vol. 7, no 11, p. 761-762. (2005).
- [3] B.M .Trost : The atom economy-a search for synthetic efficiency. Science, p. 1471-1477. (1991).
- [4] R.A . Sheldon, I.W.C.E .Arends : Introduction: Green chemistry and catalysis. Green chemistry and catalysis. John Wiley & Sons, (2007).
- [5] H.J. Milner, A. Armstrong, in: P.I. Dalko (Ed) : Comprehensive Enantioselective Organocatalysis: Catalysts, Reactions, and Applications, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 523-545. (2013).
- [6] F .Cavani, J.H Teles : Sustainability in catalytic oxidation: an alternative approach or a structural evolution. ChemSusChem, vol. 2, no 6, p. 508-534. (2009).
- [7] J.M Thomas, R. Raja : The materials chemistry of inorganic catalysts. Australian journal of chemistry, vol. 54, no 10, p. 551-560.(2001).
- [8] G.Liu, R. Tang, Z .Wang : Metal-free allylic oxidation with molecular oxygen catalyzed by g-C₃N₄ and N-hydroxyphthalimide. Catalysis Letters, vol. 144, no 4, p. 717-722.(2014).
- [9] Z .Wang, K.J. Balkus : Synthesis and modification of titanium containing wrinkled mesoporous silica for cyclohexene epoxidation. Microporous and Mesoporous Materials, , vol. 243, p. 76-84.(2017).
- [10] L .Driss. Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes type MxOy-TiO₂ (M= V, Zr et Si) par voie sol-gel. Application à l'époxydation du cyclohexène. Thèse de doctorat. Poitiers. Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen.(2013).
- [11] S. Benadji , T. Mazari, A. Tahar , L. Dermeche , C. Rabia: Synthèse de l'acide adipique à partir de l'oxydation du cyclohexanol sur des hétéropolysels (NH₄)_xMzHyPMo₁₂O₄₀ (M: Fe, Co, Ni) en présence du peroxyde d'hydrogène COMPLEXES MÉTAL-LIGANDS, A. Les II èmes Journées Internationales De Chimie Organométallique et Catalyse, JICOC .(2014).
- [12] A .Castellan, J.C.J. Bart, S. Cavallaro :Nitric acid reaction of cyclohexanol to adipic acid. Catalysis Today, vol. 9, no 3, p. 255-283.(1991).
- [13] SPADA, Elisa. Application of green techniques to cyclohexene and cyclohexane oxidation, catalyzed by [HC (pz) 3]-iron complexes and molybdenum-based complexes,(2015).

- [14] W. J. Song, M. S. Seo, S. DeBeer George, T. Ohta, , R.Song, , M. J.Kang, W. Nam : Synthesis, characterization, and reactivities of manganese (V)– oxo porphyrin complexes. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no 5, p. 1268-1277.(2007).
- [15] M.G .Bhowon, S .Jhaumeer-Laulloo : Catalytic Activity of Iron and Ruthenium Complexes of Bis (2, 3-dihydroxy benzaldehyde) pyridine diimine towards Oxidation of Cyclohexene, Cyclohexane, THF and Alcohols Using O₂, H₂O₂, t-BuOOH. *Asian Journal of Chemistry*, vol. 29, no 1, p. 152. (2017).
- [16] S. Wolfe, S. K. Hasan and J. R. Campbell : Ruthenium trichloride-catalysed hypochlorite oxidation of organic compounds, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, 1420-1421,(1970).
- [17] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin and K. B. Sharpless : A greatly improved procedure for ruthenium tetroxide catalyzed oxidations of organic compounds, *The Journal of Organic Chemistry*, 46, 3936-3938,(1981).
- [18] O. Bortolini, F. Di Furia, G. Modena : Metal catalysis in oxidation by peroxides. Sulfide oxidation and olefin epoxidation by dilute hydrogen peroxide, catalyzed by molybdenum and tungsten derivatives under phase-transfer conditions. *The Journal of Organic Chemistry* , vol. 50, no 15, p. 2688-2690. (1985).
- [19] U .Jameel, M .Zhu, X .Chen, H .Chen : Novel Gallium Polyoxometalate/Nano-Gold Hybrid Material Supported on Nano-sized Silica for Mild Cyclohexene Oxidation Using Molecular Oxygen. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, , vol. 38, no 6, p. 614-624,(2017).
- [20] J Dou, FF Tao : Selective epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen on catalyst of nanoporous Au integrated with MoO₃ nanoparticles. *Applied Catalysis A: General*, , vol. 529, p. 134-142,(2017).
- [21] F.P .da Silva, R.V .Gonçalves, L.M. Rossi : Magnetically recoverable copper oxide catalysts for aerobic allylic oxidation of cyclohexene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 426, p. 534-541,(2017).
- [22] S. BOUDJEMA : Synthèse des polyoxométalates à base de Vanadium et/ou de Ruthénium. Application aux réactions d'oxydations. Thèse de doctorat. Université Aboubeker Belkaid de Tlemcen.(2015).
- [23] G.J. ten Brink, B.C.M .Fernandes, M.C.A .van Vliet : Selenium catalysed oxidations with aqueous hydrogen peroxide. Part I: epoxidation reactions in homogeneous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2001, no 3, p. 224-228.(2001).
- [24] J.Dou, Y Tang, L Nguyen, X Tong, PS Thapa, FF Tao : Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Nanoporous Au (Ag) in Liquid Phase. *Catalysis Letters*, , vol. 147, no 2, p. 442-452.(2017).

- [25] C. Barzan, A.A Damin, A. Budnyk, A. Zecchina :Pre-reduction of the Phillips Cr VI/SiO₂ catalyst by cyclohexene: A model for the induction period of ethylene polymerization. *Journal of Catalysis*, vol. 337, p. 45-51.(2016).
- [26] M.L Lephoto, K .Nakano, D .Appavoo, B.O Owaga : Pyrazole Supported Zinc (II) Benzoates as Catalysts for the Ring Opening Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide. *Catalysts*, vol. 6, no 1, p. 17.(2016).
- [27] J.M Thomas, J.C Hernandez-Garrido, R. Raja : Nanoporous oxidic solids: the confluence of heterogeneous and homogeneous catalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, no 16, p. 2799-2825.(2009).
- [28] H.Vrubel, K.J Ciuffi, G.P Ricci, F.S Nunes : Highly selective catalytic epoxidation of cyclohexene and cyclooctene with t-butyl hydroperoxide by molybdenum (VI) compounds heterogenized in silica produced by the sol–gel process. *Applied Catalysis A: General*, vol. 368, no 1, p. 139-145.(2009).
- [29] S.T Castaman, S. Nakagaki, R.R Ribeiro, K.J Ciuffi : Homogeneous and heterogeneous olefin epoxidation catalyzed by a binuclear Mn (II) Mn (III) complex. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 300, no 1, p. 89-97.(2009).
- [30] QH Xia, X Chen, T Tatsumi : Epoxidation of cyclic alkenes with hydrogen peroxide and tert-butyl hydroperoxide on Na-containing Tiβ zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 176, no 1, p. 179-193. (2001).
- [31] BS Lane, K Burgess : Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chemical reviews*, vol. 103, no 7, p. 2457-2474. (2003).
- [32] P Karandikar, M Agashe, K Vijayamohan : Cu²⁺-perchlorophthalocyanine immobilized MCM-41: catalyst for oxidation of alkenes. *Applied Catalysis A: General*, vol. 257, no 2, p. 133-143. (2004).
- [33] S Tangestaninejad, V Mirkhani, M Moghadam : Hydrocarbon oxidation catalyzed by vanadium polyoxometalate supported on mesoporous MCM-41 under ultrasonic irradiation. *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 15, no 4, p. 438-447. (2008).
- [34] NKK Raj, SS Deshpande, RH Ingle, T Raja : Heterogenized molybdovanadophosphoric acid on amine-functionalized SBA-15 for selective oxidation of alkenes. *Catalysis letters*, vol. 98, no 4, p. 217-224.(2004).
- [35] A.L .Maciucă, E. Dumitriu, F. Fajula, V. Hulea :Mild oxidation of tetrahydrothiophene to sulfolane over V-, Mo-and W-containing layered double hydroxides. *Applied Catalysis A: General*, vol. 338, no 1, p. 1-8. (2008).

- [36] H. Salavati, S. Tangestaninejad, M. Moghadam : Sonocatalytic epoxidation of alkenes by vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on multi-wall carbon nanotubes. *Ultrasonics sonochemistry*, vol. 17, no 2, p. 453-459. (2010).
- [37] H Salavati, N Rasouli : Preparation, characterization and heterogeneous catalytic activity of heteropolyanion/polyaniline nanocomposite. *Applied Surface Science*, vol. 257, no 9, p. 4532-4538. (2011).
- [38] A. Alfayate, R. Sepúlveda, M. Sánchez-Sánchez : Influence of Si Incorporation into the Novel Ti (III) APO-5 Catalysts on the Oxidation of Cyclohexene in Liquid Phase. *Topics in Catalysis*, vol. 59, no 2-4, p. 326-336,(2016).
- [39] I.Y. Skobelev, A.B. Sorokin, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin : Solvent-free allylic oxidation of alkenes with O₂ mediated by Fe-and Cr-MIL-101. *Journal of catalysis*, vol. 298, p. 61-69.(2013).
- [40] M.D Romero, J.A Calles, M.A Ocana : Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 111, no 1, p. 243-253.(2008).
- [41] VJ Barwick : Strategies for solvent selection a literature review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 16, no 6, p. 293-309.(1997).
- [42] E.N Pistikopoulos, S.K Stefanis : Optimal solvent design for environmental impact minimization. *Computers & Chemical Engineering*, vol. 22, no 6, p. 717-733.(1998).
- [43] NV Maksimchuk, KA Kovalenko : Hybrid polyoxotungstate/MIL-101 materials: synthesis, characterization, and catalysis of H₂O₂-based alkene epoxidation. *Inorganic chemistry*, vol. 49, no 6, p. 2920-2930.(2010).
- [44] H. Pan, X .Li, D .Zhang, Y .Guan, P .Wu : Pt nanoparticles entrapped in mesoporous metal-organic frameworks MIL-101 as an efficient and recyclable catalyst for the asymmetric hydrogenation of α -ketoesters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 377, p. 108-114.(2013).
- [45] K.Leus, Y.Y.Liu, P.Van Der Voort : Metal-organic frameworks as selective or chiral oxidation catalysts. *Catalysis Reviews*, vol. 56, no 1, p. 1-56,(2014).
- [46] H. Mimoun, M. Mignard, P. Brechot: Selective epoxidation of olefins by oxo [N-(2-oxidophenyl) salicylidena-minato] vanadium (V) alkylperoxides. On the mechanism of the Halcon epoxidation process. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, no 13, p. 3711-3718.(1986).
- [47] D.D. Agarwal, S. Srivastava, P. Chadha : Epoxidation of olefins using a CrO₃/TBHP system. *Polyhedron*, vol. 9, no 4, p. 487-489.(1990).

- [48] N.V Maksimchuk, O.V Zalomaeva : Metal–organic frameworks of the MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts. In : Proc. R. Soc. A. The Royal Society, p. rspa20120072, (2012).
- [49] N.V Maksimchuk, M.N Timofeeva, M.S Melgunov : Heterogeneous selective oxidation catalysts based on coordination polymer MIL-101 and transition metal-substituted polyoxometalates. *Journal of Catalysis*, vol. 257, no 2, p. 315-323.(2008).
- [50] T. Van Vu, H .Kosslick, A .Schulz, J. Harloff : Selective hydroformylation of olefins over the rhodium supported large porous metal–organic framework MIL-101. *Applied Catalysis A: General*, vol. 468, p. 410-417,(2013).
- [51] A.D.S Barbosa, D. Julião, D. M Fernandes, A. F Peixoto : Catalytic performance and electrochemical behaviour of Metal–organic frameworks: MIL-101 (Fe) versus NH₂-MIL-101 (Fe). *Polyhedron*, vol. 127, p. 464-470, (2017).
- [52] M .Sanchez-Sanchez, I. de. Asua, D. Ruano : Direct Synthesis, Structural features, and enhanced catalytic activity of the basolite F300-like semiamorphous Fe-BTC framework. *Crystal Growth & Design*, vol. 15, no 9, p. 4498-4506. (2015).
- [53] N.E Thornburg, A.B Thompson, J.M Notestein : Periodic Trends in Highly Dispersed Groups IV and V Supported Metal Oxide Catalysts for Alkene Epoxidation with H₂O₂. *ACS Catalysis*, vol. 5, no 9, p. 5077-5088. (2015).
- [54] B. Silva, I.C Neves, T .Tavares : A sustained approach to environmental catalysis: Reutilization of chromium from wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 46, no 19-20, p. 1622-1657, (2016).
- [55] B.S Lane, K. Burgess :Metal-catalyzed epoxidations of alkenes with hydrogen peroxide. *Chemical reviews*, vol. 103, no 7, p. 2457-2474.(2003).
- [56] M. Thommes, K. Kaneko, A.V Neimark :Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. (2015).
- [57] R .Gupta, X.X .Li, K. B Cho, M. Guo, Y. M Lee :Tunneling Effect That Changes the Reaction Pathway from Epoxidation to Hydroxylation in the Oxidation of Cyclohexene by a Compound I Model of Cytochrome P450. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no 7, p. 1557-1561.(2017).
- [58] X. Chen, J. Zhang, X. Fu, M. Antonietti : Fe-g-C₃N₄-catalyzed oxidation of benzene to phenol using hydrogen peroxide and visible light. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no 33, p. 11658-11659, (2009).

- [59] I.Y Skobelev, K.A Kovalenko, V.P Fedin, A.B Sorokin : Allylic oxidation of alkenes with molecular oxygen catalyzed by porous coordination polymers Fe-MIL-101 and Cr-MIL-101. *Kinetics and Catalysis*, vol. 54, no 5, p. 607-614.(2013).
- [60] X.H Li, J.S Chen, X. Wang, J. Sun : Metal-free activation of dioxygen by graphene/g-C₃N₄ nanocomposites: functional dyads for selective oxidation of saturated hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no 21, p. 8074-8077.(2011).
- [61] D.H.R. Barton, H. Patin, F. Launay : Radical chemistry of tert-butyl hydroperoxide (TBHP). Part 1. Studies of the Fe III–TBHP mechanism. *New Journal of Chemistry*, , vol. 22, no 6, p. 559-563.(1998).
- [62] Z. Huang, F. Li, B. Chen, T. Lu, Y. Yuan, G .Yuan : Well-dispersed g-C₃N₄ nanophases in mesoporous silica channels and their catalytic activity for carbon dioxide activation and conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 136, p. 269-277.(2013).

Conclusion générale et perspectives

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une nouvelle contribution à la recherche menée au Laboratoire de Chimie des Matériaux concernant l'étude des MOFs principalement le MIL-101.

L'introduction d'un constituant rigide de nitrure de carbone graphitique g-C₃N₄ dans un MOF permet de réduire le retrait du réseau et de préparer des nanocomposites MOF/ g-C₃N₄ avec des tailles de pore mieux contrôlées. L'objectif de cette étude était de créer un matériau (catalyseur, adsorbant) hétérogène hybride, qui combine les propriétés de MIL-101 et celles du nitrure de carbone graphitique g-C₃N₄ pour l'élaboration des nano-composites dont les propriétés et les performances sont meilleures que celles des dits matériaux pris isolément. L'idée était d'utiliser un matériau poreux pour accueillir le g-C₃N₄ à l'intérieur de ce matériau et sur la surface, en augmentant la quantité de g-C₃N₄.

Les enjeux initiaux étaient donc :

- ◆ Synthétiser MIL-101, matériau à double porosité pour diffusion du g-C₃N₄ en son sein (\emptyset fenêtre pentagonale = (12 x 12 Å) et \emptyset fenêtre hexagonale = (14,7 x 16 Å)).
- ◆ Elaborer les nanofeuillets du g-C₃N₄ à partir de la mélamine comme précurseur. Ainsi, les résultats de la DRX ont permis d'identifier les phases de g-C₃N₄. L'évolution du spectre d'émission UV-Visible de g-C₃N₄, et l'intensité émise pour g-C₃N₄ (388,3 nm) est la même que celle de la littérature, et correspond bien au gap optique.
- ◆ Incorporer l'espèce active g-C₃N₄ dans le MIL-101 via une méthode directe ou "one pot". Cette dernière a permis d'obtenir les matériaux MIL-101(Cr) incorporés par le g-C₃N₄ (ou MIL-101@g-CN) avec succès.

La méthode d'incorporation choisie pour lier g-C₃N₄ au MIL-101 consiste à activer les groupements -CN de g-C₃N₄ grâce au traitement acide, afin de créer des liaisons amides avec des groupements carboxyliques, préalablement incorporés en surface du matériau MIL-101. L'optimisation des conditions expérimentales lors de l'incorporation a montré que plus la quantité de g-C₃N₄ est grande plus les interactions électrostatiques entre le -NH₂ de g-C₃N₄ et le BDC sont défavorables, permettant ainsi de retirer le BDC en excès. Dans de telles conditions, au moins 3% de g-C₃N₄ sont incorporés dans les cages de MIL-101. On note que les synthèses des matériaux MIL-101/g-CN (%) sont favorisées par un milieu acide (pH=3)

qui rend possible une interaction plus importante de g-C₃N₄ avec le réseau organométallique. Par ailleurs, la synthèse des matériaux en milieu acide conduit à des matériaux micro- et mésoporeux présentant des surfaces spécifiques assez importantes.

Ainsi, les matériaux synthétisés présentant des caractères hydrophile ou hydrophobe ont été élaborés et testés dans l'adsorption spécialement les MIL-101 et MIL-101@g-CN-1. On note que l'adsorption du CO₂ de MIL-101 a été déjà étudiée antérieurement. Dans ce travail, nous avons présenté l'adsorption du CO₂ sur des solides poreux MIL-101 pur et le composite MIL-101@g-CN-1 afin d'étudier l'influence de l'ajout des particules basiques de g-C₃N₄ dans la charpente de MIL-101. D'après les résultats obtenus, la quantité adsorbée par MIL-101@g-CN-1 est deux fois plus importante que celle par MIL-101.

Les techniques expérimentales n'étant pas suffisantes pour comprendre ce phénomène d'adsorption au niveau moléculaire, nous avons donc combiné des approches théorique et expérimentale par la modélisation. Pour cela, nous avons choisi les modèles théoriques les plus utilisés dans ce domaine qui sont les modèles de type Toth, Langmuir –Freundlich et Dubinin-Radushkevich, à basse pression ($P < 760$ mmHg).

Dans un premier temps nous avons expliqué le choix de ces solides et l'avantage d'utiliser le gaz CO₂ pour la caractérisation des MIL-101 et MIL-101@g-CN-1. En effet, la petite taille de CO₂ et sa pression de saturation assez basse (750mmHg à 273K) permettent de voir presque la totalité de la structure interne de MIL-101@g-CN-1 par la méthode Dubinin-Radushkevich en comparaison des valeurs mesurées expérimentalement. Nous avons ensuite suivi l'influence de la température sur les isothermes modèles (273K ,280K ,288K et 293K). L'aspect général de la représentation D.R, Toth, et Langmuir-Freundlich de ces isothermes montre que les isothermes mesurées expérimentalement sont parfaitement décrites par la théorie de Dubinin-Radushkevich.

D'autre part, l'intérêt de la morphologie de MIL-101@g-CN est l'existence des pores suffisamment grands, interconnectés par des fenêtres de taille suffisante qui facilite l'introduction du g-C₃N₄ dans le matériau et forment des coordinences majoritairement tétraédriques, engendrée une bonne activité catalytique. De ce fait nous avons également testé nos composites MIL-101/g-C₃N₄ sur la réaction d'oxydation du cyclohexène. L'oxydation du cyclohexène avec l'oxydant TPHB 70% d'eau dans MeOH à 60°C avec MIL-101@g-CN-2

permet d'atteindre 79% de conversion et une sélectivité en cétone de 63% générée par la basicité de Lewis associée aux sites g-C₃N₄ qui agissent sur l'oxydation des radicaux.

L'utilisation d'un mélange hydro-organique, influe sur la solubilité du substrat et ajoute une compétition H₂O/ cyclohexène favorable à ce dernier pour l'accès à la surface hydrophile du matériau MIL-101@g-CN, ce qui conduit à augmenter l'activité catalytique de MIL-101@g-CN-2 avec un rendement en de 79% en présence de 70% d'eau. Ce phénomène va conférer aux matériaux une meilleure activité en catalyse notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide.

Une étude de l'influence du BDC sur l'activité catalytique de la g-C₃N₄ et de MIL-101 pourrait également être intéressante puisque ses particules sont de taille suffisamment importantes pour loger dans les cages de MIL-101 et aussi son caractère hydrophobe compatible avec celui de la MIL-101. Une suite de cette application catalytique sera entreprise pour comprendre le rôle de chaque constituant (BDC, MIL, g-CN) dans l'activité d'oxydation.

En conclusion, en comparant les résultats obtenus par la littérature, nous avons pu améliorer la sélectivité en cétone en présence d'un catalyseur MIL-101(Cr) dans un milieu aqueux préparé par une méthode simple.

Enfin, nous avons étudié le mécanisme de formation des nanocomposites MIL-101@g-CN obtenues en milieu aqueux. Ces matériaux présentent une mésostructure cubique, et une méso- microporosité. En outre, ces résultats, nous a permis de proposer comme perspective la formation des composites par des précurseurs de g-C₃N₄.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation, des études complémentaires par RMN et SAXS devraient être menées pour mieux caractériser les composites et justifier certaines hypothèses émises ici. La connaissance de ce mécanisme permettrait d'améliorer la reproductibilité et de développer de nouvelles synthèses. De nouveaux matériaux à la porosité parfaitement adaptée aux applications visées pourraient ainsi voir le jour.

Synthèse Fe-BTC

Le semi-amorphe Fe-BTC qui était effectuée d'après le protocole [1] qui aient été synthétisé à température ambiante avec le fer tétra hydraté. Aux quelle les rapports molaire de mélange est de 1.5Fe : 1.0BTC : 3.0 NaOH : 880H₂O.En effet on prépare deux solutions un à base de fer et l'autre par BTC est introduit l'un dans l'autre respectivement. L'apparition des solides brun-orangé, indique que le pH de mélange est en voisinage de 2.

Ultime de la réaction en lissé le mélange sous agitation pendant 20h à température ambiante. Les cristaux sont séparés par la centrifugeuse, après laves avec l'eau d'ionisée et éthanol, sèche à température ambiante.

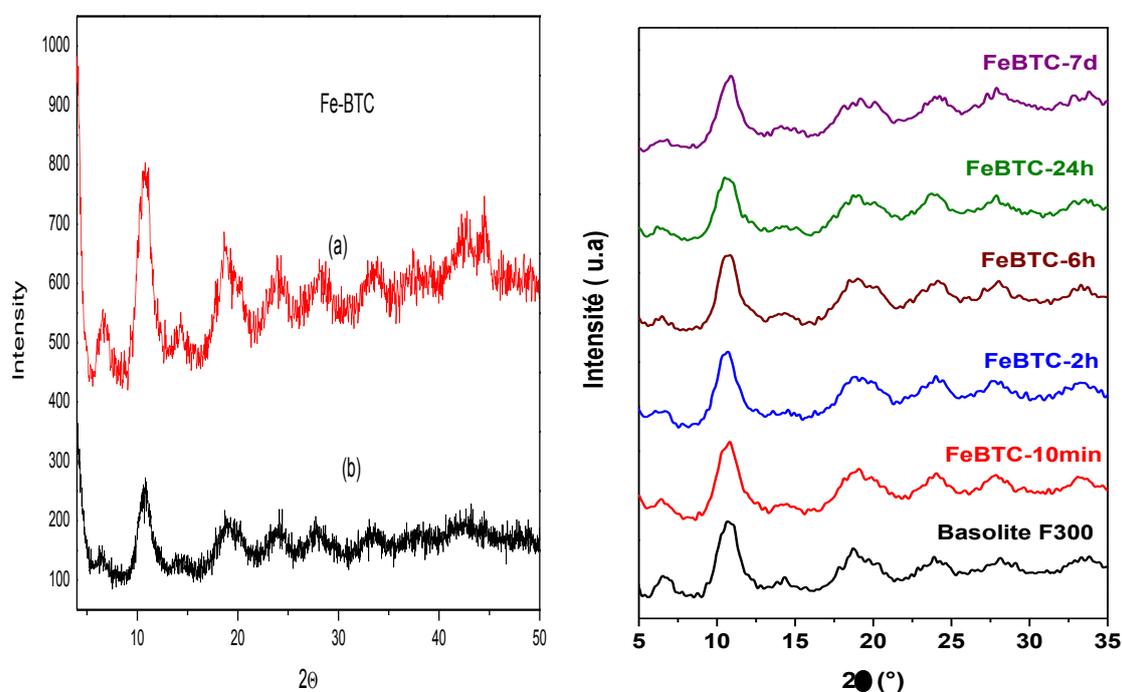


Figure .1 : Diffractogramme de Fe-BTC (a) commercial (b) synthétise.

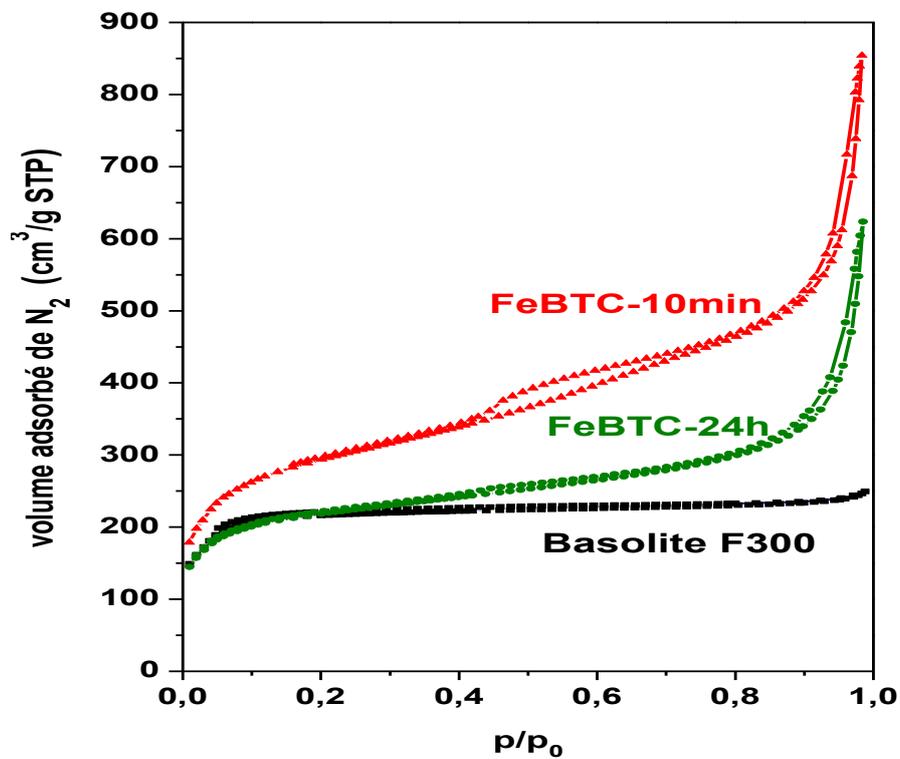


Figure. 2 : Isotherme d'adsorption/désorption de N_2 de Fe-BTC, Basolite F300, H3BTC.

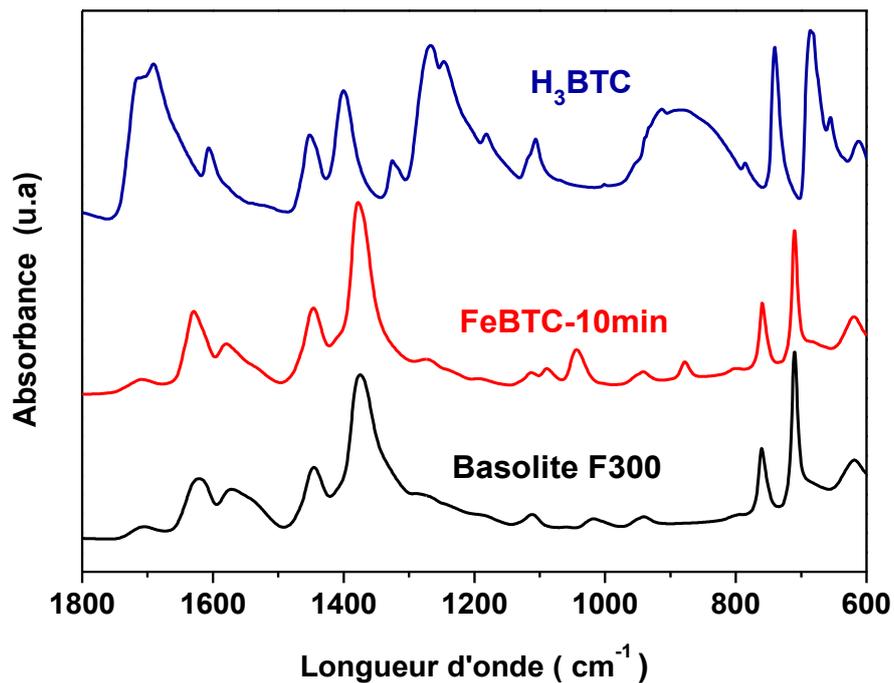


Figure .3 : Spectre IR-ATR de Fe-BTC, Basolite F300, H3BTC.

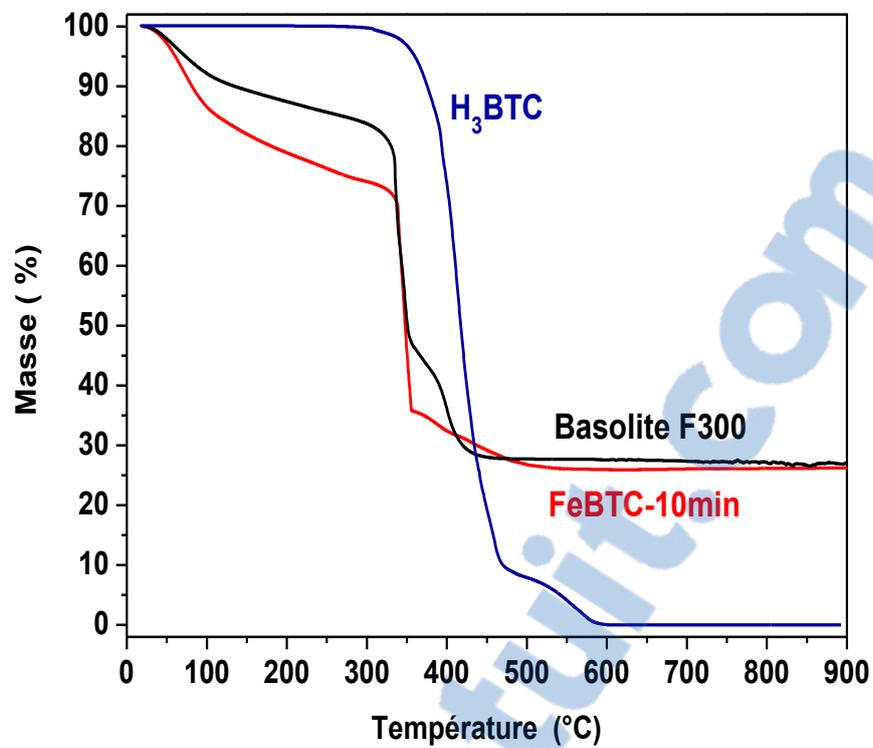


Figure.4 : Thermogramme de Fe-BTC, Basolite F300, H3BTC.

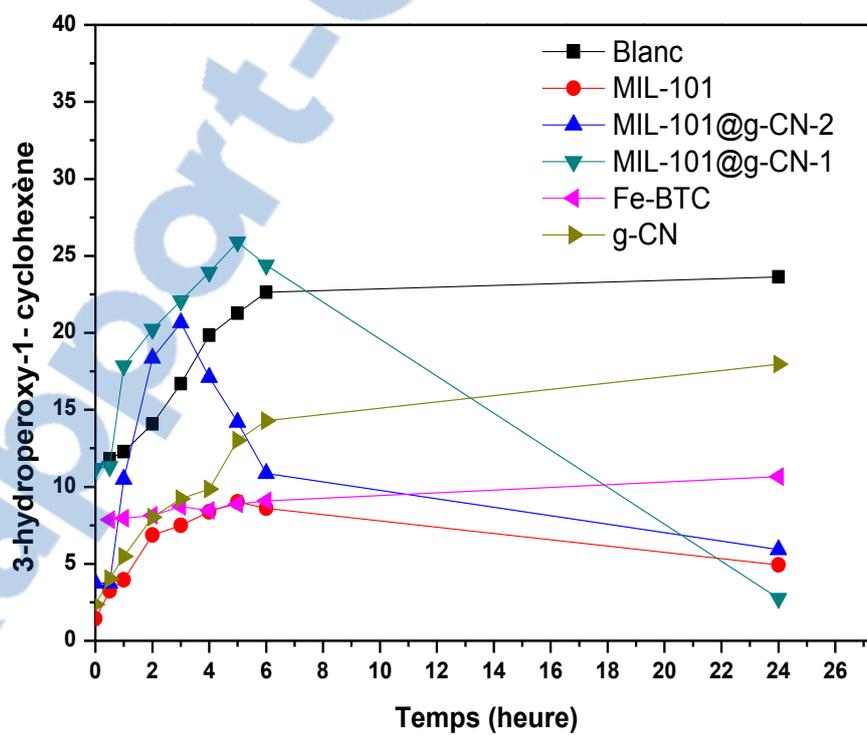
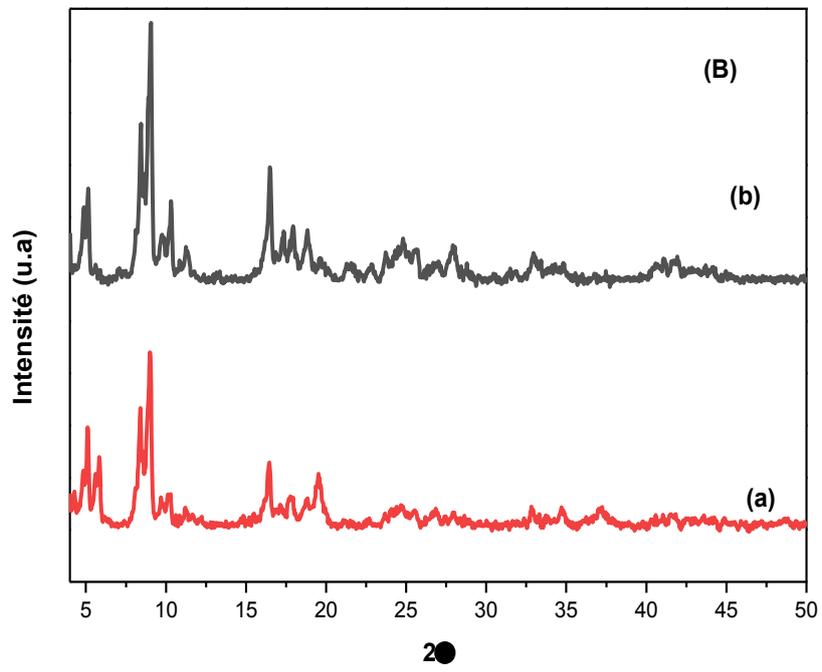
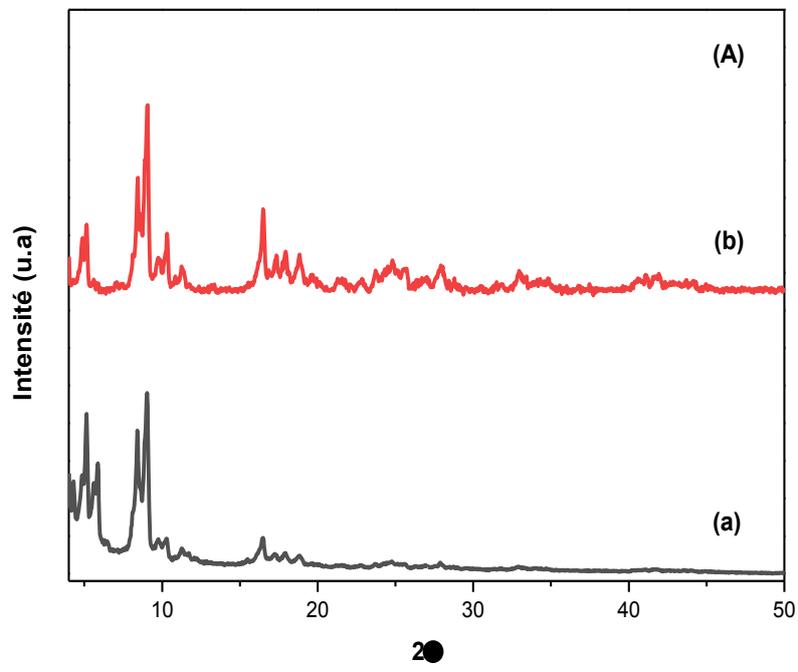


Figure.V.5 : le taux de la conversion de 3-hydroperoxy-1- cyclohexène en fonction du temps.



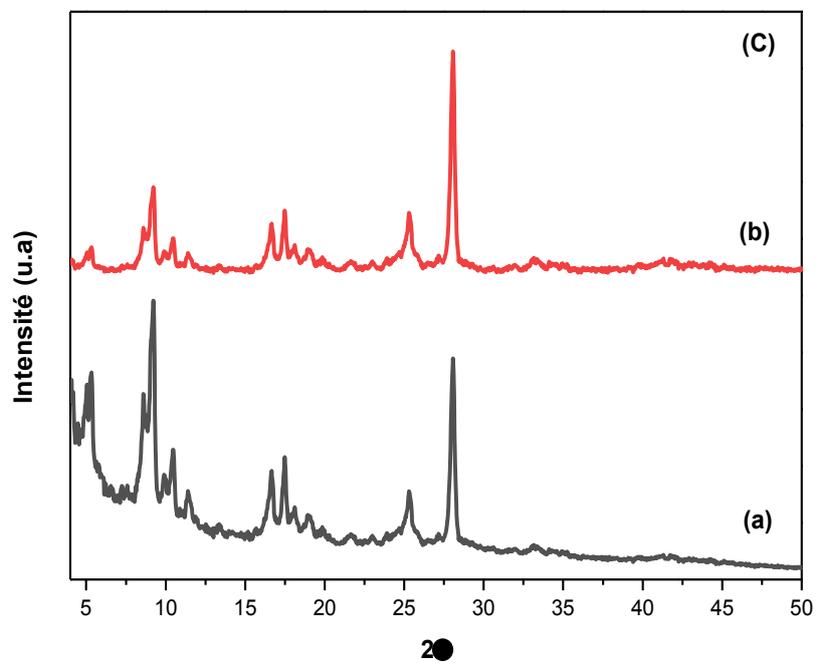


Figure .6 : Diffractogramme de (A) MIL-101 (B) MIL-101@g-CN-1(C) MIL-101@g-CN-2, Avant (a) Après (b) 5 testes catalytiques .

[1] Manuel Sanchez-Sanchez, Iñigo de Asua, Daniel Ruano, and Kenya Diaz Cryst. Growth Des. 15, 4498–4506 DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00755, (2015).

Résumé

L'objectif de ce travail est de développer de nouveaux matériaux nanocomposite de type MOFs dont la structure poreuse est contrôlée en taille et en morphologie dès l'étape de synthèse. Nous nous sommes alors intéressés à la synthèse basée sur l'incorporation d'un matériau semi-conducteur organique g-C₃N₄, autour et au sein des cavités des pores d'un MOFs de type MIL-101. Ce type de synthèse permet l'obtention de composite appelé MIL-101@g-CN, micro et mésoporeux lorsque le g-C₃N₄ est ajouté au milieu de synthèse. En outre, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation des composites obtenus de manière approfondie. Ensuite, nous avons testé les différents matériaux dans l'adsorption du CO₂ et en catalyse hétérogène dans l'oxydation de cyclohexène.

Mots Clés :

Metal-Organic-Frameworks; Matériaux hybrides; Matériaux fonctionnels; MIL-101; g-C₃N₄; adsorption CO₂; Dubinin-Radushkevich; Toth; Langmuir-Freundlich; Oxydation Cyclohexène.