



HAL
open science

Développement de MOFs fonctionnels sur support solide : application à la photochimie.

Guillaume Genesio

► **To cite this version:**

Guillaume Genesio. Développement de MOFs fonctionnels sur support solide : application à la photochimie.. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT : 2018MONTTS125 . tel-02280145

HAL Id: tel-02280145

<https://theses.hal.science/tel-02280145>

Submitted on 6 Sep 2019

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

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

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et physico-chimie

École doctorale 459 Science Chimique Balard

Unité de recherche : Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Développement de MOFs fonctionnels sur support solide : application à la photochimie.

Présentée par Guillaume GENESIO
Le 19 Novembre 2018

Sous la direction de Daniel MEYER
et Marc FONTECAVE

Devant le jury composé de

Caroline MELLOTT-DRAZNIÉKS, Directrice de Recherche, Collège de France

Thierry LOISEAU, Directeur de Recherche, UCCS

Vincent JOUSSEAUME, Directeur de Recherche, CEA LETI

Winfried LEIBL, Directeur de Recherche, CEA Saclay

Mikhael BECHELANY, Chargé de Recherche, IEM

Marc FONTECAVE, Professeur, Collège de France

Daniel MEYER, Directeur de Recherche, CEA ICSM

Présidente du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Co-directeur de thèse

Co-directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Remerciements :

Je souhaiterais tout d'abord remercier les membres du jury. Caroline MELLOTT-DRAZNIIEKS, directrice de recherche au Collège de France, qui a présidé ce jury de thèse. Thierry LOISEAU, directeur de recherche à l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide et Vincent JOUSSEAUME, chercheur CEA au LETI, qui ont accepté d'évaluer mes travaux en tant que rapporteurs. Winfried LEIBL, chercheur CEA Saclay et Mikhael BECHELANY, Chargé de recherches à l'institut européen des membranes d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse, ainsi que Marc FONTECAVE, professeur au collège de France et Daniel Meyer, chercheur CEA à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, d'avoir co-dirigé ma thèse. Merci pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et également pour la riche discussion scientifique qui s'en est suivie.

Je remercie chaleureusement mes deux co-directeurs de thèse Daniel MEYER et Marc FONTECAVE, pour la confiance qu'ils m'ont accordée. Plus spécialement, Daniel MEYER d'avoir pu intégrer son équipe du Laboratoire des systèmes HYbrides pour la Séparation (LHYS) durant plus de trois années, d'abord comme stagiaire puis ensuite comme thésard et Marc FONTECAVE de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pendant une courte durée où j'ai eu la chance et le plaisir de réaliser les expériences photocatalytiques.

J'adresse mes sincères remerciements à mes deux encadrants, Jérôme MAYNADIE et Michaël CARBONI pour m'avoir fait confiance et donné l'opportunité de réaliser cette thèse. Merci à eux pour la liberté d'action que j'ai pu avoir et pour leurs conseils avisés. Merci aussi à Damien Bourgeois pour son regard extérieur porté sur mes travaux lors de nos réunions de labo.

J'aimerai également remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail, à l'ICSM, avec Joseph LAUTRU et Renaud PODOR pour le MEB, Mickaël ODORICO pour l'AFM, Bruno CORSO pour la DRX, et plus particulièrement Grégoire PAILLE, du Collège de France, qui m'a aidé dans les expériences de photocatalyse où j'ai pu bénéficier de son expérience.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe pédagogique du département Science et Génie des Matériaux de l'IUT de Nîmes, où j'ai pu réaliser des MCE. Merci à Philippe DEPEYRE de m'avoir reçu au sein de son département et merci en particulier à Jean-François TAMBIAPPA pour son aide et son support sans faille.

Je remercie vivement tout le personnel de l'institut, et plus particulièrement les membres de l'équipe du LHYS ainsi que mes collègues de bureau que j'ai pu côtoyer durant ces trois années. Le bureau, parmi Bertrand, David, Jérémy, Karima, Solène, Théo, Thomas, et Victor. Le laboratoire avec Ali, Aline, Damien, Elisa, Halima, Jingxian, Julie, Marine, Ricardo et Valentin. Tous ont contribué à rendre ce travail agréable. Je leur exprime ma profonde sympathie. Merci également aux amis du CSMP restés à Marcoule, Maeva et Amaury, pour nos déjeuners devenus rituels.

J'adresse également mes remerciements aux différentes personnes rencontrées lors de mes stages, plus particulièrement Florence GUILLIERE, Jean-Marc LANCELIN, Jean AUPIAIS, Benoît BRUNEL, Violaine GOUDY et Jérôme MAYNADIE, qui ont fait preuve de bienveillance et qui m'ont donné l'envie de poursuivre jusqu'en thèse.

Pour finir, mes plus profonds remerciements vont à ma famille et surtout mes parents pour m'avoir donné toutes les chances de réussir. Je leur exprime toute ma reconnaissance de leur soutien.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART : DES MOFS A L'ELABORATION DE MOF PHOTO-ACTIFS SUR SUPPORT SOLIDE TCO.	5
1.1. LES MOFS ET LEURS PROPRIETES.	7
1.1.1. Terminologie et définition.....	7
1.1.2. Formation – Synthèse.....	10
1.1.3. Stabilité des MOFs.....	11
1.1.3.1. Stabilité chimique.....	11
1.1.3.2. Stabilité thermique.....	12
1.1.3.3. Stabilité mécanique.....	13
1.1.4. Défauts structurels.	14
1.1.5. Modifications post-synthèse (PSM).	15
1.1.6. Essor et applications des MOFs.....	16
1.2. MOF (ZR) UiO-67.	18
1.3. MOF A BASE DE TITANE.....	20
1.4. MOF SUR SUPPORT TCO.....	21
1.4.1. Choix TCO.	22
1.4.2. Optimisation de la surface du support.....	22
1.4.3. Techniques employées.	23
1.4.4. Littérature de la croissance directe in situ sur TCO de UiO-66 et MIL-125.....	29
1.4.4.1. Croissance directe in situ sur TCO des MOFs UiO-66 et UiO-67@Ru.....	29
1.4.4.2. Croissance directe in situ du MIL-125 sur TCO.....	32
1.6 OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE.	34
BIBLIOGRAPHIE.....	35
CHAPITRE 2 : MISE EN FORME DE MOFS PHOTO-ACTIFS A BASE DE ZIRCONIUM SUR SUPPORT TRANSPARENT ET CONDUCTEUR.	55
2.1. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS.	58
2.2. SYNTHÈSE DU MOF UiO-67@RU SUR SUPPORT ITO – CONTRÔLE DE LA CROISSANCE.....	61
2.2.1. Utilisation de l'acide benzoïque comme modulateur.	62
2.2.2. Utilisation de l'acide acétique comme modulateur.	65
2.3 CARACTÉRISATION DE LA MANIPULATION DE RÉFÉRENCE.	69
2.3.1. Topologie de surface.	70

2.3.2. Cristallinité du matériau.....	76
2.3.3. Caractérisation du MOF UiO-67@Ru.	78
2.4. SUIVI DE CROISSANCE.	82
2.5. INCORPORATION DU CATALYSEUR PSE ZR/TI.	85
2.6. AUTRES STRATEGIES D'INCORPORATION DU PHOTOSENSIBILISATEUR RUTHENIUM – PSE DU LINKER ET UTILISATION DU MOF-867.	93
2.7. SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DU MOF-867@RU-TI PAR ECHANGE PSE ZR/TI DU MOF-867@RU.	95
2.8. FORMATION D'UNE MONOCOUCHE DU SYSTEME UIO-67@RU.....	98
2.9 CONCLUSION.	101
BIBLIOGRAPHIE.....	102
CHAPITRE 3 : MOF A BASE DE TITANE SUR TCO.....	104
3.1. MOF MIL-125 SUR TCO.....	106
3.1.1 Contrôle de la croissance du MOF MIL-125 sur plaque TCO.....	106
3.1.2. Optimisation et évolution de la morphologie des cristaux de MOF MIL-125.....	110
3.2. CONTROLE DE LA CROISSANCE DU MOF MIL-125-NH ₂ SUR SUPPORT TCO.....	113
3.3. SYNTHÈSE DU MOF TI-BPDC SUR TCO.....	115
3.4. CONCLUSION.	120
BIBLIOGRAPHIE.....	121
CHAPITRE 4 : APPLICATIONS EN PHOTOCATALYSE.....	123
4.1. INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE MOF ET PHOTO-REDUCTION DU CO ₂	125
4.1.1. Contexte environnemental.	125
4.1.2. PHOTO-REDUCTION DU CO ₂	126
4.1.3. Mécanisme photochimie d'un MOF.....	128
4.1.4. MOFs de la série UiO-66 et MIL-125 polyfonctionnels, actifs en photochimie.	129
4.2. PHOTO-DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE (B.M).	132
4.2.1. Méthodologie.	132
4.2.2. Résultats et cinétique de photo-dégradation.	133
4.2.3. Mécanisme de photo-dégradation.....	134
4.2.4. Cyclabilité des systèmes de MOF photo-actifs supportés sur ITO.	137
4.3. PHOTO-REDUCTION DU CO ₂	138
4.3.1 Méthodologie.	138
4.3.2. Conditions expérimentales.....	141
4.3.3. Résultats catalytiques du système MOF-867.	143

4.3.4 Résultats catalytiques du système MIL-125.....	146
4.3.5. Bilan des résultats catalytiques.....	148
4.3.6. Caractérisations post-catalytique.....	149
4.4 CONCLUSION.....	151
BIBLIOGRAPHIE.....	152
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	155
ANNEXES.....	159
1. MODE OPERATOIRE DES SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS :.....	160
A1. Synthèses des MOFs sur support solide.....	160
A2. Synthèse du composé (1) Ru(bpy) ₂ Cl ₂	163
A3. Synthèse du composé (2) (2,2' bipyridine-5,5'-dicarboxylic acide).....	163
A4. Synthèse du composé (3) [Ru ^{II} (bpy) ₂ 5,5-dcbpy]Cl ₂	164
A5. Spectre IR haute fréquences de la série de MOF UiO-67.....	165
A6. Spectre XPS global et hautes résolutions du MOF UiO-67@Ru-Ti sur ITO.....	166
A7. MIL-125 sur FTO, côté verre.....	166
A8. MIL-125 Monocouche.....	167
A9. MIL-125-NH ₂ poudre.....	167
A10. Cluster titane.....	168
A11. Photocatalyse du CO ₂	170
2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS – APPAREILLAGES.....	171
A) Microscopie électronique à balayage.....	171
B) Microscopie à force atomique.....	171
C) Diffraction des rayons X poudre DRXP.....	171
D) Résonance magnétique nucléaire.....	171
E) Spectrométrie par torche à plasma ICP-OES.....	172
F) Fluorimétrie.....	172
G) Spectroscopie d'absorption IR-TF.....	173
H) Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	173
I) Spectroscopie de photoélectrons XPS.....	173

Abréviations :

- Acronymes et symboles :

ν : Vibration d'élongation (Infra-rouge).

δ : En RMN : Déplacement chimique (en ppm) ; En Infra-rouge : vibration de déformation.

J : Constante de couplage.

AFM : Microscopie par force atomique (*Atomic Force Microscopy*).

ALD : Dépôt en couche atomique (*Atomic Layer Deposition*)

ATG : Analyse thermogravimétrique.

CPO : Orientation Préférentielle Cristallographique (*Cristallographic Preferential Orientation*).

DRXP : Diffraction de rayons-X poudre.

DSSC : Cellule solaire à pigments (*Dye-sensitized Solar Cell*).

EDX : Spectrométrie à dispersion d'énergie (*Energy Dispersive X-ray spectrometry*).

EPD : Dépôt électrophorétique (*ElectroPhoretic Deposition*).

GC : Chromatographie gazeuse (*Gas Chromatography*).

ICP-OES : Spectrométrie d'émission optique - Ionisation par torche à plasma (*Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*).

IR : Infra-Rouge.

IUPAC :

LbL : couche par couche (*Layer by Layer*).

LPE : Epitaxie en phase liquide (*Liquid Phase Epitaxy*).

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MEB-BSE : MEB électrons rétro-diffusés.

MEB-SE : MEB électrons secondaires

NHE : Electrode normale à l'hydrogène (*Normal Hydrogene Electrode*).

PC : Polymère de coordination.

PCP : Polymère de coordination poreux.

PSE : Echange Post-Synthèse (*Post-Syntetic Exchange*).

PSM : Modification Post-Synthèse (*Post-Syntetic Modification*).

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire.

SAM : Monocouche accrochée à la surface (*Surface Anchored Monolayer*).

SBU : Unité de construction secondaire (*Secondary Building Unit*).

SURMOF : MOF montés en surface (*Surface-Mounted MOF*).

TON : Nombre de rotation (*TurnOver Number*).

UV : Ultra-violets.

XPS : Spectrométrie par rayons-X.

ZIF : Réseau imidazolate zéolitique (*Zeolite Imidazole Framework*).

▪ Produits (molécules et matériaux) :

B.M : Bleu de méthylène.

BDC : Acide téréphtalique (*Benzene-1,4-dicarboxylic acid*).

BDC-NH₂ ou ATA : Acide 2-aminotéréphtalique (*2-Aminoterephthalic acid*).

BIH : 1,3-Diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1H-benzimidazole.

BNAH : 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide.

BPDC : Acide 4,4'-biphényldicarboxylique.

BPYDC : Acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique.

BTC : Acide 1,3,5-benzènetricarboxylique.

DMF : N,N-diméthylformamide.

FTO : Oxyde d'étain dope au fluor (*Fluorine-doped tin oxide*).

HBPTC :

ITO : Oxyde d'indium-étain (*Indium tin oxide*).

TCO : Oxyde transparent et conducteur (*Transparent Conductive Oxyde*).

TCPP : Acide 4,4',4'',4'''-(5,10,15,20-porphyrinetétrayl)tetrabenzoïque (tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin).

TEOA : triethanolamine.

▪ MOFs :

UiO : Université d'Oslo (*Universitetet i Oslo*).

MIL : Matériaux de l'Institut Lavoisier.

NU : Université Northwestern (*Northwestern University*).

CAU : Université Christian Albrecht de Kiel (*Christian-Albrechts-Universität zu Kiel*).

HKUST : Université des sciences et technologies de Hong Kong (*Hong Kong University of Science and Technology*).

Introduction générale.

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur le développement de la fonctionnalisation d'une surface conductrice transparente (ITO ou FTO) par des matériaux hybrides polyfonctionnels. L'objectif principal consiste à produire un système de séparation de charge photo-induite pour des applications potentielles en photochimie et photo-électrochimie. Si l'essentiel des travaux ont consistés à la synthèse et caractérisation des systèmes, quelques essais de photo-dégradation de molécules organiques et de réduction de CO₂ ont été réalisés

Les matériaux utilisés appartiennent à la classe des polymères de coordinations aussi appelée MOFs (Metal-Organic Frameworks). Ces matériaux connaissent un nombre exponentiel de parution d'articles scientifiques et sont utilisés dans de nombreuses applications. Néanmoins, ils sont le plus souvent synthétisés sous forme de poudre. Pour en tirer les avantages au maximum et avoir un objet facilement manipulable et plus abouti technologiquement, il est nécessaire de développer un objet technologique permettant une mise en œuvre plus facile. Notre choix s'est porté sur le développement de support solide fonctionnalisé et la maîtrise de leur mise en forme. En vue d'applications photo-catalytiques, il est nécessaire de mettre en œuvre des MOFs essentiellement photo-actifs dans le domaine du visible. De ce point de vue, l'approche développée n'est pas de synthétiser de nouveau MOF mais d'intégrer la polyfonctionnalisation nécessaire dans un MOF déjà connu de type à base de zirconium avec le MOF UiO-67 et à base de titane avec le MOF MIL-125. L'enjeu particulier de ces travaux de thèse est le développement et le contrôle de la croissance de ces matériaux sur des supports solides. Nous avons choisi d'utiliser des supports du type TCO (Transparent Conductive Oxyde), qui sont transparents et conducteurs. En maîtrisant les conditions expérimentales, nous avons obtenu une fonctionnalisation fine, homogène et résistante de matériaux actifs sur support solide capables de réaliser des réactions photo-catalytiques.

Le développement méthodologique de la fonctionnalisation de surface (ITO et FTO) a été réalisé sur des MOFs modèles de type UiO-67. Le contrôle de la croissance sur support a été obtenu par une adaptation des conditions de synthèse. Ce contrôle de la croissance a abouti à la définition d'une stratégie de synthèse permettant de répondre aux exigences de notre cahier des charges : la conservation de leur morphologie, de leur cristallinité, la tenue des MOFs sur le support, une couche de cristaux fine et homogène laissant passer la lumière. A partir des systèmes modèles de type UiO-67 il a été possible de produire des systèmes polyfonctionnels soit par modifications post synthétiques soit directement pendant la synthèse. Des essais de photodégradation de bleu de méthylène (polluant organique) ont pu valider leur photoréactivité. La méthodologie développée pour les MOF UiO-67 a été transposée avec succès aux MOF MIL-125 et MIL-125-NH₂ démontrant la portabilité de la stratégie vers d'autres types de MOF.

Ce manuscrit est divisé en 4 parties. Un premier sur l'état de l'art et la description des connaissances nécessaires pour la compréhension de l'étude comprenant une généralité sur les MOFs utilisés et la fonctionnalisation de surface TCO par des MOFs, en particulier concernant nos modèles d'intérêts (UiO-67 et MIL-125).

Les résultats seront présentés et discutés en trois chapitres distincts. Ainsi, le second chapitre de ce manuscrit concerne les travaux de contrôle de la croissance de MOFs à base de zirconium sur support solide ITO et de l'intégration des fonctions de photosensibilisation et de catalyse. Le développement de la croissance de MOF à base de titane sur support ITO et FTO sera détaillé dans la troisième partie. Enfin, le quatrième et dernier chapitre concerne les applications photo-catalytiques des systèmes développés sur support TCO. Cela porte sur les résultats de l'étude de la photo-dégradation du bleu de méthylène et de la photocatalyse du CO₂ réalisée au Collège de France.

Chapitre 1 : Etat de l'art : Des MOFs à l'élaboration de MOF photo-actifs sur support solide TCO.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART : DES MOFS A L'ELABORATION DE MOF PHOTO-ACTIFS SUR SUPPORT SOLIDE TCO.....	5
1.1. LES MOFS ET LEURS PROPRIETES.	7
1.1.1. Terminologie et définition.....	7
1.1.2. Formation – Synthèse.....	10
1.1.3. Stabilité des MOFs.....	11
1.1.3.1. Stabilité chimique.....	11
1.1.3.2. Stabilité thermique.....	12
1.1.3.3. Stabilité mécanique.....	13
1.1.4. Défauts structurels.	14
1.1.5. Modifications post-synthèse (PSM).	15
1.1.6. Essor et applications des MOFs.....	16
1.2. MOF (ZR) UIO-67.	18
1.3. MOF A BASE DE TITANE.....	20
1.4. MOF SUR SUPPORT TCO.....	21
1.4.1. Choix TCO.	22
1.4.2. Optimisation de la surface du support.....	22
1.4.3. Techniques employées.....	23
1.4.4. Littérature de la croissance directe in situ sur TCO de UiO-66 et MIL-125.....	29
1.4.4.1. Croissance directe in situ sur TCO des MOFs UiO-66 et UiO-67@Ru.....	29
1.4.4.2. Croissance directe in situ du MIL-125 sur TCO.....	32
1.6 OBJECTIFS DES TRAVAUX DE THESE.	34
BIBLIOGRAPHIE.....	35

Ce premier chapitre présente les matériaux poreux hybrides à caractère inorganique et organique, de type MOF (Metal-organic framework). Cette classe de matériaux est définie et leurs propriétés et applications sont présentées, avec un intérêt particulier portant sur les MOFs à base de zirconium (MOF-Zr) et de titane (MOF-Ti). L'élaboration de ces matériaux sur support solide, notamment les supports transparents et conducteurs (TCO) est aussi décrite avec un regard porté sur leur application en photochimie.

1.1. Les MOFs et leurs propriétés.

1.1.1. Terminologie et définition.

Le terme de réseau métal-organique, en anglais metal-organic framework, abrégé MOF, désigne une classe de matériaux poreux formés d'un réseau périodique entre des métaux ou clusters métalliques et des ligands organiques, reliés par des liaisons de coordinations fortes. De par leur nature organique et inorganique, ces matériaux poreux sont dits hybrides et peuvent aussi être appelés polymères de coordination (PCs), qui est leur appellation première. Ils sont issus des développements initiés par les travaux d'Alfred Werner en 1893 décrivant la structure d'un complexe octaédrique d'un métal de transition ($\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}_3, n\text{NH}_3$) et des travaux de K.A. Hoffman en 1897 décrivant pour la première fois un polymère de coordination formé par l'ajout de benzène à un précurseur de nickel¹. Les premiers travaux mettant en évidence les PCs remontent à la fin 1989 avec les travaux de B.F. Hoskins avec la synthèse du matériau $(\text{Cu}^{\text{I}}[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4])_n^{n+}$ ². La simplicité des synthèses laissent envisager l'opportunité de développer une multitude de structures³. Il en émerge aussi de nouvelles opportunités offertes par cette nouvelle classe de matériaux notamment en catalyse, compte tenu de cavités plus volumineuses que les zéolites (réseau tétraédrique inorganique TO_4 avec $\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$ ou P), servant de références. Le terme de MOF est ensuite mis en avant par O. Yaghi plus tard en 1995^{4,5}. C'est seulement en 2013 que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recommande la terminologie appropriée pour définir et désigner ces matériaux⁶. D'après cette recommandation, le terme de MOF désigne un réseau de coordination avec des ligands organiques, contenant potentiellement des espaces vides. Bien souvent, ce terme est utilisé pour les matériaux cristallins possédant une porosité permanente. Le terme de polymère de coordination PC, ou encore polymère de coordination poreux PCP sont de moins en moins utilisés et englobent une plus large variété de matériaux comme des polymères de coordination non cristallins. MOF est défini par O. Yaghi lui-même comme un matériau disposant d'un réseau robuste aux cavités accessibles. La structure géométrique doit être bien définie, et donc cristalline⁷. De par leur nature organiques et inorganiques, les MOFs sont souvent décrits comme à mi-chemin entre les polymères organiques et les zéolites inorganiques, comme l'illustre la figure 1, montrant les trois classes usuelles de solides poreux cristallins (non exhaustif).

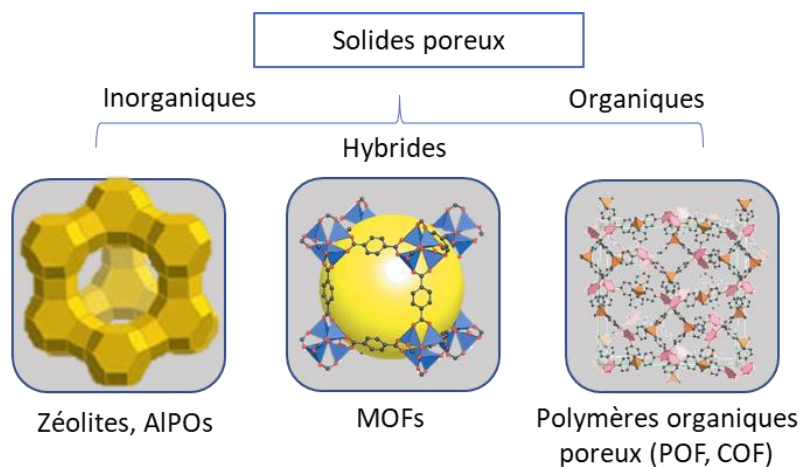


Figure 1 : Schéma de classification des solides poreux accompagné d'exemples (Faujasite, MOF-5(Zn) et COF-109).

Les MOFs s'organisent par métallos assemblage entre des sous unités inorganiques métallique ou de type clusters (SBU ou unité de construction secondaire)⁸, et entre des ligands organiques polytopiques appelés linkers. Les linkers organiques sont quant à eux composés de groupements complexant à leurs extrémités (au minimum bidentates) afin de se lier aux clusters métalliques par chélation et d'organiser le réseau (fig. 2). Les réseaux ainsi formés peuvent quant à eux être de une à trois dimensions dans l'espace selon la coordination du cation métallique ou cluster (fig. 3). Le réseau périodique laisse apparaître des cavités formant la porosité du matériau. Cette porosité peut varier de la micro (diamètre < 2 nm) à la méso porosité (diamètre 2-50 nm). Cette porosité permanente confère au MOF une faible densité et une grande surface spécifique, qui varie généralement de 100 à plus de 7000 m².g⁻¹ dépassant largement les autres matériaux poreux comme les zéolites ou le charbon actif^{9, 10}. Par exemple, des MOFs à très haute surface spécifique ont été synthétisé par l'équipe de J.T. Hupp et al. en 2012¹⁰. Dans ces travaux, le MOF NU-110E (NU signifiant Northwestern University) à base de cuivre détient le record en atteignant expérimentalement une surface spécifique BET (Brunauer-Emmett-Teller) de 7140 m².g⁻¹. Ce challenge a été permis en activant le MOF avec du CO₂ supercritique afin d'éliminer le plus possible de solvants résiduels et sans écrouler la porosité et déstructurer le MOF.

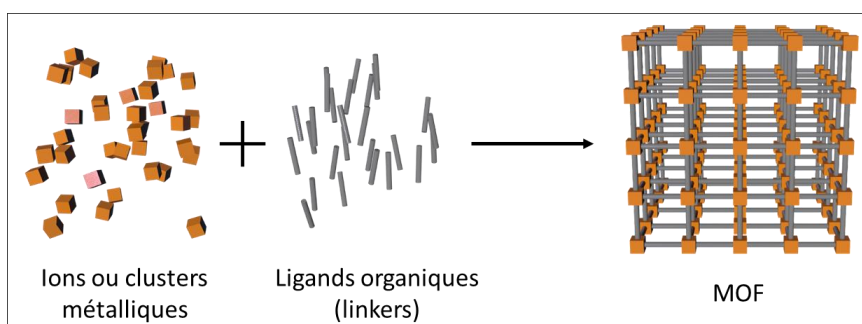


Figure 2 : Schéma de la formation d'un MOF, à partir d'ions métalliques et de ligands organique comme réactifs.

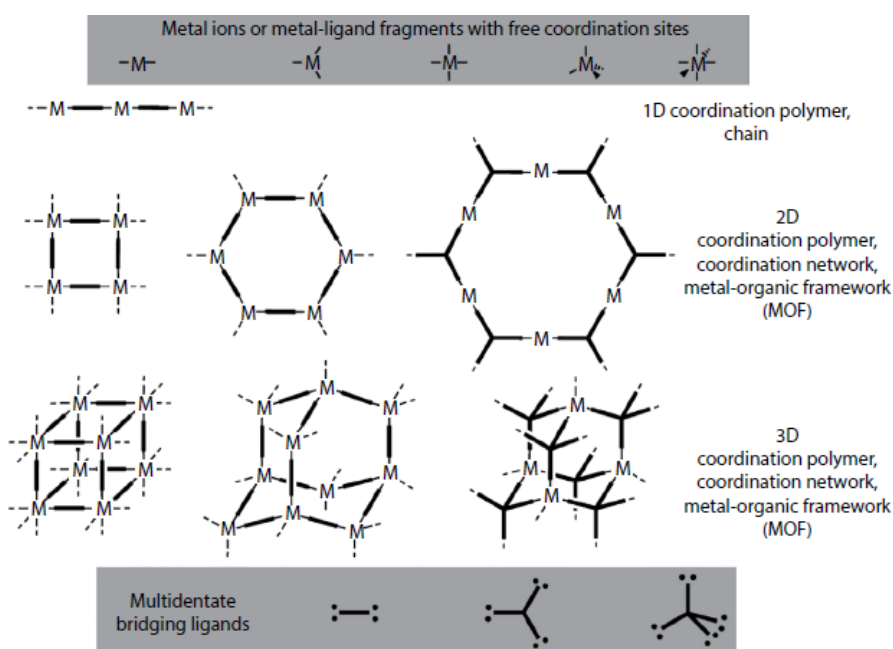


Figure 3 : Schéma représentant la construction de réseaux 1D, 2D ou 3D de MOF à partir de blocs de constructions. Reproduit de C. Janiak and J. K. Vieth, *New J. Chem.*, 2010, 34, 2366, avec la permission de Royal Society of Chemistry.

Des combinaisons possibles entre clusters et linkers, il en résulte ainsi une riche diversité en composition et structure des entités de MOFs pouvant être conçus^{11, 12}. Il s'agit là de l'atout majeur des MOFs, une diversité infinie suivant le choix du ligand et du métal utilisé. Cette richesse est illustrée sur la figure 4, par quelques clusters (SBU) et ligands organiques souvent utilisés pour construire un MOF. Cette versatilité a émergé notamment avec la synthèse du MOF-5 (Zn, BDC), par les travaux de O. Yaghi et al., qui est le premier MOF à porosité permanente (jusqu'à 350°C), et dont le MOF est le premier d'une série de 16 MOFs obtenus par l'extension du linker en taille^{13,14}. Le choix du linker organique ou son augmentation en taille permet aussi d'ajuster la taille des cavités ainsi que de leur forme (triangulaire, carré ou hexagonale). C'est un moyen facile pour augmenter la taille de la porosité et le volume des pores. Cette adaptation en taille est très recherchée dans certaines applications permettant par exemple une meilleure diffusion de liquides ou de gaz à l'intérieur des pores.

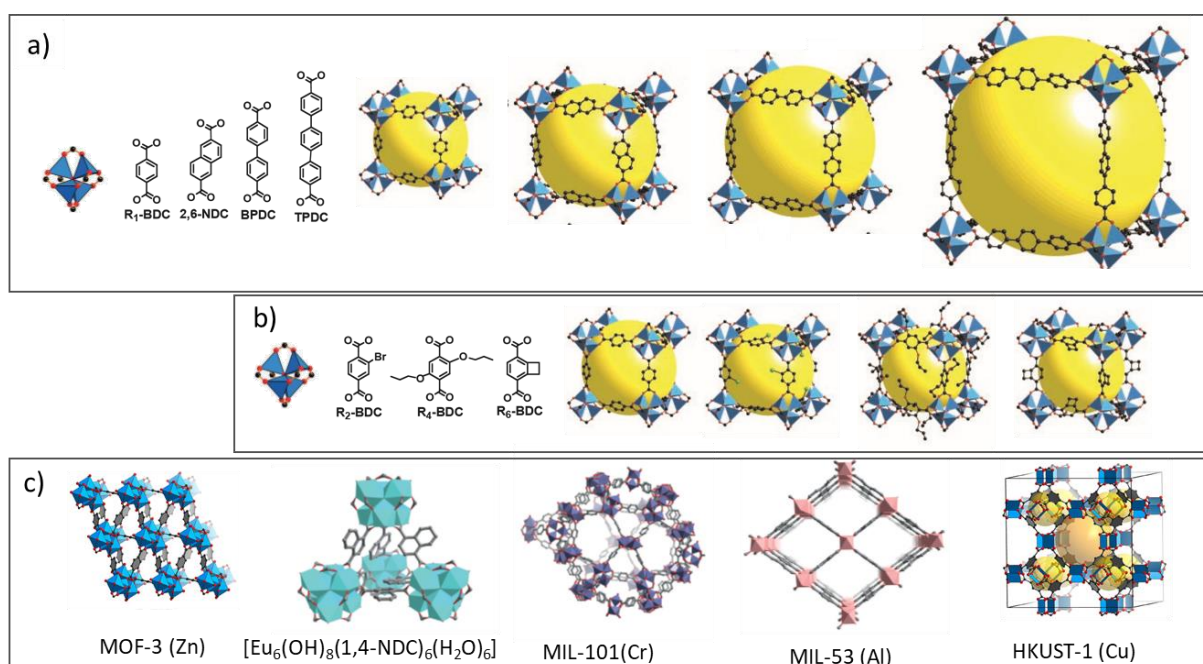


Figure 4 : Illustration de la variété de MOF : (a) et (b) Série de MOFs isoréticulaires (IRMOFs) partageant la même topologie cubique. (a) Extension du linker conduisant à la formation de cavité plus large. (b) fonctionnalisation du linker. (c) Série de 5 MOF de linkers et métaux différents. Les sphères jaunes représentent les cavités des MOFs. *Adapté de Jesse L.C. Rowsell et Omar M. Yaghi, Microporous and Mesoporous Materials Volume 73, Issues 1–2, 6 August 2004, Pages 3-14, avec la permission de Elsevier.*

1.1.2. Formation – Synthèse.

Les cristaux de MOFs peuvent être obtenus selon différentes méthodes : par voie solvothermale (méthode la plus conventionnelle), par sono chimie, par micro-ondes ou encore par mécano-chimie¹⁵. Les paramètres expérimentaux (tels que la température, la concentration des réactifs ou la durée de synthèse) permettent de contrôler la croissance des cristaux de MOF. L'étude menée sur le MOF CAU-1(Al) montre que plus la température est élevée, plus la cinétique de croissance du MOF est rapide (c.-à-d. avec un temps d'induction faible)¹⁶. En plus de ces paramètres, la synthèse de MOF peut être contrôlée par ajouts d'additifs. Cela permet de contrôler la taille et la morphologie, comme avec l'ajout d'agents bloquants ou de modulateurs. Ces voies et stratégies de synthèse sont représentés par le schéma de la figure 5¹⁷.

Le processus de croissance est décrit en deux étapes, par une étape de nucléation puis par l'accroissement des matériaux avec une cinétique appropriée pour aboutir à une structure cristalline¹⁸. Ainsi, l'ajout de modulateurs va permettre de contrôler la taille des cristaux en influençant ces deux étapes. Un modulateur est en général un ligand monodendate avec le même groupe fonctionnel que le linker organique servant à la construction du MOF. Son ajout engendre lors de la nucléation une compétition entre le linker et le modulateur pour former les clusters. Cela se traduit par une modification (ralentissement) du processus de nucléation et de croissance, entraînant une modification de la taille des cristaux, qui peut être ainsi contrôlé en taille^{19,20}, voir en morphologie²¹, selon la concentration en modulateur.

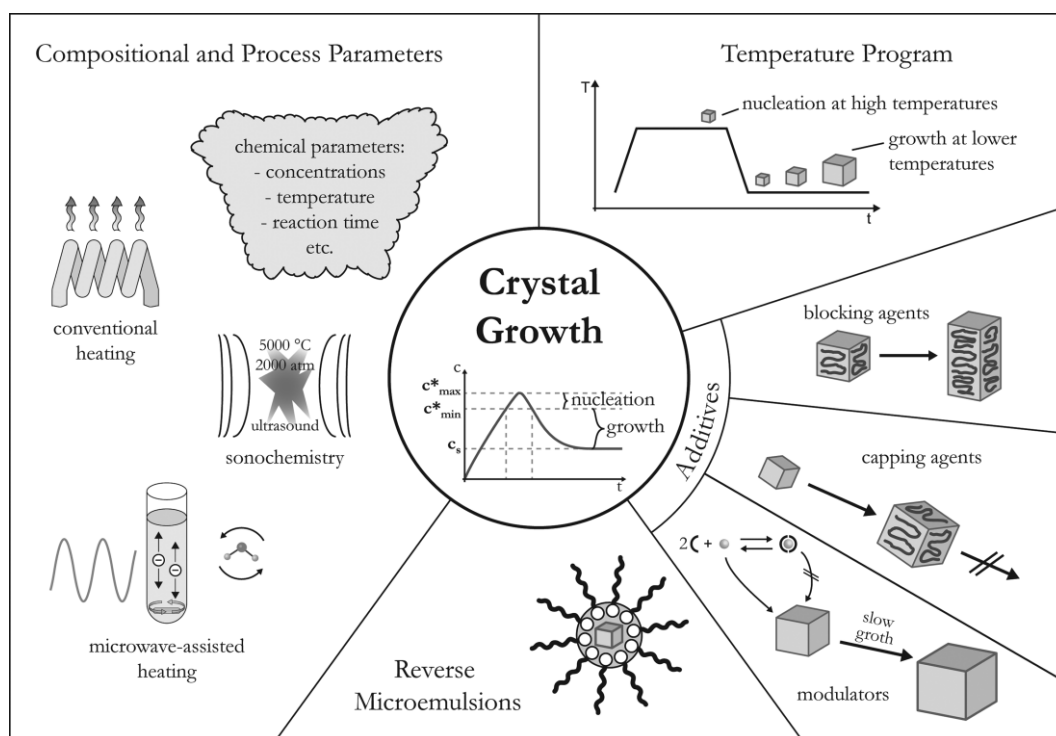


Figure 5 : Schéma des stratégies de formation d'un cristal de MOF. Reproduit avec la permission de *Chem. Rev.*, **2012**, 112 (2), pp 933–969. Copyright 2011 American Chemical Society.

Généralement, le contrôle de la croissance des MOF se fait essentiellement via la cinétique des processus de condensation des clusters et de métallogassemblage des SBU et des linkers.

1.1.3. Stabilité des MOFs.

La stabilité des matériaux de type MOF est un paramètre important et peut être classée en trois catégories : stabilité chimique, stabilité thermique et stabilité mécanique. Au regard des applications visées, un MOF doit au moins avoir une de ces trois stabilités.

1.1.3.1. Stabilité chimique.

La stabilité chimique affecte la structure du MOF, et plus particulièrement la sphère de coordination du cation métallique. Cette stabilité est gouvernée par force de la liaison de coordination entre le linker organique et le cation métallique des clusters qui peut être altéré ou alors le linker lui-même (décarboxylation dans le cas d'un ligand carboxylique par exemple). Ainsi, plus la force de liaison linker-cluster est forte, plus le MOF est stable.

La stabilité chimique dépend aussi de la valence du cation métallique au sein des clusters. En effet, cette stabilité augmente avec la valence du cation métallique en multipliant les liaisons de coordinations²². Les MOFs à cations métalliques tétravalents M^{4+} (les métaux du groupe 4 : Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+}) sont ainsi plus stables que les MOFs trivalents, divalents ou monovalents. Cela est dû à un rapport charge sur rayon ionique (Z/R) plus grand, faisant d'eux des acides durs. Ils forment des liaisons fortes avec les oxygènes des ligands carboxylates (bases dures), principalement utilisés pour former des MOFs avec des cations tétravalents²³. Ce manque de stabilité est particulièrement vrai pour les MOFs ayant des cations métalliques divalents (M^{2+}). En 2009, Low et al. ont étudié la stabilité chimique dans l'eau d'une série de MOFs, expérimentalement et théoriquement. Ils ont montré que l'hydrolyse de la liaison coordinante métal-linker est inversement proportionnelle à la force de cette dernière²². Les MOF divalents comme le MOF-5 (Zn) et le MOF HKUST-1 (Cu) se dégradent alors rapidement dans l'eau^{24, 25}. Il en résulte une limitation d'usage de ces MOFs.

Pour avoir un MOF chimiquement stable à l'eau et à d'autres molécules, il est donc nécessaire de construire un MOF avec une interaction cation métallique-ligand organique la plus forte possible ou d'utiliser une autre stratégie pour bloquer l'accès de cette liaison. L'ajout d'agents bloquants par des dopages ou fonctionnalisations du MOF avec des groupements hydrophobes se sont révélés efficaces^{26, 27}.

Un autre facteur de stabilité chimique est la nucléarité du MOF. La nucléarité du MOF correspond au nombre de linkers coordonnés avec le SBU (ou cluster), qui varie selon la topologie de ce dernier. Plus la nucléarité du cluster est grande, plus le MOF sera stable. Par exemple celle-ci peut aller jusqu'à 12 connexions, pour des clusters à cations tétravalents, car ces derniers nécessitent plus de ligands pour équilibrer leurs charges. C'est notamment le cas pour le système UiO-66 à base de zirconium qui possède la plus haute nucléarité parmi ses analogues possédant le même cluster mais des linkers différents²⁸, comme le montre la figure 6.

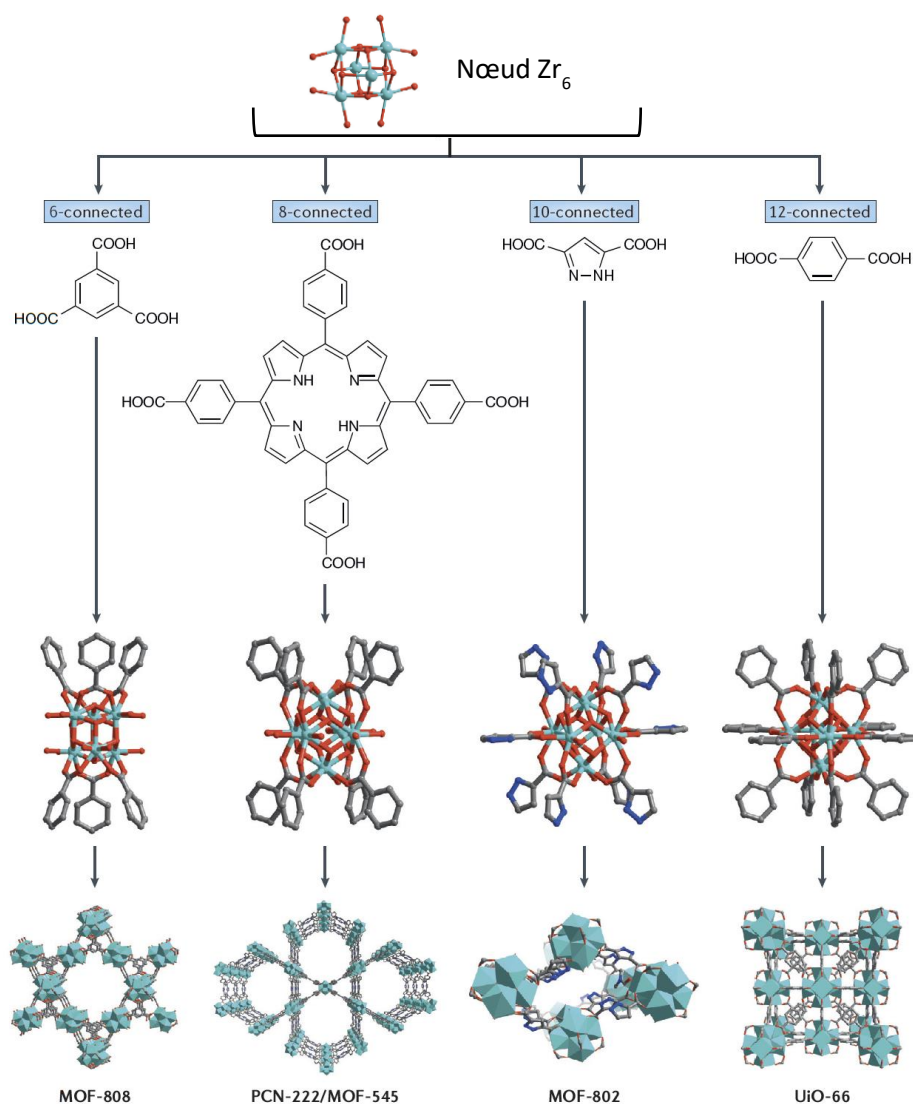


Figure 6 : Différents MOFs à base de zirconium partageant le même cluster, selon différentes nucléarités en fonction du linker utilisé. Reproduit de Farha O. et al. (2016). *Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. Nature Reviews Materials. 1. 15018*, avec la permission de Springer Nature

1.1.3.2. Stabilité thermique.

La stabilité thermique de ces matériaux est liée à la stabilité chimique. En chauffant le MOF à des températures relativement hautes, la structure du MOF est altérée et une décoordination des métaux et des ligands est observée. Le point faible des MOFs réside dans la force de liaison métal-ligand, qui est thermodynamiquement et cinétiquement le type de liaison le plus faible du MOF²⁹. De fait, la stabilité thermique est liée à la force de cette liaison et donc à sa nucléarité. Cette stabilité est mesurée par analyse thermo gravimétrique ATG. Une fois la liaison métal-ligand rompue (thermolyse), la combustion du ligand conduit à la formation d'oxyde métallique à partir des nœuds du MOF. Par ailleurs, la dégradation thermique d'un MOF peut aboutir à son amorphisation, sa déshydratation ou à l'hydrogénation ou la graphitisation anaérobie du linker³⁰. L'oxyde formé peut garder l'organisation originelle du MOF, aboutissant à des applications principalement dans l'énergie³¹.

1.1.3.3. Stabilité mécanique.

Enfin, la stabilité mécanique des MOFs est principalement caractérisée par la perte de cristallinité sous contraintes de pressions ou stress mécaniques. Due à la cristallinité de ces matériaux, ils peuvent résister à des contraintes mécaniques importantes. Ils peuvent par exemple résister à des pressions supérieures à 100 bars lorsqu'ils sont utilisés dans le stockage de gaz^{32, 33}. D'autres paramètres propres à l'étude de la résistance des matériaux sont aussi à prendre en compte et à évaluer, comme le module de Young (E), le Module de cisaillement (G) ; le Coefficient de Poisson (V), le module d'élasticité isostatique (K). Le module de Young et le coefficient de Poisson sont rarement mentionnés dans la littérature compte tenu de la difficulté d'acquérir des données expérimentales. Le module de cisaillement et le module d'élasticité isostatique ont été étudiés expérimentalement et théoriquement par W. Zhou et a. avec différents MOFs³⁴. Il est montré que les MOFs tétravalents sont plus stables mécaniquement par rapport aux MOFs divalents.

Les propriétés mécaniques des MOFs sont rarement étudiées, néanmoins, la figure 7 représente le module élastique en fonction de la dureté et compare les MOFs avec d'autres matériaux poreux³⁵. Les MOFs se situent entre les polymères purement organiques et composés inorganiques (alliages métalliques et céramiques), en étant flexibles et mou (faible E et faible H). Le module de Young (ou module élastique E), mesure la rigidité du matériau sous une charge unidirectionnelle, qui étire ou comprime élastiquement le matériau. La dureté est quant à elle la mesure de la résistance d'un matériau à une déformation élastique permanente.

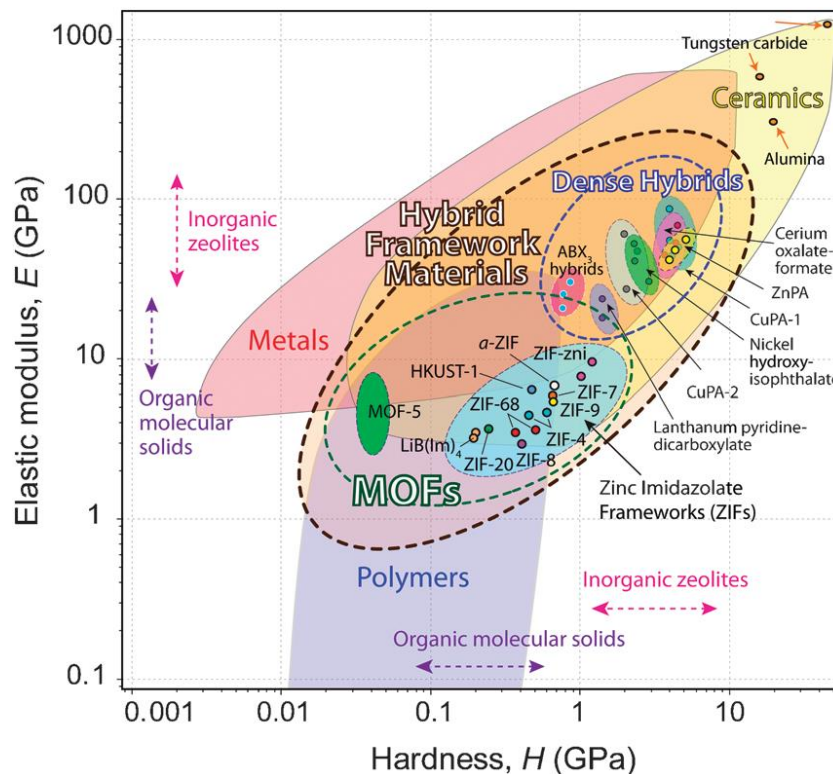


Figure 7 : Cartographie du module élastique E en fonction de la dureté H de quelques MOFs (denses et nanoporeux) ainsi que d'autres classes majeures de matériaux. Reproduit de la réf. 35 avec la permission de The Royal Society of Chemistry.

En somme, les MOFs à haute nucléarité, comme c'est le cas pour les MOFs tétravalents, sont donc plus stables chimiquement, thermiquement et mécaniquement, de par la nature de leur liaison métal-ligands.

1.1.4. Défauts structurels.

Comme nous l'avons vu, les modulateurs sont connus et utilisés pour contrôler et diminuer la croissance des cristaux. En revanche, ils sont aussi responsables de la formation de défauts dans la structure en substituant des linkers lors la synthèse de MOF.

Ils sont particulièrement présents dans les MOFs à base de linker carboxylates. C'est le cas pour la série de MOF UiO-66(Zr) puisque ces matériaux sont généralement synthétisés avec l'ajout de modérateur, leur synthèse étant difficile sans leur emploi. Du fait de leur structure composée de clusters à 12 coordinations, ils peuvent s'accommoder d'un grand nombre de défauts. Les défauts sont dus d'une part du fait de la compétition entre le ligand carboxylate et le modulateur généralement monodendate (acide carboxylique), et d'autre part du fait de la nature de la liaison acide carboxylique et du métal (fig. 8).

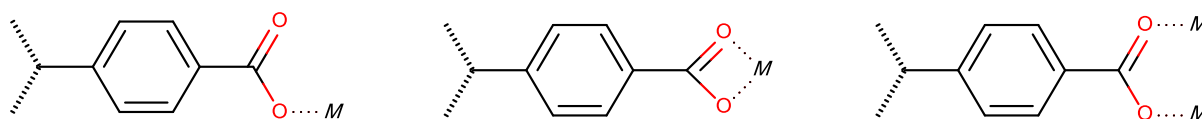


Figure 8 : Modes de coordination d'un ligand carboxylate. Monodendate (a) ; chélate (b) et bidendate (c).

La mise en évidence et la recherche de défauts sont de plus en plus étudiées par la communauté scientifique travaillant dans le domaine des MOFs³⁶. Leur mise en évidence explique parfois de meilleures performances dans certaines applications que s'il n'y avait pas de défauts. Ainsi, des défauts comme la perte de linkers ou des lacunes au sein des clusters sont bénéfiques pour certaines applications comme le stockage de gaz³⁷ et la catalyse³⁸ car ils permettent de libérer un ou plusieurs sites de coordination. Ils sont aussi utilisés pour accroître la stabilité mécanique du MOF, comme cela a été mis en évidence avec le MOF UiO-66(Zr)³⁹. L'utilisation de l'acide trifluoroacétique pendant la synthèse a permis de monocoordonner le nœud de coordination du MOF et de remplacer un linker. Le modulateur va ainsi former une liaison forte zirconium-carboxylate, plus forte que celle zirconium-linker, qui sans changer la porosité du MOF, va accroître sa stabilité mécanique.

D'une manière générale, l'ajout de modulateur favorise la formation aléatoire de défauts, dus à une faible vitesse de nucléation et de croissance. Ils sont mis en évidence par des techniques de caractérisation comme lors de mesures de perte de masse ATG, par spectrométrie de neutrons, ou encore lors d'une modification anormale de la surface spécifique engendrée par une modification des cavités du MOF.

1.1.5. Modifications post-synthèse (PSM).

Pour construire des matériaux avancés à base de MOF pour des applications spécifiques ou sophistiquées, il est parfois nécessaire d'apporter des fonctionnalités supplémentaires au MOF. Or, malgré une grande variété de possibilité de construction de MOFs, certaines combinaisons ou associations ne peuvent être obtenues directement. En revanche, grâce à la stabilité des MOFs il est possible de les modifier après synthèse. Il s'agit alors de modifications post-synthèse PSM (post-synthetic modification)^{40,41}. Ce terme désigne toute modification du MOF, et plus particulièrement lorsque des réactions chimiques sont directement réalisées sur le linker (une fonctionnalisation par exemple).

Parmi les PSM envisageables, outre une fonctionnalisation, la structure du réseau peut être modifiée par échange des cations métalliques au sein des clusters et également par échange des linkers⁴². On parle alors de PSE (Post-Synthetic Exchange). Ce terme est défini par S. Cohen dans ses travaux sur la substitution de linker carboxylates au sien du MOF UiO-66(Zr)⁴³. Les premiers échanges de cations métalliques au sein des MOF ont quant à eux été mis en évidence par les travaux de M. Dinca et al. en 2007⁴⁴. L'échange réversible et complet des ions métalliques au sein des clusters sont montrées pour la première fois, par l'étude de K. Kim et al. en 2008⁴⁵. Des MOFs à base de cadmium ($\text{Cd}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_3[(\text{Cd}_4\text{O})_3(\text{hett})_8]$) sont synthétisés et l'échange du cadmium avec du plomb est suivi dans le temps, aboutissant à l'échange complet des métaux avec la conservation de la structure du MOF. Cet échange est mis en évidence par un changement de couleur des mono cristaux (d'incolore à jaune) et par DRX mono cristaux. Cet échange est même réversible puisque l'échange inverse est ensuite possible.

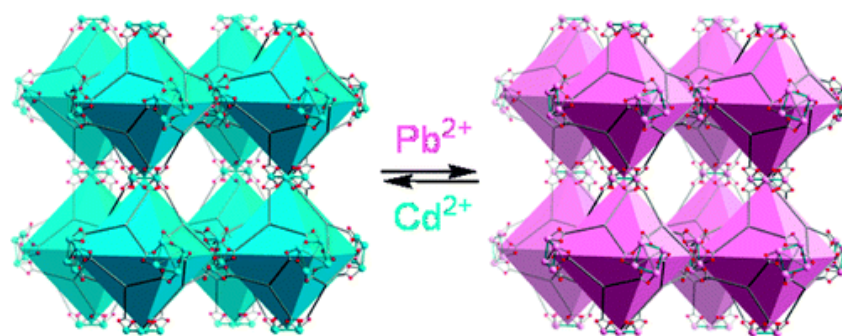


Figure 9 : Schéma de l'échange complet et réversible des cations métalliques Cd^{2+} au sein du MOF $\text{Cd}_{1.5}(\text{H}_3\text{O})_3[(\text{Cd}_4\text{O})_3(\text{hett})_8]$, par le Pb^{2+} . Reproduit avec la permission de J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (11), pp 3814–3815. Copyright (2009) American Chemical Society.

Ces procédés PSM et PSE sont généralement topotactiques et la structure du MOF parent est conservé ainsi que sa cristallinité⁴⁶. Cette stratégie permet d'obtenir des MOFs impossibles à obtenir par synthèse directe.

1.1.6. Essor et applications des MOFs.

La grande diversité de construction de MOF confère à ce type de matériau un certain attrait qui s'illustre par le nombre de structures déposées dans la base de données Cambridge Structural Database (CSD), estimé à environ 70 000 structures en 2017⁴⁷. Leur développement a cru exponentiellement ces deux dernières décennies, comme le montre la figure 10 a), qui compare les entrées des structures de MOF à toutes les données cristallographiques de la base de données CSD.

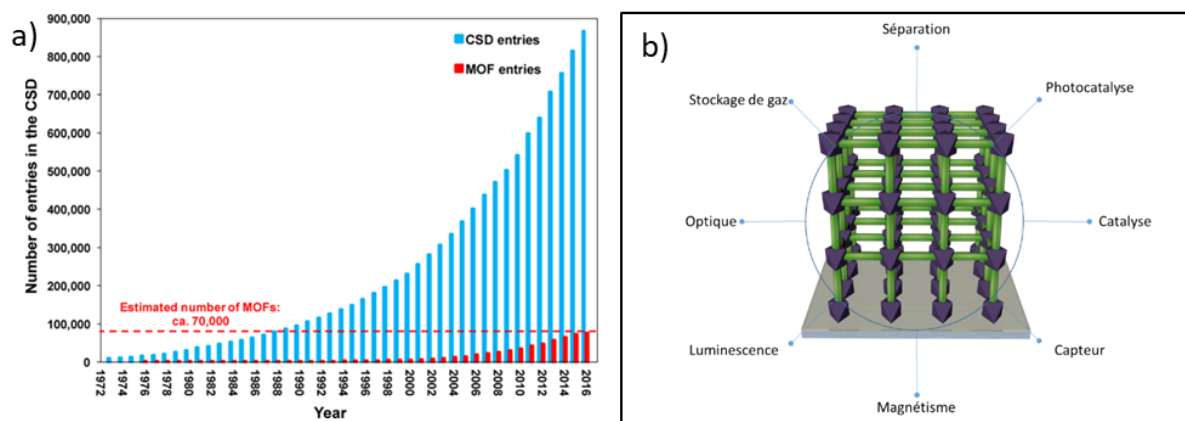


Figure 10 : a) Evolution des entrées de données cristallographiques CSD et de MOF depuis 1972⁴⁷. Reproduit avec la permission de *Chem. Mater.* 2017, 29, 2618–2625. Copyright (2018) American Chemical Society. b) Illustration de quelques domaines d'application de MOFs.

Les MOFs ont donc de nombreux atouts, qui sont principalement leur cristallinité, leur surface spécifique record et une grande diversité structurale, comprenant la possibilité d'être modifiés par PSM. Cela rend ce type de matériau attractif dans de nombreux domaines, supplantant d'autres matériaux poreux comme les zéolites, silicates mésoporeux et autres encore, en catalyse ou en séparation^{48,49}.

Les MOFs trouvent ainsi des applications dans de nombreux domaines comme l'illustre la figure 10, b. Le stockage de gaz (principalement le dihydrogène et le dioxyde de carbone), très attractif pour ces matériaux poreux⁵⁰ est pour le moment le seul domaine où il y a des applications industrielles⁵¹. Le MOF NU-100 a développé des hautes capacités de stockage avec 164 mg.g⁻¹ de dihydrogène et 2,315 mg.g⁻¹ de dioxyde de carbone⁵². Ces propriétés sont aussi d'intérêt dans la catalyse où les capacités remarquables de stockage de gaz résultent de la bonne diffusion au sein des MOF⁵³.

Les MOF sont également présents dans d'autres domaines comme la séparation⁵⁴, plus spécifiquement par exemple en extraction de métaux comme l'extraction de l'uranium⁵⁵; des applications en biomédecine pour la vectorisation de médicaments^{56,57}; des capteurs, en tirant partie de la luminescence de certains MOFs pour la détection d'explosifs⁵⁸; ou plus simplement pour la détection de métaux⁵⁹ ou de petites molécules⁶⁰; en photocatalyse^{61,62} et bien d'autres encore^{63–65} notamment concernant des MOF multifonctionnels⁶⁶.

Dans le cadre général du traitement de la problématique environnementale du CO₂⁶⁷, la réduction du CO₂ est une voie étudiée en particulier par des réactions photochimiques. La versatilité des MOFs en termes de structure et de fonctionnalité en font des candidats intéressants tant d'un point de vue fondamental par la production de matériaux à séparation de charge photo-induite et appliqué par la mise en forme de matériaux. Ils permettent également de transposer des concepts issus de la catalyse homogène vers la catalyse hétérogène. A cet égard, et compte tenu de la stabilité des MOF tétravalents et à haute nucléarité, les MOF à base de zirconium et de titane, respectivement les MOFs UiO-67 et MIL-125 seront utilisés dans ces travaux de thèse. Ils sont décrits chacun dans les deux sections suivantes. Leur intérêt et leur rôle spécifique en photochimie, et plus particulièrement concernant la photo-réduction du CO₂ sera détaillée dans une section introductive au sein du quatrième chapitre.

1.2. MOF (Zr) UiO-67.

Nous nous sommes intéressés au MOF UiO-67 en raison de sa stabilité. Les MOFs issus de la série isoréticulaire de UiO-66 sont en effet beaucoup utilisés dans la littérature compte tenu de leur stabilité chimique notable. Des études comparatives montrent que le MOF UiO-66 est plus stable chimiquement que d'autres MOFs avec le même ligand mais avec un autre cation métallique, divalent⁶⁸. La stabilité de la famille UiO-66 et de ses analogues iso réticulaires UiO-67 et UiO-68 a été étudiée par L. Valenzano et al. quant à leur stabilité à des hautes températures, haute pressions, et à différents solvants, acides et bases²⁸. Le MOF UiO-67 est d'intérêt car il peut être modifié par PSM et notamment par PSE, plus aisément que peut l'être le MOF UiO-66⁶⁹, tout en étant plus stable que le MOF UiO-68 puisque la stabilité mécanique (*K* et *G*) de cette famille de MOF diminue avec la longueur du linker utilisé.

La structure du MOF UiO-67, synthétisé par J.H. Cavka en 2008⁷⁰ est bien décrite dans la littérature. Dans le UiO-67 $Zr_6O_4(OH)_4(BPDC)_{12}$, les 8 faces triangulaires de l'octaèdre Zr_6 sont alternativement pontées (capées) alternativement μ_3-O et μ_3-OH . Chaque atome de zirconium est coordonné avec 8 atomes d'oxygène. Chaque linker carboxylate est lié à un groupement Zr-Zr, soit 12 ligands pour 12 liaisons Zr-Zr. C'est ainsi le cluster inorganique qui fait la grande stabilité de ce MOF. Le réseau formé entre les oxo-clusters de zirconium et les linkers BPDC laissent apparaître deux types de cavités comme le montre la figure 11. Une cavité tétraédrique (11,5 Å de diamètre) et une autre octaédrique (18 Å de diamètre). Ces cavités engendrent au MOF UiO-67 une faible densité et une grande surface spécifique, avec une surface BET de $1877 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (contre $969 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour UiO-66)⁷¹.

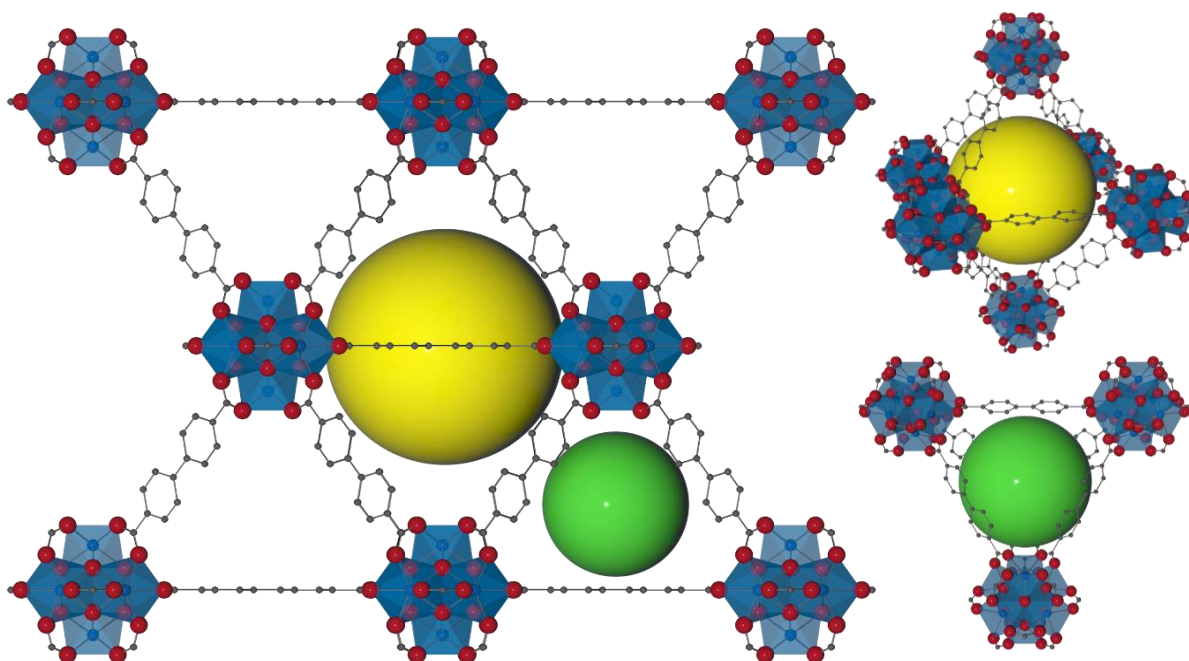


Figure 11 : Vues de la structure du MOF UiO-67 (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) montrant une cavité octaédrique (sphère jaune) autour de cavités tétraédriques (sphère verte).

La synthèse de ce MOF se fait dans du DMF (N,N-Diméthylformamide) à la température 120°C . C'est une condition nécessaire pour solubiliser le ligand organique qui est relativement peu soluble dans la plupart des solvants. La durée de synthèse est généralement de 24h. L'assemblage des linkers

organiques avec les clusters inorganiques conduisent à la formation des cristaux de MOF UiO-67. Cette synthèse peut également être réalisée en condition acide (par ajout d'acide chlorhydrique) afin d'améliorer la cristallinité du matériau⁷² dans le but de stabiliser les ions Zr^{4+} en solution et éviter la formation d'oxydes ou d'hydroxydes. A cet égard, des acides mono-carboxyliques peuvent être employés, servant en même temps de modulateur. Par ailleurs l'emploi d'acide monocarboxylique est souvent employé pour la synthèse de ce MOF afin d'accroître la cristallinité du matériau⁷³. Sans leur ajout, la faible cristallinité peut s'expliquer par la haute densité de charge du cation Zr (IV) qui polarise la liaison de coordination Zr-O, diminuant les réactions d'échanges de ligand avec les clusters de zirconium. Moduler la synthèse revient à réguler ce qui est appelé l'équilibre de coordination. L'introduction de modulateur, comme l'acide carboxylique (acide acétique) ou d'acide capant comme l'acide benzoïque, permettent un contrôle de la cinétique de synthèse par un effet de compétition avec les linkers carboxylates ditopiques avec un impact direct sur la cristallinité du MOF. Cela permet de contrôler ainsi la taille et la morphologie des cristaux de MOFs^{74, 73}. En revanche, un excès d'acide fort tel que HCl comme modulateur conduit à la formation de défauts lors de la synthèse du MOF. Le linker manquant est alors remplacé par une paire OH/H₂O pour compléter la charge du cluster. Il peut aussi être converti en ligand η^1 -COOR en étant lié à une molécule d'eau ou de solvant⁷⁵. Par ailleurs, la coordination de métaux grâce aux sites vacants, directement au sein des clusters peut être une stratégie de dopage⁷⁶.

1.3. MOF à base de titane.

Les MOFs à base de titane sont moins développés que leurs analogues à base de zirconium du fait de la difficulté à les synthétiser et à parvenir à un matériau cristallin⁷⁷. Cette difficulté provient de la force de la liaison Ti-O, très grande, de l'affinité du titane à l'oxygène et de l'hydrolyse rapide des alkoxydes de titane, servant de précurseur à la formation de MOF. Parmi les rares MOFs à base de titane existants, le MIL-125 (Matériaux de l'Institut de Lavoisier) apparaît comme un bon candidat pour notre étude en raison de ses performances en photochimie. Il s'agit du premier MOF-Ti apparaissant dans la littérature, en 2009, par les travaux de G. Férey et al.⁷⁸. Ce MOF de structure $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{BDC})_{12}]$, a un cluster $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{COO})_{12}]$ en forme d'anneau, vu comme une géométrie cubique face centrée, tout comme la série UiO-66. Il possède également une nucléarité de 12 et est relié au même ligand carboxylate, le BDC, formant également deux types de cavités, une tétraédrique (6,13 Å de diamètre) et une cavité octaédrique de plus grande taille (12,55 Å de diamètre) (fig. 12). De par sa nucléarité maximale et en étant à base de cation tétravalent, le MIL-125 est particulièrement stable, tout comme la série UiO-66, pour les mêmes raisons. Il possède une porosité permanente avec une surface spécifique BET de $1550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Outre la stabilité, le grand intérêt de ce MOF est qu'il présente des propriétés photocatalytiques dues aux clusters Ti_8O_8 . Ils sont capables d'absorber la lumière dans le domaine des UV (dû au large bandgap de l'oxyde de titane). L'oxydation photocatalytique d'alcools en aldéhydes a été la première application photocatalytique de ce matériau⁷⁸. La limitation de réactions photocatalytiques dans le domaine des UV limite l'usage de ce matériau. Cependant, la modification du linker BDC par une amine, le BDC-NH₂ ou ATA (2-amino-1,4-benzenedicarboxylate), et la synthèse du MIL-125 avec ce linker plutôt qu'avec le BDC rend le MOF photosensible dans le domaine du visible en augmentant la valeur du *band gap* du matériau⁷⁹.

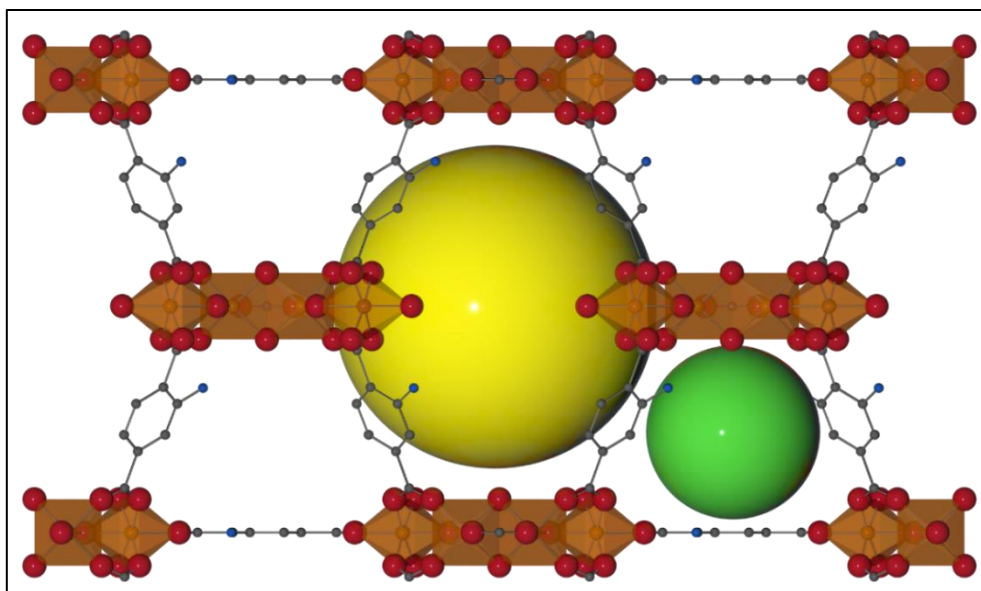


Figure 12. Structure du MOF MIL-125-NH₂, de groupe d'espace $I4/mmm$. La sphère jaune représente la cavité octaédrique tandis que la sphère verte représente la cavité tétraédrique. Les clusters à base de titanes sont représentés par les assemblages anneaux d'octaèdres oranges.

1.4. MOF sur support TCO.

Les MOFs ont été très largement étudiés sous forme de poudre, cependant, pour une mise en œuvre dans un objet technologique, la disparité en termes de taille et de morphologie généralement obtenue sous cette forme n'est pas adaptée. Il apparaît comme important de contrôler à minima taille et morphologie, le tout avec une mise en forme appropriée pour une mise en œuvre contrôlée. La fonctionnalisation d'une surface apparaît comme un moyen pertinent pour atteindre cet objectif.

Les travaux de mise en forme des MOFs sur divers supports solides sont venus peu après l'émergence de nombreuses structures de MOF et de leur utilisation dans diverses applications⁸⁰. Ces travaux ont dans un premier temps été inspirés directement par des travaux portant sur la croissance ou le dépôt de films de zéolites ou autres matériaux poreux mais amorphes, sur des supports solides⁸¹. Les supports utilisés sont principalement des supports conducteurs comme des plaques de cuivre ou d'or, des supports conducteurs et transparents avec les supports TCO, ou bien d'autres supports inorganiques comme l'alumine (Al_2O_3). De nombreuses revues récentes traitent de l'élaboration via diverses techniques de film de MOF, sur ces différents supports et présentent également les applications associés^{82, 83, 84, 85}. Il ressort de ces revues que la technique d'élaboration la plus utilisée est la croissance directe (*in situ*) par voie solvothermale, qui correspond à la méthode de synthèse usuelle des MOFs comme mentionné précédemment. C'est donc une méthode bien maîtrisée, relativement rapide, économique et facile à mettre en œuvre. Le support est simplement introduit dans le milieu réactionnel.

Le développement de MOF en tant que film plutôt qu'en tant que matériau pulvérulent est réalisé dans l'intention d'avoir un matériau facilement manipulable et permettant d'éviter des phénomènes de dispersion (rencontrés avec les MOFs sous forme de poudre en solution, qui ne sont pas homogènes)⁸⁶. Un film de MOF permet aussi grâce à son interaction avec le substrat d'avoir des propriétés particulières. L'élaboration de films de MOFs sur support solide est également nécessaire pour certaines applications comme les capteurs chimiques. Dans ce cas, un film mince et dense est recherché car l'épaisseur du film influence fortement le temps de réponse du dispositif. Un certain nombre d'études porte plus particulièrement sur la croissance ou le dépôt de film de MOF sur supports TCO pour leurs propriétés conductrices et optiques. Nous avons récemment publié une revue dans le but de résumer les recherches axées sur l'élaboration de film de MOFs sur les supports TCO, avec un regard particulier sur le contrôle de leur mise en forme correspondant à un jalon essentiel dans le développement d'objets technologiquement avancés⁸⁷.

Le contrôle du dépôt de MOFs sur support solide est nécessaire pour les performances de l'objet. Le film doit être dense, homogène et robuste. Pour des applications plus particulières comme l'optique, des membranes, capteurs ou objets magnétiques, d'autres paramètres à contrôler sont nécessaires outre l'épaisseur et la cristallinité, comme l'orientation du film, qui gouvernent la structure des pores. Les applications impliquant un transfert de charge nécessitent particulièrement une interface MOF/substrat de très haute qualité⁸⁸.

Cette section décrit la préparation via différentes méthodes, de différents MOFs en tant que couches minces sur les supports solides transparent et conducteurs TCO (transparent Conductive Oxide), choisis comme support solide conducteur transparent pour ces travaux de thèse.

1.4.1. Choix TCO.

Dans nos travaux, le choix d'opter pour support transparent et conducteur TCO comme support solide est motivé pour concevoir un matériau technologiquement avancé et abouti pour générer *in fine* du photo-courant. Deux supports TCO sont choisis comme support solides transparents et conducteurs aux MOFs pour ces travaux de thèse. Le support ITO (Indium Tin Oxyde), qui est une solution solide d'oxydes d'indium et d'étain $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ et le support FTO (Fluorine-doped tin oxide), qui est un oxyde d'étain dopé au fluor $\text{SnO}_2\text{:F}$. Ces deux supports sont issus des technologies des cellules solaires (première couche, contact supérieur). Elles sont particulièrement utilisées dans la conception de cellules solaires à pigment photosensible (DSSC, dye-sensitized solar cell)^{89,90}. Elles sont toutes les deux proches en termes de propriétés (ITO est quelque peu plus conducteur et est favorisé pour les dépôts à basse température), le support FTO se distingue en étant moins onéreux. Elles sont transparentes pour être transmissives à la lumière incidente et elles sont conductrices⁹¹. L'énergie de gap des plaques TCO est supérieure à 3 eV, et elles sont dopées pour abaisser leur résistance électrique au-dessous de $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Ces deux critères en font des matériaux de choix pour plusieurs applications comme des capteurs ou des électrodes pour de la photocatalyse. En revanche, le support ITO est moins résistant aux acides que FTO⁹²⁻⁹⁴. Les dispositifs conçus pour générer un photo-courant ou des dispositifs en électro-photocatalyse utilisent des plaques TCO, par exemple pour concevoir une photo-anode à base de TiO_2 sur laquelle sont greffée des molécules photosensibles. Une contre électrode (électrode de travail en platine) y est associée, les deux électrodes étant séparées par un électrolyte redox.

Il est à noter que, concernant la croissance de MOF, la nature du substrat est importante, d'autant plus que le substrat FTO est plus rugueux que le substrat ITO, d'où un comportement qui sera à observer lors de la croissance de MOFs.

1.4.2. Optimisation de la surface du support.

Les surfaces ITO et FTO peuvent être fonctionnalisées par ce qui s'appelle une monocouche auto assemblée SAM (Self-Assembled Monolayer). Une monocouche SAM est réalisée sur le support en immergeant la plaque TCO dans une solution contenant un ligand organique. Le but, en plus d'homogénéiser le substrat est d'aider à initier et à fixer le MOF lors de son processus de croissance. La pré-fonctionnalisation par SAM augmentera de facto l'adhérence et la force de liaison entre les MOFs et le support, mais permet également de diriger l'orientation de la croissance épitaxiale des MOF. Cette stratégie est également connue sous le nom de SurMOF (surface-bound metal-organic frameworks) dans la littérature. Cette méthode est issue directement de techniques pour optimiser les accroches lors de l'optimisation de semi-conducteurs⁹⁵.

Généralement, le ligand utilisé pour le SAM est le linker constituant le MOF, mais il peut également être remplacé par toute espèce organique pertinente, ouvrant des possibilités supplémentaires pour contrôler les interactions entre le MOF et le substrat (en général une chaîne aliphatique pour éviter la répulsion entre le MOF et le substrat, comme le 16-mercaptohexadecanoic acid (MHDA)⁹⁶.

Pour les MOFs, l'intérêt d'un SAM a été mis en évidence en 2005 avec l'élaboration du premier film fin de MOF. Dans cette étude, la croissance du MOF-5 (Zn) sur un support à base d'or pré-fonctionné par des groupements carboxyliques a été étudiée par Hemes et al.⁹⁷. La fonctionnalisation du substrat a permis la croissance préférentielle du MOFs n'ayant pas lieu sur le support vierge. Dans cette étude, pour élaborer les MOF-5 sur des supports, alors que la synthèse sous forme de poudre se fait habituellement à température ambiante, pour les former sur des supports solides, la solution mère est chauffée à 75 °C pendant 3 jours, puis brièvement à 105°C pour initier la cristallisation. La solution est ensuite refroidie à 25 °C puis filtrée. Le filtrat est mis avec le support en or fonctionné. Après 24h, un film cristallin d'une épaisseur de 5 µm est observé sur le substrat fonctionné par des fonctions carboxyliques.

Des travaux similaires ont été entrepris par Zacher et al, avec le MOF HKUST-1(Cu)⁹⁸. La croissance de HKUST-1 n'ayant lieu sur un support en verre SiO₂ qu'après le dépôt d'une couche d'alumine (Al₂O₃) par ALD (Atomic Layer Deposition). Les auteurs expliquent cette différence par le fait que le substrat SiO₂ a un pHi (valeur du pH à laquelle la charge électrique nette de l'espèce considéré est de zéro) d'environ 2 tandis que le substrat alumine a un pHi d'environ 9. Ces valeurs sont à comparer avec le pKa des acides carboxyliques de valeur entre 3 et 4. Le même MOF a été testé sur un support SiO₂ avec une fonctionnalisation SAM par des ligands aux terminaisons COOH et CF₃. La croissance de MOF est observée sélectivement avec le SAM carboxylate. La couche est moins dense qu'avec le support en alumine, mais le SAM a permis d'aboutir à l'orientation des cristaux.

1.4.3. Techniques employées.

Dans l'élaboration de MOF sur TCO, sept techniques sont reportées dans la littérature (Fig. 13). Comme mentionné précédemment ces techniques sont transposées de celles utilisées pour l'élaboration de matériaux sous forme de films comme les zéolites sur supports solides. Le critère de développement est principalement focalisé sur le contrôle de l'épaisseur de la couche de MOF et de son organisation à la surface du support solide.

La synthèse de films de MOF sur support TCO peut être divisée en deux catégories : *in situ* (Fig. 13. a-d) ou *ex situ* (Fig. 13 e-g). La différence entre ces deux approches réside dans le fait qu'avec une croissance *in situ*, le film est généré directement sur le support, alors que pour une croissance *ex situ*, les MOFs doivent d'abord être pré-synthétisés puis être ensuite élaborés en tant que films sur le support TCO.

Dans la catégorie des techniques *in situ*, on retrouve la croissance directe (Fig. 13 a), la croissance secondaire ou ensemencement (Fig. 13 b), le couche par couche (Layer-by-Layer LBL, (Fig. 13 c), et l'électrodéposition (Fig. 13 d).

Les techniques de croissance *ex situ* regroupent le spin-coating (Fig. 13 e), le dip-coating ((Fig. 13 f), et le dépôt électrophorétique (EPD) (Fig. 13 g).

Les avantages et inconvénients de chacune de ces méthodes ont été discutés par la suite.

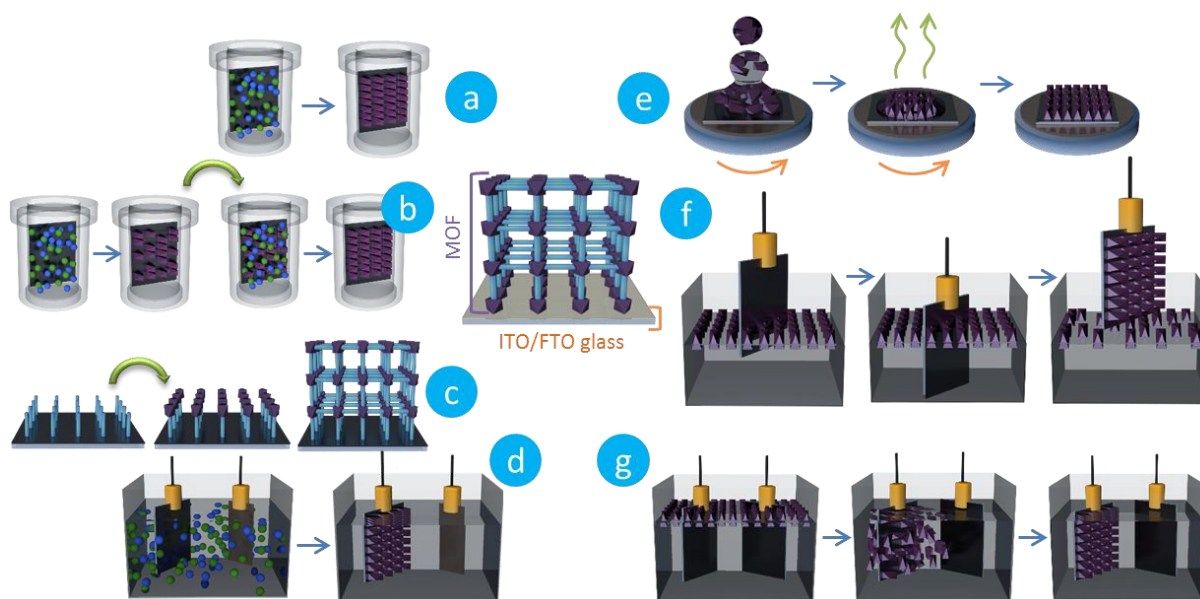


Figure 13 : Schéma des différentes techniques usuellement rencontrées dans la littérature pour l'élaboration de films de MOF sur les supports TCO.

- Méthodes *in situ* :

- a) Croissance directe :

La croissance directe correspond à une synthèse solvothermale, où le support TCO est directement ajouté dans le milieu de synthèse du MOF. En plus de croître sous forme de poudre, des cristaux de MOFs vont également se former sur la surface du support. Cette technique conduit parfois à des recouvrements inhomogènes de la surface du support par les cristaux de MOF, entraînant une mauvaise adhérence de ces derniers au substrat TCO.

Outre les exemples des MOFs UiO-66 et UiO-67 détaillés dans la section suivante, d'autres MOFs avec d'autres morphologies ont été obtenus par cette voie. La couche mince du MOF-525 à base de zirconium avec un ligand de porphyrine (TCCP, (4-carboxyphényl) porphyrine) a été étudiée pour la première fois par Hupp et al. sur FTO⁹⁹. Son élaboration sur plaque a permis la métallation aisément par PSM par des ions zinc ou de cobalt, du noyau de porphyrine libre. La plaque est recouverte d'un film non continu constitué de cristaux cubiques (environ 1 μm), homogènes et présentant une intercroissance. L'épaisseur du film est fixée par la taille des cristaux cubiques. Les films minces fonctionnalisés par le zinc et le cobalt sont actifs électrochimiquement dans les milieux aqueux, ouvrant ainsi plusieurs opportunités pour des applications d'électrocatalyse utilisant des unités métalloporphyriniques.

Par ailleurs, le support TCO peut également lui-même servir de SAM. Ainsi, Dou et al. ont obtenu un MOF à base d'indium (BTC, acide benzène-1,3,5-tricarboxylique) sur ITO¹⁰⁰. Dans ce cas particulier, le MOF et la surface partagent le même métal, favorisant la nucléation et la croissance homogène des MOF à la surface du substrat. Ainsi, un film mince, homogène et sans craquelures du MOF-In a été obtenu avec succès sur du verre ITO.

b) Croissance secondaire :

Pour obtenir une croissance plus homogène, constituée d'une couche continue, sans espaces vides entre les cristaux, la croissance secondaire ou ensemencement peut être réalisé. Cette méthode est effectuée en deux étapes successives. La première étape consiste en une croissance solvothermale classique, dans le cas où les cristaux recouvrent partiellement la surface de la plaque. On parle alors d'ensemencement. La plaque est ensuite réintroduite dans un nouveau milieu réactionnel de manière à former de nouveaux cristaux de MOF pour combler les lacunes (interstices) et homogénéiser le film.

Un film de MOF à base de zinc, le ZIF-L (Zeolitic Imidazolate Framework) a été synthétisé sur FTO par Liu et al., pour être utilisé comme photoanode au sein d'un objet photosensible de type DSSC (Dye-Sensitized Solar Cell) après calcination¹⁰¹. La morphologie du film de ZIF-L est constituée de nano-feuilles perpendiculaires au substrat FTO. Une étude cinétique de l'étape de croissance secondaire est étudiée et montre que les nano-feuilles sont formées dès les premiers stades de la croissance du film. Après 6 heures de synthèse, le film est très dense en cristaux et ces derniers ont par intercroissance conduit à un film continu, d'une épaisseur d'environ 4 µm.

c) Croissance couche par couche ou LbL :

La croissance couche par couche ou LbL (Layer by Layer) consiste à réaliser des trempages successifs du support TCO alternativement dans une solution contenant le précurseur métallique puis dans une autre contenant le linker. Ces deux étapes sont séparées par un rinçage de la plaque dans un solvant. L'ensemble de ces étapes constitue un cycle de LbL. L'atout de cette méthode est de contrôler l'épaisseur du film selon le nombre de cycles LbL effectués. Parfois appelé LPE pour Liquid Phase Epitaxie, la croissance LbL induit le plus souvent une croissance préférentielle épitaxiale¹⁰².

Il est intéressant de noter que dans la littérature des MOF par LbL sur d'autres supports que les TCO, le LbL a permis d'obtenir des objets inédits. Le SURMOF-2 (Zn(bdc)(H₂O)) obtenu par LbL présente une structure lamellaire non déformée, contrairement à sa synthèse par voie solvothermale sous forme de poudre ou les feuillet lamellaires sont décalés¹⁰³. Le LbL peut aussi conduire à la formation d'hétérostructures. Cela consiste à faire croître des couches chimiquement différentes mais de structure relative, formant ainsi deux MOFs l'un au-dessus de l'autre, en changeant la solution du précurseur métallique ou du linker^{104,105}.

Sur support TCO, le LbL a par exemple conduit à l'obtention d'un film de MOF à base de porphyrine aux sites actifs libres, synthétisé par l'équipe de Hupp, sur ITO¹⁰⁶. Ils ont montré que la couche de SAM comme pré-fonctionnalisation par des amines était cruciale pour la formation de ce MOF par la technique LbL. Après 10 cycles, l'épaisseur du film atteint 27 nm. Au-delà, la croissance du film ralentit et est estimée à 0,24 nm de croissance par cycle et atteint 50 nm d'épaisseur après 100 cycles. Le transfert d'énergie à longue distance, dû à la communication électronique à l'intérieur de la structure en piliers du MOF, a été mis en évidence, soutenant l'intérêt pour un tel dispositif à des fins d'utilisation de l'énergie solaire.

Cette technique est facile à mettre en œuvre mais reste fastidieuse et peut même nécessiter une automatisation lorsqu'un nombre de cycles important est requis. Le LbL permet un bon contrôle de l'homogénéité et de l'épaisseur des films réalisés. Néanmoins, le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle est uniquement destinée aux MOFs pouvant être synthétisés à température ambiante.

d) Electrodeposition :

La dernière technique *in situ* est l'électrodeposition, au travers des propriétés conductrices des supports TCO, permettant de synthétiser directement les MOFs à la surface de la plaque, par application d'un courant électrique. Il s'agit du moyen le plus rapide de faire croître les MOF sur des substrats TCO. Quelques minutes seulement sont généralement nécessaires pour obtenir un film homogène sur une surface. Plusieurs paramètres permettent d'ajuster les propriétés du film (épaisseur, adhérence), telles que la densité de courant, la concentration de l'électrolyte support et le temps de dépôt.

Cette méthode permet aussi de générer des hétéro-structures en fonction du gradient de champ électrique appliqué au support FTO. Par cette stratégie, Dinca et al. ont pu obtenir un MOF biphasique à base de zinc sur FTO¹⁰⁷.

L'électrodeposition permet également de synthétiser des MOFs dont la synthèse est parfois impossible par voie solvothermale, comme des MOFs à base de lanthanides. Y. Yang et al. ont ainsi éprouvé cette méthode pour élaborer un MOF à base d'euprium et de HBPTC (benzophenone-3,3',4,4'-tétracarboxylate) sur ITO¹⁰⁸. L'électrodeposition permet dans un premier temps l'hydrolyse d'une solution d'Eu(NO₃)₃ et de BTDA (équivalent tétracarboxylique dianhydride au HBPTC), permettant de générer les espèces Eu³⁺ et BPTC³⁻ pour construire le MOF correspondant dans un second temps. Après 10 minutes, un film d'une épaisseur d'environ 1 µm est obtenu.

Cette technique est encore peu développée. De plus, le substrat conducteur est également impacté par la technique électrochimique. Il a été montré que le traitement cathodique induit une modification structurale et morphologique de la surface ITO¹⁰⁹.

▪ Méthodes *ex situ* :

En ce qui concerne les méthodes *ex situ*, après avoir été pré-synthétisés sous forme de poudres généralement par voie solvothermale, les MOFs sont mis en forme sur support TCO en utilisant principalement trois techniques. Les méthodes *ex-situ* s'apparentent donc plus à du dépôt de MOF sur surface qu'à de la croissance sur support. L'intérêt principal de ces techniques réside dans la possibilité de sélectionner la taille des cristaux de MOF pré-synthétisés par leur centrifugation afin d'homogénéiser la surface du film¹¹⁰.

e) Spin-coating :

Le spin-coating consiste à déposer des MOFs en suspensions, sur un support solide tournant, fixant les MOF au substrat. Avec cette méthode, l'épaisseur du film est contrôlée par différents paramètres comme la vitesse de rotation, la taille des particules et la concentration des MOFs en suspensions.

H. Guo et al. ont utilisé le spin-coating pour former un film mince sur ITO, de MOF bi-métallique à base de lanthanides (Tb et Eu) avec le BTC comme linker¹¹¹. Une rotation à 1000 tr / min pendant 60 secondes a été utilisée pour disperser la suspension de nanocristaux de MOF dans le DMF. Le solvant a ensuite été éliminé en chauffant le support à 100 ° C pendant 12 h. Un film continu, sans craquelures est obtenu. Lisse, le film est composé d'une agglomération de cristaux très denses et à une épaisseur conséquente d'environ 8 µm. Aucune dégradation du film n'a été observée après 5 min dans un bain à ultrasons dans de l'eau, attestant de la résistance de l'objet. Enfin, ce film présente des propriétés luminescentes intéressantes du fait du transfert d'énergie de Tb³⁺ à Eu³⁺.

f) Dip-coating :

Le dip-coating consiste à tremper le support solide dans un bain contenant les MOFs en suspension, en surface. Le support solide est immergé puis remonté lentement, entraînant avec lui l'adhésion de cristaux de MOF à sa surface. L'épaisseur du film est ici contrôlée par la taille des particules, leur concentration en suspension et la vitesse de remontée de la plaque.

La même équipe, H. Guo et al. a entrepris le Tb-MOF sous forme de film mince sur ITO, cette fois-ci par dip-coating, pour des applications de capteurs chimiques¹¹². Le film a été obtenu en trempant le support plusieurs fois dans une solution colloïdale de MOFs. La plaque a ensuite été chauffée pour effectuer un mûrissement d'Ostwald. Un film mince uniforme a été obtenu, sans morphologie particulière en raison d'une forte intercroissance des cristaux et d'une densité élevée, conduisant à un film sans craquelures. Le film présente une surface lisse d'une épaisseur d'environ 7 µm.

g) Dépôt électrophorétique :

Enfin, le dépôt électrophorétique (EPD) permet de former un film mince MOF via une suspension colloïdale de MOF. Le dépôt est entraîné par le transport de particules chargées dans un solvant non polaire sous un champ électrique vers une électrode constituée par une plaque TCO. La morphologie de la couche de MOF peut être ajustée en faisant varier plusieurs paramètres, tels que la concentration de la suspension colloïdale, le temps de réaction, la tension et la température.

Hupp et al. ont appliqué cette méthode pour déposer le MOF UiO-66 sur une plaque FTO¹¹³. Les MOFs, chargés négativement sous un champ électrique, sont alors déposés sur l'électrode positive. Les cristaux obtenus sont agglomérés, sans morphologie particulière et de taille nanométrique. La même méthode est réalisée pour former le MOF NU-1000(Zr) sur FTO. Le dépôt électrophorétique est suivi dans le temps et un recouvrement total de la plaque est obtenu après 3 heures. Un film de 4 à 5 µm est obtenu. Il est composé de bâtonnets d'environ 1 µm de long, agglomérés et orientés aléatoirement. Enfin, un film mince mixte, avec les MOFs UiO-66 et NU-1000, a été réalisé avec succès,

en alternant les solutions colloïdales. Les auteurs ont montré que l'approche EPD peut ouvrir la voie à la génération d'un film mince hétérogène constitué de différents types de MOF, conduisant à la combinaison possible de plusieurs propriétés chimiques et physiques dans un même dispositif.

Les supports ITO / FTO se sont révélés très intéressants pour l'application finale du film en raison de leurs propriétés de transparence et de semi-conductivité. Généralement, la morphologie cristalline est conservée après le dépôt *in situ* ou *ex situ*.

Les méthodes *in situ* ont pour avantage de permettre la construction de structures hétérogènes, tandis que les méthodes *ex situ* se contentent de superposer les cristaux. Les deux méthodes permettent de contrôler l'épaisseur de la couche de MOF selon les paramètres propres à chaque technique employée.

En somme, parmi toutes ces méthodes, les méthodes *in situ* sont le plus employées, plus particulièrement la croissance directe. Ce choix résulte d'un gain de temps puisqu'il n'y a qu'une seule étape, les MOFs étant générées directement sur le support. De plus, c'est aussi un choix de simplicité puisque la croissance directe est une simple voie solvothermale, largement employée pour la synthèse de MOF sous forme de poudre. Cette voie est simplement transposée pour la formation de films de MOFs où le support est simplement ajouté directement au milieu de synthèse. C'est d'ailleurs pourquoi cette méthode qui est choisie dans ces travaux de thèse pour réaliser les films de MOFs.

Un état de l'art détaillé dans le domaine de la fonctionnalisation de support TCO par des MOFs a fait l'objet d'une publication sous forme de revue, reproduite à la fin de cette section (pages 40-53)⁸⁷. Les méthodes de préparation et les perspectives associées ont été abordées dans cet article.

1.4.4. Littérature de la croissance directe *in situ* sur TCO de UiO-66 et MIL-125.

1.4.4.1. Croissance directe *in situ* sur TCO des MOFs UiO-66 et UiO-67@Ru.

La mise en forme de TCO de MOFs à base de zirconium appartenant à la série des UiO-66(Zr) sur support TCO est récente.

Les travaux de C. Zhang et al. de 2015 sont particulièrement intéressants puisque le développement et le contrôle de la croissance de MOF UiO-66(Zr) sur plaque FTO est étudié¹¹⁴. L'étude montre des stratégies dans le but d'obtenir une couche continue sans craquelures (fig. 14 a-d). L'influence du pré-traitement SAM, l'ajout de modulateur ainsi que de la mise en œuvre de techniques de traitements pour éviter des craquelures sont étudiés. Le pré-traitement SAM (avec le linker BDC) s'est avéré nécessaire pour le développement de cristaux (en augmentant le nombre de points de nucléation sur le support) sur FTO. L'ajout d'acide acétique comme modulateur s'est révélé être primordial pour conserver la morphologie octaédrique des cristaux propres à la série des UiO-66. Cela a déjà pu être montré auparavant par la mise en forme du MOF UiO-66 des supports à base de silice où l'effet de l'acide et de la quantité d'eau sur la formation du film est étudié morphologiquement¹¹⁵. Les deux stratégies combinées (SAM et modulateur) permettent l'obtention d'une monocouche de cristaux de MOF obtenue par leur inter-croissance. L'épaisseur du film est de 900 nm. Or, dans ces conditions, des craquelures sont observées à la surface du film (d'une largeur d'environ 100 nm), avec des cristaux de MOFs adsorbés en surface. Pour éviter ces deux phénomènes, l'ajout d'additif avec le PDMS (polydiméthylsiloxane) et un séchage par CO₂ supercritique conduisent à un film homogène et sans craquelures.

Avec le même MOF, UiO-66(Zr), l'équipe de S. Cohen ont obtenus deux films d'épaisseurs différentes (2-5 μm et 20 μm)¹¹⁶. La pré-fonctionnalisation par SAM (avec le linker) s'est aussi avérée être essentielle pour obtenir une homogénéité du film mais aussi pour obtenir un film plus épais (fig. 14 e, g). L'épaisseur du film est contrôlée en variant le rapport métal : linker. Une diminution de la quantité de linker aboutit à une diminution de l'épaisseur du film (fig. 14 f, h). De plus, un large excès d'acide benzoïque comme modulateur est utilisé pour contrôler la croissance sur FTO.

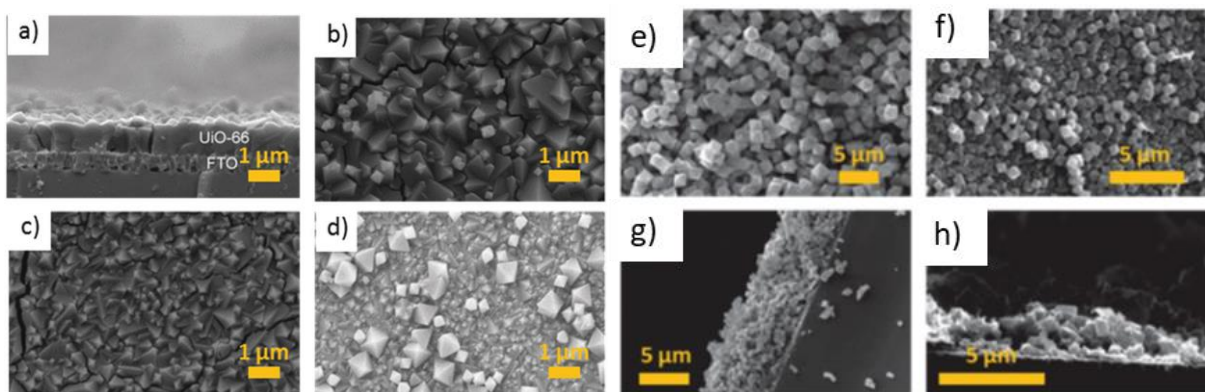


Figure 14 : Images MEB de la croissance directe *in situ* de UiO-66 sur FTO par deux études. Gauche S.Ott et al. (a) section ; (b) séchée sous Ar ; (c) séchée avec PDMS ; (d) séchage CO₂ supercritique. Droite S. Cohen et al. : (e) film épais (20 μm) ; (f) film mince (2-5 μm) ; (g) section du film épais ; (h) section du film mince. (a-d) Adapté de la réf. 114. Copyright 2015 Wiley-VCH. (e-f) Adapté de la réf. 116 avec la permission de The Royal Society of Chemistry

En revanche, contrairement à l'étude précédente, les clichés MEB montrent que les films sont ici constitués d'une agglomération de cristaux, alors que pour le cas précédent, il s'agissait une monocouche formée par inter-croissance de cristaux. Les plaques sont ensuite utilisées pour réaliser des modifications post-synthèse PSM.

L'équipe de A. Morris a étudié le MOF UiO-67(Zr) dopé par un linker photosensible au ruthénium ($\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DCBPY}$] (DCBPY = 5,5'-dicarboxy-2,2'-bipyridine), développé sur FTO¹¹⁷. Le film est synthétisé par voie solvothermale et la plaque FTO est pré-fonctionnalisée par SAM (avec le linker BPDC). Le film obtenu avec le MOF UiO-67 non dopé est composé d'une couche de cristaux non homogènes en forme et en taille, avec quelques agglomérations apparentes (fig. 15 a). En revanche, le film UiO-67 dopé par le complexe ruthénium présente une morphologie différente (fig. 15 b). La couche de cristaux est également non homogène mais elle présente une couche craquelée, composée de cristaux par inter-croissance. Dans les deux cas, la couche de MOF a une épaisseur d'environ 10 μm . La différence de morphologie entre les deux cas révèle le manque de répétabilité, qui est un critère important pour concevoir des objets sophistiqués. Les propriétés photo-physiques du MOF photo-actif sur FTO est comparé à la poudre analogue. Les mesures photophysiques ont révélé que les complexes de ruthénium n'étaient pas seulement liés à la structure des MOF mais pouvaient également être encapsulés dans la cavité MOF.

Dans une deuxième étude¹¹⁸, la plaque FTO est préalablement recouverte d'une couche de TiO_2 avant la formation de la couche MOF. Dans ce cas, l'extinction par luminescence du complexe de Ru lors de l'excitation était très efficace (> 90%) du fait de l'injection d'électrons photoexcités dans la couche de TiO_2 , indiquant une application prometteuse du système en tant que plateforme de cellules solaires

L'équipe de Morris a ensuite étudié le MOF UiO-67 cette fois-ci dopé avec le linker $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{DCBPY})\text{OH}_2]^{2+}$ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine)¹¹⁹. Le MOF est synthétisé par voie solvothermale sur FTO sans SAM (seulement lavé par plusieurs solvants (alconox, eau, isopropanol puis acétone)). La plaque est utilisée en oxydation de l'eau. Comme attendu, le film de MOF dopé au ruthénium est plus électro-actif que le film de MOF UiO-67 non dopé, avec respectivement $0,7 \pm 0,5$ mmol de O_2 et $0,17 \pm 0,09$ mmol de O_2 . Le film de MOF sur FTO obtenu est quasi continu (fig. 15 c). Des craquelures sont observées parmi la couche formée par intercroissance des cristaux, dont la morphologie octaédrique est altérée.

Des travaux similaires sont entrepris par l'équipe de S. Ott¹²⁰. Le support FTO utilisé est pré-traité par SAM avec le linker. Le MOF UiO-67 est dopé avec le catalyseur $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{DCBPY})\text{OH}_2]^{2+}$ par PSE sur FTO pour étudier l'oxydation électro-catalytique de l'eau. L'étude électrochimique montre qu'il n'y a pas de relargage du complexe ruthénium, montrant l'intégrité de la structure du MOF dopé. La couche de MOF obtenue sur FTO (fig. 15 d) est composée de cristaux de taille inhomogène, avec quelques agglomérats où les cristaux semblent avoir perdu leur morphologie octaédrique caractéristique.

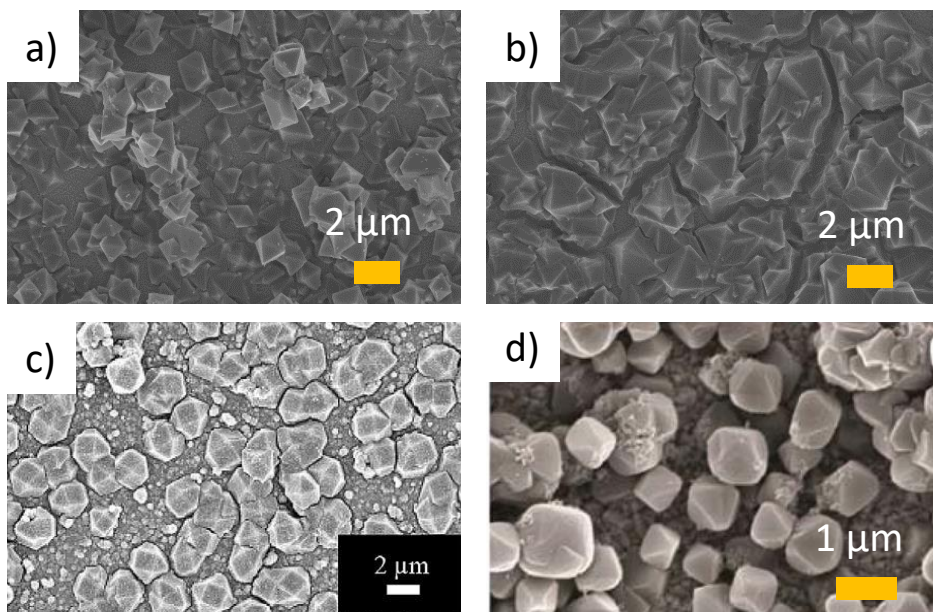


Figure 15 : MOFs UiO-67 sur FTO : non fonctionnalisés (a)¹¹⁷ ; fonctionnalisés par un photosensibilisateur à base de ruthénium, issus de trois travaux différents : A. Morris et al. (b)¹¹⁷; A. Morris et al. (c)¹¹⁹ ; S. Ott et al (d)¹²⁰. (a, b) Adaptés avec la permission de *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 26, 14200-14210. Copyright (2014) American Chemical Society. (c) Adapté de la réf. 119. Copyright 2016 Wiley-VCH. (d) Adapté de la réf. 120 avec la permission de *The Royal Society of Chemistry*.

Ces études portant sur la croissance de MOFs de la série UiO-66 sur FTO montrent des stratégies permettant le contrôle de leur croissance. Elles mettent aussi en évidence la difficulté à parvenir à une couche de MOF homogène et répétable. De plus, les études montrent que de nombreux paramètres jouent un rôle majeur tel que le pré-traitement du substrat, le type d'acide modulateur et de la quantité des réactifs.

1.4.4.2. Croissance directe in situ du MIL-125 sur TCO.

Contrairement à l'évolution observée concernant la mise en forme de MOF à base de zirconium UiO-67 (ou UiO-66) sur support solide, il existe peu de cas d'élaboration de MOFs à base de titane sur support solide. Cela provient sûrement du fait de la difficulté de synthèse de ces MOFs sous forme de poudre.

Dans la littérature, l'élaboration de MOF à base de titane sous forme de film est exclusivement pour la conception de composites où le MIL-125 ou le MIL-125-NH₂ sont synthétisés sur une couche de TiO₂ préalablement greffé sur support TCO.

L'équipe de Vinogradov a développé en 2014 la première élaboration d'un MOF à base de titane sous forme de film¹²¹. Le MIL-125 a été synthétisé par voie solvothermale sur une plaque FTO sur laquelle a été préalablement synthétisé une couche de TiO₂. Différents taux de MIL-125 sur TiO₂ ont été réalisés. Le composite formé contient jusqu'à 5% de MOF et est utilisé comme cellule photoélectrochimiques. Le composite avec 3 % de MOF atteint une meilleure performance, avec un taux de conversion de l'énergie en électricité, de 6,4 % (contre 2,5 % pour TiO₂ pure). De plus, l'ajout de MOF confère à cet objet une stabilité supérieure à d'autres cellules photoélectrochimiques photosensibilisées par des colorants.

Liu et al. ont utilisé le MIL-125-NH₂ pour réaliser une photoélectrode pour le clivage de l'eau¹²². Le MIL-125-NH₂ est utilisé pour capter la lumière dans le domaine du visible. Egalement dans ce cas, le MOF est synthétisé par voie solvothermale sur un support FTO pré-fonctionnalisé par une couche de nanofils verticaux de TiO₂ (fig. 16). Le but est de réaliser un transfert d'électrons à partir du MOF MIL-125-NH₂ qui a un LUMO plus bas que la bande de conduction de TiO₂, vers ce dernier. La plaque FTO/TiO₂ est prétraitée (SAM) avec le linker du MOF ATA. La croissance du MIL-125-NH₂ sur les nanotubes de titane est homogène, mais sans morphologie particulière et de taille nanométrique.

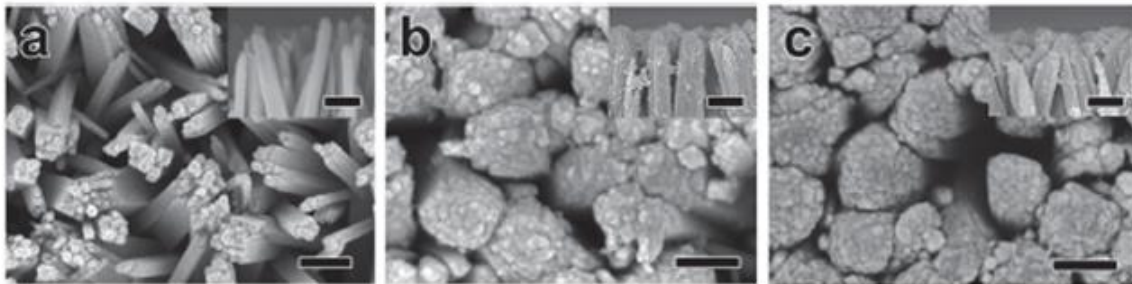


Figure 16 : Images MEB du MOF MIL-125 greffé sur des nanofils de TiO₂ sur FTO. Nanofils de TiO₂ sur FTO (a) ; MIL-125 greffé aux nanofils de TiO₂ sur FTO (b) ; MIL-125-NH₂ greffé aux nanofils de TiO₂ sur FTO (c). Barre d'échelle : 200 nm. Adapté de la réf. 122, CC BY 4.0.

En 2016, l'équipe de Cho a également synthétisé le MOF MIL-125-NH₂ sur support solide¹²³. Bien qu'il ne s'agisse pas d'un support TCO, puisqu'un support TiO₂ pré-fonctionnalisé par le linker a été utilisé, il s'agit néanmoins de l'obtention d'un film continu du MOF MIL-125 et MIL-125-NH₂. Le film de MOF a été obtenu par croissance secondaire. Après la fonctionnalisation du support TiO₂ par le linker BDC ou BDC-NH₂, une couche de MOF est obtenue par synthèse micro-ondes. Comme la surface n'est que partiellement couverte, cette couche de MOF est mise dans un nouveau milieu réactionnel pour permettre aux cristaux de croître davantage, par irradiation d'ultra-sons (fig. 17 a). Aucun cristal n'a été observé lorsque le support TiO₂ est vierge, sans SAM. Les auteurs ont étudié la

mise en forme du MOF (en variant la durée de synthèse lors des deux étapes de la croissance secondaire) jusqu'à l'obtention d'un film continu. Celui-ci est uniforme, d'une épaisseur d'environ 23,5 μm , totalement recouvert par des cristaux d'environ 2,5 μm x 1,25 μm (LxI) et bien adhérent au support TiO_2 (fig. 17 b-d). Le support est utilisé en catalyse hétérogène pour des réactions de condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le cyanoacétate d'éthyle. La conversion du benzaldéhyde atteint 60 % après 4h de réaction, et ce taux est identique après 5 cycles d'utilisation, montrant la bonne performance et stabilité de la couche de MOF.

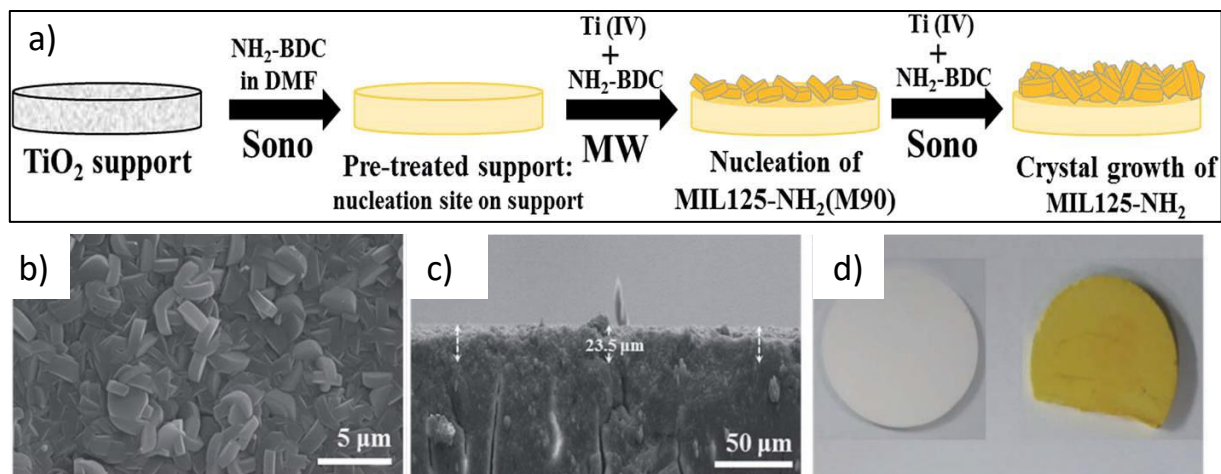


Figure 17 : Schéma de la croissance du MOF MIL-125-NH₂ sur FTO@TiO₂ (a). Images MEB du MIL-125-NH₂ sur FTO@TiO₂ (b et c) et image optique des MOF MIL-125 (blanc) et MIL-125-NH₂ (jaune), sur FTO@TiO₂ (d). *Adapté de la réf. 123 avec la permission de The Royal Society of Chemistry.*

Ces travaux montrent que la mise en forme de MOF à base de titane sur support solide TCO en est à ses débuts. Des limitations subsistent encore dans le contrôle de leur croissance et dans l'obtention d'une couche parfaitement homogène en distribution et taille de cristaux, ou morphologiquement pour une monocouche (sans craquelures, agglomérations...), voir en contrôlant aussi l'orientation cristalline (épitaxie), tout en ayant une forte adhésion des MOF aux différents substrats utilisés (qui n'est pas évoqué dans la littérature).

En conclusion de cette section, ces exemples notables montrent qu'il y a un réel manque de contrôle de la croissance des cristaux sur les supports TCO. Ils esquissent en perspective l'élaboration des MOF UiO-67 polyfonctionnel et du MOF MIL-125-NH₂ sur support TCO avec un haut niveau de contrôle de leur homogénéité sur plaque, pour des applications en photochimie, ce qui sera entrepris dans ces travaux de thèse.

1.6 Objectifs des travaux de thèse.

Les études menées dans le cadre de cette thèse seront focalisées dans un premier temps sur le développement de méthodes de synthèse de MOF sur surface transparente conductrice de type TCO (ITO ou FTO).

Le contrôle morphologique de la couche, son homogénéité et la force d'adhésion entre les MOFs et la surface sont les objectifs premiers de ces travaux. Il s'agit d'obtenir une croissance contrôlée aboutissant à une couche de cristaux de MOF homogènes en taille et en distribution, la plus dense possible, robuste et avec une répétabilité accrue.

Les MOFs envisagés sont de type UiO-67 ou MIL-125. Comme nous l'avons vu, il s'agit de deux types de MOF stables et fonctionnalisables. Parmi les diverses méthodes pour faire croître les MOFs sur les supports TCO, la méthode directe *in situ*, par voie solvothermale a retenu notre attention, de par sa facilité de mise en œuvre et par les différents leviers d'actions disponibles pour contrôler la croissance de MOF sur TCO.

Dans un deuxième temps, les travaux se sont centrés sur l'obtention de systèmes polyfonctionnels par des approches post-synthèses. Plus particulièrement la modification des nœuds par PSE et du linker par PSM ont été étudiées avec comme objectif l'obtention d'un système photo-actif dans le domaine du visible combinant photosensibilisateur et catalyseur.

Dans un troisième temps, ces systèmes photo-actifs développés sur les supports TCO ont été évalués pour leurs propriétés photo-chimiques dans le visible. Des essais de photodégradation de substrats organiques (bleu de méthylène) et la réduction du CO₂ ont été réalisés.

La suite du manuscrit est focalisée sur les résultats des travaux de thèse et ils sont organisés en 3 parties concernant :

- Le contrôle de la mise en forme de UiO-67 polyfonctionnel sur ITO.
- Le contrôle de la mise en forme des MOFs de la série MIL-125 sur TCO.
- Les résultats en photochimie des systèmes photo-actifs sur TCO.

Bibliographie.

- 1 T. R. Cook, Y.-R. Zheng and P. J. Stang, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 734–777.
- 2 B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 5962–5964.
- 3 B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546–1554.
- 4 O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703–706.
- 5 O. M. Yaghi and H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10401–10402.
- 6 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.
- 7 J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 3–14.
- 8 D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257.
- 9 H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science*, 2010, **329**, 424–428.
- 10 O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15016–15021.
- 11 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444–1230444.
- 12 O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705–714.
- 13 H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 8571–8572.
- 14 O. M. Yaghi, H. Li, M. Eddaoudi and M. O’Keeffe, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 15 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 16 T. Ahnfeldt, J. Moellmer, V. Guillerme, R. Staudt, C. Serre and N. Stock, *Chem. - Eur. J.*, 2011, **17**, 6462–6468.
- 17 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 18 B. Seoane, S. Castellanos, A. Dikhtiarenko, F. Kapteijn and J. Gascon, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 147–187.
- 19 S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4531–4538.
- 20 T. Zhao, L. Yang, P. Feng, I. Gruber, C. Janiak and Y. Liu, *Inorganica Chim. Acta*, 2018, **471**, 440–445.
- 21 A. Umemura, S. Diring, S. Furukawa, H. Uehara, T. Tsuruoka and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 15506–15513.
- 22 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834–15842.
- 23 Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2327–2367.
- 24 J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10678–10679.
- 25 J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe and J. J. Mahle, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11922.
- 26 T. A. Makal, X. Wang and H.-C. Zhou, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 4760–4768.
- 27 H. Liu, Y. Zhao, Z. Zhang, N. Nijem, Y. J. Chabal, H. Zeng and J. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 4754–4762.

- 28 L. Valenzano, B. Civaleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud and C. Lamberti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1700–1718.
- 29 R. E. Morris and L. Brammer, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 5444–5462.
- 30 A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Nat. Rev. Mater.*, , DOI:10.1038/natrevmats.2015.18.
- 31 J.-K. Sun and Q. Xu, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2071.
- 32 Z. Ozturk, D. A. Kose, Z. S. Sahin, G. Ozkan and A. Asan, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2016, **41**, 12167–12174.
- 33 O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 944–948.
- 34 H. Wu, T. Yildirim and W. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 925–930.
- 35 J. C. Tan and A. K. Cheetham, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1059.
- 36 J. Ren, M. Ledwaba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, S. Liao and W. Pang, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **349**, 169–197.
- 37 H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim and W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10525–10532.
- 38 F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock and D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11465–11468.
- 39 B. Van de Voorde, I. Stassen, B. Bueken, F. Vermoortele, D. De Vos, R. Ameloot, J.-C. Tan and T. D. Bennett, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1737–1742.
- 40 S. M. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970–1000.
- 41 Z. Wang and S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1315.
- 42 M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18082–18088.
- 43 M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather and S. M. Cohen, *Chem Sci*, 2012, **3**, 126–130.
- 44 M. Dincă and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 11172–11176.
- 45 S. Das, H. Kim and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3814–3815.
- 46 C. K. Brozek and M. Dincă, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 5456–5467.
- 47 P. Z. Moghadam, A. Li, S. B. Wiggin, A. Tao, A. G. P. Maloney, P. A. Wood, S. C. Ward and D. Fairen-Jimenez, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 2618–2625.
- 48 M. Ranocchiari and J. A. van Bokhoven, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6388.
- 49 K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C. W. Abney and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13182–13185.
- 50 L. J. Murray, M. Dincă and J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294.
- 51 A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 17998–17999.
- 52 O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 944–948.
- 53 S. Wang and X. Wang, *Small*, 2015, **11**, 3097–3112.
- 54 J.-R. Li, J. Sculley and H.-C. Zhou, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 869–932.
- 55 M. Carboni, C. W. Abney, S. Liu and W. Lin, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 2396.
- 56 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172–178.
- 57 C. He, D. Liu and W. Lin, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11079–11108.

- 58 A. Lan, K. Li, H. Wu, D. H. Olson, T. J. Emge, W. Ki, M. Hong and J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2334–2338.
- 59 Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 5815–5840.
- 60 B. Chen, Y. Yang, F. Zapata, G. Lin, G. Qian and E. B. Lobkovsky, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 1693–1696.
- 61 C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13445–13454.
- 62 T. Zhang and W. Lin, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 5982–5993.
- 63 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444–1230444.
- 64 R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042–3066.
- 65 A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1284.
- 66 B. Li, H.-M. Wen, Y. Cui, W. Zhou, G. Qian and B. Chen, *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 8819–8860.
- 67 Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat, T. Stocker, D. Qin and G.-K. Plattner, *Changements climatiques 2013 les éléments scientifiques: résumé à l’intention des décideurs : rapport du groupe de travail I du GIEC : résumé technique : rapport accepté par le Groupe de travail I du GIEC mais non approuvé dans le détail et foire aux questions : extraits de la contribution du groupe de travail I au cinquième rapport d’évaluation du Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat*, Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat, Geneva, Switzerland, 2013.
- 68 J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe and J. J. Mahle, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11922.
- 69 T. N. Tu, M. V. Nguyen, H. L. Nguyen, B. Yulianto, K. E. Cordova and S. Demir, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **364**, 33–50.
- 70 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850–13851.
- 71 S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud and S. Bordiga, *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**, 1614–1626.
- 72 A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke and P. Behrens, *Chem. - Eur. J.*, 2011, **17**, 6643–6651.
- 73 T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4739–4743.
- 74 S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahn Müller, G. Langstein, K. Huber and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5324–5325.
- 75 S. Yuan, J.-S. Qin, C. T. Lollar and H.-C. Zhou, *ACS Cent. Sci.*, 2018, **4**, 440–450.
- 76 I. L. Malaestean, M. Speldrich, A. Ellern, S. G. Baca and P. Kögerler, *Dalton Trans*, 2011, **40**, 331–333.
- 77 H. L. Nguyen, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 14030–14043.
- 78 M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10857–10859.
- 79 Y. Chen, D. Wang, X. Deng and Z. Li, *Catal Sci Technol*, 2017, **7**, 4893–4904.
- 80 D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1418.
- 81 O. Stamm, U. Latscha, P. Janecek and A. Campana, *Am. J. Obstet. Gynecol.*, 1976, **124**, 193–195.

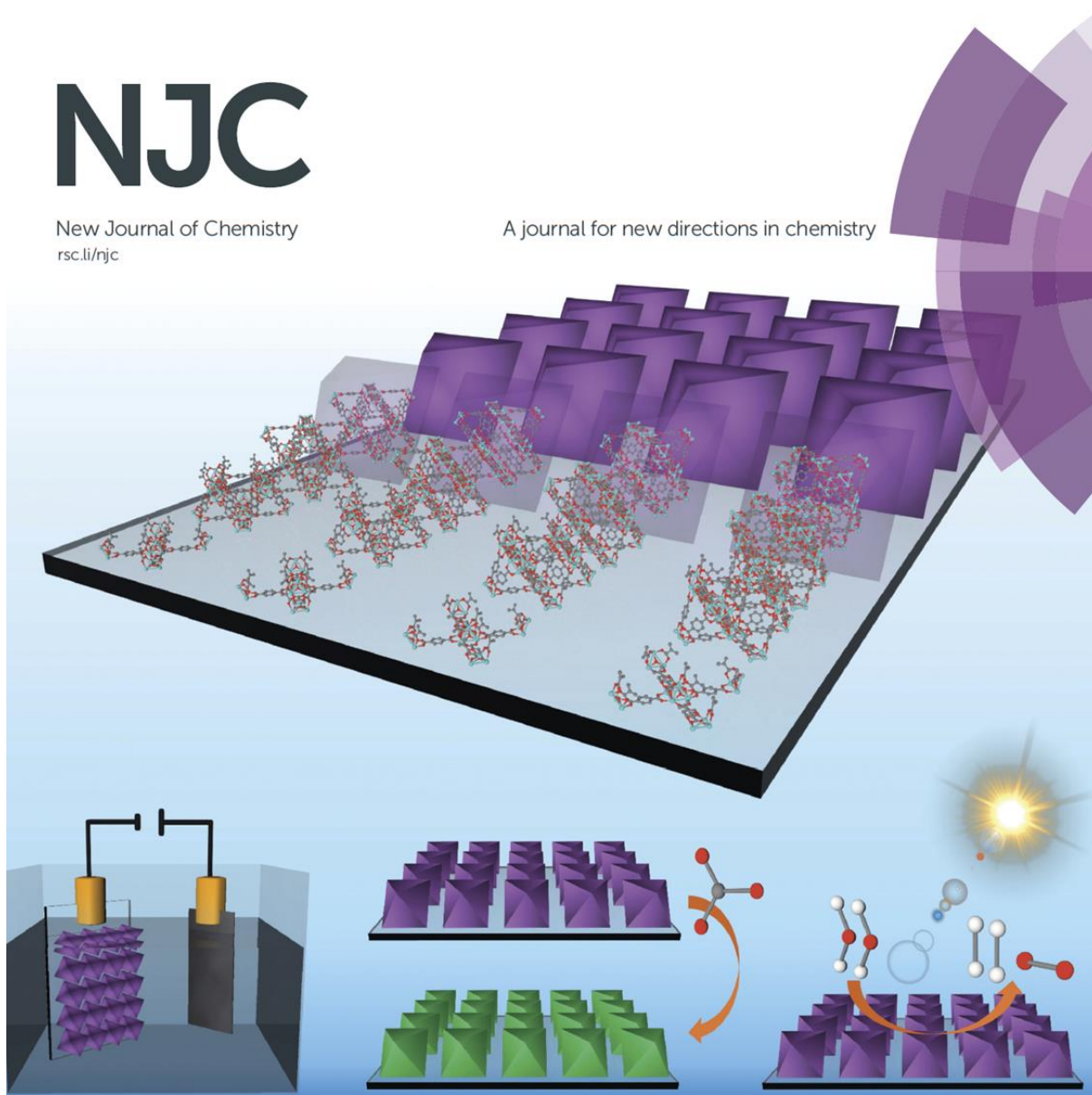
82 A. Bétard and R. A. Fischer, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1055–1083.
83 D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1418.
84 O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer and C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1081.
85 J. Liu and C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 5730–5770.
86 Y.-M. Zhu, C.-H. Zeng, T.-S. Chu, H.-M. Wang, Y.-Y. Yang, Y.-X. Tong, C.-Y. Su and W.-T. Wong, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11312.
87 G. Genesio, J. Maynadié, M. Carboni and D. Meyer, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 2351–2363.
88 J. Liu and C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 5730–5770.
89 X. Ding, L. Zhang, Y. Wang, A. Liu and Y. Gao, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **357**, 130–143.
90 M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1788–1798.
91 K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 1983, **102**, 1–46.
92 E. R. Spada, F. R. de Paula, C. C. Plá Cid, G. Candiotta, R. M. Faria and M. L. Sartorelli, *Electrochimica Acta*, 2013, **108**, 520–524.
93 M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K. L. N. Phani and V. Yegnaraman, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, 403–407.
94 J. D. Benck, B. A. Pinaud, Y. Gorlin and T. F. Jaramillo, *PLoS ONE*, 2014, **9**, e107942.
95 M. Timpel, M. V. Nardi, S. Krause, G. Ligorio, C. Christodoulou, L. Pasquali, A. Giglia, J. Frisch, B. Wegner, P. Moras and N. Koch, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 5042–5050.
96 O. Shekhah and M. Eddaoudi, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10079.
97 S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll and R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 13744–13745.
98 D. Zacher, A. Baunemann, S. Hermes and R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 2785.
99 C.-W. Kung, T.-H. Chang, L.-Y. Chou, J. T. Hupp, O. K. Farha and K.-C. Ho, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2414–2417.
100 Z. Dou, J. Yu, H. Xu, Y. Cui, Y. Yang and G. Qian, *Thin Solid Films*, 2013, **544**, 296–300.
101 Q. Liu, Z.-X. Low, Y. Feng, S. Leong, Z. Zhong, J. Yao, K. Hapgood and H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **194**, 1–7.
102 O. Shekhah, H. Wang, M. Paradinas, C. Ocal, B. Schüpbach, A. Terfort, D. Zacher, R. A. Fischer and C. Wöll, *Nat. Mater.*, 2009, **8**, 481–484.
103 J. Liu, B. Lukose, O. Shekhah, H. K. Arslan, P. Weidler, H. Gliemann, S. Bräse, S. Grosjean, A. Godt, X. Feng, K. Müllen, I.-B. Magdau, T. Heine and C. Wöll, *Sci. Rep.*, , DOI:10.1038/srep00921.
104 O. Shekhah, K. Hirai, H. Wang, H. Uehara, M. Kondo, S. Diring, D. Zacher, R. A. Fischer, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa and C. Wöll, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4954.
105 M. Tu and R. A. Fischer, *J Mater Chem A*, 2014, **2**, 2018–2022.
106 M. C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15698–15701.
107 M. Li and M. Dincă, *Chem Sci*, 2014, **5**, 107–111.
108 H. Liu, H. Wang, T. Chu, M. Yu and Y. Yang, *J Mater Chem C*, 2014, **2**, 8683–8690.
109 M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K. L. N. Phani and V. Yegnaraman, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, 403–407.
110 M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila and A. A. Talin, *Chem. - Eur. J.*, 2011, **17**, 11372–11388.
111 H. Guo, Y. Zhu, S. Qiu, J. A. Lercher and H. Zhang, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4190–4192.
112 H. Guo, S. Zhu, D. Cai and C. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **41**, 29–32.

- 113 I. Hod, W. Bury, D. M. Karlin, P. Deria, C.-W. Kung, M. J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.-W. Chung, T. W. Odom, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6295–6300.
- 114 C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang, L. Chi and G. Lu, *Chem. - Asian J.*, 2016, **11**, 207–210.
- 115 M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi and S. Uemiyama, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3422–3425.
- 116 H. Fei, S. Pullen, A. Wagner, S. Ott and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 66–69.
- 117 W. A. Maza, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, C. S. Day and A. J. Morris, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 14200–14210.
- 118 W. A. Maza, A. J. Haring, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, S. Y. Lin and A. J. Morris, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 719–727.
- 119 S. Lin, Y. Pineda-Galvan, W. A. Maza, C. C. Epley, J. Zhu, M. C. Kessinger, Y. Pushkar and A. J. Morris, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 514–522.
- 120 B. A. Johnson, A. Bhunia and S. Ott, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1382–1388.
- 121 A. V. Vinogradov, H. Zaake-Hertling, E. Hey-Hawkins, A. V. Agafonov, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler and V. V. Vinogradov, *Chem Commun*, 2014, **50**, 10210–10213.
- 122 L. Zhang, P. Cui, H. Yang, J. Chen, F. Xiao, Y. Guo, Y. Liu, W. Zhang, F. Huo and B. Liu, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1500243.
- 123 Y.-R. Lee, S.-M. Cho, S.-H. Baek, W.-S. Ahn and W.-S. Cho, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 63286–63290.

NJC

New Journal of Chemistry
rsc.li/njc

A journal for new directions in chemistry

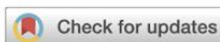


ISSN 1144-0546



PERSPECTIVE
Jérôme Maynadié, Michaël Carboni *et al.*
Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates
(ITO or FTO)





Cite this: *New J. Chem.*, 2018, 42, 2351

Received 23rd August 2017,
Accepted 7th December 2017

DOI: 10.1039/c7nj03171h

rsc.li/njc

Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO)

Guillaume Genesio, Jérôme Maynadié,* Michaël Carboni * and Daniel Meyer

The interest in metal–organic frameworks (MOFs) is growing exponentially due to their remarkable properties (high porosity, large surface area, thermal, and mechanical stability). They are usually synthesized as bulk crystalline solid materials. However, the sustainable development of MOFs as technological systems, material design and tuning their shape are of prime importance in order to use them as efficient devices. The development of deposition or the growing approaches of these materials on various supports provide useful techniques to reach this goal. Moreover, to study some particular properties, such as optical, catalysis, or even photocatalysis, MOFs need to be attached onto transparent conductive oxide (TCO) supports, such as indium tin oxide (ITO) or fluorine-doped tin oxide (FTO). This review is focused on the early advances in the growth and deposition of MOFs on TCO supports *via* various conventional methods.

1. Introduction

Hybrid porous organic/inorganic materials, known as Metal–Organic Frameworks (MOFs) or Porous Coordination Polymers (PCPs), are a class of crystalline molecular solids prepared by the self-assembly of organic ligands with metals or metal-clusters. These materials are attractive for their specific properties: large porosity, high surface area, and their thermal and mechanical

stability.¹ They are subjected to intense scrutiny due to both the diversity of their structures and composition and due to their huge potential for various applications, including gas storage,² catalysis,³ metal extraction,⁴ separation,^{5,6} drug delivery,⁷ and even artificial photosynthesis.⁸ MOF materials are generally prepared as a crystalline powder but for larger applications, a significant development should be engaged for material shaping. In this field, fixing them on a solid support is an important challenge to enable an easy technological implementation of MOFs.

MOF thin films or membranes have been recently obtained following the strategies developed for thin films of zeolites or other amorphous porous materials,⁹ albeit only a few reports

ICSM, Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257, CEA/CNRS/ENSCM/
UM Bât 426, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex, France.
E-mail: Michael.Carboni@cea.fr, Jerome.Maynadié@cea.fr



Guillaume Genesio

Guillaume Genesio obtained his Master's degree in Chemistry (2015) from the University of Montpellier, France. Specialized in materials and separative chemistry, he joined the Institute for Separation Chemistry in Marcoule (ICSM), France, in 2015 as a PhD student under the supervision of Dr Daniel Meyer and Pr. Marc Fontecave. His work is focused on the controlled growth of metal–organic frameworks on conductive supports for photocatalysis applications.



Jérôme Maynadié

Dr Jérôme Maynadié received his Master's degree from the University of Toulouse III and completed his PhD degree in Coordination Chemistry from the University of Toulouse. In 2005, he began to research elements coordination chemistry at the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission (Saclay). In 2007, he joined the team of Dr Bruno Chaudret to develop magnetic and luminescent nanoparticles. In 2009, he joined the University of Montpellier as an assistant professor. His research interest is focused on coordination chemistry to design new molecular species or bulk architectures for photocatalysis and energy applications.

can be found in the literature.^{10–13} The main issue is to control the layer thickness and the organization on the surface of the support.¹⁴ The interaction between the hybrid polymer and the surface is probably one of the main parameters to control the quality of the film and to tune the properties of the final device. Among the few MOF thin films reported, the supports that have been used are, for example, mainly Al₂O₃, silica,¹⁴ Au,¹⁵ and transparent conductive oxides (TCOs) (including ITO¹⁶ (indium tin oxide) and FTO¹⁷ (fluorine tin oxide)). These latter substrates present many advantages. They are transparent, highly conductive and transmissive for incident light, making them of special interest for several applications, such as optical, sensors, photocatalysis, and as electrode devices.¹⁸ The development of MOF thin film is a particularly appropriate strategy to obtain a robust device with higher stability compared to powdery PCPs and a greater potential with unique properties due to the interaction between the MOFs and the surface.¹⁹ Moreover, such devices lead to an easier recyclability or regeneration process, because the support can be easily removed from the reaction medium, washed with an appropriate solvent, and then reused directly, contrarily to stand-alone MOFs.²⁰

The objective of this review is to sum up the research on MOF thin films on TCO, with a particular focus on the growth control and the binding strength, which are the milestones for an efficient, robust, and reproducible deposition as well as for achieving the target properties. The latest achievements are summarized in Tables 1 and 2. Two synthetic approaches can be identified to generate such films: *in situ* and *ex situ* deposition. The main difference between these is that the *in situ* deposition consists of a direct synthesis, where MOFs are grown directly on the substrate; whereas, in the case of the *ex situ* method, MOFs are pre-synthesized (mainly by solvothermal synthesis) and then coated on the surface, giving the possibility to coat the surface with two or more different MOFs. All the current

synthetic pathways are highlighted herein in order to summarize the advantages and drawbacks of each method, allowing us to define the best directions for thickness control.

2. MOF thin films processes

The two different synthetic approaches—*in situ* growth and *ex situ* deposition—are summarized in Fig. 1. The *in situ* method can be subdivided into four different techniques: direct growth by a solvothermal process (Fig. 1a), the secondary growth process (Fig. 1b), layer-by-layer synthesis (Fig. 1c), electrodeposition (Fig. 1d). Whereas the *ex situ* deposition of pre-synthesized MOFs can be achieved by spin-coating (Fig. 1e), dip-coating (Fig. 1f), or electrophoretic deposition (Fig. 1g). Table 1 compiles a list of most of the reported MOFs deposited on TCO that will be discussed in this review as well as the different ligands used. The different methods are discussed in the next sections.

2.1 *In situ* synthesis of MOFs on TCO

These methods have probably been the most applied for the functionalization of solid supports with MOFs because the development of new techniques is not necessary. The implementation of MOFs is made by directly introducing the support into the solution during the synthesis process. It is probably the easiest and most convenient way to achieve MOF thin films. To improve the strength of binding, a self-assembled monolayer (SAM) strategy was also developed to first coat the surface with an organic linker prior to the MOFs synthesis to create some anchors at the surface and to start the nucleation. To increase the density of MOFs on the surface, a secondary growth synthesis was also used. This method is close to the layer-by-layer (LbL) method, where the coordination polymer is built step by step by immersing the support successively in different bath of organic



Michaël Carboni

Dr Michaël Carboni received his Master's degree at the University of Orsay (Paris XI) and completed his PhD degree in Inorganic Chemistry from the University of Grenoble with Dr Jean-Marc Latour. In 2012, he began his research with Professor Wenbin Lin at the University of North Carolina and the University of Chicago to design materials for the extraction of uranium from seawater. In 2014, he joined the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission as a permanent researcher in Marcoule. His research interest is focused on the development of metal–organic frameworks for energy and environmental purposes.



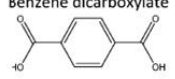
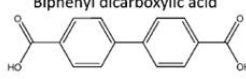
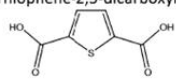
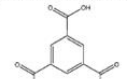
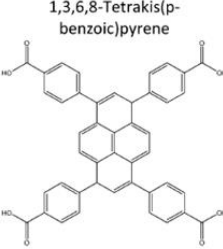
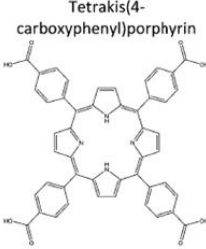
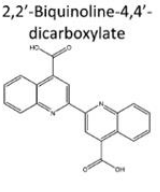
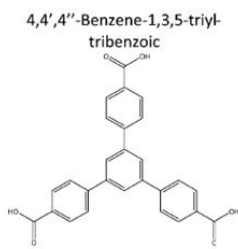
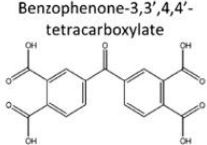

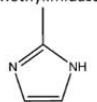
Daniel Meyer

Dr Daniel Meyer is a graduate from the University of Strasbourg, and obtained his PhD under the supervision of John Osborn in 1990, then moved to become a post-doctoral fellow at the Institute for Transuranic Elements in Germany. He started his career at the French Alternative Energies and Atomic Energy Commission in 1993 working in the field of hot shielded cells commissioning, waste treatment process development, and actinide chemistry. He moved to the Institute for Separative Chemistry of Marcoule in 2005 to work in the field of metal separation and hybrid materials. He has many interests, including: the chemical and physicochemical phenomena that rule liquid–liquid separation; hybrid materials (MOFs), and hybrid nanomaterials from molecular reactivity.

Table 1 Summary of the reported MOFs on TCO

MOF (metal node)	Linker	Substrate	Growth method	Applications–investigations	SAM	Film thickness (crystal size)	Ref.
UiO-66 (Zr)	BDC	FTO	Direct	Molecular sieving	X	900 nm (200–300 μm)	22
UiO-66 (Zr)	BDC	FTO	Direct	N/A	X	2–5 μm to 20 μm (0.5 to 2 μm)	23
UiO-67 (Zr)	BPDC	FTO	Direct	N/A	X	\approx 10 μm	24
UiO-67 (Zr)	BPDC	FTO	Direct	Solar cell	X	\approx 10 μm	25
NU-1000 (Zr)/NU-901 (Zr)	TBAPy	FTO	Direct	Electrochromism	X	1 μm (10–30 nm)	26
NU-1000 (Zr)	TBAPy	FTO	Direct	Electrocatalysis	X	1.8 μm (500 nm)	27
NU-1000 (Zr)	TBAPy	FTO	Direct	Hydrogen evolution reaction	X	N/A	29
MOF-525 (Zr)	TCPP	FTO	Direct	Electrocatalysis	X	Crystal size (500–1000 nm)	30
MOF-5 (Zn)/MOF-177 (Zn)	BDC	FTO	Direct	Photoelectrochemical	X	10–100 μm	31
Zn MOF (Zn)	BTB	FTO	Direct	Electrochromism	—	1 μm (>10 nm \varnothing)	32
MIL-96 (In)	BTC	ITO	Direct	N/A	—	4–6 μm	33
CPM-5 (In)/MIL-100 (In)	BTC	ITO	Direct	Oxygen sensor	—	2.5 μm	34
IRMOF (Zn)	BDC	ITO	Secondary growth	Microelectronic	—	1.5 μm	35
ZIF-L (Zn)	Hmim	FTO	Secondary growth	Thermal conversion	—	4 μm (100–150 nm)	36
ZIF-8 (Zn)	Hmim	ITO	Layer-by-layer	Photochemistry	X	70 nm per cycle (\approx 300 μm)	37
Cu MOF (Cu)	TCPP	ITO	Layer-by-layer	Plasmonic MOF-sensor	—	300 nm (150–300 nm)	39
HKUST-1 (Cu)	BTC	FTO	Layer-by-layer	Solar cell	X	N/A	40
Ru MOF (Ru)	BTC	FTO	Layer-by-layer	Solar cell	X	180 nm	41
DA-MOF (Zn)	L1, L2	ITO	Layer-by-layer	Solar cell	X	N/A	42
Zn MOF (Zn)	TCPP	FTO	Layer-by-layer	N/A	—	10 nm per cycles	43
Ln-MOF (Eu)	BQDC	ITO	Electrodeposition	Sensor Hg ²⁺ detection	X	10 μm (0.5–5 μm)	45
Ln-MOF (Eu)	BPTC	FTO	Electrodeposition	Sensor carbonate	—	1 μm	46
Ln-MOF (Eu)	TDC	FTO	Electrodeposition	Sensor nitroaromatic explosives	—	7 μm	47
MOF-5 (Zn)	BDC	FTO	Electrodeposition	N/A	—	(5 μm)	49
UiO-66 (Zr)/NU-1000 (Zr)	BDC	FTO	Electrophoretic	Photoelectrochemical	—	4–5 μm (nano sized) 4–5 μm (micron sized)	53
MOF-525 (Zn)	TCPP	FTO	Electrophoretic	Electrocatalysis (CO ₂ reduction)	—	Hundreds of nm (300–500 nm)	54
NU-1000 (Zr)	TBAPy	FTO	Electrophoretic	Photoelectrochemical device	—	N/A	55
Ln-MOF (Eu–Tb)	BTC	ITO	Spin-coating	Sensor–probe	—	8 μm (100 nm)	56
Ln-MOF (Tb)	BTC	ITO	Dip-coating	Sensor	—	7 μm (200 nm)	57

Table 2 Ligands and their names, cited from Table 1

Acronym	BDC	BPDC	TDC	BTC
Name/structure	Benzene dicarboxylate 	Biphenyl dicarboxylic acid 	Thiophene-2,5-dicarboxylic 	1,3,5-Benzenetricarboxylic 
Acronym	TBAPy	TCPP	BQDC	BTB
Name/structure	1,3,6,8-Tetrakis(p-benzoic)pyrene 	Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin 	2,2'-Biquinoline-4,4'-dicarboxylate 	4,4',4''-Benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic 
Acronym	BPTC	NDI-ATZ	Hmim	
Name/structure	Benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylate 	1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic-diaminotetrazole 	2-Methylimidazole 	

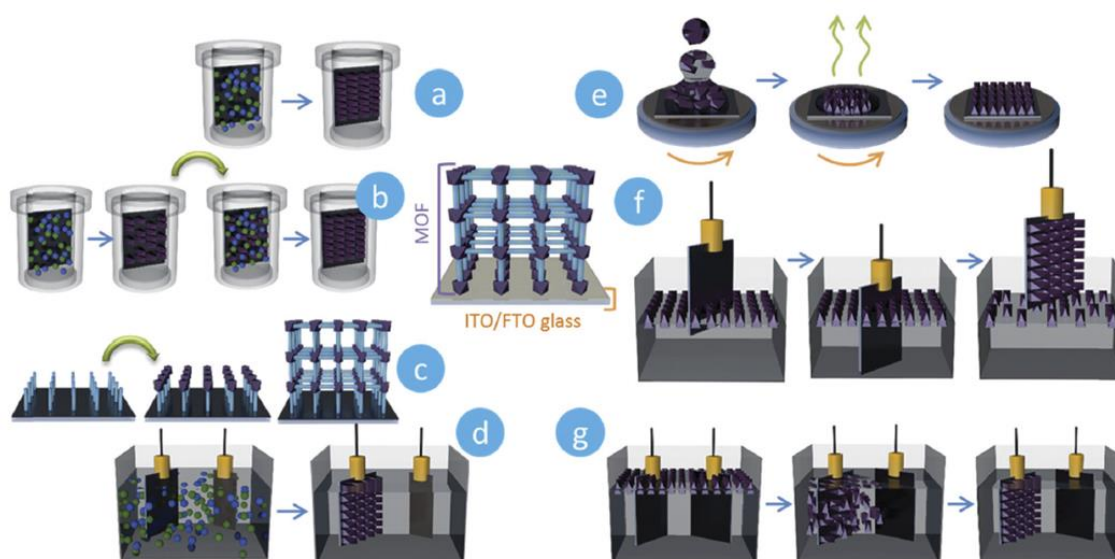


Fig. 1 Left, *in situ* deposition methods: (a) direct growth; (b) secondary growth; (c) layer by layer; (d) electro-deposition; right, *ex situ* methods: (e) spin coating; (f) dip coating and (g) electrophoretic deposition. The green arrows represent the steps and the blue arrows the transformation.

linkers and metal solutions. Finally, due to the presence of charges on the precursors, the material can be grown under an electrochemical current in a solution containing all the building blocks (ligands and metals). These different techniques are further described in the next sections.

2.1.1 Direct growth and SAM strategy. The formation of a SAM layer on the support by prior dipping the substrate plate in a linker solution can help to initiate and fix the MOF during the growth process. The SAM pre-functionalization will *de facto* increase the adhesion and the binding strength between the MOFs and the support but also allows the ability to drive the orientation of the epitaxial growth of MOFs. This strategy is also known as SurMOFs (surface-bound metal-organic frameworks) in the literature.²¹ Generally, the linker is identical to the one incorporated in the MOF, but it can also be replaced by any relevant organic species, opening up additional possibilities to control the interactions between the MOF and the substrate.

Recently, Zhang *et al.* studied several parameters to develop and control the MOF film morphology on an FTO plate.²² They studied the influence of an additional modulator during the MOF synthesis, the role of a SAM layer of BDC for the formation of a continuous thin film of Zr-BDC MOF (named UiO-66), and also the drying mode to avoid any cracks appearing on the MOF film. The SAM layer led to a continuous thin film of intergrown octahedral crystals (Fig. 2a and b), showing that the pre-modification of FTO surfaces with the SAM of BDC enhances the local nucleation of crystallization. This continuous film was not observed without SAM pretreatment. The presence of acetic acid as a modulator has also been studied and has revealed to be crucial to keep the octahedral morphology of the constitutive single crystals. In these conditions, a continuous

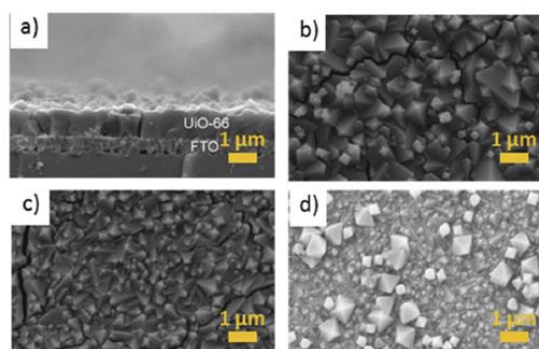


Fig. 2 SEM images of UiO-66 thin film on FTO substrate: top-view, dried by nitrogen flow (a) and its respective cross-sectional view (b), dried with PDMS treatment (c), supercritical dried with CO₂ (d). The film was grown with 25 mm ZrCl₄, 25 mm BDC, and 2.4 m acetic acid and dried with a nitrogen or supercritical CO₂ flow. Adapted with permission from ref. 22. Copyright 2015, Wiley-VCH.

thin film could be obtained with a thickness control of about 900 nm composed of a dense layer of intergrown crystals and an excellent molecular sieving capability. Unfortunately, in these conditions, some cracks appear at the surface (width of about 100 nm), with some small octahedral nanocrystals (sized about 200–300 nm) adsorbed on the MOF layer. To avoid this phenomenon, it was found that the use of PDMS treatment (polydimethylsiloxane) can remove single crystals originally physically adsorbed on thin films after peeling away the PDMS layer (Fig. 2c). Moreover, the replacement of the nitrogen by a supercritical CO₂ flow during the drying process leads to a homogeneous layer (Fig. 2d).

With the same UiO-66 MOF and FTO plate, Fei *et al.*²³ obtained two films of different thicknesses (2–5 μm and 20 μm) that could support modifications after the film formation. This study also highlighted that SAM pre-functionalization with BDC is essential to develop a thicker and more uniform MOF thin film with a strong adherence to the substrate. The thickness could be controlled by varying the metal:ligand ratio. With a lower quantity of ligand, a decrease in the thickness of the MOF thin film was obtained. Both films were composed of an agglomeration of octahedral crystals of various sizes randomly oriented on the surface with a low interconnection between the crystals (Fig. 3). It is important to note that the resulting films were uniform without cracks on the surface and were more strongly attached to the substrate when the layer was thin. Free MOFs particles could be liberated from the thick film, probably due to the low interconnection (Fig. 3c). For the first time, the co-workers reported a thin film post-modification using a ligand post synthesis exchange (PSE) strategy. It was possible to successfully include a coordination site (based on a catechol) inside the MOF structure, which was able to bind, in a second step, a Fe complex to generate a more sophisticated device. This complex attached to the MOF has been shown to keep its electrochemical properties compared to the complex in solution. The thickness of the film is crucial for the final application. After doping the surface with the Fe complex, it was observed that a thick film was not suitable for any electrochemical applications in contrast to the thinner one. It was proposed that the Fe complexes, trapped in the thicker film, were far from any interaction with the conductive support, which limited the detection of any electrochemical properties.

Morris *et al.*²⁴ used a similar one pot strategy to build larger Zr-MOFs based on BPDC ligands (biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid) and to anchor an isostructural photoactive ruthenium complex of BPyDC (bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid) during the synthesis.

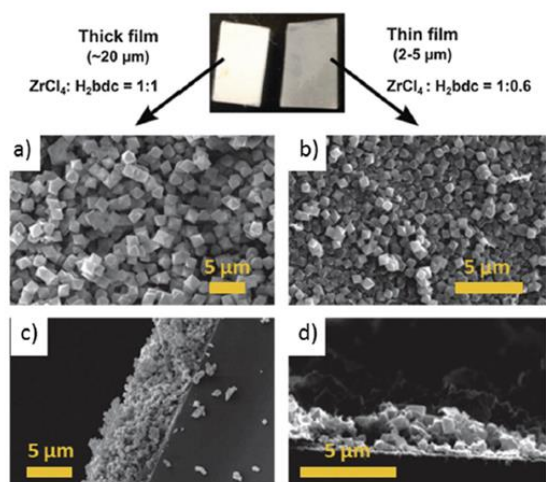


Fig. 3 On the top, optical pictures of UiO-67 with a thicker film (left: 20 μm) and thinner film (right: 2–5 μm) and their SEM pictures respectively: top views (a and b) and cross-sectional views of (c and d). Adapted with permission from ref. 23. Copyright 2015, Royal Society of Chemistry.

A continuous thin film with well-defined intergrown crystals was obtained, presenting a thickness of around 10 μm . Photo-physical measurements revealed that the ruthenium complexes were not only linked to the structure of the MOFs but could also be encapsulated inside the MOF cavity. In a second study,²⁵ they proposed coating the FTO plate with TiO_2 prior to the formation of the MOF layer. In this case, the luminescence quenching of the Ru complex upon excitation was very efficient (> 90%) due to the injection of photoexcited electrons into the TiO_2 layer, indicating a promising application of the system as a solar cell platform.

Other Zr-MOFs, such as NU-901, based on the more sophisticated TBAPy ligand (1,3,6,8-tetrakis(*p*-benzoic acid)pyrene), were synthesized on FTO with benzoic acid as modulator to form an electrochromic responsive film.²⁶ A SAM strategy was employed and a microflower-like thin film of 4–5 μm of thickness was observed (Fig. 4a). By following the growth kinetics of the MOFs on the substrate, the authors highlighted that, with a long reaction time, the microflowers start to overlap, leading to a uniform film (after 4.5 h, Fig. 4b). The same protocol was also used without SAM pretreatment and a less-structured layer was observed on the surface (Fig. 4d–f). Using this material as an electrode, the color of the film was tuned from yellow to blue by changing the potential from 0 to 1.6 V, showing some potential in applications in electrochromic devices.

Further work also led to the formation of NU-1000 film on FTO.²⁷ The difference between NU-901 and NU-1000 lies on the final structure, where NU-1000 contains hexagonal and triangular channels instead of the diamond-shaped channels for NU-901, depending of the temperature during the synthesis, even though they have a similar composition.²⁸ The NU-1000 film was then used to support the Co complexes as catalytic sites, implemented by atomic layer deposition (ALD) without degradation of the final thin film structure (Fig. 5). Electrochemical studies revealed a small catalytic behavior for the oxidation of water to O_2 , related to incorporation of the Co complex in the rod-like structure of the MOF. Electrodeposition was also recently tested to introduce a Ni–S layer in a NU-1000

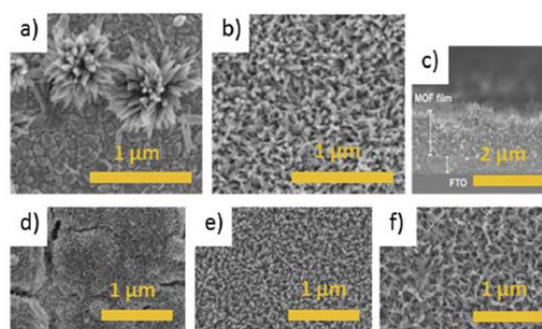


Fig. 4 Top SEM pictures of NU-901 films on FTO: top view 3 h (a), 4.5 h (b) and its cross-sectional view (c). Bottom SEM top view pictures of NU-901 films on FTO without SAM (d) 1.5 h, (e) 3 h and (f) 4.5 h. Adapted with permission from ref. 26. Copyright 2013, American Chemical Society.

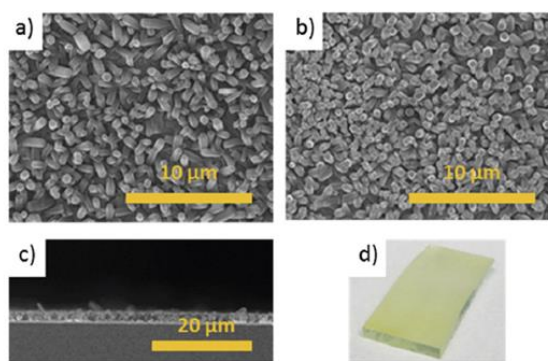


Fig. 5 SEM pictures of NU-1000 films on FTO: top view (a) NU-1000 (b) Nu-1000@Co and cross-sectional of NU-1000 (c) with optical image of NU-1000 film obtained on FTO plate (d). Adapted with permission from ref. 27. Copyright 2015, American Chemical Society.

film,²⁹ and the final hetero-film showed an interesting behavior in the hydrogen evolution reaction (HER).

Zirconium-based MOF-525 thin film with a porphyrin ligand (TCCP, *meso*-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin) was studied for the first time by Hupp *et al.*, allowing another pathway for post-synthetic metalation, here with zinc or cobalt ions, of the porphyrin core.³⁰ The plate was covered by a non-continuous film constituting homogenous cubic crystals and presented a poor interconnection (Fig. 6), with the thickness fixed by the size of the cubic crystals. The thin films were found to be electrochemically active in aqueous media, thus opening several opportunities for electrocatalysis applications using metalloporphyrinic units.

Other metals have also been used to construct MOF films by the direct growth strategy. Zn MOF films were developed by Feldblyum *et al.* with the growth of MOF-5 (based on BDC) and MOF-177 (BTB, 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoic acid) on FTO substrates preliminary coated with COOH functionalities after an oxidizing treatment with K₂CO₃.³¹ The samples were prepared to be tested as semiconductors under ultraviolet

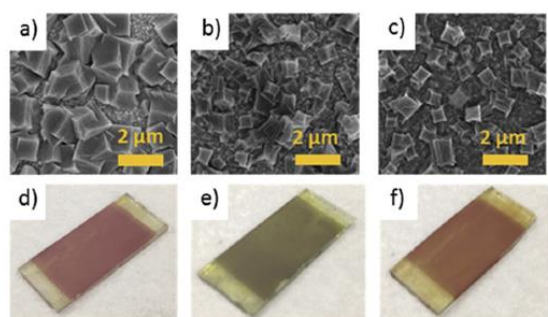


Fig. 6 SEM Top views SEM images of MOF thin films (a) MOF-525, (b) Zn-MOF-525, (c) Co-MOF-525 and (d, e and f) their respective optical images Adapted with permission from ref. 30. Copyright 2015, Royal Society of Chemistry.

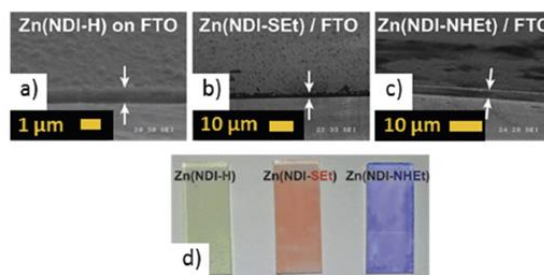


Fig. 7 SEM top view of MOF thin films (a) Zn(NDI-H) (b) Zn(NDI-Set) and (c) Zn(NDI-NHEt) on FTO plates, and their respective optical images on (d). Adapted with permission from ref. 32. Copyright 2013, Wiley-VCH.

light excitation. The films were composed of various areas, including intergrown crystals and agglomerated crystals without order and a lot of wide cracks that let the FTO surface appear through. However, the films were strongly attached to the SAM-functionalized FTO substrate and were resistant to solvent rinsing or to mechanical abrasion. The films showed a thickness ranging between 10 and 100 μm, making them one of the thickest.

More recently, Wade *et al.*³² successfully obtained another dense and thin film of Zn MOFs incorporating redox-active linkers to increase the electrochromic properties of the device. A thick layer of about 1 μm composed of packed crystallites with small diameters (10 nm) was obtained (Fig. 7). A small size of the crystallites has been shown to be the key to achieve a strong adhesion to the support and a remarkable uniformity leading to a device that exhibits a reversible color switching.

MOF thin films could also be grafted and organized on a support without any SAM treatment. Dou *et al.* obtained an indium-based MOF (BTC, benzene-1,3,5-tricarboxylic acid)³³ on ITO solid support. In this particular case, the MOF and the surface shared the same metal, promoting the homogeneous nucleation and growth of MOFs on the surface. Under proper conditions, a homogeneous crack-free thin film of In-MOF was successfully obtained on ITO glass. The mechanism of the growing process was kinetically investigated, and it has shown that during the first hours of reaction, a layer of independent octahedral crystals is formed, without interconnection of the crystals (Fig. 8a and b). Then, after 12 h, the deposit becomes a crack-free continuous film with a thickness of about 4 μm (Fig. 8g and h). For a longer reaction time, the intergrowth continues, resulting in a thicker film (Fig. 8c–h). In this case, the initial octahedral crystal morphology was lost in favor of a rod shape. Under these synthetic conditions, the concentration was shown to drive the kinetics of the film formation. For the same reaction time, a lower metal concentration led to a thinner film and the substrate was only partially coated.

In-MOF thin films, built with the BTC ligand, have also been functionalized in a post-synthetic method with Tb to be used as a photosensor for oxygen.³⁴ The two different films, MIL-100 and CMP-5, were isomorphous and composed, respectively, of [(CH₃)₂NH₂][In₃O(BTC)₂(H₂O)₃]₂[In₃(BTC)₄] and In₃O(OH)(H₂O)₂[BTC]₂,

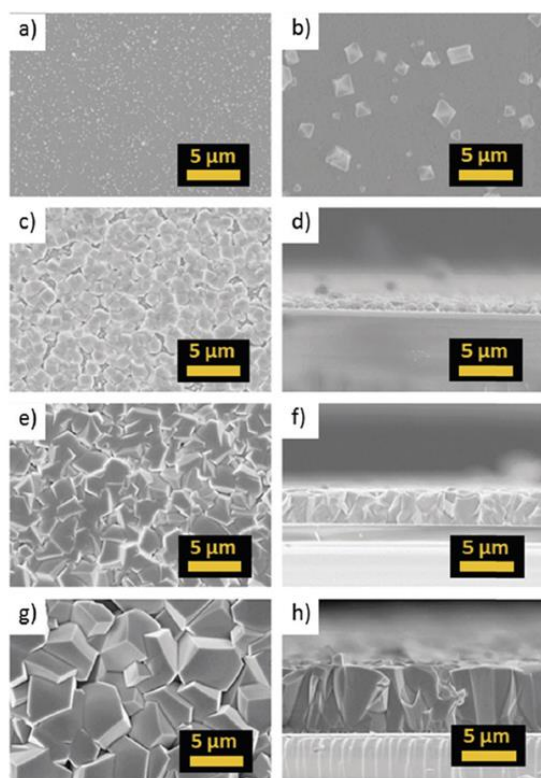


Fig. 8 SEM images of indium-based MOF thin films on ITO after solvothermal synthesis ($25 \text{ mmol L}^{-1} \text{InCl}_3$ and H_3BTC) at different times: 2 h top view (a and b), 3 h (c), 6 h (e), 12 h (g) and (d, f and h) their respective cross-section view. Adapted with permission from ref. 33. Copyright 2013, Elsevier.

depending of the quantity of ligand used during the MOF synthesis. Continuous MOF deposits were composed of inter-grown crystals with a good adhesion to the ITO surface, and were able to resist to an ultrasonic bath. The films presented a thickness of about $2.5 \mu\text{m}$. At a higher concentration of reactants, the thickness increases but some cracks appear and the adhesion of the material with the support is reduced due to weaker interactions of the upper layer (Fig. 9). Finally, the MIL-100 film shows higher oxygen sensitivity, with a Stern-Volmer constant of 7.59, and a shorter response of 6 s for the oxygen instead of 53 s for the CPM-5 film.

In conclusion, using a direct growth strategy, several film morphologies could be obtained according to the considered MOF. The thicknesses of the layer were not really controlled and only a thin or thick layer could be obtained. The lack of control of the film formation induces some difficulties in film reproducibility and many parameters (temperature, time, *etc.*) have to be tuned depending of the MOFs. However, all the cited examples highlight that the SAM strategy leads to a more homogeneous layer compared to a simple growth method.

2.1.2 Secondary growth. To obtain a more homogeneous and continuous layer, the secondary growth strategy can be

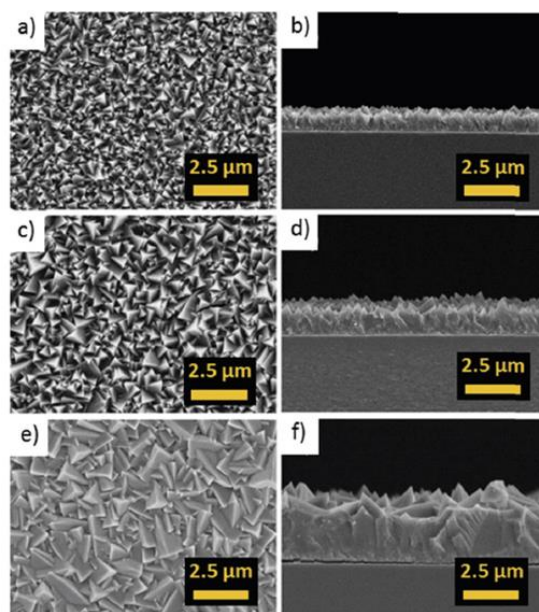


Fig. 9 SEM images (top view and respective cross section) of MIL-100 on ITO by solvothermal growth with variation of the reactant concentration of InCl_3 and H_3BTC : $6.2 \text{ mmol L}^{-1} + 6.2 \text{ mmol L}^{-1}$ (a and b), $9.4 \text{ mmol L}^{-1} + 9.4 \text{ mmol L}^{-1}$ (c and d), $25 \text{ mmol L}^{-1} + 25 \text{ mmol L}^{-1}$ (e and f). Adapted with permission from ref. 34. American Chemical Society.

used. This method is achieved by two successive growth steps. The first step consists in a partial growth process, leading to a MOF-seeded surface, followed by a secondary growth mechanism in a fresh precursor solution under solvothermal conditions. This method leads to a thicker layer by filling the non-covered surface during the first step.

Guo *et al.* successfully used this strategy to form a homogeneous MOF-5 thin film.³⁵ They used the dip-coating method for the seeding of the surface, followed by a solvothermal step that led to a uniform MOF layer. The formation of a well-intergrown layer could be observed and this led to a continuous MOF thin film with a thickness of $1.5 \mu\text{m}$. The material presented high mechanical strength and adhesion to the surface.

Another Zn-film based on the ZIF (zeolitic imidazolate framework) topology³⁶ was developed to be used as a photoanode in a dye-sensitized solar cell (DSSC). The ZIF film was converted into porous and organized ZnO nanosheets after a heat treatment. The morphology of the ZIF film was composed of highly uniform crack-free nanosheets that stood perpendicularly on the substrate (Fig. 10). Kinetic studies showed that nanosheets were formed in the first reaction step, leading to a non-continuous thin film (Fig. 10a, b, d and e). After 6 h, a highly dense interconnected crystals layer with a thickness of about $4 \mu\text{m}$ was formed.

In conclusion, this method can efficiently complete the surface of a solid support that has been first functionalized

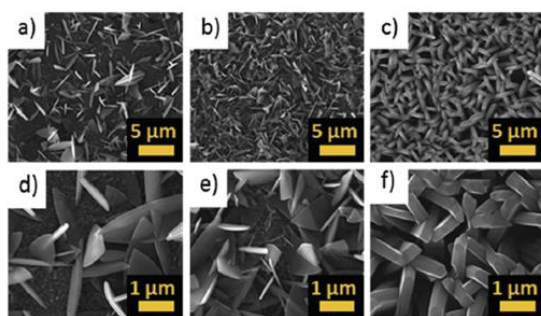


Fig. 10 SEM images at different magnification of ZIF-L films on FTO obtained with different synthesis times: 1 h (a and d), 2 h (b and e), and 6 h (c and f). Adapted with permission from ref. 36. Copyright 2014, Elsevier.

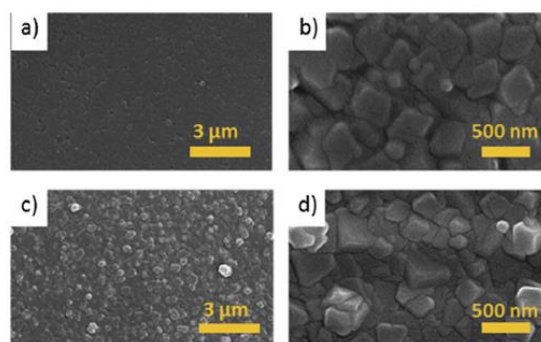


Fig. 11 Top views SEM images of ZIF-8 thin film on ITO with SAM (a and b), and without SAM (c and d), respectively at different magnification and both case for ten LbL cycles. Adapted with permission from ref. 38. Copyright 2013, Wiley-VCH.

by an incomplete MOF deposit. The main issue of this solution is control of the organization of the MOFs on the surface.

2.1.3 Layer by layer (LbL) or liquid-phase epitaxy (LPE). The layer-by-layer (LbL) method, also called the liquid-phase epitaxy (LPE), is a succession of cycles composed of several steps, where the support is soaked successively in different solutions of linkers and metals ions. These methods are used to control the thickness of the film by varying the number of cycles. This method can be realized manually or by using automation for the different successive immersions. The main advantage of this technique, beside the capability to control the thickness, is the opportunity to orientate the epitaxial growth of the MOFs. This technique gives also the opportunity to produce a heterometallic MOF film by varying the soaking metal ion solutions. This method is generally realized at room temperature and is strongly dependent on the interaction between the substrate and the metals or ligands during the first cycle.

It is interesting to compare the ZIF-8 thin film obtained by a secondary growth strategy to the one obtained by LbL.³⁷ The first strategy leads to a film that presents a random seeding of materials at the surface with a lack of morphology as well as a poor control of the thickness. By using the LbL strategy, the growth of MOFs leads to a thin film.³⁸ The SEM pictures (Fig. 11) reveal that pre-functionalization with a SAM layer leads to a well-defined intergrowth of crystals. The thickness of the MOF layer varies with the number of cycles. This was confirmed by analysis of the cross-sectional SEM images (Fig. 12). Related to the thickness of the layer, a linear enhancement of the photoluminescence response of the device was observed (Fig. 12f). PXRD analyses confirmed a preferential orientation of the crystal on the support.

A Cu-BTC (HKUST-1) layer on ITO support can also be obtained with this method. In this particular example, the original octahedral crystal morphology, obtained after a classical MOF synthesis, was preserved on the support, as shown on the SEM pictures. This observation was also highlighted by Kim *et al.*³⁹ for the growth of MOFs on plasmonic ITO nanocrystals (Fig. 13). A similar thin film was also obtained by LbL on a pre-coated support with TiO₂ by Han *et al.*⁴⁰ for photovoltaic applications. A continuous

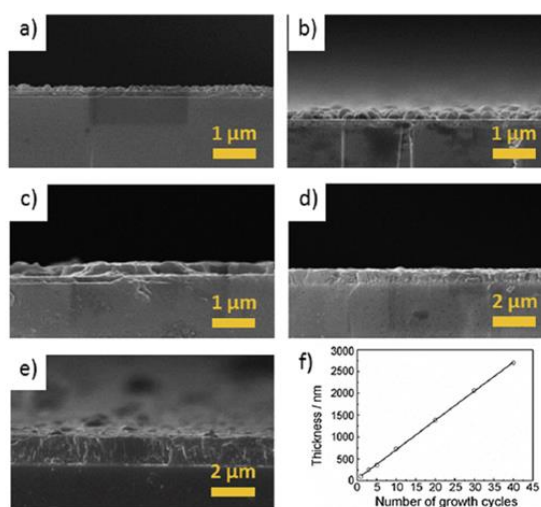


Fig. 12 Cross-sectional SEM images of ZIF-8 thin film grown on ITO with SAM after 1 (a), 3 (b), 5 (c), 10 (d), and 20 (e) LbL cycles. (f) Chart of the thickness of ZIF-8 thin film versus number of LbL cycles. Adapted with permission from ref. 38. Copyright 2013, Wiley-VCH.

thin film was observed after 13 cycles, which was composed of highly dense nanocrystallites.

This strategy was extended to the formation of a Ru-based MOF with the same ligand,⁴¹ leading to an identical structure to HKUST-1. The substrate was first coated with amino groups and covered with TiO₂ before the growth of MOF by an LbL approach. The thin film was composed of a dense, continuous, and uniform layer of agglomerated MOFs with a thickness of about 180 nm after 10 cycles.

Metal free porphyrin-based MOFs by the LbL technique on ITO glass were successfully synthesized by Hupp *et al.*⁴² They found that a SAM pre-functionalization with amine moieties was crucial for the film formation with the LbL technique. The film thickness was estimated to increase at a rate of 0.24 nm

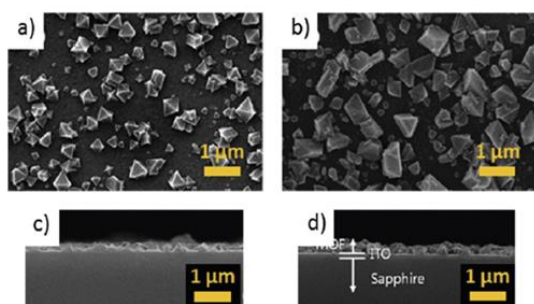


Fig. 13 Top views and respective cross-sectional SEM images of the Cu-BTC MOF thin film on ITO, after 10 (a) and 30 (b) LbL cycles. Adapted with permission from ref. 39. Copyright 2015, Royal Society of Chemistry.

per cycle to range from 27 to 50 nm. Long-range energy transfer, due to the electronic communication inside the pillared structure of the MOF, was highlighted, supporting the interest in such a device for solar energy purposes.

Photosensitive devices were also investigated by Wöll *et al.*⁴³ by the deposition of Zn-porphyrin-based MOFs on FTO substrate, including Pd on the active site of the porphyrin. They obtained a highly porous and crystalline thin film on FTO by an LbL technique at room temperature using automated spray systems. The SEM picture revealed that the obtained film after 30 deposition cycles had a thickness of about 300 nm, with an interconnection between two active sites of 1.5 nm.

In conclusion, the LbL strategy gives some advantages compared to thin film deposition methods. Notably, it is readily implemented and by consequence quite inexpensive. It also allows a good control of the homogeneity and the thickness of the as-made films. This method is more convenient to form MOF films where the node of the framework is a metal and not a metallic cluster.

2.1.4 Electrochemical deposition. Among all the other *in situ* methods, the electrodeposition method is the fastest way to grow MOFs on TCO substrates. Only a few minutes are generally necessary to obtain a homogeneous film on a surface. Several parameters can affect the properties of the film (thickness, adhesion, or smoothness), such as the current density, the concentration of the supporting electrolyte, and the time deposition.⁴⁴ The electrodeposition allows generating MOF thin films that cannot be obtained by direct solvothermal growth due to a stronger interaction between the material and the substrate.⁴⁵ For example, Yang-Yi Yang *et al.* did not manage to form a layer of luminescent Ln-MOF on ITO by solvothermal synthesis because the MOFs were not well attached to the support and dropped from the ITO plate due to a weak interaction between material and support. *Via* the hydrolysis of a $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ solution under an electronic field, the homogeneous deposition of a $\text{Eu}(\text{OH})_3$ layer allows, in a second step, the elaboration of the MOF film by a solvothermal synthesis, resulting in MOF crystals strongly anchored to the coated surface.

The strategy has been extended to other lanthanides-MOF thin films by using a cathodic deposition (the anodic oxidation

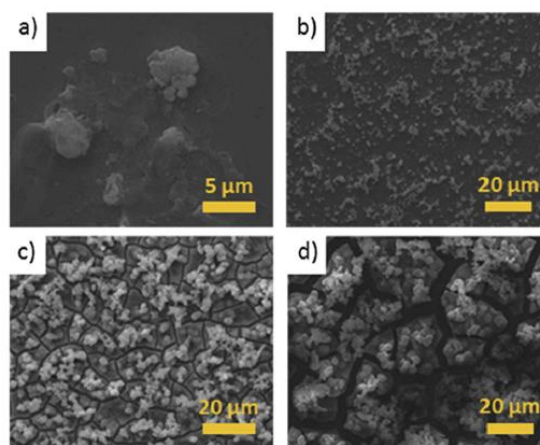


Fig. 14 Top views SEM images of Eu-MOFs on FTO plate at different time durations of electrodeposition: (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 10 min, and (d) 30 min. Adapted with permission from ref. 46. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry.

was not possible due to the chemical instability of lanthanide metal salt).⁴⁶ In the presence of the ligand and the lanthanide salt, it was possible to obtain a MOF thin film on the cathode by applying a constant current density of 0.4 mA cm^{-2} during the first 10 min (Fig. 14). The thickness of these thin films could be controlled around $1 \mu\text{m}$. The concentration of electrolyte also has an impact on the film formation process.²⁰ For a high electrolyte concentration ($> 0.04 \text{ M}$), the reaction is slow and nothing is deposited due to the low conductivity. Time-factor deposition has shown to have an effect over the morphology (Fig. 15). At short reaction times (2 min to 10 min, Fig. 15a and b), some single particles on the surface could be observed, whereas for higher reaction times (about 20 min), the deposition of a continuous thin film was observed, with a thickness of about $7 \mu\text{m}$ (Fig. 15c and d). After 40 min of electrodeposition, the particles start to agglomerate, and finally after 2 h, some of the blocks fall down from the plate due to the stacking of MOFs.

A MOF-5 thin film was obtained by Dinca *et al.*⁴⁷ using a cathodic electrodeposition. Through a reductive deprotonation process, the electroreduction of oxoanions generates OH^- groups at the surface promoting the MOFs growth.⁴⁸ The thickness of the film varied from 20 to $40 \mu\text{m}$ after 15 min, depending of the electric field gradients on the FTO support. Finally, a biphasic Zn MOF⁴⁹ was also grown on FTO plate by cathodic electrodeposition (Fig. 16). By tuning the voltage, it was possible to selectively obtain a film composed of a mixture of two phases of zinc MOF or a bilayer film of a heterostructured MOF.

In conclusion, this method is probably the least developed. It appears that this technique presents some advantages over the others for the deposition of MOFs due to the high growth rate and possible scalable process. It is noteworthy that a major drawback of this method is the possible decomposition of MOFs under an electrical field due to disruption of the

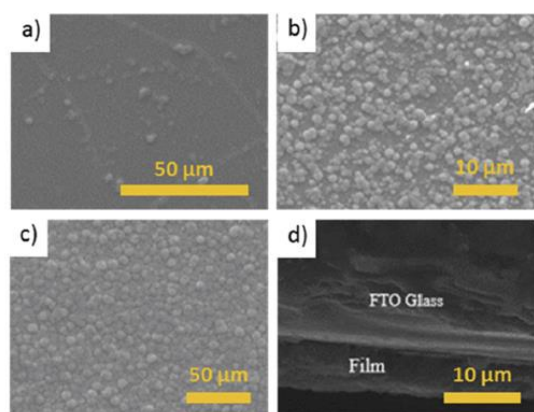


Fig. 15 Top views SEM images of MOF thin film on FTO plate at different time duration of electro-deposition (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 20 min and (d) cross-sectional view. Adapted with permission from ref. 46. Copyright 2016, Royal Society of Chemistry.

interaction between the organic ligand and the metal, and that only electro-sensitive materials can be stimulated. Moreover the conductive substrate is also impacted by the electrochemical technique.⁵⁰ It has been shown that cathodic treatment induces a structural and morphological change in the ITO surface.⁵¹ This transformation has been shown to influence the overall properties of the devices with a decay of the electrical property. It is important to notice the conditions of use to state that the ITO surface is free from damage when the cathodic potential is limited to -0.8 V with a pH solution above 6.⁵²

2.2 MOFs prepared *ex situ* on TCO

Various methods based on the deposition of pre-synthesized MOF particles on a support were investigated. The implementations of such approaches need to pre-synthesize the MOF, where the main issues come from control of the deposition. The control of the morphology of the pre-synthesized MOFs is one of the milestones of this approach. Small size particles of MOFs are necessary to help the dispersion in solution and to

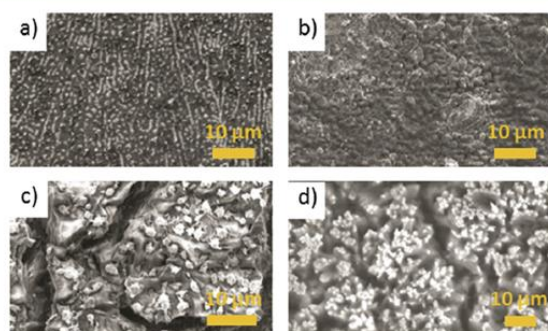


Fig. 16 Top views SEM images of MOF-5 at different time depositions: (a) 5 s, (b) 4 min, (c) 8 min, and (d) 30 min. Adapted with permission from ref. 49. Copyright 2011, American Chemical Society.

obtain a homogeneous film. In this case, the MOF was synthesized, generally by solvothermal techniques, and then coated on the TCO support usually without pre-functionalization of the substrate.

2.2.1 Electrophoretic deposition (EPD). The electrophoretic deposition (EPD) method allows the capability to build a MOF thin film *via* colloidal MOFs suspension. The deposition is driven by the transport of charged particles in a nonpolar solvent under an electric field to an electrode constituted by the TCO plate. The morphology of the crystalline MOF layer can be tuned by varying several parameters, such as the concentration of the colloidal suspension, the reaction time, the voltage, and the temperature.

Hupp *et al.* applied this method to deposit UiO-66 and NU-1000 on a TCO plate.⁵³ These MOFs were negatively charged and could be, under an electric field, deposited on the positive electrode. SEM pictures (Fig. 17) exhibit the typical crystalline morphologies of octahedral and rods for UiO-66 and NU-1000, respectively, indicating that the MOF structure is not impacted by this method. They obtained thin films with two different crystals size: micrometric for NU-1000 and nanometric for UiO-66. Different times of EPD were tested with NU-1000 to follow the effect of this parameter on the film thickness and on the surface coverage. The FTO substrate was partially covered in a 20 min reaction time and fully covered after 3 h (Fig. 18). This increase in coverage could also be followed by PXRD measurements resulting in an enhancement of the main peak intensity related to a longer deposition time. After 3 h, MOF particles were randomly oriented and the thickness was about 4–5 μm . The mechanical stability of the film was then tested, confirming that EPD films had a high adhesion on the TCO substrate.

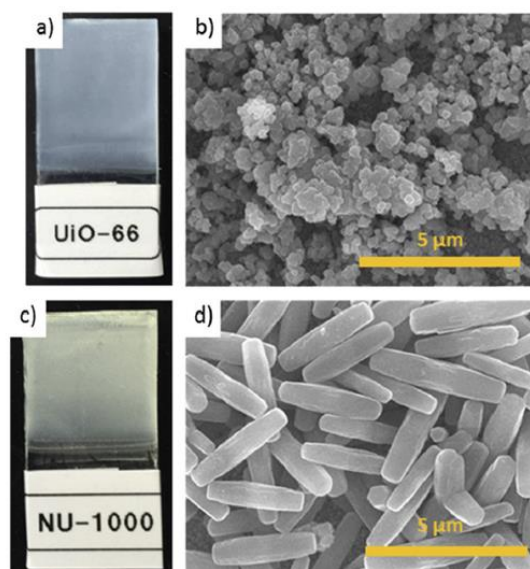


Fig. 17 Optical images of MOF thin films on FTO plate (a) UiO-66, (b) NU-1000 and their corresponding top views SEM images (c) UiO-66 and (d) NU-1000. Adapted with permission from ref. 50. Copyright 2014, Wiley-VCH.

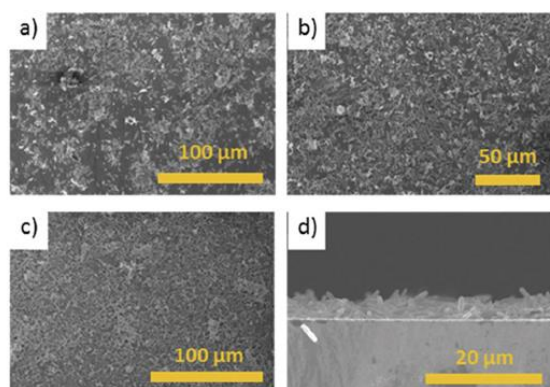


Fig. 18 Top view SEM images of NU-1000 films obtained at different EPD times: (a) 20 min, (b) 60 min, (c) 180 min, and (d) the cross-sectional SEM image corresponding to a 180 min film. Adapted with permission from ref. 50. Copyright 2015, American Chemical Society.

A mixed UiO-66 and NU-1000 MOF thin film was successfully achieved by the EPD method by alternating the colloidal solutions. The authors showed that the EPD approach can open a way to generate heterogeneous a MOF thin film composed of different kinds of MOFs, leading to the possible combination of several chemical and physical properties in the same film.

The same group⁵⁴ formed a film of MOF-525 by electrophoretic deposition to generate a catalyst on an FTO glass support for the electrochemical reduction of CO₂. From a MOF suspension in toluene solution, a film made up of cubic particles was achieved on an FTO glass substrate by EPD. The particles size ranged from 300 to 500 nm without crystal intergrowth.

Moreover, this method could lead to devices with some tunable functionality. For example, post-functionalization with ferrocene carboxylate complexes by solvent-assisted ligand incorporation in NU-1000 MOF thin film was achieved.⁵⁵ Here, the various analyses revealed the deposition of a thin film and the possibility to design MOF films for several applications (electrocatalysis, electroanalytical devices, or photoelectrodes) using a post-synthetic modification strategy.

2.2.2 Spin- and dip-coating. Other *ex situ* methods commonly used are the spin- and dip-coating methods.

Spin-coating was used to build bi-metallic (Tb and Eu) Ln-MOF with BTC to form a thin film on an ITO plate by H. Guo *et al.*⁵⁶ With this method, the film thickness could be controlled by varying the spin-coating rate, the size of particles, and the concentration of materials in suspension. A spin-coating duration of 60 s at 1000 rpm was used for the spread of nanocrystals suspension in DMF, first purified by centrifugation to remove the biggest particles. The solvent was then removed by heating the support at 100 °C for 12 h. The obtained crack-free film was continuous, smooth, composed of highly dense crystals agglomeration, and had a thickness of about 8 μm (Fig. 19). No degradation of the film was observed after 5 min in an ultrasonic bath in water, attesting to the resistance of the device. This indicated a strong attachment

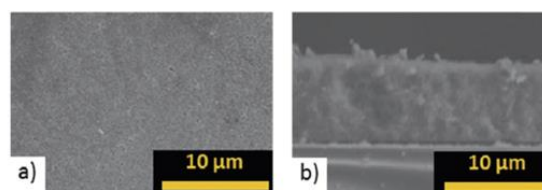


Fig. 19 SEM images of Tb-Eu-MOF thin film spin-coated two times: (a) top view and (b) cross-sectional view. Adapted with permission from ref. 53. Copyright 2010 Wiley-VCH.

and interaction between nano-MOFs and the ITO substrate. Finally, this film presented strong luminescent properties and showed energy transfer from Tb³⁺ to Eu³⁺.

The same Tb-MOF nanocrystals thin film on ITO support was prepared by dip-coating for chemical sensor applications.⁵⁷ The film was obtained by soaking the support several times in a MOF colloidal solution. The plate was then heated to perform an Ostwald ripening. A uniform thin film was obtained but no crystal morphology was observed due to a good intergrowth and high density and compactness, leading to a continuous crack-free thin film. The film presented a smooth surface with a thickness of around 7 μm and exhibited luminescence properties in different solvents, but the adherence of MOFs to the ITO support was not evaluated.

In conclusion, the *ex situ* strategies have the greater advantage to be faster than the *in situ* ones and allow mixtures of several MOFs on the same support. However, the implementation of such methods requires the pre-synthesis of MOFs with a controlled size. Moreover, the so-obtained films are less organized on the surface, which can be problematic for specific applications.

3. Conclusion

These last years, different MOF materials have been obtained as thin films on TCO by several methods split into *in situ* and *ex situ* strategies. The ITO/FTO supports have been shown to be very interesting for the final application of the film due to their transparency and semi-conductivity properties. Generally, the crystal morphology is conserved after deposition and a continuous thin film composed of intergrown crystals is obtained. However, the formation of a layer with only single crystals is now possible by controlling and varying several parameters. Indeed, in this scope, we saw that the study and the control of MOF thin films can be achieved by the modification of various parameters related to the used strategy. All these methods present their own advantages and drawbacks, but electrodeposition is distinguished by a faster time synthesis to grow a MOF film, and generally, the thickness can be nicely controlled using this process. The use of the LbL strategy could also lead to the formation of hetero-MOF films able to combine various physicochemical properties in a single device. But *in fine* the *in situ* strategy has the main advantage of being able to fix strongly the MOF at the surface of the support due to the epitaxial growth compared to *ex situ* deposition, where the link is made by physisorption. Even so, robust MOFs thin films with a

strong adhesion to the TCO support show a high potential and offer opportunities for many applications, such as optical, sensors, photocatalysis, or as electrode devices.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

References

- 1 S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334–2375.
- 2 D. J. Tranchemontagne, K. S. Park, H. Furukawa, J. Eckert, C. B. Knobler and O. M. Yaghi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 13143–13151.
- 3 M. I. Gonzalez, E. D. Bloch, J. A. Mason, S. J. Teat and J. R. Long, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 2995–3005.
- 4 M. Carboni, C. W. Abney, S. Liu and W. Lin, *Chem. Sci.*, 2013, **4**, 2396.
- 5 E. Perez, R. Navarro Amador, M. Carboni and D. Meyer, *Mater. Lett.*, 2016, **167**, 188–191.
- 6 E. Perez, M.-L. Andre, R. Navarro Amador, F. Hyvrard, J. Borrini, M. Carboni and D. Meyer, *J. Hazard. Mater.*, 2016, **317**, 617–621.
- 7 K. M. L. Taylor-Pashow, J. D. Rocca, Z. Xie, S. Tran and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14261–14263.
- 8 R. Navarro Amador, M. Carboni and D. Meyer, *Mater. Lett.*, 2016, **166**, 327–338.
- 9 A. Bétard and R. A. Fischer, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1055–1083.
- 10 N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 11 D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1418.
- 12 O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer and C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1081.
- 13 D. Bradshaw, A. Garai and J. Huo, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2344–2381.
- 14 R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata and H. Kitagawa, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 565–571.
- 15 E. Biemmi, C. Scherb and T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8054–8055.
- 16 A. Deep, S. K. Bhardwaj, A. K. Paul, K.-H. Kim and P. Kumar, *Biosens. Bioelectron.*, 2015, **65**, 226–231.
- 17 S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley and A. J. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 2464–2472.
- 18 A. Morales-Acevedo, *Sol. Energy*, 2006, **80**, 675–681.
- 19 Y.-M. Zhu, C.-H. Zeng, T.-S. Chu, H.-M. Wang, Y.-Y. Yang, Y.-X. Tong, C.-Y. Su and W.-T. Wong, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11312.
- 20 F. Zhang, Y. Wang, T. Chu, Z. Wang, W. Li and Y. Yang, *Analyst*, 2016, **141**, 4502–4510.
- 21 J.-L. Zhuang, A. Terfort and C. Wöll, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 391–424.
- 22 C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang, L. Chi and G. Lu, *Chem. – Asian J.*, 2016, **11**, 207–210.
- 23 H. Fei, S. Pullen, A. Wagner, S. Ott and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 66–69.
- 24 W. A. Maza, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, C. S. Day and A. J. Morris, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 14200–14210.
- 25 W. A. Maza, A. J. Haring, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, S. Y. Lin and A. J. Morris, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 719–727.
- 26 C.-W. Kung, T. C. Wang, J. E. Mondloch, D. Fairen-Jimenez, D. M. Gardner, W. Bury, J. M. Klingsporn, J. C. Barnes, R. Van Duyne, J. F. Stoddart, M. R. Wasielewski, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 5012–5017.
- 27 C.-W. Kung, J. E. Mondloch, T. C. Wang, W. Bury, W. Hoffeditz, B. M. Klahr, R. C. Klet, M. J. Pellin, O. K. Farha and J. T. Hupp, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 28223–28230.
- 28 S. Patwardhan and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 24238–24247.
- 29 I. Hod, P. Deria, W. Bury, J. E. Mondloch, C.-W. Kung, M. So, M. D. Sampson, A. W. Peters, C. P. Kubiak, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 8304.
- 30 C.-W. Kung, T.-H. Chang, L.-Y. Chou, J. T. Hupp, O. K. Farha and K.-C. Ho, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2414–2417.
- 31 J. I. Feldblyum, E. A. Keenan, A. J. Matzger and S. Maldonado, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 3112–3121.
- 32 C. R. Wade, M. Li and M. Dincă, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 13377–13381.
- 33 Z. Dou, J. Yu, H. Xu, Y. Cui, Y. Yang and G. Qian, *Thin Solid Films*, 2013, **544**, 296–300.
- 34 Z. Dou, J. Yu, Y. Cui, Y. Yang, Z. Wang, D. Yang and G. Qian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5527–5530.
- 35 H. Guo, M. Wang, J. Liu, S. Zhu and C. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **221**, 40–47.
- 36 Q. Liu, Z.-X. Low, Y. Feng, S. Leong, Z. Zhong, J. Yao, K. Hapgood and H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **194**, 1–7.
- 37 C. Hou, Q. Xu, J. Peng, Z. Ji and X. Hu, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 140–144.
- 38 D. Zacher, K. Yusenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll and R. A. Fischer, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 1448–1455.
- 39 K.-J. Kim, X. Chong, P. B. Kreider, G. Ma, P. R. Ohodnicki, J. P. Baltrus, A. X. Wang and C.-H. Chang, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 2763–2767.
- 40 D. Y. Lee, D. V. Shinde, S. J. Yoon, K. N. Cho, W. Lee, N. K. Shrestha and S.-H. Han, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 16328–16334.
- 41 D. Y. Lee, E.-K. Kim, C. Y. Shin, D. V. Shinde, W. Lee, N. K. Shrestha, J. K. Lee and S.-H. Han, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 12037.
- 42 M. C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 15698–15701.
- 43 J. Liu, W. Zhou, J. Liu, I. Howard, G. Kilibarda, S. Schlabach, D. Coupry, M. Addicoat, S. Yoneda, Y. Tsutsui, T. Sakurai, S. Seki, Z. Wang, P. Lindemann, E. Redel, T. Heine and C. Wöll, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 7441–7445.
- 44 W.-J. Li, M. Tu, R. Cao and R. A. Fischer, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 12356–12369.

- 45 Y.-M. Zhu, C.-H. Zeng, T.-S. Chu, H.-M. Wang, Y.-Y. Yang, Y.-X. Tong, C.-Y. Su and W.-T. Wong, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11312.
- 46 H. Liu, H. Wang, T. Chu, M. Yu and Y. Yang, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 8683–8690.
- 47 M. Li and M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 12926–12929.
- 48 H. Al-Kutubi, J. Gascon, E. J. R. Sudhölter and L. Rassaei, *ChemElectroChem*, 2015, **2**, 462–474.
- 49 M. Li and M. Dincă, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 107–111.
- 50 C. C. P. Cid, E. R. Spada and M. L. Sartorelli, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **273**, 603–606.
- 51 E. R. Spada, F. R. de Paula, C. C. Plá Cid, G. Candioto, R. M. Faria and M. L. Sartorelli, *Electrochim. Acta*, 2013, **108**, 520–524.
- 52 M. Senthilkumar, J. Mathiyarasu, J. Joseph, K. L. N. Phani and V. Yegnamaran, *Mater. Chem. Phys.*, 2008, **108**, 403–407.
- 53 I. Hod, W. Bury, D. M. Karlin, P. Deria, C.-W. Kung, M. J. Katz, M. So, B. Klahr, D. Jin, Y.-W. Chung, T. W. Odom, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6295–6300.
- 54 I. Hod, M. D. Sampson, P. Deria, C. P. Kubiak, O. K. Farha and J. T. Hupp, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6302–6309.
- 55 I. Hod, W. Bury, D. M. Gardner, P. Deria, V. Roznyatovskiy, M. R. Wasielewski, O. K. Farha and J. T. Hupp, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 586–591.
- 56 H. Guo, Y. Zhu, S. Qiu, J. A. Lercher and H. Zhang, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4190–4192.
- 57 H. Guo, S. Zhu, D. Cai and C. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, 2014, **41**, 29–32.

Chapitre 2 : Mise en forme de MOFs photo-actifs à base de zirconium sur support transparent et conducteur.

CHAPITRE 2 : MISE EN FORME DE MOFS PHOTO-ACTIFS A BASE DE ZIRCONIUM SUR SUPPORT TRANSPARENT ET CONDUCTEUR.	55
2.1. SYNTHÈSE DES PRECURSEURS.	58
2.2. SYNTHÈSE DU MOF UiO-67@RU SUR SUPPORT ITO – CONTRÔLE DE LA CROISSANCE.	61
2.2.1. Utilisation de l'acide benzoïque comme modulateur.	62
2.2.2. Utilisation de l'acide acétique comme modulateur.	65
2.3 CARACTÉRISATION DE LA MANIPULATION DE RÉFÉRENCE.	69
2.3.1. Topologie de surface.	70
2.3.2. Cristallinité du matériau.	76
2.3.3. Caractérisation du MOF UiO-67@Ru.	78
2.4. SUIVI DE CROISSANCE.	82
2.5. INCORPORATION DU CATALYSEUR PSE ZR/TI.	85
2.6. AUTRES STRATÉGIES D'INCORPORATION DU PHOTOSENSIBILISATEUR RUTHENIUM – PSE DU LINKER ET UTILISATION DU MOF-867.	93
2.7. SYNTHÈSE ET MISE EN FORME DU MOF-867@RU-TI PAR ÉCHANGE PSE ZR/TI DU MOF-867@RU.	95
2.8. FORMATION D'UNE MONOCOUCHE DU SYSTÈME UiO-67@RU.	98
2.9 CONCLUSION.	101
BIBLIOGRAPHIE.	102

Ce chapitre décrit l'élaboration et la caractérisation de film de MOFs à base de zirconium sur support solide transparent et conducteur ITO (InSnO_2). Le domaine de recherche portant sur la mise en forme de MOFs sur support solide en est à ses débuts et un effort important de recherche est encore nécessaire. En effet, l'obtention d'une couche homogène et adhérente au support solide fait souvent défaut. Le contrôle de la croissance de MOFs par une méthode facile à mettre en œuvre et répétable apporterait la possibilité de disposer d'une facilité de mise en œuvre supplémentaire dans de multiples applications telles que la détection, l'électrochimie, la catalyse ou la photochimie.

L'objectif de nos travaux est d'obtenir une couche de MOFs photo-actifs, où les cristaux sont homogènes en taille et en distribution, sur toute la plaque ITO. Il est nécessaire d'avoir une couche fine pour garantir la transparence de la plaque. Dans un premier temps, nous avons utilisé le MOF UiO-67 à base de zirconium, dont le linker est le BPDC (biphenyl dicarboxylic acid) et avons étudié sa polyfonctionnalisation par un photosensibilisateur et un catalyseur. La partie photosensible est essentiellement à base de ruthénium, la partie catalytique est ensuite apportée par substitution partielle des cations zirconiums par des cations titanes par une approche PSE. Dans un deuxième temps, afin d'étendre les performances du système, un MOF analogue, le MOF-867, également à base de zirconium mais utilisant le linker BPYDC (bipyridine dicarboxylic acid) a été étudié. Ces deux types de matériau contiennent un photosensibilisateur et un catalyseur, formant un MOF photo-actif complet. Ce type de matériau a montré de bonnes propriétés photo-catalytiques sous forme de poudre pour la dégradation de molécules organiques lors d'études menées par R. Amador et al.¹.

La transposition des systèmes étudiés sous forme de poudre vers des couches minces nécessite de produire des objets dont la couche doit être suffisamment adhérente au support solide pour supporter des réactions chimiques et des tests photo-catalytiques sans pertes de structure ou de morphologie. Le MOF UiO-67 a déjà été synthétisé sur support FTO en incorporant un photosensibilisateur ou un catalyseur, mais jamais les deux ensembles. De plus, la couche formée est inhomogène^{2,3,4}. Le principal défi est d'obtenir une couche de MOFs polyfonctionnels à morphologie contrôlée.

Ce chapitre est subdivisé en plusieurs sections :

La première section présente la synthèse des précurseurs (linkers et photosensibilisateur) nécessaires à la construction de UiO-67@Ru-Ti et du MOF-867@Ru-Ti.

La seconde section s'intéresse au contrôle de la croissance des MOFs UiO-67@Ru sur les supports ITO dont les paramètres importants sont la vitesse de nucléation et le grossissement des cristaux. L'objectif est d'aboutir à une couche de cristaux de MOFs la plus homogène et robuste possible. Il s'agit en outre d'améliorer le manque d'homogénéité des films de MOFs à base de zirconium comme actuellement reporté dans la littérature. Les caractérisations sont présentées dans une troisième section avec un intérêt particulier pour la topologie de la couche et les propriétés électroniques du film.

Après avoir déterminé les conditions de synthèse optimales, nous nous sommes également intéressés au suivi de la croissance du film, présenté dans une quatrième section.

La cinquième section de ce chapitre s'intéresse à l'incorporation du catalyseur (Ti) au sein de la structure du MOF par échange post-synthèse (PSE), permettant d'aboutir à un matériau intégrant

un photosensibilisateur et un catalyseur. Cette étape met en avant la robustesse de la couche de MOFs formée capable de supporter des réactions chimiques.

Dans une sixième section, le taux d'incorporation de ruthénium a été amélioré en remplaçant le MOF UiO-67 par le MOF-867. Ce MOF est iso-structurel au MOF UiO-67, où le linker biphényle dicarboxylique (BPDC) est remplacé par le linker bipyridine dicarboxylique (BPYDC). Il est ensuite fonctionnalisé par le complexe ruthénium II bipyridine. Cette stratégie permet d'enrichir la couche formée en antennes photosensibles.

Dans une septième section, le MOF-867@Ru supporté sur ITO, plus enrichi en ruthénium, est utilisé en PSE pour introduire le catalyseur à base de titane.

Enfin, dans une huitième et dernière section de ce chapitre, la formation d'une monocouche de MOF, c'est-à-dire une couche continue, sans espace vide apparent, uniforme et robuste sera abordée. Dans cette optique, les conditions opératoires sont modifiées pour ralentir la croissance des cristaux de MOF et favoriser une inter-croissance des cristaux, sur toute la surface de la plaque ITO.

En résumé, les systèmes formés sur ITO dans ce chapitre sont donc :

UiO-67

UiO-67@Ti

UiO-67@Ru

UiO-67@Ru-Ti

Et en améliorant le taux d'incorporation du photosensibilisateur ruthénium :

MOF-867

MOF-867@Ti

MOF-867@Ru

MOF-867@Ru-Ti

2.1. Synthèse des précurseurs.

Tout d'abord, la synthèse des précurseurs organiques et inorganiques non commerciaux a été réalisée. Il a été nécessaire de synthétiser le $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (1) correspondant au photosensibilisateur à base de ruthénium choisi, et les composés DCBPY (2) et $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{DCBPY}$ (3) qui sont les linkers organiques structurant lors de la formation du MOF. Le composé (3) est formé à partir du photosensibilisateur (1) et du linker (2) par assemblage blocs par blocs (Figure 18).

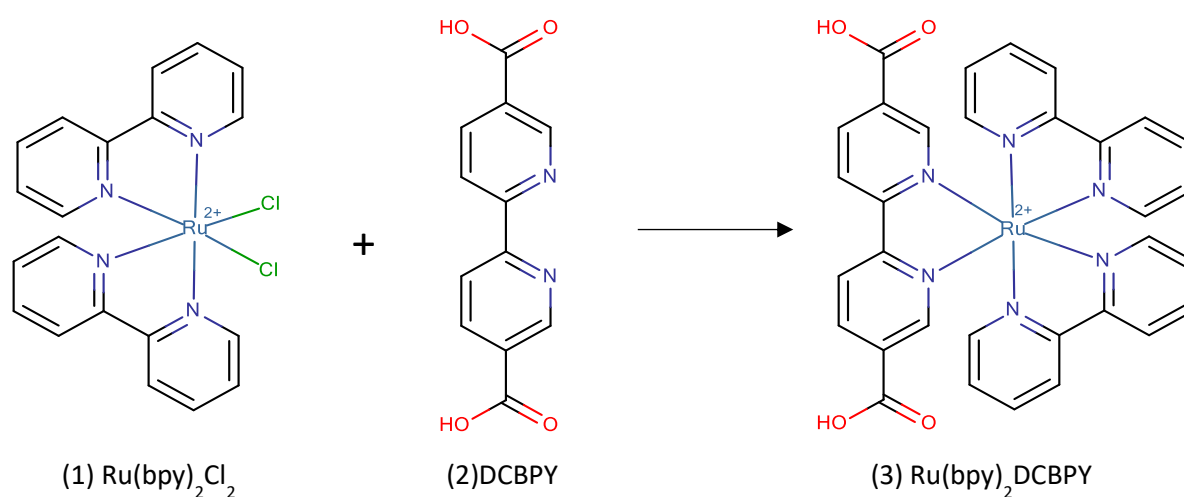


Figure 18 : Schéma général de la synthèse du linker comportant le photosensibilisateur à base de ruthénium.

Synthèse du photosensibilisateur $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ (1) :

L'intérêt d'utiliser (1) est de rendre le MOF UiO-67 fonctionnel en photochimie ou en électrophotochimie dans le domaine du visible. Son intérêt sera plus particulièrement détaillé dans l'introduction du quatrième chapitre. Brièvement, ce photosensibilisateur est utilisé pour ses propriétés en photochimie bien connues, notamment pour avoir un état de vie photo-excité suffisamment long permettant de générer une séparation de charge photo-induit efficace. Par ailleurs, ce complexe présente un site de coordination occupé par deux atomes de chlore sur le ruthénium, qui est facilement échangeable par un autre ligand (2) pour former le linker (3). La synthèse du complexe (1), (cis-Dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II)), est effectuée suivant le protocole établi par Viala et Coudret, représenté par la figure 19⁵.

Le trichlorure de ruthénium (III) est ajouté à une solution de bipyridine contenant deux réducteurs, le D-sucrose et l'acide L-ascorbique. La solution est saturée en chlorure par ajout de chlorure de sodium en excès afin d'éviter la formation préférentielle du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Après purification (extraction au dichlorométhane) et lavage à la saumure, le produit est récupéré puis séché. Le rendement obtenu est de 60 %, et la pureté est vérifiée par RMN ^1H (Annexe A2).

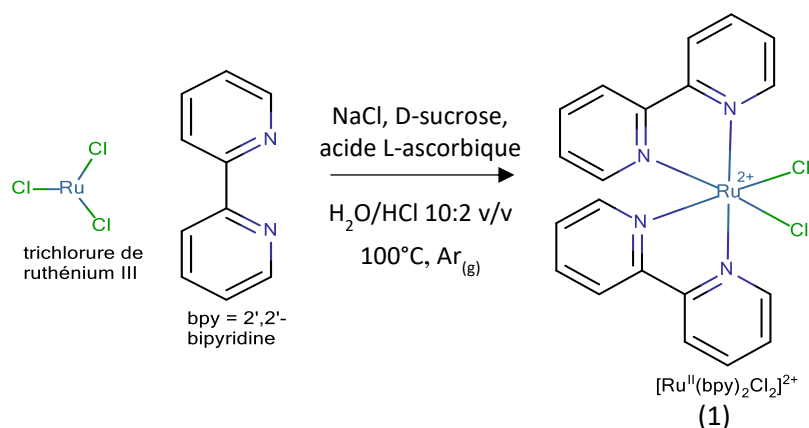


Figure 19 : Schéma du protocole de synthèse du composé (1)

Synthèse du linker DCBPY (2,2 bipyridine-5,5-dicarboxylic acide) (2) :

La synthèse du linker DCBPY (2) est effectuée à son tour, suivant le protocole de Venema et al., comme le montre la figure 20⁶.

Le ligand 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine est oxydé par une solution de permanganate de potassium KMnO₄, pendant 3h dans l'eau à 100°C. Après retour à température ambiante, le composé (2) est précipité par ajout d'acide chlorhydrique. Après lavage, à l'éthanol, le composé est obtenu avec un rendement de 76 % et la pureté est contrôlée par RMN ¹H (Annexe A3).

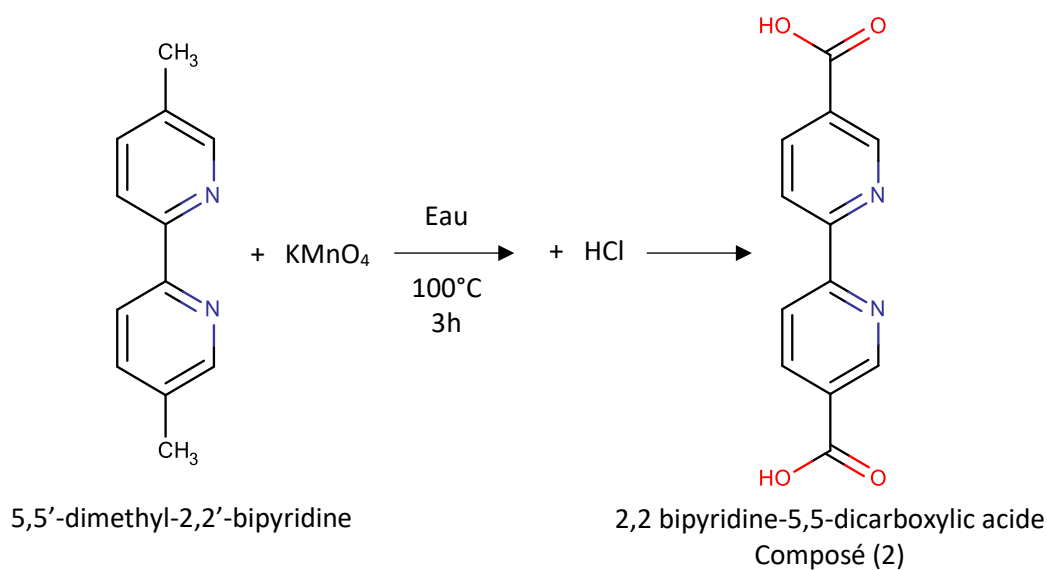


Figure 20 : Schéma du protocole de synthèse du composé (2)

Synthèse du linker photosensible Ru(bpy)₂DCBPY (3) :

Le composé (3) est synthétisé à partir des deux molécules (1) et (2), selon le protocole de P.H. Xie et al.⁷ (figure 21). Les deux molécules sont ajoutées dans un mélange éthanol-eau préalablement dégazé. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant une nuit, sous argon. Le produit est ensuite filtré puis lavé à l'eau. Le rendement obtenu est de 53 % et la pureté est vérifiée par RMN ¹H (Annexe A4)

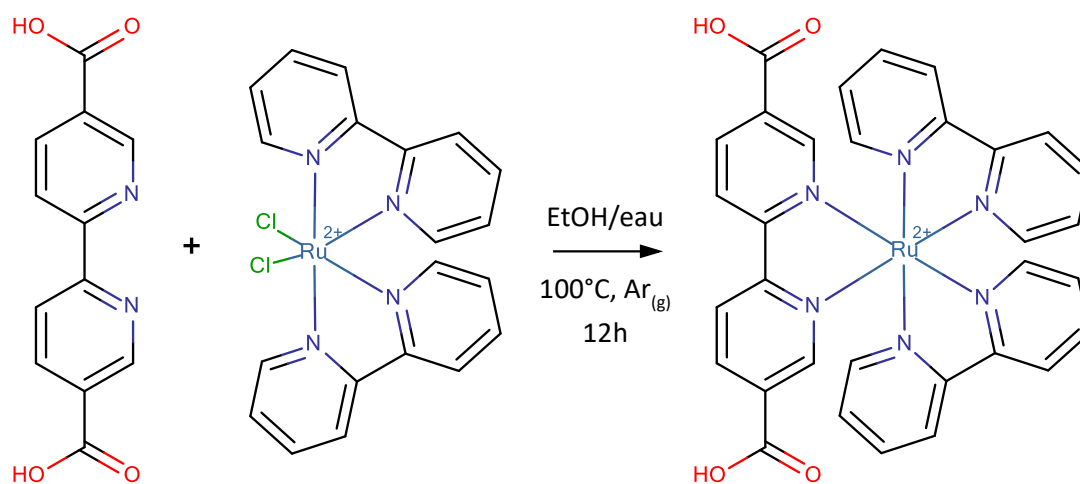


Figure 21 : Schéma du protocole de synthèse du composé (3)

2.2. Synthèse du MOF UiO-67@Ru sur support ITO – Contrôle de la croissance.

Les premiers essais de mise en forme du MOF UiO-67@Ru sur support ITO sont effectués en suivant les protocoles expérimentaux issus de la littérature pour la synthèse de poudres. La voie solvothermale par croissance directe in situ sur plaque est choisie pour faire croître les MOF sur le support ITO⁸. Dérivée de la synthèse de MOF sous forme de poudre, cette méthode est bien connue et est facile à mettre en œuvre car elle consiste à placer la plaque dans le milieu réactionnel lors de la synthèse.

La voie solvothermale est une méthode de synthèse permettant de faire croître des cristaux à partir d'une solution, sous pression autogène. Dans notre cas, cette voie est utilisée en condition douce (à une température de 120°C) dans un flacon en verre.

La synthèse du MOF UiO-67@Ru se fait directement avec l'ajout du composé (3) dans le milieu réactionnel. Lors de la synthèse, le mélange de linkers suivant est utilisé, avec 10% (m/m) du composé (3) et 90% (m/m) du BPDC (biphényle-4,4'-dicarboxylique acide). Ils servent ainsi tous les deux de linkers structurant dans la construction du MOF (figure 22). Il s'agit du rapport donnant le meilleur taux d'incorporation du linker modifié en stratégie « one pot »^{1,9}.

Ainsi, le sel de zirconium $ZrCl_4$ et les linkers BPDC et (3) sont introduits dans un flacon en verre, avec du DMF (diméthylformamide) comme solvant et un acide monocarboxylique comme modulateur. La plaque ITO est placée verticalement dans le flacon pour éviter tout dépôt ou agglomération de MOFs résiduel sur un côté préférentiel de la plaque. Le flacon est ensuite chauffé dans une étuve à 120°C pendant 24h. Après refroidissement, la plaque est retirée du milieu réactionnel, puis elle est lavée avec plusieurs solvants (DMF puis éthanol). La plaque est ensuite séchée dans une étuve à 40 °C pendant 4 heures. Seul l'un des deux côtés de la plaque de verre est recouvert du substrat conducteur ITO sur lequel va croître le matériau. Ce côté est déterminé en mesurant la conductivité de la plaque à l'aide d'un ohmmètre.

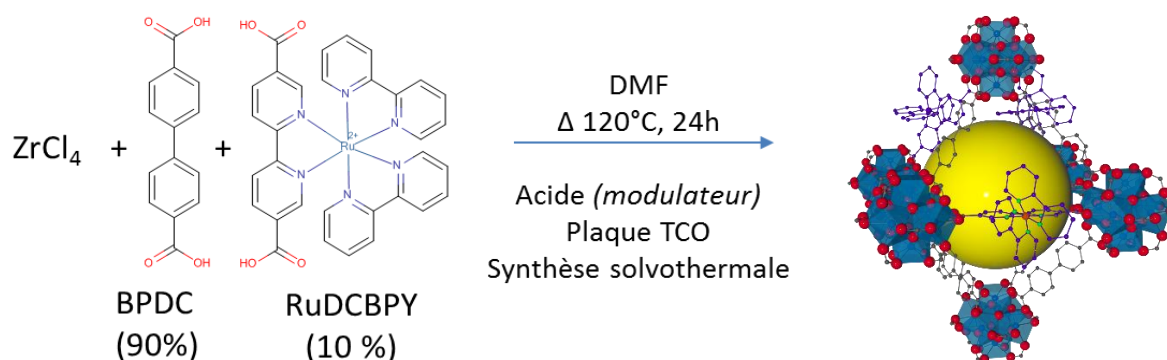


Figure 22 : Schéma général de la synthèse du MOF UiO-67 (Zr), incorporant le photosensibilisateur à base de ruthénium, ainsi que la plaque TCO.

Cette section décrit l'optimisation des conditions pour l'élaboration du MOF UiO-67@Ru sur support ITO, à travers une série de manipulations notées de 1 à 6 récapitulées dans le tableau 1 en fin de section.

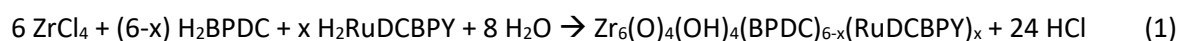
2.2.1. Utilisation de l'acide benzoïque comme modulateur.

Manipulation 1 :

Les premiers essais ont été réalisés en s'inspirant des conditions expérimentales issues de la littérature. Une concentration en chlorure de zirconium de 26 mmol/L, et une concentration en acide benzoïque comme modulateur de 1,3 mol/L ont été utilisées. Ces concentrations sont quasiment similaires à celles utilisés par A. Morris et al.⁴ ([Zr] = 28 mmol/L et [Acide modulateur] = 1,4 mol/L) pour la synthèse de MOF UiO-67 photo-actifs sur support solide (FTO).

Après 24h de synthèse, une couche de MOF est obtenue sur la plaque ITO. Elle peut s'observer à l'œil nue, comme le montre la photographie de la figure 23 a. Cependant, la couche formée sur le support est extrêmement fragile. Elle s'effrite puis se détache lors du lavage. Après séchage, la couche est craquelée et se décroche en majeure partie, en secouant la plaque.

Au microscope optique (fig. 23 b) ou au microscope électronique à balayage (MEB) (fig. 23 d), les analyses révèlent une morphologie octaédrique des cristaux, typiques des matériaux de type UiO-67. L'image MEB permet de distinguer plus en détail la surface du substrat ITO située entre les cristaux de MOF. Il est constaté que la topologie du substrat ITO vierge (figure 23 c) a été modifiée par la synthèse dans ces conditions opératoires. Les images MEB indiquent clairement la dissolution totale du substrat ITO, comme le présageait les mesures avec l'ohmmètre qui n'ont pas permis de déterminer le côté conducteur. Comme indiqué par Lin et al.¹⁰, lors de la formation du MOF UiO-67 avec $ZrCl_4$ comme précurseur, il y a une production d'acide chlorhydrique dans le milieu réactionnel, potentiellement à l'origine de la dégradation du support ITO, selon l'équation 1 ci-dessous :



Cela étant, les mesures de taille réalisées à partir des images MEB indiquent une taille des cristaux importante, d'environ 25 μm d'arrête, opacifiant la plaque ITO. En plus de la dissolution du substrat ITO, cette taille importante des cristaux est probablement à l'origine de la mauvaise adhésion du MOF sur le substrat.

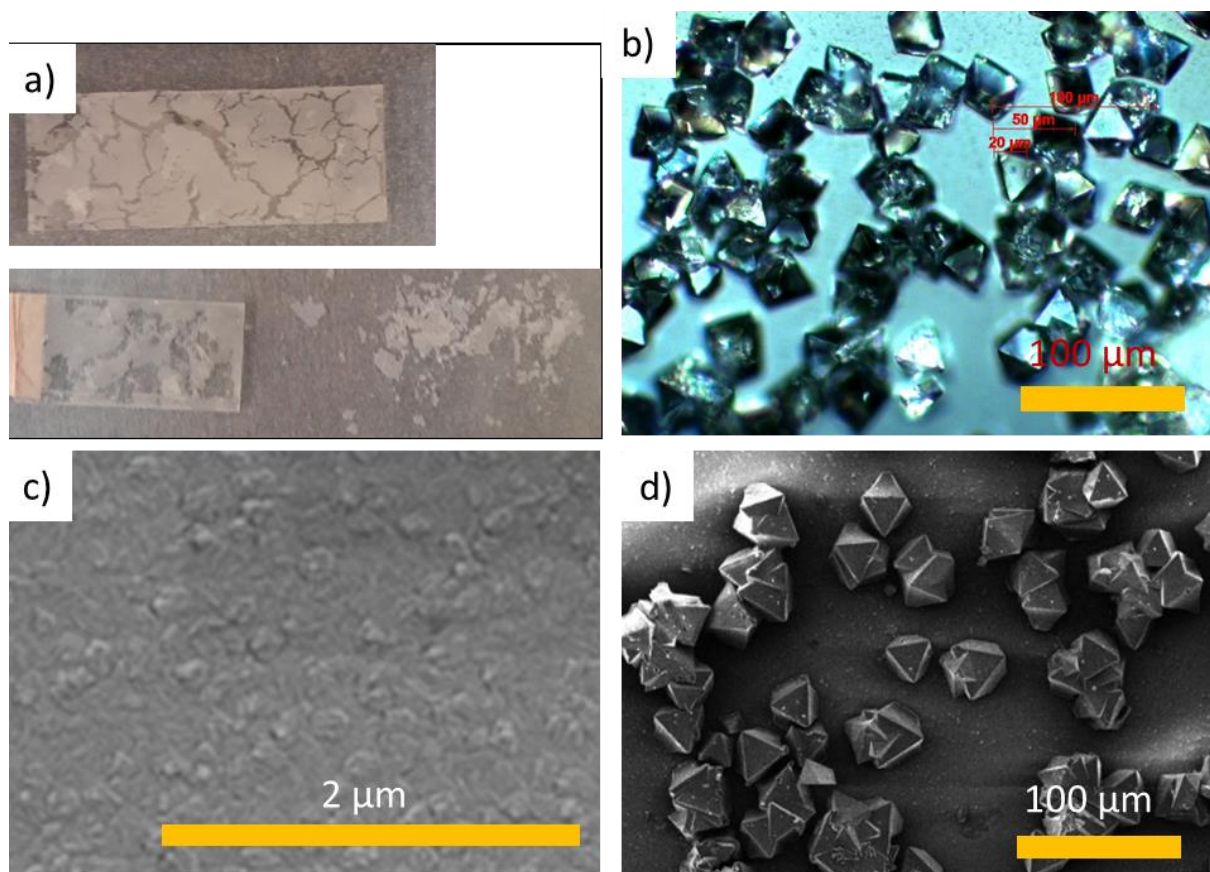


Figure 23 : En haut : Photographie de la plaque ITO après séchage (a), et image au microscope optique de la plaque sur une zone contenant des MOFs (b). En bas : Images MEB, du substrat ITO vierge (c) et de la plaque ITO après synthèse de MOF (d).

Manipulations 2 et 2' :

La première condition n'a pas permis d'obtenir une accroche solide du matériau sur le substrat. Il convient alors d'améliorer l'adhésion de la couche de MOFs au substrat ITO. De manière progressive, en s'inspirant d'autres conditions expérimentales issues de la littérature, la diminution de la concentration en zirconium est opérée pour diminuer la taille des cristaux et ainsi améliorer leur accroche au substrat.

Ainsi, en s'inspirant des travaux de S. Cohen et al. (UiO-66@Fe sur FTO)¹¹, la concentration en zirconium a été diminuée de 26 mmol/L à 19 mmol/L.

Avec une stœchiométrie usuelle de 1:1 (M:L), une couche de MOF épaisse est obtenue. Les images MEB à fort grandissement montrent une multitude de cristaux de MOFs agglomérés (figure 24). On distingue deux morphologies de cristaux, le premier type sous forme de cristaux octaédriques d'une taille d'environ 600 nm, et le second type constitué de plus petits cristaux, d'environ 300 nm avec une morphologie pseudo-octaédrique, voir sans morphologie particulière (figure 24 a). A plus faible grandissement, on remarque que la couche d'agglomérats de MOFs d'aspect homogène est très épaisse (quelques dizaines de μm) et est craquelée (figure 24 b), opacifiant totalement la plaque ITO. Comme attendu avec une couche craquelée et de forte épaisseur, cette dernière est également faiblement adhérente au substrat ITO (visiblement également dissout dans ces conditions).

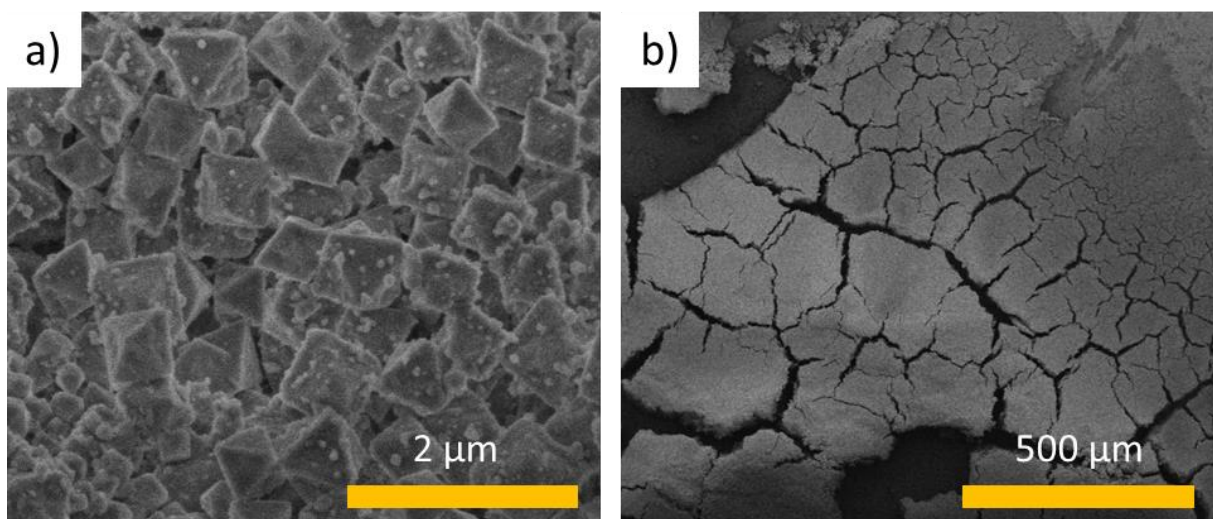


Figure 24 : Images MEB de la manipulation 2 sur ITO (1 :1 M/L), à l'échelle 2 μm (a) et 500 μm (b).

Dans les travaux de S. Cohen, (cf. chap. 1.4.4.1.) deux épaisseurs différentes sont obtenues en suivant le rapport métal:linker. Ils obtiennent un film plus fin en abaissant le rapport M/L de 1:1 à 1:0,6. Nous avons essayé la sous-stœchiométrie (1:0,6) et aucun MOF sur le substrat ITO n'est obtenu (Manipulation 2').

Manipulation 3 :

La concentration en zirconium a été de nouveau diminuée (de 19 mmol/L à 9 mmol/L) en s'inspirant des conditions expérimentales originales de Cavka et al.¹² utilisées pour la synthèse du MOF UiO-67 sous forme de poudre.

Dans ces conditions opératoires, une couche inhomogène est obtenue (fig. 25). Celle-ci contient des îlots constitués de cristaux de MOFs nanométriques agglomérés de plus petites tailles que précédemment (< à 300 nm) mais sans morphologie particulière. On observe par endroit quelques cristaux octaédriques (environ 1,8 μm) emprisonnés dans les agglomérats. Le substrat ITO n'est en revanche pas attaqué dans ces conditions et la résistance a pu être mesurée à l'ohmmètre. Dans ce cas, la couche de MOF résiste à l'action mécanique des ultrasons.

En utilisant l'acide benzoïque comme modulateur, Il semble que l'utilisation d'une trop faible concentration en zirconium aboutit donc à une perte de la morphologie octaédrique mais à une meilleure adhérence des cristaux de MOF sur le support.

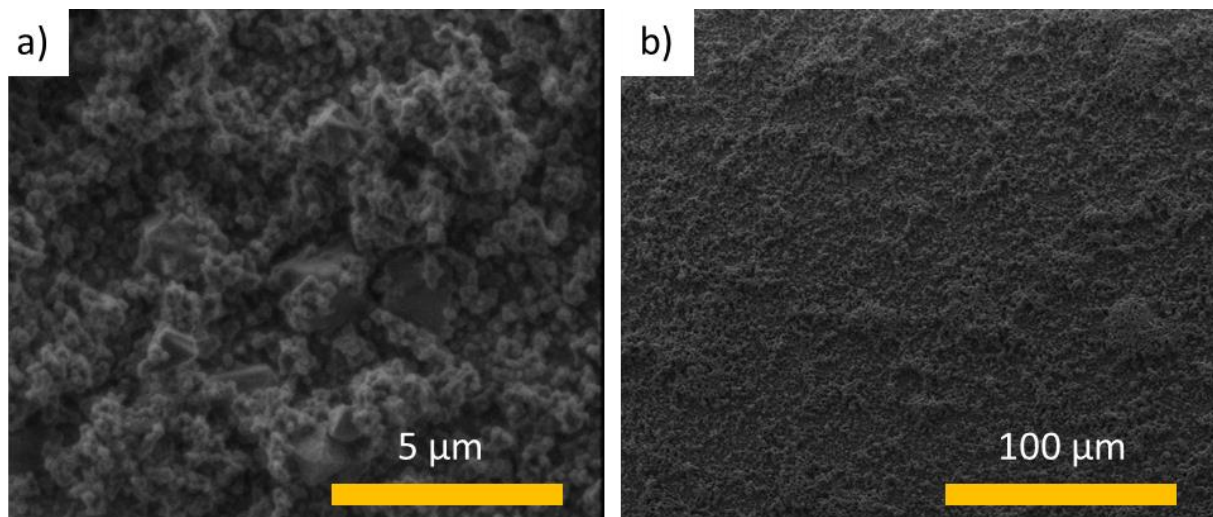


Figure 25 : Images MEB de la manipulation 4 sur ITO, à l'échelle 5 μm (a) et 100 μm (b).

2.2.2. Utilisation de l'acide acétique comme modulateur.

L'utilisation de l'acide benzoïque n'a pas donné de résultats satisfaisants concernant la formation d'une couche de MOF homogène et robuste (comme le montre les conditions 1 à 3). De plus, au grès de la dilution en zirconium, la morphologie octaédrique est perdue.

Parmi les leviers d'actions possibles pour satisfaire nos critères de mise en forme, il a été décidé de changer l'acide benzoïque par l'acide acétique comme modulateur¹³. Ce choix est d'autant plus motivé par le fait que l'acide acétique est employé dans de nombreuses études où le MOF UiO-67 est synthétisé.

Manipulation 4 :

Dans un premier temps, pour observer un effet direct du changement de modulateur, les conditions de la manipulation 1 ont été réutilisées en substituant l'acide benzoïque par l'acide acétique. Après synthèse et lavage, une couche craquelée de MOF est obtenue. Comme lors de l'utilisation de l'acide benzoïque, elle se décroche facilement de la plaque ITO. Les images MEB montrent que la couche obtenue par la croissance du MOF est continue, qu'elle est formée par intercroissance des cristaux et qu'elle contient des craquelures (figure 26). La taille des cristaux est en revanche plus petite qu'avec l'acide benzoïque (conditions de la manipulation 1) puisqu'ils présentent des arêtes d'environ 2,5 μm (contre 25 μm avec l'acide benzoïque). La monocouche formée résiste au lavage mais elle est en revanche friable après séchage. La majeure partie du film se détache du substrat en secouant la plaque malgré une taille de cristaux plus petite. Le substrat ITO est également totalement dissout. Il convient alors d'améliorer l'adhésion de la couche de MOFs au substrat en modifiant les conditions opératoires et en essayant de réduire d'avantage la taille des cristaux.

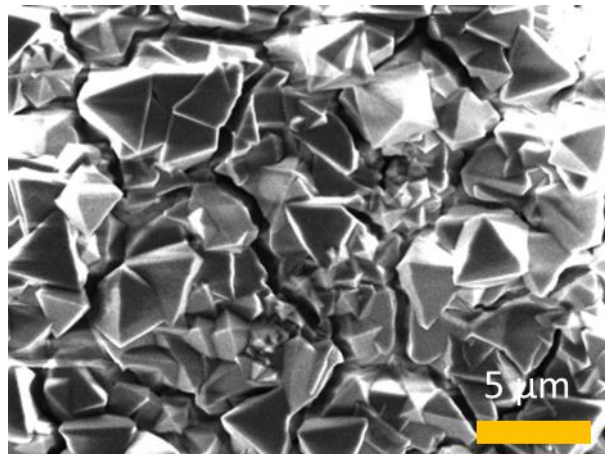


Figure 26 : Image MEB de la manipulation 4 sur ITO.

Manipulation 5 :

Lors de cette synthèse, la concentration en zirconium est réduite plus drastiquement que ce qui a été fait auparavant (manipulation 2 et 3), en s'inspirant des protocoles de M. Miyamoto et al.¹⁴. La concentration utilisée en zirconium a été ajustée à 7 mmol/L. Après synthèse, les images MEB montrent que la taille des cristaux a encore diminuée puisque ces derniers ont une taille d'environ 2 μm (figure 27 a). La couche résiste dans ces conditions au lavage, au séchage ainsi qu'aux stimuli mécaniques induits par les ultra-sons. La couche ITO est également préservée puisqu'elle est a pu être mesurée à l'ohmmètre. Cependant, sur les images MEB, des trous à la surface du substrat sont observés, indiquant une dissolution partielle du substrat ITO. L'image (c) de la figure 27 montre que la couche de MOF est très homogène. Par contre, les images MEB (d) et (e) de deux autres échantillons présentent un certain nombre d'îlots d'agglomérats de MOF ce qui pose un problème de reproductibilité.

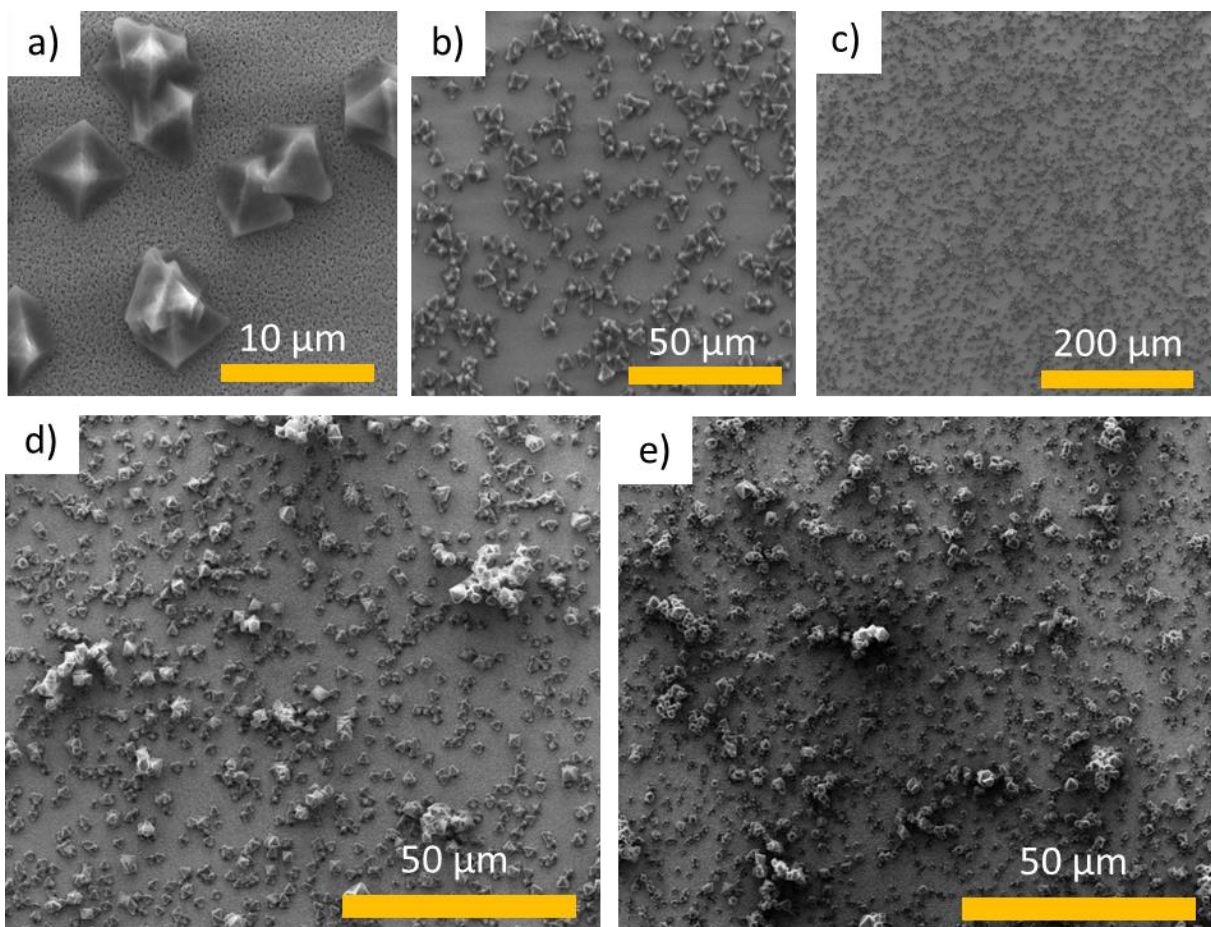


Figure 27 : Images MEB, en haut, de trois échelles différentes d'une même plaque, 10 μm (a), 50 μm (b) et 200 μm (c). En bas, à l'échelle de 50 μm pour deux autres plaques (d et e).

Pour résumer, dans ces conditions opératoires, la taille des cristaux permet d'atteindre une adhérence satisfaisante sur le substrat, mais les clichés MEB sur plusieurs échantillons montrent que les résultats sont peu reproductibles.

Manipulation 6 :

Pour améliorer la reproductibilité de l'homogénéité de la distribution des cristaux de MOF sur toute la plaque ITO, la concentration en zirconium est de nouveau diminuée, selon le protocole de He et al.¹⁵ en se plaçant à une concentration en zirconium à 1,7 mmol/L.

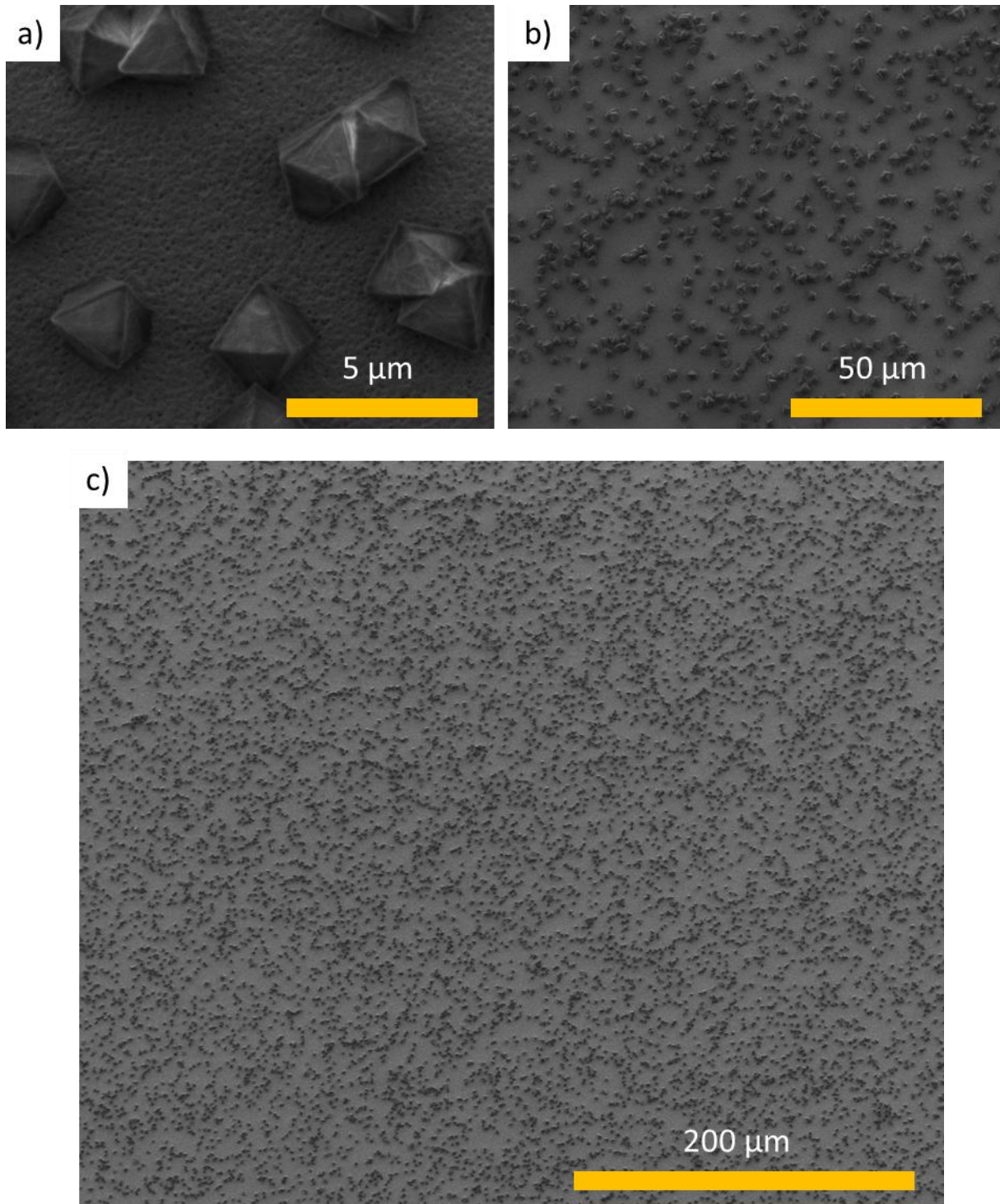


Figure 28 : Images MEB de la manipulation 6 sur ITO a différentes échelles, 5 μm (a), 50 μm (b) et 200 μm (c).

Dans ces conditions opératoires, une grande homogénéité est obtenue sur toute la surface de la plaque ITO (figure 28 c). La couche de MOF formée est adhérente au substrat et résiste au lavage, ainsi qu'aux ultra-sons. La taille des cristaux est d'environ 2 μm (figure 28 a, b). A fort grandissement,

les images MEB montrent que la plupart des cristaux sont orientés, en étant positionnés dans la même direction, une face triangulaire de l'octaèdre vers le haut (plan [111]). Le côté conducteur est mesuré avec l'ohmmètre, et dans ces conditions expérimentales, les images MEB montrent que le substrat n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique produit au cours de la synthèse. De plus, ces conditions expérimentales offrent une grande reproductibilité entre différentes plaques où l'homogénéité de la croissance des MOFs est constamment retrouvée.

Par conséquent, ces conditions opératoires seront par la suite utilisées comme conditions de référence et sont adoptées pour toutes les synthèses de MOF sur support TCO utilisant des MOFs à base de zirconium.

Le tableau 1 récapitule les différentes conditions expérimentales utilisées, suivant les manipulations 1 à 6. Les efforts réalisés en aboutissant à la manipulation 6 ont permis de satisfaire tous nos critères de mise en forme. Dans la suite de ce manuscrit, les conditions opératoires de cette manipulation sont appelées conditions ou manipulations de référence.

Il semble donc que les concentrations des réactifs, et donc les cinétiques de nucléation et de grossissement jouent un des rôles clés dans la formation des cristaux de MOF sous forme de couche mince et que la nature du modulateur y contribue également. Contrairement à l'article de Zhang et al.¹⁶, l'acide acétique nous a permis de réduire la taille des cristaux, d'avantage qu'avec l'acide benzoïque. Il est aussi remarqué un comportement différent dans la formation du film de MOF, en passant d'une couche composée de cristaux indépendants, à des îlots d'agglomérats de MOFs, puis vers une inter-croissance des cristaux, en augmentant la concentration en zirconium.

Manipulation	Concentration molaire (mM)					
	1	2	3	4	5	6
Acide utilisé	Acide benzoïque	Acide benzoïque	Acide benzoïque	Acide acétique	Acide acétique	Acide acétique
ZrCl ₄	26	19	9	26	7	1,7
Linkers (BPDC 90% + composé 3, 10 %)	26	19	9	26	7	1,7
DMF	13600	13600	13600	13600	10350	12000
Acide	1200	1200	8200	1200	3450	1230

Tableau 1 : Concentrations molaire des constituants du milieu réactionnel pour synthétiser le MOF UiO-67@Ru sur ITO, pour les 6 manipulations mentionnées dans cette section.

Il est à noter que les conditions expérimentales 5 et 6 ont été testées en remplaçant l'acide acétique par l'acide benzoïque pour comparaison. Comme attendu, à de plus faibles concentrations en réactifs, aucun MOF ne s'est formé aussi bien sur la plaque ITO qu'en solution avec l'acide benzoïque.

2.3 Caractérisation de la manipulation de référence.

Cette partie s'intéresse à la caractérisation des plaques ITO fonctionnalisés par UiO-67@Ru dans les conditions de références. Les aspects quantitatifs et qualitatifs ont été abordés.

2.3.1. Topologie de surface.

A) Traitement d'images MEB :

Il est important de connaître la quantité de MOF par unité de surface. Pour cela nous avons utilisé une approche par traitement d'images. Il est possible d'estimer la surface recouverte par les cristaux à partir des images MEB, à l'aide d'un logiciel de traitement (ImageJ). Ainsi, grâce au contraste des images MEB, il a été possible de parvenir à isoler les cristaux (par segmentation) puis à quantifier l'aire qu'ils représentent (figure 29). L'image MEB originale est convertie en niveau de gris (8 bit). L'image est segmentée (par pixels) selon le contraste, à l'aide de l'outil Weka. Après avoir segmenté quelques zones caractéristiques en deux, l'une (en rouge) correspondant au substrat ITO et l'autre (en vert) appartenant au cristal, l'algorithme de cet outil parvient à segmenter toute la surface de l'image MEB. L'image segmentée est ensuite analysée à l'aide de l'outil d'analyse de particules, qui comptabilise chaque particule à partir d'un seuil (μm) donné.

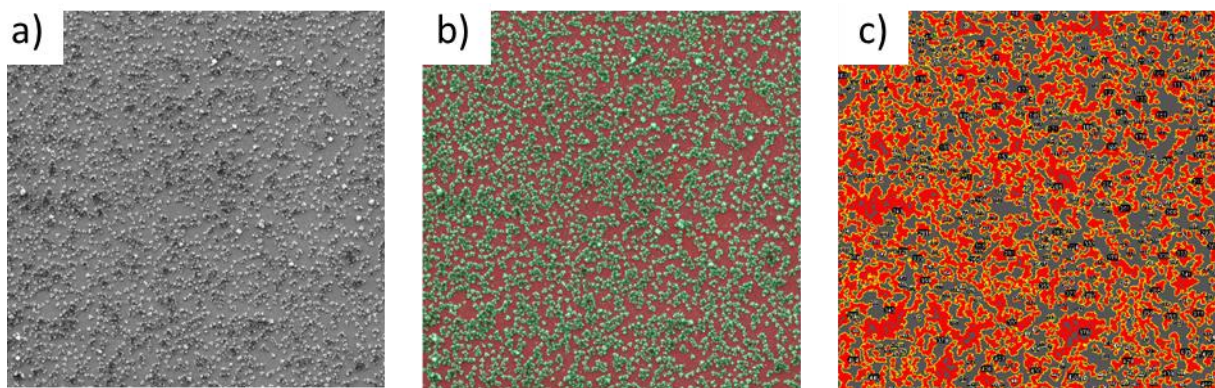


Figure 29 : Processus du traitement d'images. Image MEB originale (a) ; image obtenue par segmentation avec l'outil Weka (b) et l'image comptabilisant les cristaux à l'aide de l'analyse de particules (c).

L'aire totale occupée par les cristaux représente alors le taux de couverture de la plaque ITO. En fonction du grandissement, les aires traitées donnent des résultats similaires regroupés dans le tableau suivant.

Aire	2 mm ²	45 mm ²	170 μm^2
Surface couverte	56.5 %	56.8 %	56.0 %

Tableau 2 : Surface couverte selon l'aire de la surface ITO analysée.

En discriminant les agglomérats pour ne comptabiliser que les cristaux uniques, le logiciel indique une taille moyenne de $2,0 \pm 0,6 \mu\text{m}$, ce qui montre l'homogénéité des cristaux en taille. Leur aire (plane, vu de dessus), est d'environ $3 \mu\text{m}^2$. Comme l'analyse de particule comptabilise chaque cristal en donnant leurs caractéristiques (taille et aire), il est alors possible de réaliser une distribution de la taille et de l'aire des cristaux (figure 30).

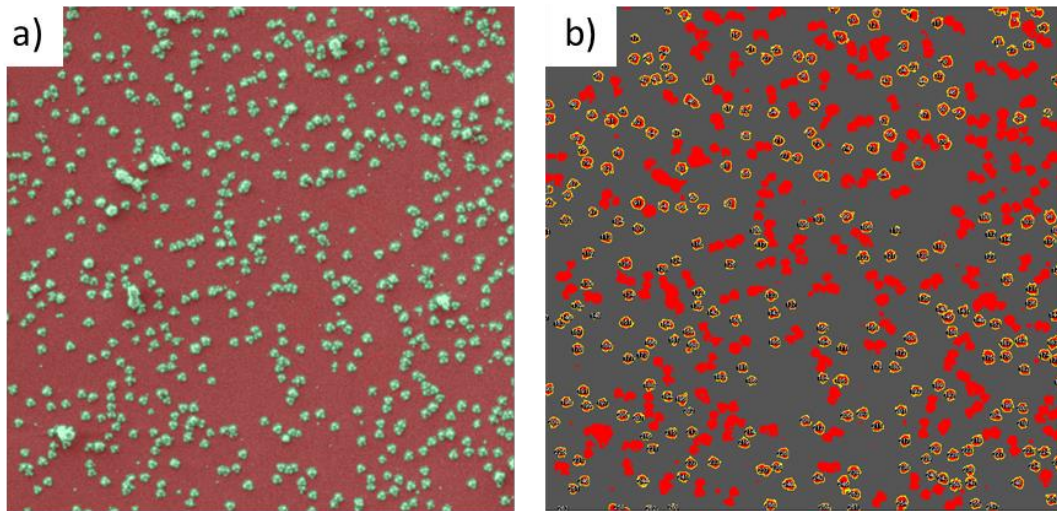


Figure 30 : Processus du traitement d'images visant à isoler les cristaux indépendants, d'abord par segmentation (a), puis la taille des objets segmentés (b).

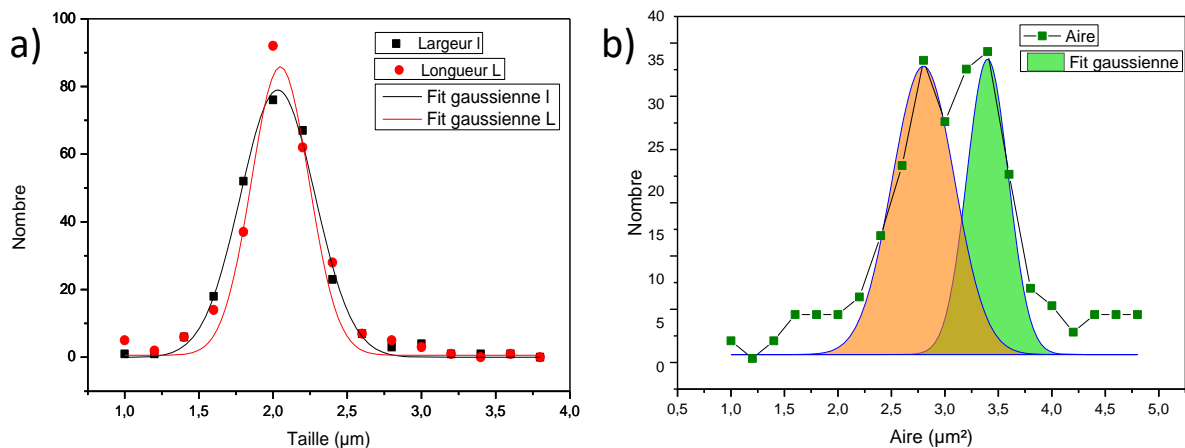


Figure 31 : Distribution de la taille (a) et de l'aire (b) des cristaux individuels issus du traitement d'images.

La distribution en taille (fig. 31 a) peut être ajustée par une gaussienne, centrée aux environs de $2 \mu\text{m}$. En revanche, la distribution de l'aire des cristaux (fig. 31 b) peut être déconvoluée grâce à deux gaussiennes centrées respectivement à $2,6$ et $3,5 \mu\text{m}^2$. Ceci est dû à la croissance orientée des cristaux sur le substrat. La gaussienne centrée à $2,6 \mu\text{m}^2$ est prépondérante (60 %) et peut donc être attribuée aux cristaux dont la croissance s'est effectuée selon la direction [111]. La gaussienne centrée à $2,5 \mu\text{m}^2$ représente 40 % des cristaux et sont ceux orientés dans la direction [100].

En plus de l'observation qualitative visuelle sur les images MEB à fort grossissement, de l'orientation des cristaux octaédriques, l'analyse de particules donne une indication quantitative de la part des cristaux ayant une orientation préférentielle selon la direction [111] ou [100].

Pour approfondir l'étude sur la topologie des cristaux de MOF formés sur le support ITO, des images MEB en mode BSE (électrons rétro-diffusés) ont été enregistrés. Les images acquises en inclinant la platine à 75 ° relèvent que les arêtes des cristaux sont courbées, traduisant probablement un effondrement de la structure des cristaux lors de leur séchage (figure 32).

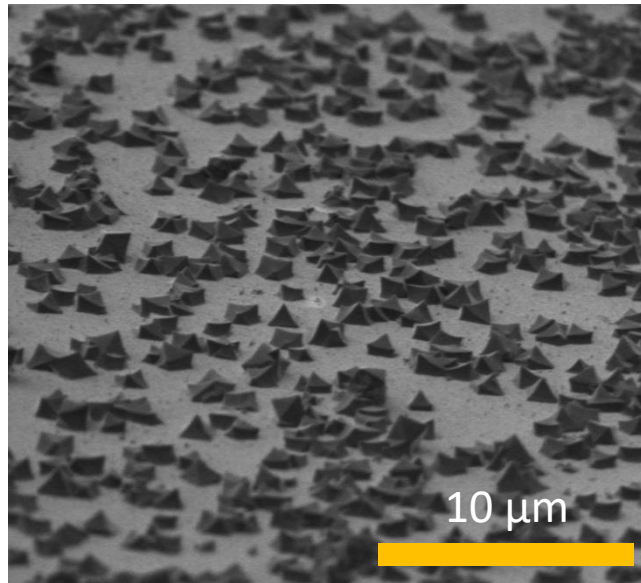


Figure 32 : Image MEB en mode BSE, de la plaque de référence, inclinée à 75°.

B) Etude AFM :

La formation des cristaux a été également étudiée par microscopie à force atomique (AFM). Cette technique permet d'étudier la topologie d'un cristal isolé, avec une haute résolution, de l'ordre du nanomètre. L'AFM permet également d'observer avec précision la jonction entre le pied du cristal de MOF et le substrat ITO. La reconstitution en 3D d'un cristal indépendant montre avec précision la jonction substrat/cristal (fig. 33 a). La différence de rugosité à la jonction peut également être observée avec précision, et son profil courbé montre qu'il s'agit bien d'une croissance *in situ* et non d'un simple dépôt du cristal sur le support (fig. 33 b).

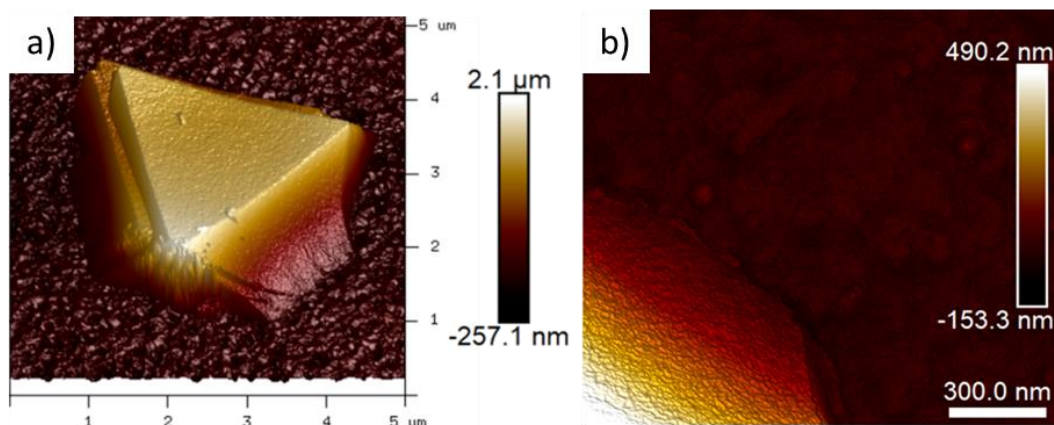


Figure 33 : Images d'un cristal isolé obtenues par AFM : reconstitution 3D (a) et jonction du cristal avec le substrat ITO (b).

La croissance orientée est confirmée pour l'ensemble des cristaux recouvrant le support. Les profils de rugosité mesurés par AFM sont similaires quel que soit le cristal étudié, comme le montre la figure 34. On remarque en effet que les profils de rugosité, mesurés pour trois cristaux, chacun dans la direction $[111]$ (fig. 34 a), laissent apercevoir la courbure du pied du cristal, (extrémité droite de l'image 34 b).

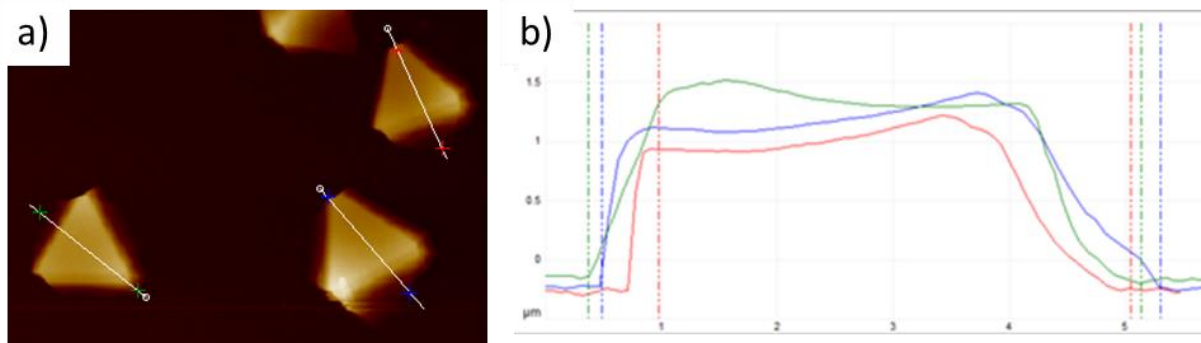


Figure 34 : Profil de rugosité de cristaux indépendants. Reconstitution 3D de la zone mesurée, avec un segment tracé sur trois cristaux représentant l'axe de la mesure (a). Profil de rugosité de chacun des segments (b).

Par ailleurs, sur les octaèdres, aussi bien sur la figure 33 que 34, il est clairement observé que les arrêtes des faces triangulaires sont courbées, comme cela a pu être observé sur l'image MEB-BSE penchée (fig. 32).

La surface du cristal est également analysée par AFM afin d'obtenir des informations sur son mode de croissance (figure 35). La rugosité mesurée à la surface des cristaux ($R_a = 4,6 \text{ nm}$) montre que la surface est relativement lisse (bien plus que ne l'est le substrat ITO à titre d'exemple, $R_a = 18 \text{ nm}$). Ceci résulte probablement d'une croissance lente. En outre, on peut apercevoir sur l'image obtenu en 3D que la surface est composée d'une multitude de facettes quasi triangulaires (fig. 35 a). Plus localement, l'image en 2D mesurée au centre du cristal (500 nm^2) montre également la multitude de facettes (ou terrasses) triangulaires (fig. 35 b).

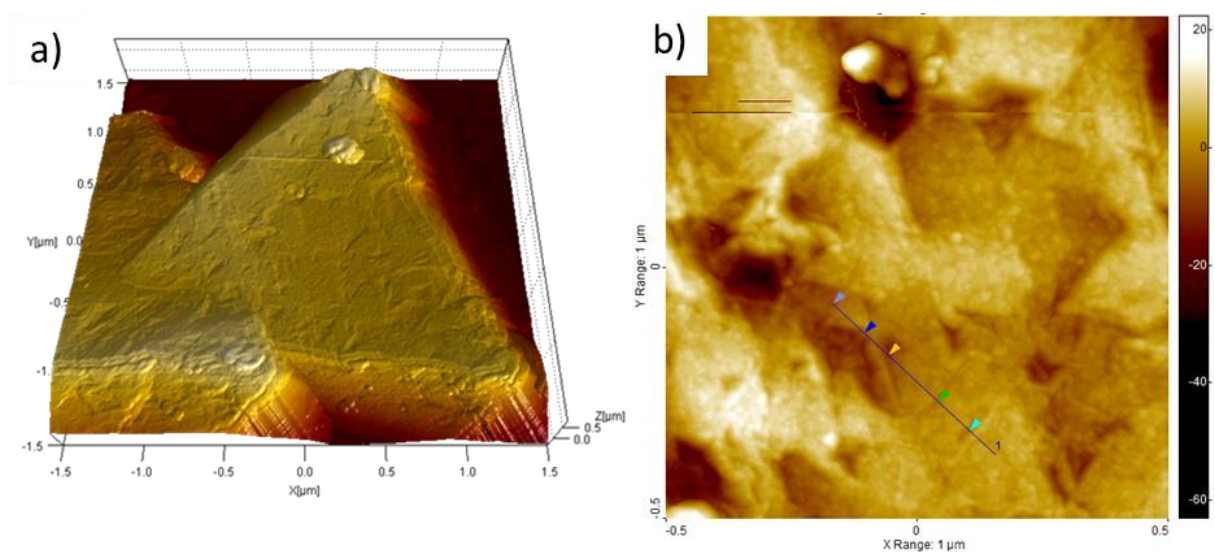


Figure 35 : Images AFM de la surface d'un cristal de MOF, en 3D (a) et en 2D, au centre du cristal (b).

Le profil de rugosité d'un segment à la surface du cristal permet de connaître la direction cristallographique qui a été suivie par le cristal lors de sa croissance. Cette information est obtenue en mesurant la hauteur entre les plateaux sur le profil de rugosité, comme le représente le segment de l'image 36-a accompagné du profil de rugosité de ce dernier (fig. 36 b). Ainsi, en comparant ces valeurs expérimentales avec les valeurs théoriques entre deux plans cristallographiques des deux orientations possibles du cristal (figures 37 et 38) il est possible de connaître la direction du cristal suivie lors de sa croissance.

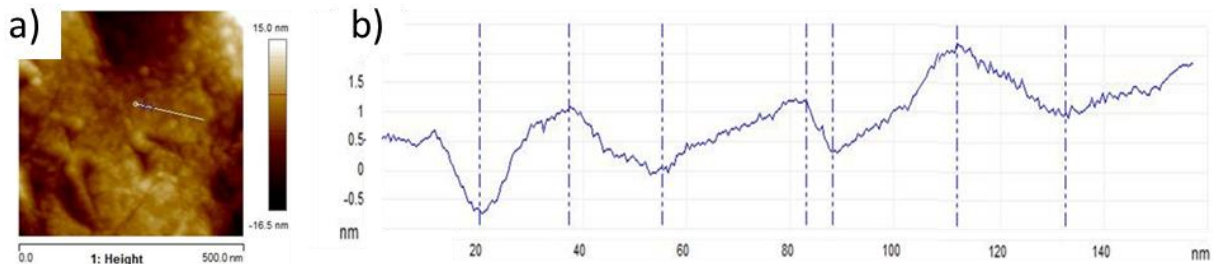


Figure 36 : Image AFM de la surface d'un cristal de MOF, avec un segment tracé (a) et du profil de rugosité de ce segment (b).

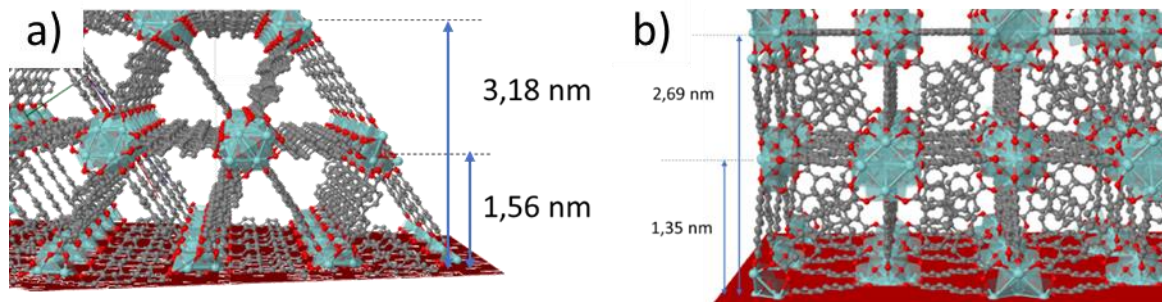


Figure 37 : A gauche, vue de la direction $[111]$ où $d_{111} = 1,56$ nm et $d_{\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}} = 3,18$ nm ; à droite, vue de la direction $[002]$ avec $d_{002} = 1,35$ nm et $d_{001} = 2,69$ nm.

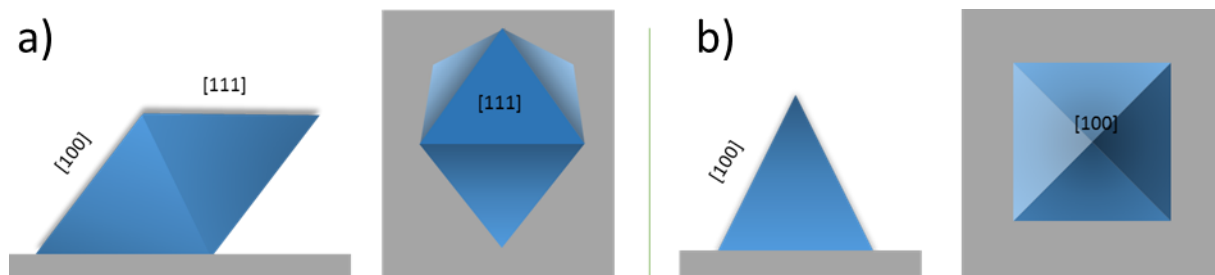


Figure 38 : Schéma de l'orientation du cristal sur support solide, selon les directions $[111]$ ou $[100]$.

La distance entre deux plans cristallographiques adjacents se mesurent à partir des mailles ou directement par les indices de Miller, connaissant la taille théorique de la maille ($a = b = c = 2,69$ nm) obtenu par les données cristallographiques de la littérature¹⁷. Ainsi, suivant le plan hkl considéré, les distances sont : pour le plan cristallographique $\{100\} = a = 2,69$ nm ; $\{110\} = 0,707a = 1,35$ nm ; $\{111\} = 0,577a = 1,56$ nm.

Les mesures sur six sections différentes de 250 nm d'un même cristal indiquent une valeur moyenne entre paliers de 1,6 nm. Cette valeur correspond à la distance de 1,56 nm du plan cristallographique d_{111} , confirmant ainsi l'orientation de la face du cristal selon la direction [111], comme le laissait présager son allure en 3D et son profil de rugosité associé. Ces mesures sont donc un autre moyen supplémentaire de confirmer l'orientation préférentielle des cristaux de MOF UiO-67 sur support ITO selon les conditions expérimentales de références.

Dans la littérature, il existe quelques rares études AFM de MOF, notamment réalisées par l'équipe de M. P. Attfield. Elles visent chacune à comprendre la croissance des cristaux de MOF, voir, le mécanisme d'assemblage des MOFs. Cependant, ces études ne portent que sur quelques MOFs : à base de zinc avec le ZIF-8¹⁸ (et son analogue à base de cobalt, le ZIF-67¹⁹), le MOF-5²⁰ également à base de zinc où le HKUST-1²¹ à base de cuivre, car ce sont les seuls à pouvoir être synthétisés à température ambiante, ce qui permet de suivre en temps réel leur croissance (par AFM *in situ*). Ces études ont toutes la particularité d'étudier la croissance de cristaux de MOF à partir de cristaux préexistants (par croissance secondaire). Il est aussi à noter que leur synthèse se déroule sans modulateur, c. à d. sans acide. De ces études, il en ressort qu'il existe une différence entre les mesures par AFM obtenues *ex-situ* et *in-situ*. Les mesures post-croissance, *ex-situ*, présentent une surface plus rugueuse, comme notre cas, c'est pourquoi la surface du cristal n'est pas plane et présente une multitude de terrasses. Le mécanisme de croissance, à savoir l'assemblage de ligands et clusters n'a pas pu être observé par nos mesures. En revanche, la direction cristalline a pu être déterminée.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'étude par AFM du substrat sous un cristal. Quelques cristaux ont donc été arrachés de la plaque par la pointe AFM (figure 39). Cette opération s'est avérée être difficile, le cristal étant solidement attaché au support ITO, montrant qualitativement la stabilité mécanique du cristal, et une fois de plus un mécanisme de croissance et non de dépôt des cristaux. L'étude par AFM montre une rugosité moyenne de 9 nm pour les zones sous les cristaux, alors qu'elle est de 18 nm pour le substrat ITO initial. Cette modification de l'état de surface de l'ITO est en accord avec une croissance *in situ*.

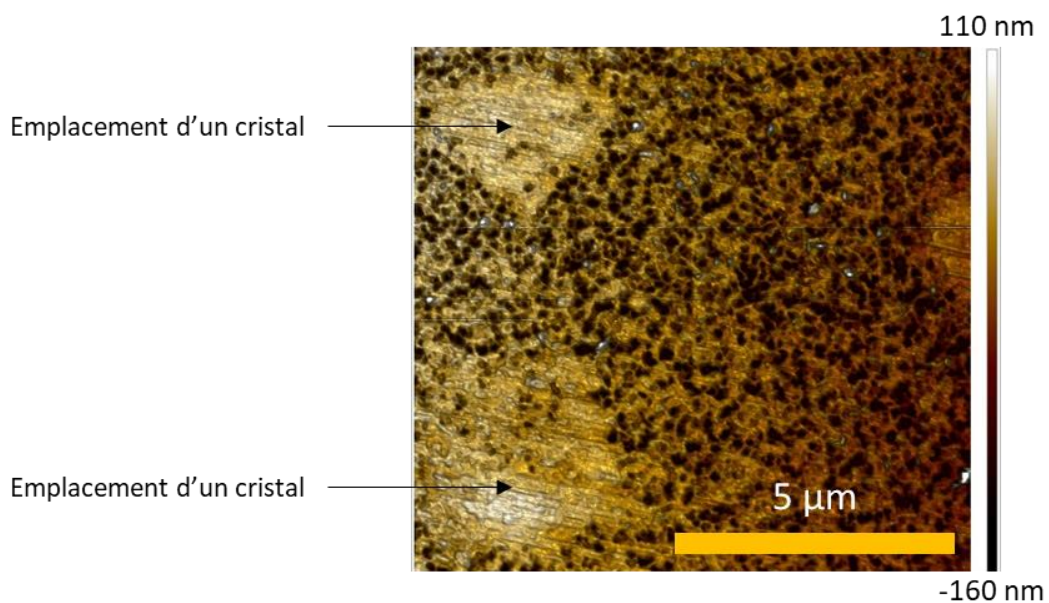


Figure 39 : Image AFM d'une zone où les MOFs ont été arrachés du substrat ITO par la pointe AFM.

2.3.2. Cristallinité du matériau.

La cristallinité des différents échantillons a été mise en évidence par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP).

En premier lieu, le diffractogramme DRXP du MOF UiO-67 (Zr) sous forme de poudre (non greffé sur plaque) est enregistré (fig. 40, bleu clair). Ce dernier est en accord avec le diffractogramme simulé issu de la littérature¹⁷ (fig. 40, rouge). Le diffractogramme DRXP du MOF UiO-67@Ru est également acquis et est en accord avec son analogue sans ruthénium. Son incorporation n'altère donc pas la structure du MOF. Les diffractogrammes des MOFs sur plaque ITO ont ensuite été enregistrés. La couverture de 60 % de la surface par les cristaux ainsi que leur taille modeste (2 µm) ne permet pas de masquer les pics dus au substrat ITO, qui sont identifiés sur leur diffractogrammes par un astérisque. Leurs diffractogrammes sont comparés à ceux des MOFs sous forme de poudres. Ils présentent tous une bonne résolution, que ce soit pour les poudres ainsi que pour les MOFs sur ITO. Les diffractogrammes des MOFs sur plaque ITO sont également en accord avec le diffractogramme simulé ainsi qu'avec leurs analogues sous forme de poudre, indiquant une bonne cristallinité de l'ensemble des échantillons synthétisés. En revanche, une différence majeure est observée entre les échantillons sous forme de poudres et ceux supportés sur ITO. Les intensités relatives du second pic à 6,7° correspondant au plan cristallographique 002 sont moins intenses sur les diffractogrammes de MOFs supportés sur ITO. Ce résultat tend à démontrer l'orientation préférentielle des cristaux selon le plan 111, ce qui confirme les analyses AFM et MEB. L'orientation préférentielle peut être confirmée par le calcul du CPO (crystallographic preferred orientation), qui traduit une orientation préférentielle lorsque sa valeur est supérieure ou égale à 1²².

Le calcul du CPO est le suivant (équation 1) :

$$\text{CPO} \frac{(X)}{(Y)} = \frac{((I_M^{(X)}/I_M^{(Y)}) - (I_P^{(X)}/I_P^{(Y)}))}{(I_P^{(X)}/I_P^{(Y)})}$$

I = Intensité.

M = Membrane.

P = Poudre.

X et Y = Pics d'intérêts (d'intensité différentes).

Equation 1 : Calcul du CPO.

Ainsi, un CPO d'une valeur de 1,5 est obtenue pour chacun des systèmes UiO-67 et UiO-67@Ru sur ITO, ce qui tend de nouveau à caractériser l'orientation préférentielle de ces cristaux ITO.

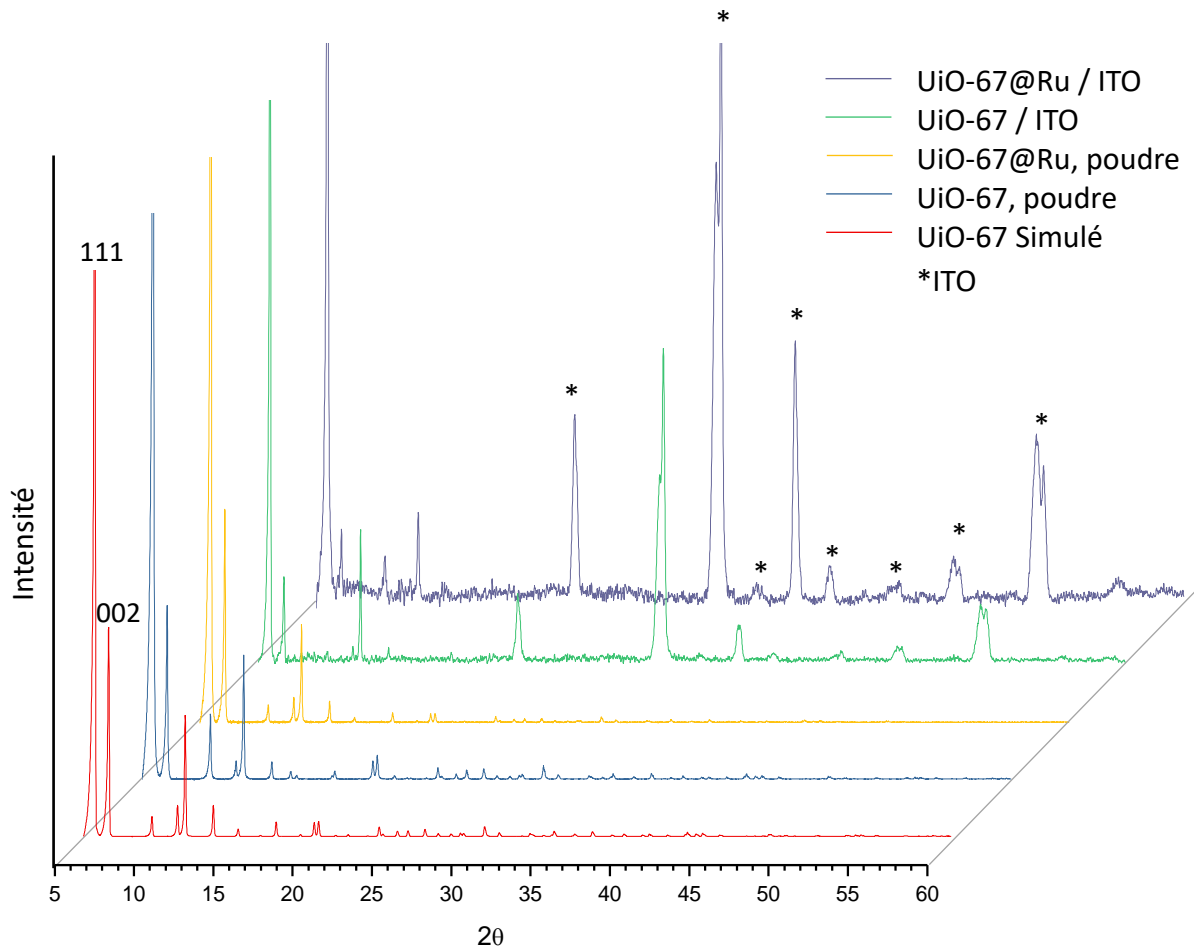


Figure 40 : Diffractogrammes DRXP des composés suivants : UiO-67 simulé, UiO-67 et UiO-67@Ru sur poudre et greffés sur le support ITO.

2.3.3. Caractérisation du MOF UiO-67@Ru.

Cette section vise à caractériser les MOFs synthétisés sur ITO par différentes spectroscopies usuelles, de manière à déterminer certaines propriétés, en particulier photo-chimiques, des matériaux obtenus. La composition élémentaire a également été déterminée.

A) Analyse élémentaire :

Les MOFs UiO-67@Ru synthétisés sont légèrement colorés en orange, contrairement au MOF UiO-67 qui est blanc. Cette couleur orange est caractéristique du composé (3) à base de ruthénium et indique qualitativement la présence du ruthénium.

Lors de l'acquisition des images MEB, l'analyse dispersive en énergie (EDX, energy dispersive X-ray spectrometry) a révélé qualitativement la présence de tous les éléments constituant le MOF hormis le ruthénium.

Pour connaître quantitativement la quantité de ruthénium incorporée, l'analyse élémentaire du MOF UiO-67@Ru est réalisée à partir des MOFs résiduels qui se sont formés dans le milieu réactionnel lors de la croissance des MOFs sur la plaque ITO (la faible quantité de MOFs ne convient avec notre méthode analytique). Ils sont donc considérés comme identiques structurellement. Une quantité connue de MOF est totalement dissoute à l'aide du mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (solution piranha), qui est efficace pour dissoudre les oxydes et les constituants organiques qui composent nos MOFs. Enfin, une quantité précise de MOF en solution, dissout, est prélevée puis introduite dans une matrice (HNO₃ 2%) pour être analysée par spectrométrie ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry).

Les résultats obtenus indiquent un taux de ruthénium de 4 % vis-à-vis du zirconium. Ce faible taux est similaire à ceux obtenus dans la littérature lorsque le photosensibilisateur est introduit par la même stratégie que celle que nous avons utilisée^{1,23}. Néanmoins, ce taux d'incorporation du ruthénium est suffisant pour colorer les MOFs.

B) Spectroscopie vibrationnelle d'absorption infrarouge :

Les mesures en infra-rouge sont effectuées. Les MOF sur ITO des conditions de référence sont comparés aux précurseurs des MOFs.

Notation utilisée : le symbole ν désigne une vibration d'élongation et le symbole δ , une vibration de déformation. La notation « s » désigne une vibration symétrique et « a » pour une vibration, antisymétrique.

Dans le domaine des hautes fréquences, les pics supérieurs à 1900 cm⁻¹ nous renseignent sur l'éventuelle présence de solvants résiduels et sur la présence de groupements fonctionnels acide carboxylique non complexés. Ce domaine est présenté en annexe (annexe A5). Seule la présence d'espèces adsorbés comportant une liaison $\nu(\text{O-H})$ sont présents. Comme le montre l'article de Chavan et al., il est possible que cela soit la présence d'eau, de DMF ou d'éthanol résiduels physisorbés²⁴.

La région des moyennes et basses fréquences $<1800\text{ cm}^{-1}$ (figure 41), est également étudiée. La large bande autour de 650 cm^{-1} qui apparaît seulement pour les MOFs, correspond aux modes de vibration Zr-O, $\delta(\mu_3\text{-OH})$ (longitudinales et transversales). Les pics à 1657 cm^{-1} et à 1090 cm^{-1} (poudre et ITO) sont tous les deux intenses et sont dues aux liaisons $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{C-H})$ du DMF respectivement.

Plus en détail, dans la zone entre 1750 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} , il en ressort le mode de coordination des linkers BPDC.²⁵ Le mode de coordination des linkers est déterminé par l'écart entre les bandes $\nu(\text{COO}^-)$ symétrique et asymétrique, donné dans le tableau 3 (pour UiO-67@Ru).

Deux pics majeurs sont observés, l'un à 1395 cm^{-1} $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$ et le second à 1585 cm^{-1} $\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$ hydroxylé. La composante déhydroxylé est observé par un pic moins intense à 1535 cm^{-1}

Comme l'écart est compris entre 150 et 200 cm^{-1} pour la forme hydroxylée, majoritaire, il en est déduit que le linker est chélatant, et dans le cas où le cluster est déhydroxylé, l'écart est inférieur à 150 cm^{-1} et indique un mode de coordination bidentate.

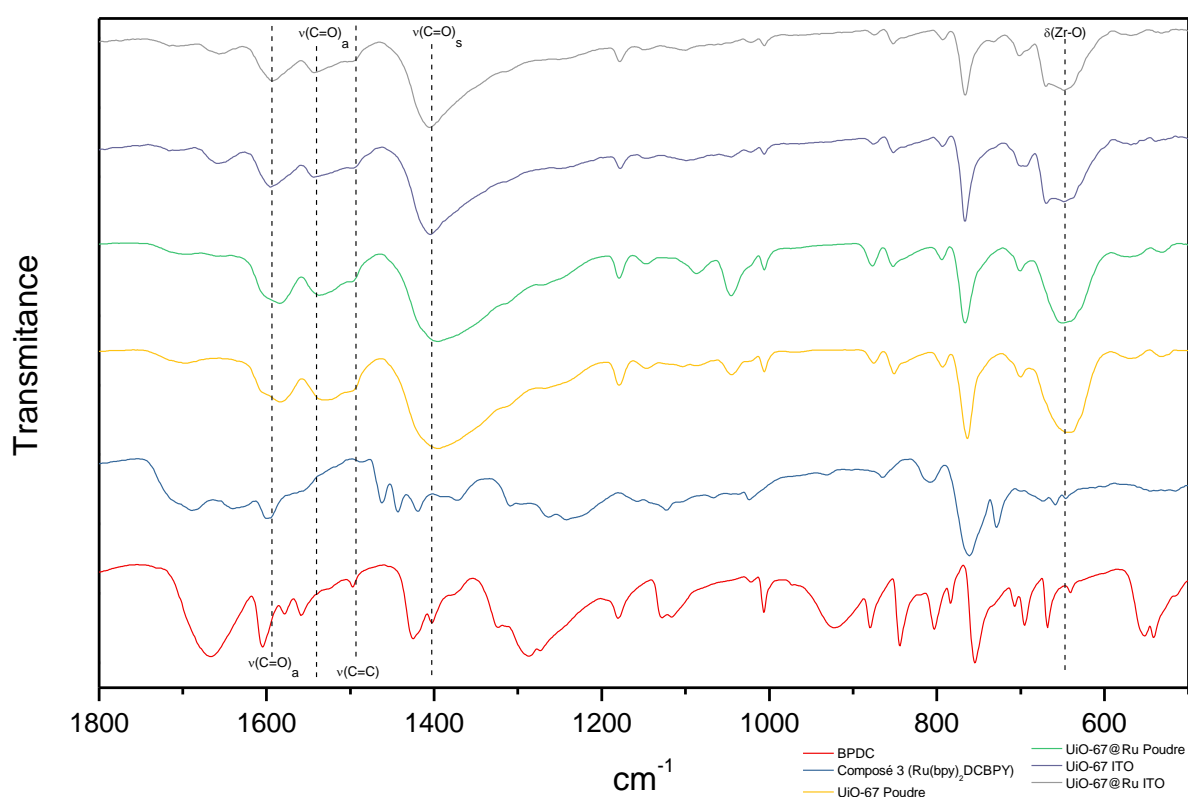


Figure 41 : Spectres I.R. dans le domaine des moyennes et basses fréquences $< 1800\text{ cm}^{-1}$

	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$	$\nu(\text{C=C})_{\text{benzène}}$	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$ déhydroxylé	$\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$ Hydroxylé
Poudre	1405	1497	1545	1595
ITO	1395	1497	1535	1585
Poudre différences $\nu(\text{COO})_{\text{a-s}}$			140	190
ITO différences $\nu(\text{COO})_{\text{a-s}}$			130	180

Tableau 3 : Bandes observées dans la région des moyennes fréquences aux alentours de $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, pour le MOF UiO-67@Ru sur ITO et sous forme de poudre.

C) spectroscopie d'absorption UV-visible :

Le spectre d'absorption UV-visible a été enregistré dans l'optique de vérifier la présence de ruthénium au sein du MOF (en plus de sa coloration orange visuellement observable à l'œil nu sur la plaque) (fig. 42).

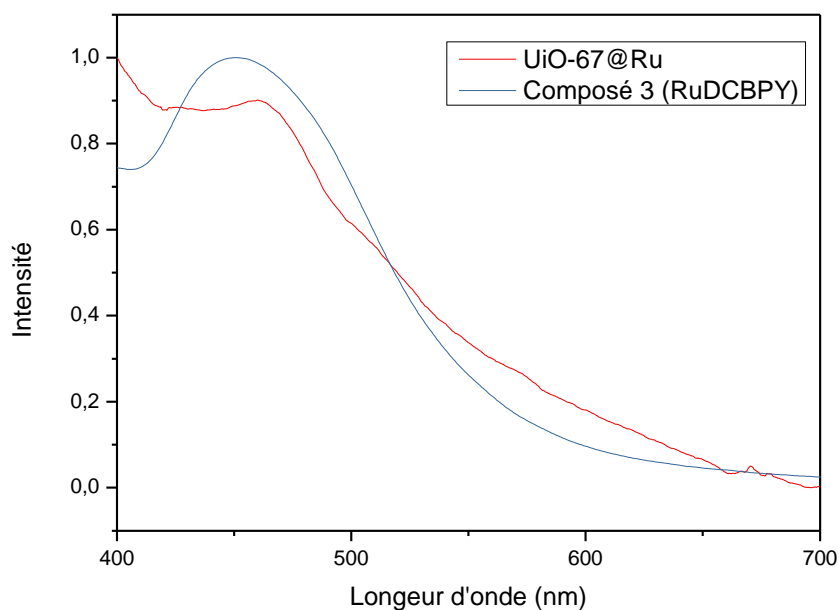


Figure 42 : Spectre UV-Visible du MOF UiO-67@Ru et de son photosensibilisateur RuDCBPY.

En effet, les composés ruthénium polypyridine, de type $[\text{Ru}(\text{bpy}_3)]^{2+}$, présentent une bande d'absorption caractéristique aux environs de 450 nm. Cette bande d'absorption est attribuée à un transfert de charge métal-ligand (MLCT) correspondant à un transfert électronique de la HOMO localisée sur le centre métallique, vers la LUMO répartie entre les ligands ancillaires²⁶. Le spectre enregistré pour le MOF UiO-67@Ru est comparé à celui obtenu pour l'espèce moléculaire RuDCBPY (composé 3). La bande d'absorption, caractéristique des composés ruthénium polypyridine, est observée aux environs de 465 nm sur les deux spectres traduisant de l'incorporation du photosensibilisateur dans la structure du MOF.

D) Spectroscopie de fluorescence :

Les propriétés d'émission sont étudiées par spectrofluorimétrie. En effet, les composés de type ruthénium polypyridine présentent une bande d'émission large et intense aux environs de 650 nm induite par l'excitation des composés à la longueur d'onde correspondant à la transition MLCT précédemment décrite. Les plaques contenant le ruthénium sont placées perpendiculairement au faisceau incident et sont exposées à une irradiation à 452 nm pendant 1,2 ns, puis les spectres d'émission sont enregistrés.

Lors de l'irradiation à 452 nm, une bande d'émission large et intense est observée autour de 640 nm. Cette bande est caractéristique de l'émission du ruthénium à l'état excité du triplet MLCT après irradiation, d'ordinaire centré autour de 620 nm pour le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy}_3)]^{2+}$.

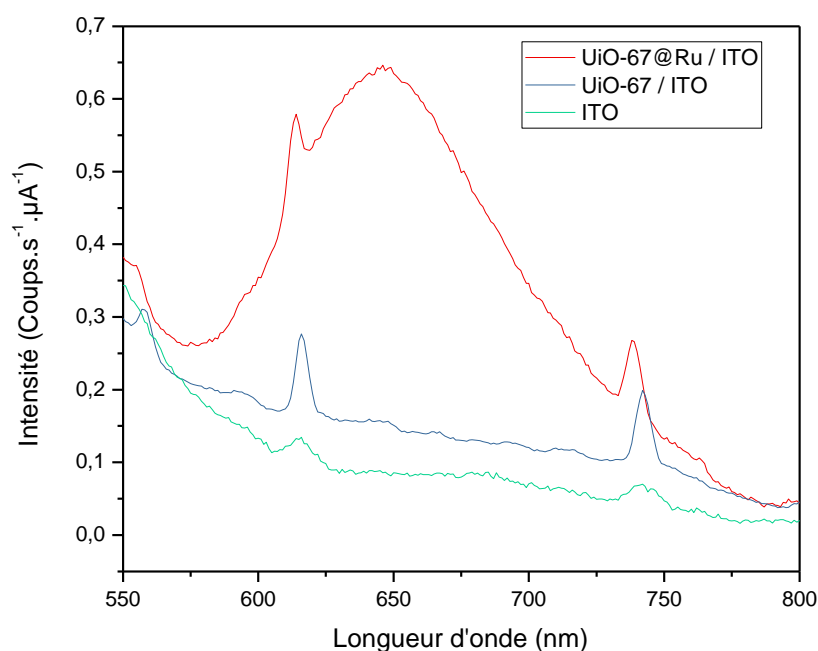


Figure 43 : Spectre d'émission de : UiO-67 sur ITO, UiO-67@Ru sur ITO et de la plaque ITO vierge, ($\lambda_{\text{excitation}} = 452 \text{ nm}$).

Comme observé sur la figure 43, une bande d'émission large et intense apparaît autour de 640 nm pour le MOF UiO-67@Ru. Les autres signaux observables correspondent aux raies rayleigh du support ITO (courbe verte). Cette mesure permet de confirmer l'intégration du photosensibilisateur dans la structure du MOF.

Les données d'émission et de fluorescence indiquent par ailleurs que le ruthénium au sein des MOFs est sous la même forme structurale que le composé (3) puisque les valeurs obtenues en absorption et en émission sont relativement proches du composé $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$. Le composé (3), ni même le linker RuDCBPY des MOFs ne se sont donc pas dégradés au cours de la synthèse. En revanche, il est difficile de juger de l'incorporation, de l'encapsulation ou de l'adsorption du ruthénium au sein du MOF.

Malgré le faible taux d'incorporation du photosensibilisateur (4% par ICP-OES), rendant les analyses difficiles, les différentes études spectroscopiques ont permis de mettre en évidence l'incorporation du fragment à base de ruthénium dans la structure du MOF lors de la synthèse one-pot.

2.4. Suivi de croissance.

Au cours de notre étude, nous nous sommes également intéressés au suivi de la croissance des cristaux de MOF (UiO-67@Ru) sur ITO, au cours de la réaction one-pot. Nous avons essayé d'apporter un éclairage sur le mécanisme de nucléation et de croissance de MOF de type UiO-67 sur support ITO, dans les conditions expérimentales de référence, à l'instar des rares études qui ont été réalisées sur la formation de MOFs^{27,28}.

La synthèse solvothermale directe *in situ* est suivie dans le temps. En analysant les images MEB, il est constaté qu'après une heure seulement de synthèse, la plaque ITO reste vierge. Vingt minutes plus tard, soit après 1h20 de synthèse, des agglomérats sans morphologie particulière sont visibles sur l'ensemble de la surface de la plaque (figure 44 a et b). Il s'agit probablement des points de nucléations des MOF, à un état encore intermédiaire, métastable. Cela se traduit aussi visuellement puisque le milieu de synthèse dans le flacon, initialement limpide et incolore, se trouble à partir de cette durée. Le nombre de ces agglomérats sur la surface ITO augmente après 1h40 de synthèse. En revanche, après 2h de synthèse, ils disparaissent, laissant place à uniquement des nano-cristaux octaédriques, voir pseudo-octaédriques pour certains, qui correspondent à la morphologie classique des MOFs UiO-67 (figure 44 c et d). Après 2h30 de synthèse, la morphologie s'homogénéise et les nano-cristaux sont tous parfaitement octaédriques (figure 44 e). Ensuite, ils croissent rapidement puisqu'ils atteignent pour certains leur taille définitive, d'environ 1 μm d'arête, une heure plus tard. Cependant, la distribution en taille reste inhomogène jusqu'à 24h de synthèse.

Les échantillons sont analysés par DRXP afin de suivre l'évolution de leur cristallinité au cours du temps. Malheureusement, du fait de la faible quantité d'objets et de leur taille réduite, les objets formés après 1h20 de synthèse sont trop peu nombreux à la surface de la plaque ITO pour obtenir un signal satisfaisant en DRXP. La poudre résiduelle est également en trop faible quantité. En revanche, des diffractogrammes ont été obtenus pour les autres échantillons à des temps plus longs (figure 44 f) et ils montrent que la cristallinité apparaît dès 1h40 de synthèse. Par contre, seul le premier pic (d_{111}) apparaît à $5,7^\circ$. Le rapport signal sur bruit s'améliore après 2h de synthèse, les objets étant plus nombreux et de plus grande taille. Les pics correspondant aux autres plans cristallographiques apparaissent après 2h30 de synthèse, dès lors que les nano-octaèdres sont formés. Le diffractogramme obtenu est d'ailleurs en accord avec les diffractogrammes du MOF simulé et de l'échantillon obtenu après 24h de synthèse. Cela indique que ces nano-cristaux adoptent la structure du MOF UiO-67 dès 2h30 de synthèse, et qu'ils ne font que grossir en taille ensuite, en conservant leur structure cristalline.

Ces différentes mesures permettent de déduire qu'il y existe une période d'induction à la croissance de MOF, supérieure à 1h dans notre cas. Cette période d'induction peut être reliée au fait que le milieu réactionnel doit atteindre une température de 120°C pour dissoudre totalement le ligand BPDC, peu soluble à température ambiante. Il s'ensuit la formation d'une phase intermédiaire qui donne ensuite lieu à la formation et au grossissement de MOFs octaédriques. Malheureusement, comme il s'agit d'analyses *ex-situ* (c.-à-d. post-synthèse), obtenues avec différentes plaques pour chaque durée, il n'est pas possible de déterminer une vitesse de nucléation et de grossissement des cristaux. De plus, comme le pic principal (d_{111} à $5,7^\circ$) est de faible intensité et de faible résolution, il n'aurait pas été possible d'intégrer l'aire de ce pic pour les échantillons après 1h40 et 2h de synthèse, ce qui aurait pu permettre d'extraire la cinétique de croissance des cristaux²⁸.

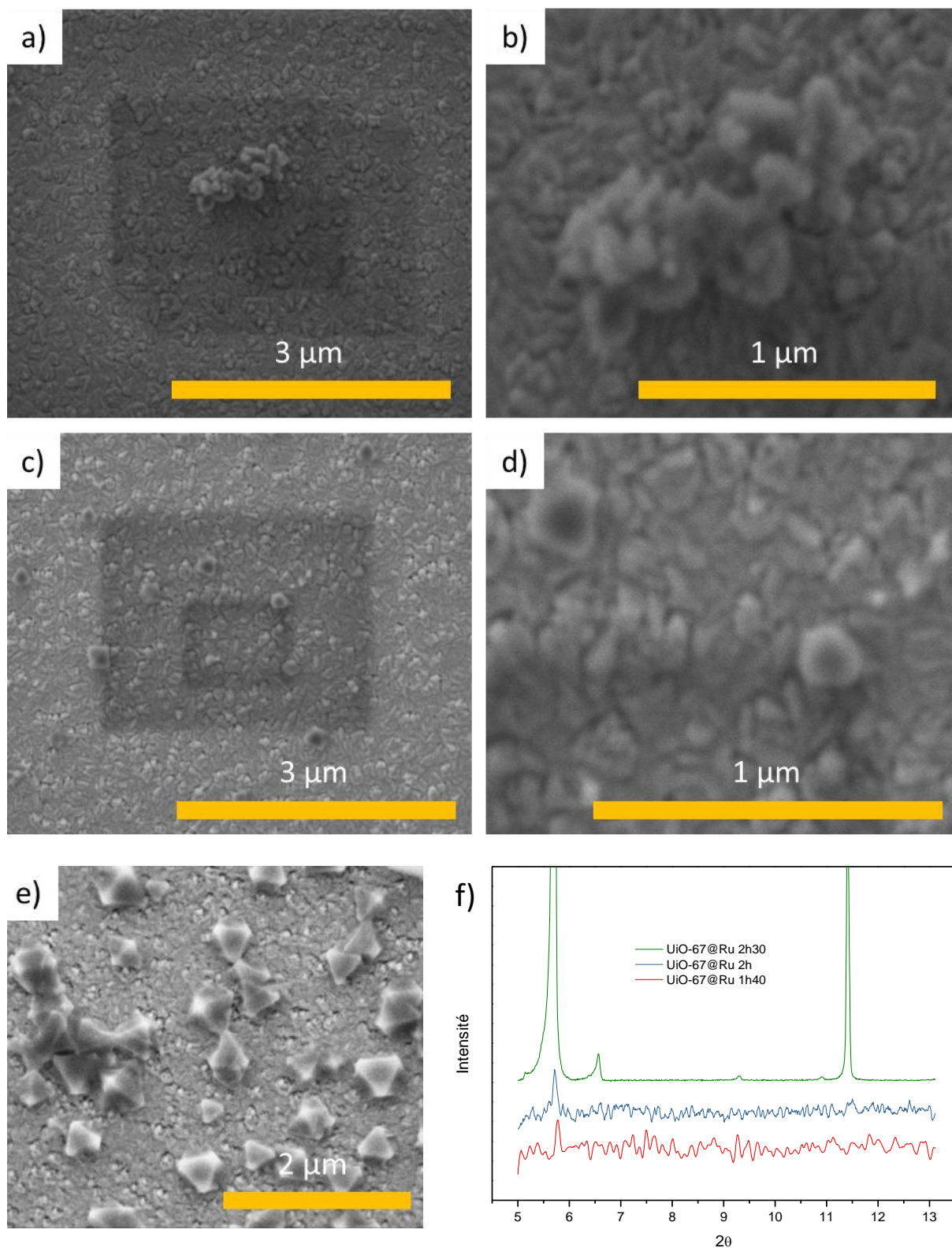


Figure 44 : Suivi au cours du temps des stades de la croissance de cristaux de MOF UiO-67@Ru sur ITO. Images MEB à 1h20 de synthèse (a), et de son agrandissement (b) ; après 2h de synthèse (c), et de son agrandissement (d) ; après 3h de synthèse (e) ; Diffractogrammes DXRP des échantillons à 1h40, 2h et 2h30 de synthèse (f).

Les agglomérats ou points de nucléations métastables formés après 1h20 de synthèse ont été étudiés plus en détails par AFM. La topologie de ces objets montre qu'ils n'ont pas de morphologie particulière (fig. 45 a et b). Il s'agit d'agglomérats d'objets nanométriques de forme hémisphérique (d'environ 200 nm de diamètre), dont la jonction avec le substrat forme une base plate, en faveur d'une croissance *in situ* avec le substrat ITO.

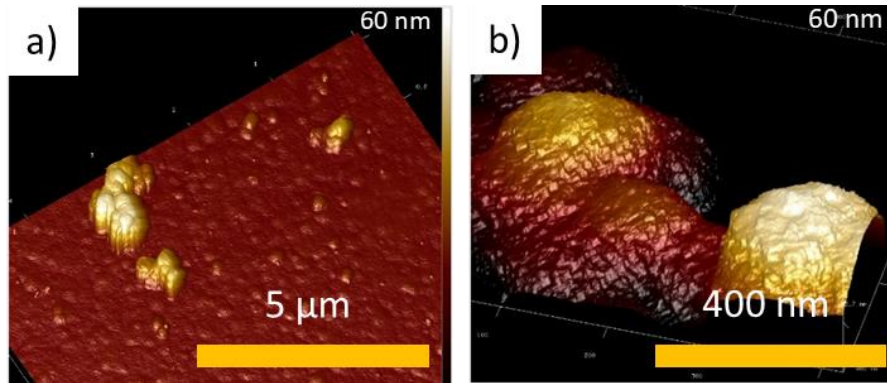


Figure 45 : Topologie en 3D par AFM, de points de nucléation résiduels de MOF UiO-67@Ru sur ITO : agrégats de points de nucléations métastables (a), agrandissement (b).

Ces agglomérats ont également été observés sur une plaque après 16 heures de synthèse dans les conditions de références (fig. 46). Les segments représentés dans l'image b (fig. 46) permettent de mesurer leurs profils de rugosité (fig. 46 c). Les profils enregistrés montrent que ces agglomérats présentent une morphologie pseudo-triangulaire avec les sommets arrondis.

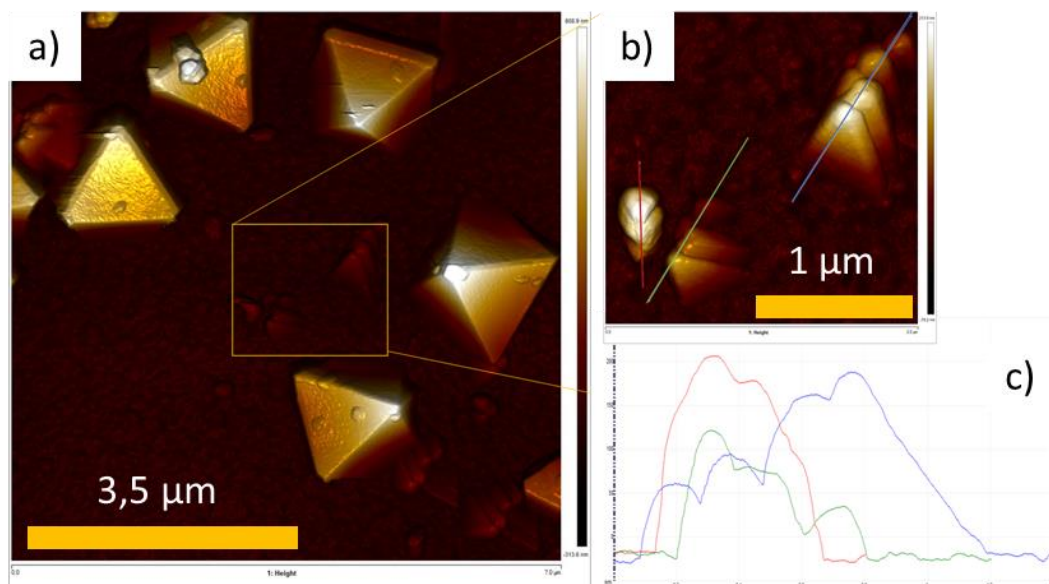


Figure 46 : Topologie de points de nucléation résiduels de MOF UiO-67@Ru sur ITO. Représentation 3D d'agrégats de nucléations au stade de grossissement (a), et son agrandissement avec trois segments de mesure du profil de rugosité (b), profils de rugosité des segments de la précédente image (c).

2.5. Incorporation du catalyseur PSE Zr/Ti.

Cette section aborde l'incorporation d'un catalyseur métallique dans la structure du MOF photosensible (UiO-67@Ru). Il s'agit de rendre notre dispositif polyfonctionnel au regard d'applications en photochimie et en électrochimie. Nous nous appuyons sur l'aptitude des MOFs à pouvoir subir des modifications post-synthèses PSM, et plus spécifiquement concernant l'échange de cations métallique au sein des clusters du MOF par PSE (échange post-synthétique), sans dégradation de leur cristallinité, comme nous l'avons vu au premier chapitre. Dans notre cas, le but est d'échanger les atomes de zirconium par des atomes de titane. Les travaux de R. Amador, précédemment réalisés au laboratoire, ont montré qu'il est possible d'échanger partiellement les cations de zirconium par des cations de titane au sein des clusters du MOF UiO-67 à hauteur de 55 %¹. Le défi consiste à réaliser le PSE Zr/Ti sur les MOFs greffées à la plaque ITO, sans dégradation de la jonction MOF-substrat et en conservant la cristallinité du matériau, le processus de PSE étant généralement basé sur une microréversibilité de la cristallisation du MOF.

En premier lieu, le choix du précurseur de titane, au regard de sa réactivité et plus particulièrement de son aptitude à l'hydrolyse, est primordial. En effet, les précurseurs à base de titane s'hydrolysent rapidement à cause du caractère électrophile élevé de l'ion Ti^{4+} , dont la charge partielle est élevée. Bien que dans la littérature, le précurseur $TiCl_4(THF)_2$ soit souvent employé avec les MOFs-Zr lors d'échanges post-synthèse, nous ne l'utiliserons pas car nos premiers essais avec ce dernier ont montré que les cristaux de MOFs se décrochent de la plaque, probablement dû au relâchement d'acide chlorhydrique résiduel. Dans notre cas, nous avons privilégié l'utilisation de l'isopropoxyde de titane $[Ti(O^i\text{pr})_4]$. L'hydrolyse de ce composé est cinétiquement ralentie du fait de l'encombrement stérique des groupements $O^i\text{pr}$. De plus, l'utilisation d'un solvant de synthèse oxygéné tel que le N,N-Diméthylformamide (base dure de Lewis) avec le métal Ti^{4+} (acide dur de Lewis), permet l'occupation des sites de coordination, limitant également l'hydrolyse du titane.

Le protocole du PSE est simple à mettre en œuvre (fig. 47). Après la synthèse du MOF UiO-67@Ru sur ITO, la plaque est rincée avec du DMF. Dans une boîte à gant (sous argon), la plaque est ensuite introduite dans un flacon contenant une solution de titane isopropoxyde avec du DMF comme solvant. Le flacon est mis sous étuve à 120 °C pendant trois jours. Après refroidissement, en boîte à gants, la plaque est rincée par du DMF, puis avec de l'éthanol, et est séchée en étuve pendant 4 heures.

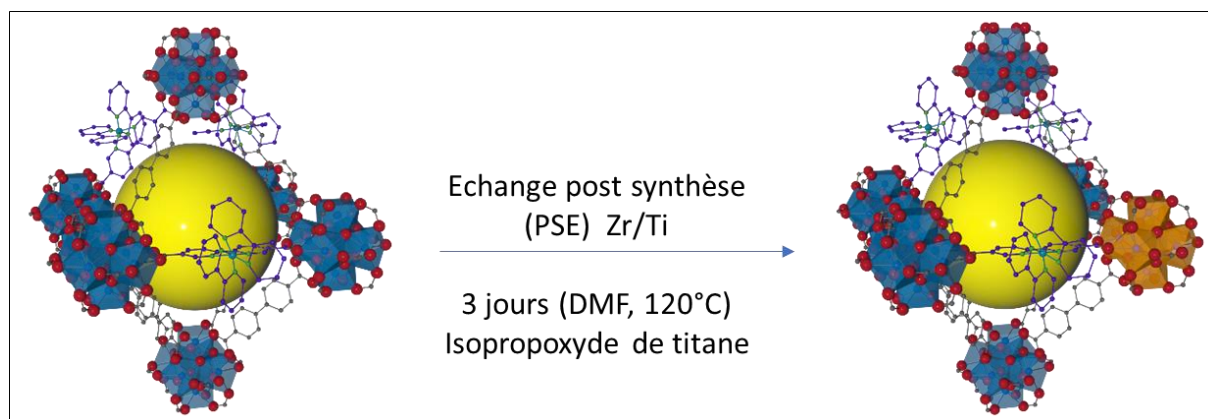


Figure 47 : Schéma de la stratégie d'incorporation de cations titane dans la structure du MOF UiO-67.

A) Caractérisation par MEB :

Des images MEB sont acquises pour vérifier la tenue de la couche de MOF à la surface du substrat. Les images de la figure 48 montrent que la morphologie octaédrique des cristaux de MOF n'est pas impactée par le PSE. Le taux de recouvrement reste inchangé (de l'ordre de 60%) et les cristaux restent homogènes en taille. L'analyse dispersive en énergie (EDX, energy dispersive X-ray spectrometry) est réalisée afin d'observer qualitativement la présence du titane. Les éléments constitutifs du MOF Zr, O, C, sont retrouvés ainsi que le titane. Seul le ruthénium n'est pas observé compte tenu de son faible pourcentage atomique au sein du MOF. La présence du titane qualitativement révélée par l'analyse EDX laisse présager le bon déroulement du PSE au sein des MOFs.

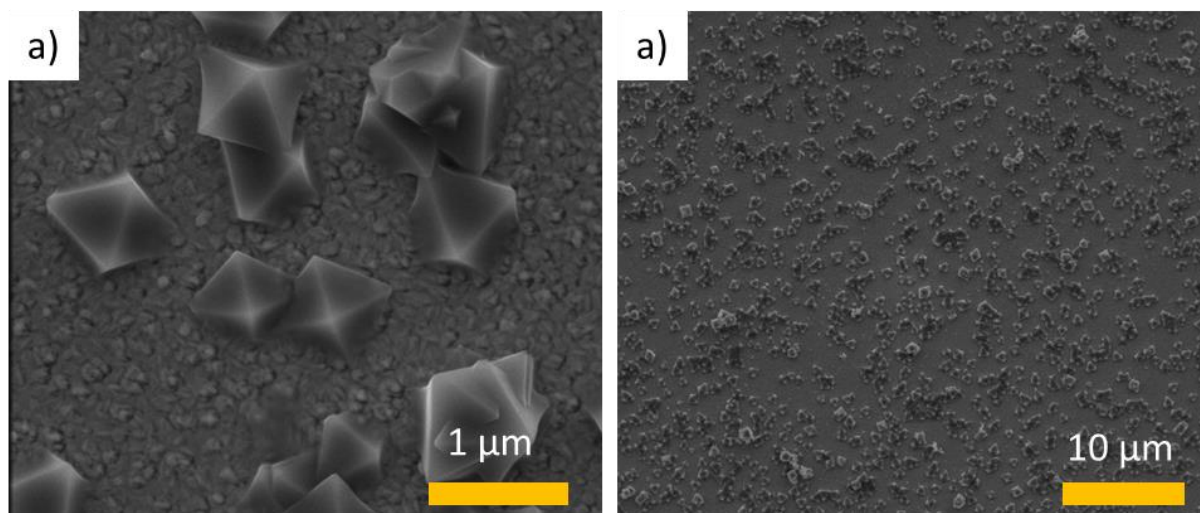


Figure 48 : Images MEB du MOF UiO-67@Ru-Ti sur ITO, à l'échelle de 1 µm (gauche) et 10 µm (droite).

B) Caractérisation par ICP-OES :

Comme précédemment, les analyses élémentaires sont effectuées à partir des MOFs sous forme de poudre. Le PSE est alors également réalisé sur des poudres de MOF UiO-67@Ru, en adaptant les conditions de synthèse du protocole suivi pour les MOFs supportés sur ITO. Le MOF est synthétisé en solution, dans les conditions de références. Pour refléter au mieux le PSE sur ITO, la quantité de titane isopropoxyde est ajoutée proportionnellement à celle utilisée pour les MOF sur plaque à partir de la quantité de MOF estimé sur ITO, selon le pourcentage de recouvrement de la plaque.

Après le PSE, les MOFs sont dissous (selon les conditions précédentes) et analysés par ICP-OES.

Le taux de ruthénium est inchangé, de 4%, indiquant qu'il n'y a pas eu de relargage du photosensibilisateur lors de la remise en synthèse de la plaque lors du PSE. Le taux de titane incorporé (échange avec le zirconium) est de 40 %, ce qui est en accord avec la littérature et les résultats obtenus par R. Amador¹.

C) Caractérisation par DRXP :

La cristallinité du MOF a également été vérifiée après PSE. Les diffractogrammes de la figure 49 montrent que l'étape d'échange post-synthétique n'a pas modifié la cristallinité des échantillons, aussi bien sur les MOFs sous forme de poudre, que sur les MOFs supportés. Plus en détail, les diffractogrammes (encart droit de la figure 49), centré sur les bas angles montrent que l'échange des cations zirconium par les cations titane au sein des clusters des MOFs n'a pas décalé les indexations des plans cristallographiques. Ce comportement diffère de celui observé par R. Amador, qui avait observé un décalage des pics sur les diffractogrammes en relation avec la substitution du zirconium par le titane. Il se pourrait donc, dans notre cas, que le titane soit bien présent dans le matériau (analyses EDX et ICP-OES) mais qu'il n'ait pas substitué les atomes de zirconium dans les clusters du MOF (analyse DRXP). Par conséquent, pour affiner notre étude, les matériaux ont été caractérisés par XPS.

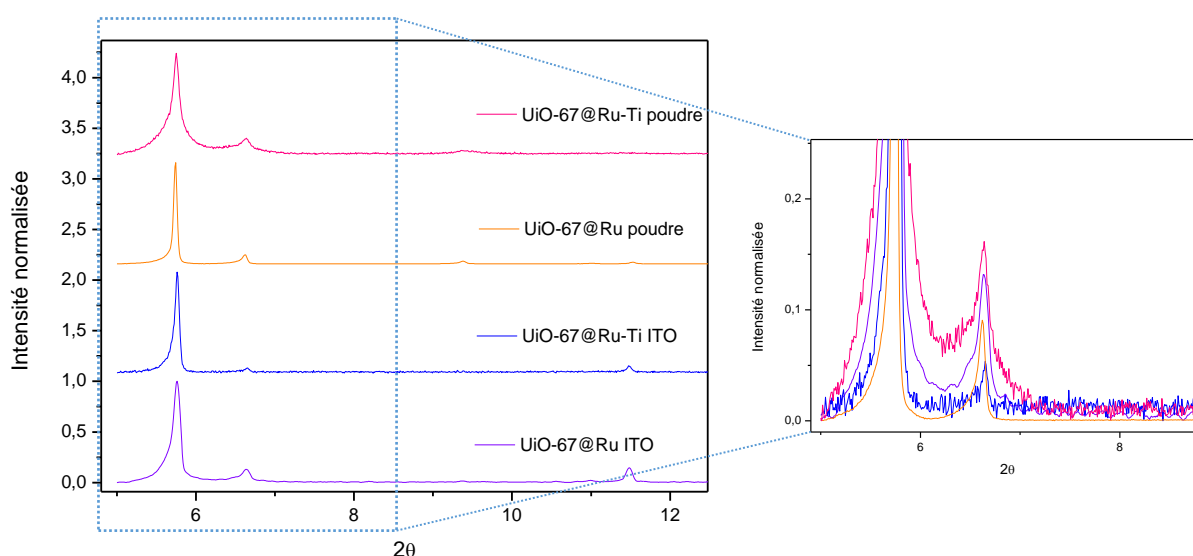


Figure 49 : Diffractogrammes après PSE Zr/Ti pour UiO-67 sur ITO et en forme de poudre.

D) Spectroscopie XPS :

La spectrométrie photo-électronique par rayons-X (XPS) sonde les couches électroniques de cœur des atomes à la surface d'un échantillon. L'énergie d'extraction de l'électron dépendant du potentiel auquel il est soumis (environnement électronique du métal dans notre cas) permet d'avoir une idée sur la spéciation partielle des entités mesurées (degré d'oxydation, environnement électronique, modification de la charge partielle d'un métal). C'est une technique de surface et il faut généralement s'assurer que la mesure effectuée corresponde bien à l'ensemble de l'échantillon. Dans notre cas, cet outil permet de suivre les changements chimiques dans l'environnement proche des éléments constitutifs d'un échantillon.

Les spectres XPS de chaque type d'échantillons de MOFs sur ITO et sur poudre ont été enregistrés. Le scan global et les spectres hautes résolution du MOF UiO-67@Ru-Ti sur ITO sont présentés en annexe A6. Selon les systèmes considérés, le scan entier indique la présence des éléments Zr, Ti, C, N et O et sont en accord avec la littérature²⁹. Les spectres haute résolution des éléments Zr3d, C1s, O1s, N1s et Ti3p renseignent sur la nature de l'environnement électronique de chacun de ces éléments.

Les mesures par spectroscopie XPS réalisées sur les plaques ITO greffées par les MOFs nous ont permis de réaliser des analyses élémentaires en surface et en profondeur, grâce à l'érosion de la surface de la couche de MOF sur quelques dizaines de nanomètres. L'érosion est réalisée par un canon ionique à argon, et a été effectuée pendant 6 minutes au maximum, ce qui a permis d'atteindre une profondeur d'une soixantaine de nanomètres. Cela correspond à une trentaine de mailles selon le plan d_{111} pour des cristaux orientés dans la direction [111], et permet de réaliser un profil de concentration atomique.

Concernant les systèmes contenant du ruthénium, son signal n'est pas observé directement en raison de la faible teneur en Ru et de son rendement quantique faible. En revanche, comme le MOF UiO-67@Ru-Ti contient six fois plus d'atomes d'azote que d'atomes de ruthénium dû à la présence des fragments bipyridines, le signal de l'azote est bien présent dans les échantillons contenant du ruthénium, traduisant indirectement sa présence.

Les spectres haute résolution du carbone 1s de chaque système selon le dopage du MOF UiO-67 (Zr seulement, Zr@Ru, Zr@Ti ou Zr@Ru-Ti), sur ITO est représenté par la figure 50. Chacun des spectres présentent un signal à 285 eV attribuable aux liaisons C-C des cycles aromatiques des linkers BPDC. Dans le cas des échantillons dopés au ruthénium, un épaulement est observé à 287 eV, attribuable aux liaisons C-N des groupements bipyridine et traduisant une nouvelle fois la présence du photosensibilisateur dans la structure du MOF. Un signal moins intense, attribuable aux liaisons C-O, est également observé à 289 eV sur l'ensemble des spectres. Ce signal subit un déplacement vers les plus basses énergies lorsque les échantillons contiennent du titane (288,6 eV), traduisant la présence des atomes de titane à proximité de C-O, soit au sein des clusters constituant les nœuds de réseau du MOF.

Le spectre haute résolution de l'oxygène peut être déconvolué en 4 gaussiennes, représentant chacune un type de liaison différente. La figure 51 présente les spectres O1s haute résolution des systèmes UiO-67@Ru et UiO-67@Ru-Ti, sur ITO. Seuls deux pics sont majoritaires, le pic à 532 eV qui représente la liaison C=O, et le pic à 530 eV qui est la contribution de la liaison O-Métal. Or, il est remarqué que ce pic est plus intense lorsque le MOF contient du titane. L'aire du pic métal-oxygène double, montrant la contribution du titane, en plus celle du zirconium. Ce taux reste constant après érosion (60 nm).

Le spectre haute résolution du zirconium présente quant à lui deux bandes intenses à 182,7 eV ($Zr\ 3d^{5/2}$) et 185 eV ($Zr\ 3d^{3/2}$) en accord avec la bibliographie. La figure 52a présente les spectres hautes résolutions Zr 3d des composés UiO-67, UiO-67@Ru et UiO-67@Ru-Ti, sur ITO. Sur cette figure, un décalage des deux bandes vers les plus basses énergies (d'environ 0,8 eV) est observé (cf. agrandissement), uniquement lorsque le MOF a subi un échange PSE avec du titane. Cette modification souligne une perturbation électronique imputable à la présence du Ti dans un environnement proche du Zr, généralement une substitution du type Zr-O-Zr par Zr-O-Ti indiquant que l'échange a probablement eu lieu au sein des clusters du MOF. Cette substitution est homogène sur l'ensemble de l'échantillon. En effet, ce décalage est constant au fur et à mesure de l'érosion, confirmant que l'échange de cations a bien eu lieu en profondeur du MOF et montrant une uniformité de composition et de spéciation électronique des métaux sur une profondeur de 60 nm (6 minutes d'érosion) (cf. figure 52 b). La présence du titane au sein du MOF, plus en profondeur (60 nm) est également confirmé par la figure 53 sur le spectre haute résolution Ti2p3 de l'échantillon UiO-67@Ru-Ti sur ITO, érodé jusqu'à 60 nm.

Les résultats quantitatifs montrent qu'après une minute d'érosion, il y a une légère variation des pourcentages atomiques C et O. Ces variations sont attribuées à l'érosion d'espèces organiques adsorbées à la surface du MOF. Il y a une légère augmentation de l'oxygène et une légère diminution du carbone de 0 à 10 nm, les rapports sont ensuite stables jusqu'à 60 nm. Comme le montre le spectre de l'oxygène, il y a principalement la perte d'oxygène lié à de l'eau, en surface de l'échantillon, tandis que l'oxygène lié au métal augmente. En fin d'érosion, le rapport Zr/Ti est inchangé, comme le montre le spectre de l'oxygène, par le pic de la liaison métal-oxygène. En somme, de 10 à 60 nm, il y a peu de variation de spéciation dans les couches plus profondes du MOF UiO-67@Ru-Ti, garantissant ses propriétés photochimiques.

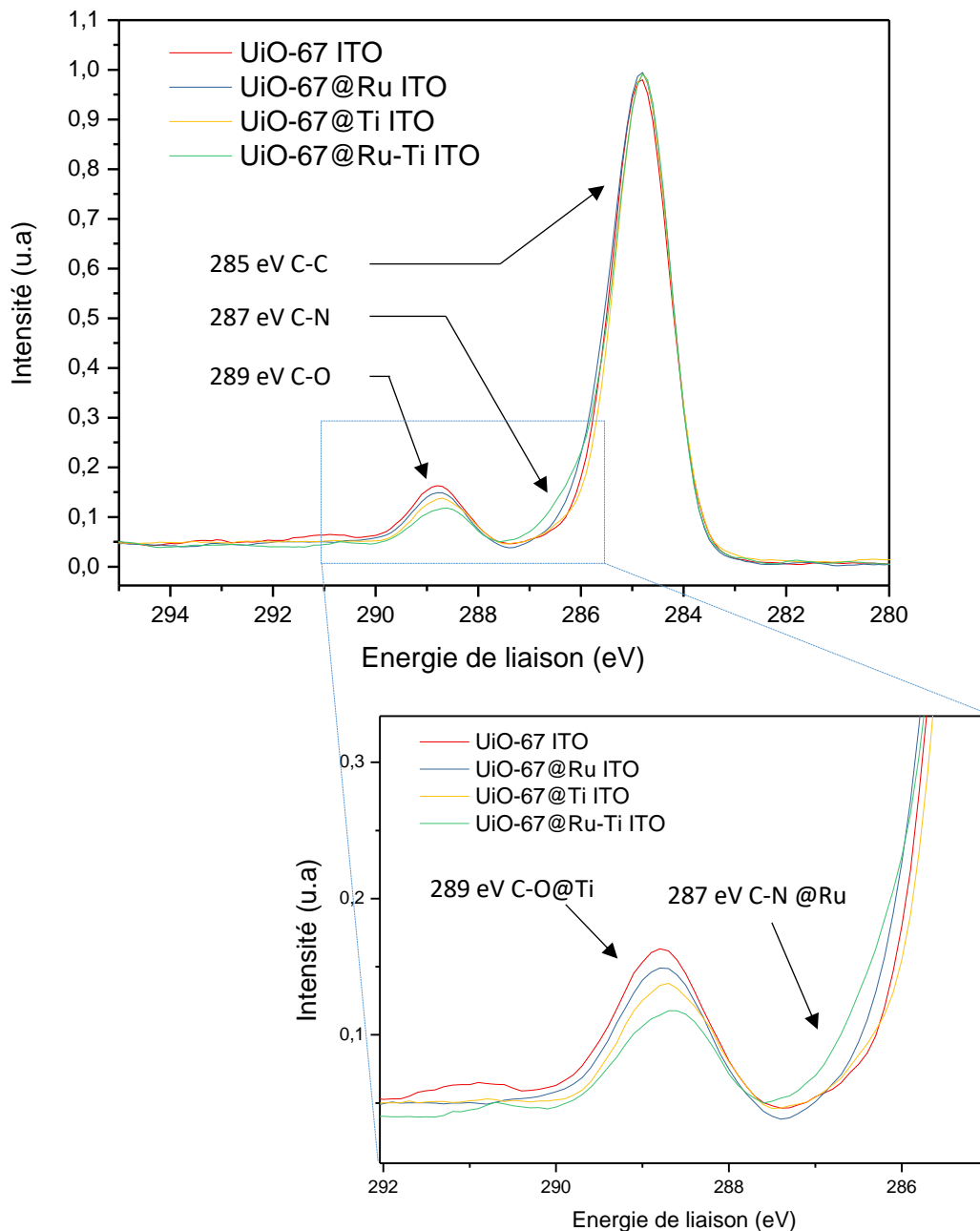


Figure 50 : Spectres XPS haute résolution C1s des systèmes UiO-67 sur ITO

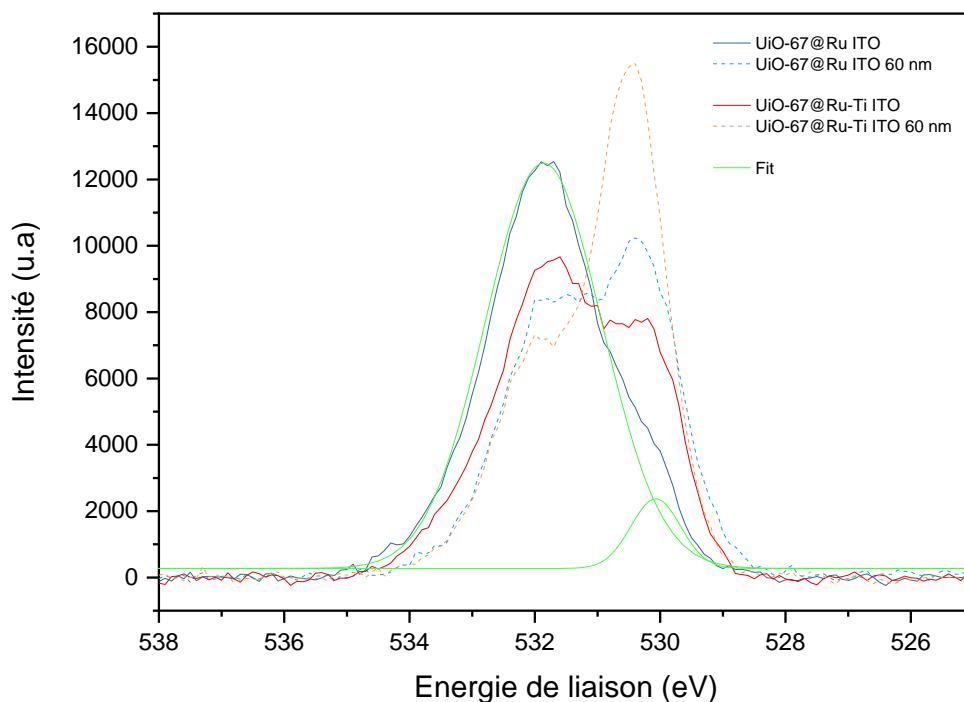


Figure 51 : Spectres XPS haute résolution O1s des systèmes UiO-67@Ru sur ITO et UiO-67@Ru-Ti sur ITO, chacun sans érosion et érodé à 60 nm.

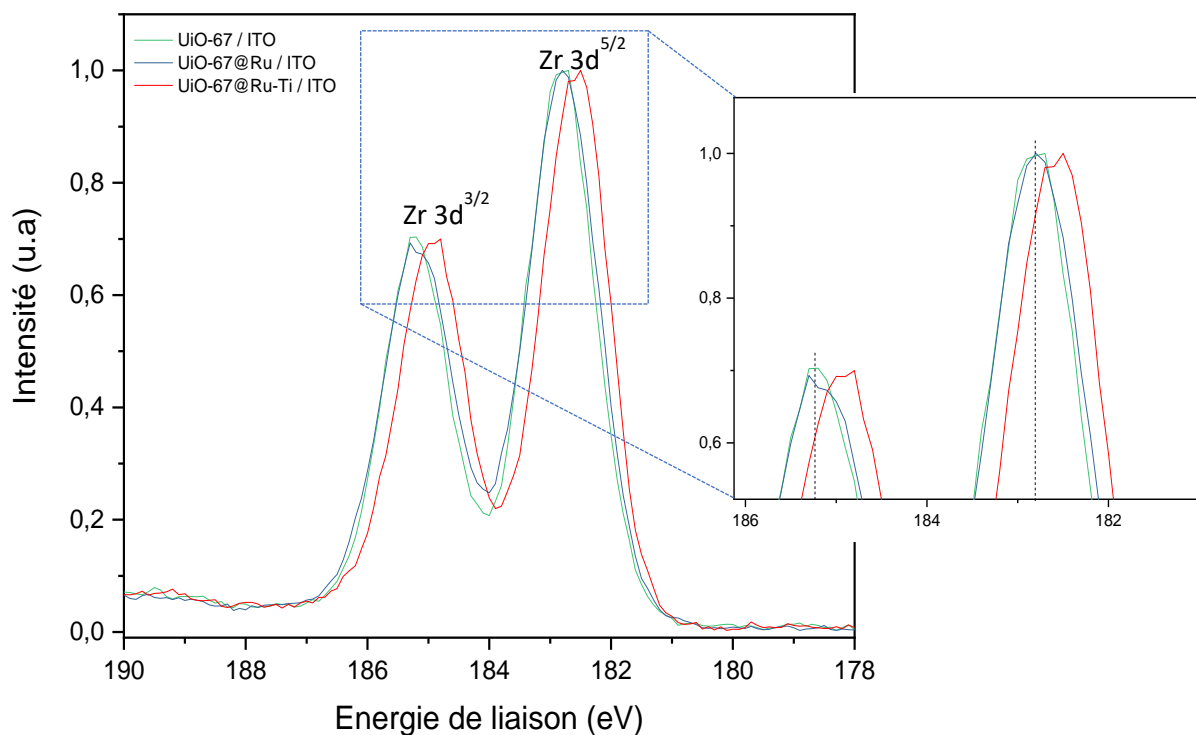


Figure 52 a : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes UiO-67, UiO-67@Ru et UiO-67@Ru-Ti, chacun supportés sur ITO.

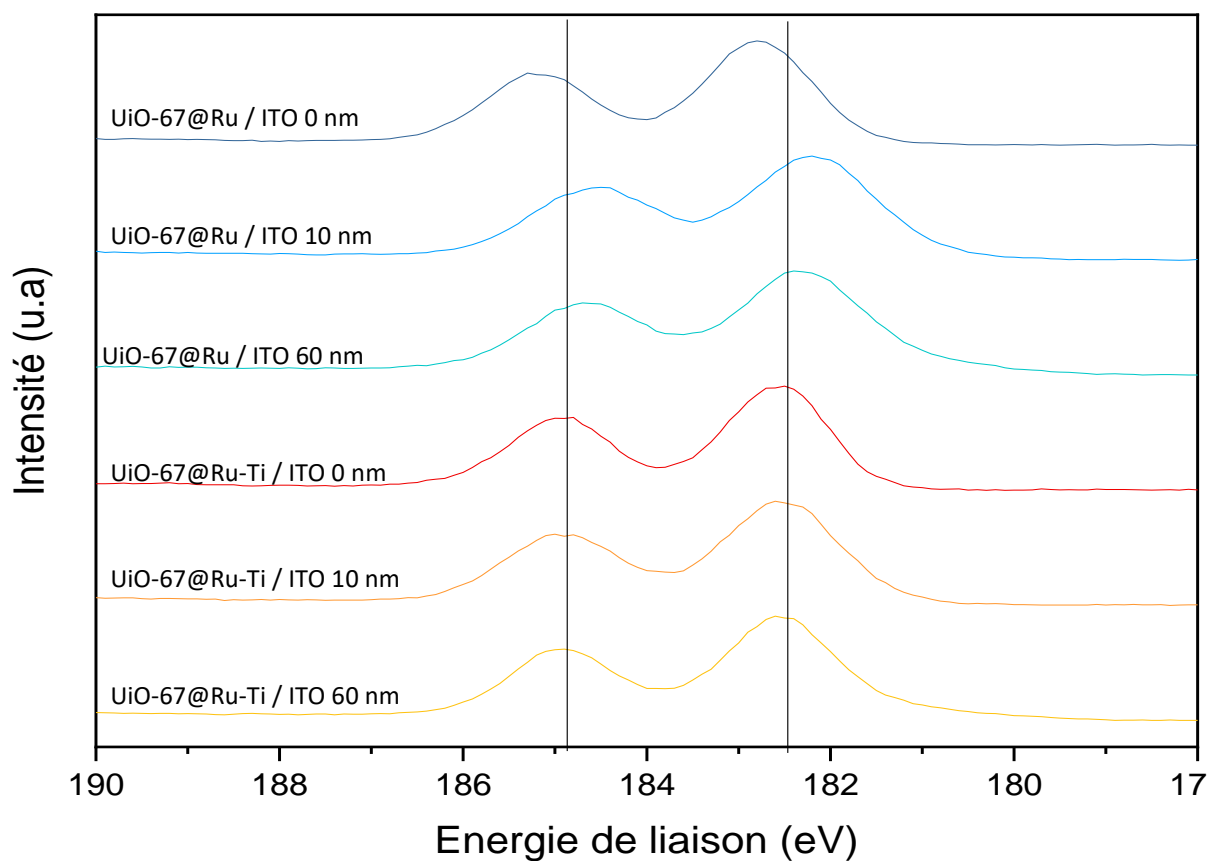


Figure 52 b : Spectres XPS haute résolution Zr 3d des systèmes UiO-67@Ru sur ITO et UiO-67@Ru-Ti sur ITO, chacun sans érosion et érodé à 0 nm, 10 nm et 60 nm.

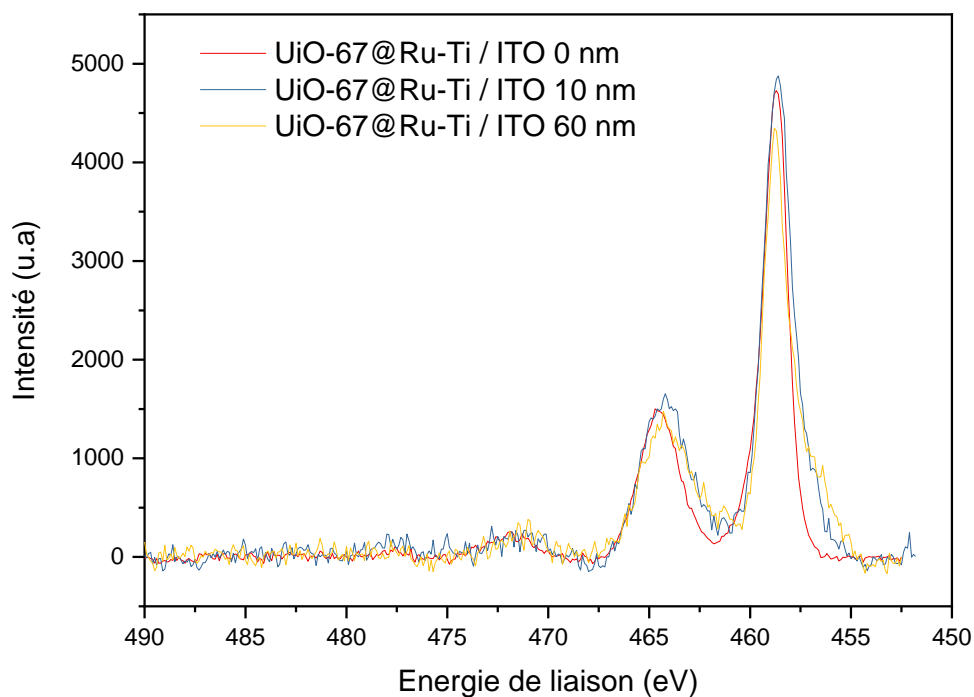


Figure 53 : Spectres XPS haute résolution Ti2p3 du système UiO-67@Ru-Ti sur ITO, érodé à 0 nm, 10 nm et 60 nm.

E) Etude du transfert électronique :

Ces études s'intéressent aux propriétés photo-chimiques des MOFs sur surface synthétisés. On s'intéresse essentiellement au temps de vie de l'état excité du Ru. Le temps de vie de cet état excité du ruthénium est mesuré à 640 nm pour une excitation à 452 nm. Une seule exponentielle a servi à simuler le profil du déclin de fluorescence ($\chi^2 = 1,2$).

Lors de l'exposition à une longueur d'onde de 452 nm par laser, un temps de vie de 752 ± 20 ns est obtenu pour le MOF UiO-67@Ru sur ITO (fig. 54). Ce temps de vie est inférieur aux 950 ns obtenues pour le composé moléculaire $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Ce plus faible temps de vie observé est dû à deux facteurs. La présence du squelette acide bi-pyridine di-carboxylique dont les groupements acides carboxyliques dissipent l'énergie. La plus faible valeur traduit également une interaction électronique avec les cations zirconium au sein des nœuds du MOF. Ce temps de vie de 752 ns reste suffisamment long pour envisager des réactions chimiques avant une recombinaison de charge.

Le temps de demi-vie du MOF UiO-67@Ru-Ti, après PSE où 40 % des cations zirconium ont été échangés par les cations titane, est de 595 ns (figure 54). La diminution de 752 à 595 ns traduit une meilleure interaction ou transfert électronique, des électrons issus de l'excitation du ruthénium, vers les cations titane au sein du MOF.

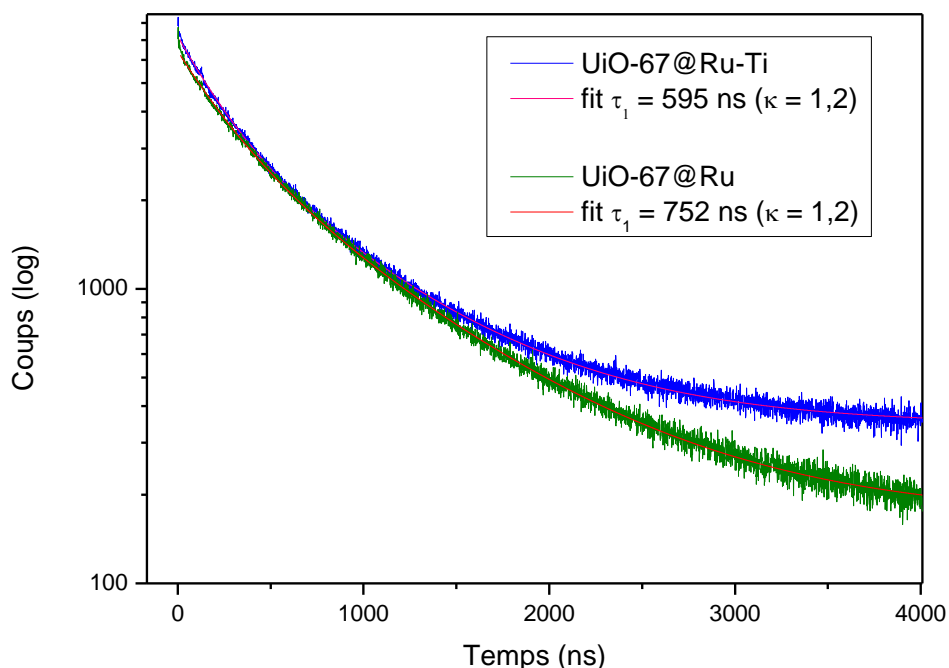


Figure 54 : Déclin de fluorescence des MOFs UiO-67@Ru et UiO-67@Ru-Ti, chacun sur ITO.

2.6. Autres stratégies d'incorporation du photosensibilisateur ruthénium – PSE du linker et utilisation du MOF-867.

Le taux d'incorporation du ruthénium de 4 % étant modeste, d'autres stratégies d'élaboration de MOF photosensible sur support ont été mises en œuvre pour l'accroître. Comme cela a été montré par S. Cohen et al., à partir du MOF UiO-67, outre la stratégie one pot, le ruthénium peut également être incorporé par échange des ligands (PSE) ou par fonctionnalisation (PSM) du MOF-867 dont la synthèse implique l'utilisation du ligand DCBPY (composé 2) comme linker au lieu du BPDC³⁰. Trois autres stratégies ont donc été envisagées, en conservant les conditions opératoires de référence précédemment décrites pour la fonctionnalisation de surface.

A) Echange de ligand post-synthétique (PSE) à partir du MOF UiO-67 :

Le MOF UiO-67 est synthétisé sur la plaque ITO en respectant les conditions opératoires de référence. Après synthèse, le substrat modifié est ensuite mis dans une solution contenant le RuDCBPY (composé 3) à échanger (0,1 M dans du DMF), à 120°C pendant 24 heures (figure 55).

La même procédure est suivie pour les MOF sous forme de poudre. Après lavage et dissolution totale de la poudre récupérée, l'analyse par ICP-OES montre que le taux d'incorporation obtenu par cette méthode n'est que de 4%. Ce taux est donc identique à la stratégie one pot utilisé précédemment.

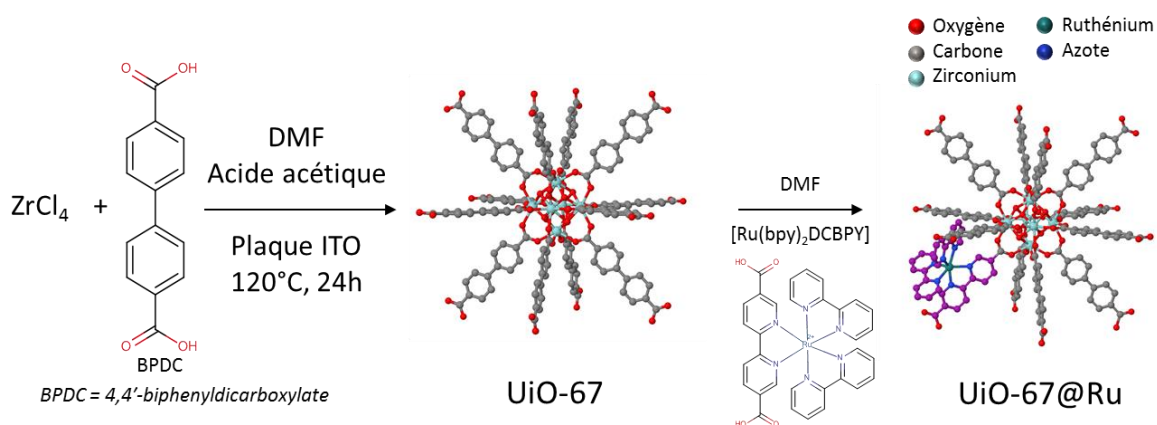


Figure 55 : Schéma général de la synthèse du MOF UiO-67@Ru par PSE des linkers.

B) One pot à partir du MOF-867 :

La seconde stratégie entreprise est de réaliser la synthèse one-pot du MOF-867@Ru en remplaçant 10 % du ligand organique pontant par un complexe RuDCBPY (composé 3). Le MOF-867 à base de zirconium utilise non pas le BPDC comme linker mais l'acide bipyridine dicarboxylique BPYDC (composé 2). Le MOF-867 est isostructural au MOF UiO-67. Ainsi le précurseur $ZrCl_4$ est ajouté au mélange de linkers composé du composé 2 (90 % m/m) et du composé 3 (10% m/m), (figure 56).

Après synthèse, le dopage est meilleur qu'avec le MOF UiO-67 puisqu'un taux de ruthénium de 6 % est obtenu, d'après les analyses par ICP-OES des poudres résiduelles. Il est à noter que ces quelques pourcentages supplémentaires rendent les MOFs visuellement bien plus orange. Cependant, ce taux est toujours faible.

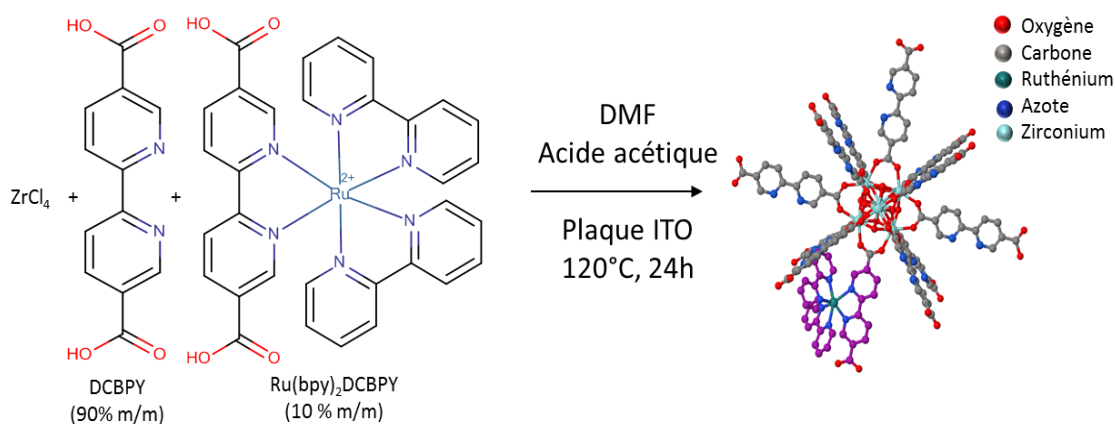


Figure 56 : Schéma général de la synthèse du MOF-867@Ru par la stratégie one pot.

C) Par fonctionnalisation du MOF-867

En dernier lieu, comme les stratégies précédentes n'ont pas permis d'aboutir à un taux de ruthénium plus important (de 4 à 6 %), la fonctionnalisation du MOF-867 a été entreprise. Les bipyridines libres des ponts organiques constituant la structure du MOF devraient permettre de fixer le photosensibilisateur en deux étapes : synthèse du MOF-867 puis la mise contact avec le complexe $Ru^{II}(bpy)_2Cl_2$ (fig. 57).

Le précurseur $ZrCl_4$ et le composé 2 sont introduits dans un flacon contenant du DMF et de l'acide acétique, dans les conditions de référence. La plaque ITO est ajoutée, et le flacon est mis à 120°C pendant 24 heures. Après refroidissement, la plaque et la poudre résiduelles sont lavées successivement par du DMF puis de l'éthanol.

Les plaques et poudres sont introduits dans un flacon contenant un mélange eau/éthanol ((1:1 v/v) avec une quantité précise du composé 1 ($[Ru(bpy)_2]Cl_2$). Le dispositif est mis à chauffer 24h à 80°C. Les plaques et poudres sont lavées par de l'éthanol et sont séchées sous étuve à 40°C durant 4 heures.

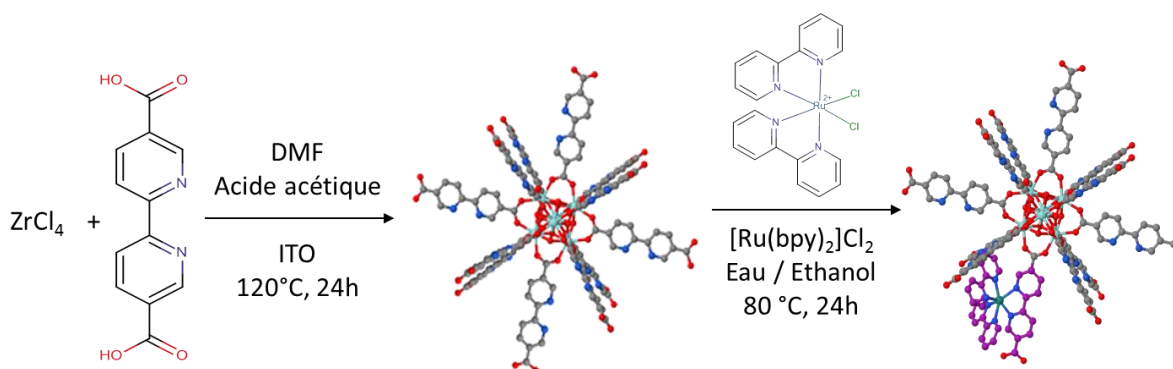


Figure 57 Schéma général de la synthèse du MOF-867 et de sa fonctionnalisation par le complexe ruthénium bipyridine (composé 2), formant le MOF-867@Ru.

Par cette voie, un taux de ruthénium de 13 % au sein du MOF est obtenu (ICP-OES des poudres résiduelles).

2.7. Synthèse et mise en forme du MOF-867@Ru-Ti par échange PSE Zr/Ti du MOF-867@Ru.

A l'issue de ces différents essais, il s'avère que le taux d'incorporation le plus élevé est obtenu par fonctionnalisation du MOF-867. Ainsi, après avoir fait croître le MOF-867 sur ITO dans les conditions opératoires de référence, l'imprégnation du photosensibilisateur a été réalisée pour obtenir le matériau MOF-867@Ru supporté sur ITO. De même que pour le système UiO-67 précédemment obtenu, une étape de PSE a été réalisée pour introduire le catalyseur au sein des clusters du MOF. Le PSE reprend les conditions d'échanges utilisés précédemment avec le MOF UiO-67. Cette troisième étape est schématisée par la figure 58.

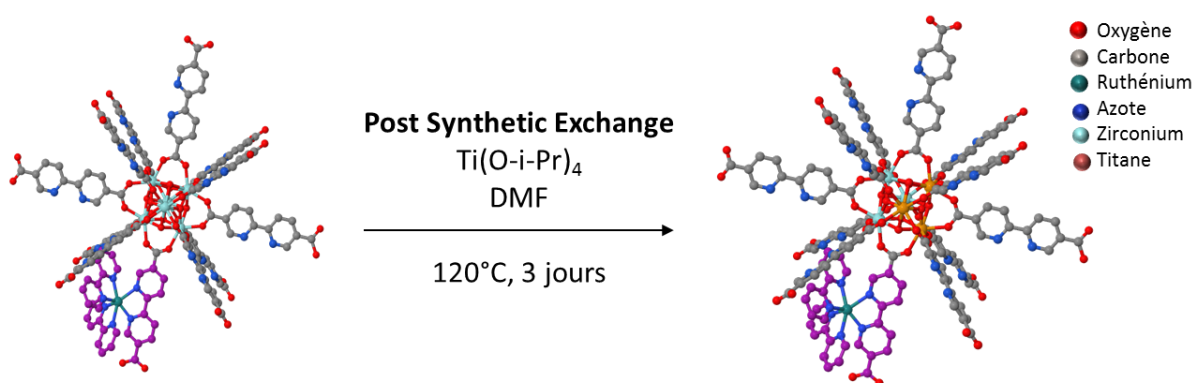


Figure 58 : Schéma général de l'obtention du MOF-867@Ru-Ti par échange post synthèse PSE par le titane, du MOF-867@Ru.

De manière à effectuer une caractérisation la plus approfondie possible, plusieurs types d'échantillons ont été réalisés : MOF-867, MOF-867@Ru, MOF-867@Ti et MOF-867@Ru-Ti.

Les images MEB de la figure 59 montrent que les cristaux du MOF-867@Ru-Ti sur le support ITO, après fonctionnalisation et PSE, ont les mêmes caractéristiques morphologiques qu'avec le MOF UiO-67. Les cristaux sont octaédriques, d'une taille d'environ $2\ \mu\text{m}$ d'arête. Contrairement aux MOFs obtenus sous forme de poudre (figure 60), les cristaux sur la plaque ITO sont homogènes en taille. On observe très peu de croissance interpénétrée et une orientation préférentielle des cristaux est visible, la plupart des cristaux sont dans la direction [111]. Les cristaux de MOF sont répartis de façon homogène sur le support avec un recouvrement d'environ 60 %. L'adhésion des cristaux résiste mécaniquement aux ultrasons et chimiquement à l'incorporation du photosensibilisateur et à l'étape de PSE pour l'incorporation du catalyseur.

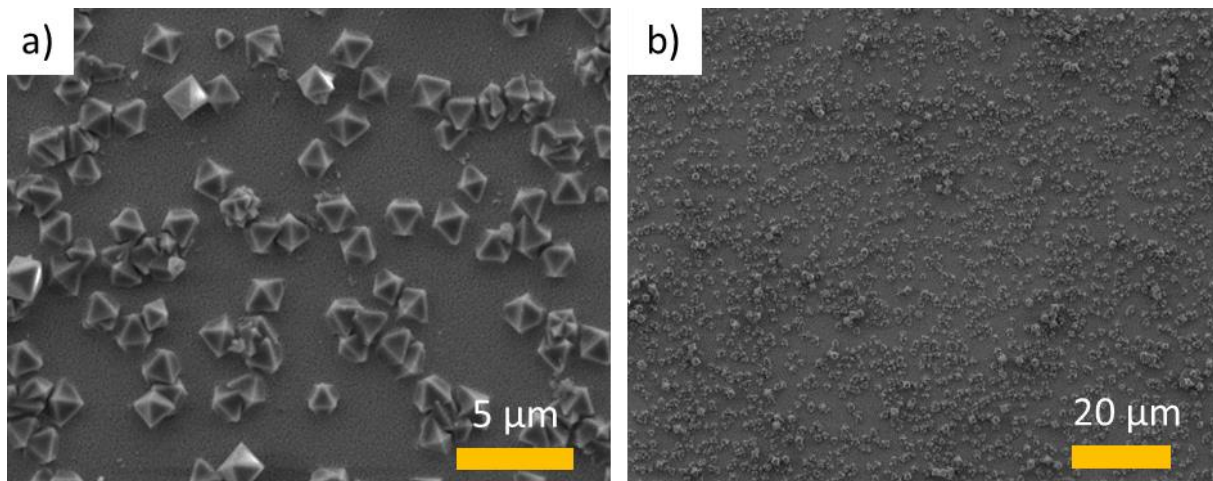


Figure 59 : Images MEB du MOF-867@Ru-Ti, à l'échelle 5 μm (gauche) et 50 μm (droite).

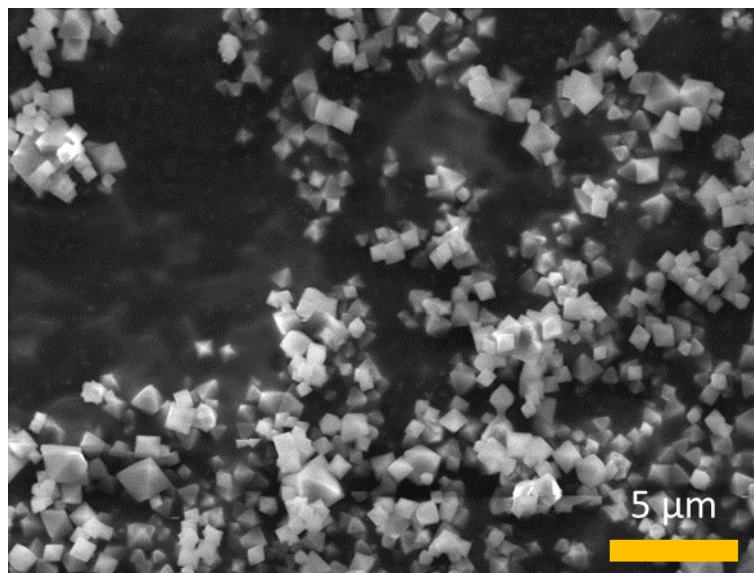


Figure 60 : Images MEB du MOF-867 sous forme de poudre, à l'échelle de 5 μm.

La caractérisation de la cristallinité des échantillons est effectuée par DRXP. Les diffractogrammes du MOF-867 sur ITO et sous forme de poudre suivant les différents types de dopage métalliques sont présentés dans la figure 61.

Seul le diffractogramme du MOF-867 initial à base de zirconium est parfaitement cristallin et présente une bonne résolution. Il est en parfait accord avec le diffractogramme du MOF UiO-67, dont les indexations cristallographiques se recoupent, indiquant le caractère isostructural des deux matériaux. En revanche, pour les autres échantillons, seuls les deux premiers pics sont visibles, et une baisse de la résolution est constatée. Les difficultés d'obtenir une bonne résolution concerne aussi les MOF sur ITO, dont les pics correspondant au MOF sont peut intenses et ne sont observés que pour les MOF dopés (fig. 60 b). Cette perte de résolution et la faible intensité ne traduisent pas forcément une mauvaise cristallinité mais sont principalement dues aux difficultés d'acquisition des diffractogrammes DRXP avec ces types d'échantillons. Néanmoins, la présence de cristaux bien formés observés par MEB,

sans défaut apparent, et la présence des pics principaux, même peu résolus, sur les diffractogrammes renseignent malgré tout sur la cristallinité du matériau.

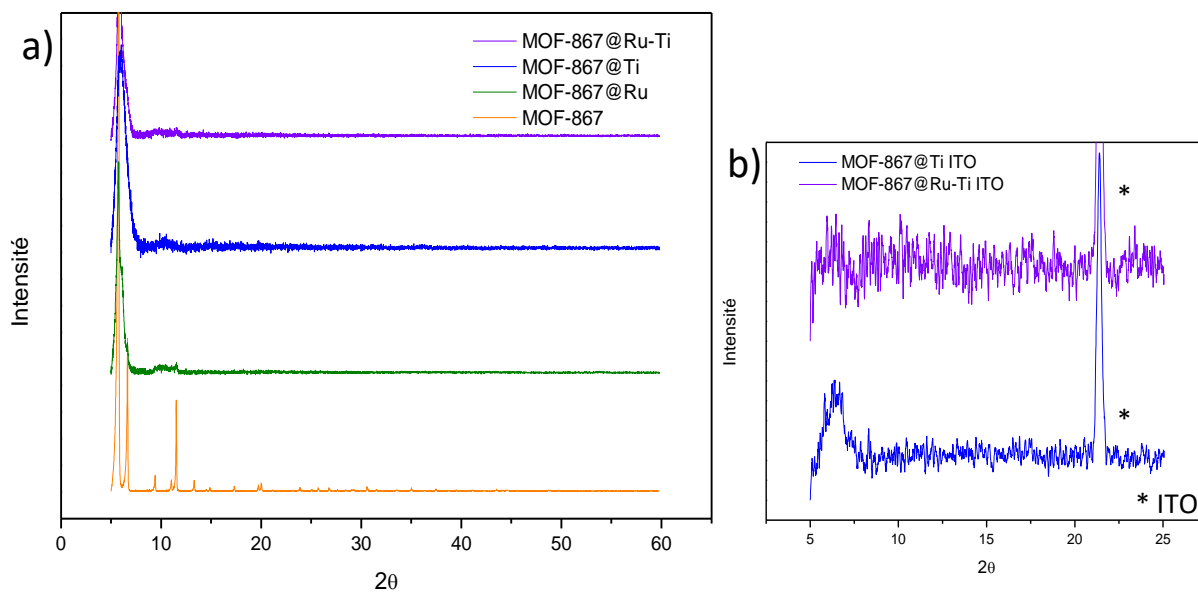


Figure 61 : Diffractogrammes des systèmes MOF-867 sur poudre (a) et sur ITO (b).

Les caractérisations élémentaires réalisées en ICP-AES après dissolution des MOFs en poudre indiquent un taux de 40 % de titane par rapport au zirconium lorsque le MOF n'est pas fonctionnalisé. Ce taux d'échange Zr/Ti atteint 10 % lorsqu'il y a eu préalablement la fonctionnalisation du MOF avec le complexe ruthénium (13 % de Ru). Ce résultat est probablement lié à l'encombrement stérique du photosensibilisateur qui limite l'échange post-synthétique entre le titane et le zirconium. Pour pallier à cet inconvénient, il est envisagé de réaliser l'étape de PSE avant l'étape d'incorporation du photosensibilisateur.

2.8. Formation d'une monocouche du système UiO-67@Ru.

Bien que le contrôle de la croissance *in-situ* par voie solvothermale nous ait permis d'obtenir une couche de MOF homogène et robuste, cette dernière ne recouvre que 60 % de la plaque. L'optimisation du recouvrement du support par les cristaux de MOF, en réduisant les espaces vacants, nous a amené à explorer d'autres stratégies de synthèse.

D'abord, la variation de la stœchiométrie métal/ligand, a été essayée. En effet, d'utilisation d'une sur-stœchiométrie en ligand a permis à l'équipe de Cohen d'obtenir une couche de MOF UiO-66 plus épaisse sur FTO¹¹. Dans les conditions opératoires de référence, l'utilisation d'une sur-stœchiométrie en ligand conduit à une augmentation drastique de l'agglomération de cristaux octaédriques pour formés des îlots d'agglomérats (figure 62). La formation de ces agglomérats entraîne une augmentation de l'épaisseur de la couche de MOF ce qui affaiblit son adhésion au support, la rendant non résistante au lavage.

La sous-stœchiométrie a également été essayée, mais n'a pas permis l'obtention d'une couche de MOF sur ITO.

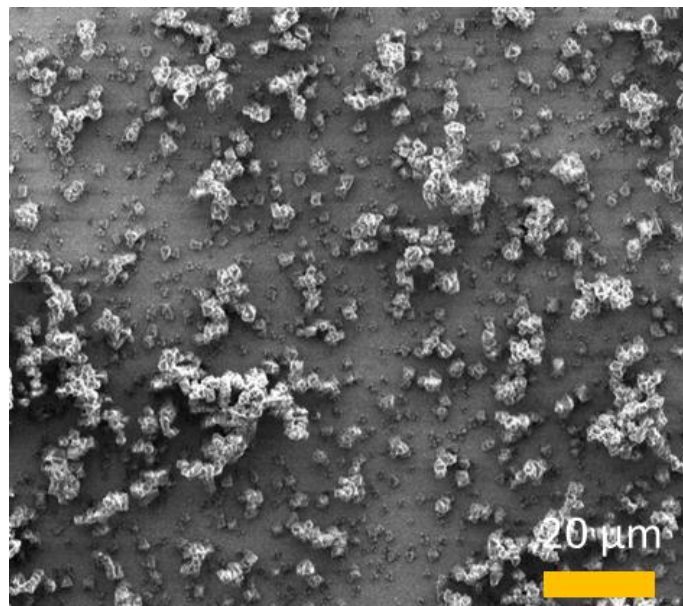


Figure 62 Image MEB du MOF UiO-67@Ru, dans les conditions de références, en sur-stœchiométrie M:L (1:3).

De manière à combler les espaces vacants sur le support, la méthode de croissance secondaire a été explorée. Cette méthode est utilisée et recommandée précisément dans ce cas, dans la littérature (cf. chap. 1.4)⁸. Après la synthèse de MOF sur ITO dans les conditions de références, le support est rincé puis introduit dans un nouveau milieu réactionnel reprenant les conditions de référence. Comme on peut le voir sur les images MEB de la figure 63, la densité de cristaux a fortement augmenté, la croissance secondaire a donné lieu à une inter-croissance des cristaux. L'inter-croissance n'étant que partielle, des interstices entre cristaux sont toujours apparents (fig. 63 a). Par ailleurs, bien que la taille moyenne des cristaux soit d'environ 2 μm , on note une répartition en taille plus polydisperse que lors de la croissance initiale. En revanche, cette méthode est peu reproductible. L'inter-croissance a plus ou moins lieu, et dans certains essais, la seconde étape de croissance a conduit à un décrochage des cristaux de la plaque ITO.

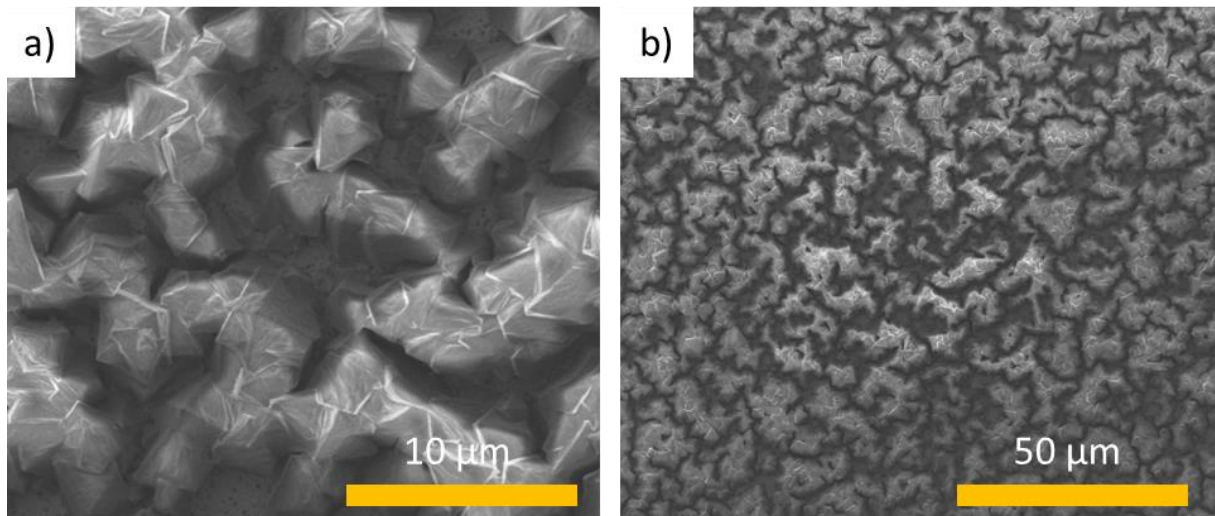


Figure 63 : Images MEB du MOF UiO-67@Ru sur ITO après croissance secondaire, à l'échelle 10 μm (a) et 50 μm (b).

Jusqu'à présent, un film continu de MOF n'a pas pu être obtenu. L'optimisation de la couverture de la surface par les MOFs nous a conduits à explorer d'autres leviers d'actions comme une diminution de la température pour ralentir la croissance, et donc concomitamment à prolonger la durée de synthèse.

Pour essayer d'obtenir une monocouche complète, sans espaces vides, dans les conditions de références, la température est abaissée de 120°C à 80°C pour ralentir la croissance des cristaux et éviter la formation d'agglomérats. Compte tenu de la croissance plus lente, la durée de synthèse de 24 heures (dans les conditions de références) est prolongée jusqu'à 5 jours. Comme le montre les images MEB de la figure 64, une couche continue de MOF est obtenue. Le film est composé d'une seule couche de MOF, avec seulement quelques MOF résiduels adsorbés à la surface du film. Le film est fin, d'une épaisseur égale à la taille des cristaux, soit environ 1-2 μm . Cette finesse permet par ailleurs à la plaque ITO de conserver partiellement sa transparence (qui s'est légèrement opacifiée). En contrepartie, la couche est craquelée et l'obtention d'une couche homogène est peu reproductible puisque dans certains cas, l'inter-croissance est partielle, ou donne lieu à des îlots d'agglomérats de cristaux.

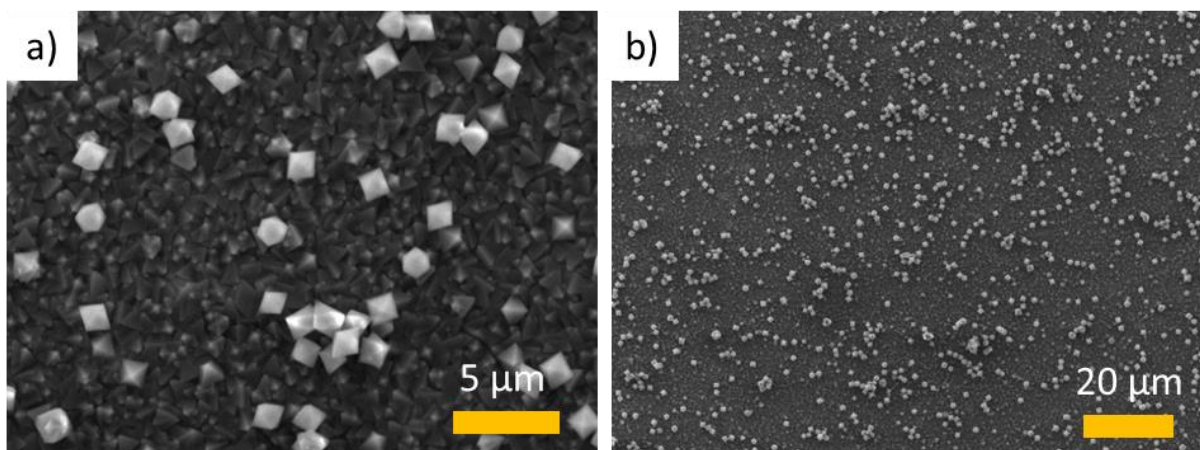


Figure 64 : Images MEB d'une couche continue du MOF UiO-67@Ru sur ITO à l'échelle 5 μm (a) et 20 μm (b).

2.9 Conclusion.

Les essais ont permis de mettre au point une méthode pour obtenir une plaque ITO fonctionnalisée avec des MOFs polyfonctionnels de façon répétable et reproductible. Ils ont mis en évidence le rôle de l'acide et des paramètres expérimentaux pour contrôler la croissance de MOF à base de Zr, photosensible (UiO-67@Ru) sur support ITO. La diminution de la concentration du zirconium permet en outre d'éviter une dissolution totale du substrat ITO dû à l'acide chlorhydrique résiduel issu du chlore du chlorure de zirconium. L'utilisation de l'acide acétique comme modulateur, et la diminution de la concentration en zirconium ont ralenti la vitesse de nucléation et de grossissement des MOFs. Cela a permis de réduire la taille des cristaux de MOFs conduisant à l'obtention d'une couche composée de cristaux indépendants, homogènes en taille et en distribution, et cela sur toute la surface de la plaque ITO.

Par ailleurs, l'évolution des couches de MOFs en diminuant la concentration en zirconium a montré qu'il est souhaitable d'avoir une couche de cristaux indépendants, qu'une couche d'agglomérats de cristaux ou formant une couche continue par intercroissance, recouvrant totalement la plaque ITO, pour garantir et avoir une adhésion solide des cristaux au support. La diminution de la taille des cristaux permettant en outre de réduire l'épaisseur de la couche de MOF et donc l'opacité de la plaque ITO.

Cette étude montre pour la première fois des informations nanoscopiques sur la croissance du MOF UiO-67. Les aspects fondamentaux de la surface du cristal et de sa croissance ont pu être étudiés. Ces aspects ont un rôle majeur dans le contrôle et l'utilisation de films de MOF cristallins comprenant des cristaux isolés et bien définis.

Le comportement photochimique des MOFs sur ITO UiO-67@Ru et UiO-67@Ru-Ti ont été suivis notamment par le déclin de fluorescence. La diminution de 752 ns pour UiO-67@Ru à 595 ns pour UiO-67@Ru-Ti traduit le transfert électronique entre les métaux de ruthénium et ceux de titane et permet d'envisager un comportement prometteur en photochimie.

Nous sommes parvenus à obtenir une couche de MOF sur ITO qui satisfait nos critères en atteignant un niveau remarquable en homogénéité de taille, morphologie, distribution et en reproductibilité, le modulateur, l'acide acétique dans ce cas, jouant un rôle majeur.

Le renforcement du taux de ruthénium de 4 à 13 % par rapport au zirconium a été atteint en utilisant un MOF analogue au UiO-67, le MOF-867. Il se distingue au niveau des linkers, composé de bipyridines et non de biphényles et en étant fonctionnalisé par PSM.

Bibliographie.

- 1 R. N. Amador, M. Carboni and D. Meyer, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 195–200.
- 2 S. Lin, Y. Pineda-Galvan, W. A. Maza, C. C. Epley, J. Zhu, M. C. Kessinger, Y. Pushkar and A. J. Morris, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 514–522.
- 3 B. A. Johnson, A. Bhunia and S. Ott, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1382–1388.
- 4 W. A. Maza, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, C. S. Day and A. J. Morris, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 14200–14210.
- 5 C. Viala and C. Coudret, *Inorganica Chim. Acta*, 2006, **359**, 984–989.
- 6 F. Venema, H. F. M. Nelissen, P. Berthault, N. Birlirakis, A. E. Rowan, M. C. Feiters and R. J. M. Nolte, *Chem. - Eur. J.*, 1998, **4**, 2237–2250.
- 7 P.-H. Xie, Y.-J. Hou, B.-W. Zhang, Y. Cao, F. Wu, W.-J. Tian and J.-C. Shen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, 4217–4221.
- 8 G. Genesisio, J. Maynadié, M. Carboni and D. Meyer, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 2351–2363.
- 9 X. Yu and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9880–9883.
- 10 C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13445–13454.
- 11 H. Fei, S. Pullen, A. Wagner, S. Ott and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 66–69.
- 12 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13850–13851.
- 13 M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi and S. Uemiya, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3422–3425.
- 14 M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi and S. Uemiya, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 3422–3425.
- 15 C. He, K. Lu, D. Liu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 5181–5184.
- 16 C. Zhang, Y. Zhao, Y. Li, X. Zhang, L. Chi and G. Lu, *Chem. - Asian J.*, 2016, **11**, 207–210.
- 17 S. Øien, D. Wragg, H. Reinsch, S. Svelle, S. Bordiga, C. Lamberti and K. P. Lillerud, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 5370–5372.
- 18 P. Y. Moh, P. Cubillas, M. W. Anderson and M. P. Attfield, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13304–13307.
- 19 R. Wagia, I. Strashnov, M. W. Anderson and M. P. Attfield, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 695–700.
- 20 P. Cubillas, M. W. Anderson and M. P. Attfield, *Chem. - Eur. J.*, 2012, **18**, 15406–15415.
- 21 M. Shöæè, J. R. Agger, M. W. Anderson and M. P. Attfield, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 646.
- 22 S. Friebe, B. Geppert, F. Steinbach and J. Caro, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 12878–12885.
- 23 S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2855–2863.
- 24 S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud and S. Bordiga, *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**, 1614–1626.
- 25 K. B. Lausund and O. Nilsen, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 13578.
- 26 K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **46**, 159–244.
- 27 J. P. Patterson, P. Abellan, M. S. Denny, C. Park, N. D. Browning, S. M. Cohen, J. E. Evans and N. C. Gianneschi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 7322–7328.
- 28 S. R. Venna, J. B. Jasinski and M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18030–18033.
- 29 A. Wang, Y. Zhou, Z. Wang, M. Chen, L. Sun and X. Liu, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 3671–3679.
- 30 X. Yu and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 9880–9883.

Chapitre 3 : MOF à base de titane sur TCO.

CHAPITRE 3 : MOF A BASE DE TITANE SUR TCO.....	104
3.1. MOF MIL-125 SUR TCO.....	106
3.1.1 Contrôle de la croissance du MOF MIL-125 sur plaque TCO.....	106
3.1.2. Optimisation et évolution de la morphologie des cristaux de MOF MIL-125.	110
3.2. CONTROLE DE LA CROISSANCE DU MOF MIL-125-NH ₂ SUR SUPPORT TCO.....	113
3.3. SYNTHÈSE DU MOF TI-BPDC SUR TCO.....	115
3.4. CONCLUSION.	120
BIBLIOGRAPHIE.....	121

Ce chapitre décrit le contrôle de la croissance de MOF à base de titane sur support TCO (ITO et FTO). L'enjeu est d'utiliser un matériau de type MOF dont les cations intégrés dans les nœuds du réseau possèdent des propriétés photo-catalytiques activables. L'intérêt d'une telle approche est de s'affranchir de l'échange post-synthétique des cations présentés dans le chapitre 2 pour le MOF UiO-67 et son analogue le MOF-867. Ainsi, nous avons choisi d'utiliser les MOF de la famille des MIL-125, constitué de nœuds à base d'oxyde de titane reliés par des molécules de BDC. Le défi est double puisqu'il s'agit non seulement de maîtriser la synthèse de ce type de MOF, décrite dans la littérature comme étant difficile¹, mais aussi de contrôler la croissance des cristaux de ce dernier sur support TCO, ce qui est inédit.

L'intérêt est que les MOFs de la série MIL-125 sont attractifs en catalyse hétérogène où ils ont montré leur efficacité sous forme de poudre en photo-réduction du CO₂ par exemple². Pour optimiser leur utilisation en photocatalyse hétérogène, leur mise en forme sur support solide doit être maîtrisée. Or, les études menées sur leur mise en forme sur support solide sont rares, voire inexistantes sur les supports TCO sans pré-fonctionnalisation par une couche de TiO₂³⁻⁵ (Cf. chap. 1.4.4.2). Le contrôle de leur élaboration sur supports TCO constituerait donc une avancée significative dans leur utilisation en photochimie en en électro-chimie.

Nous nous sommes également confrontés à la synthèse de MOF à base de titane en utilisant le ligand BPDC, afin d'obtenir un MOF présentant de plus larges cavités. L'expansion du MIL-125 devrait permettre par exemple une meilleure diffusion de molécules au sein du matériau. Les possibilités de modifications par PSM seraient accrues.

La première partie de ce chapitre porte sur la mise en forme du MOF MIL-125 à base de titane avec le ligand BDC (acide téréphtalique, ou acide benzène-1,4-dicarboxylique), sur les supports TCO. Le contrôle de la croissance aboutit à la formation de cristaux sous forme de bipyramides tronquées remarquablement orientés sur la surface TCO. L'évolution de la morphologie des cristaux a également été étudiée.

La deuxième partie concerne le contrôle de la mise en forme du MOF MIL-125-NH₂ sur les supports TCO. Ce MOF est analogue au MOF MIL-125 à ceci près que le ligand utilisé, l'acide 2-aminotéréphtalique (ATA), comporte un groupement amine sur le cycle aromatique, rendant ce fragment organique photosensible dans le domaine du visible^{6,7}. La morphologie obtenue (différente de celle du MIL-125) ne permet pas d'aboutir à une orientation préférentielle des cristaux mais offre une meilleure densité de cristaux sur toute la surface de la plaque.

La troisième et dernière partie décrit les essais de synthèse de MOF à base de titane avec le ligand BPDC. Il s'agit de construire un MOF analogue au MIL-125, en utilisant le linker BPCD, à l'image de l'expansion structurelle du MOF UiO-66 vers le MOF UiO-67. Quelques cristaux sur le support FTO ont été obtenus, et la structure du MOF Ti-BPDC a été simulée par prédiction de la structure cristalline CSP (Crystal Structure Prediction) en remplaçant les linkers du MIL-125.

3.1. MOF MIL-125 sur TCO.

3.1.1 Contrôle de la croissance du MOF MIL-125 sur plaque TCO.

Dans cette partie, le MOF MIL-125 est élaboré sur support solide TCO par croissance directe *in-situ* en utilisant la voie solvothermale précédemment utilisée pour les MOF à base de zirconium. Dans un premier temps, les conditions expérimentales de l'équipe de G. Férey⁸, majoritairement utilisées dans la littérature, ont été envisagées. Dans ces conditions, le précurseur métallique, le titane isopropoxyde, et le ligand organique, le BDC (Benzène-1,4-dicarboxylique acide ou acide téréphtalique) sont utilisés à la stœchiométrie 1:1,4 (M:L). Les réactifs sont introduits dans un mélange de solvants DMF/MeOH (9:1 v/v). La plaque TCO est ensuite introduite dans le mélange réactionnel. Le mélange est chauffé à 120°C pendant 24h. Malheureusement, ces conditions opératoires ne nous ont pas permis d'obtenir le matériau désiré.

En revanche, récemment, S. Van der Perre et al ont judicieusement développé le concept de modulation avec un acide monocarboxylique pour la synthèse du MIL-125, en utilisant l'acide acétique⁹. En adaptant leurs conditions expérimentales, la croissance de cristaux du MOF MIL-125 a été réalisée sur support TCO. Outre l'utilisation de l'acide acétique, ces conditions utilisent le linker organique en très large excès puisque le rapport M:L est de 1:14. Le ligand BDC est introduit dans un mélange DMF/Méthanol (7:3 v/v), contenant de l'acide acétique comme modulateur (8 mol/L). Le précurseur métallique (le titane isopropoxyde) ainsi que la plaque TCO sont ensuite ajoutés dans le milieu de synthèse. Le mélange est chauffé dans une étuve à 120°C, pendant 24h (figure 65). Il s'agit des conditions de référence que nous utiliserons par la suite pour les MOF à base de titane.

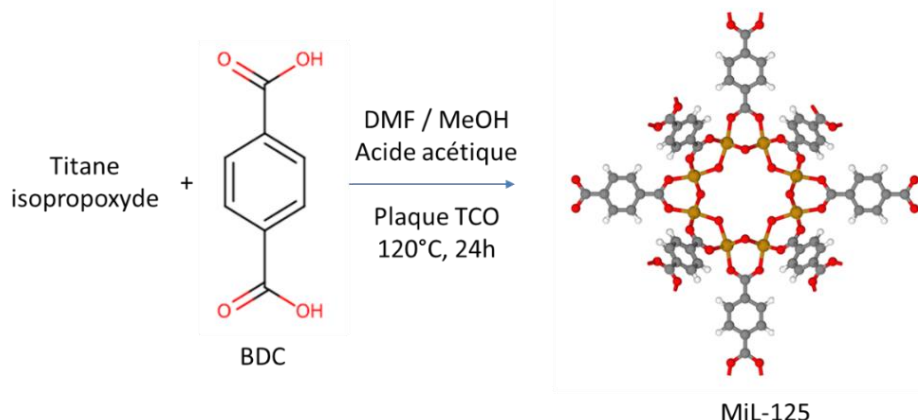


Figure 65 : Schéma de la synthèse du MIL-125 sur TCO par croissance solvothermale directe *in situ* sur FTO, dans les conditions de références.

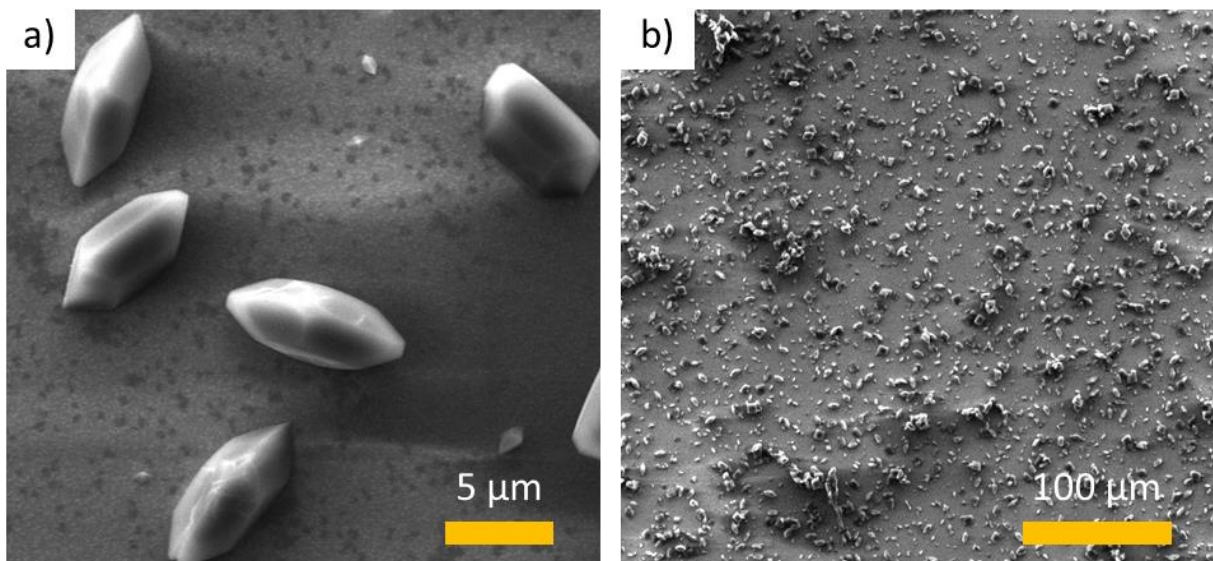
Les images MEB des plaques TCO et de la poudre résiduelle ont été enregistrées (figure 66). Après 24 heures de synthèse, des cristaux sont obtenus sur la surface des plaques FTO et ITO (fig. 66 a-d). Les cristaux ont une morphologie bipyramidale tronquée, avec une taille d'environ 10 μm . Les cristaux de MIL-125 sont plus volumineux que ceux obtenus pour le MOF UiO-67. Chaque cristal est indépendant, sans inter-croissance. La couche de MOF est homogène pour FTO, avec un taux de recouvrement de la plaque d'environ 20 % (obtenu par traitement d'image). Sur ITO, la couche est plus dense, mais les cristaux sont inhomogènes en taille. Par ailleurs, il est à souligner que la couche de

MOF résiste à l'action mécanique des ultrasons, comme vu précédemment avec le MOF UiO-67. Cela démontre la bonne accroche de ces MOF sur le support TCO.

Contrairement à la poudre résiduelle (fig. 66 e), les cristaux sur les supports TCO ne présentent que la morphologie bipyramide tronquée, peu rencontrée dans la littérature pour le MIL-125¹⁰⁻¹². De façon générale, une morphologie moins définie, sous forme de pastilles cylindriques est obtenue dans les conditions expérimentales sans modulateur (fig. 66 f), comme rencontré dans la littérature¹³⁻¹⁵.

A la différence des poudres synthétisées en utilisant ce protocole où deux types de morphologies coexistent (pastilles cylindriques et bipyramides tronquées), probablement suivant l'avancement de la croissance des cristaux, la morphologie des cristaux de MOF semble être orientée par la croissance sur le support TCO. Ils sont quasiment tous orientés verticalement, dans la direction [002] (voir, penché, à cause de la face {101} biseautée).

Visuellement, après synthèse, les plaques FTO semblent être recouvertes d'une couche de MOF des deux côtés de la plaque. Le verso de la plaque, côté verre (non greffé par FTO) a été analysée par MEB. Les images révèlent que la croissance des cristaux de MOF a été favorisée sur la surface de verre (cf. annexe A7). La couche obtenue est dense mais les cristaux de morphologie bipyramide tronquée sont peu homogènes en taille.



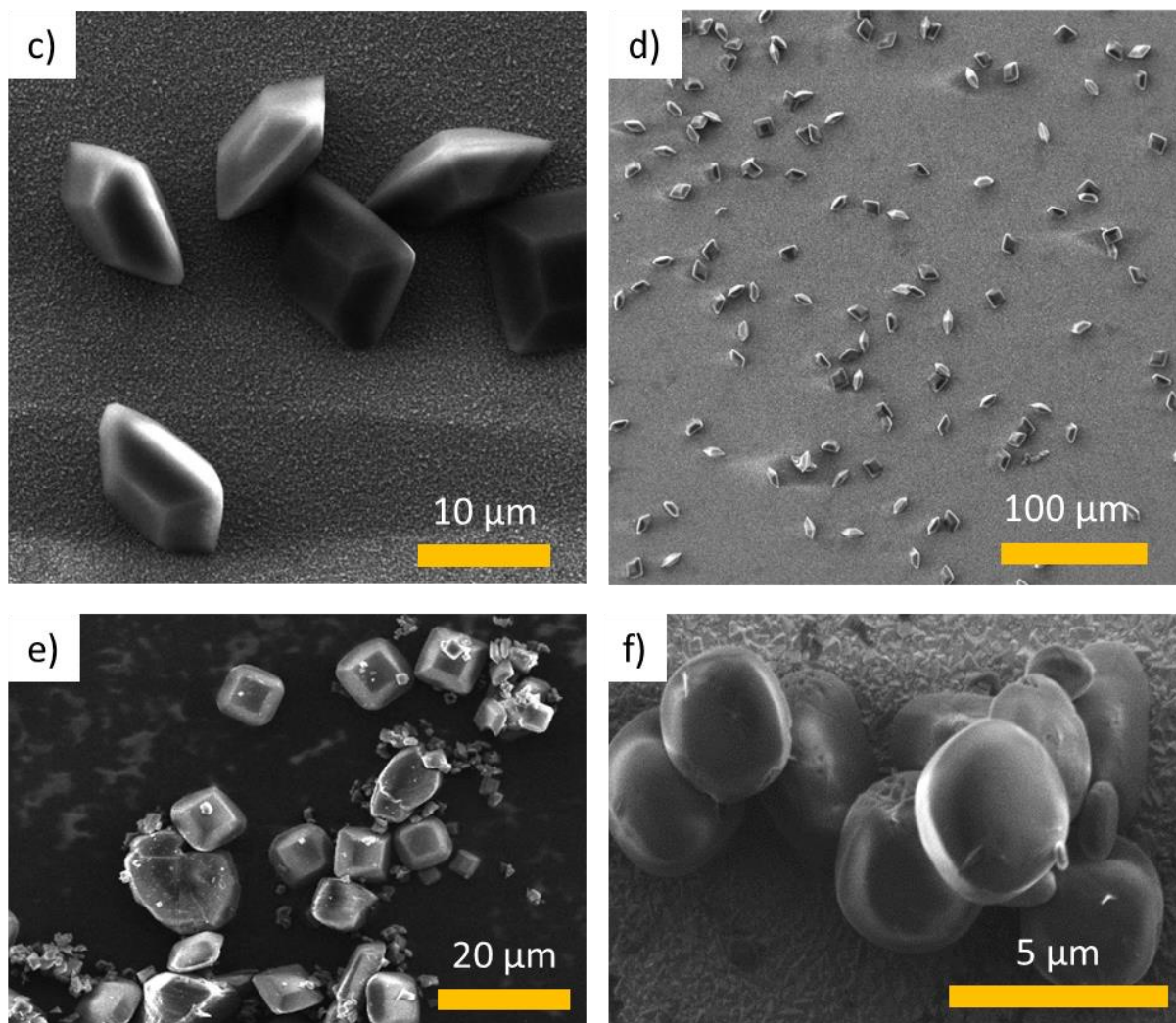


Figure 66 : Images MEB du MOF MIL-125 dans les conditions de références : sur ITO (a, b), sur FTO (c, d), sous forme de poudre (e), sur FTO sans modulateur (f).

La cristallinité des différents échantillons sous forme de poudre et sur les supports ITO et FTO a été vérifiée par DRXP (figure 67). Les diffractogrammes obtenus pour MIL-125 sur FTO et en poudre sont comparés au diffractogramme simulé de MIL-125 (issus de la structure obtenue *ab initio* à partir d'un diffractogramme DRXP, dans la littérature⁸). Ce dernier est en parfait accord avec ceux obtenus expérimentalement, aussi bien sous forme de poudre que sur les supports ITO et FTO.

Les diffractogrammes obtenus pour les échantillons sur plaques présentent moins de pics aux angles 2θ supérieurs à 20° compte tenu de la plus faible quantité de matériaux à leur surface.

Les diffractogrammes des MOFs supportés sur plaque TCO présentent une différence d'intensité prononcée entre leurs deux premiers pics (011) et (020), par rapport aux échantillons sous forme de poudre. Le CPO (cf. eq. 1, page 76) calculé indique une valeur de 2 pour les échantillons sur plaque ITO et de 3,2 pour ceux sur plaque FTO. Cela traduit une orientation préférentielle des cristaux sur les supports, qui est plus importante et remarquable pour le support FTO, comme cela a été observé sur les images MEB.

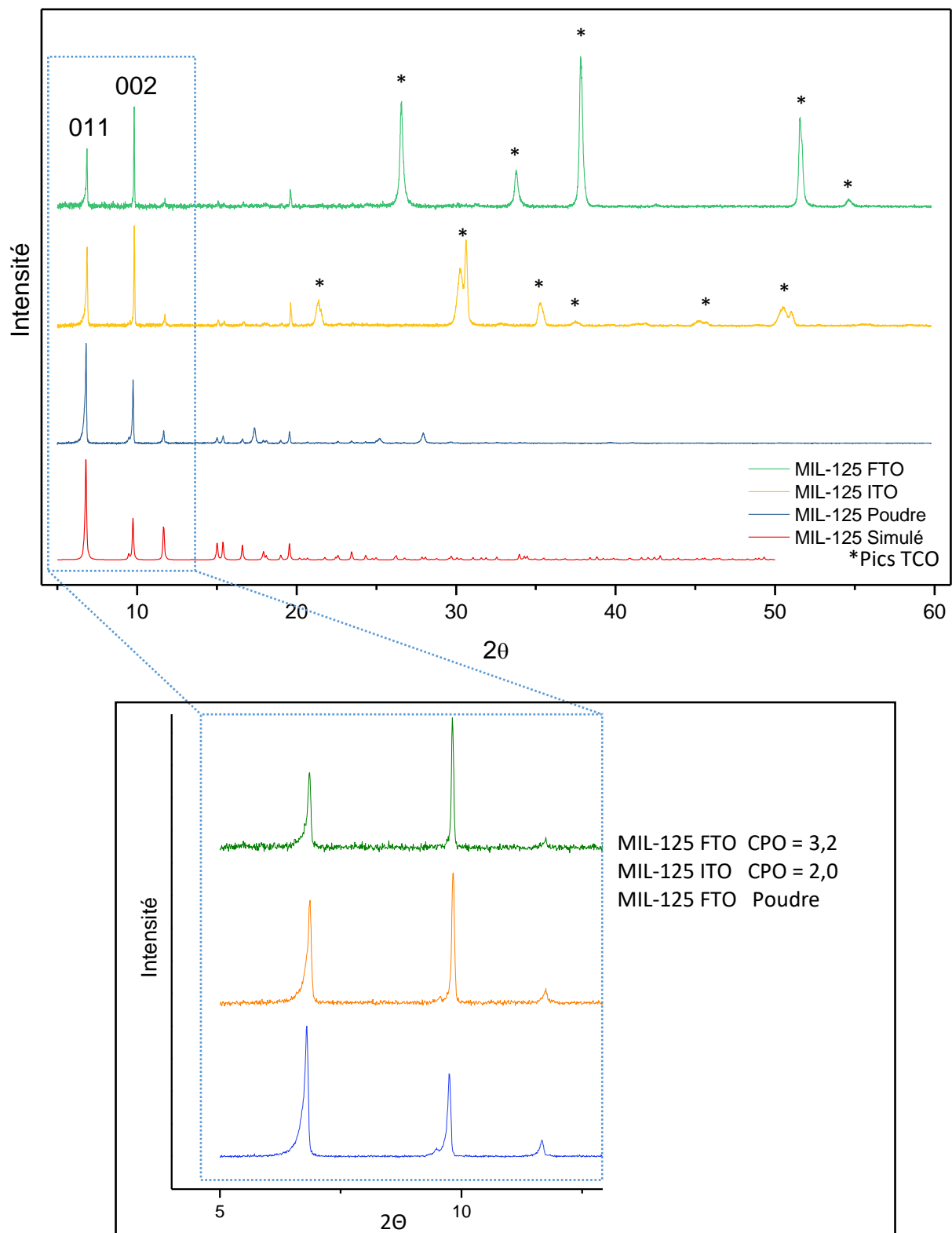


Figure 67 : Diffractogrammes DRXP du MIL-125 Simulé, sous forme de poudre et sur les supports ITO et FTO (haut), et de l'agrandissement de la région entre 5° et 13° pour les échantillons sous forme de poudre et sur ITO et FTO.

3.1.2. Optimisation et évolution de la morphologie des cristaux de MOF MIL-125.

Pour essayer de réduire la taille des cristaux, d'augmenter leur nombre et d'améliorer le taux de recouvrement de la surface par les cristaux de MOF, les conditions opératoires ont été modifiées (dilution par 2) et la durée de synthèse a été prolongée (de 24 heures à 48 heures). Ceci dit, modifier les conditions opératoires peut conduire à des perturbations importantes sur la croissance et la morphologie des cristaux de MOF. En effet, il est reporté dans la littérature que la morphologie du MOF MIL-125 (et de son analogue le MIL-125-NH₂) varie selon les conditions expérimentales, comme par ajout d'agent structurant (poly(éthylène glycol) diglycidyl ether (PEGDGE))¹⁶ ou en variant la concentration des précurseurs ou du modulateur^{17,18}.

Par rapport aux conditions de référence précédemment citées, trois changements sont étudiés. La durée de synthèse, les concentrations des précurseurs (métal et linker) et celle du modulateur (acide acétique) sont modifiées dans trois expériences notées A, B et C. Dans l'expérience A, les seules les concentrations des précurseurs sont diluées par 2. Dans l'expérience B, les concentrations des précurseurs et du modulateur sont diluées par 2. L'expérience C reprend quant à elle les conditions de référence, sans dilution. Pour chacun des trois systèmes A, B et C, la durée de synthèse est prolongée de 24 heures à 48 heures, et les MOFs sont synthétisés sur un support FTO.

Comme nous l'avons vu auparavant, le cristal a une morphologie en forme de pastille lorsqu'il n'y a pas de modulateur (acide acétique) (fig. 66 f). Avec l'ajout de modulateur, la morphologie prend une forme de bipyramide tronquée (fig. 66. c). Les images MEB de la figure 68 montrent l'évolution de la morphologie obtenue lors des expériences A, B et C. En les comparant avec les images précédentes (fig. 66 c et f), il est observé que la troncature de la face {001} de la bipyramide se réduit avec la présence et l'augmentation de la concentration en acide acétique. Par ailleurs, elle évolue également avec la durée de synthèse puisque la superficie de la facette {001} est minimale dans les conditions de références, après 48 heures de synthèse.

Il s'agit probablement d'une évolution de la morphologie vers une forme bi-pyramidale, à base carré comme cela a été montré pour le MOF MIL-125-NH₂ par Hu et al.¹⁹. En effet, le MOF MIL-125 a une morphologie qui évolue d'une forme de pastilles circulaires vers une forme tétragonale tronquée, qui semble évoluer vers la formation d'une bipyramide. Cela s'explique par le fait que l'acide acétique, capant, a plus d'interactions avec la face {101} qu'avec la face {001}. Adsorbé sur la face {101}, l'acide acétique bloque la croissance de cette dernière, entraînant alors la croissance de la face {001}, libre, conduisant ainsi à la formation d'une bipyramide tronquée (figure 70)²⁰.

C'est d'ailleurs pourquoi les cristaux s'élargissent en devenant plus épais, comme le montre les images MEB des cristaux à 24h et 48 h de synthèse (fig. 69).

Entre les cristaux obtenus au bout de 24 h et de 48 h de synthèse dans les conditions de références, l'aire de la face {001} évolue considérablement (figure 68). En effet, les deux cristaux présentent la même taille d'arête, d'environ 10 µm, cependant, la face {001} présente une superficie de 30 µm² à 24h, et seulement de 14 µm² à 48h. Cette évolution montre que la morphologie des cristaux de MOF MIL-125 tendra vers une bipyramide à base carrée en prolongeant le temps de synthèse.

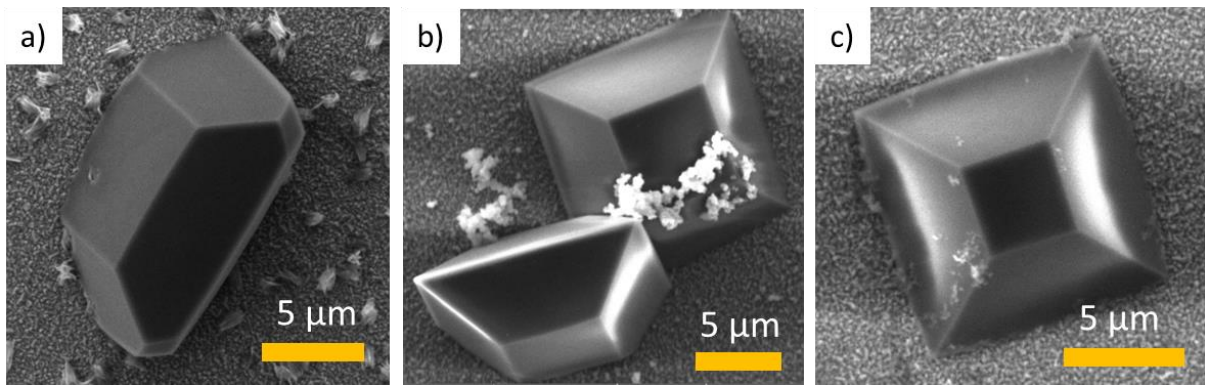


Figure 68 : Images MEB des expériences A, B et C, sur FTO, respectivement (a), (b) et (c).

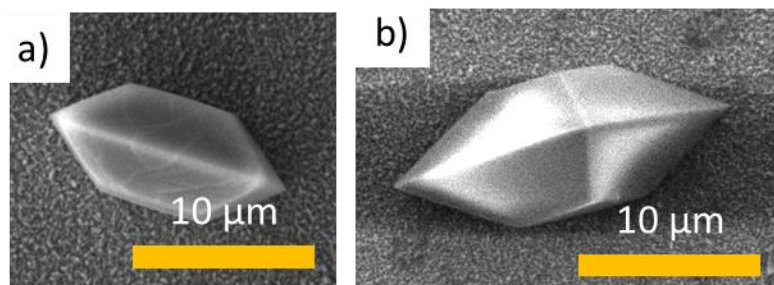


Figure 69 : Images MEB montrant l'évolution de l'épaisseur du cristal de MOF MIL-125, dans les conditions de références, après 24 h de synthèse (a), et 48 h de synthèse (b).

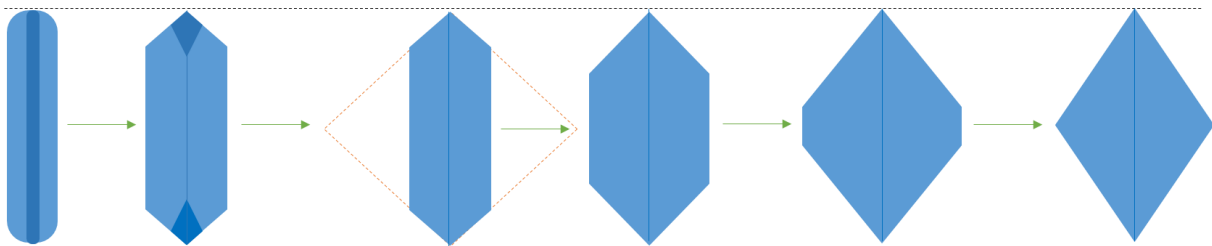


Figure 70 : Schéma de l'évolution de la morphologie du MOF MIL-125.

Par ailleurs, comme le montrent les diffractogrammes des poudres l'intensité des pics évolue également avec les conditions opératoires (fig. 71). Ces évolutions sont en lien avec les modifications de morphologie des cristaux précédemment discutées. Concernant les MOFs sur FTO, l'orientation préférentielle n'a pas pu être vérifiée par DRXP à cause d'une intensité trop faible des pics majoritaires.

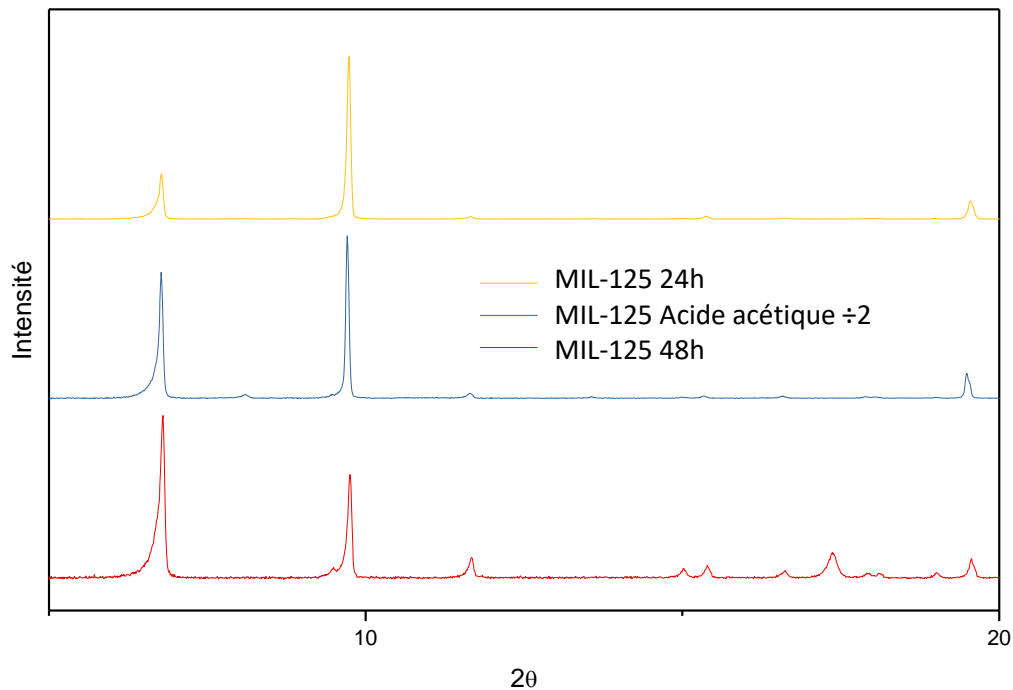


Figure 71 : Diffractogrammes DRXP du MOF MIL-125 sous forme de poudre lors de dilutions et en augmentant le temps de synthèse, avec les conditions de références (a, rouge), dilué par deux, sur 48h (b, bleu) et dans les conditions de références sur 48h (c, orange).

Le contrôle de la croissance pour aboutir à une couche continue a aussi été étudié. Une couche continue de cristaux MOFs, tout en limitant leur inter-croissance a été obtenue et est présentée en annexe A8. En revanche, cette monocouche est peu reproductible et est localisée sur le bas de la plaque (placée verticalement dans le milieu réactionnel).

3.2. Contrôle de la croissance du MOF MIL-125-NH₂ sur support TCO.

La croissance du MOF MIL-125-NH₂ a aussi été étudiée sur support TCO. Ce MOF étant photosensible dans le domaine du visible de par son linker, son intérêt est notable pour des applications en photochimie. En se basant sur le contrôle de la croissance du MOF MIL-125, les conditions de synthèse de référence ont été réutilisées, en remplaçant simplement le ligand BDC par l'acide 2-aminotéréphtalique (ATA) (fig. 72).

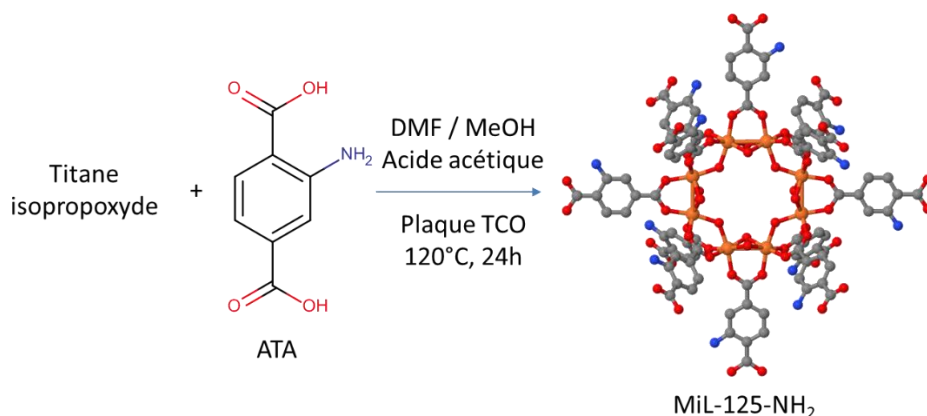


Figure 72 : Schéma de la synthèse du MOF MIL-125-NH₂ sur TCO par croissance solvothermale directe *in situ* sur FTO, dans les conditions de référence.

Comme le montrent les images MEB de la figure 73, on observe la croissance de nano-cristaux à la surface de la plaque FTO. Ces cristaux ont une taille d'environ 500 nm et ont une morphologie ellipsoïdale, en forme de pastille (fig. 73 a), similaire à celle de la poudre résiduelle (annexe A9). La répartition des cristaux sur la plaque est homogène, et les cristaux sont majoritairement indépendants, bien que l'on observe occasionnellement des agglomérats, mais sans inter-croissance (fig. 73 b). Le taux de recouvrement (obtenu par traitement d'image) atteint environ 60%. Enfin, l'accroche des MOF sur le support est robuste puisqu'elle résiste à l'action mécanique des ultrasons. La plaque qui demeure transparente est légèrement colorée jaune, couleur caractéristique du MIL-125-NH₂. Il est à noter qu'aucun MOF n'est présent sur le côté verre de la plaque FTO.

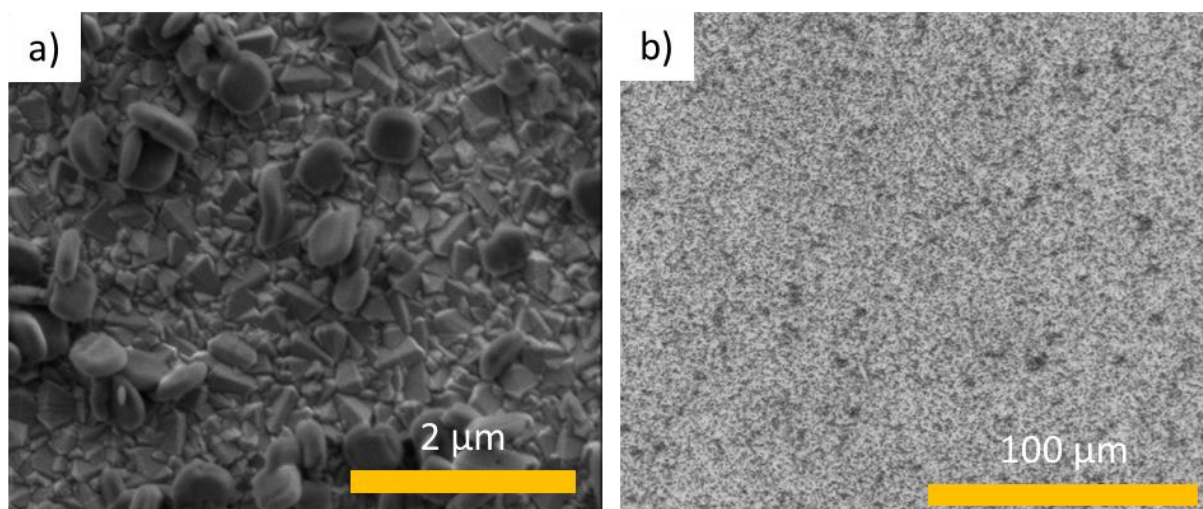


Figure 73 : Images MEB du MIL-125-NH₂ sur FTO : fort grandissement (a), faible grandissement (b).

Les diffractogrammes des matériaux sous forme de poudre et supportés sur FTO sont représentés sur la figure 74. Ils présentent tous les deux une bonne cristallinité et la similarité avec le diffractogramme du MIL-125 démontre que ces matériaux sont iso-structuraux.

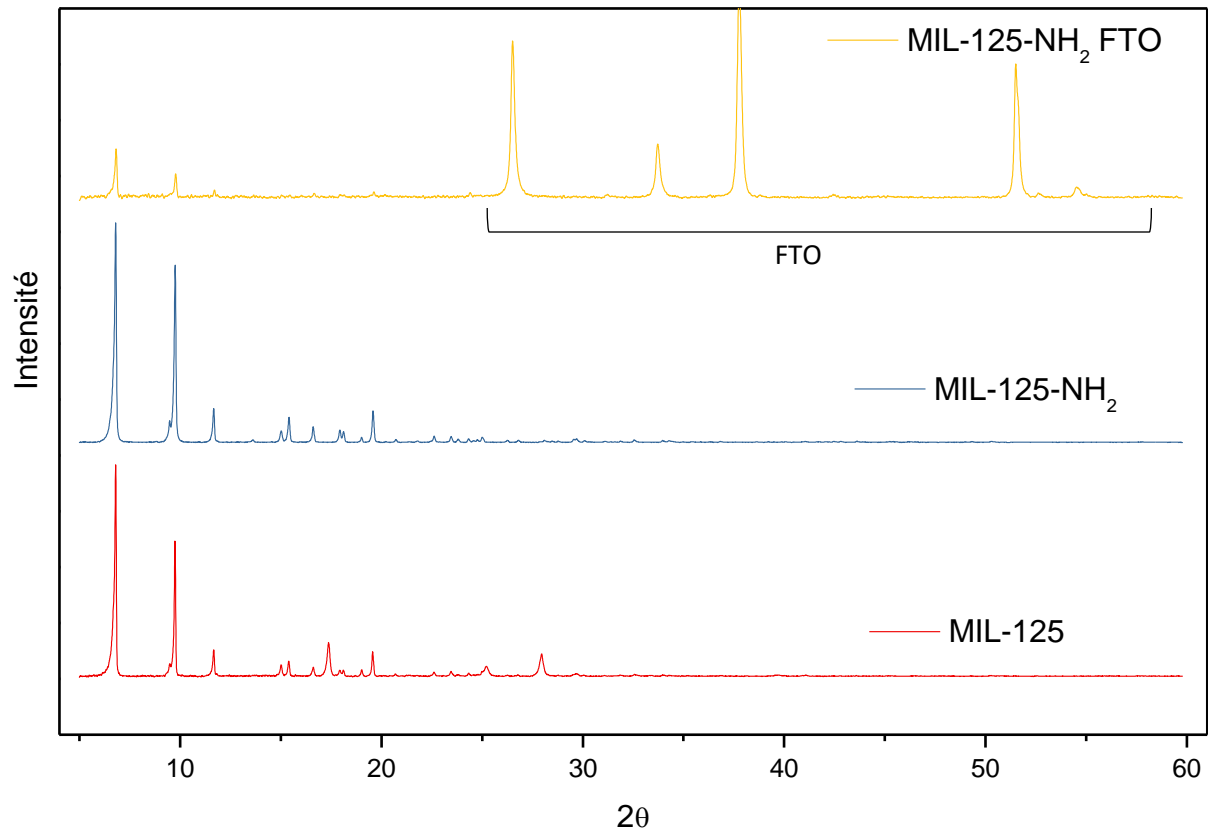


Figure 74 : Diffractogrammes DRXP du MIL-125-NH₂ sur poudre et sur FTO, comparé au diffractogramme MIL-125.

Le contrôle de la morphologie des cristaux de MIL-125-NH₂ a été brièvement étudié, en vue d'obtenir une morphologie bi-pyramidale tronquée à l'instar des cristaux de MOF MIL-125. En se basant sur l'étude précédente, le temps de synthèse semble être un des leviers permettant de contrôler la transition entre les plaquettes cylindriques et les bipyramides. Une synthèse dans les conditions de référence mais sur un temps de 48h a donc été entreprise. Cependant, cela n'a pas permis de changer la morphologie des cristaux de MIL-125-NH₂. Les cristaux, ainsi que la couche de MOF sur FTO sont identiques aux conditions de référence sur 24h.

En perspective la variation des paramètres de synthèse comme la concentration des précurseurs et du modulateur par exemple serait à étudier pour essayer d'opérer un contrôle efficace de la morphologie pour ce type de matériau.

3.3. Synthèse du MOF Ti-BPDC sur TCO.

Le MOF MIL-125 a l'inconvénient de posséder des cavités de taille réduites, limitant la diffusion des molécules organiques au sein du matériau et réduisant les possibilités de fonctionnalisation par PSM. Il s'agit dans cette section de tirer parti de la chimie réticulaire permise par les MOF²¹, pour étendre structurellement le MIL-125, à l'image de l'expansion du MOF UiO-66 vers le MOF UiO-67 par exemple. En effet, l'augmentation de la longueur du ligand organique d'une unité phényle, en substituant le BDC par le BPDC, a permis d'obtenir le MOF UiO-67. La même stratégie a été employée pour la synthèse du MOF « Ti-BPDC », supposé être analogue au MIL-125.

Comme la mise en forme du MOF MIL-125 sur support TCO a été réalisée avec succès et avec l'ajout d'acide acétique, les conditions opératoires de référence ont été réutilisées en remplaçant le ligand BDC par le BPDC. Le titane isopropoxyde, le BPDC, le mélange de solvant DMF – Méthanol ainsi que l'acide acétique sont utilisés dans les mêmes proportions que pour la synthèse du MIL-125 sur support TCO. La synthèse solvothermale est réalisée à 120 °C, pendant 24h. Dans ces conditions, aucun cristal de MOF ne se forme à la surface du support TCO. En se basant sur des études portant sur des MOF à base de titane, de nombreux essais ont donc été entrepris, en augmentant la température de 120°C à 180°C, par paliers de 10°C, et également en diluant la concentration des réactifs, jusqu'à l'obtention d'une morphologie cristalline. De tous les essais réalisés, seul celui réalisé à une température de 180°C et avec une dilution des réactifs par 2,5 (par rapport aux conditions de références utilisées pour le MIL-125) offre des résultats significatifs. Pour les autres essais, rien de notable n'est obtenu, hormis une couche pseudo-amorphe sur le support TCO dans le meilleur des cas.

Ainsi, les conditions opératoires retenues pour la synthèse du MOF Ti-BPDC sont résumées sur le schéma de la figure 75. Le titane isopropoxyde et le BPDC (M:L = 1:14) sont dissouts dans un mélange de solvants DMF-méthanol. L'acide acétique est utilisé comme modulateur et la plaque FTO est introduite dans le milieu de synthèse. Le milieu réactionnel est chauffé à la température de 180 °C pendant 24h.

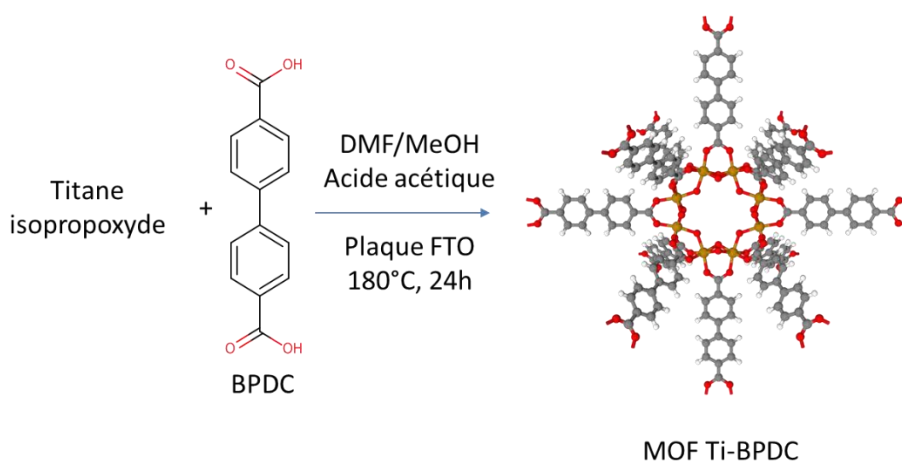


Figure 75 : Schéma de la synthèse du MOF Ti-BPDC par croissance solvothermale direct (*in situ*) sur FTO.

Les images MEB de la figure 76 montrent la formation de quelques cristaux sur la plaque FTO. La morphologie bipyramidale tronquée est observée sur FTO et rappelle celle obtenue pour le MIL-125 (fig. 76). La taille est ici plus petite que pour le MIL-125 puisque les cristaux mesurent environ 2 μm (fig. 76 a et b). Les cristaux sont homogènes en taille mais sont peu denses (fig. 76 c). Ils présentent tous la même orientation avec la face {001} visible, et sont environnés par une gangue qui recouvre une grande partie de la plaque. Au vu de leur orientation, il est possible qu'ils se forment à partir de cette matrice ou gangue.

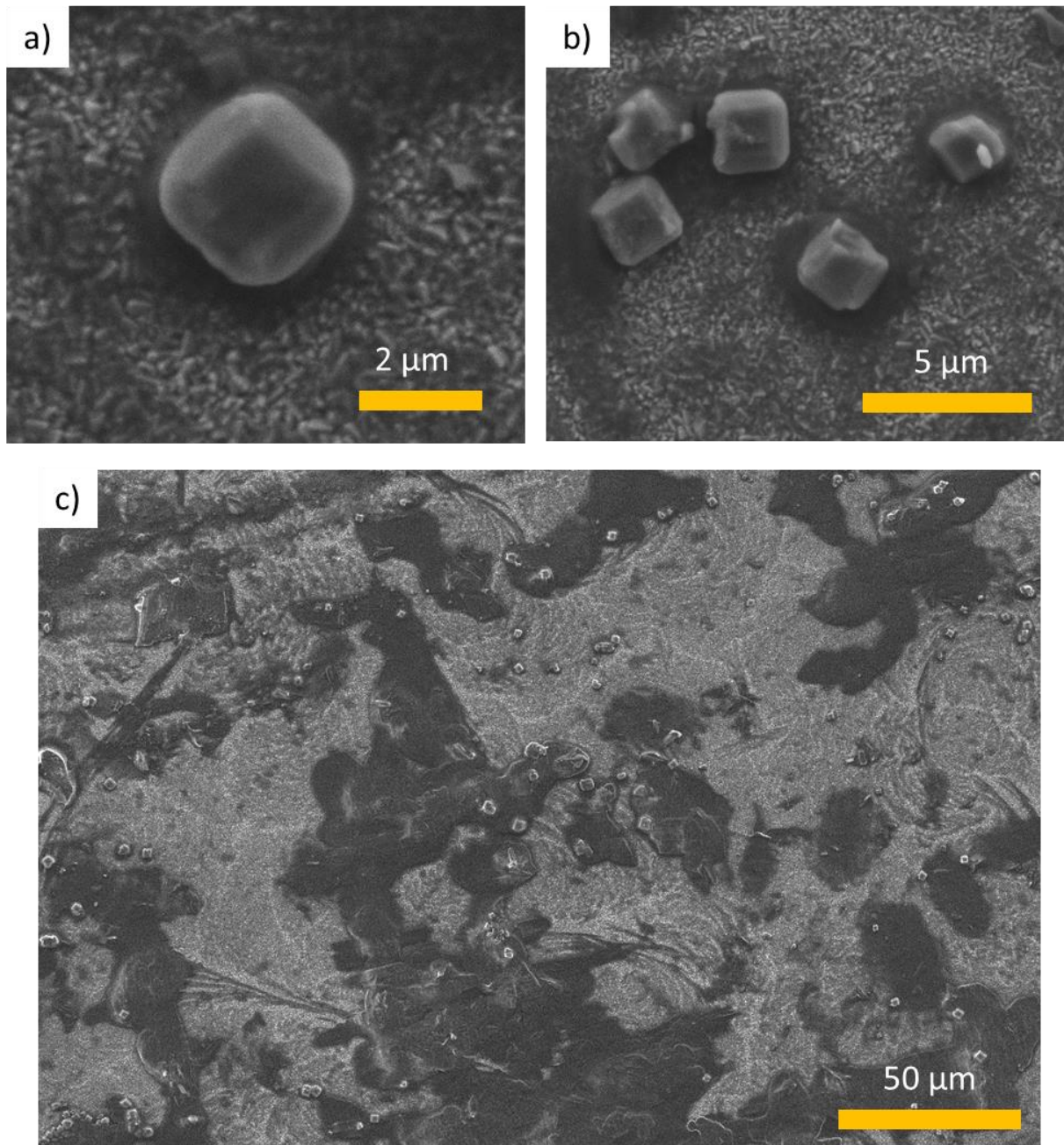


Figure 76 : images MEB du MOF Ti BPDC sur FTO, à l'échelle 2 μm (a), 5 μm (b) et 50 μm (c).

L'analyse par DRXP de la plaque FTO montre que le matériau formé est cristallin (fig. 77). Le diffractogramme semble être constitué de deux phases cristallines qui cohabitent et qui ne correspondent ni à un oxyde de titane, ni à une phase organique cristallisée (BPDC) qui n'aurait pas réagi par comparaison avec les diffractogrammes de référence de ces deux entités²². Il comporte des pics intenses qui se répètent à intervalles réguliers (6°, 12°, 18°, 24°, 30° et 42°) faisant référence à une structure lamellaire (fig. 76=7 a). Cette phase cristalline correspond vraisemblablement à la gangue recouvrant la plaque, puisque cette signature caractéristique se retrouve sur les diffractogrammes d'échantillons exempts de cristaux. D'autres pics moins intenses sont également présents sur le diffractogramme (mis en évidence sur le diffractogramme à l'échelle logarithmique, fig. 77 b). Ces derniers peuvent être reliés à la présence des cristaux de MOF.

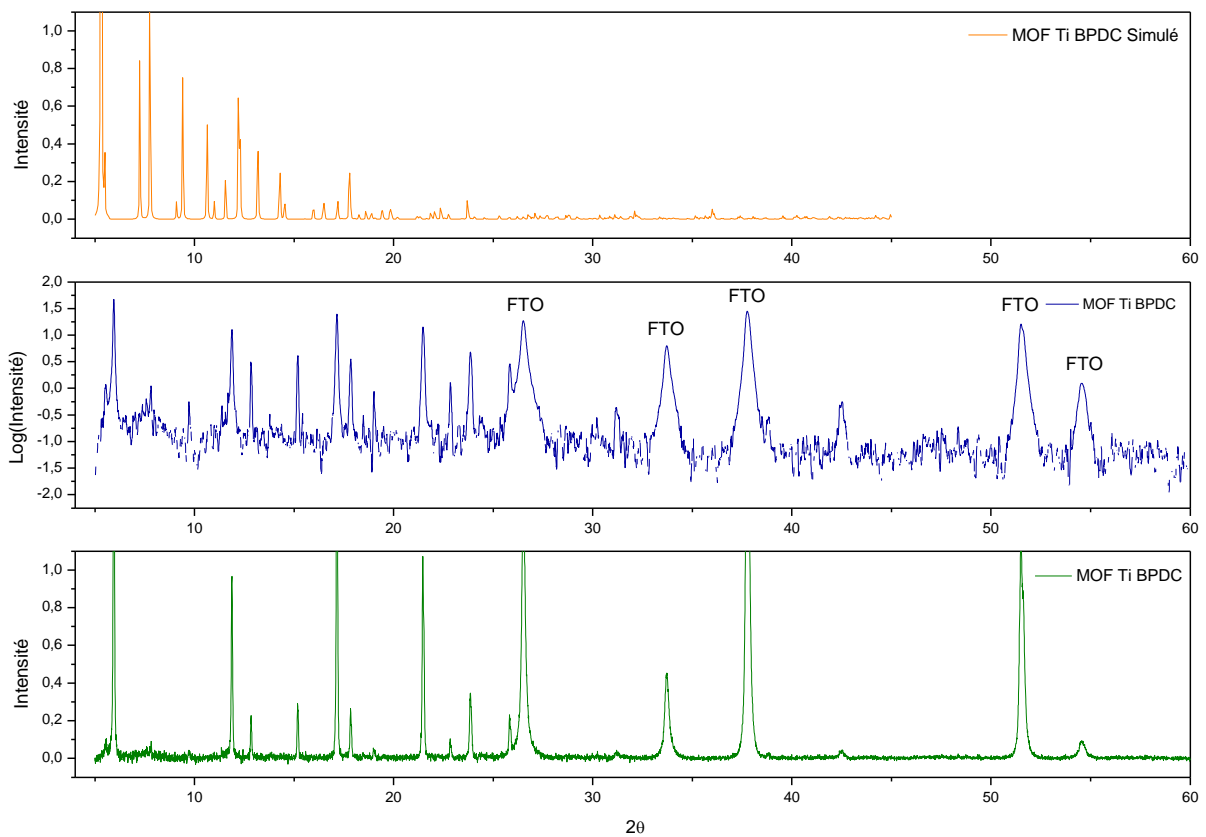


Figure 77 : Diffractogrammes DRXP du MOF Ti BPDC sur FTO (a), à l'échelle logarithmique (b) et le diffractogramme de sa structure simulée (c).

Afin d'affiner la caractérisation, il est nécessaire de connaître la structure du MOF Ti-BPDC pour effectuer des comparaisons avec notre échantillon. Ce MOF n'existant pas dans la littérature, sa structure cristalline est malheureusement inexistante mais peut être simulée²³.

Parmi les différentes stratégies de prédiction des structures cristallines CSP (Crystal Structure Prediction), la plus facile et rapide à mettre en œuvre dans l'étude des MOF est la stratégie de remplacement du ligand²⁴. Cela consiste à reconstruire la structure du MOF désiré à partir d'une structure existante similaire en remplaçant les ponts organiques et en partant de l'hypothèse que cela n'engendrera pas de modifications des clusters ou de la maille cristalline.

Pour construire la structure du MOF Ti-BPDC, la structure du MOF MIL-125 est utilisée. La simulation de la structure débute en partant de la structure cristalline du MOF MIL-125 connue⁸. Les linkers BDC sont supprimés, les nœuds du réseau (clusters d'oxyde de titane) sont espacés les uns des autres, puis des linker BPDC sont insérés avant d'être coordonnés aux clusters. Enfin, la géométrie de la structure est optimisée. L'optimisation de la géométrie est effectuée avec le module Forcite de Material Studio, en sélectionnant l'algorithme Smart, qui utilise une cascade d'algorithmes. Ce processus itératif consiste à modifier la structure atomique de la maille et la taille de cette dernière jusqu'à atteindre une énergie potentielle de surface minimale. La symétrie de groupe tétragonale $I4/mmm$ du MIL-125 a été conservée lors de la construction de la structure et de son optimisation. La structure simulée du MOF Ti-BPDC est ainsi obtenue (fig. 78).

Cependant, alors que cette technique a permis de simuler efficacement le diffractogramme du MOF UiO-67 à partir du MOF UiO-66 par la même stratégie, le diffractogramme simulé obtenu pour le MOF Ti-BPDC est très différent de celui du MIL-125 initial et ne correspond pas au diffractogramme obtenu pour notre échantillon (fig. 77 c).

D'autres stratégies de simulations pourront être envisagées, sur le modèle du CSP de la série MIL-88 B, C et D, construits pas à pas à partir du MIL-88A²⁵.

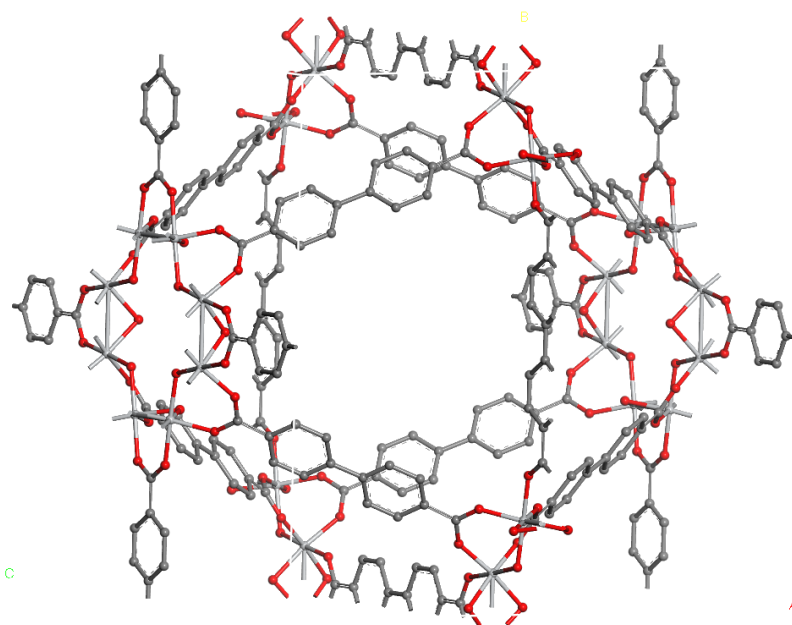


Figure 78 : Structure du MOF Ti-BPDC simulé, après optimisation géométrique.

En conséquence, les efforts n'ont pas permis d'aboutir à l'obtention des résultats souhaités. Les résultats obtenus semblent prometteurs et permettent d'envisager d'autres études portant sur les modifications des conditions opératoires. Par exemple, l'utilisation de cluster à base de titane pourrait être envisagé, en s'inspirant des travaux de S. Yuan et al. qui sont parvenus à synthétiser le MOF PCN-22 à base de titane, en substituant le titane isopropoxyde par le cluster $[Ti_6O_6(OiPr)_6abz_6]$ (ABZ = 4-aminobenzoate; OiPr = isopropoxyde), comme précurseur métallique²⁶. Nous avons synthétisé ce cluster et nous l'avons substitué au titane isopropoxyde lors de la synthèse du MIL-125, qui a été synthétisé avec succès par cette méthode (cf. annexe A10). Cette stratégie est donc envisagée pour la synthèse du MOF Ti-BPDC. D'autres méthodes nécessitant des techniques plus appropriées comme des synthèses haut débit à l'aide d'un multiclave, tel que décrit par N. Stock²⁷ seraient également prometteuses.

3.4. Conclusion.

Nous sommes parvenus à contrôler la croissance de MOF à base de titane, le MIL-125 et son analogue, le MIL-125-NH₂ sur les supports ITO et FTO. Pour chacun d'eux, une couche homogène de cristaux a été obtenue. La couche formée est solidement accrochée au substrat TCO puisqu'elle résiste à l'action mécanique des ultrasons. Le contrôle de la croissance grâce à l'ajout d'acide acétique a permis la croissance *in situ* des MOFs, aboutissant à l'orientation préférentielle des cristaux sur le substrat FTO, avec un CPO (orientation préférentielle cristallographique) remarquable, de 3,2.

Les cristaux du MIL-125 greffés sur le substrat TCO possèdent une structure bipyramide tronquée. A la différence des poudres, la morphologie est contrôlée par la croissance sur le support TCO. Bien que ce MOF soit inexploitable en photocatalyse dans le visible, l'obtention de cette morphologie, uniformément sur toute la surface de la plaque laisse présager de nombreuses applications en utilisation dans le domaine des UV, ou par modification de sa structure (PSM, encapsulation...)

Les cristaux du MIL-125-NH₂ (exploitables dans visible) obtenus présentent une morphologie en forme d'ellipsoïdes. Cette morphologie moins définie, de taille nanométrique permet néanmoins d'accroître leur nombre et d'obtenir une surface recouverte de 60 %.

L'expansion de la cavité du MIL-125 en augmentant le linker d'une unité phényle par substitution du BDC par le BPDC a également été étudiée. Les efforts de synthèse ont abouti à l'obtention de cristaux dispersés sur la surface du support. A l'instar du MIL-125, ces cristaux présentent une morphologie en bipyramide tronquée. Sans monocristaux ou diffractogramme DRX plus résolu et intense, et sans structure simulée fiable, il n'est pas possible d'affirmer qu'il s'agisse du MOF Ti-BPDC. Malgré cela, les cristaux obtenus laissent présager que cela peut être réalisable, en affinant les paramètres expérimentaux ou en envisageant d'autres méthodes de synthèse comme par exemple à l'aide d'un multiclave à haut débit.

Cela étant, en ce qui concerne le MIL-125 et le MIL-125-NH₂, il s'agit de la première élaboration maîtrisée sur supports TCO, et d'une manière générale, sur support solide, en comparaison des études déjà publiées dans la littérature.

Bibliographie.

- 1 D. Sun and Z. Li, *Chin. J. Chem.*, 2017, **35**, 135–147.
- 2 Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu and Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3364–3367.
- 3 Y.-R. Lee, S.-M. Cho, S.-H. Baeck, W.-S. Ahn and W.-S. Cho, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 63286–63290.
- 4 L. Zhang, P. Cui, H. Yang, J. Chen, F. Xiao, Y. Guo, Y. Liu, W. Zhang, F. Huo and B. Liu, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1500243.
- 5 A. V. Vinogradov, H. Zaake-Hertling, E. Hey-Hawkins, A. V. Agafonov, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler and V. V. Vinogradov, *Chem Commun*, 2014, **50**, 10210–10213.
- 6 C. Zlotea, D. Phanon, M. Mazaj, D. Heurtaux, V. Guillerm, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic, E. Magnier, F. Cuevas, G. Férey, P. L. Llewellyn and M. Latroche, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4879.
- 7 Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu and Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3364–3367.
- 8 M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 10857–10859.
- 9 S. Van der Perre, A. Liekens, B. Bueken, D. E. De Vos, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *J. Chromatogr. A*, 2016, **1469**, 68–76.
- 10 Z. Wang, X. Li, H. Xu, Y. Yang, Y. Cui, H. Pan, Z. Wang, B. Chen and G. Qian, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12571.
- 11 Y. An, H. Fei, Z. Zhang, L. Ci, S. Xiong and J. Feng, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 8360–8363.
- 12 S. Van der Perre, A. Liekens, B. Bueken, D. E. De Vos, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *J. Chromatogr. A*, 2016, **1469**, 68–76.
- 13 S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho and W.-S. Ahn, *Catal. Today*, 2013, **204**, 85–93.
- 14 H. Guo, D. Guo, Z. Zheng, W. Weng and J. Chen, *Appl. Organomet. Chem.*, 2015, **29**, 618–623.
- 15 W. S. Chi, D. K. Roh, C. S. Lee and J. H. Kim, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21599–21608.
- 16 W. S. Chi, D. K. Roh, C. S. Lee and J. H. Kim, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 21599–21608.
- 17 S. Hu, M. Liu, X. Guo, K. Li, Y. Han, C. Song and G. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 6586–6595.
- 18 S. Hu, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, A. Zhang, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 9645–9650.
- 19 S. Hu, M. Liu, K. Li, Y. Zuo, A. Zhang, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 9645–9650.
- 20 W.-J. Ong, L.-L. Tan, S.-P. Chai, S.-T. Yong and A. R. Mohamed, *Nanoscale*, 2014, **6**, 1946.
- 21 O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705–714.
- 22 S. Jakobsen, D. S. Wragg and K. P. Lillerud, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online*, 2010, **66**, o2209–o2209.
- 23 H. L. Nguyen, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 14030–14043.
- 24 C. Mellot-Draznieks, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 4348.
- 25 S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange and G. Férey, *Chem Commun*, 2006, 284–286.
- 26 S. Yuan, T.-F. Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S. J. Teat, S. J. Dalgarno and H.-C. Zhou, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 3926–3930.
- 27 N. Stock, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **129**, 287–295.

Chapitre 4 : Applications en photocatalyse.

CHAPITRE 4 : APPLICATIONS EN PHOTOCATALYSE	123
4.1. INTRODUCTION ET BIBLIOGRAPHIE MOF ET PHOTO-REDUCTION DU CO ₂	125
4.1.1. Contexte environnemental.	125
4.1.2. PHOTO-REDUCTION DU CO ₂	126
4.1.3. Mécanisme photochimie d'un MOF.....	128
4.1.4. MOFs de la série UiO-66 et MIL-125 polyfonctionnels, actifs en photochimie.	129
4.2. PHOTO-DEGRADATION DU BLEU DE METHYLENE (B.M).	132
4.2.1. Méthodologie.	132
4.2.2. Résultats et cinétique de photo-dégradation.	133
4.2.3. Mécanisme de photo-dégradation.....	134
4.2.4. Cyclabilité des systèmes de MOF photo-actifs supportés sur ITO.	137
4.3. PHOTO-REDUCTION DU CO ₂	138
4.3.1 Méthodologie.	138
4.3.2. Conditions expérimentales.....	141
4.3.3. Résultats catalytiques du système MOF-867.	143
4.3.4 Résultats catalytiques du système MIL-125.	146
4.3.5. Bilan des résultats catalytiques.....	148
4.3.6. Caractérisations post-catalytique.....	149
4.4 CONCLUSION.	151
BIBLIOGRAPHIE.....	152

Ce chapitre présente les premiers résultats obtenus en photochimie avec certains MOFs sur surface développés au cours de ces travaux. Des essais de photo-dégradation et de photocatalyse par des systèmes à base de zirconium dopés avec le photosensibilisateur ruthénium et avec du titane comme catalyseur pour UiO-67@Ru-Ti et MOF-867@Ru-Ti, ainsi qu'à base de titane MIL-125 ont été réalisés

Ce chapitre est divisé en trois sections :

La première section introductive, s'intéresse au cadre environnemental et à un état de l'art sur le rôle spécifique des MOFs en photochimie, et plus particulièrement en photo-réduction du CO₂. Ces deux parties sont décrites de façon plus détaillées.

La deuxième section traite de l'utilisation des systèmes UiO-67 sur support ITO pour la photo-dégradation du bleu de méthylène dans le visible. Cette partie est essentiellement une preuve de concept de la transposition de l'activité photochimique des MOFs sous forme de poudre¹ vers les systèmes sous forme de couches minces. Un deuxième objectif est de s'assurer de la robustesse de la couche de MOF lors de l'irradiation et de la cyclabilité des systèmes étudiés.

Enfin, dans une dernière section, les résultats obtenus en photo-réduction du CO₂, réalisés au Collège de France seront présentés. Les systèmes MOF-867 sur ITO et MIL-125-NH₂ sur FTO, ainsi que leurs analogues sous forme de poudre ont été utilisés spécifiquement pour des irradiations dans le domaine du visible. Les caractérisations post-photocatalyse seront présentées afin de vérifier la robustesse des systèmes.

4.1. Introduction et bibliographie MOF et photo-réduction du CO₂.

4.1.1. Contexte environnemental.

Les chiffres du GIEC (Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat) montrent que le réchauffement climatique, initié par l'augmentation du CO₂ entre autre, engendre des conséquences bien réelles comme par exemple l'élévation de la température (atmosphérique et océanique) ou bien l'acidification des océans (par dissolution du CO₂)². Or, comme le montre la figure 79, le taux de CO₂ dans l'atmosphère ne cesse d'augmenter et a atteint 408 ppm en mai 2018. Cette problématique est entre autres liée à la demande énergétique mondiale en constante augmentation.

La formation de combustible à partir de la lumière du soleil est une option prometteuse puisque l'énergie solaire est une ressource naturelle inépuisable et propre. Il s'agit de convertir et stocker l'énergie solaire sous forme d'hydrocarbures étant donné que ces derniers ont une meilleure capacité de stockage énergétique que les batteries lithium-ion par exemple, avec environ 45MJ.kg⁻¹ et 0,43 MJ.kg⁻¹ respectivement. Il est donc prometteur de convertir l'énergie solaire en carburant facilement stockable et transportable, en utilisant le CO₂ excédentaire de l'atmosphère³. Le CO₂ peut en effet être converti pour produire du combustible à partir de la lumière du soleil à l'image de ce que réalise la nature avec la photosynthèse qui utilise le CO₂ pour produire de la biomasse⁴. L'idéal serait de produire et de stocker de l'énergie, pour permettre de valoriser le CO₂ et ainsi de participer à sa régulation dans l'atmosphère.

Dans ce cadre, la réduction du CO₂ est une voie étudiée par des voies photochimiques. La versatilité des MOFs en termes de structure et de fonctionnalité en font des candidats intéressants tant d'un point de vue fondamental par la production de matériaux à séparation de charge photo-induite, qu'appliqué par la mise en forme de matériaux. Ils permettent également de transposer des concepts issus de la catalyse homogène vers la catalyse hétérogène.

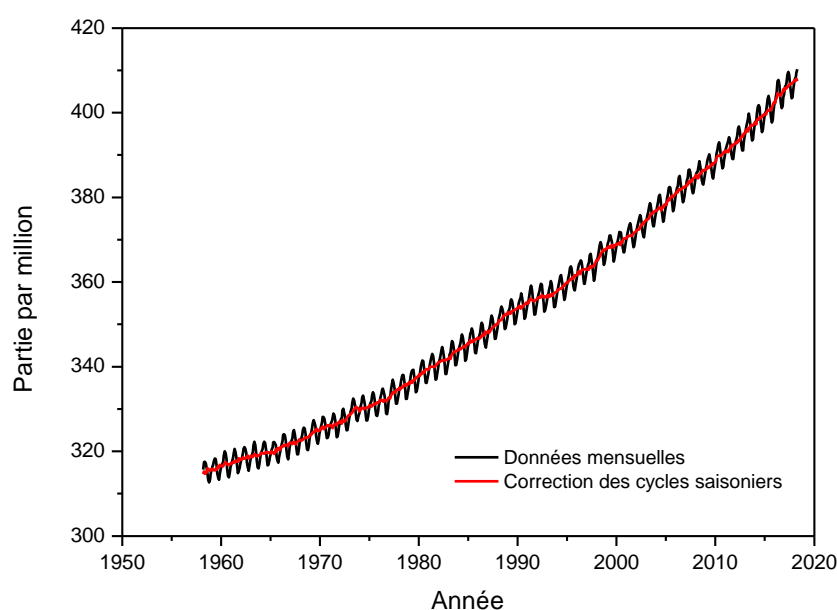
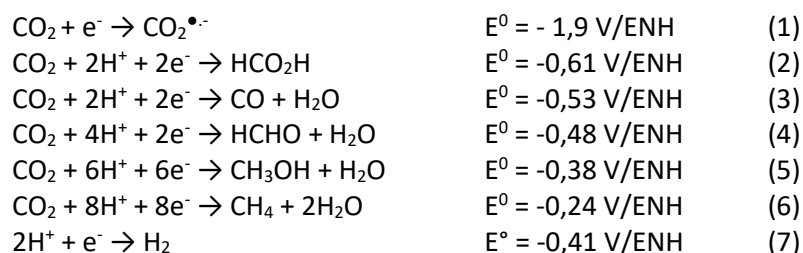


Figure 79 : Evolution du taux de CO₂ en ppm par an, de 1955 à 2018 (fraction molaire de CO₂ incluse dans l'air sec. La courbe noire représente les valeurs mensuelles. La courbe rouge est la correction des cycles saisonniers). D'après les données Américaines de la NOAA.

4.1.2. Photo-réduction du CO₂.

Les réductions thermodynamiques du CO₂ sont les suivantes (équations 1 à 7) et montrent les possibilités de son utilisation en photocatalyse⁵ : (pH = 7, 25°C, 1atm).



La réduction du CO₂ est une tâche difficile compte tenu qu'il s'agit d'une forme oxydée et stable. L'équation (1) de la réduction du CO₂ en CO₂^{•-}, avec potentiel de -1,9 V (vs ENH), indique que cette transformation à un seul électron est difficilement réalisable (CO₂^{•-} est trop réactif et la réaction (1) est très énergivore). En revanche, les réactions (2) à (6) sont des réductions multi-électroniques et conduisent à la formation de produits stables, avec de plus faibles énergies mises en jeu. Cependant, comme il s'agit de réactions multi-protons et multi-électrons, elles sont cinétiquement lentes. Un catalyseur est donc nécessaire pour réaliser l'une de ces réductions pour abaisser la barrière énergétique. Par ailleurs, comme le montre l'équation (7), la production de dihydrogène peut avoir lieu de façon concomitante à la réduction du CO₂ (équations 2 à 6). Chacun des produits issus de la réduction du CO₂ est valorisable. Le CO peut être converti en hydrocarbure liquide par le procédé Fischer-Tropsch. L'acide formique liquide peut quant à lui être converti en H₂ par des catalyseurs (platine)⁶. Le méthane, le méthanol et l'acide acétique sont directement utilisables sans transformation supplémentaire.

Pour convertir l'énergie solaire en énergie chimique en réduisant le CO₂ selon les équations (2) à (6), il peut être envisagé d'utiliser un processus photochimique qui permet de mettre en œuvre une énergie renouvelable pour réaliser une réaction à énergie libre (ΔG) positive⁷. L'ajout d'un catalyseur permet de diminuer l'énergie d'activation de la réaction, généralement par transfert d'électron entre un site photo-actif et un site catalytique.

Les travaux pionniers de Fujisima et de Honda en 1972 avec la réduction de l'eau par du TiO₂ sous irradiation dans le domaine des ultra-violets (le TiO₂ absorbant à 388 nm) ont ouvert la voie au champ de recherche en photocatalyse à partir de semi-conducteurs⁸. Dans ces travaux, une photo-électrode basée sur le semi-conducteur TiO₂ est mis en contact avec un électrolyte aqueux et une contre électrode de platine. Les matériaux semi-conducteurs peuvent en effet être activés par la lumière si l'énergie de celle-ci est supérieure à l'énergie de gap entre la bande de valence et de conduction du semi-conducteur. Sans ajout d'un courant externe, avec seulement la lumière dans le domaine des ultra-violets, l'eau a pu être décomposée en oxygène et en hydrogène. Ces travaux ouvrent la voie à la photocatalyse hétérogène. A la suite de cette première étude en 1979, ils ont montré pour la première fois la réduction photo-catalytique du CO₂ en utilisant des semi-conducteurs comme TiO₂ dans le domaine des U.V.

Or, le domaine des U.V. ne représente qu'environ 4 % du spectre solaire contre 54 % pour le domaine du visible, comme le montre la figure 80. Il convient alors de concevoir un système capable de photo-réduire le CO₂ dans le domaine du visible pour utiliser au maximum l'énergie disponible du spectre solaire.

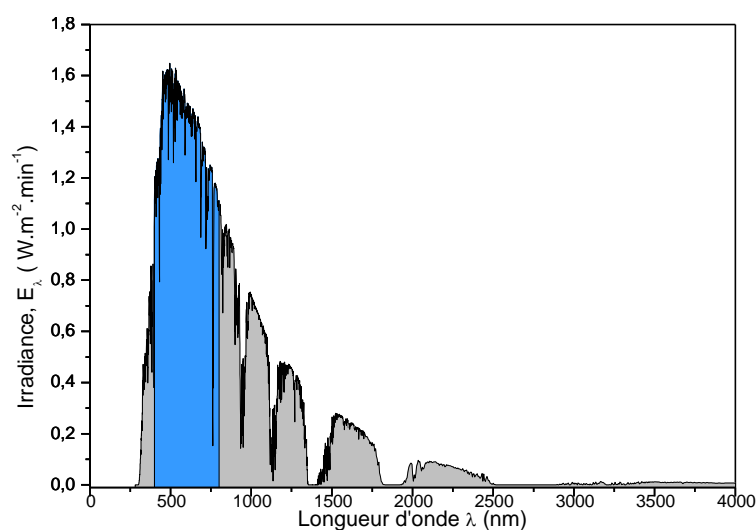


Figure 80 : Spectre solaire de 280 à 4000 nm, Irradiance ASTM G-173-03 (radiation solaire directe). Le domaine bleu représente le domaine spectral du visible.

Le développement de complexes moléculaires photo-actifs dans le domaine du visible a permis de réaliser la photo-réduction du CO₂. Les complexes ruthénium poly-bipyridine bien connus, comme le complexe [Ru^{II}(bpy)₃Cl₂], dont la durée de vie de l'état excité particulièrement longue limite les recombinaisons de charges⁹. Lehn et al. ont montré qu'un système moléculaire mixte composé d'un complexe Ru(bpy)₃Cl₂ comme photosensibilisateur et d'un complexe à base de cobalt comme catalyseur est capable de réduire simultanément l'eau et le CO₂ dans le domaine du visible¹⁰. Du monoxyde de carbone et du dihydrogène ont été obtenus dans un mélange acétonitrile (MeCN) / eau, contenant de la triéthylamine comme donneur d'électrons sacrificiel. Ils ont ensuite montré en 1983 qu'un complexe de rhénium pouvait fonctionner comme photocatalyseur moléculaire pour la réduction du CO₂¹¹. L'utilisation d'un complexe de rhénium [Re(bpy)(CO)₃Cl] avec un donneur sacrificiel, le triéthanolamine (TEOA), peut produire par irradiation dans le domaine du visible majoritairement du CO en mélange avec un peu d'acide formique et de dihydrogène.

Le développement de systèmes hydrides a permis de combiner un photosensibilisateur et un catalyseur pour faire de la catalyse hétérogène. Des matériaux variés ont été élaborés pour améliorer les performances de TiO₂ seul, en utilisant par exemple des semi-conducteurs, des métaux, ou encore des complexes métalliques^{3, 5, 12}. De plus, de nombreux autres photocatalyseurs semi-conducteurs autres que TiO₂ tels que CdS, ZnGa₂O₄ ou Zn₂GeO₄ ont été utilisés en photocatalyse pour la réduction du CO₂, dans le domaine UV¹³. Néanmoins, dans ce domaine, TiO₂ demeure le plus utilisé grâce à sa stabilité photochimique, son abondance et sa faible toxicité¹⁴. Cependant, l'un des problèmes récurrents quant à l'utilisation de semi-conducteurs dans des systèmes photochimiques réside dans leur faible stabilité en photocatalyse qui conduit la plupart du temps à leur corrosion et au relargage d'ions métalliques en solution. L'émergence des MOFs comme matériaux hydrides et fonctionnels a ouvert de nouvelles opportunités dans la conception de photocatalyseurs performants, en combinant catalyseur et photosensibilisateur dans l'architecture cristalline de ce type de matériau¹⁵.

4.1.3. Mécanisme photochimie d'un MOF.

La plupart des ligands organiques choisis pour la formation de MOFs photosensibles sont des composés aromatiques polycarboxylates présentant des propriétés d'absorption des photons induite par leur forte densité électronique. Sans fonctionnalisation particulière, ils absorbent dans le domaine des UV. Les nœuds du MOF (oxo-clusters pour la série UiO-66 et MIL-125) sont quant à eux assimilés à des quantum dots^{16,17}. Les MOFs sont ainsi assimilés à des semi-conducteurs, avec qui ils partagent une valeur de *band gap* large¹⁷. Les linkers peuvent donc potentiellement transférer un de leur électron photo-excité vers le nœud métallique du MOF, en générant une séparation de charge¹⁸⁻²⁰.

En effet, au sein de la structure du MOF, la partie photosensible va servir de pompe à électron. Par absorption d'un photon, un électron de la HOMO (plus haut niveau orbital moléculaire occupé) du photosensibilisateur va être promu sur sa LUMO (plus bas niveau orbital moléculaire inoccupé). Simultanément, ce déplacement d'électron engendre au sein de la HOMO une déficience électronique ou trou, noté h^+ . La LUMO est quant à elle en excès d'une charge négative, noté e^- . Cet électron excité va être transféré à la bande de conduction du nœud métallique du MOF, de plus basse énergie que la LUMO du photosensibilisateur par transfert LCCT (ligand to cluster charge transfer)²¹. Cet apport d'électron dans la bande de conduction du nœud va entraîner l'éjection d'un électron de cette bande, vers la surface du matériau pouvant servir à réduire une molécule d'intérêt. Le trou sera quant à lui comblé par un électron provenant soit d'un donneur sacrificiel d'électron présent en solution, soit par l'oxydation d'un substrat. Ces étapes forment ainsi un cycle catalytique²².

Un phénomène à limiter est la recombinaison électron-trou (figure 81). Ce processus abouti à la dissipation de l'énergie sous forme de lumière ou de chaleur diminuant l'efficacité d'un processus photochimique. La séparation de charge est dépendante de plusieurs facteurs associés aux propriétés structurales et physiques du cristal de MOF. Les défauts dans la maille, ou le manque de cristallinité peuvent perturber la séparation de charge. La cristallinité permet alors d'augmenter les performances photocatalytiques en favorisant la mobilité des charges et diminuant les recombinaisons entre états excités. Le second moyen de diminuer les recombinaisons de charges internes consiste à optimiser la mobilité des charges vers la surface du matériau en réduisant la taille des cristaux vers une taille nanométrique.

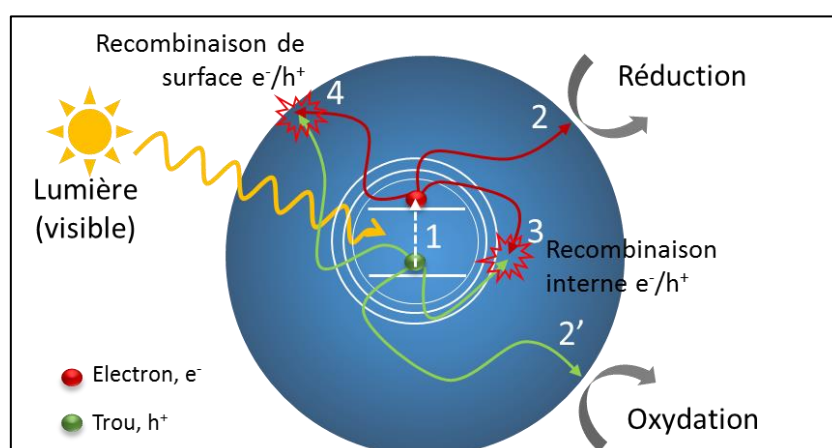


Figure 81 : Schéma des voies de recombinaisons électron-trou (e^-/h^+) après une séparation de charge photo-induite au sein d'un semi-conducteur. Séparation de charge (1), migration vers la surface puis réactions redox (2 et 2'), recombinaison électron trou interne (3) et de surface (4).

4.1.4. MOFs de la série UiO-66 et MIL-125 polyfonctionnels, actifs en photochimie.

L'utilisation de MOF pour photo-réduire le CO₂ est attrayante car certains MOFs ont montré leur potentiel pour la capture et le stockage du CO₂^{23, 24}. Cela montre leur affinité vis-à-vis du CO₂ ainsi que l'accessibilité de leurs cavités, essentiel pour la diffusion d'espèces moléculaires au sein du MOF. De plus, les possibilités de modification post-synthèse permettent potentiellement de contrôler la séparation de charge photo-induite d'un point de vue quantique par le contrôle de la transition HOMO-LUMO qui impacte la durée de vie de l'état excité et la longueur d'onde d'absorption.

La première étude portant sur l'utilisation de MOF en photo-réduction du CO₂ a été effectuée par le groupe de W. Lin²⁵. Les auteurs ont synthétisé des MOFs type UiO-67 dont une partie des linkers ont été remplacés par des complexes photo-actifs à base d'Ir, de Ru ou de Re (figure 82). Le MOF UiO-67 dopé avec un complexe rhénium ([Re'(CO)₃(5,5'-dcbpy)Cl]) a montré de bonnes performances en photo-réduction du CO₂. L'irradiation de ce MOF dans le visible (acétonitrile et TEOA) a permis de réduire le CO₂ en CO, avec un TON (Turn Over Number) de 10,9 en 20 h de réaction. Cependant, ce MOF n'est pas stable puisqu'une grande partie du complexe rhénium est relâché en solution lors de la photocatalyse (43,6 % du rhénium). Les performances obtenues sont par ailleurs trois fois supérieures à celles obtenues avec le complexe moléculaire seul.

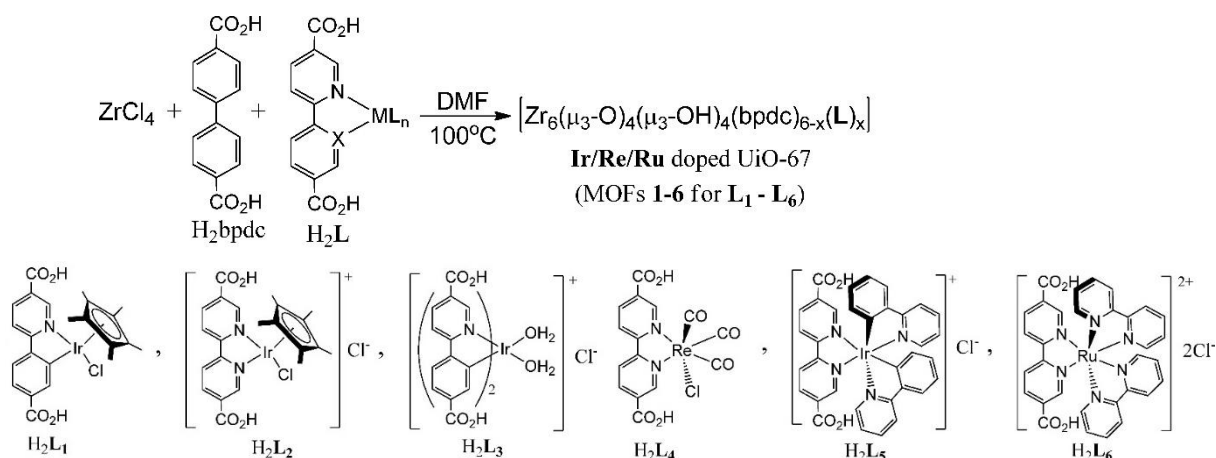


Figure 82 : Linkers photosensibles utilisés pour doper le MOF UiO-67 dans les travaux l'équipe de W. Lin. Adapté avec la permission de réf. 25. Copyright 2012 American Chemical Society.

Pour accroître l'activité photo-catalytique, des nanoparticules de métaux nobles tels que Pt ou Au, servant de co-catalyseur, ont été encapsulées dans un MOF analogue dopé par Ir, UiO-67@Ir²⁶. Plus récemment, l'équipe de Cohen s'est intéressée au MOF UiO-67(Zr), dopé par un complexe de manganèse [Mn(CO)₃Br] par PSM. Associé au photosensibilisateur moléculaire [Ru(dmb)₃]²⁺ (dmb = 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine) en solution avec le donneur d'électrons sacrificiel BNAH (1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide), la photo-réduction du CO₂ dans le domaine du visible a permis de produire des formiates avec un TON de 110 après 18h de réaction. L'équipe de M. Fontecave a également utilisé le MOF UiO-67(Zr) fonctionnalisé par un complexe au rhodium(Cp*Rh(BPYDC)Cl₂) pour la photocatalyse du CO₂²⁷. En présence de [Ru(bpy)₃] en solution, dans MeCN/TEOA, des TON de 42 en formiate et de 36 en H₂ ont été obtenus après 10h d'irradiation.

Inspiré par les travaux de Garcia et al. où la fonctionnalisation du MOF UiO-66(Zr) par une amine via le linker ATA (BDC-NH₂) ont testés en réduction de l'eau montrant une activité photo-catalytique 1,2 fois meilleure que UiO-66 (en formant du dihydrogène sous irradiation dans le domaine des UV)²⁸, le groupe de Li a entrepris cette stratégie avec le MOF MIL-125-NH₂(Ti) pour la réduction photo-catalytique du CO₂ dans le domaine du visible²⁹. La réduction réversible des ions Ti⁴⁺ en Ti³⁺ a été démontrée par ESR. Après 10h d'irradiation (MeCN + TEOA), 8,14 μmol de formiate ont été obtenues (TON de 0,03 par Ti). Dans d'autres travaux, les auteurs ont dopés le MOF MIL-125-NH₂ avec des métaux nobles comme l'or et le platine, permettant d'accroître l'activité catalytique³⁰.

Le groupe de Li a en 2013 utilisé le MOF à base de zirconium UiO-66 en photo-réduction du CO₂¹³. Le linker BDC de ce MOF a été préalablement fonctionnalisé par une amine via le linker ATA. Le MOF UiO-66-NH₂(Zr) irradié dans le domaine du visible a généré 13,2 μmol de formiate en 10h, ce qui est plus que les 8,14 μmol de formate obtenu avec le MOF NH₂-MIL-125 (Ti) dans les mêmes conditions (figure 83)²⁹.

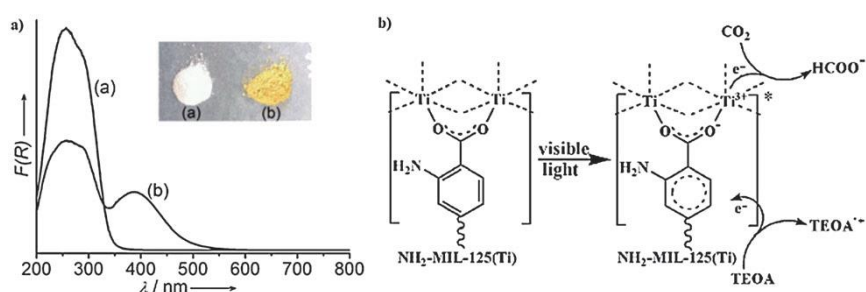


Figure 83 : (a) Spectre d'absorption du MIL-125 (ligne a) et du NH₂-MIL-125 (ligne b). (b) Mécanisme du NH₂-MIL-125 en réduction photocatalytique du CO₂. Adapté avec la permission de réf. 28. Copyright 2012 Wiley-VCH.

Par la suite, l'équipe de Li et al. a reporté le MOF UiO-66-NH₂ dopé au titane par PSE³¹. Outre le fait que l'échange Zr/Ti par PSE n'a pas modifié les propriétés mécaniques son module élastique étant similaire à celui du MOF UiO-66³², le MOF UiO-66-NH₂@Ti est plus efficace en photo-réduction du CO₂ dans la production de formate que sans PSE Zr/Ti. Ce gain de performance est dû à un meilleur transfert électronique entre les électrons photo-excités des groupements amine, et les cations Ti⁴⁺ des nœuds du MOF, c. à d. à une meilleure séparation de charges, comme cela a été montré récemment par les travaux de l'équipe de Li³³. Par la suite, Cohen et al. ont reporté le MOF UiO-66-(NH₂)₂ dopé au titane, présentant un meilleur taux catalytique en photo-réduction du CO₂, que le UiO-66-NH₂@Ti analogue (respectivement un TON de 6,27 et 4,66)³⁴.

Enfin, Morris *et al.* ont étudié les propriétés photophysiques du MOF UiO-67 dopé par des complexes ruthénium bipyridine³⁵. Le temps de vie de l'état excité à 455 nm de 1,4 μs laisse envisager l'utilisation potentielle des électrons photoexcités dans des réactions photochimiques. Compte tenu des performances des MOFs UiO-66 dopés présentées précédemment et des propriétés photophysique du MOF UiO-67@Ru, notre équipe s'est récemment intéressée au MOF UiO-67 intégrant un photosensibilisateur à base de ruthénium et un catalyseur au titane intégré dans les nœuds du réseau cristallin (nœud mixte Zr/Ti) par PSE¹. Ce MOF a montré de très bonnes performances en photodégradation de polluants organiques (bleu de méthylène) dans le domaine du visible.

L'ensemble des résultats obtenus à ce jour dans le domaine de la séparation de charge photo-induite par des MOFs semblent prometteurs en raison de leur versatilité car leurs propriétés photophysiques comme la durée de vie de l'état excité et la longueur d'onde d'absorption sont modulables. Dans le cadre de ces travaux nous nous sommes intéressés à l'étude de l'activité photochimique des deux types de MOF fonctionnalisés et supportés sur substrat TCO précédemment présentés : les MOFs à base de Zr (UiO-67 et MOF-867) et les MOFs à base de Ti (MIL-125). A notre connaissance, il s'agit de la première fois que ce type de dispositif (MOF sur support transparent et conducteur) est appliqué en photo-réduction du CO₂.

4.2. Photo-dégradation du bleu de méthylène (B.M).

4.2.1. Méthodologie.

La photo-dégradation de composés organiques par les MOFs est un moyen de détruire les polluants organiques tels que les colorants, dans les eaux usées, mais c'est également un moyen de tester la performance de ces matériaux en photochimie. Ainsi, de nombreux MOFs ont été utilisés sous forme de poudre, pour photo-dégrader des colorants organiques³⁶. Ici, nous nous intéressons à la photo-dégradation du bleu de méthylène (B.M) en solution aqueuse, avec nos différents systèmes basés sur le MOF UiO-67, développés sur support ITO. Les quatre systèmes suivants ont été étudiés :

UiO-67/ITO ; UiO-67@Ru/ITO ; UiO-67@Ti/ITO ; UiO-67@Ru-Ti/ITO.

Ces quatre systèmes, présentant différents dopages métalliques, vont nous permettre de suivre les performances photo-catalytiques de nos systèmes et de distinguer les apports du photosensibilisateur et du catalyseur. En outre il s'agit principalement de vérifier le comportement du système UiO-67@Ru-Ti sur ITO, qui permettrait de démontrer la nécessité de disposer du photosensibilisateur et du catalyseur au sein de la structure du MOF.

La méthodologie utilisée est la suivante. Chaque plaque ITO comprenant les MOFs greffés sont immergées dans un flacon contenant une solution de bleu de méthylène de concentration connue (1,5 mg/L). Les flacons sont alors stockés 12h, à l'abri de la lumière, afin que les MOFs adsorbent au maximum le bleu de méthylène.

Ensuite, les plaques, devenues bleues après adsorption du B.M (fig. 84 c), sont introduites chacune dans un tube en quartz. Chaque plaque est positionnée verticalement puis une nouvelle solution de bleu de méthylène de concentration connue (1,5 mg/L) est ajoutée, jusqu'à l'immersion totale de la plaque. Il est en effet choisi de travailler à des concentrations faibles en B.M pour éviter une occultation trop importante par ce dernier³⁷. Le matériel utilisé est un photo-réacteur composé de 16 lampes dont le maximum d'émission est à 419 nm. Les lampes sont positionnées tout autour des tubes en quartz, qui sont eux même au centre du photo-réacteur (fig. 84 a et b). Compte tenu de la chaleur résiduelle des lampes, la température lors des essais est d'environ 60°C. La photo-dégradation est effectuée en mode statique, et un prélèvement de 1,5 mL dans chaque tube est effectué toutes les heures pour mesurer un spectre d'absorption et suivre la variation de la concentration du B.M à son maximum d'absorption à 664 nm.

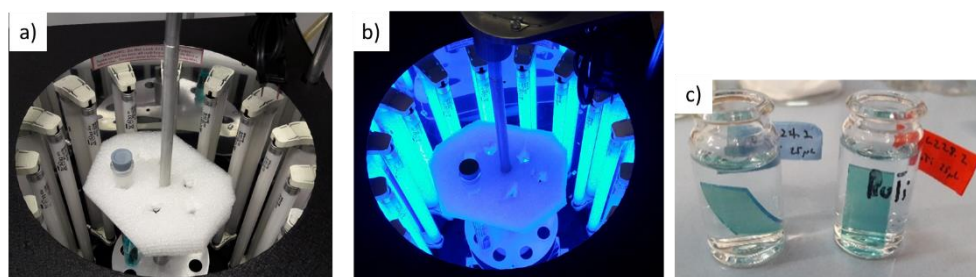


Figure 84 : Photographies du photoréacteur accompagné d'un tube en quartz renfermant un échantillon de MOF supporté sur ITO dans du bleu de méthylène avant irradiation (a) ; pendant irradiation à 419 nm (b) et exemples de plaques UiO-67@Ti (gauche) et UiO-67@Ru-Ti (droite) après incorporation du bleu de méthylène 12h (c).

4.2.2. Résultats et cinétique de photo-dégradation.

Les résultats de la photo-dégradation du B.M par les 4 systèmes pendant 6 heures d'irradiation sont présentés sur la figure 85. Les résultats indiquent que les échantillons ITO vierge, UiO-67/ITO et que UiO-67@Ru/ITO n'ont pas d'activité particulière car ils suivent la même tendance que le blanc (B.M seul), qui correspond à une faible photo-dégradation due à la photolyse du B.M au cours du temps. Le B.M se dégrade alors d'environ 25 % après 6 heures. Cette dégradation résiduelle est en accord avec la littérature³⁶.

En revanche, la photo-dégradation du B.M est plus importante dans le cas où les MOFs sur plaque ITO ont subi un échange (PSE) Zr/Ti (introduction du catalyseur). En effet, les deux systèmes UiO-67@Ti/ITO et UiO-67@Ru-Ti/ITO sont plus efficaces en comparaison du témoin, et UiO-67@Ru-Ti/ITO a une meilleure efficacité de photo-dégradation que UiO-67@Ti/ITO, son analogue sans ruthénium.

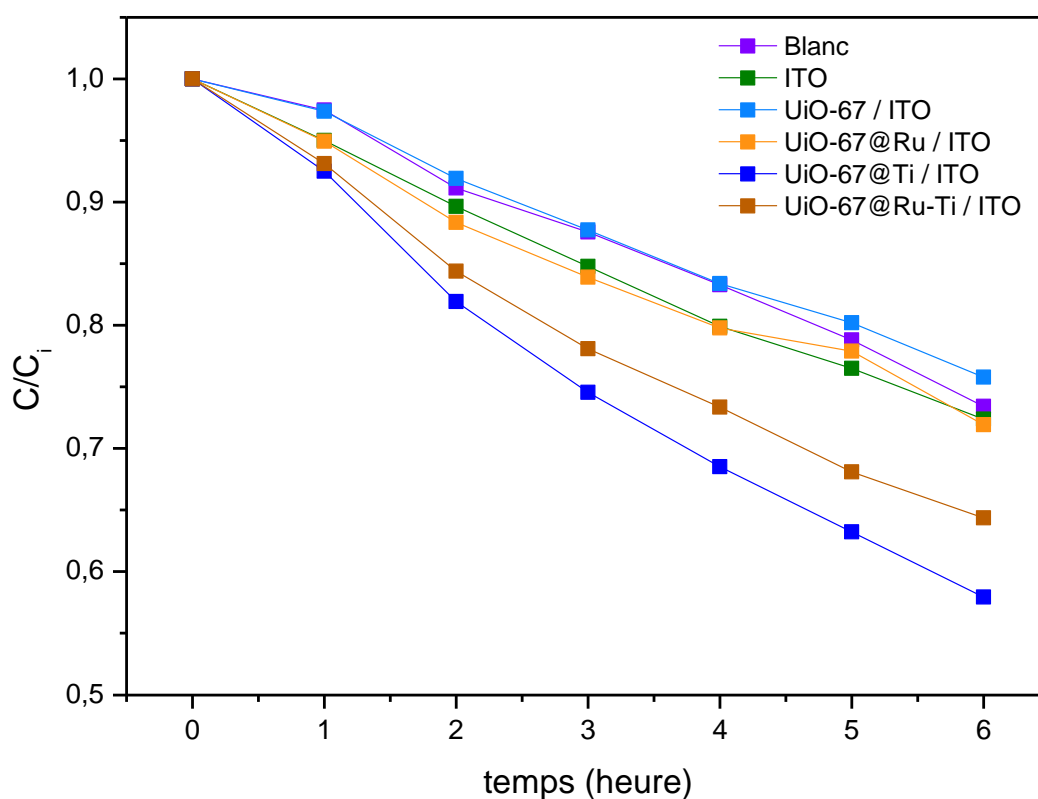


Figure 85 : Dégradation du bleu de méthylène (1,5 mg/L) par différents systèmes de MOF UiO-67 sur ITO. Les systèmes sont le bleu de méthylène seul (violet), une plaque ITO (vert), UiO-67/ITO (bleu clair), UiO-67@Ru/ITO (orange), UiO-67@Ti/ITO (bleu marine) et UiO-67@Ru-Ti/ITO (marron).

La cinétique de la réaction de photo-dégradation du B.M opérée par nos systèmes est investiguée. Les données expérimentales sont tracées en utilisant le logarithme du rapport des concentrations mesurées. Les courbes obtenues sont linéaires et suivent le modèle catalytique de pseudo premier ordre indiqué par l'équation (8) ci-dessous.

$$- \ln (C/C_i) = k t \quad (8)$$

Où C/C_i désigne la concentration à l'instant t par rapport à la concentration initiale, k est la constante de réaction et t le temps.

Il en est déduit la valeur de k représentant la vitesse de réaction, donnant ainsi une indication de l'activité du catalyseur. Les vitesses de réactions des différents systèmes sont résumées dans le tableau 4.

Le système UiO-67@Ru-Ti/ITO montre bien une plus grande constante de réaction ($2,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) que son analogue sans ruthénium ($1,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) (la vitesse étant de $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour le B.M seul). L'apport du ruthénium améliore donc les performances d'environ 25 %.

Système	Irradiation centrée 419 nm, 6h.	
	C/C_0 (%)	k (min^{-1})
UiO-67@Ru-Ti/ITO	48,4	$2,0 \cdot 10^{-3}$
UiO-67@Ti/ITO	56,6	$1,6 \cdot 10^{-3}$
UiO-67@Ru/ITO	71,9	$0,9 \cdot 10^{-3}$
UiO-67/ITO	75,8	$0,7 \cdot 10^{-3}$

Tableau 4 : résultats de la photo-dégradation du bleu de méthylène pour les différents échantillons ([B.M] = 1,5 mg/L).

4.2.3. Mécanisme de photo-dégradation.

L'évolution des spectres d'absorbance UV-VIS de la solution B.M en fonction du temps (lors de chaque prélèvement) est donnée pour le système UiO-67@Ru-Ti/ITO et comparé au B.M seul, dans la figure 86. L'allure des spectres acquis nous apporte des indications sur le mécanisme de dégradation. Le B.M présente deux pics d'absorption majeurs à 292 nm et 664 nm. Ils sont dus aux noyaux benzène et aux liaisons hétéropolyaromatiques. En solution aqueuse, le pic principal à 664 nm est accompagné d'un second pic à 615 nm. Ils correspondent respectivement au monomère et au dimère du B.M.

Un déplacement hypsochrome du maximum d'absorption de 664 nm à 652 nm est observé au cours du temps, uniquement pour les plaques ayant subies l'échange Zr/Ti par PSE. Ce déplacement hypsochrome est observé dans la littérature dans le cas où le B.M est dégradé par des semi-conducteurs³⁸⁻⁴⁰. Il a été relié à des processus de N-déméthylation du Bleu de méthylène⁴¹.

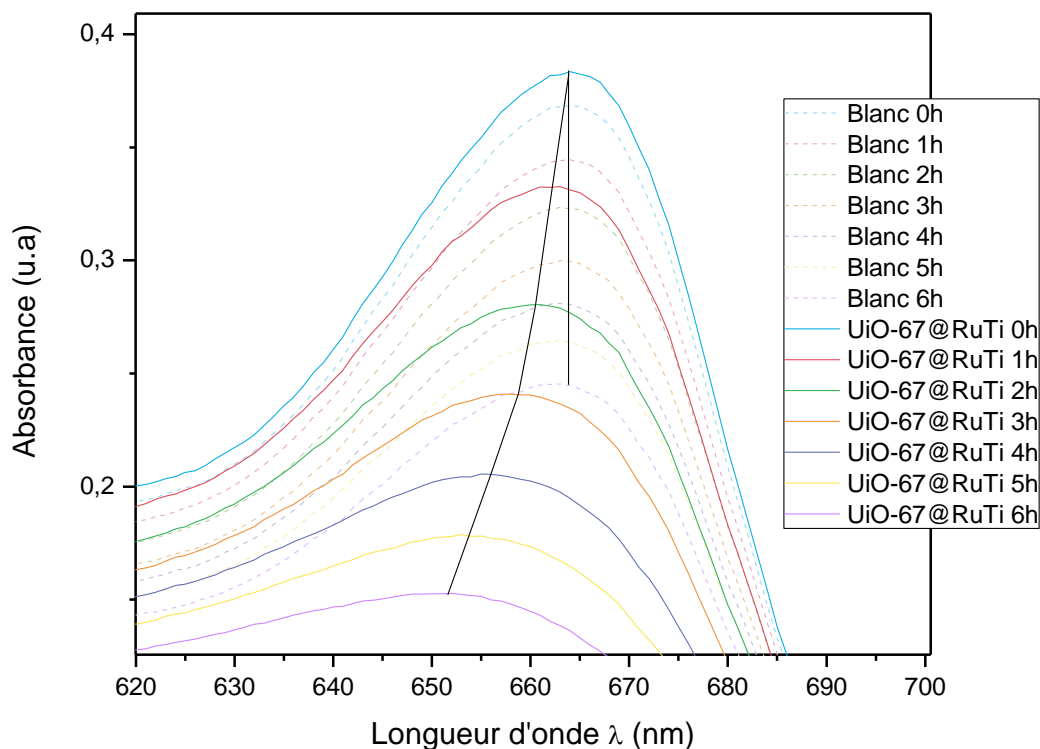
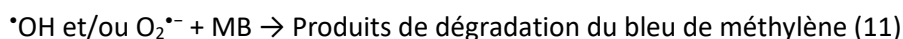
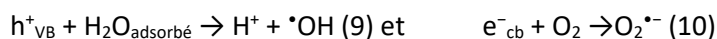


Figure 86 : Spectres UV-visibles centrés à 664 nm du B.M après irradiation à 419 nm pendant 6h du témoin (B.M seul) du système UiO-67@Ru-Ti/ITO, respectivement représentés par les couleurs claires et foncés.

Par ailleurs, le déplacement hypsochrome s'observe visuellement par une coloration violette de la solution, uniquement pour les deux systèmes sur ITO, UiO-67@Ti et UiO-67@Ru-Ti. Cela indique qualitativement la dégradation du B.M en thionine (figure 87).

Il est rapporté dans la littérature que la photo-dégradation de molécules organiques comme le B.M se produit par la génération de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Ces radicaux jouent un rôle clé en photocatalyse hétérogène pour la dégradation de polluants organiques. En effet, ces derniers réagissent directement avec les molécules de colorants adsorbés à la surface du MOF (équations 9 – 11). Par LCCT, les électrons de la bande de valence du photosensibilisateur sont transférés à la bande de conduction des nœuds titane du MOF. Une paire électron-trou est générée par les nœuds du MOF. Les électrons excités vont générer les radicaux anioniques superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) tandis que les trous vont générer les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Les trous, aux capacités oxydantes, vont alors oxyder les espèces adsorbées. Les radicaux ($\bullet\text{OH}$) générés sont en effet capables de réagir avec les colorants azoïques et de les décomposer selon le schéma proposé suivant (fig. 87)^{36,42,43}.



Les produits de dégradation du bleu de méthylène sont les suivants :

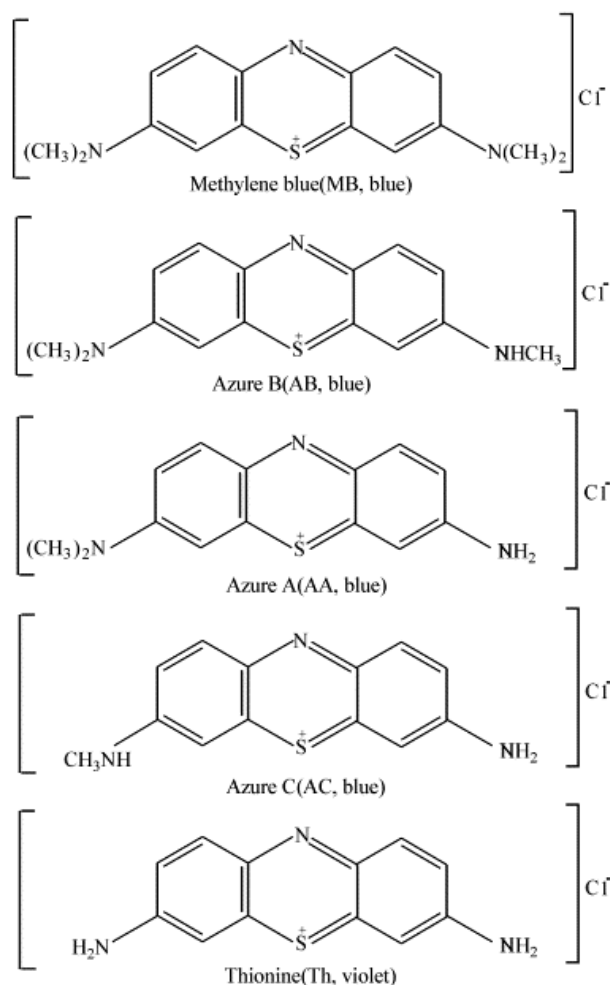


Figure 87 : Produits de dégradation du bleu de méthylène, présenté avec le groupement auxochrome alkylsulfate⁴¹ (le groupement auxochrome alkylamine est également envisageable⁴⁴).

Les variations d'absorbance de la solution en présence des systèmes UiO-67@Ti/ITO et UiO-67@Ru-Ti/ITO sous irradiation sont donc attribuables à une réaction photocatalytique (générant de nombreux radicaux hydroxyles). Les autres systèmes et les blancs suivent quant à eux la simple photolyse du B.M sous action de l'irradiation des lampes.

4.2.4. Cyclabilité des systèmes de MOF photo-actifs supportés sur ITO.

Comme seuls les deux systèmes UiO-67@Ti/ITO et UiO-67@Ru-Ti/ITO photo-dégradent efficacement le B.M, seule la cyclabilité de ces deux systèmes a été étudiée. Entre chaque cycle, les plaques sont lavées avec du B.M à 1,5 mg/L puis mises à incuber dans une nouvelle solution sur 12h.

Les résultats des cycles montrent une excellente stabilité des systèmes, puisque l'activité catalytique ne se dégrade pas au cours des cycles (figure 88).

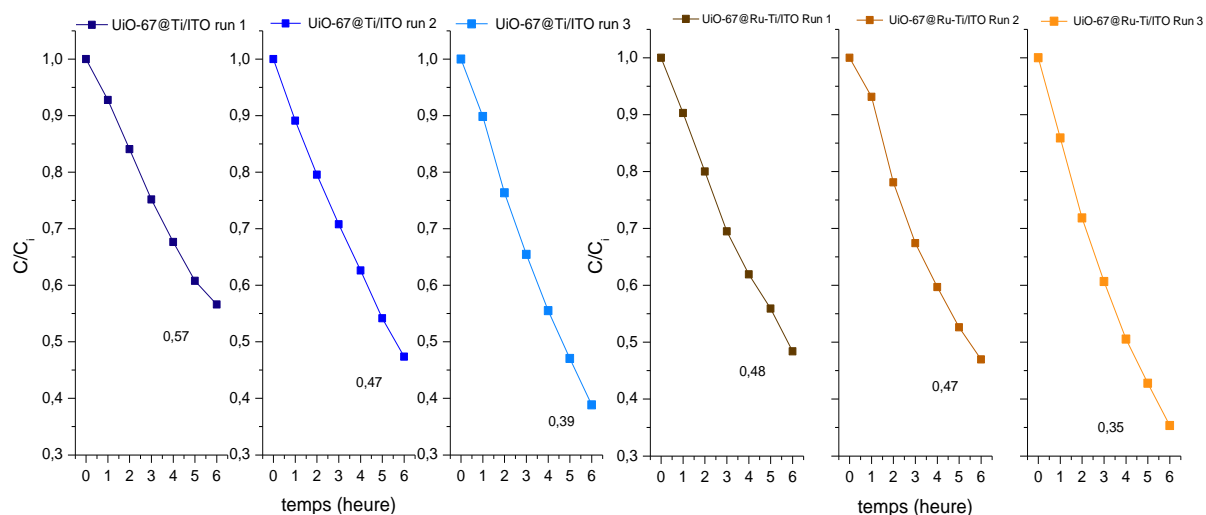


Figure 88 : Cyclage des systèmes UiO-67@Ti/ITO (courbes bleues) et UiO-67@Ru-Ti/ITO (courbes oranges) pour la photo-dégradation du bleu de méthylène (1,5 mg/L), à 419 nm, pendant 6 heures pour chacun des trois cycles.

La faible vitesse de dégradation du bleu de méthylène peut être imputée à plusieurs facteurs. En premier lieu, la quantité de MOF supporté sur la plaque TCO est relativement faible. De plus, le photo-réacteur utilisé lors de ces essais n'est pas optimal. La lumière émise n'est pas monochromatique et le maximum d'émission est situé vers 419 nm, ce qui est assez éloigné des 460 nm du maximum d'absorption du photosensibilisateur RuDCBPY (composé 3). De plus, le flux lumineux d'une puissance modeste n'est pas focalisé sur les échantillons. Or, ces facteurs contrôlent la génération de radicaux qui vont initier la dégradation du bleu de méthylène.

Cette étude sur la photo-dégradation du B.M montre que nos systèmes dopés au ruthénium et au titane sont utilisables sur TCO pour réaliser des réactions photochimiques. L'étude de la cyclabilité permet également de mettre en avant la robustesse des dispositifs étudiés (à l'inverse des dispositifs incluant des semi-conducteurs comme présenté dans l'introduction à l'instar du TiO₂). Le système UiO-67@Ru-Ti présente les meilleures performances de photodégradation du bleu de méthylène prouvant que le concept de MOF UIO-67 polyfonctionnalisé sur surface développé dans le cadre de ces travaux est potentiellement transposable à du stockage de l'énergie par la photo-réduction du CO₂.

4.3. Photo-réduction du CO₂.

L'état de l'art a montré que les systèmes UiO-67@Ru et MIL-125-NH₂ sont capables de réduire le CO₂, dans le domaine du visible sous forme de poudre. Or, jusqu'à présent, sur support TCO, seul UiO-67 avec un catalyseur à base de ruthénium a été utilisé en électrochimie pour oxyder de l'eau^{45,46} ou comme photoanode dans un dispositif DSSC⁴⁷. Pour le MIL-125-NH₂, ce matériau n'a jamais été utilisé sur support solide TCO en électrochimie ou photochimie. Cette partie présente les essais préliminaires de photo-réduction de CO₂ qui ont été réalisés sur nos systèmes MOF-867 et MIL-125 sous forme de couches minces et sous forme de poudre, au Collège de France à Paris.

4.3.1 Méthodologie.

A) Les donneurs d'électrons sacrificiels utilisés :

Dans la plupart des systèmes photo-catalytiques utilisant un métal de transition comme photosensibilisateur en photo-réduction du CO₂, les cycles catalytiques nécessitent l'intervention d'un donneur d'électrons sacrificiel. Ce dernier est une espèce moléculaire en charge de régénérer le degré d'oxydation initial du photosensibilisateur par transfert d'électron. Pour éviter une rétro-donation de l'électron, il est nécessaire que le donneur d'électrons externe subisse une dégradation, le plus souvent par déprotonation, le donneur d'électrons perdant ainsi sa capacité d'oxydation. Il convient également de veiller à ce que le donneur d'électron sacrificiel lors de sa dégradation, n'empoisonne pas le mécanisme photo-catalytique⁴⁸. Dans la plupart des systèmes étudiés pour la photo-réduction du CO₂, la triéthanolamine (TEOA) et/ou le 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH) sont ajoutés au milieu réactionnel.

- La triéthanolamine ou TEOA.

Cette amine aliphatique correspond au donneur d'électron sacrificiel le plus utilisé dans les études portant sur la photo-réduction du CO₂. Ceci dit, le pouvoir réducteur du TEOA ($E^{\circ}_{(\text{TEOA})} = 0,80 \text{ V vs. SCE dans MeCN}$) n'est parfois pas suffisant et le TEOA ne se comporte pas comme un donneur d'électron sacrificiel suffisamment efficace. C'est pourquoi, comme le montre la figure 89, le TEOA est capable de céder un électron et un proton, grâce au TEOA^{•+} qui forme ensuite un radical centré sur le carbone, qui est une espèce très réductrice.

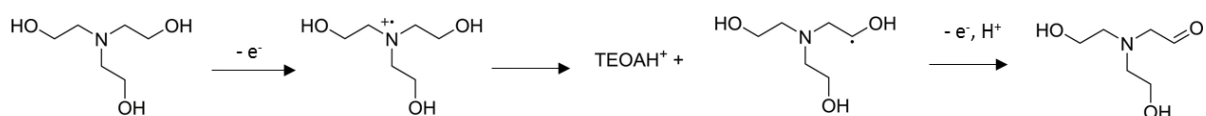


Figure 89 : Schéma de dégradation du TEOA lors de l'oxydation monoélectronique. Adapté avec la permission de réf. 48. Copyright 2016 Elsevier.

- Le BNAH ((1-benzyl-1,4- dihydronicotinamide).

Le BNAH (analogue au NAD(P)H) est souvent employé en photo-réduction du CO₂ en complément du TEOA. Le BNAH peut en effet désexciter le ruthénium (II), grâce à son pouvoir réducteur élevé ($E^\circ = 0,57V$ vs. SCE dans MeCN)⁴⁹. L'étape de déprotonation du BNAH intervient dans un second temps grâce à la présence de TEOA dans le milieu réactionnel qui joue le rôle de base. Comme le montre la figure 90, le BNAH est capable de céder deux électrons et un proton, ce qui est favorable pour la réduction du CO₂ par des voies multi-électroniques⁵⁰ (Cf. § 4.1.2.). En revanche, la formation de dimères BNA₂ peut être réalisée par réaction entre deux formes oxydées déprotonées du BNAH conduisant à une diminution de l'efficacité de la réaction photo-catalytique.

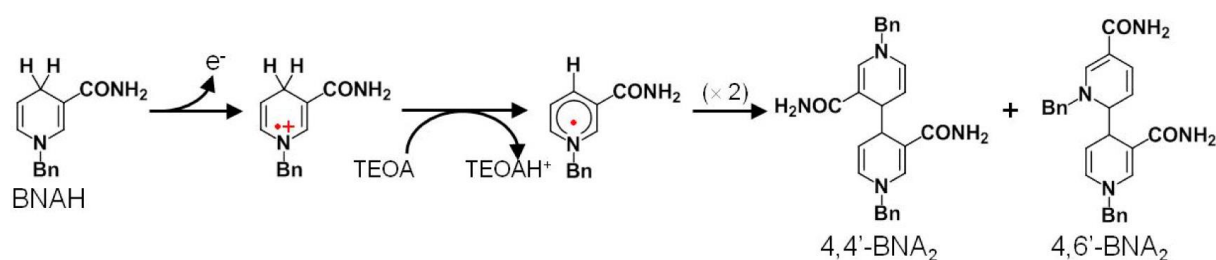


Figure 90 : Schéma de la dégradation du BNAH avec le TEOA, par oxydation mono-électronique. Adapté avec la permission de réf. 50. Copyright 2013 Elsevier.

B) Montage expérimental : description du matériel :

Le banc optique permettant de conduire les expériences en photocatalyse est équipé d'une lampe au xénon (280 W). La lumière de la lampe est filtrée par un système de filtres (eau et filtres optique (415nm ou 450 nm)) visant à bloquer les rayonnements U.V. Il s'en suit un système de lentilles convergentes chargées de focaliser le faisceau lumineux incident en direction de la fenêtre du support de la cuvette en quartz, situé en bout de la ligne de lumière (1 cm²). Au dos de la cuvette se trouve un agitateur chargé d'agiter une bille magnétique au fond de la cuvette. La cuvette est thermostatée à 20 °C. Le banc optique est représenté par le schéma et la photo de la figure 91. La plaque TCO greffée de MOF est soigneusement placée verticalement, la face non greffée plaquée contre l'une des parois de la cuvette.

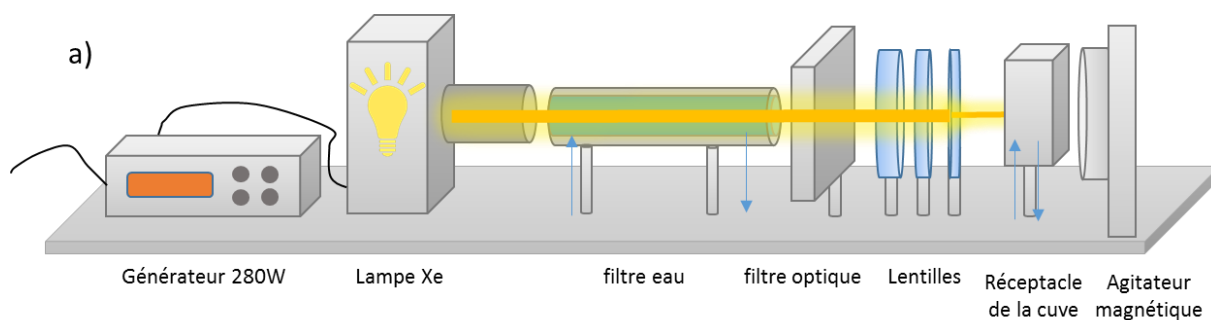




Figure 91 : Schéma optique utilisé (a) et photographie du banc lors de son utilisation en photocatalyse (b).

C) Préparation des échantillons :

Une fois la plaque ou la poudre de MOF insérée dans la cuvette contenant 2 mL du milieu réactionnel, cette dernière est recouverte d'aluminium pour protéger les composés de la lumière. La cuvette est saturée en CO_2 par bullage dans la solution pendant quinze minutes. Un prélèvement gazeux ($50 \mu\text{L}$) du volume mort de la cuvette est effectué pour être injecté et mesuré en GC-MS afin de contrôler qu'il n'y ait plus d'oxygène. La cuvette est ensuite mise sur le banc optique sous irradiation. En fin d'expérience un prélèvement gazeux est effectué pour être analysé. Il s'agit de mesurer les éventuels gaz formés par décomposition du CO_2 : CO et/ou H_2 . La solution est ensuite récupérée, centrifugée puis elle est analysée par chromatographie ionique pour vérifier la présence de formiate. Les méthodologies des techniques chromatographiques sont détaillées en annexe A11.

4.3.2. Conditions expérimentales.

A) Systèmes testés :

Les deux systèmes testés sont les suivants :

- Le système MOF-867, avec :

MOF 867@Ru (13% Ru*)
MOF 867@Ru-Ti (13 %Ru, 10%Ti*)

- Le système MIL-125 avec :

MIL-125
MIL-125-NH₂

** d'après les mesures ICP-OES poudres.*

Chacun de ces systèmes a été utilisé sous forme de poudre et de MOFs greffés sur plaque ITO pour les systèmes MOF-867 et sur FTO pour les systèmes MIL-125. Ils sont synthétisés selon les conditions opératoires de références précédemment exposées.

B) Conditions expérimentales :

Deux conditions ont été mises en œuvre afin de déterminer le rôle du donneur d'électron sacrificiel.

- Condition 1 : TEOA seul

Le milieu d'étude utilisé (2 mL) est composé du mélange suivant : le solvant acétonitrile, et le donneur d'électrons sacrificiel le TEOA, avec un rapport MeCN/TEOA de 5:1 (v/v). Les MOFs sur TCO recouvrent 0,45 cm² de la plaque irradiée. Il s'agit du pourcentage de MOF recouvrant la plaque TCO (60 %) de la zone irradiée, la plaque TCO faisant 0,8 cm². Les MOFs sous forme de poudre sont à une concentration de 0,3 mmol/L.

- Condition 2 : TEOA + BNAH

Le second milieu utilisé reprend les conditions précédentes, avec l'ajout du BNAH. Le TEOA sert de base pour la déprotonation du donneur d'électron sacrificiel le BNAH.

Le milieu d'étude utilisé (2 mL) est donc le suivant : le mélange MeCN/TEOA 5:1 (v/v). Le BNAH est introduit à une concentration de 0,1 mol/L. Les MOFs sur TCO représentent 0,45 cm² de la plaque* et les MOFs sous forme de poudre sont à une concentration de 0,3 mmol/L

Dans les deux conditions, la cuvette est sous agitation magnétique (bille). Les échantillons (poudre et sur TCO) ont été préalablement séchés dans une étuve à 40°C (1h).

C) Estimation des quantités de MOF et de catalyseur utilisés (TCO et poudre) :

Les quantités de MOF et des unités catalytiques sont présentés dans le tableau 5. Elles sont essentielles pour pouvoir calculer les TON (Turnover number) des différents systèmes afin de pouvoir établir des comparaisons. Pour chacun des systèmes, la composition élémentaire donnée dans la ligne composition du tableau 5 est calculée d'après les résultats des analyses élémentaires obtenues par ICP-OES. La composition élémentaire exacte du MOF sert alors à obtenir les quantités molaires des différents éléments constitutifs du MOF considéré.

Les quantités élémentaires des poudres sont calculées à partir de la masse pesée et de la composition du MOF. Les quantités élémentaires pour les MOFs sur TCO sont quant à elles estimées. Elles sont estimées à partir de la densité de cristaux sur le substrat TCO déterminée grâce à l'analyse des images MEB, en connaissant l'aire des objets et leur densité massique. Toutefois, les quantités ont également été calculées en effectuant la dissolution des cristaux de MOF sur TCO en milieu basique (soude 10M). La quantité de ligand organique libérée lors de la dissolution est suivie par spectroscopie UV. Les résultats sont proches de ceux estimés par la densité des cristaux. Cependant, comme la dissolution en milieu basique est incomplète, seule l'estimation via la densité est considérée.

Système		MOF-867@Ru-Ti	MOF-867@Ru-Ti / ITO	MIL-125-NH₂	MIL-125-NH₂ / FTO	
<i>Composition</i>		$Zr_{5,4}Ti_{0,6}O_4(OH)_4(BPYDC)_{5,265}(Rubpy_2DCBPY)_{0,735}$		$Ti_8O_8(OH)_4[C_8O_4H_5N]_6$		
<i>Masse molaire</i>		2361,5		1653		g/mol
<i>Masse pesée ; (Estimée)</i>		0,5	(0,01)	0,5	(0,011)	mg de MOF
<i>Quantité</i>	MOF	0,21	$4,23 \cdot 10^{-3}$	0,3	$6 \cdot 10^{-3}$	μmol
	Zr	1,14	$25 \cdot 10^{-3}$			μmol
	Ti	0,13	$3 \cdot 10^{-3}$	2,42	$48,4 \cdot 10^{-3}$	μmol
	Zr + Ti	1,27	$28 \cdot 10^{-3}$			μmol
	Ru	0,015	$3 \cdot 10^{-3}$			μmol

Tableau 5 : Quantités de MOF et de catalyseur utilisés sur TCO et sous forme de poudre.

4.3.3. Résultats catalytiques du système MOF-867.

Pour le système MOF-867 aussi bien sur ITO qu'en poudre, seul du formiate a été détecté lorsqu'une activité catalytique a été obtenue. La production de H₂ ou de CO n'a pas été observée.

A) Système MOF-867 Poudre :

Les résultats obtenus pour les systèmes à base de MOF-867 sous forme de poudres sont présentés dans le tableau 6. Les conditions 1 et 2 ont d'abord été testées avec le système MOF-867@Ru-Ti afin de déterminer les conditions expérimentales optimales. Il s'avère que l'utilisation de la condition 1 a permis d'obtenir une production de formiate plus élevée qu'avec l'ajout du BNAH (respectivement 1,6 μmol de formiate et 1,22 μmol de formiate). La condition 1 est donc utilisée pour la suite des tests avec le système MOF-867.

Système (poudres)	Condition	Durée	Formiate (μmol)	TOF (h ⁻¹) MOF	TON Ru	TON Ti
MOF-867@Ru Ti	1	4 h	1,6	1,9	10,8	12,6
	2 (BNAH)	4 h	1,22	1,4	8,2	9,6
	1	14 h	0,30	0,1	2,0	2,4
MOF-867@Ru	1	4 h	1,26	1,5	8,5	

TOF (h⁻¹) MOF = μmol.h⁻¹_(formiate)/μmol_(MOF) ; TON = μmol.h⁻¹/μmol Ti ; h⁻¹ = par heure moyenne.

Tableau 6 : Résultats de l'activité catalytique pour le système MOF-867 poudre.

Les résultats sont meilleurs avec le TEOA seul, qu'avec le BNAH. Cela est probablement dû à un retour d'électron du PS* vers le BNA₂. Le TEOA seul peut indirectement servir de réducteur grâce à sa dégradation sous forme de radicaux⁵¹ (figure 92).

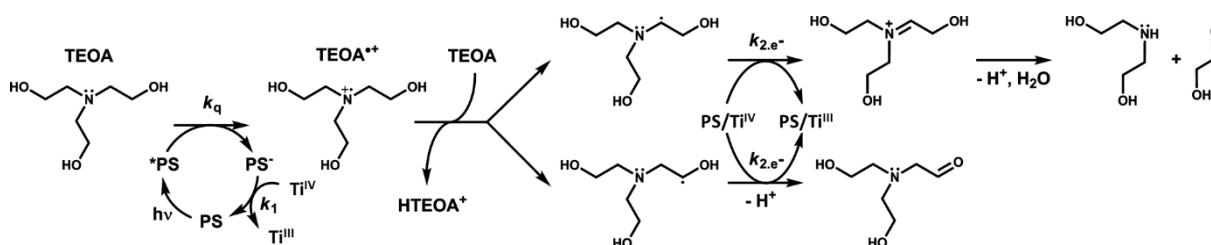


Figure 92 : Mécanisme de réduction des nœuds titane, par le TEOA. Adapté avec la permission de réf. 51. Copyright 2010 American Chemical Society.

Les résultats montrent une production plus importante de formiate pour le MOF-867@Ru-Ti (1,6 μmol) que pour le MOF-867@Ru (1,26 μmol), en 4h d'irradiation. Ce résultat tend à montrer l'apport des nœuds titane dans le transfert d'électrons LCCT au sein du MOF.

Par contre, après 14h d'irradiation du système MOF-867@Ru-Ti, seule 0,3 μmol de formiate ont été mesurées. Cette chute brutale de la quantité de formiate peut être attribuée à un arrêt du système catalytique couplé à une absorption du formiate par le MOF.

B) Système MOF-867 sur plaque ITO :

Les résultats obtenus pour le système MOF-867 sur ITO sont présentés dans le tableau 7. Tous ont été menés dans la condition 1.

Système (sur ITO)	Durée	Formiate (μmol)	TOF (h^{-1}) MOF	TON Ru	TON Ti
MOF-867@Ru Ti	4 h	1,01	54,2	309	361
	8 h	1,4	37,6	428	501
	14 h	1,21	18,6	370	433
MOF-867@Ru	4 h	0,3	16,1	92	
	14 h	1,58	24,2	483	
MOF-867	14 h	0,32	4,9		

Tableau 7 : Résultats de l'activité catalytique pour le système MOF-867 sur ITO.

Par comparaison avec les résultats présentés précédemment, il apparaît que les systèmes supportés produisent des quantités de formiate similaires aux systèmes poudre bien que leur quantité dans le milieu réactionnel soit largement inférieure. L'activité photo-catalytique des systèmes supportés est donc bien supérieure à celle des systèmes poudre. On note que pour les systèmes supportés sur ITO, l'incorporation du titane a un effet plus prononcé sur la production de formiate puisqu'après 4h de catalyse le dispositif MOF-867@Ru-Ti/ITO produit 1,04 μmol de formiate, contre seulement 0,3 μmol pour MOF-867@Ru/ITO. Pour des temps d'irradiation plus importants, la décroissance de la quantité de formiate est plus limitée que pour les systèmes poudre probablement en lien avec la faible quantité de MOF en contact avec le milieu réactionnel limitant ainsi l'adsorption du formiate (figure 93).

Enfin, les tests de MOF-867@Ti sur ITO et sous forme de poudre restent à effectuer.

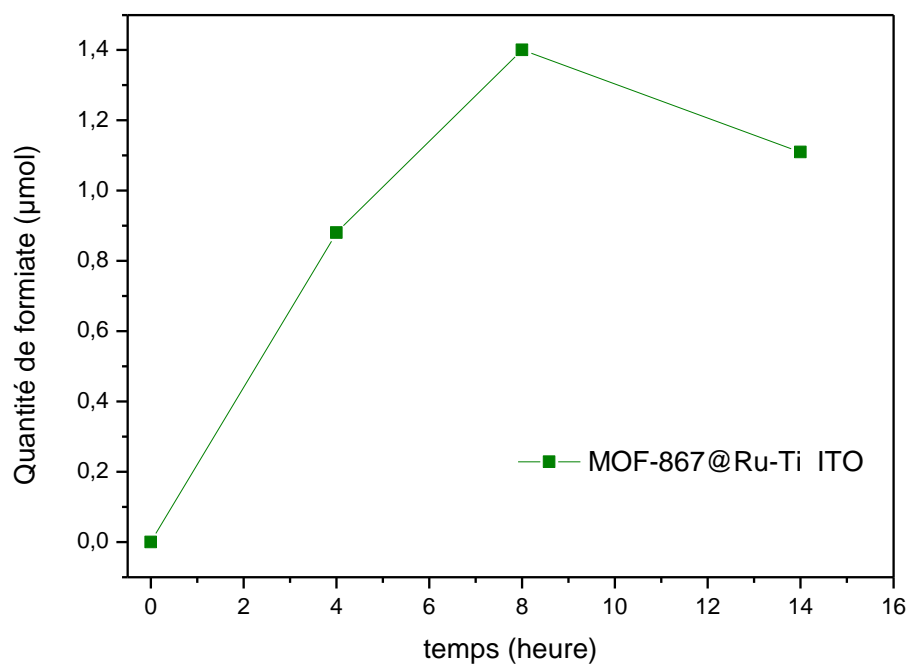


Figure 93 : Graphique de la quantité de formiate formé au cours du temps de l'objet MOF-867@Ru-Ti/ITO.

4.3.4 Résultats catalytiques du système MIL-125.

Pour le système MIL-125 aussi bien sur FTO qu'en poudre, seul du formiate a été détecté lorsqu'une activité catalytique a été obtenue. Aucun gaz H₂ ou CO n'a été obtenu.

Le MIL-125-NH₂ a été testé dans les conditions 1 et 2. Comme les résultats obtenus dans les conditions 2 (ajout du BNAH) sont meilleurs, seuls ces derniers seront présentés ici pour plus de clarté. Lorsqu'il est supporté sur FTO, le MIL-125-NH₂ conduit à la production de 1,28 μmol de formiates dans les conditions 2, au bout de 4 heures d'irradiation (tableau 8). Une production de 1,3 μmol de formiate est atteinte pour le MIL-125-NH₂ sous forme de poudre bien que la quantité de MOF dans le milieu réactionnel soit largement supérieure aux systèmes supportés (tableau 9). De nouveau, ces résultats prouvent une augmentation significative de l'activité photo-catalytique induite par le greffage sur support. On constate que pour des temps d'irradiation plus longs (8h), l'activité catalytique semble diminuer (figure 94).

Il est à souligner qu'une activité catalytique est mesurée pour le MIL-125 sur FTO puisqu'en 14 heures, 0,56 μmol de formiate est analysée, quantité moins importante que celle produite par le système MIL-125-NH₂ sur des temps plus courts (1,28 μmol en 4h). Le MIL-125 étant inactif dans le domaine du visible, ce taux obtenu doit être confirmé. L'activité catalytique observée peut provenir de rayonnements UV non filtrés ou bien de défauts au sein du réseau du MOF lors de la synthèse. L'ajout de modulateur comme l'acide acétique peu en effet engendré des vacances de ligands au sein du MOF. De tels défauts pourraient conduire à la formation de nœuds Ti³⁺, comme cela peut être rencontré pour TiO₂⁵². Cela décalerait l'absorption du MOF MIL-125 dans le domaine du visible. Cependant cette hypothèse n'est pas confirmée par les mesures en spectrométrie UV-VIS ni par ATG, qui aurait mesuré respectivement un décalage d'absorption et une perte de masse différente de la perte de masse théorique (12 ligands par clusters). On peut également imputer cette activité catalytique à la surface de FTO non couverte par les cristaux de MOF. Une mesure doit être réalisée en présence d'une plaque de FTO vierge pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Système	Durée	Formiate (μmol)	TOF (h ⁻¹) MOF	TON Ti	TOF (h ⁻¹)
MIL-125-NH ₂ FTO	4 h	1,28	52,9	26	7
	8 h	1,67	34,5	35	4
MIL-125 FTO	14 h	0,56	6,6	12	1

Tableau 8 : Résultats de l'activité catalytique pour le système MIL-125 sur FTO.

Système	Durée	Formiate (μmol)	TOF (h ⁻¹) MOF	TON Ti	TOF (h ⁻¹)
MIL-125-NH ₂ Poudre	4 h	1,3	1,1	0,5	0,1

Tableau 9 : Résultats de l'activité catalytique pour le système MIL-125-NH₂ poudre.

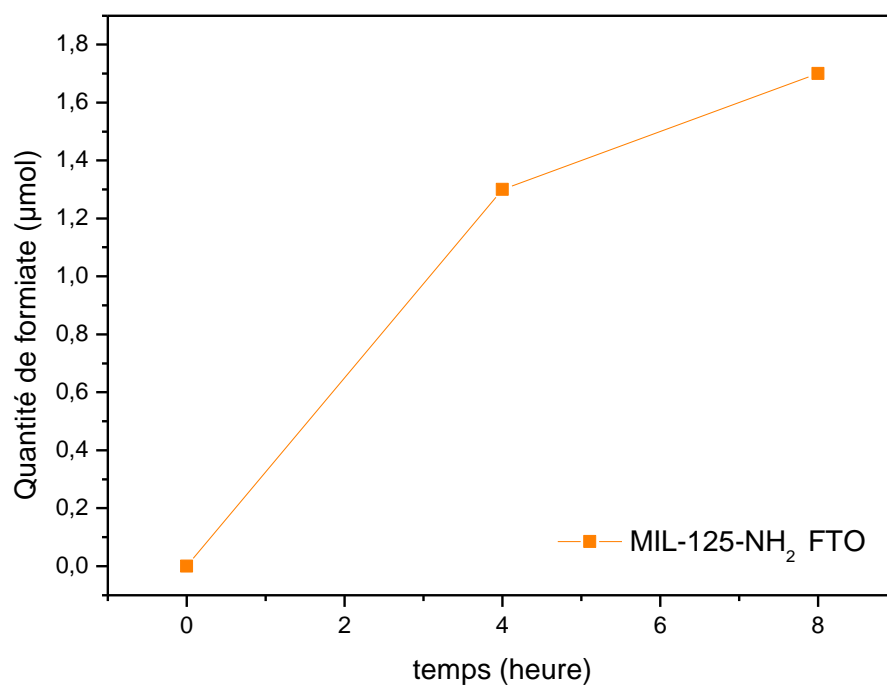


Figure 94 : Graphique de la quantité de formiate formé au cours du temps de l'objet MIL-125-NH₂/FTO.

4.3.5. Bilan des résultats catalytiques.

Les principaux résultats de photo-réduction de CO₂ de nos systèmes sur TCO et poudre sont résumés dans la figure 94. Les résultats sont exprimés en μmol de formiate par mg de MOF pour être comparés avec la littérature (poudres). La figure 95 met clairement en évidence que les résultats obtenus avec les systèmes comprenant les MOFs supportés sont nettement plus performants que leurs analogues utilisés sous forme de poudre (jusqu'à plus de 40 fois meilleur pour le MIL-125-NH₂).

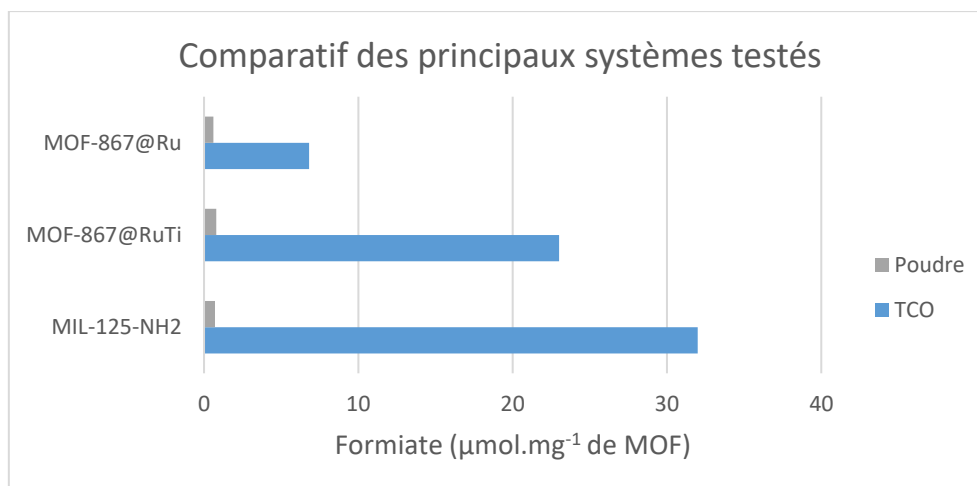


Figure 95 : Comparatif de la quantité de formiate ($\mu\text{mol.mg}^{-1}$ de MOF) obtenus pour nos systèmes sur TCO et sous forme de poudre.

L'insertion des cations titane par PSE Zr/Ti conduit à des différences significatives lors de la photo-réduction du CO₂. En effet, sur ITO, le taux de formiate obtenu avec le MOF-867@Ru-Ti est plus de trois fois supérieure à celui obtenu avec MOF-867@Ru.

On peut également constater que la croissance sur support TCO des différents MOFs n'influence pas de manière identique leurs propriétés photo-catalytiques. En effet, sous forme de poudre, le MOF 867@Ru-Ti produit 1,2 fois plus de formiate que le MIL-125-NH₂. Par contre, pour les systèmes supportés, on remarque une inversion puisque le MIL-125-NH₂ produit 1,4 fois plus de formiates que le MOF 867@Ru-Ti. Cette tendance est attribuée à la nature du support TCO qui diffère entre les deux systèmes supportés.

Les dopages et échanges, combinés à une cavité structurale plus volumineuse permettent donc au MOF-867 d'avoir une activité photocatalytique proche de celle de MIL-125-NH₂, comme cela a déjà été rapporté dans la littérature entre le MOF UiO-66-NH₂ et le MIL-125-NH₂¹³.

Enfin, pour chacun des systèmes, les résultats (TCO et poudres) sont de loin supérieurs à ceux issus de la littérature pour des systèmes analogues ou proches⁵³. Le MOF UiO-66-NH₂@Ti (MeCN/TEOA + BNAH) sous forme de poudre conduit par exemple à $0,35 \cdot 10^{-3}$ μmol de formiate par mg de MOF (TON de 4,66 en 6h) et Le MIL-125-NH₂ sous forme de poudre (MeCN/TEOA) avec 0,026 μmol de formiate par mg de MOF.

4.3.6. Caractérisations post-catalytique.

L'ensemble des systèmes sur plaque a été caractérisé après les tests photocatalytiques.

A) Système MOF-867 :

La comparaison des images MEB avant et après photocatalyse prouve la résistance de la couche de MOF sur le support ITO. Aucune dégradation significative n'est observée. Les cristaux ont conservé leur morphologie et aucune perte de cristal n'est observée, comme le montre la figure 96 pour le MOF-867@Ru-Ti/ITO.

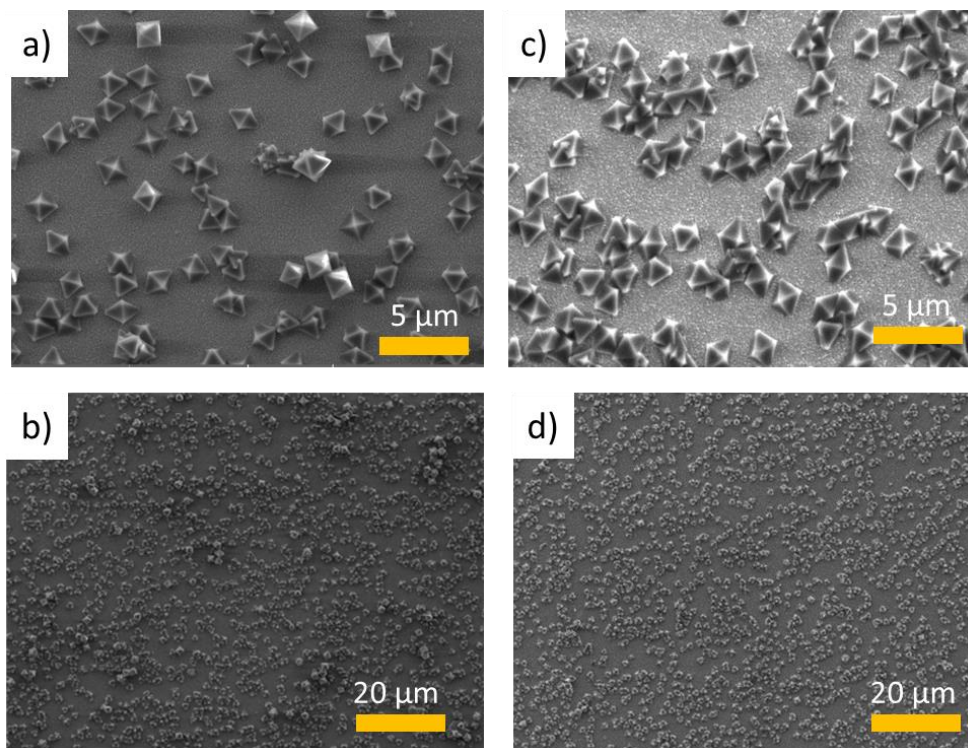


Figure 96 : Images MEB de MOF-867@Ru-Ti/ITO de la même plaque, pré-photocatalyse (a et b) et post-photocatalyse (14h) (c et d).

La cristallinité des échantillons ne semble pas non plus être affectée par la photocatalyse puisqu'il n'y a pas de changement notable des diffractogrammes (figure 97, poudre).

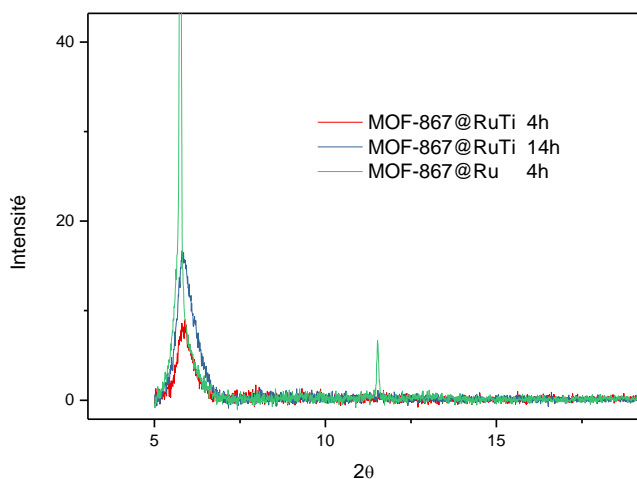


Figure 97 : Diffractogrammes DRXP de MOF-867@Ru-Ti et MOF-867@Ru, poudres, après irradiation (condition 1).

B) système MIL-125 :

La comparaison des images MEB avant et après photocatalyse prouve de nouveau la résistance de la couche de MOF sur le support FTO. La couche de MOF ne s'est pas altérée. Les cristaux ont conservé leur morphologie et aucune perte de cristal n'est observée, comme le montre la figure 98 pour le MIL-125-NH₂.

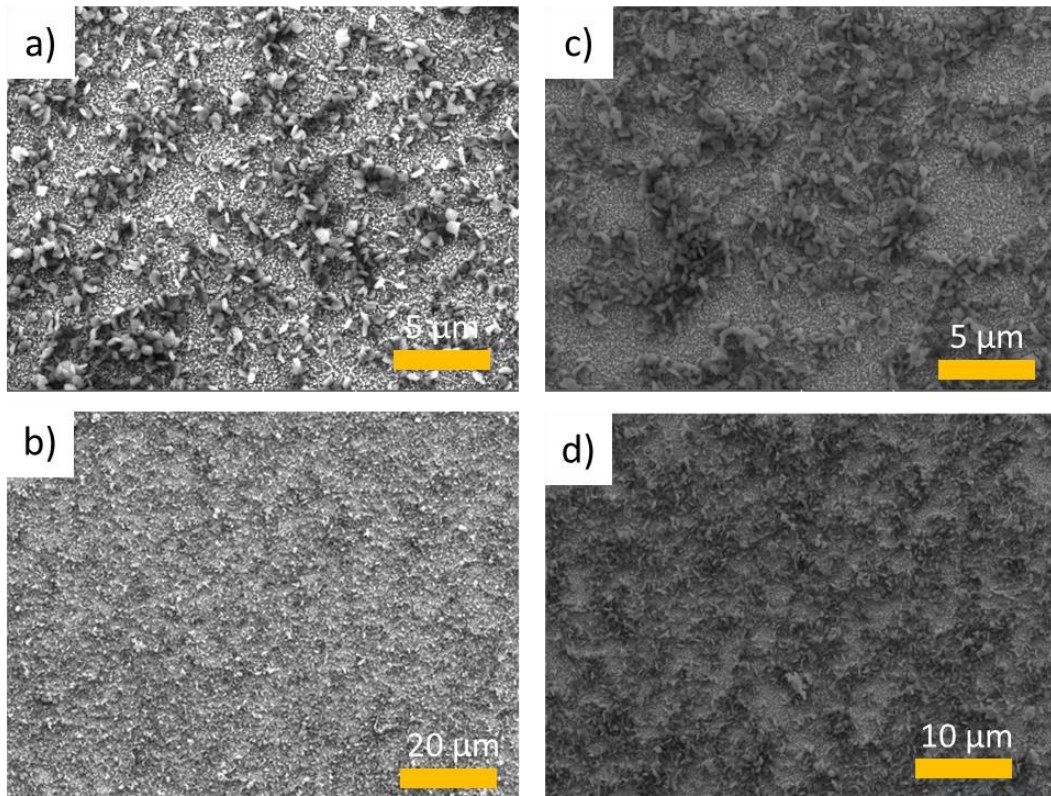


Figure 98 : Images MEB de MIL-125-NH₂/FTO de la même plaque, pré-photocatalyse (a et b) et post-photocatalyse (14h) (c et d).

La cristallinité des échantillons n'est pas non plus affectée par la photocatalyse puisqu'il n'y a pas de changement entre les diffractogrammes pré et post irradiation (figure 99).

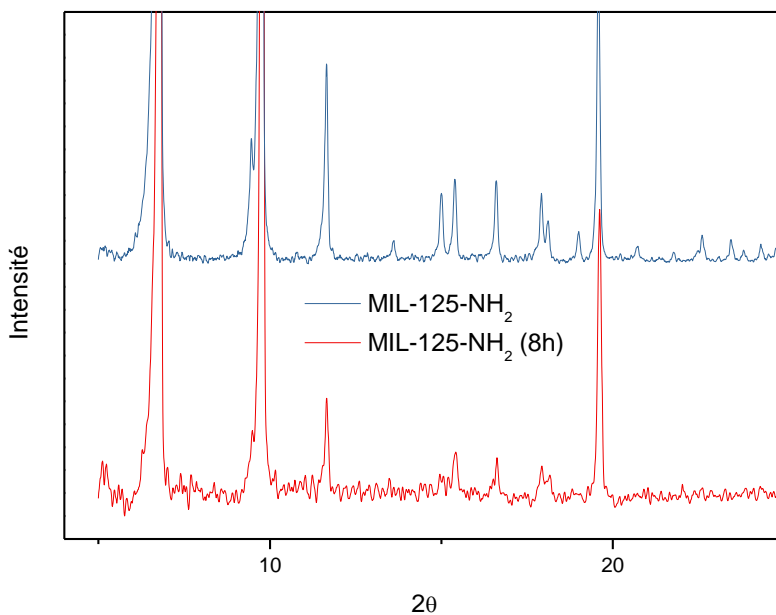


Figure 99 : Diffractogrammes DRXP du MIL-125-NH₂ poudre avant (bleu) et après photocatalyse (8h) (rouge).

4.4 Conclusion.

Les systèmes basés sur UiO-67 sur ITO, dopé au titane et incorporant le photosensibilisateur à base de ruthénium, à savoir UiO-67@Ti et UiO-67@Ru-Ti ont montré de bonnes performances en photodégradation du Bleu de méthylène. Par ailleurs, La cyclabilité de ces deux systèmes à travers 3 cycles utilisant la même plaque démontre la robustesse de la couche de MOF sur le support ITO.

En photo-réduction du CO₂, ces premières études sur nos systèmes MOF-867 et MIL-125 ont permis d'obtenir sélectivement du formiate. Les MOF supportés ont permis d'obtenir de meilleurs taux de formiate, sur une même durée, que leurs analogues sous forme de poudre. Les analyses post-photocatalyse attestent de la robustesse des systèmes supportés sur plaque TCO obtenues par croissance contrôlée par la voie solvothermale directe (*in situ*). Cela montre la pertinence de la conception de MOF supporté et du contrôle accru de leur croissance.

Les essais réalisés sont préliminaires et restent à être confirmées pas des études cinétiques plus poussées. Cela permettra de clarifier le rôle du donneur d'électron sacrificiel, comme en utilisant le BIH (1,3-diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]-imidazole), au pouvoir réducteur plus fort et qui est depuis peu souvent utilisé à la place du BNAH⁴⁸. De même la détermination de la quantité de MOF à la surface est une estimation sujette à des variations, il sera nécessaire de développer un protocole qui permettra d'augmenter sa précision.

Bibliographie.

- 1 R. N. Amador, M. Carboni and D. Meyer, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 195–200.
- 2 Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, T. Stocker, D. Qin and G.-K. Plattner, *Changements climatiques 2013 les éléments scientifiques: résumé à l'intention des décideurs : rapport du groupe de travail I du GIEC : résumé technique : rapport accepté par le Groupe de travail I du GIEC mais non approuvé dans le détail et foire aux questions : extraits de la contribution du groupe de travail I au cinquième rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*, Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Geneva, Switzerland, 2013.
- 3 Y. Yamazaki, H. Takeda and O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2015, **25**, 106–137.
- 4 E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave and V. Artero, *Photochem. Photobiol.*, 2011, **87**, 946–964.
- 5 K. Li, B. Peng and T. Peng, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7485–7527.
- 6 Y. Kuramochi, O. Ishitani and H. Ishida, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **373**, 333–356.
- 7 J. K. Stolarczyk, S. Bhattacharyya, L. Polavarapu and J. Feldmann, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 3602–3635.
- 8 A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37–38.
- 9 A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser and A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, 1988, **84**, 85–277.
- 10 J.-M. Lehn and R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1982, **79**, 701–704.
- 11 J. Hawecker, J.-M. Lehn and R. Ziessel, *J Chem Soc Chem Commun*, 1983, 536–538.
- 12 J. L. White, M. F. Baruch, J. E. Pander, Y. Hu, I. C. Fortmeyer, J. E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T. W. Shaw, E. Abelev and A. B. Bocarsly, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12888–12935.
- 13 D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu and Z. Li, *Chem. - Eur. J.*, 2013, **19**, 14279–14285.
- 14 A. Fujishima, X. Zhang and D. Tryk, *Surf. Sci. Rep.*, 2008, **63**, 515–582.
- 15 S. Wang and X. Wang, *Small*, 2015, **11**, 3097–3112.
- 16 F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma and H. Garcia, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 80–85.
- 17 M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena and H. Garcia, *Chem. - Eur. J.*, 2007, **13**, 5106–5112.
- 18 T. Tachikawa, J. R. Choi, M. Fujitsuka and T. Majima, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 14090–14101.
- 19 M. de Miguel, F. Ragon, T. Devic, C. Serre, P. Horcajada and H. García, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3651–3654.
- 20 K. G. M. Laurier, E. Fron, P. Atienzar, K. Kennes, H. Garcia, M. Van der Auweraer, D. E. De Vos, J. Hofkens and M. B. J. Roelofs, *Phys Chem Chem Phys*, 2014, **16**, 5044–5047.
- 21 Y. Li, H. Xu, S. Ouyang and J. Ye, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 7563–7572.
- 22 C. W. Lai, K. M. Lee and J. C. Juan, in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, eds. M. M. Khan, D. Pradhan and Y. Sohn, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 175–201.
- 23 K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 724–781.
- 24 A. M. Fracaroli, H. Furukawa, M. Suzuki, M. Dodd, S. Okajima, F. Gándara, J. A. Reimer and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 8863–8866.
- 25 C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13445–13454.

- 26 C. Wang, K. E. deKrafft and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 7211–7214.
- 27 M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks and M. Fontecave, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 603–608.
- 28 C. Gomes Silva, I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma and H. García, *Chem. - Eur. J.*, 2010, **16**, 11133–11138.
- 29 Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu and Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 3364–3367.
- 30 D. Sun, W. Liu, Y. Fu, Z. Fang, F. Sun, X. Fu, Y. Zhang and Z. Li, *Chem. - Eur. J.*, 2014, **20**, 4780–4788.
- 31 D. Sun, W. Liu, M. Qiu, Y. Zhang and Z. Li, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 2056–2059.
- 32 H. Wu, T. Yildirim and W. Zhou, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 925–930.
- 33 A. Santiago Portillo, H. G. Baldoví, M. T. García Fernandez, S. Navalón, P. Atienzar, B. Ferrer, M. Alvaro, H. Garcia and Z. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 7015–7024.
- 34 Y. Lee, S. Kim, J. K. Kang and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 5735–5738.
- 35 W. A. Maza and A. J. Morris, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 8803–8817.
- 36 C.-C. Wang, J.-R. Li, X.-L. Lv, Y.-Q. Zhang and G. Guo, *Energy Env. Sci*, 2014, **7**, 2831–2867.
- 37 H.-P. Jing, C.-C. Wang, Y.-W. Zhang, P. Wang and R. Li, *RSC Adv*, 2014, **4**, 54454–54462.
- 38 R. Zuo, G. Du, W. Zhang, L. Liu, Y. Liu, L. Mei and Z. Li, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014, **2014**, 1–7.
- 39 F. Li, Y. Zhao, Y. Liu, Y. Hao, R. Liu and D. Zhao, *Chem. Eng. J.*, 2011, **173**, 750–759.
- 40 N. C. Castillo, A. Heel, T. Graule and C. Pulgarin, *Appl. Catal. B Environ.*, 2010, **95**, 335–347.
- 41 T. Zhang, T. Oyama, A. Aoshima, H. Hidaka, J. Zhao and N. Serpone, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2001, **140**, 163–172.
- 42 C.-F. Zhang, L.-G. Qiu, F. Ke, Y.-J. Zhu, Y.-P. Yuan, G.-S. Xu and X. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14329.
- 43 J.-J. Du, Y.-P. Yuan, J.-X. Sun, F.-M. Peng, X. Jiang, L.-G. Qiu, A.-J. Xie, Y.-H. Shen and J.-F. Zhu, *J. Hazard. Mater.*, 2011, **190**, 945–951.
- 44 R. S. Dariani, A. Esmaeili, A. Mortezaali and S. Dehghanpour, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, 2016, **127**, 7143–7154.
- 45 B. A. Johnson, A. Bhunia and S. Ott, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 1382–1388.
- 46 N. Campagnol, T. R. C. Van Assche, M. Li, L. Stappers, M. Dincă, J. F. M. Denayer, K. Binnemans, D. E. De Vos and J. Fransaer, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 3914–3925.
- 47 W. A. Maza, A. J. Haring, S. R. Ahrenholtz, C. C. Epley, S. Y. Lin and A. J. Morris, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 719–727.
- 48 Y. Pellegrin and F. Odobel, *Comptes Rendus Chim.*, 2017, **20**, 283–295.
- 49 K. Koike, D. C. Grills, Y. Tamaki, E. Fujita, K. Okubo, Y. Yamazaki, M. Saigo, T. Mukuta, K. Onda and O. Ishitani, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 2961–2974.
- 50 G. Sahara and O. Ishitani, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 5096–5104.
- 51 B. Probst, A. Rodenberg, M. Guttentag, P. Hamm and R. Alberto, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 6453–6460.
- 52 L. Liu, Y. Jiang, H. Zhao, J. Chen, J. Cheng, K. Yang and Y. Li, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1097–1108.
- 53 Y. Chen, D. Wang, X. Deng and Z. Li, *Catal Sci Technol*, 2017, **7**, 4893–4904.

Conclusion générale et perspectives.

L'objectif principal de ces travaux de thèse était de contrôler la croissance de MOFs photo-actifs sur support TCO en essayant de respecter plusieurs critères identifiés comme une couche résistante de cristaux de MOF homogènes, cristallins, dense sans opacifier la plaque TCO. Cet objectif a été atteint avec succès en utilisant une voie solvothermale directe *in situ* pour la croissance des MOFs et des étapes d'échanges post-synthétiques pour introduire les unités photosensibles et catalytiques au sein du matériau.

Dans un premier temps, grâce à l'étude réalisée sur les MOFs modèles à base de zirconium (UiO-67), nous avons mis en évidence que la croissance de MOF sur support est fortement impactée par les conditions opératoires. L'emploi de l'acide acétique en tant que modulateur, en plus de la dilution du milieu réactionnel, permet d'une part d'éviter l'attaque du substrat ITO, et d'autre part de réduire la taille des cristaux du MOF photosensible UiO-67@Ru. La diminution de la taille des cristaux s'est révélée être un facteur essentiel pour la résistance de la couche formée sur le substrat ITO. Les cristaux de MOF constituant la couche sont homogènes en taille (2 μm), en morphologie (octaèdres) et sont uniformément répartis sur toute la surface de la plaque. Les cristaux sont indépendants, sans agglomération ou intercroissance. La couche de MOF est robuste et résiste au stress mécanique des ultrasons. Par ailleurs, dans ces conditions expérimentales, nous avons pu mettre en lumière une orientation préférentielle lors de la croissance des cristaux. Cette orientation préférentielle a pu être clairement identifiée par diffraction des rayons X sur poudre (calcul du CPO) et par analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage. L'analyse et le traitement des images MEB permet également de remonter à la distribution de l'aire des cristaux, permettant ainsi de quantifier le pourcentage de cristaux orientés selon les directions [111] ou [100]. Il s'avère que la croissance des cristaux est orientée préférentiellement selon la direction [111]. L'investigation des premiers stades de croissance nous a également apporté un regard partiel sur le mécanisme de croissance qui a lieu lors de la synthèse solvothermale sur support ITO.

L'intégration du catalyseur au sein du MOF, réalisée suivant une étape d'échange de cations post synthèse, a permis d'obtenir le système photo-actif UiO-67@Ru-Ti dans le visible. Les caractéristiques de la couche de MOF supportées n'ont pas été altérées lors cet échange. Les analyses XPS révèlent une modification de l'environnement électronique des atomes de zirconium notable, traduisant d'un échange de cations zirconium-titane au sein des clusters du MOF. L'étude photo-physique des systèmes UiO-67@Ru et UiO-67@Ru-Ti montrent une diminution significative du temps de vie des états excités du MOF lorsque le zirconium est partiellement échangé avec le titane (de 752 ns à 595 ns). Ce comportement peut être relié à un transfert d'électron photo-induit entre le photosensibilisateur à base de ruthénium et les atomes de titane substitués au sein des clusters. Cela permet d'envisager l'utilisation de nos dispositifs pour des applications en photochimie.

La stratégie de synthèse développée a par la suite été transposée à la croissance contrôlée d'un MOF analogue à l'UiO-67 possédant un ligand pontant BPYDC, permettant d'accroître le taux de photosensibilisateur incorporé dans la structure du MOF. La post-modification du MOF-867 en utilisant le composé $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ s'est avéré être la meilleure stratégie pour optimiser l'incorporation de photosensibilisateur. Par cette voie il est possible d'obtenir 13 % d'incorporation du photosensibilisateur par rapport au zirconium. La couche de cristaux de MOF obtenue présente les mêmes caractéristiques que celle obtenue pour le système UiO-67.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la croissance contrôlée sur les supports TCO de MOFs à base de titane, le MIL-125 et le MIL-125-NH₂ connu pour ses propriétés photochimiques dans le visible. Des matériaux cristallins ont été obtenus en utilisant un excès de ligand organique lors de la synthèse. Le contrôle de la croissance de cristaux sur support solide a pu être atteint grâce à l'ajout d'acide acétique comme modulateur. L'étude de l'évolution morphologique des cristaux en fonction du temps de synthèse a permis de mettre en évidence une transition entre des plaquettes cylindriques et des bipyramides à base carrée en transitant par des formes plus ou moins tronquées. Cette évolution de morphologie met en évidence un mécanisme plutôt complexe de synthèse de MOF de type MIL-125 sous forme de couche mince dont l'étude mériterait d'être réalisée de façon poussée car cela ouvre une voie potentielle du contrôle morphologique des MOFs greffés sur surface.

Des efforts ont également été portés sur l'obtention de MOF à base de titane présentant des cavités plus volumineuses de manière à favoriser la diffusion des espèces au sein du matériau photo-actif. Les conditions opératoires utilisées lors de la croissance contrôlée des MOFs MIL-125 et MIL-125-NH₂ ont été adaptées pour la synthèse de leur homologue à base du linker BPDC. Les efforts de synthèse nous ont conduits à l'obtention de quelques cristaux isolés (de morphologie similaire aux cristaux MIL-125) sur support FTO, dont la structure reste encore à déterminer.

Enfin, les différents systèmes photo-actifs ont été utilisés en photochimie. D'abord, pour réaliser une preuve de concept, le système UiO-67 a été utilisé pour la photo-dégradation du bleu de méthylène (colorant et polluant organique). Les bons résultats de dégradation du BM avec les systèmes incorporant du titane (UiO-67@Ti et UiO-67@Ru-Ti) ont permis de valider le potentiel photochimique de nos systèmes à base de MOFs polyfonctionnels. De plus, la cyclabilité des systèmes a été mise en évidence, caractérisant une bonne résistance de la couche de MOF sur le substrat ITO sous irradiation. Les systèmes MOF-867 (présentant le taux d'incorporation le plus élevé en photosensibilisateur) et le MIL-125-NH₂ ont quant à eux été utilisés en photo-réduction du CO₂. Une sélectivité est observée puisque seulement du formiate a été obtenu. Par comparaison avec les systèmes sous forme de poudre, nous avons pu souligner une efficacité accrue des systèmes supportés vis-à-vis de la production de formiates.

Au niveau de la production de MOFs sur surface en général, une perspective importante est l'obtention d'une couche de MOF uniforme, continue et homogène de dimension contrôlée. Un des leviers pour obtenir ce type de contrôle consiste à étudier l'ensemble des systèmes d'un point de vue cinétique et mécanistique. Pour le système à base de Ti nous avons montré que la synthèse de MOF sur surface permettrait potentiellement d'accéder à des cavités plus importantes, aujourd'hui très difficilement accessible sous forme de poudre.

En termes d'application, l'utilisation de nos systèmes supportés pourraient être envisagée en photo-réduction de l'eau pour la production d'hydrogène ou encore de façon plus large en photo-électro-catalyse en tant que photoélectrode, tirant pleinement partie de leur élaboration sur support TCO.

Annexes.

ANNEXES.....	159
1. MODE OPERATOIRE DES SYNTHESSES ET CARACTERISATIONS :.....	160
A1. Synthèses des MOFs sur support solide.....	160
A2. Synthèse du composé (1) Ru(bpy) ₂ Cl ₂	163
A3. Synthèse du composé (2) (2,2' bipyridine-5,5'-dicarboxylic acide).	163
A4. Synthèse du composé (3) [Ru ^{II} (bpy) ₂ 5,5-dcbpy]Cl ₂	164
A5. Spectre IR haute fréquences de la série de MOF UiO-67.	165
A6. Spectre XPS global et hautes résolutions du MOF UiO-67@Ru-Ti sur ITO.	166
A7. MIL-125 sur FTO, côté verre.....	166
A8. MIL-125 Monocouche.	167
A9. MIL-125-NH ₂ poudre.	167
A10. Cluster titane.....	168
A11. Photocatalyse du CO ₂	170
2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS – APPAREILLAGES.....	171
A) Microscopie électronique à balayage.....	171
B) Microscopie à force atomique.	171
C) Diffraction des rayons X poudre DRXP.....	171
D) Résonance magnétique nucléaire.....	171
E) Spectrométrie par torche à plasma ICP-OES.....	172
F) Fluorimétrie.....	172
G) Spectroscopie d'absorption IR-TF.....	173
H) Spectroscopie d'absorption UV-Visible.	173
I) Spectroscopie de photoélectrons XPS.	173

1. Mode opératoire des synthèses et caractérisations :

Les réactifs proviennent de chez Sigma Aldrich (Merk) et ont été utilisés sans purification préalable. Les solvants anhydres (DMF et méthanol) proviennent de chez Acros Organics. L'eau utilisée a été purifiée par l'appareil Milli-Q Integral Water Purification System, délivrant une eau de résistivité de 18 M Ω . Les solutions ont été préparées avec l'aide de micro-pipettes d'incertitude (erreurs maximales tolérée (EMT)) systématique 0,12 % (norme ISO 8655-2).

A1. Synthèses des MOFs sur support solide

Les plaques TCO utilisées proviennent de la société Solems (références ITO SOL12/1.1 et FTO TEC7/2.2). Les greffages TCO sont établis sur un verre sodocalcique. Les plaques TCO utilisées sont découpées au format 2,5 cm x 1 cm (Longueur x largeur).

Les conditions de références pour les MOFs à base de zirconium (UiO-67 et MOF-867) et de titane (MIL-125, MIL-125-NH₂ et MOF Ti-BPDC) décrites respectivement dans les chapitres précédents sont utilisés suivant les concentrations molaires qui y sont décrites. Typiquement, lors de la synthèse de MOFs sur TCO, une solution mère contenant tous les réactifs est réalisée suivant le nombre de plaque à préparer où 7,5 mL de solution mère sont utilisées par plaque TCO (et par flacon). Les protocoles suivants décrivent la synthèse de MOFs supportés pour une seule plaque TCO utilisée.

Les synthèses de MOFs sous forme de poudre suivent quant à elles les protocoles de leurs analogues supportés, sans l'ajout de plaque TCO. Après synthèse, les MOFs sous forme de poudre sont isolée par centrifugation (10 000 rmp, 2 min). Ils sont ensuite lavés avec les mêmes solvants décrits que pour leurs analogues supportés, mais via des étapes de sonifications et centrifugations.

Le ZrCl₄, l'isopropoxyde de titane, le DMF et le méthanol sont prélevés en boîte à gants sous atmosphère inerte. L'acide acétique utilisé est de l'acide acétique glacial et l'éthanol est de l'éthanol absolu.

A1.1. MOFs de type UiO-67.

- UiO-67/ITO (1) :

Ce protocole est adapté de M. Miyamoto et al.¹

Le précurseur métallique ZrCl₄ (0,003 mg, 0,013 mmoles) et le ligand organique acide 4,4'-biphényldicarboxylique (BPDC) (0,003 mg, 0,013 mmoles) sont dissouts dans 6 mL de DMF, au sein d'un flacon. 1,5 mL d'acide acétique (modulateur) est ajouté au mélange. Une plaque ITO (2,5 cm x 1,0 cm Lxl) est ajoutée, puis le flacon est incubé à 120°C pendant 24 h (four préchauffé). Après refroidissement à température ambiante, la plaque est retirée. Elle est lavée dans du DMF puis de l'éthanol. La plaque de MOFs supportés est ensuite séchée dans une étuve à 40°C pendant 12 h.

- UiO-67@Ru/ITO (2) :

Le protocole est identique au composé (1), mais le ligand acide 4,4'-biphényldicarboxylique (BPDC) est introduit en proportion avec le complexe Chlorure de (2,2'-Bipyridine-5,5'-dicarboxylate) bis (2,2'-bipyridine) ruthénium(II), (RuDCBPY), respectivement selon le rapport 9:1 (m/m).

- UiO-67@Ti (3) et UiO-67@RuTi (4) :

L'échange post synthèse PSE entre le Zr (IV) et le Ti (IV) des composés (1) ou (2) est le suivant :

- Pour les MOFs supportés sur les plaques TCO :

Une plaque de MOFs supporté (1) ou (2) est introduite dans le mélange suivant : 7 mL de DMF avec 25 μ L d'isopropoxyde de titane $Ti(O^iPr)_4$, au sein d'un flacon. Le flacon est incubé à 120°C pendant 5 jours (four préchauffé). Après refroidissement à température ambiante, la plaque est retirée. Elle est lavée dans du DMF puis de l'éthanol. La plaque est ensuite séchée dans une étuve à 40 °C pendant 12 h.

- Pour les MOFs sous forme de poudre, le protocole est adapté de la façon suivante :

Dans un flacon, 15 mg de MOFs (1) ou (2) sont ajoutés à une solution d'isopropoxyde de titane $Ti(O^iPr)_4$ (250 μ L) dans du DMF (1 mL). Le flacon est ensuite placé dans un bain sous ultrasons pendant 5 minutes, puis il est mis à incuber à 120°C pendant 5 jours (four préchauffé). Après refroidissement à température ambiante, la poudre de MOF est isolée par centrifugation (10000 rpm, 2 min) et est lavée dans du DMF puis de l'éthanol (étapes de sonifications et centrifugations). La poudre est séchée dans une étuve à 40 °C pendant 12 h.

A1.2. MOFs de type MOF-867.

- MOF-867/ITO (5) :

Le protocole est identique à celui de UiO-67 mais l'acide 4,4'-biphényldicarboxylique (BPDC) est remplacé par l'acide 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylique, dans la même proportion (0,003 mg, 0,013 mmoles).

- MOF-867@Ru (6) :

Ce protocole est adapté de S. Cohen et al.²

- Pour les MOFs supportés sur TCO :

Au sein d'un flacon, dans 7 mL d'un mélange eau/éthanol (1:1 v/v), 10 mg (0,02 mmol) de 2,2'-Bipyridine-dichlororuthénium ($Ru(bpy)_2Cl_2$) sont dissout. Ensuite, 3 plaques de (5) y sont immergées puis le flacon est mis à incuber à 80°C pendant 1 jour. Après refroidissement à température ambiante, les plaques sont lavées dans de l'eau puis dans de l'éthanol, avant d'être séchées dans une étuve à 40°C pendant 12 h.

- Pour les MOFs sous forme de poudre :

Au sein d'un flacon, dans 1 mL d'un mélange eau/éthanol (1:1 v/v), 6,67 mg (0,014 mmol) de 2,2'-Bipyridine-dichlororuthénium ($Ru(bpy)_2Cl_2$) sont dissout puis 15 mg de MOFs (5) y sont ajoutés. Le flacon est ensuite mis à incuber à 80°C pendant 1 jour. Après refroidissement à température ambiante, la poudre de MOF est isolée par centrifugation (10000 rpm, 2 min) et est lavée dans de l'eau puis de l'éthanol (étapes de sonifications et centrifugations). La poudre est séchée dans une étuve à 40 °C pendant 12 h.

- MOF-867@Ti/ITO (7) et MOF-867@RuTi/ITO (8) :

Ces échantillons sont synthétisés en suivant le protocole pour (3) et (4), à partir des composés (5) ou (6).

A1.3. MOFs à base de titane.

Les synthèses des MOFs à base de titane (MIL-125 et MIL-125-NH₂) sont préparées en adaptant le protocole de J. F. M. Denayer et al.³

- MIL-125/FTO (9) :

Dans un flacon, 34 µL (0,12 mmoles) d'isopropoxyde de titane Ti(OⁱPr)₄ est ajouté à 7 mL d'un mélange de DMF et de méthanol (7:3 v/v). Le ligand organique acide téréphtalique (BDC) (270 mg, 1,61 mmoles) est ensuite dissouts et 270 µL d'acide acétique (modulateur) est ajouté au mélange (3 équivalents molaires par rapport au BDC). La plaque TCO (2,5 cm x 1,0 cm LxI) est ajoutée, puis le flacon est incubé à 120°C pendant 24 h (four préchauffé). Elle est lavée dans du DMF puis de l'éthanol. La plaque de MOFs supportés est ensuite séchée dans une étuve à 40°C pendant 12 h.

- MIL-125-NH₂/FTO (10) :

La synthèse du MOF MIL-125-NH₂ est préparée de la même façon que (9), mais avec l'acide téréphtalique (BDC-NH₂) comme ligand organique, dans les mêmes proportions (292 mg, 1,61 mmoles).

- MOF Ti-BPDC/FTO (11) :

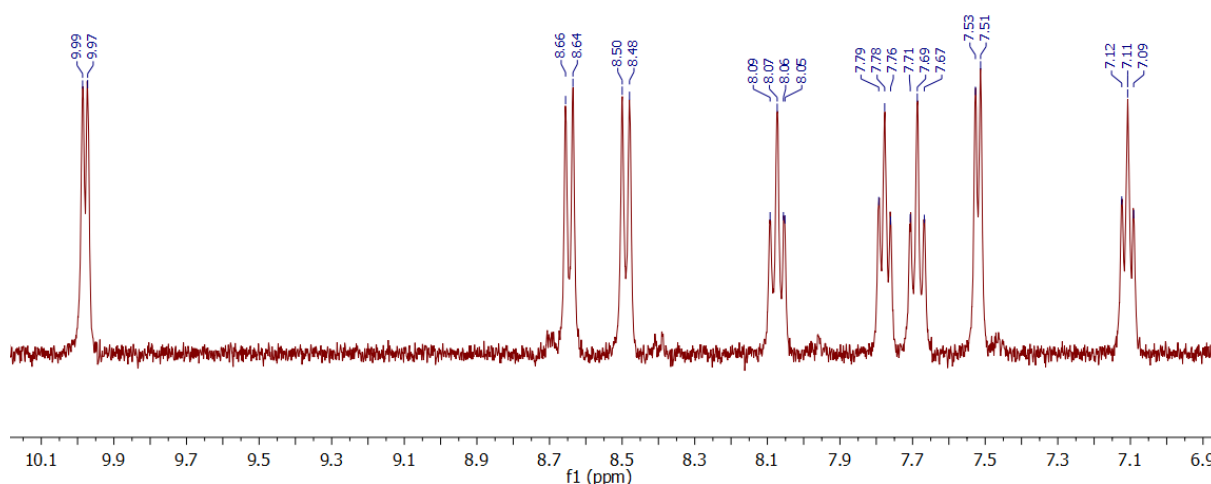
Dans un flacon, 14 µL (0,05 mmoles) d'isopropoxyde de titane Ti(OⁱPr)₄ est ajouté à 7 mL d'un mélange de DMF et de méthanol (7:3 v/v). Le ligand organique acide 4,4'-biphényldicarboxylique (BPDC) (170 mg, 0,69 mmoles) est ensuite dissouts et 120 µL d'acide acétique (modulateur) est ajouté au mélange (3 équivalents molaires par rapport au BDC). La plaque TCO (2,5 cm x 1,0 cm LxI) est ajoutée, puis le flacon est incubé à 180°C pendant 24 h (four préchauffé). Elle est lavée dans du DMF puis de l'éthanol. La plaque de MOFs supportés est ensuite séchée dans une étuve à 40°C pendant 12 h.

Références :

- 1 M. Miyamoto, S. Kohmura, H. Iwatsuka, Y. Oumi and S. Uemiya, *CrystEngComm*, 2015, 17, 3422–3425.
- 2 X. Yu and S. M. Cohen, *Chemical Communications*, 2015, 51, 9880–9883.
- 3 S. Van der Perre, A. Liekens, B. Bueken, D. E. De Vos, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *Journal of Chromatography A*, 2016, 1469, 68–76.

A2. Synthèse du composé (1) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$.

Du chlorure de sodium (0,5 g), du sucre (0,5 g) et la 2,2'-bipyridine (1,3 g) sont ajoutés dans 13 mL d'un mélange dégazé HCl:eau 3:10 (v:v). La solution sous agitation est portée à reflux (100°C) sous atmosphère inerte. Une fois cette température atteinte, 1 g de chlorure de ruthénium (RuCl_3) est ajouté, puis 15 minutes après, 1 g d'acide L ascorbique est ajouté. Le mélange est laissé à reflux encore 15 minutes puis la solution est mise à refroidir jusqu'à température ambiante. Une fois refroidie, la solution est filtrée puis lavée avec de la saumure jusqu'à décoloration du filtrat, puis avec du toluène et de l'éther. Le solide noir sec est ensuite extrait par du dichlorométhane via extracteur Soxhlet pendant 12h. Le solvant est évaporé puis la poudre est récupéré (0,7 g, 60 % rdt.).

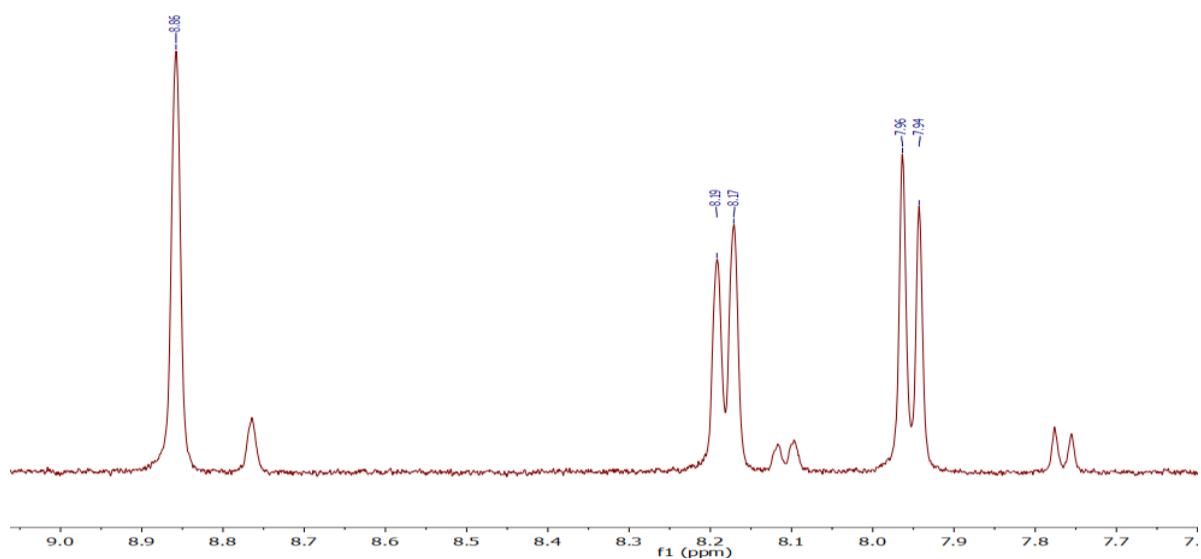


Spectre RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) du composé 1.

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : δ 9,98 (d, $J = 5,6$ Hz, 1H), 8,65 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,49 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H), 8,07 (t, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,78 (t, $J = 6,5$ Hz, 1H), 7,69 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H), 7,52 (d, $J = 5,7$ Hz, 1H), 7,11 (t, $J = 6,6$ Hz, 1H).

A3. Synthèse du composé (2) (2,2' bipyridine-5,5'-dicarboxylic acide).

Le 5,5'-diméthyl-2,2'-bipyridine (1g) et du permanganate de potassium KMnO_4 5,6 g sont introduits dans 100 mL d'eau distillée. Le mélange sous agitation est porté à reflux (100°C) pendant 3h. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Elle est filtrée sous vide puis le filtrat est refroidi à 0°C (bain de glace). Une fois cette température atteinte, de l'acide chlorhydrique concentré (37%) est ajouté goutte à goutte, jusqu'à l'apparition de précipité blanc. Enfin, la solution est filtrée de nouveau puis séchée (1 g, 76 % rdt.).

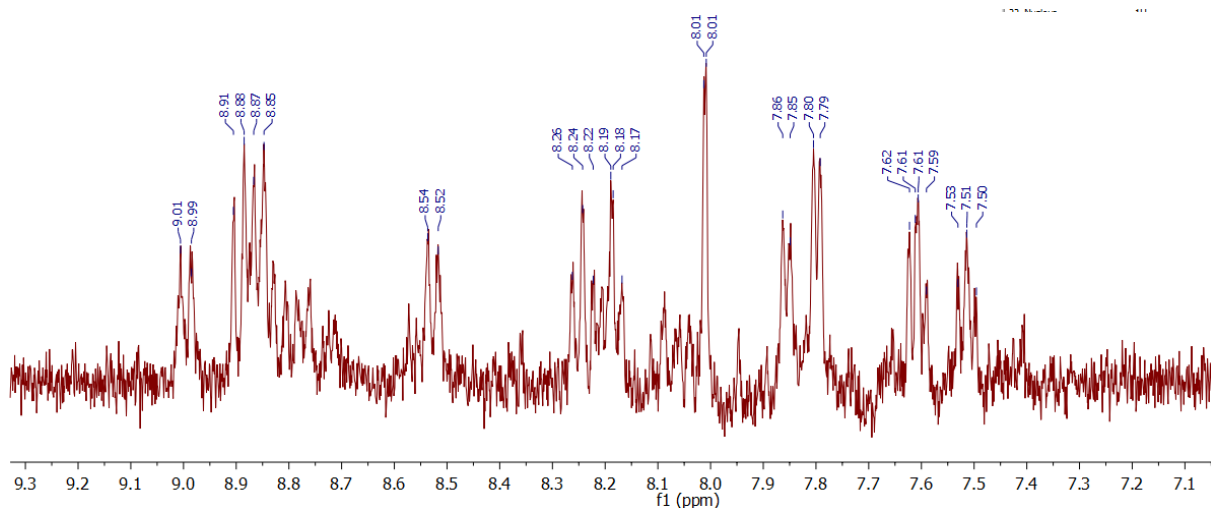


Spectre RMN ^1H (400 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) du composé 2.

^1H NMR (400 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) : δ 8,86 (s, 1H), 8,18 (d, $J = 8,3$ Hz, 1H), 7,95 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H).

A4. Synthèse du composé (3) $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2 5,5\text{-dcbpy}]\text{Cl}_2$.

Le composé (1) $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]\text{Cl}_2$ (160 mg) et le composé (2) (2,2' bipyridine-5,5'-dicarboxylic acide) (101 mg) sont introduits dans 20 mL d'un mélange eau:ethanol absolu (1:1, v:v) dégazé. Le mélange est porté à reflux (100°C) pendant 16h sous flux d'argon. Après refroidissement à température ambiante, les solvants sont éliminés. Le solide est purifié par lavage à l'eau. L'eau est ensuite évaporée et le solide sec est récupéré (57 mg, 53% rdt.)



Spectre RMN ^1H (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) du composé 3.

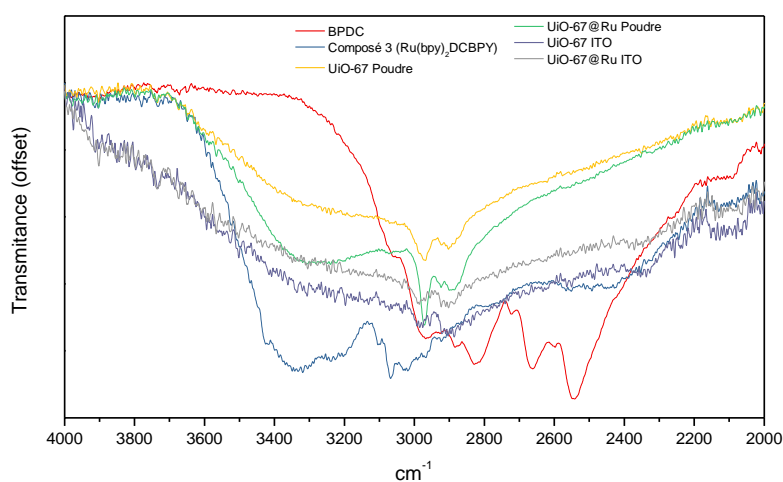
^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) : δ 9,00 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 8,88 (dd, $J = 15,3, 8,0$ Hz, 2=4H), 8,53 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H), 8,20 (m, 4H), 7,99 (s, 2H), 7,86 (d, $J = 5,6$ Hz, 2H), 7,80 (d, $J = 5,1$ Hz, 2H), 7,61 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H), 7,52 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H).

A5. Spectre IR haute fréquences de la série de MOF UiO-67.

Dans le domaine des hautes fréquences, les pics supérieurs à 2000 cm^{-1} nous renseignent sur l'éventuelle présence de solvants résiduels et sur la présence de groupements fonctionnels acide carboxylique non complexés (Spectre ci-dessous).

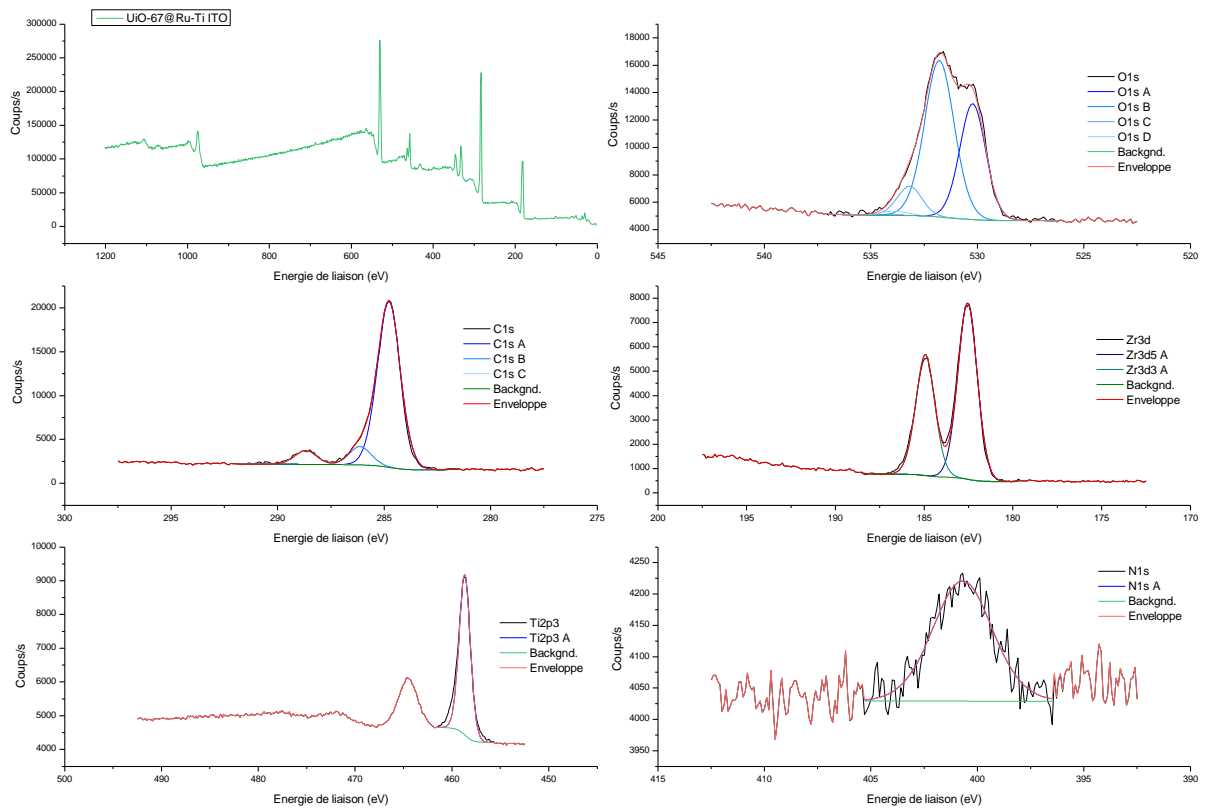
La large bande aux alentours de $2400\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ se distingue pour les MOFs sous forme de poudre. Cette bande symétrique, d'allure gaussienne, est caractéristique d'un alcool primaire $\nu(\text{O-H})$, pour les O-H liés par liaisons H intermoléculaires. Cela se confirme avec la présence de pics à 2970 cm^{-1} et 2890 cm^{-1} $\nu(\text{Csp}^3\text{-H})$. Comme les MOFs poudre sont conservés dans de l'éthanol, le séchage sous étuve quelques heures à 40°C n'a pas permis d'éliminer le solvant physisorbé. Par ailleurs, comme le montre l'article de Chavan et al.¹, il est possible que cela soit également attribuable à la présence d'eau ou de DMF également physisorbés.

¹Chavan, et al., *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**, 1614–1626



Spectres I.R. dans le domaine des hautes fréquences, $> 2000\text{ cm}^{-1}$

A6. Spectre XPS global et hautes résolutions du MOF UiO-67@Ru-Ti sur ITO.



Spectre XPS global et hautes résolutions du MOF UiO-67@Ru-Ti sur ITO

A7. MIL-125 sur FTO, côté verre.

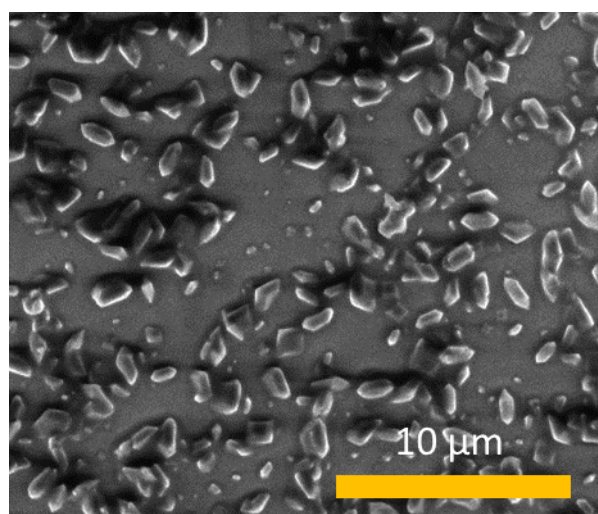
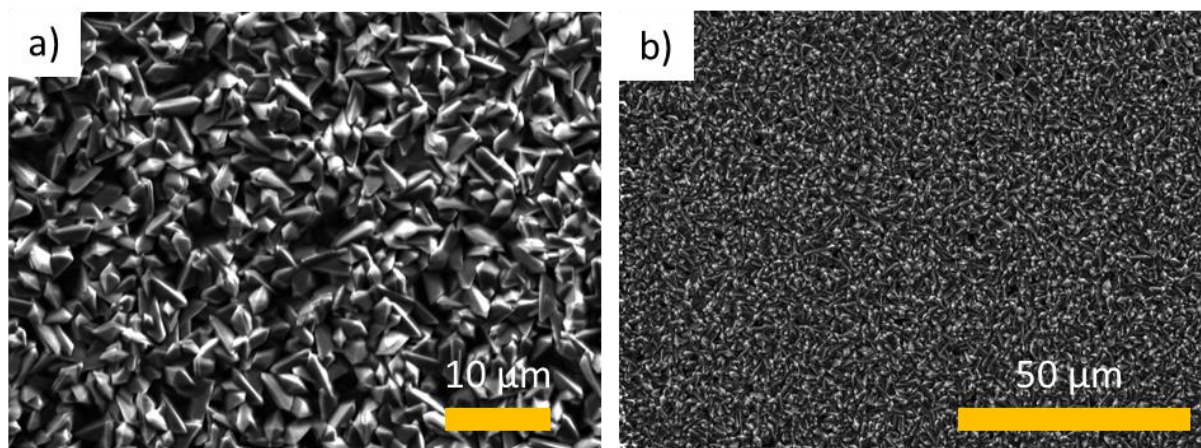


Image MEB du MOF MIL-125, dans les conditions de références, sur plaque FTO, côté verre.

A8. MIL-125 Monocouche.



Images MEB du MOFMIL-125 sur FTO, dans les conditions de références, présentant une monocouche de cristaux (bas de la plaque uniquement).

A9. MIL-125-NH₂ poudre.

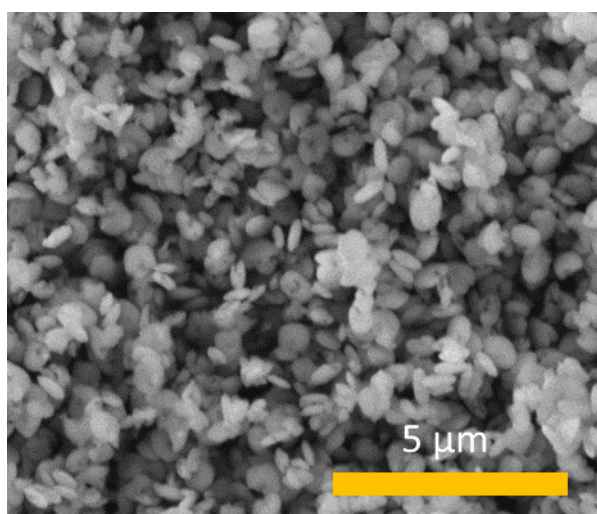


Image MEB du MOF MIL-125-NH₂ sous forme de poudre, dans les conditions de références.

A10. Cluster titane.

Il s'agit ici d'adopter une autre stratégie de synthèse, visant à limiter l'hydrolyse du titane et de s'affranchir des problèmes de cinétique de réactions entre l'hydrolyse et la formation du MOF. La stratégie employée consiste à utiliser un cluster de titane pré-synthétisé comme précurseur métallique pour la formation du MOF. Cette stratégie s'inspire des travaux de S. Yuan et al qui sont parvenus à synthétiser le MOF PCN-22 à base de titane, en substituant le titane isopropoxyde par le cluster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{Oipr})_6\text{abz}_6]$ (ABZ = 4-aminobenzoate; OiPr = isopropoxyde), comme précurseur métallique¹.

L'intérêt de ce cluster à base de titane est double car il est moins sensible à l'hydrolyse, que le titane isopropoxyde. Il est également capé par les ligands ABZ, qui engendrent une gêne stérique en empêchant l'eau de rencontrer les cations titane. D'autre part, les ligands ABZ mono-coordinés, ont leur extrémité amine, libre, pouvant réagir avec l'un des groupements carboxyliques du BPDC par condensation.

Nous avons donc synthétisé ce cluster, selon le protocole de K. Hong et H. Chun². Pour cela, en boîte à gants inerte, le titane isopropoxyde et le ligand ABZ (acide 4-aminobenzoïque) sont ajoutés à une solution d'isopropanol anhydre. Le mélange est porté à 120°C pendant trois jours. Le solide (jaunes) est récupéré par centrifugation, lavé avec de l'isopropanol puis est séché en étuve (fig. 69).

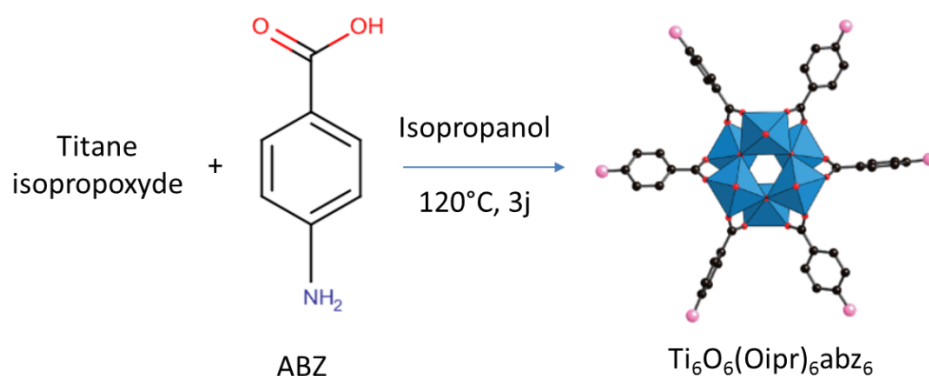
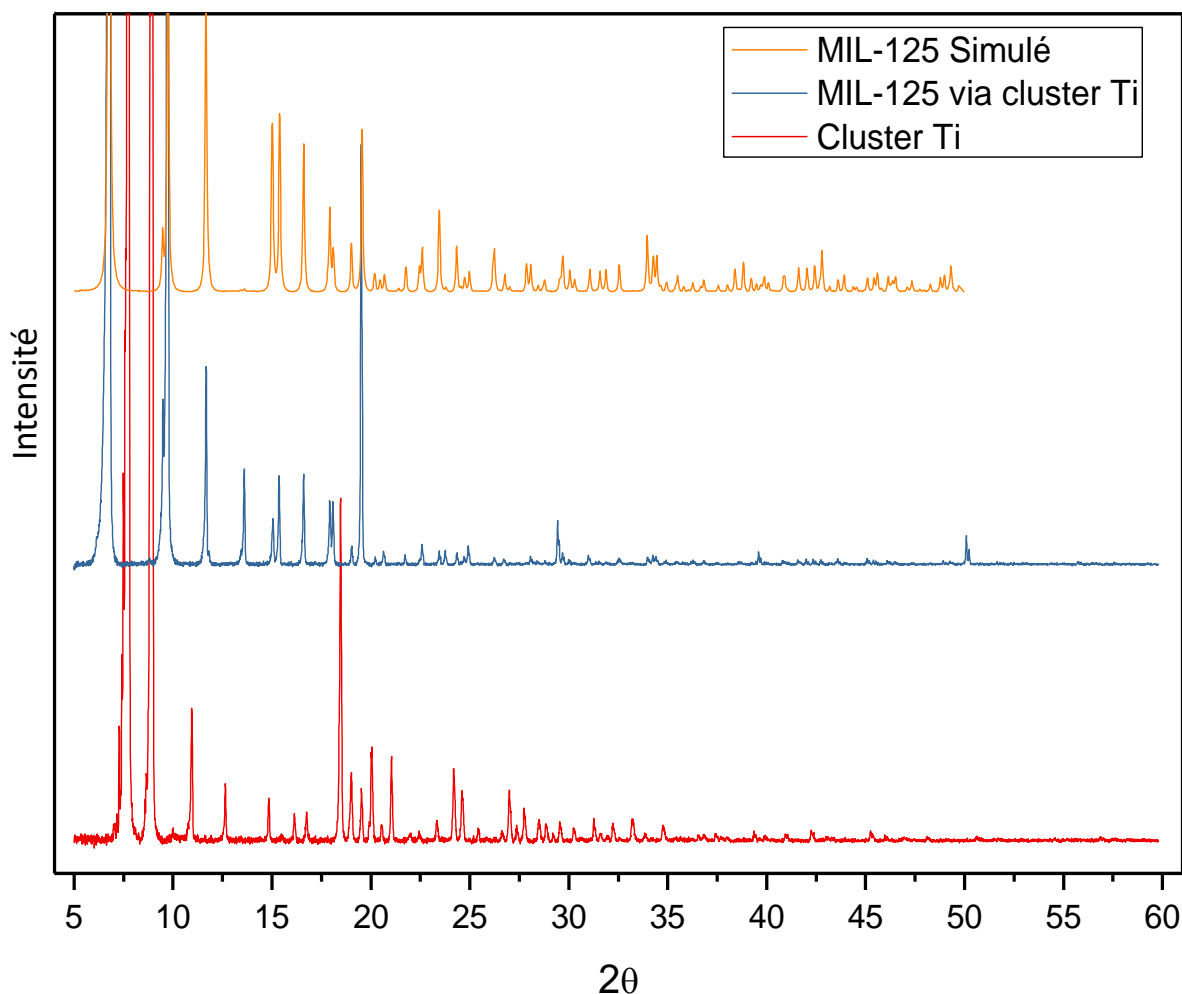


Figure 69 : Schéma de la synthèse du cluster de titane $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{Oipr})_6\text{abz}_6]$.

Le MOF MIL-125 a ensuite été synthétisé en utilisant ce cluster. Les conditions de références présentées précédemment sont utilisées, hormis le fait que le titane isopropoxyde est remplacé par le cluster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{Oipr})_6\text{abz}_6]$.

Les analyses DRXP du cluster et du MOF sont effectuées (Cf. fig. ci-dessous). Par comparaison des diffractogrammes obtenus, l'analyse DRXP permet de mettre en évidence que le matériau formé via le cluster titane possède la même structure cristalline que le MIL-125 synthétisé par la voie classique puisqu'il concorde parfaitement avec le diffractogramme du MIL-125 simulé. On peut également conclure que le matériau synthétisé ne contient pas de clusters de titane résiduels par comparaison avec le diffractogramme enregistré pour ces derniers. Cette stratégie de synthèse reste donc à explorer pour la croissance de cristaux de MIL-125 sur support TCO.



Diffractogramme du cluster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{Oipr})_6\text{abz}_6]$ (rouge), du MIL-125 obtenu via le cluster $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{Oipr})_6\text{abz}_6]$ (bleu) et du MIL-125 simulé (orange).

Références :

1. S. Yuan, T.-F. Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S. J. Teat, S. J. Dalgarno and H.-C. Zhou, *Chem. Sci.*, 2015, 6, 3926–3930.
2. K. Hong and H. Chun, *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 9705–9707.

A11. Photocatalyse du CO₂.

Les mesures de dihydrogène H₂ sont réalisés par chromatographie gazeuse avec l'appareil Shimadzu GC-2014 équipée d'une colonne Quadrex, d'un détecteur à conductivité thermique TCD (détection de gaz inorganique), et utilisant du diazote N₂ comme gaz vecteur.

Les mesures des gaz CO et de CO₂ sont réalisées par un second appareil de chromatographie gazeuse, le Shimadzu GC-2010 Plus. Il est équipé d'une colonne Restek Shin Carbon, d'un détecteur à ionisation de flamme accompagné d'une chambre de méthanation et le gaz vecteur utilisé est de l'hélium.

Le volume de gaz injecté est de 50 µL. Les temps de rétention des trois gaz (CO₂, CO et H₂) recherchés sont connus et la détection de masse à ces temps précis détermine quantitativement (via l'air du pic obtenu) leur présence éventuelle.

La présence du formiate est vérifiée en analysant la solution par chromatographie ionique. L'appareil Metrohm 883 Basic IC plus est équipé d'une colonne Metrosep A Supp 5 et d'un détecteur conductimétrie. La solution est diluée par 2 dans de l'eau. Elle est filtrée (filtre seringue 25 µm) puis injectée dans la boucle de la colonne chromatographique.

2. Techniques de caractérisations – Appareillages.

A) Microscopie électronique à balayage

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sont acquises par le MEB environnemental FEI Quanta 200 ESEM FEG ou Tescan Vega 3. Les modes SE et BSE ont été utilisés pour l'acquisition des images MEB.

Le mode SE (électrons secondaires) fournit une image dont le contraste est lié à la topographie de l'échantillon. Le mode BSE (électrons rétro diffusés) fournit une image dont le contraste est lié à la composition chimique de l'échantillon.

L'appareil est équipé d'un détecteur d'analyse dispersive en énergie EDX ou EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry), permettant l'acquisition d'analyses élémentaires quantitatives et d'établir le spectre X de l'échantillon.

B) Microscopie à force atomique.

L'appareil AFM (Atomic Force Microscopy) Bruker Multimode 8 est utilisé. Il est équipé de pointes AFM (ou cantilever) SNL de raideur 0,35. L'acquisition se fait avec le logiciel Nanoscope 5, et l'appareil est cantonné dans un caisson acoustique suspendu. Les images AFM sont acquises par le mode PeakForce Tapping. Il repose sur la mesure de la variation piézoélectrique issue de l'interaction entre la surface de l'objet et la pointe du cantilever¹. L'intérêt est que ce mode offre une très bonne résolution puisque sa sensibilité est de l'ordre du piconewton.

¹Pettinger B, Erina N, Su C. 2010. Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with Peak Force QNM. Bruker Appl. Note 128: 1–12

C) Diffraction des rayons X poudre DRXP.

Les diffractogrammes X sur poudre (DRXP) des échantillons sont enregistrés avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. La source délivrant les rayons X est un tube à anode de cuivre, Cu K α , de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Les poudres sont réparties de façon homogène sur un support bas bruit de fond. Les plaques ITO sont quant à elles placées horizontalement sur un support creux.

D) Résonance magnétique nucléaire.

Les spectres RMN ¹H sont enregistrés à température ambiante avec un spectromètre RMN Bruker 400 MHz Avance III 400, à la fréquence de 400,13 MHz, dans des tubes de 5 mm de diamètre. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) en utilisant comme référence le pic résiduel du solvant deutéré. Les couplages J sont donnés en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (multiplet) ou par association de ces termes.

E) Spectrométrie par torche à plasma ICP-OES.

L'appareil utilisé est un ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry), Ametek Spectro Arcos. L'appareil utilise un système optique composé de plusieurs miroirs, où 32 détecteurs CCD (charge-coupled device, ou en français « dispositif à transfert de charge » (DTC)) analysent la lumière selon les raies définies. Ce système est dit Optimized Rowland Circle Alignment (ORCA).

L'appareil est étalonné pour la détection des éléments à analyser en préparant une gamme étalon de 0 à 15 mg/L à partir de solutions standards (Etalons SPEX).

F) Fluorimétrie.

Les spectres d'émission de luminescence et les mesures de temps de vie (déclin de fluorescence) ont été réalisés à température ambiante à l'aide du spectrofluorimètre Horriba FluoroMax 4. Pour les mesures du temps de vie, une source d'impulsion lumineuse est utilisée via un laser pulsé NanoLED de Horiba Scientific. Il délivre des impulsions de l'ordre de la nanoseconde. Un détecteur TSCPC (TCSPC time-correlated single-photon counting ou comptage de photons uniques corrélés en temps) est utilisé pour les déterminations des temps de vie.

Méthodologie :

- Emission :

Lors de l'acquisition du spectre d'émission, le ligand est solubilisé dans de l'acétonitrile. Les MOFs sur TCO sont placés sur un support pour solides. Les échantillons sont excités à la longueur d'onde de 452 nm, correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale du transfert de charge métal-ligand du ruthénium pyridinique, confirmée par les données UV-Visible.

- Temps de vie :

Lors de l'acquisition des mesures de temps de vie d'émission, les MOFs sur TCO sont placés sur un support pour solides

Pour un déclin mono-exponentiel, la réponse impulsionnelle est :

$$I(t) = a \exp(-t/\tau)$$

La bonne adéquation entre le déclin expérimental et le lissage a été vérifiée par la méthode des moindres carrés non linéaire. Cette méthode consiste à minimiser la valeur du paramètre χ^2 qui exprime l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. Le paramètre χ^2 doit être $\leq 1,2$.

G) Spectroscopie d'absorption IR-TF.

Les spectres infrarouges ont été obtenus avec un spectromètre Perkin-Elmer IR-FT 100 en mode ATR (Attenuated total reflectance ou Réflexion totale atténuée). Les échantillons solides (précurseurs et MOFs sur TCO) sont analysés dans le domaine de longueur d'onde 380-4000 nm.

H) Spectroscopie d'absorption UV-Visible.

Les spectres UV-Visible ont été obtenus avec un spectromètre Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR. Sa particularité est de disposer d'une lampe à deux faisceaux et de deux détecteurs qui se relaient. Les échantillons ont été préparés dans de l'acétonitrile, à température ambiante, dans des cuves de quartz (1 cm de trajet optique) ou directement sur plaque TCO pour les MOFs supportés. Les analyses ont été effectuées dans un domaine de longueur d'onde de 250 à 800 nm.

I) Spectroscopie de photoélectrons XPS.

L'appareil utilisé en spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est un Thermo Electro ESCALAB 250. La source de rayons X (anodes Al $K\alpha_{1,2}$ (1486,6 eV)) est accompagnée d'un monochromateur (Al $K\alpha_1$ (1486,6 eV)).

La surface d'analyse est d'environ 400 μm et la profondeur sondée sans érosion est comprise entre 1 et 10 nm. Cet appareil est aussi équipé d'un canon à ion Ar^+ , qui permet d'éroder la surface de l'échantillon afin de réaliser un profil de concentration en épaisseur de l'échantillon. L'épaisseur érodée est contrôlée par la durée d'érosion, la vitesse d'érosion étant d'environ 10 nm/min.

Sur le spectre haute résolution du titane $\text{Ti}2p_{3/2}$, des pics satellites (shake up) apparaissent. Ils résultent de relaxation intra-atomique, qui a lieu notamment pour les métaux de transition avec une orbitale d inoccupée.

Résumé :

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le cadre général de la conversion et du stockage de l'énergie lumineuse. Dans ce domaine, l'utilisation de MOFs (Metal-Organic Frameworks) polyfonctionnels n'en est qu'à ses débuts et ils sont principalement utilisés sous forme de poudre cristalline. Or le développement de ces MOFs sur un support solide est essentiel dans l'obtention d'un objet technologiquement avancé répondant à des critères industriels. Les travaux réalisés lors de ce projet ont donc porté sur la croissance contrôlée de matériaux hybrides polyfonctionnels de type MOF sur une surface conductrice transparente TCO (Transparent Conductive Oxide). Les différentes fonctionnalités ont été introduites au sein du MOF par intégration d'une partie photosensible et d'une unité catalytique.

A partir de systèmes de MOFs modèles à base de zirconium, il a été possible de produire des systèmes polyfonctionnels par modifications directement pendant la synthèse et/ou post synthèse. Le contrôle de la croissance, en maîtrisant les conditions expérimentales lors de la synthèse solvothermale directe *in situ*, nous a permis d'obtenir une couche de cristaux monodisperses solidement attachés aux supports TCO. Des efforts importants ont également été dédiés à la compréhension des mécanismes de croissance des MOF sur support TCO. Des essais de photodégradation du bleu de méthylène (polluant organique) ont permis de valider le potentiel photochimique de nos dispositifs.

La méthodologie développée pour le contrôle de la croissance des MOFs à base de zirconium a été transposée avec succès à des analogues à base de titane, démontrant la portabilité de la stratégie vers d'autres types de MOFs. Ces derniers ont été utilisés en photo-réduction du CO₂ lors d'essais préliminaires (collaboration avec le Collège de France) conduisant sélectivement à l'obtention de formiate.

Abstract:

This work is focused on the development of a functionalization method of TCO transparent conductive surfaces (Transparent Conductive Oxide) by hybrid multifunctional materials, Metal-Organic Frameworks (MOFs). Different properties are provided within the MOF by adding different photosensitive and catalytic units. The development of such materials is in its infancy and they have been mainly developed as crystalline powder. However, the development of these MOFs onto a solid support is challenging but also essential toward obtaining a technologically advanced device.

This project is focused on the growth controlled of MOFs crystals onto TCO support. From a Zirconium material, it was possible to obtain multifunctional systems by changing components directly during the synthesis or by post synthesis modifications. It has been possible to control the growth of materials on the support by direct *in situ* solvothermal synthesis and to obtain a monodisperse layer of crystals well anchored to the TCO supports. Photodegradation of methylene blue (organic pollutant) has been performed to validate their photoreactivity.

The methodology developed with the Zirconium based MOF has been implemented successfully in a similar compound to include higher photosensitizer components and with titanium-based MOFs. It shows the portability of the strategy towards other types of MOFs. They were used in CO₂ photo-reduction (in collaboration of the College de France) where selectively of formate production was observed.