



HAL
open science

Etude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures par des polymères de coordination en milieu humide

Lotfi Boudjema

► **To cite this version:**

Lotfi Boudjema. Etude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures par des polymères de coordination en milieu humide. Matériaux. Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2018. Français. NNT : 2018ENCM0017 . tel-03623563

HAL Id: tel-03623563

<https://theses.hal.science/tel-03623563>

Submitted on 29 Mar 2022

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

Délivré par L'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier

Thèse préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche UMR-5253, MACS de l'Institut Charles Gerhardt
de Montpellier

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Présentée par Lotfi BOUDJEMA

Etude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures par des polymères de coordination en milieu humide

Soutenue le 05 décembre 2018 devant le jury composé de

Pr. Arnaud Travert, ENSICAEN, Caen

Pr. Angélique Simon Masseron, IS2M, Mulhouse

Pr. Jerzy Zajac, ICGM, Montpellier

Dr. Isabelle Beurreoies, Madirel, Marseille

Pr. Philippe Trens, ICGM, Montpellier

Pr. Dan Lerner, ICGM, Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Président

Examineur

Directeur

Co-directeur

Remerciement

Je tiens à remercier Monsieur Philippe Trens, Professeur à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), qui m'a encadré tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente, sa patience et pour de nombreux encouragements.

Je remercie également Monsieur Dan Lerner, Professeur Emérite à l'ENSCM, qui a co-encadré cette thèse. Je le remercie particulièrement pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour ses conseils scientifiques.

J'adresse tous mes remerciements à Madame Angélique Simon Masseron, Professeur à l'Université de Mulhouse, ainsi qu'à Monsieur Arnaud Travert, Professeur à l'Université de Caen, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Madame Isabelle Beurroies, Maître de Conférences à l'université d'Aix-Marseille et à Monsieur Jerzy ZAJAC, Professeur à l'université de Montpellier en tant qu'examineurs.

Je tiens aussi à remercier tout les membres de l'équipe IMNO, en particulier Jérôme Long, Maître de conférences à l'université de Montpellier, pour son aide et ses conseils sur la synthèse des Analogues de Bleu de Prusse ainsi que Madame Joulia Larionova, Professeur à l'Université de Montpellier et M. Yannick Guari, Directeur de Recherches au CNRS et responsable de l'équipe de l'IMNO, pour leur grande contribution sur le plan scientifique.

Merci aussi à Dr Fabrice Salles, Chargé de Recherches dans l'équipe AIME pour son aide, ses conseils et sur la réalisation de la modélisation moléculaire.

Un grand merci à Monsieur Thomas Cacciaguera pour m'avoir fait toutes les caractérisations par Microscopie. J'exprime également mes remerciements à Monsieur Bernard Fraisse pour m'avoir aidé lors des expériences de thermodiffraction. J'exprime également mes remerciements à Monsieur Hugo Petitjean, Chargé de Recherches au CNRS, pour son aide et ses conseils sur la spectroscopie IR. Je n'oublie pas de remercier chaleureusement Monsieur Francesco Di Renzo, Directeur de Recherches au CNRS, de m'avoir aidé dans les analyses des

DRX. Je remercie aussi Mademoiselle Ekaterina Mamontova pour son aide, sa patience et sa contribution dans le fonctionnement de l'appareillage chromatographique.

Un énorme remerciement à toute l'équipe MACS, permanents et non permanents pour tous les moments agréables qu'on a passés ensemble.

Enfin, je dédie ce travail à toute ma famille. Je profite aussi pour souhaiter à mon fils *YACOB* une bonne réussite scolaire et professionnelle.

Introduction générale.

On constate actuellement un considérable accroissement de la population mondiale et de la consommation matérielle des pays industrialisés au cours des derniers siècles. Cela a radicalement changé la nature des problèmes géopolitiques posés par l'approvisionnement des hommes en nourriture, en eau, en énergie, par la pollution de l'air ou des sols. De même, la disparition de la faune et de la flore est devenue un problème mondial. Nous avons toujours cru que la nature était inépuisable, or nous constatons aujourd'hui que nos actions peuvent modifier la terre sur laquelle nous vivons. Parmi ces problèmes majeurs dont nous devons à présent nous préoccuper, il y a les questions relatives à l'énergie, l'environnement et la santé.

Les industries produisent des millions de tonnes de produits issus de la chimie sous différentes formes. Cependant, la production de ces produits ne peut se faire avec des rendements et des sélectivités de 100% ce qui engendre des sous produits peu valorisables. Par exemple, certains procédés, en pétrochimie, dans l'industrie des peintures ou des fluides de refroidissement génèrent des émanation de vapeurs qui sont autant de pertes de rendement et qui sont dangereux pour notre écosystème. On peut citer les produits organiques persistants, ou encore les composés organiques volatils dont il est très difficile de contrôler les émissions et encore moins de limiter leur diffusion globale. De nombreuses solutions sont utilisées actuellement pour remédier à ces problèmes, notamment la mise en œuvre de filtres adsorbants dans les canisters d'essence ou encore sur les lignes de traitement de l'air en industrie. Ces filtres adsorbants sont usuellement constitués de matériaux poreux qui possèdent de nombreux avantages techniques et économiques. Les coûts économiques d'un procédé d'adsorption ou de la séparation basé sur l'adsorption sont fortement liés à l'adsorbant utilisé. De nombreuses recherches sont effectuées pour optimiser les performances de ces adsorbants ou de les remplacer par les plus performants.

Actuellement, les adsorbants industriellement utilisés sont les charbons actifs et les zéolites. Ils présentent l'avantage d'être faciles à synthétiser et d'avoir de bonnes performances. Les MOFs, Metal Organics Frameworks, qui ont émergé il y a une vingtaine d'année et qui possèdent des propriétés physicochimiques remarquables ont été proposés comme matériaux adsorbants alternatifs. Ce sont des matériaux hybrides, c'est-à-dire qu'ils sont constitués de deux composantes, organique et inorganique. Le couplage de ces deux

composantes traduit des propriétés synergiques ajustables, qui peuvent donc répondre aux nécessités d'une application particulière.

Le but des travaux présentés dans cette thèse est d'évaluer les propriétés adsorbantes de polymères de coordination pour la rémédiation de COVs. Des études approfondies ont été publiées sur ce sujet mais à notre connaissance, aucune ne traite de l'importance de la présence d'eau lors de la séparation d'effluents organiques gazeux. Plus particulièrement, à ce jour aucune étude n'est disponible sur une classe de polymères de coordination que sont les analogues de bleu de Prusse (ABP). C'est sur cette classe de matériaux que notre travail s'est porté.

La stratégie que nous avons adoptée durant ce travail de thèse est une approche à la fois expérimentale et théorique. Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés d'adsorption de plusieurs polymères de coordination ainsi que leur stabilité hydrothermale en milieu humide. Dans un deuxième temps, nous avons sélectionné l'ABP le plus intéressant pour les études d'adsorption en phase gaz ainsi que la séparation des COVs en conditions humides. Enfin, pour mieux comprendre les effets de confinement subis par des espèces adsorbées dans des pores de taille nanométrique, nous avons étudié le comportement photophysique de l'antracène encapsulé par le ZIF-8 par fluorescence d'émission.

Ce manuscrit de thèse est articulé selon six chapitres :

- ✓ **Chapitre 1** : Etat de l'art. Dans ce chapitre, nous faisons un inventaire sur les différents adsorbants actuellement utilisés, nous présentons les propriétés physicochimiques de quelques polymères de coordination ainsi que leur stabilité hydrothermale.
- ✓ **Chapitre 2** : Méthodes et matériaux. Dans ce chapitre, nous décrivons les méthodes expérimentales et théoriques utilisées ainsi que la synthèse et la caractérisation des polymères de coordination étudiés.
- ✓ **Chapitre 3** : Ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de vapeur d'eau sur les polymères de coordination et à leur stabilité hydrothermale. Pour commencer ces travaux de thèse, il nous est apparu logique d'étudier premièrement les propriétés d'adsorption de vapeur d'eau des différents analogues de bleu de Prusse synthétisés

et des MOFs de référence pour comprendre et comparer leur propriétés d'adsorption ainsi que leur stabilité hydrothermale relative.

- ✓ **Chapitre 4** : Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés d'adsorption d'un ABP particulier, le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. En effet, en comparaison avec de nombreux ABPs, celui-ci a montré des propriétés d'adsorption remarquables. Par exemple, nous avons montré pour la première fois que le contrôle de la coordination du centre métallique insaturé du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ permet un ajustement de la balance hydrophobe/hydrophile de ce matériau.
- ✓ **Chapitre 5** : Ce chapitre est consacré à l'adsorption et à la séparation d'hydrocarbures, qui ont des COV modèles, par des polymères de coordination et des MOFs secs et humides. Nous avons utilisé les approches expérimentale et théorique pour tenter de répondre aux nombreuses questions posées par le comportement des matériaux utilisés.
- ✓ **Chapitre 6** : Ce dernier chapitre est consacré à l'étude de la luminescence de l'anthracène adsorbé en surface et encapsulé dans les cavités du ZIF-8, qui est un MOF de référence. Nous avons pu montrer que l'encapsulation était responsable de l'extinction de bandes d'absorption particulières de l'anthracène, ce qui n'avait jamais été montré auparavant.

Chapitre 1.

Etat de l'art.

Table des matières

1	Introduction.....	16
2	Quelques généralités sur la pollution atmosphérique	17
3	Les composés Organiques Volatils, COVs	17
3.1	Introduction sur les COVs	17
3.2	Principales sources	18
3.3	Les différents effets	19
3.4	Panorama des solutions existantes le traitement des COVs	20
4	Les matériaux hybrides	21
4.1	Définition des matériaux hybrides	21
4.2	Classification des matériaux hybrides	21
4.3	Matériaux poreux	22
5	Matériaux existants pour le traitement des COVs	23
5.1.1	Charbons actifs	23
5.1.2	Zéolites.....	24
6	Matériaux alternatifs : MOFs	25
6.1	Metal Organic Frameworks (MOFs).....	25
6.2	Analogues de Bleu de Prusse.....	26
6.3	Design des MOFs	27
6.4	Design des MOFs multifonctionnels : affinement des propriétés	31
6.5	Méthodes classiques de synthèse des MOFs	31
6.6	Structures des MOFs et des Analogues de Bleu de Prusse.....	32
6.7	Applications des MOFs	33
7	Propriétés des MOFs luminescents	37
7.1	Quelques bases sur les MOFs luminescents	37
8	La stabilité des MOFs : le critère clé pour leur application	38
8.1	Introduction	40
8.2	Les aspects fondamentaux dans la stabilité des MOFs	41
8.2.1	La stabilité à l'eau	39
8.2.2	La stabilité chimique	40
8.2.3	La stabilité thermique	42
8.2.4	Facteurs structuraux contribuant à la stabilité des MOFs	43
8.3	L'importance dans les domaines d'adsorption et de séparation	44
9	Conclusion	45
	Références	46

1 Introduction

Ce chapitre présente l'état de l'art des thèmes étudiés dans ce travail de thèse. Tout d'abord nous présentons succinctement quelques généralités liées à la pollution atmosphérique et particulièrement les composés organiques volatils (COVs). Ensuite nous nous intéressons aux matériaux adsorbants généralement utilisés en industrie pour le traitement des COVs. Puis, nous décrivons brièvement les structures et les propriétés des polymères de coordination et plus particulièrement de l'une des ses sous classes, les analogues de bleu de Prusse. Finalement, nous aborderons les facteurs qui gouvernent la stabilité des Polymères de coordination avant leur mise en application industrielle.

2 Quelques généralités sur la pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique résulte principalement des activités humaines. A long terme, les émissions atmosphériques sont susceptibles de causer des déséquilibres dans le milieu atmosphérique en raison de la continuité et de leur additivité, que ce soit à l'échelle locale ou planétaire. Les principaux contaminants sont :

- Le monoxyde de carbone (CO) [1]
- Le dioxyde de soufre (SO₂) [2]
- Les oxydes d'azote (NO_x) [3]
- Les particules (inférieures à 10 µm appelée les PM₁₀ et les particules inférieures à 2.5 µm appelées les PM_{2,5}) [4].
- Les Composés Organiques Volatils (COVs) [2]
- Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs) [5].

3 Les composés Organiques Volatils, COVs

3.1 Introduction sur les COVs

Les composés organiques volatils (COV), sont considérés parmi les principaux polluants atmosphériques. Ils sont soit synthétiques soit naturellement présents dans l'environnement du fait des métabolismes ou encore de leur production par dégradation, etc. De nombreux types de COVs sont toxiques ou même mortels pour les humains et très nocifs pour l'environnement.

Les COVs peuvent être définis selon des critères chimiques et physiques.

L'Organisation Mondiale de la Santé a défini les COVs selon plusieurs critères physicochimiques. Ainsi, leur point d'ébullition est compris entre 50 et 260°C et leur pression de vapeur saturante doit être supérieure à 102 kPa à 25°C. Ils passent donc facilement de l'état généralement liquide à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température [6].

Les hydrocarbures qui sont étudiés dans cette thèse tels que, le cyclohexane, le cyclohexène, le pentane et l'hexane sont considérées comme des COVs modèles.

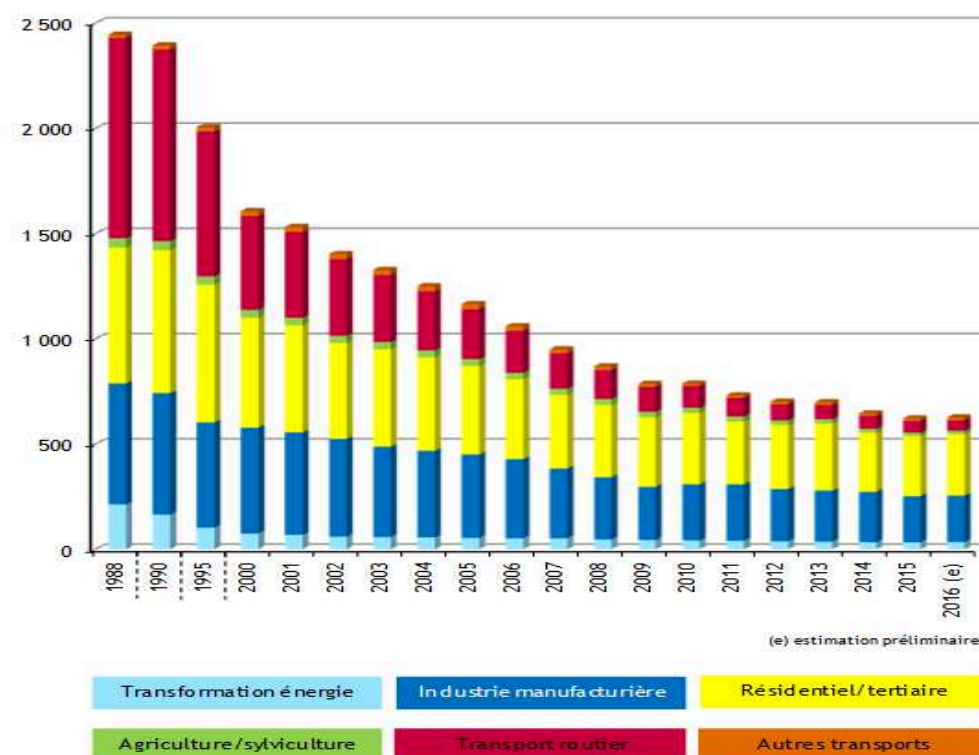
3.2 Principales sources

Les sources de COV sont très nombreuses [7]–[14]. Les émissions sont dues à certains procédés industriels impliquant la mise en œuvre de solvants (chimie de base et chimie fine, parachimie, produits d'entretien, etc.) ou n'impliquant pas de solvants (raffinage de pétrole, production de boissons alcoolisées, de pain, etc.).

Les phénomènes principalement constatés contribuant à l'émission des COVs sont :

- Des phénomènes de combustion
- D'évaporation de solvants présents dans les peintures, les encres, les colles, etc.
- D'évaporation des composés organiques tels que les carburants,
- Des réactions biologiques

De nombreuses classifications ont été établies pour rendre compte des secteurs responsables des émissions de COV (Figure 1).



Source CITEPA / Format SECTEN – Avril 2017

Figure 1 : Emissions atmosphériques des COVs non méthanique par secteur en France métropolitaine en kilotonne depuis 1988 à 2016 (e : estimation préliminaire). Source CITEPA (Avril 2017) (source : citepa.fr).

En 20 ans, nous constatons une diminution globale de -74% pour tous les secteurs. Cela indique des efforts considérables qui ont été réalisés dans ce domaine. Le secteur qui a

principalement fait diminuer les émissions de COV est celui du transport routier. Toutefois, la contribution des autres secteurs, reste vraiment très négligeable et des efforts considérables restent à faire dans ces domaines.

3.3 Effets observés

Selon les analyses de la CITEPA, les effets des COV sur la santé sont très variés. Les COVs peuvent causer différents troubles soit par inhalation (aromatiques par exemple), soit par contact avec la peau (aldéhydes par exemple). Ils peuvent aussi entraîner des troubles cardiaques, digestifs, rénaux et nerveux. Enfin certains COVs, comme le benzène, sont cancérigènes. Tous ces risques dépendent aussi d'autres facteurs tels que, le temps d'exposition, la concentration du COV, etc.

Du point de vue environnemental, les COVs réagissent avec les oxydes d'azote, sous l'effet de certaines longueurs d'onde du rayonnement solaire, pour former de l'ozone troposphérique (pollution photochimique). Cet ozone est considéré comme nocif pour notre santé (difficulté respiratoires, irritations oculaire, etc.). De plus, les COVs sont aussi connus comme étant des gaz à effet de serre indirect. La littérature dans ce domaine est gigantesque : on relève plus de 10 000 publications en 2018.

3.4 Solutions existantes pour le traitement des COVs

Il existe différentes techniques de traitement des composés organiques volatils, résumées dans la (Figure 2). Principalement, on distingue deux sortes de techniques, la récupération et la destruction des COVs.

La technique dite de récupération regroupe essentiellement l'absorption, la condensation et l'adsorption. La technique de destruction consiste en une oxydation totale des COVs. Le choix de la technique de traitement des COVs repose sur plusieurs critères qui sont loin d'être exhaustifs tels que, (i) la nature et le flux à traiter, (ii) la concentration et la quantité du produit, (iii) la compatibilité du produit avec la technique de traitement et (iv) l'efficacité de piégeage recherchée, etc.

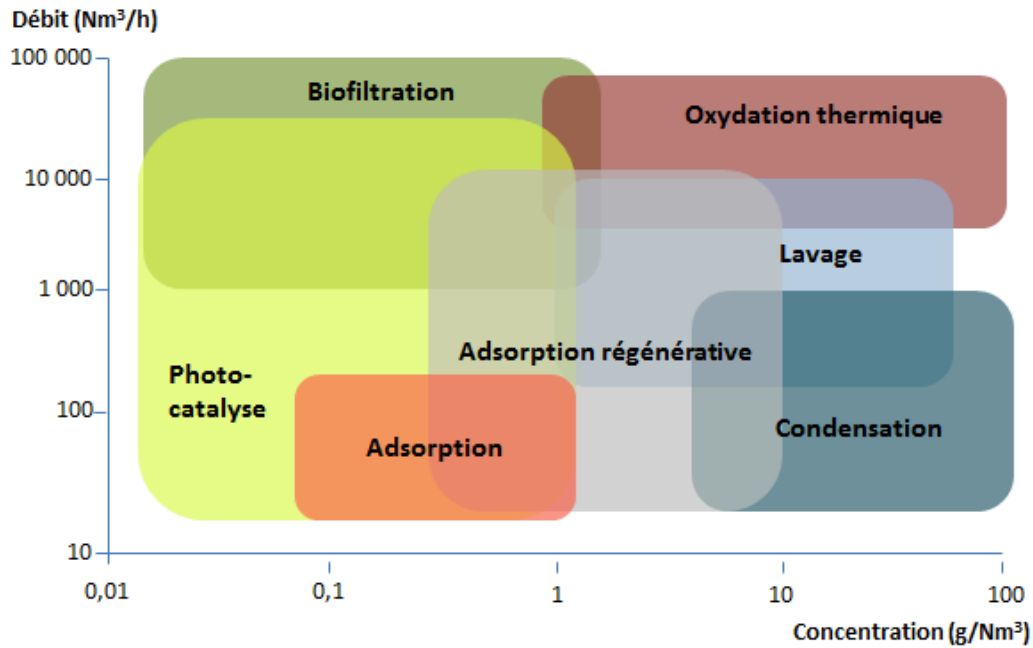


Figure 2 : Choix indicatif d'une technique de traitement de composés organiques volatils en fonction du débit et de la concentration du rejet (Source : ademe.fr)

Tous les principes technologiques sur lesquels repose ces procédés sont été décrits dans la littérature [15]. Parmi ces procédés, les travaux décrits dans cette thèse concernent l'adsorption et ou l'adsorption régénérative. Ces techniques présentent de nombreux avantages par rapport aux autres techniques, parmi lesquels, la récupération du COV intact et sa revalorisation [16]–[20].

4 Les matériaux hybrides

4.1 Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un solide issu de la mixité des composantes minérales et organiques ou biologiques. Une mixité qui débute à une petite échelle, la molécule, et se répercute jusqu'à l'objet ou le matériau utile.

C'est cette idée de mélange intime permettant de générer un composé, un matériau nouveau, en mariant la robustesse, la hiérarchie structurale et fonctionnelle des matériaux du monde organique et ceux du monde minéral qui sous tend l'hybridation [21].

4.2 Classification des matériaux hybrides

La classification des matériaux hybrides est établie en considérant le degré et la nature de l'interaction entre la composante organique et inorganique [22]. Les classes de ces matériaux sont regroupées en deux catégories : la classe I et II illustrées en (Figure 3).

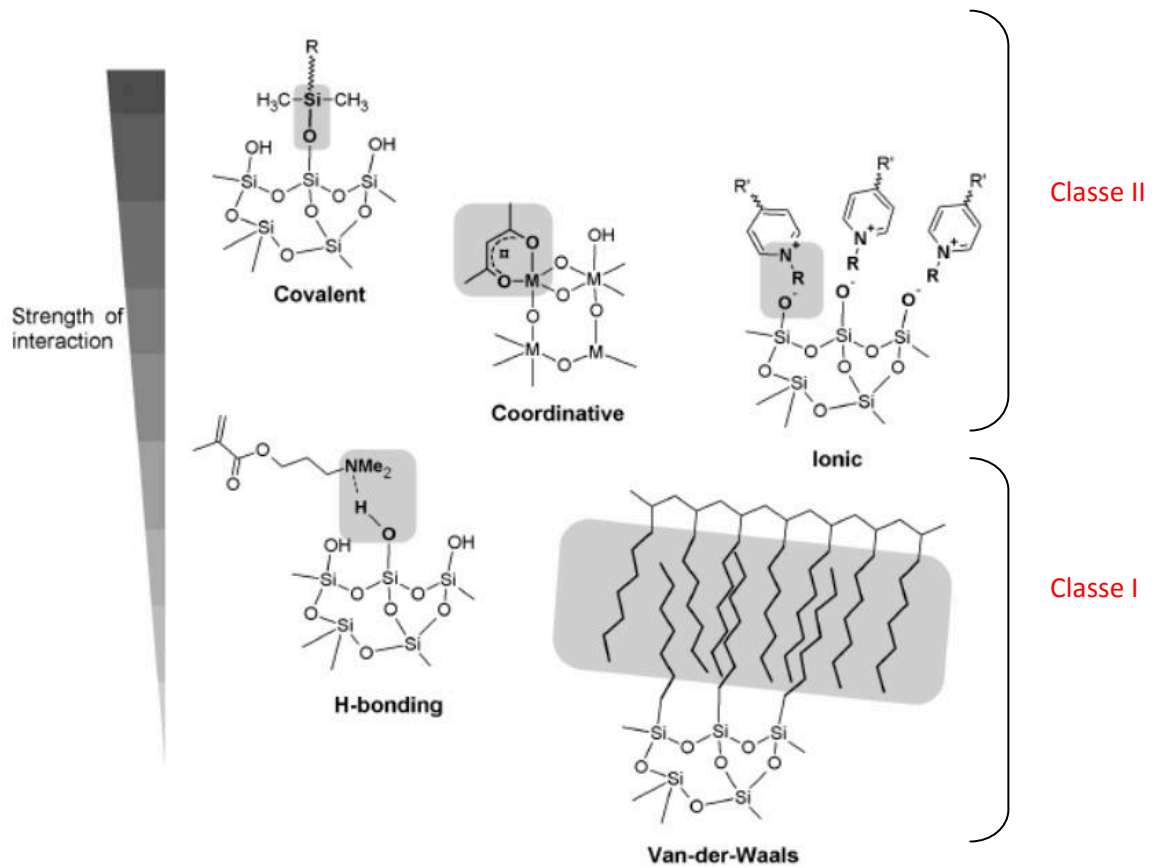


Figure 3 : Classification des matériaux hybrides selon la force des interactions entre la composante organique et inorganique (Source : cours de Antony Romieu).

La structure des molécules de la **classe I** résulte essentiellement d'interactions faibles de type van der Waals et ou électrostatiques et définit donc une incorporation de l'une des deux phases dans l'autre.

Dans la **classe II**, les interactions peuvent être aussi faibles que fortes. Ces interactions peuvent résulter, entre autres, de deux configurations possibles, soit un greffage simple, soit un greffage et une incorporation d'une phase dans l'autre.

Ces organisations structurales à l'échelle moléculaire peuvent développer au sein du matériau une porosité qui peut être caractérisée.

4.3 Matériaux poreux

Il existe de nombreux matériaux poreux permettant l'adsorption de diverses molécules ayant des tailles de pores variées. Quelques exemples sont présentés dans la (Figure 5). Seuls les matériaux présentant des surfaces spécifiques importantes peuvent jouer un rôle important dans les procédés d'adsorption. La surface spécifique va dépendre directement de la taille des particules et aussi, le cas échéant de la taille des pores. Ainsi, plus les pores sont de petites tailles, plus la surface spécifique développée est importante. Les matériaux poreux sont classés par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) en trois tailles de pores différentes tels que, (i) les matériaux **microporeux** ayant un diamètre de pores inférieur à 2 nm, (ii) les matériaux **mésoporeux** avec des diamètres compris entre 2 nm et 50 nm et (iii) les matériaux **macroporeux** ayant des tailles de pores supérieur à 50 nm [23].

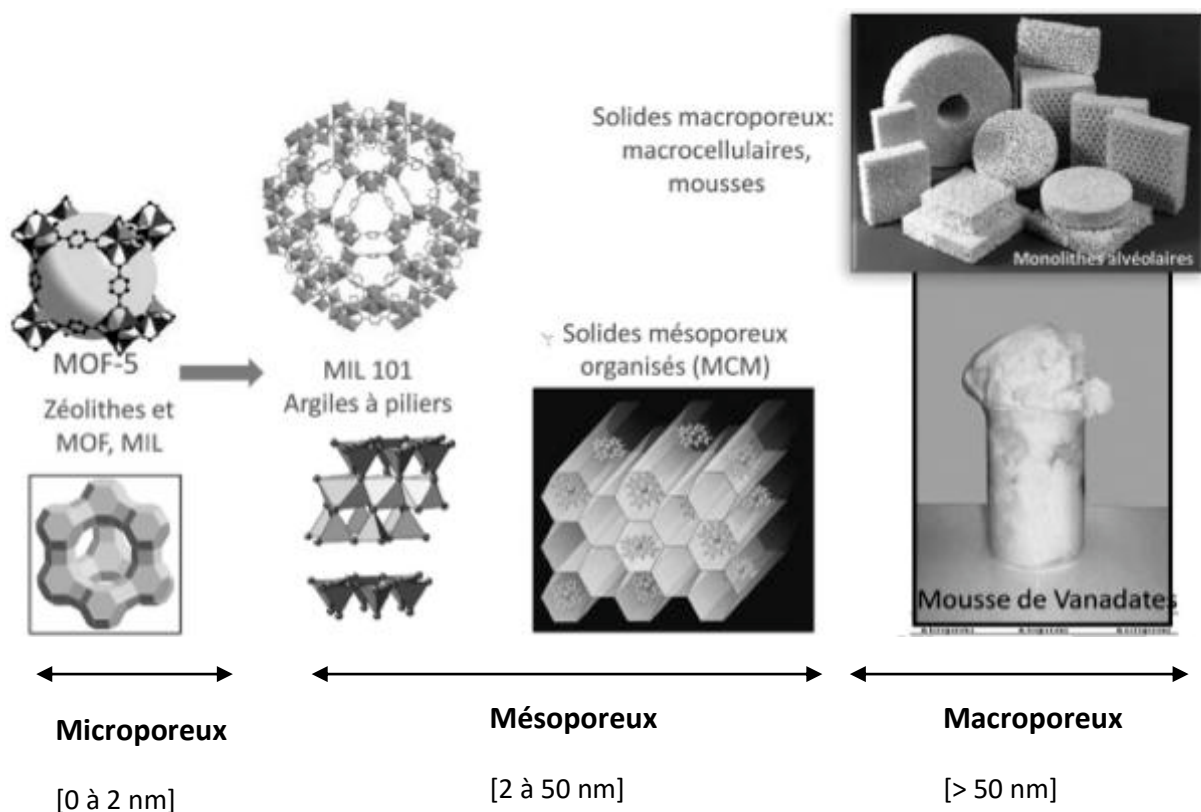


Figure 5 : Classement des solides poreux en fonction de leur diamètre de pores. (Source : cours de Clément Sanchez au collège de France).

Dans notre cas, nous sommes intéressés essentiellement à l'étude de matériaux microporeux, MOFs et polymères de coordination cristallins que sont les analogues de bleu de Prusse.

5 Matériaux existants pour le traitement des COVs

Il existe de nombreux matériaux poreux performants dans les domaines de l'adsorption et de la séparation. Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les principaux sont les charbons actifs et les zéolithes très largement utilisés à l'échelle industrielle [24] [25].

5.1.1 Charbons actifs

Le charbon actif, aussi appelé charbon activé, est un matériau d'apparence noir pouvant se trouver usuellement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de carbone. Il peut être fabriqué par le processus de carbonisation et activation physique ou chimique, à partir de lignite, de bois, des coquilles de noix, etc. Sur le plan cristallographique (Figure 6), il possède une structure amorphe et développe une surface spécifique pouvant atteindre plus de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui confère des capacités d'adsorption élevées.

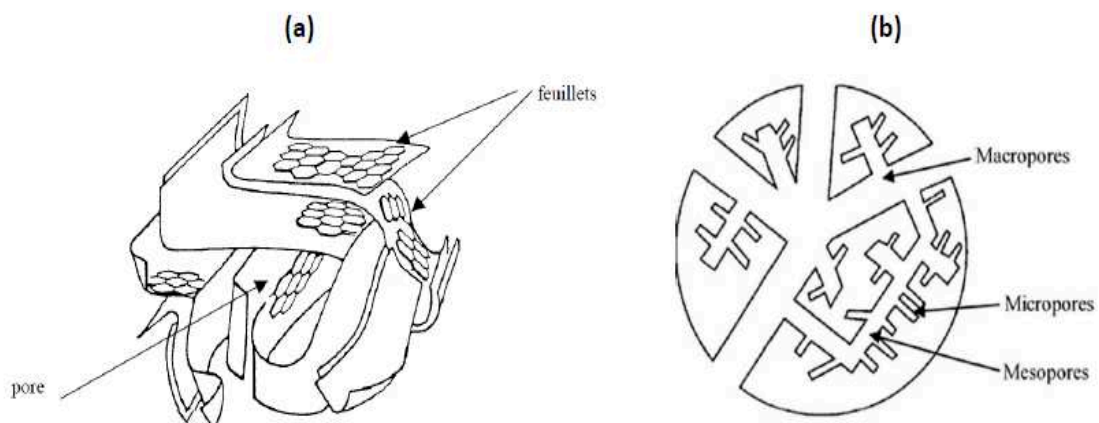


Figure 6 : Représentation schématique de la structure du charbon actif en (a) trois dimensions et en (b) deux dimensions [26].

C'est l'un des adsorbants les plus utilisés en raison de son faible coût, efficacité, excellente capacité d'adsorption et sa stabilité acide-base et thermique [14]. L'adsorption et d'autres

aspects en rapport avec l'adsorption de gaz par les charbons actifs ont été étudiés et largement décrits dans la littérature. De nombreuses applications ont été réalisées et dans de plusieurs domaines différents tels que l'adsorption, de composés phénoliques [27], de métaux lourds [28], de colorants [29], des eaux usées et des composés pharmaceutiques [30], du captage de CO₂ [31] ainsi que l'adsorption de COV [32].

5.1.2 Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux inorganiques, sont constitués de tétraèdres de type AlO₄ ou SiO₄ (Figure 7). Ces matériaux poreux sont formés dans la nature en association avec l'activité volcanique de la terre et peuvent être également synthétisés en laboratoire. Actuellement, il y a environ 230 structures de zéolites connues [33]. Globalement, une zéolithe est formée de trois composantes principales, (i) le squelette Si_{1-a}Al_aO₂, ou la fraction d'aluminium a peut varier entre 0 et 1 et Al et Si peuvent être remplacés par un autre élément, (ii) un cation de forme M^{a+} assurant la neutralité électrique de l'ensemble et (iii) une phase adsorbée dans les espaces poreux initialement par l'eau, qui peut être libérée pour permettre l'adsorption d'autres espèces.

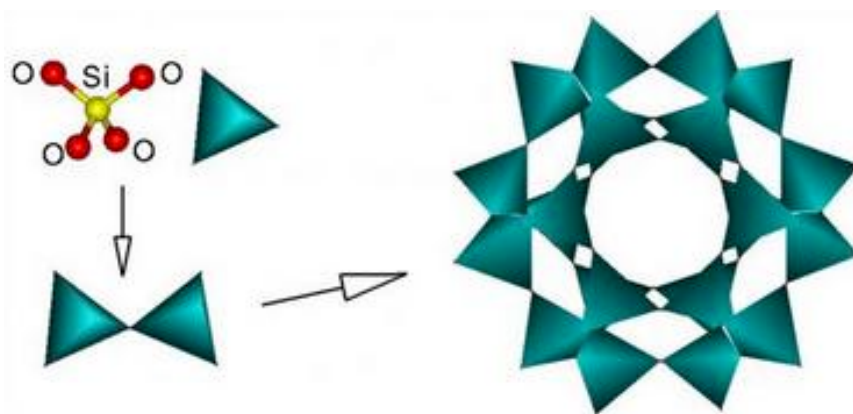


Figure 7 : Schéma de la structure d'un exemple d'une zéolithe. Le squelette est construit par l'association des tétraèdres de AlO₄ ou SiO₄ qui s'assemblent pour former la structure de droite avec des cavités [34].

Les zéolites sont utilisées en grande quantité dans une grande variété de domaines. La plus grande application des zéolites est certainement la détergence [35]. La deuxième plus grande application des zéolites concerne la catalyse [36], notamment le craquage catalytique et l'hydrocraquage de produits pétroliers [37]. Les autres utilisations incluent les

adsorbants par exemple d'eaux usées [38], la séparation et la purification d'hydrocarbures [39], l'adsorption de COVs [40]. Cependant, une des limitations actuelles pour ces matériaux concerne leur régénération [41] qui coûte relativement cher et impose l'utilisation d'autres matériaux alternatifs.

6 Matériaux alternatifs : MOFs

6.1 Metal Organic Frameworks (MOFs)

Les MOFs, également appelés Polymères de Coordination Poreux (PCPs) sont des matériaux hybrides cristallisés poreux, composés d'ions métalliques (ou clusters) liés avec des liaisons fortes à des ligands organiques[42]–[46]. Ils ont émergé il y a une vingtaine d'année et ils ont attiré beaucoup d'attention notamment en raison de leur surface spécifique très élevée et de leur porosité permanente. Cela a permis d'envisager de très nombreuses applications.

Contrairement aux autres matériaux poreux comme les zéolithes, charbons actifs ou autres, les polymères de coordination possèdent des propriétés exceptionnelles notamment, (i) une densité extrêmement faible, (ii) des surfaces spécifiques équivalentes pouvant atteindre $14600 \text{ m}^2/\text{g}$ [47], (iii) un grande facilité de synthèse (iv) et un large spectre de propriétés adaptées aux applications physiques ou chimiques. Ces caractéristiques uniques, ont conduit à des études très nombreuses pour le développement de nombreux matériaux poreux.

Malgré de nombreuses tentatives, il n'existe aucune définition stricte de cette classe de matériaux [48].

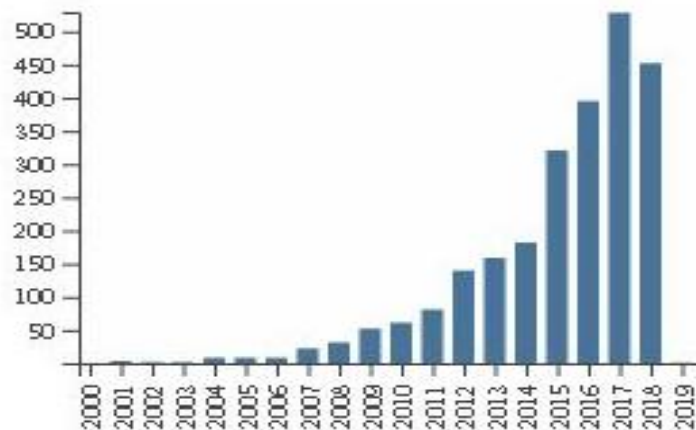


Figure 8 : Nombre de publication sur les adsorbants de type MOF (source [www. web of knowledge.com](http://www.webofknowledge.com))

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses recherches ont été menées sur les polymères de coordination et le nombre de publications relative à ce domaine ne cesse d’augmenter d’année en année (Figure 8) en raison de nouvelles variétés structurales et des applications diverses dans de très nombreux domaines, tels que l’adsorption d’hydrocarbures et d’alcools [49], la séparation [50], le stockage d’hydrogène [51], la luminescence [52], , la capture de CO₂ [53], les capteurs chimiques [54], etc.

Des recherches importantes ont été menées pour améliorer les conditions de synthèse, introduire de nouvelles fonctionnalités, optimiser la structure et la nature de leur porosité permanente pour étendre les applications à la biomédecine [55], aux dispositifs magnétiques et électroniques [56], à la conduction de protons [57] et aux supercondensateurs [58].

Les analogues de Bleu de Prusse sont des polymères de coordination ces matériaux sont l’objet d’une très large partie des études présentées dans cette thèse.

6.2 Analogues de Bleu de Prusse

Le bleu de Prusse est un polymère de coordination poreux, connu depuis très longtemps, utilisé comme pigment en peinture. Les premiers protocoles de synthèse de ce pigment datent des années 1720 [59]. Le bleu de Prusse est obtenu par le mélange d’hexacyanoferrate de potassium avec un sel de nitrate de fer. Le cristal obtenu possède une structure cubique à face centrée. Les Analogues de Bleu de Prusse (ABPs) appartiennent à la

famille des bleus de Prusse, la seule variante est le remplacement de cation fer par d'autres cations métalliques.

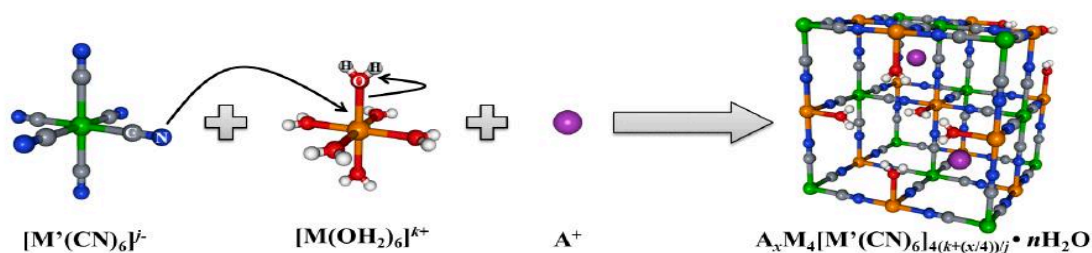


Figure 9 : Synthèse des ABPs par condensation des monomères $[M(OH)_6]^{k+}$ et $[M'(CN)_6]^{j-}$. Code couleur : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu), O (rouge), H (blanc) et A (violet) [60].

Les analogues de Bleu de Prusses sont généralement formés par condensation des précurseurs moléculaires $[M(OH)_6]^{k+}$ et $[M'(CN)_6]^{j-}$ où (M et M' sont des métaux de transitions). $[M'(CN)_6]^{j-}$ représente la brique de construction. La (Figure 9) montre le mécanisme de formation de l'ABP par substitution des molécules d'eau du complexe $[M(OH)_6]^{k+}$ par le cyanure du complexe $[M'(CN)_6]^{j-}$. A_x est le cation alcalin ajouté permet de modifier la composition chimique de l'ABP.

Les ABPs ont été largement étudiés en raison de leurs propriétés en catalyse, photophysique, électronique et magnétique [61]–[65]. Une des propriétés structurales remarquables des ABPs est qu'ils existent tous dans la même structure cubique, même lorsque des ions métalliques qui ont différents états d'oxydation sont utilisés. La structure construite possède intrinsèquement des défauts qui sont remplis par les molécules d'eau. Ces défauts pourraient être utilisés potentiellement pour l'adsorption de gaz après l'élimination des molécules d'eau sous vide par activation thermique. Par conséquent, le nombre de lacunes pourrait être contrôlé en choisissant rigoureusement le nombre d'ions métalliques. Récemment, ces analogues ont été étudiés pour leurs propriétés d'adsorption en raison de leur comportement microporeux [61], [66].

6.3 Design des MOFs

Les MOF peuvent être construits en connectant à la fois des ions métalliques ou des oxydes métalliques et des ligands organiques qui ont des fonctionnalités différentes, par exemple, des carboxylates aromatiques bidentés ou polydentés (Figure 11).

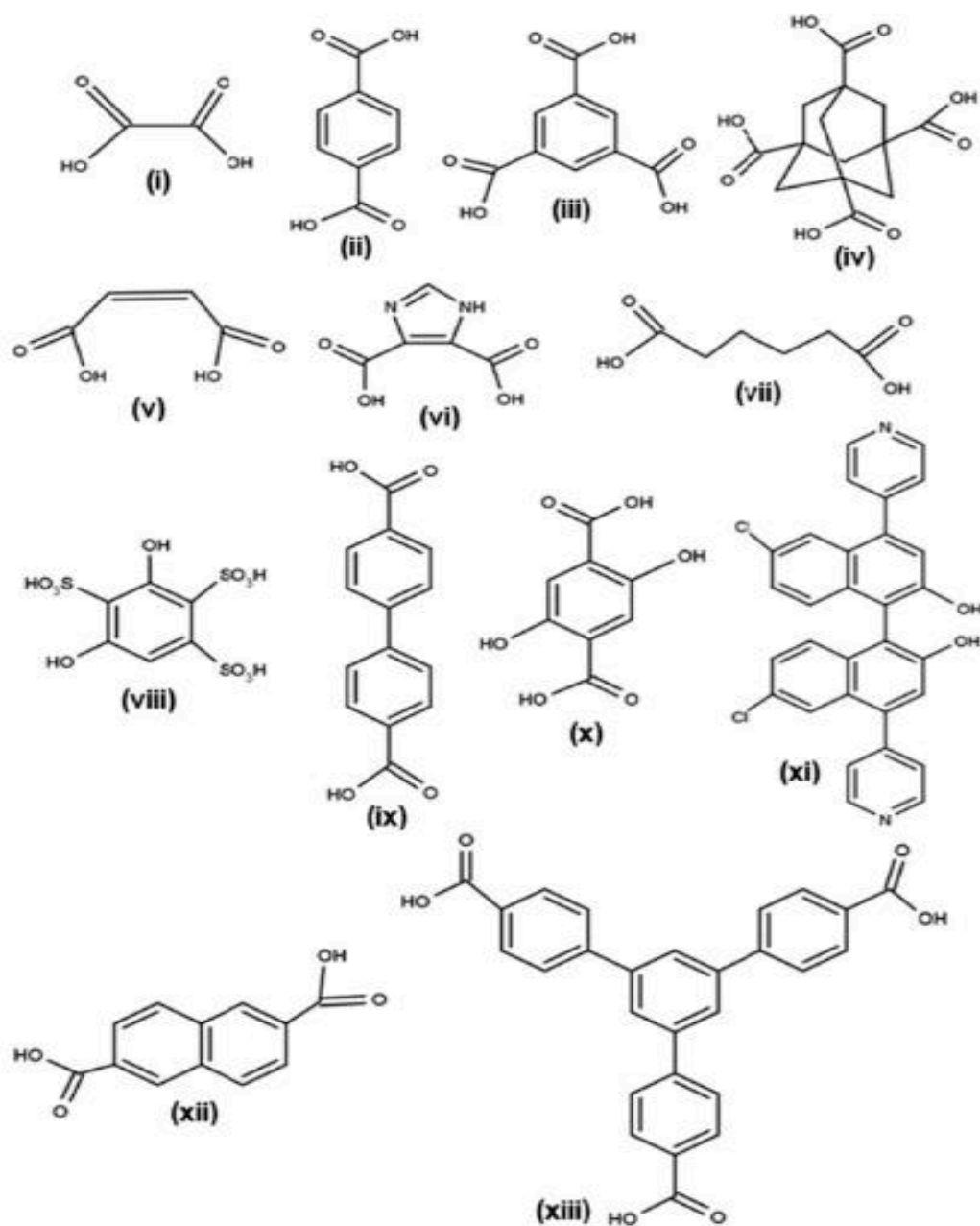


Figure 11 : Des types de ligands organiques à plusieurs fonctionnalités. (i) Acide oxalique (ii) acide téréphtalique (iii) acide tricarboxylique (iv) acide adamantane 1,3,5,7-tétracarboxylique (v) acide fumarique (vi) acide 4,5-imidazoledicarboxylique (vii) acide 1,4-butanedicarboxylique (viii) acide 4,6-dihydroxybenzène-1,2,5-trisulfurique (ix) acide biphenyl-4,4'-dicarboxylique (x) acide dihydroxytéréphtalique (xi) 6,6'-dichloro-4,4'-di(pyridine-4-yl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (xii) acide 2,6-naphtalènedicarboxylique (xiii) acide 1,3,5-benzènetribenzoïque [67].

La diversité des structures, la géométrie, la taille et la fonctionnalité ont permis la synthèse de plus de 20000 structures de MOFs [43]. On note également une diversité d'ions métalliques permettant de synthétiser les MOFs tels que, des métaux de transitions (par exemple, Zn, Co, Cu, Fe, Ni) [68], les actinides (par exemple, U, Th) [69], les éléments de

terre rare (par exemple Sr, Ba) [70] et mêmes des métaux mixtes [71]. Le choix des ions métalliques et des ligands vont être un des facteurs clé qui déterminent les propriétés physicochimiques des MOFs.

D'un point de vue topologique, tous les MOFs comprennent des unités de secondaire de construction dénommé en anglais (SBU : Secondary Building Units) basés sur des ions métalliques et des atomes d'oxygène. De plus les ligands organiques jouent également un rôle important dans la connectivité des SBUs dans l'assemblage des MOFs. Le concept de SBU a été adopté pour la conception de MOF et permet de prédire la structure géométrique spécifique d'échelle nanométrique avec des structures des pores particulières. Contrairement aux zéolithes, pour lesquelles un nombre relativement limité de structures existe, les MOFs proviennent de diverses combinaisons de coordination de ligands, ce qui permet de concevoir (en théorie) une infinité de structure hybride [72]. La (Figure 12) illustre quelques SBUs définies par Yaghi et al [73].

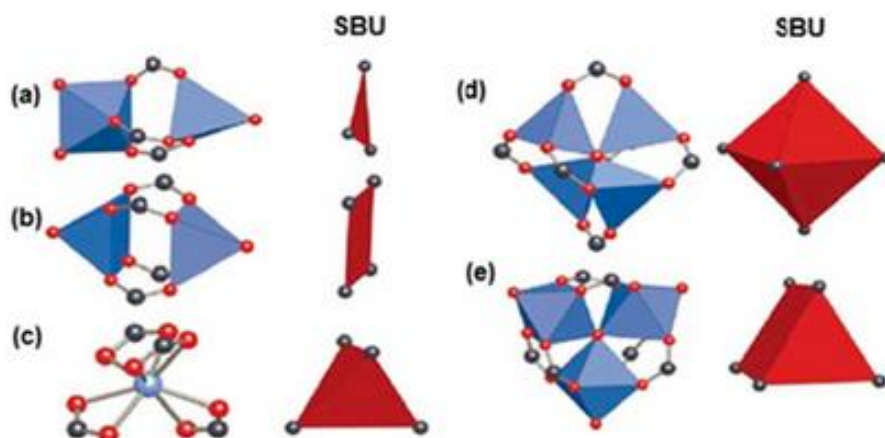


Figure 12 : Exemples de SBU : (a) triangle, (b) plan carré, (c) tétraèdre, (d) octaèdre, (e) prisme trigonal [67].

Le développement des MOFs a apporté une nouvelle dimension illustrée par de nouvelles structures selon lesquelles les matériaux cristallins sont assemblés à travers des agrégats moléculaires. On observe des SBUs avec différentes formes géométriques telles que, triangulaires, carrés, tétraédriques et octaédriques. Ainsi, divers types de connectivité des SBUs avec les ligands conduisent à la synthèse de nombreux MOFs nouveaux chaque année.

6.4 Design des MOFs multifonctionnels : affinement des propriétés

Les MOFs sont classés en quatre catégories, 1^{ère}, 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} génération, illustrés dans la (Figure 13). Ce classement indique l'évolution et l'optimisation des propriétés des MOFs qui ont été réalisés depuis leur émergence et les énormes applications potentielles touchant presque à tous les domaines.

Les matériaux de 1^{ère} génération sont stabilisés seulement avec les molécules invitées et se dégradent lors du retrait des molécules invitées [74]. La 2^{ème} génération des matériaux ayant une porosité beaucoup plus stable et robuste, avec une porosité permanente sans molécules invitées dans les pores [75]. Les matériaux de la 3^{ème} génération possèdent une structure flexible et dynamique [76] [77], qui répondent aux stimuli externes tels que la lumière, le champ électrique, les molécules invitées en changeant la forme de leur pore réversiblement. Les matériaux de 4^{ème} génération possèdent en plus des propriétés de flexibilité et de dynamique, une large possibilité d'utilisation de (1) cations métalliques et de (2) ligands de diverses natures, pouvant greffer sur ces derniers des fonctions chimiques ainsi que (3) le contrôle de lacunes [78].

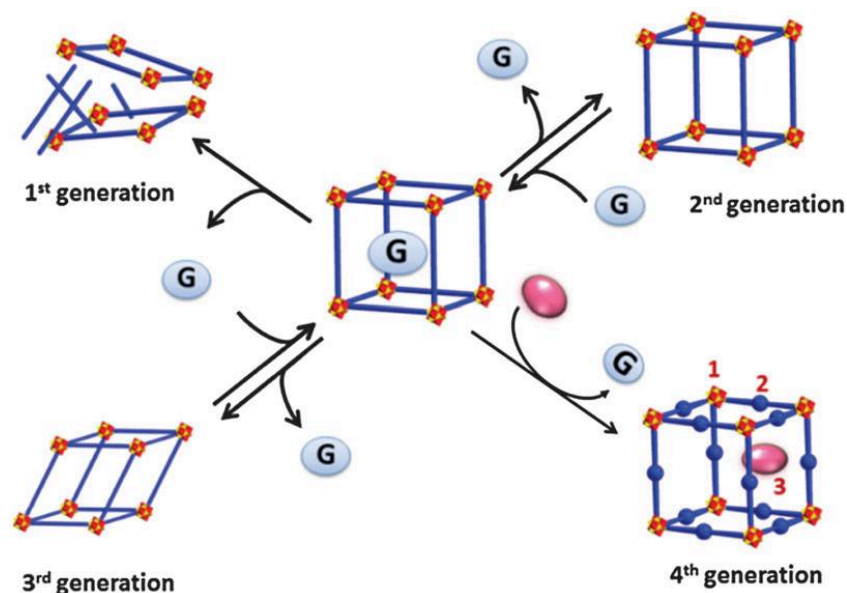


Figure 13 : Classification des MOFs : 1^{ère} génération des MOFs collapsé quand on retire la molécule invitée. La 2^{ème} génération des MOFs ayant une porosité permanente et stable quand on retire la molécule invitée. La 3^{ème} génération montre des MOFs avec des propriétés flexible et dynamique et la 4^{ème} génération montre des MOFs post synthétiquement modifiable : (1) nature de l'ion métallique, (2) nature du ligand + ajout d'une fonctionnalité chimique et (3) des lacunes contrôlées [46] [79].

Un autre aspect qui a été étudié dans le cadre de l'optimisation des propriétés des MOFs est l'incorporation d'ions métalliques insaturés, appelés en anglais, CUS (coordinatively unsaturated metal sites) pouvant interagir davantage avec les molécules invitées par exemple dans le cadre de l'adsorption et de la séparation de gaz [80] [81].

6.5 Méthodes classiques de synthèse des MOFs

Un résumé des différentes approches pour la préparation des polymères de coordination et analogues de bleu de Prusse est illustré sur la (Figure 14).

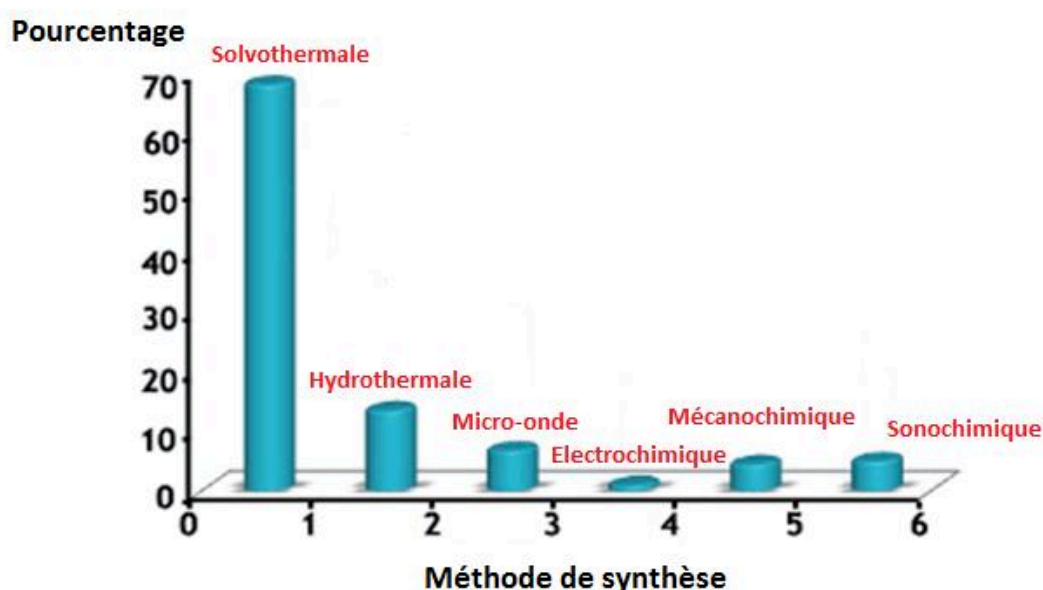


Figure 14 : (a) Les conditions de synthèse généralement utilisées pour la préparation des MOFs, (b) indique le pourcentage sur les méthodes de synthèses généralement utilisées pour la préparation des MOFs [82].

La plupart des synthèses de MOF et d'analogues de bleu de Prusse se déroulent en phase solvant, où des solutions séparées de sel métalliques et de ligands sont mélangées ensemble pour former le MOF. La sélection du solvant pour ces réactions en phase liquide peut être basée sur plusieurs aspects tels que, (i) la réactivité, (ii) le potentiel redox, (iii) la solubilité, etc. Le solvant joue également un rôle important sur le plan thermodynamique puisqu'il peut contribuer à la détermination de l'énergie d'activation pour une réaction particulière.

D'autres méthodes autre que la méthode solvothermale, qui est actuellement très utilisée, telles que, la synthèse assistée par micro ondes, électrochimique, mécanochimique, sonochimique, ont été ainsi utilisées comme alternatives pour la synthèse de MOF. Ces méthodes de synthèse sont très bien décrites dans la littérature [82] [83].

6.6 Structures des MOFs et des Analogues de Bleu de Prusse

Les MOFs peuvent être obtenus en utilisant des briques de construction moléculaires dans des conditions de réaction de telle sorte qu'ils maintiennent leur intégrité structurale tout au long de la synthèse.

Dans ce contexte, la synthèse réticulaire décrite par Yaghi et al. [73] et d'autres auteurs [84] [85] comme étant le processus d'auto assemblage pour former dans un premier temps les briques de construction secondaire (SBU) qui vont être liés par des liaisons de coordination fortes avec les briques organiques, tout en contrôlant la coordination globale et résultant ainsi des réseaux qui peuvent être identifiés d'un point de vue topologique.

Quelques exemples des différentes structures de MOFs sont illustrés dans la ([Figure 15](#)) [86].

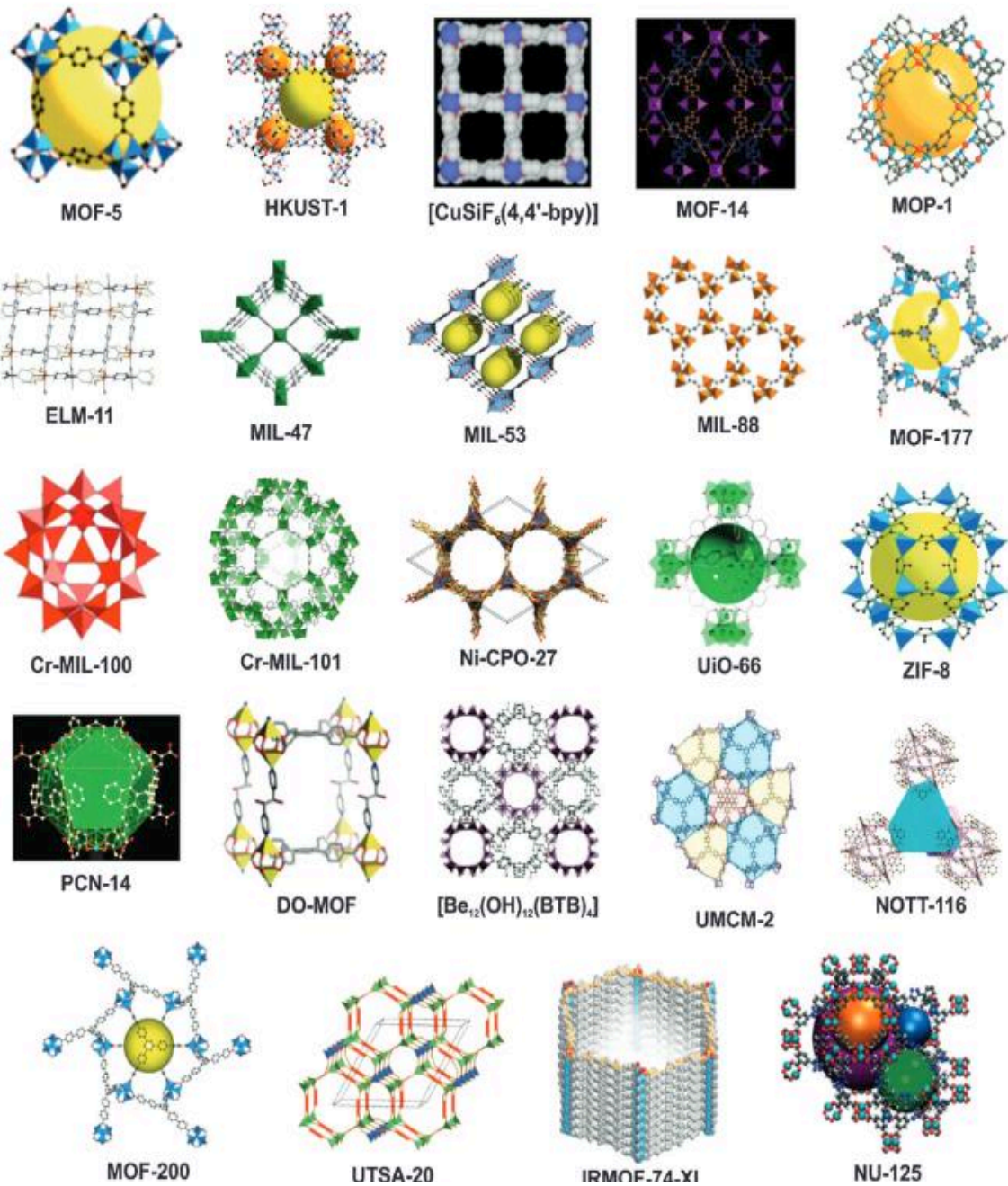


Figure 15 : Illustration de différentes structures de MOFs synthétisés par différents groupes.

Typiquement, les MOFs sont composés de deux types d'unités de construction. Le premier type est essentiellement organique. Le deuxième type est un ion métallique ou un groupe polyatomique ayant deux ou plus d'atomes (homométallique, par exemple, ZnO_4 et Zr_6O_4 ou hétérométallique, par exemple le polyoxométallate). Les deux types d'unités vont s'auto assembler pour construire l'architecture du MOF. Les unités de construction contenant les ions métalliques sont généralement polygonaux ou polyédriques et les unités de

construction organiques sont beaucoup plus riches en forme, leur flexibilité déterminant souvent l'architecture du MOF.

Par exemple, dans le cas du MOF-5 possédant des tétraèdres de Zn_4O où des octaèdres SBU de type $[ZnO_4(O)_{12}]$ qui sont liés au ligand benzène carboxylate (BDC), on obtient une structure de réseau cubique en trois dimensions avec des pores interconnectés d'ouverture 8 Å et de diamètre 12 Å (Figure 16) [87].

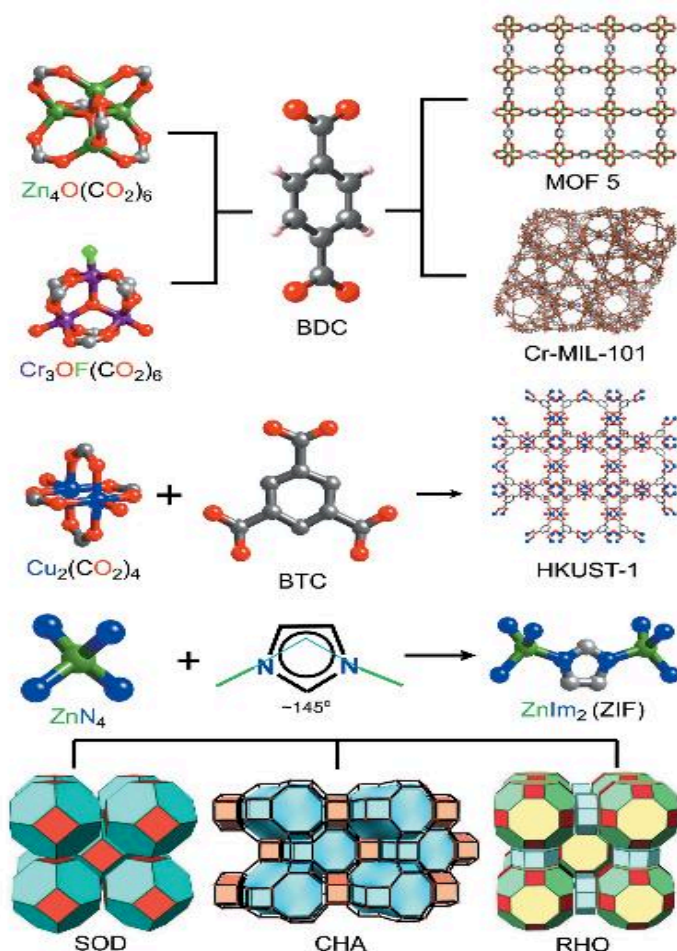


Figure 16 : Exemples de briques de construction (organiques et inorganiques) et des topologies reportées sur des MOFs et ZIFs [82].

Par contre, changer simplement le bloc de construction inorganique de Zn_4O à Cr_4O , en gardant le même bloc de construction organique, entraîne un changement radical de la structure du MOF-5 à MIL-101, un mésoporeux solide contenant de grande cages (diamètre 3 nm) avec des fenêtres pentagonales et hexagonales (Figure 16) [88].

Dans le cas, du changement du ligand organique BDC linéaire en BTC triangulaire (acide de benzène tricarboxylique) avec une autre unité de construction inorganique $Cu_2(CO_2)_4$, constituant l'un des MOFs les plus étudiés, à savoir le HKUST [89]. Cette structure révèle des

canaux de taille de 1 nm, un arrangement en nid d'abeille de grandes fenêtres de formes hexagonale. En résumé, le mariage entre les deux briques (organique et inorganique) a été réalisés pour explorer une variété de MOFs avec des topologies prédictibles et cela a révélé un domaine de solides poreux très étendu.

Dans le cas des ***Zeolitic Imidazoles Frameworks (ZIF)***, ce sont des analogues des zéolithes, généralement basés sur la complexation des tétraèdres de CoN_4 ou de ZnN_4 par des ligands imidazolate pour faire un pont métal—imidazole—métal avec un angle de 145° qui est comparable à l'angle de Si—O—Si de la structure des zéolithes [90] [91].

On note également que les changements de conditions de synthèse telles que par exemple, la température, le temps, la concentration, les additifs ou les agents structuraux peuvent entraîner des changements drastiques dans les structures tridimensionnelles des ZIFs, ce qui modifie la topologie et les propriétés du réseau, tout en gardant le métal et le ligand imidazolate identiques.

En outre, l'incorporation d'imidazolates différents dans un seul ZIF a été démontrée, ouvrant d'innombrables possibilités de combiner la nature des ions métalliques de transition aux imidazoles fonctionnels permettant la réalisation de nouvelles topologies et d'architectures [82] [92].

Les structures des ***Analogues de Bleu de Prusse (ABP)*** généralement rencontrées sont représentées sur la (Figure 17).

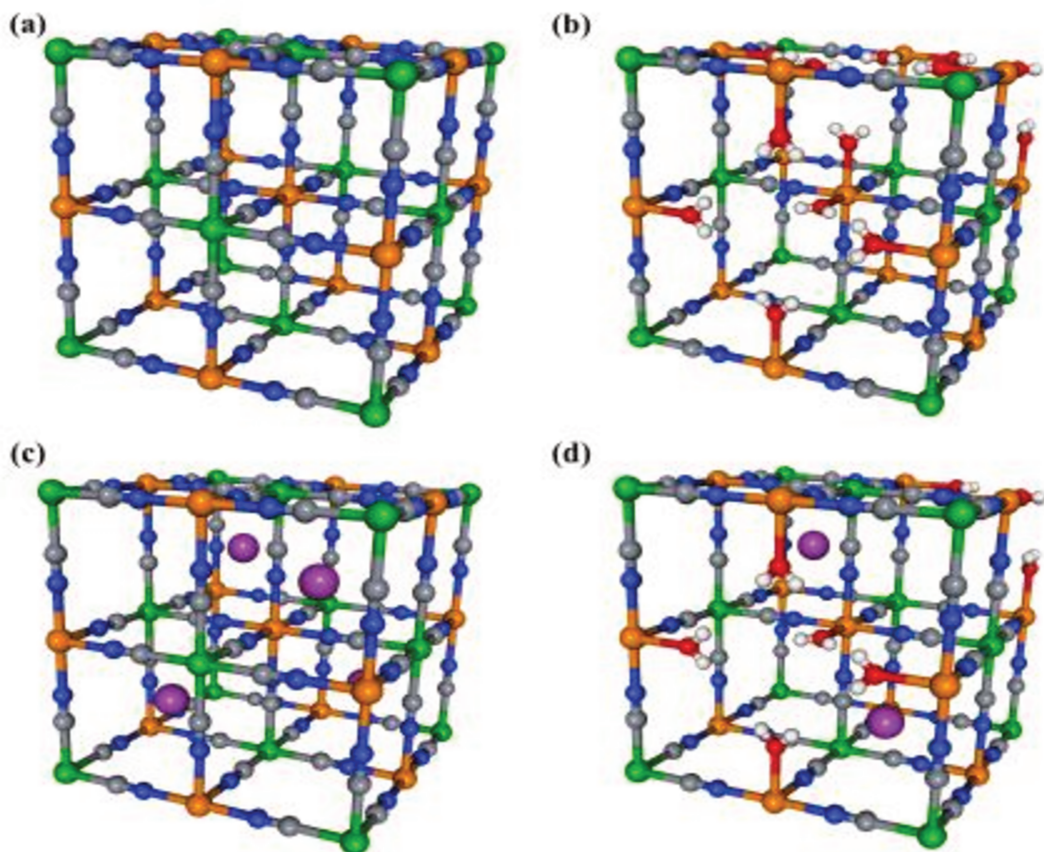


Figure 17: Schémas de maille élémentaire d'ABP : (a) ABP sans cations alcalins ni lacunes (avec $j=k$) : A_0MM' ; (b) ABP sans cations alcalins (avec $j \neq k$) : A_0MM' ; (c) ABP sans lacunes (avec $j=k$) : $A_{max}MM'$; (d) ABP avec cations alcalins et lacunes : A_xMM' . Les molécules d'eau zéolitique ne sont pas représentées par souci de clarté. Code couleurs : M (orange), M' (vert), C (gris), N (bleu), O (rouge), H (blanc) et A (violet)[60].

Les Analogues de Bleu de Prusse synthétisés sont constitués d'enchaînements M-N≡C-M' en 3D. Des lacunes s'insèrent dans le réseau de la structure afin d'assurer l'électroneutralité dès que l'équilibre des charges n'est pas établi entre les monomères de départ tels que $[M'(CN)_6]^{j-}$ et $[M(OH_2)_6]^{k+}$. En conséquence, les molécules d'eau vont directement s'adsorber au sein de ces lacunes.

La structure formée est généralement de type cubique face centrée. Les cations métalliques M' et les lacunes en entités $[M'(CN)_6]$ occupent les sommets, le centre des faces de la maille élémentaire est occupé par les cations métalliques M par une géométrie de coordination octaédrique [60]. Des molécules d'eau qui sont liées à la place des cations métalliques M $[M(CN_6)]$ manquants. En conséquence, si l'on active thermiquement l'ABP, il va libérer la porosité et peut être utilisé potentiellement comme réservoir de molécules invitées [56], [65], [68], [75], [93], [94].

Outre la présence défauts, la structure des ABP peut aussi être constituée de centres métalliques insaturés qui peuvent présenter un réel avantage pour l'adsorption [95] [96]. La stratégie mise en œuvre dans ces travaux de thèse nous a permis de synthétiser plusieurs ABP de compositions chimiques et de taux de lacunes différents afin d'explorer au mieux les propriétés d'adsorption.

7 Propriétés des MOFs luminescents

7.1 Quelques bases sur les MOFs luminescents

La structure d'un MOF peut produire une fluorescence suite à l'absorption d'énergie d'excitation radiative.

Ce mécanisme se déroule lors de la transition d'un état fondamental singulet S_0 à l'état excité S_1 et qui est typiquement caractérisé par une durée de vie courte de l'ordre de 1 à 100 ns, ou par un mécanisme de phosphorescence, auquel cas il se produit un mécanisme de croisement inter système durant lequel l'état excité S_1 passe à l'état excité triplet T_1 . Dans ce cas, le processus est non radiatif, suivi enfin d'un retour de l'état excité T à l'état fondamental, qui se caractérise par une durée de vie de l'ordre de la milliseconde (Figure 18).

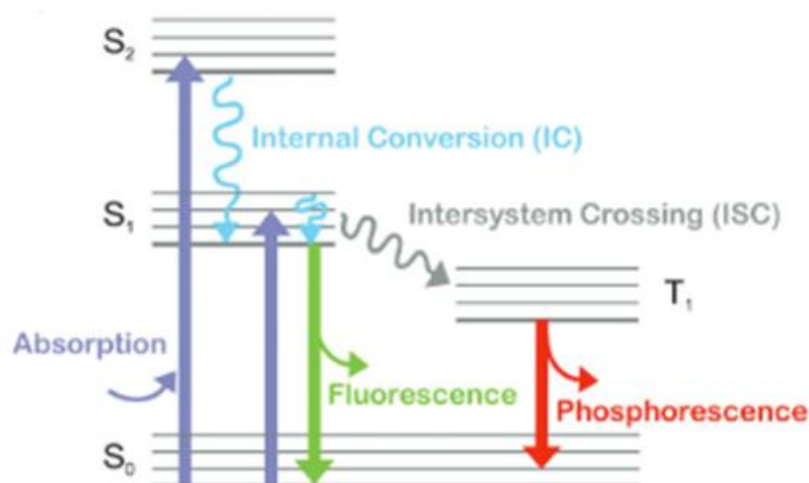


Figure 18 : illustration des différents processus photophysiques [106].

En raison de la diversité structurale des MOFs, des molécules fluorescentes qui peuvent être incluses, des types de ligand et de la nature de l'ion métallique, le mécanisme de luminescence est donc complexe puisqu'il peut provenir de l'une de ces composantes ou de leur combinaison (Figure 19).

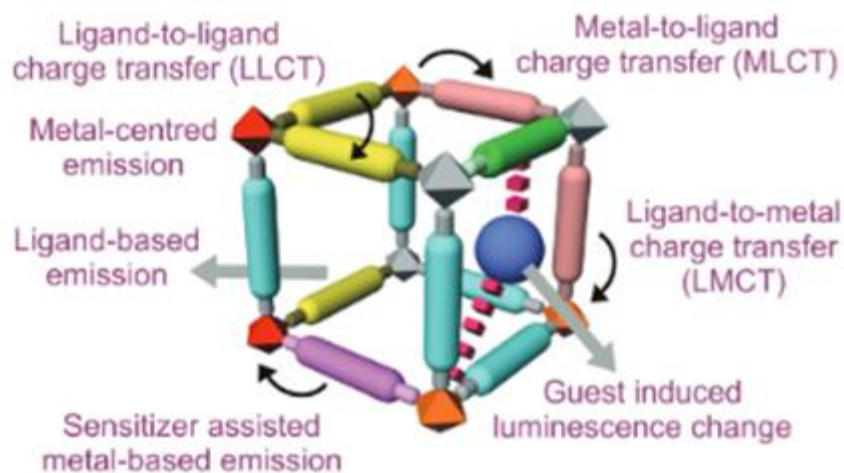


Figure 19 : illustration représentant les différentes possibilités des émissions des MOFs [106]

Parmi les principaux mécanismes pouvant émettre des photons, le transfert de charge de ligand à ligand (LLCT), transfert de charge de ligand à métal (LMCT), transfert de charge de métal à métal (MMCT), ainsi que des processus qui impliquent des molécules invitées [106].

8 La stabilité des MOFs : le critère clé pour leur application

8.1 Introduction

L'un des obstacles qui limite les applications industrielles des MOFs est leur instabilité chimique. Par exemple, le MOF-5 est l'un des MOFs le plus étudié, connu pour ses propriétés physicochimiques remarquables, qui se décompose progressivement à l'exposition à l'humidité dans l'air [107]. Quant les MOFs sont utilisés pour certaines applications, l'intégrité de leur structure doit être garantie pour maintenir leurs propriétés fonctionnelles. L'instabilité de nombreux MOFs dans l'eau ou d'autres conditions difficiles ont considérablement limité leur application et commercialisation. Par conséquent, la stabilité chimique des MOFs a reçu de plus en plus d'attention au cours des cinq dernières années.

Les chercheurs ont commencé à aborder l'étude de la stabilité des MOFs dans différents environnements, puis ils ont essayé de comprendre les mécanismes possibles de décomposition et tenté de faire émerger des structures plus stables [108][109].

La stabilité des MOFs peut être affectée par plusieurs facteurs tels que, l'environnement chimique, les ions métalliques, les ligands organiques, la géométrie de coordination métal-ligand, l'hydrophobicité de la surface des pores [110] [111], etc. Les études sur la stabilité des MOFs ont permis de rationaliser l'effet de certains facteurs et de concevoir des structures plus stables. Howarth *et al.* [112] ont suggéré que le facteur essentiel qui gouverne la stabilité d'un MOF est la nature de la coordination du métal-ligand. Ainsi, une structure de MOF stable devrait avoir de fortes liaisons de coordination pour résister à l'attaque des molécules invitées ou posséder des propriétés stériques qui empêchent l'insertion des invités aux ions métalliques [95].

Ainsi, le nombre toujours croissant de MOF stables a considérablement élargi les applications potentielles de ces matériaux émergents. Outre l'application classique de stockage de gaz, des MOFs stables sont actuellement appliqués dans le domaine de la catalyse, la biomédecine et la détection [108].

8.2 Les aspects fondamentaux dans la stabilité des MOFs

La stabilité chimique et thermique se traduit par la capacité des MOFs à garder l'intégrité de leur structure intacte vis-à-vis de l'environnement. Il est généralement confirmé par la diffraction des rayons X et la volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K. Le diagramme de diffraction renseigne caractériser la cristallinité du MOF et la surface spécifique déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote renseigne sur la porosité. L'environnement d'exploitation (facteur externe) et la structure du MOF (facteur interne) sont les deux principaux aspects qui affectent la stabilité chimique d'un MOF

8.2.1 La stabilité à l'eau

Le mécanisme de dégradation du MOF dans l'eau liquide ou vapeur peut être considéré comme une série de réactions de substitution dans lequel les ligands sont remplacés par les molécules d'eau ou d'hydroxyde (Figure 20).

Etat cristallin

Etat décomposé

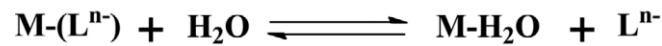


Figure 20: Le mécanisme de décomposition des MOFs vis-à-vis de l'eau [110].

Pour éviter ce mécanisme est d'améliorer la force de coordination entre la composante organique et inorganique. Selon la théorie *HSAB*¹, les interactions entre les acides de Lewis dures et les bases de Lewis dur ou les acides de Lewis mous et les bases de Lewis molles seront beaucoup plus fortes que celles entre les acides de Lewis mou et les bases de Lewis dures, ou les acides de Lewis dures et les bases les bases de Lewis molles (Figure 21).

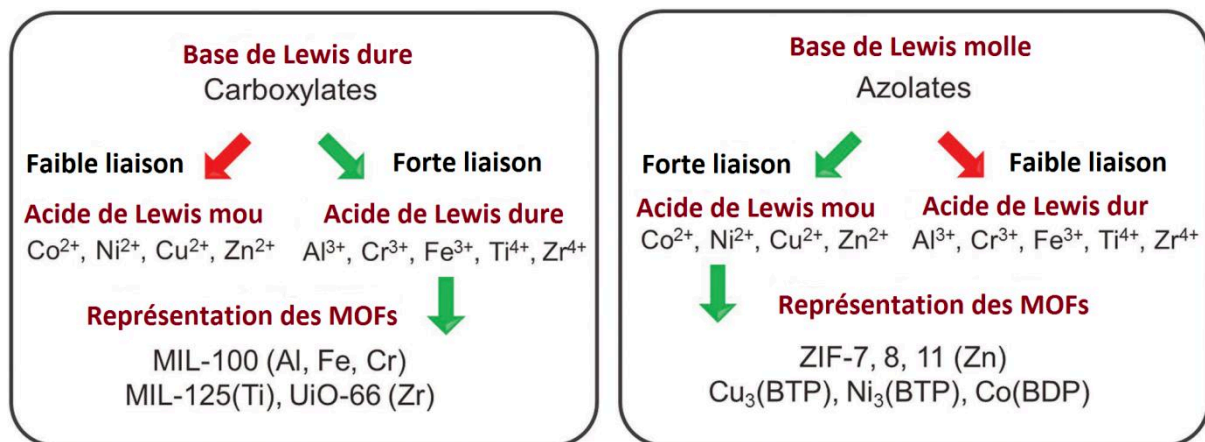


Figure 21 : Stratégies de construire des MOFs stables guidées par la théorie HSAB [110].

Ainsi, pour obtenir des MOFs stables, les chercheurs choisissent de construire des MOFs avec des ligands à base de carboxylates (bases de Lewis dures) et des ions métalliques (acides de Lewis dures), ou des ligands à base d'azolates (bases de Lewis molles) et des ions de métaux de transition à faible valence (acides de Lewis mou), guidée par la théorie *HSAB*. Certains MOFs, élaborés selon ces principes, présentent ainsi des stabilités excellentes [88], [113], [114].

8.2.2 La stabilité chimique

Par rapport aux molécules d'eau, les molécules qui ont caractère acide ou basique sont beaucoup plus destructrices pour les MOFs. Il est donc extrêmement difficile de construire

¹ **La théorie HSAB** : cette théorie est le principe d'Empédocle énoncé par R.G. Pearson en 1963. La théorie des acides et des bases dures et molles ajouté à la notion classique d'acide et de base la notion de dureté. **La dureté** ; dans un premier temps, on peut dire qu'une espèce, acide ou base, est dure si elle est petite et fortement chargée, et qu'elle est molle si elle est volumineuse et peu chargée. L'utilisation de dureté ; dans une réaction chimique, la dureté devient un critère d'affinité, et un acide dur réagira avec une base dure et un acide mou avec une base molle. Ceci constitue le principe de la théorie *HSAB*.

des MOFs qui peuvent résister à ces molécules. De plus, les conditions chimiques des solutions acides et basiques sont distinctes, ce qui conduit à des stabilités différentes des MOFs dans les acides ou les bases. Beaucoup de MOFs construits à partir d'ions métalliques à valence élevée et à base de ligand de type carboxylate présentent une excellente robustesse dans les acides, tandis que leur résistance en milieu basique est beaucoup plus faible. Un exemple concerne le PCN-222 (PCN signifie polymère de coordination poreux) construit à partir de Zr^{4+} et de ligands carboxylate. Ce matériau peut maintenir son intégrité cristalline dans l'acide chlorhydrique concentré mais se décompose facilement dans une solution alcaline diluée [114]. D'autre part, les MOFs construits à partir d'ions métalliques à faible valence et à base de ligand azolate montrent généralement une grande stabilité dans une solution basique, mais ils sont relativement plus vulnérables aux acides. Par exemple, le PCN-601, un MOF à base de Ni^{2+} et de pyrazolate, peut rester stable dans la soude saturée (20 mol/L) à 100°C, mais il commence à se dégrader quand le pH de la solution tombe en dessous de 4 [117].

De nombreux efforts ont été fait pour expliquer ce phénomène [117]–[119]. En solution acide, la dégradation des MOFs est principalement causée par la compétition des protons et des ions métalliques pour la coordination avec le ligand. Dans les solutions basiques, le facteur principal de la décomposition du MOF est le remplacement des ligands par l'hydroxyde qui se coordine de manière compétitive aux cations métalliques, comme illustré ci dessous (Figure 22).

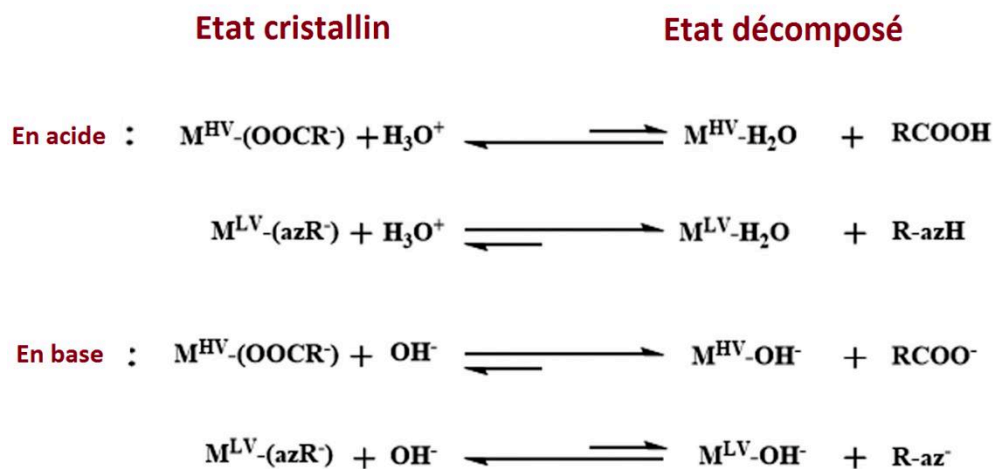


Figure 22 : Mécanismes de décomposition de MOFs en solution acide et base. (M^{HV}/M^{LV} : haute (High) haute/(Low) basse valence des ions métalliques ; $RCOOH^-$: ligand carboxylate ; $RazH^-$: ligand azolate) [110].

Dans les conditions acides, bien que les liaisons de coordination entre les ions métalliques à faible valence et les ligands azolate sont fortes, il existe une forte affinité entre les groupes azolates et le proton, ce qui tend à décomposer le MOF en solution acide. Cependant, pour les MOFs formés avec des ions métalliques à valence élevée et des ligands à base de carboxylate, les valeurs de constante d'acidité des groupes carboxyliques sont relativement faibles, ce qui se traduit pour ces MOFs par une excellente stabilité en solution acide. Une analyse similaire peut également expliquer la stabilité des MOFs dans les solutions alcalines. En raison de la forte affinité entre les ions métalliques à valence élevée et les OH^- , les MOFs construits à partir d'ions métalliques à valence élevée avec des ligands à base de carboxylate se décomposeront facilement en solution basique. Les ions métalliques à valence faible ont des fortes interactions avec les ligands azolates et une affinité relativement faible pour les OH^- , ce qui rend le MOF avec des ions métalliques à faible valence et des ligands à base d'azolate très robuste dans les solutions basiques [117].

8.2.3 La stabilité thermique

La dégradation thermique des MOFs est dans la plupart des cas, une rupture de la liaison entre le ligand et l'ion métallique accompagnée ou suivie par une combustion du ligand. En conséquence, la stabilité thermique est généralement liée à la force de la liaison entre le ligand et l'ion métallique et le nombre de coordination généré par l'interaction des deux. La dégradation thermique peut conduire généralement le MOF à une amorphisation [120] ou à une graphitisation [121]. Dans le processus de graphitisation, les produits de dégradation récupérés peuvent être des matériaux utiles. On peut utiliser des ligands à terminaison oxyanion et des centres métalliques à valence élevée tels que, Ln (III), Al (III), Zr (III), Ti (IV), pour améliorer la stabilité thermique en augmentant la force de la liaison métal-ligand [122], [123].

8.2.4 Facteurs structuraux contribuant à la stabilité des MOFs

8.2.4.1 La haute connectivité du métal-ligand

Si la connectivité des ligands ou ions métalliques est élevée, cela améliore la stabilité du MOF et donc retarde sa décomposition ultérieure. Ce principe permet d'expliquer l'extraordinaire stabilité chimique du PCN-601 [124]. D'un point de vue cinétique, la décomposition des MOFs dans les solutions peut être considérée comme des substitutions successives de fraction de coordination par de petites molécules ou des ions. Au cours de ces processus, des défauts de structure se produisent et peuvent s'accumuler, ce qui conduit finalement à la décomposition du MOF. Avec une connectivité plus élevée, la dissociation du ligand est supprimée, tandis que le taux d'association est amélioré, ce qui conduit à une réparation plus rapide des défauts [125]. Des conclusions similaires peuvent être obtenues pour des ions métalliques hautement coordonnés. Par conséquent, les fragments avec plus de connectivité favorisent l'obtention de MOF stables thermodynamiquement.

8.2.4.2 La rigidité du ligand

Outre l'effet de la chélation, la rigidité des ligands est également cruciale pour l'obtention de MOFs robustes. Concernant la synthèse du PCN-601, Wang *et al.* ont suggéré que la longueur du ligand est liée à l'énergie d'activation de la dissociation du ligand, ce qui affecte la décomposition des MOFs [117]. Dans la (Figure 23), deux structures isoréticulaires sont présentées, construites par des ligands long et court.

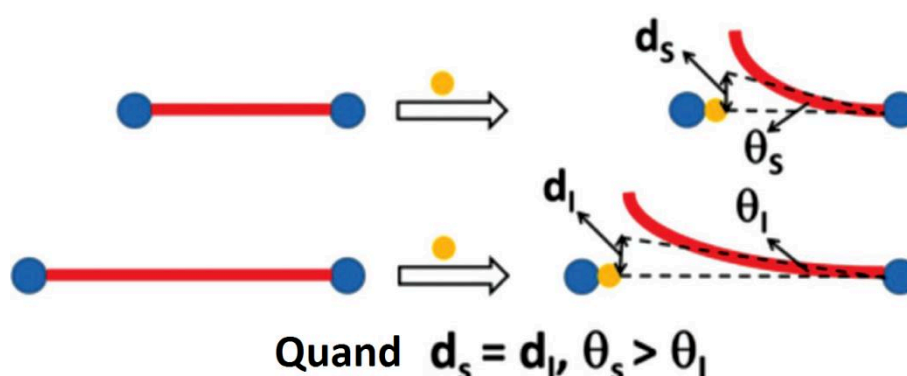


Figure 23 : Illustration de la stabilité cinétique des MOFs avec des ligands de différentes longueurs [110].

Quelle que soit la voie de décomposition de la structure (par des mécanismes dissociatifs ou associatifs), des ligands coordonnés à des ions métalliques protonés par une espèce quelconque, doivent être pliés dans les états de transition. En supposant que les déplacements des terminaisons de ligand dans les états de transition sont égales dans les deux scénarios ($d_s = d_l$), le ligand court et rigide serait plié à un angle plus grand ($\theta_s > \theta_l$), ce qui conduit à une énergie d'activation de la décomposition relativement élevée du MOF.

8.2.4.3 La fonctionnalisation par des groupes hydrophobes

La stabilité du MOF à l'eau peut également être améliorée en introduisant des groupes hydrophobes sur les ligands. Le ZIF-8 est un exemple typique pour illustrer ce point, le groupe méthyle sur le ligand imidazolate a été proposé pour empêcher les molécules d'eau d'attaquer le (SBU) ZnN_4 [126]. Padial *et al* ont suggéré que la construction de MOF à base de ligand pyrazolate contenant des groupes méthyle augmentait de manière très significative la stabilité à l'eau [127]. De façon générale, l'introduction de groupes fonctionnels dans les MOFs réduit la taille du pore et d'après la loi de Kelvin, cela conduira à la condensation de vapeur d'eau à des pressions inférieures.

8.3 Applications dans les domaines d'adsorption et de séparation

De nombreux MOFs synthétisés par exemple à partir de métaux divalents, tels que MOF-5 et HKUST-1, ont montré une porosité exceptionnelle, conduisant à une capacité de stockage de dihydrogène et de méthane [128] [129]. Cependant, leurs applications pratiques dans le stockage de gaz sont très limitées par leur faible stabilité. Par conséquent, les MOFs stables avec des capacités de stockage de gaz élevées sont fortement souhaitées.

Feng *et al.* ont préparé des MOFs hautement cristallins avec des structures extrêmement robustes parmi eux tels que le PCN-250 (Fe_2Co) [130]. Ce matériau présente une adsorption de dihydrogène et de méthane très élevées, et est également stable dans l'eau et les solutions aqueuses sur une large gamme de valeurs de pH.

L'hydrostabilité des MOFs robustes a étendu leur application dans de nouveaux domaines tels que l'adsorption de l'eau. L'adsorption de l'eau est importante pour de nombreuses applications nécessitant une capture et une libération de l'eau, comme les batteries thermiques, la déshumidification, la distribution de l'eau potable dans les zones sèches [111]

[131]–[133]. Le groupe de Yaghi a étudié et comparé l'adsorption d'eau de 23 matériaux [134]. Parmi eux, deux MOFs à base de Zr, le MOF-801 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{fumarate})_6$) et le MOF-841 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{MTB})_2(\text{HCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_4$), ont présenté de meilleures performances en termes de capacité d'adsorption d'eau, de régénération à basse température et de capacité à condenser l'eau à température ambiante. Le rejet de polluants toxiques dans l'atmosphère d'origine anthropique est aussi devenu de plus en plus un problème préoccupant dans le monde entier. Les MOFs ont montré des performances remarquables par exemple dans l'étude de la séparation des substances toxiques dans l'air [99], [100], [135]–[137]. Les propriétés des ABPs ont été ainsi explorées récemment par Long *et al* [93], qui ont publié des résultats très prometteurs, mettant en œuvre ces solides pour le stockage de H_2 à 77 K. En revanche, aucun article n'a été publié sur la séparation de COVs en conditions humide par les bleus de Prusse.

9 Conclusion

Ce chapitre a permis d'éclaircir les principales propriétés des MOFs et des analogues de Prusse pour envisager diverses applications et leur richesse par rapport aux adsorbants actuellement utilisés. Nous avons pu montrer que les propriétés d'adsorption et de séparation dépendent évidemment de la nature de l'adsorbable et de l'adsorbant. Nous avons également montré que l'un des facteurs principaux permettant d'envisager le passage de la recherche académique aux applications industrielles est la stabilité hydrothermale de ces matériaux.

Références

- [1] M. Maga, M. K. Janik, A. Wachsmann, O. Chrzęstek-Janik, M. Koziej, M. Bajkowski, P. Maga, K. Tyrak, K. Wójcik, I. Gregorczyk-Maga, and R. Niżankowski, "Influence of air pollution on exhaled carbon monoxide levels in smokers and non-smokers. A prospective cross-sectional study," *Environ. Res.*, vol. 152, no. October 2016, pp. 496–502, 2017.
- [2] S. J. Jung, J. Mehta, and L. Tong, "Effects of environment pollution on the ocular surface," *Ocul. Surf.*, vol. 16, no. 2, pp. 198–205, 2018.
- [3] I. Oluwoye, B. Z. Dlugogorski, J. Gore, H. C. Oskierski, and M. Altarawneh, "Atmospheric emission of NO_x from mining explosives: A critical review," *Atmos. Environ.*, vol. 167, pp. 81–96, 2017.
- [4] E. Alonso-Blanco, F. J. Gómez-Moreno, B. Artíñano, S. Iglesias-Samitier, V. Juncal-Bello, M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, N. Pérez, M. Brines, A. Alastuey, M. I. García, S. Rodríguez, M. Sorribas, A. del Águila, G. Titos, H. Lyamani, and L. Alados-Arboledas, "Temporal and spatial variability of atmospheric particle number size distributions across Spain," *Atmos. Environ.*, vol. 190, no. January, pp. 146–160, 2018.
- [5] A. Rubio-Clemente, R. A. Torres-Palma, and G. A. Peñuela, "Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 478, pp. 201–225, 2014.
- [6] A. Berenjian, N. Chan, and H. J. Malmiri, "Volatile Organic Compounds removal methods: A review," *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, vol. 8, no. 4, pp. 220–229, 2012.
- [7] G. Li, W. Wei, X. Shao, L. Nie, H. Wang, X. Yan, and R. Zhang, "A comprehensive classification method for VOC emission sources to tackle air pollution based on VOC species reactivity and emission amounts," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 67, pp. 78–88, 2018.
- [8] M. A. Bari and W. B. Kindziński, "Ambient volatile organic compounds (VOCs) in Calgary, Alberta: Sources and screening health risk assessment," *Sci. Total Environ.*, vol. 631–632, pp. 627–640, 2018.
- [9] G. Carriero, L. Neri, D. Famulari, S. Di Lonardo, D. Piscitelli, A. Manco, A. Esposito, A. Chirico, O. Facini, S. Finardi, G. Tinarelli, R. Prandi, A. Zaldei, C. Vagnoli, P. Toscano, V. Magliulo, P. Cicciooli, and R. Baraldi, "Composition and emission of VOC from biogas produced by illegally managed waste landfills in Giugliano (Campania, Italy) and potential impact on the local population," *Sci. Total Environ.*, vol. 640–641, pp. 377–386, 2018.
- [10] W. Yang, Q. Zhang, J. Wang, C. Zhou, Y. Zhang, and Z. Pan, "Emission characteristics and ozone formation potentials of VOCs from gasoline passenger cars at different driving modes," *Atmos. Pollut. Res.*, vol. 9, no. 5, pp. 804–813, 2018.
- [11] L. Hui, X. Liu, Q. Tan, M. Feng, J. An, Y. Qu, Y. Zhang, and M. Jiang, "Characteristics, source apportionment and contribution of VOCs to ozone formation in Wuhan, Central China," *Atmos. Environ.*, vol. 192, no. August, pp. 55–71, 2018.
- [12] S. Zhang, J. You, C. Kennes, Z. Cheng, J. Ye, D. Chen, J. Chen, and L. Wang, "Current advances of VOCs degradation by bioelectrochemical systems: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 334, no. August 2017, pp. 2625–2637, 2018.
- [13] L. Li, S. Wu, G. Liu, T. Cao, and S. Amirkhanian, "Effect of organo-montmorillonite nanoclay on VOCs inhibition of bitumen," *Constr. Build. Mater.*, vol. 146, pp. 429–435, 2017.

- [14] X. Zhang, B. Gao, A. E. Creamer, C. Cao, and Y. Li, "Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 338, pp. 102–123, 2017.
- [15] R. S. Amano, "Removal of volatile organic compounds from soil," *Water Pollut.*, vol. 13 p. 112, 2010.
- [16] M. Lhuissier, A. Couvert, A. Amrane, A. Kane, and J.-L. Audic, "Characterization and selection of waste oils for the absorption and biodegradation of VOC of different hydrophobicities," *Chem. Eng. Res. Des.*, 2018.
- [17] S. Gharib-Abou Ghaida, A. A. Assadi, G. Costa, A. Bouzaza, and D. Wolbert, "Association of surface dielectric barrier discharge and photocatalysis in continuous reactor at pilot scale: Butyraldehyde oxidation, by-products identification and ozone valorization," *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 276–283, 2016.
- [18] R. Perestrelo, C. Silva, P. Silva, and J. S. Câmara, "Global volatile profile of virgin olive oils flavoured by aromatic/medicinal plants," *Food Chem.*, vol. 227, pp. 111–121, 2017.
- [19] L. Vilavert, M. J. Figueras, M. Schuhmacher, M. Nadal, and J. L. Domingo, "Formaldehyde: A chemical of concern in the vicinity of MBT plants of municipal solid waste," *Environ. Res.*, vol. 133, pp. 27–35, 2014.
- [20] L. Appels and R. Dewil, "Biomass valorization to energy and value added chemicals: The future of chemical industry," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 59, pp. 1–3, 2012.
- [21] P. Judeinstein and C. Sanchez, "Hybrid Organic - Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity," *J. Mater. Chem.*, vol. 6, no. 4, pp. 511–525, 1996.
- [22] C. Sanchez and M. In, "Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 147–148, pp. 1–12, 1992.
- [23] J. ROUQUEROL; D. AVNIR; C. W. FAIRBRIDGE; D. H. EVERETT; J. H. HAYNES; N. PERNICONE; J. D. F. RAMSAY; K. S. W. SING and K. K. UNGER, "Recommandation for the Recommendations for the characterization of porous solids," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, pp. 1739–1758, 1994.
- [24] J. Pires, A. Carvalho, and M. B. De Carvalho, "Adsorption of volatile organic compounds in Y zeolites and pillared clays," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 43, no. 3, pp. 277–287, 2001.
- [25] D. Das, V. Gaur, and N. Verma, "Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2949–2962, 2004.
- [26] E. Edouard, thèse de doctorat "Elaboration de matériaux composites bifonctionnels charbon actif-TiO₂ à partir des ressources végétales tropicale," 2017.
- [27] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, and M. Barczak, "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review," *Chemosphere*, vol. 58, no. 8, pp. 1049–1070, 2005.
- [28] S. Babel and T. A. Kurniawan, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 219–243, 2003.
- [29] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, and P. Nigam, "Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," *Bioresour. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 247–255, 2001.
- [30] L. F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, and C. Morlay, "The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 435–436, pp.

509–525, 2012.

- [31] M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand, and A. Shamiri, "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 89, no. 2, pp. 143–151, 2010.
- [32] X. S. Zhao, Q. Ma, and G. Q. Lu, "VOC removal: Comparison of MCM-41 with hydrophobic zeolites and activated carbon," *Energy and Fuels*, vol. 12, no. 6, pp. 1051–1054, 1998.
- [33] B. M. Weckhuysen and J. Yu, "Recent advances in zeolite chemistry and catalysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7022–7024, 2015.
- [34] R. Noroozi, T. J. Al-Musawi, H. Kazemian, E. M. Kalhori, and M. Zarrabi, "Removal of cyanide using surface-modified Linde Type-A zeolite nanoparticles as an efficient and eco-friendly material," *J. Water Process Eng.*, vol. 21, no. February, pp. 44–51, 2018.
- [35] B. S. Sekhon and M. K. Sangha, "Detergents — Zeolites and enzymes excel cleaning power," *Resonance*, vol. 9, no. 8, pp. 35–45, 2004.
- [36] M. Moshoeshe, S. Nadiye-Tabbiruka, and V. Obuseng, "A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites," *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 7, no. 5, pp. 196–221, 2017.
- [37] N. V. Choudary and B. L. Newalkar, "Use of zeolites in petroleum refining and petrochemical processes: Recent advances," *J. Porous Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 685–692, 2011.
- [38] G. Z. Kyzas and M. Kostoglou, "Green adsorbents for wastewaters: A critical review," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 1, pp. 333–364, 2014.
- [39] H. LEE, "Applied Aspects of Zeolite Adsorbents," *Advances in Chemistry*, pp. 311–318, 1973.
- [40] W. C. Teng, "Removal of Volatile Organic Compound (Voc) From Air Using Zeolite Based Adsorption-Catalytic Combustion System," p. 48, 2007.
- [41] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1061–1085, 2006.
- [42] M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, and B. Chen, "Functional mixed metal-organic frameworks with metalloligands," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 45, pp. 10510–10520, 2011.
- [43] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science (80-.)*, vol. 341, no. 6149, 2013.
- [44] W. Lu, Z. Wei, Z. Y. Gu, T. F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch, and H. C. Zhou, "Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5561–5593, 2014.
- [45] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chem. Rev.*, pp. 933–969, 2012.
- [46] H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, 2012.
- [47] 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, "Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 15016–15021, 2012.
- [48] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, and J. Reedijk, "Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 9, pp. 3001–3004, 2012.
- [49] H. Wu, Q. Gong, D. H. Olson, and J. Li, "Commensurate adsorption of hydrocarbons and

- alcohols in microporous metal organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 836–868, 2012.
- [50] J. Li, J. Sculley, and H. Zhou, "Metal À Organic Frameworks for Separations," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 869–932, 2012.
- [51] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D.-W. Lim, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 20, pp. 782–835, 2011.
- [52] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, "Luminescent functional metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1126–1162, 2012.
- [53] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. H. Bae, and J. R. Long, "Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 724–781, 2012.
- [54] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, "Metal À Organic Framework Materials as Chemical Sensors," 2011.
- [55] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, and C. Serre, "Metal Organic Frameworks in Biomedicine," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 1232–1268, 2012.
- [56] G. Mínguez Espallargas and E. Coronado, "Magnetic functionalities in MOFs: From the framework to the pore," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 2, pp. 533–557, 2018.
- [57] P. Ramaswamy, N. E. Wong, and G. K. H. Shimizu, "MOFs as proton conductors-challenges and opportunities," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5913–5932, 2014.
- [58] X. Liu, C. Shi, C. Zhai, M. Cheng, Q. Liu, and G. Wang, "Cobalt-Based Layered Metal-Organic Framework as an Ultrahigh Capacity Supercapacitor Electrode Material," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 7, pp. 4585–4591, 2016.
- [59] A. Kraft, "On the Discovery and History of Prussian Blue," *Bull. Hist. Chem.*, vol. 32, no. 2, pp. 61–67, 2008.
- [60] J. Lejeune, "Propriétés de commutation des analogues CoFe du bleu de Prusse : vers un contrôle de la position en énergie des états stable et métastable," 2013.
- [61] A. A. Karyakin, "Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications," *Electroanal.*, vol. 13, no. 10, pp. 813–819, 2001.
- [62] Y.-S. Bae, O. K. Farha, J. T. Hupp, and R. Q. Snurr, "Enhancement of CO₂/N₂ selectivity in a metal-organic framework by cavity modification," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 15, p. 2131, 2009.
- [63] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1450–1459, 2009.
- [64] D. Li, S. Parkin, G. Wang, G. T. Yee, and S. M. Holmes, "Early metal di- and tricyanometalates: Useful building blocks for constructing magnetic clusters," *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2773–2775, 2006.
- [65] N. R. De Tacconi, K. Rajeshwar, and R. O. Lezna, "Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 3046–3062, 2003.
- [66] X. Li, J. Liu, A. I. Rykov, H. Han, C. Jin, X. Liu, and J. Wang, "Applied Catalysis B : Environmental Excellent photo-Fenton catalysts of Fe – Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 179, pp. 196–205, 2015.
- [67] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, and S. B. Jonnalagadda, "A review on contemporary

- Metal-Organic Framework materials," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 446, pp. 61–74, 2016.
- [68] S. Zheng, X. Li, B. Yan, Q. Hu, Y. Xu, X. Xiao, H. Xue, and H. Pang, "Transition-Metal (Fe, Co, Ni) Based Metal-Organic Frameworks for Electrochemical Energy Storage," *Adv. Energy Mater.*, vol. 7, no. 18, pp. 1–27, 2017.
- [69] E. A. Dolgoplova, A. M. Rice, and N. B. Shustova, "Actinide-based MOFs: A middle ground in solution and solid-state structural motifs," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 50, pp. 6472–6483, 2018.
- [70] D. Saha, T. Maity, and S. Koner, "Alkaline earth metal-based metal-organic framework: Hydrothermal synthesis, X-ray structure and heterogeneously catalyzed Claisen-Schmidt reaction," *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 34, pp. 13006–13017, 2014.
- [71] Y. Cui, H. Xu, Y. Yue, Z. Guo, J. Yu, Z. Chen, J. Gao, Y. Yang, G. Qian, and B. Chen, "A luminescent mixed-lanthanide metal-organic framework thermometer," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 9, pp. 3979–3982, 2012.
- [72] J. Bonnefoy, Thèse de doctorat, "Conception de nouveaux matériaux hybrides types MOFs bio-inspirés à fonctionnalités avancées pour la catalyse," 2015.
- [73] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003.
- [74] R. A. Dodson, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, "The Metal-Organic Framework Collapse Continuum: Insights from Two-Dimensional Powder X-ray Diffraction," *Chem. Mater.*, p. acs.chemmater.8b03378, 2018.
- [75] A. Schoedel and O. M. Yaghi, "Porosity in Metal-Organic Compounds," *Macrocycl. Supramol. Chem.*, pp. 200–219, 2016.
- [76] Y. Yue, J. A. Rabone, H. Liu, S. M. Mahurin, M. R. Li, H. Wang, Z. Lu, B. Chen, J. Wang, Y. Fang, and S. Dai, "A Flexible metal-organic framework: Guest molecules controlled dynamic gas adsorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 17, pp. 9442–9449, 2015.
- [77] Z. Chang, D. H. Yang, J. Xu, T. L. Hu, and X. H. Bu, "Flexible metal-organic frameworks: Recent advances and potential applications," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 36, pp. 5432–5441, 2015.
- [78] S. M. Cohen, "Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 970–1000, 2012.
- [79] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, "Coordination Polymers Functional Porous Coordination Polymers Angewandte," pp. 2334–2375, 2004.
- [80] P. Mishra, S. Edubilli, B. Mandal, and S. Gumma, "Adsorption characteristics of metal-organic frameworks containing coordinatively unsaturated metal sites: Effect of metal cations and adsorbate properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 13, pp. 6847–6855, 2014.
- [81] Y. Gueguen and M. Darot, "Q⁻¹ of forsterite single crystals," *Phys. EARTH Plant. Inter.* vol. 55, pp. 254–258, 1989.
- [82] C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick, and R. Banerjee, "Crystalline metal-Organic frameworks (MOFs): Synthesis, structure and function," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 70, no. 1, pp. 3–10, 2014.
- [83] Y. R. Lee, J. Kim, and W. S. Ahn, "Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 9, pp. 1667–1680, 2013.
- [84] T. R. Cook, Y. R. Zheng, and P. J. Stang, "Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials," *Chem. Rev.*, vol. 113, no. 1, pp. 734–777, 2013.

- [85] D. Biswal and P. G. Kusalik, "Probing Molecular Mechanisms of Self-Assembly in Metal-Organic Frameworks," *ACS Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 258–268, 2017.
- [86] P. Silva, S. M. F. Vilela, J. P. C. Tomé, and F. A. Almeida Paz, "Multifunctional metal-organic frameworks: From academia to industrial applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 19, pp. 6774–6803, 2015.
- [87] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *Nature*, vol. 402, no. 6759, pp. 276–279, 1999.
- [88] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, "A Chromium Terephthalate – Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area," *Science (80-.)*, vol. 309, pp. 2040–2042, 2005.
- [89] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, a G. Orpen, and I. D. Williams, "A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n," *Science (80-.)*, vol. 283, pp. 1148–1150, 1999.
- [90] O. M. Yaghi, "High-Throughput Synthesis of Zeolitic," *ReVision*, no. February, pp. 939–943, 2008.
- [91] J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-romo, H. K. Chae, K. S. Park, , M. O. Keeffe, and O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," pp. 8–13, 2006.
- [92] V. V Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, and C. Lamberti, "Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 85, no. 3, pp. 280–307, 2016.
- [93] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D. W. Lim, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 782–835, 2012.
- [94] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 933–969, 2012.
- [95] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li, and H. C. Zhou, "Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications," *Adv. Mater.*, vol. 1704303, pp. 1–35, 2018.
- [96] J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, and L. F. del Castillo, "Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 103, no. 1–3, pp. 57–71, 2007.
- [97] Y. He, W. Zhou, G. Qian, and B. Chen, "Methane storage in metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5657–5678, 2014.
- [98] K. Yang, F. Xue, Q. Sun, R. Yue, and D. Lin, "Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 713–718, 2013.
- [99] L. H. Xie, X. M. Liu, T. He, and J. R. Li, "Metal-Organic Frameworks for the Capture of Trace Aromatic Volatile Organic Compounds," *Chem*, pp. 1–17, 2018.
- [100] E. Barea, C. Montoro, and J. A. R. Navarro, "Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5419–5430, 2014.
- [101] G. Dutta, A. K. Jana, and S. Natarajan, "Chemical Fixation of CO₂ and Other Heterogeneous Catalytic Studies by Employing a Layered Cu-Porphyrin Prepared Through Single-Crystal to

- Single-Crystal Exchange of a Zn Analogue," *Chem. - An Asian J.*, vol. 13, no. 1, pp. 66–72, 2018.
- [102] J. Heine and K. Müller-Buschbaum, "Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 24, pp. 9232–9242, 2013.
- [103] 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, "Potential applications of metal-organic frameworks," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 253, no. 23–24, pp. 3042–3066, 2009.
- [104] A. Morozan and F. Jaouen, "Metal organic frameworks for electrochemical applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 11, p. 9269, 2012.
- [105] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M. L. Doublet, J. M. Grenèche, and J. M. Tarascon, "Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 18, pp. 3259–3263, 2007.
- [106] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, and S. K. Ghosh, "Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 3242–3285, 2017.
- [107] Y. Ming, J. Purewal, J. Yang, C. Xu, R. Soltis, J. Warner, M. Veenstra, M. Gaab, U. Müller, and D. J. Siegel, "Kinetic stability of MOF-5 in humid environments: Impact of powder densification, humidity level, and exposure time," *Langmuir*, vol. 31, no. 17, pp. 4988–4995, 2015.
- [108] C. Wang, X. Liu, N. Keser Demir, J. P. Chen, and K. Li, "Applications of water stable metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 18, pp. 5107–5134, 2016.
- [109] Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, and H.-C. Zhou, "Zr-based metal-organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 8, pp. 2327–2367, 2016.
- [110] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, and D. Farrusseng, "Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5594–5617, 2014.
- [111] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water stability and adsorption in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 20, pp. 10575–10612, 2014.
- [112] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 15018, pp. 1–15, 2016.
- [113] D. Feng, W. C. Chung, Z. Wei, Z. Y. Gu, H. L. Jiang, Y. P. Chen, D. J. Darensbourg, and H. C. Zhou, "Construction of ultrastable porphyrin Zr metal-organic frameworks through linker elimination," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 45, pp. 17105–17110, 2013.
- [114] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey, "Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O2C-C6H4-CO2}·{HO2C-C6H4-CO2H}x·H2Oy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 45, pp. 13519–13526, 2002.
- [115] W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, and O. M. Yaghi, "Synthesis, structure, and metalation of two new highly porous zirconium metal-organic frameworks," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 12, pp. 6443–6445, 2012.
- [116] D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei, and H. C. Zhou, "Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 41, pp. 10307–10310, 2012.
- [117] K. Wang, X. L. Lv, D. Feng, J. Li, S. Chen, J. Sun, L. Song, Y. Xie, J. R. Li, and H. C. Zhou,

- "Pyrazolate-Based Porphyrinic Metal-Organic Framework with Extraordinary Base-Resistance," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 3, pp. 914–919, 2016.
- [118] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, and O. M. Yaghi, "Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 11, pp. 4369–4381, 2014.
- [119] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, and T. Devic, "A Robust Infinite Zirconium Phenolate Building Unit to Enhance the Chemical Stability of Zr MOFs," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 45, pp. 13297–13301, 2015.
- [120] T. D. Bennett, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, M. G. Tucker, E. R. Barney, A. K. Soper, E. G. Bithell, J. C. Tan, and A. K. Cheetham, "Structure and properties of an amorphous metal-organic framework," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 11, pp. 2–5, 2010.
- [121] J.-K. Sun and Q. Xu, "Functional materials derived from open framework templates/precursors: synthesis and applications," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, p. 2071, 2014.
- [122] T. Devic and C. Serre, "High valence 3p and transition metal based MOFs," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 6097–6115, 2014.
- [123] J. E. Mondloch, W. Bury, D. Fairen-Jimenez, S. Kwon, E. J. Demarco, M. H. Weston, A. A. Sarjeant, S. T. Nguyen, P. C. Stair, R. Q. Snurr, O. K. Farha, and J. T. Hupp, "Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal-organic framework," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 28, pp. 10294–10297, 2013.
- [124] T. F. Liu, D. Feng, Y. P. Chen, L. Zou, M. Bosch, S. Yuan, Z. Wei, S. Fordham, K. Wang, and H. C. Zhou, "Topology-guided design and syntheses of highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal-organic frameworks with high surface area," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 1, pp. 413–419, 2015.
- [125] J. J. Low, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, and R. R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally : Porous Coordination Polymer Hydration," no. 5, pp. 15834–15842, 2009.
- [126] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks" *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 103, no. 27, pp. 10186–91, 2006.
- [127] N. M. Padial, E. Quartapelle Procopio, C. Montoro, E. López, J. E. Oltra, V. Colombo, A. Maspero, N. Masciocchi, S. Galli, I. Senkowska, S. Kaskel, E. Barea, and J. A. R. Navarro, "Highly hydrophobic isorecticular porous metal-organic frameworks for the capture of harmful volatile organic compounds," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 32, pp. 8290–8294, 2013.
- [128] Y. Gensterblum, "Sorption on Cu-BTC Metal Organic Frameworks at Pressures up to 15 MPa and Temperatures between 273 and 318 K," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol.*, vol. 01, no. 02, pp. 23–29, 2011.
- [129] D. Saha and Z. Bao, "Adsorption of CO₂, CH₄, N₂O and N₂ on MOF-5 , MOF-177 , and Zeolite 5A," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no. 5, pp. 1820–1826, 2010.
- [130] D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y. P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T. F. Liu, S. Fordham, D. Yuan, M. A. Omary, M. Haranczyk, B. Smit, and H. C. Zhou, "Kinetically tuned dimensional augmentation as a versatile synthetic route towards robust metal-organic frameworks," *Nat. Commun.*, vol. 5, 2014.
- [131] C. R. Wade, T. Corrales-Sanchez, T. C. Narayan, and M. Dincă, "Postsynthetic tuning of

- hydrophilicity in pyrazolate MOFs to modulate water adsorption properties," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 2172–2177, 2013.
- [132] J. F. Eubank, P. S. Wheatley, G. Lebars, A. C. McKinlay, H. Leclerc, P. Horcajada, M. Daturi, A. Vimont, R. E. Morris, and C. Serre, "Porous, rigid metal(III)-carboxylate metal-organic frameworks for the delivery of nitric oxide," *APL Mater.*, vol. 2, no. 12, 2014.
- [133] A. Khutia, H. U. Rammelberg, T. Schmidt, S. Henninger, and C. Janiak, "Water sorption cycle measurements on functionalized MIL-101Cr for heat transformation application," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 5, pp. 790–798, 2013.
- [134] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, and O. M. Yaghi, "Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 11, pp. 4369–81, 2014.
- [135] Y. Liu, A. J. Howarth, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Selective Photooxidation of a Mustard-Gas Simulant Catalyzed by a Porphyrinic Metal-Organic Framework," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 31, pp. 9001–9005, 2015.
- [136] T. Grant Glover, G. W. Peterson, B. J. Schindler, D. Britt, and O. Yaghi, "MOF-74 building unit has a direct impact on toxic gas adsorption," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 2, pp. 163–170, 2011.
- [137] Y. Liu, S. Y. Moon, J. T. Hupp, and O. K. Farha, "Dual-Function Metal-Organic Framework as a Versatile Catalyst for Detoxifying Chemical Warfare Agent Simulants," *ACS Nano*, vol. 9, no. 12, pp. 12358–12364, 2015.

Chapitre 2.

Méthodes et matériaux.

Table des matières

Adsorption.....	60
1 Définition.....	60
1.1 Adsorption physique	60
1.1.1 Nature des forces de physisorption	60
1.2 Adsorption chimique	61
1.3 Isothermes d'adsorption en phase gaz et leurs interprétations	61
1.4 Mesure des isothermes d'adsorption par manométrie	63
1.5 Activation thermique.....	70
1.6 Calcul de quantité adsorbée.....	72
3 Microscopie électronique à balayage	72
4 Microscopie électronique à transmission	72
5 MEB /EDX	73
6 DRX sur poudre.....	73
7 Mesure de surface spécifique	68
8 Analyse thermogravimétrique	69
9 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR.....	69
10 Thermo-désorption suivi in situ par DRIFT	70
11 Spectroscopie d'absorption UV-Vis.....	71
12 Spectrofluorimétrie	71
13 Chromatographie en phase gaz.....	72
14 Modélisation moléculaire.....	72
Synthèse des Analogues de Bleu de Prusse pour l'adsorption et la séparation	80
15.2.1 $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$	81
15.2.2 $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$	83
15.2.3 $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$	81
15.3.1 $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	90
15.4.1 $\text{K}_{0.96} \text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	93
15.4.2 $\text{K}_{0.17} \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.54} \square_{0.46} \cdot 5.66\text{H}_2\text{O}$	90
15.5 ZF8	93
15.6 Cu-BTC	103
16 Les vapeurs adsorbables : L'eau et les COVs.....	101
17 Adsorption et encapsulation de l'antracène par le ZIF8 synthétisé.....	101
Références	106

Adsorption

1 Définition

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).

Les interactions entre adsorbant et adsorbat sont le plus souvent de nature électrostatique et réversible. Dans ces cas, on parle de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible, qui établit des liaisons chimiques fortes, de type covalent entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces phénomènes peuvent être observés pour des systèmes gaz/solide et liquide/solide [1].

1.1 Adsorption physique

L'adsorption physique met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce phénomène est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption (phénomène inverse), sont égales. L'adsorption d'un gaz est un phénomène exothermique avec une enthalpie de physisorption proche de l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbable.

1.1.1 Nature des forces de physisorption

Les forces faibles de Van der Waals ont trois origines :

- L'interaction électrostatique attractive ou répulsive entre les dipôles permanents et leurs orientations appelée les forces de Keesom
- L'interaction attractive entre les dipôles permanents et induits. On les appelle les forces de Debye.
- L'interaction électrostatique attractive entre les dipôles induits. On les appelle les forces de London.

L'énergie des forces totale est donc la contribution de la somme des énergies de Keesom, des énergies de London et des énergies de Debye.

$$E_{totale} = E_{Keesom} + E_{London} + E_{Debye}$$

Ces énergies peuvent s'exprimer chacune par les expressions suivantes :

$$E_{Keesom} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \times \mu_2^2}{3(4\pi \times \epsilon_0 \times \epsilon) \times k_B \times T} \right]$$

$$E_{London} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{3 h \times \nu \times \alpha_1 \times \alpha_2}{4 (4\pi \times \epsilon_0 \times \epsilon)^2} \right]$$

$$E_{Debye} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\mu_1^2 \times \alpha_2 \times \mu_2^2 \times \alpha_1}{(4\pi \times \epsilon_0 \times \epsilon)^2} \right]$$

Où, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide

h la constante de Planck

k_B la constante de Boltzmann

T la température absolue

r la distance moyenne entre les espèces considérées

μ les moments dipolaires des molécules considérées

ν la fréquence électronique d'absorption

α les polarisabilités électroniques.

Le mécanisme d'adsorption physique est donc gouverné simultanément par la contribution de ces trois énergies.

1.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu des énergies de liaison élevées, du type covalent, ionique ou métallique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Le plus souvent, ce phénomène s'accompagne d'un changement de la nature chimique de la molécule adsorbée (adsorbat) et de l'adsorbant. La variation d'enthalpie mesurée au cours de l'adsorption lors d'un processus de chimisorption est en général inférieure à -100 kJ/mol (supérieure à 100 kJ.mol⁻¹ en valeur absolue).

1.3 Isothermes d'adsorption en phase gaz et leurs interprétations

Les quantités adsorbées à l'équilibre thermodynamique du système adsorbant-adsorbat sont caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température constante

donnée. L'IUPAC a classé les isothermes d'adsorption en phase gaz en six types différents (Figure 1).

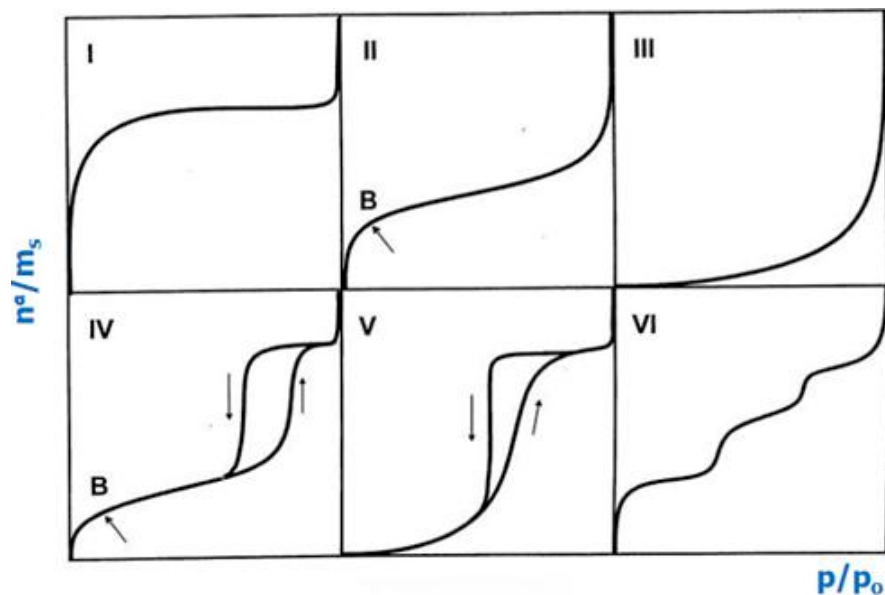


Figure 1 : Classification des isothermes d'adsorption par l'IUPAC[2].

- L'isotherme de type **I** est observée pour des matériaux contenant essentiellement des micropores de taille inférieure à 2 nm.
- L'isotherme de type **II** est caractéristique d'un matériau macroporeux, de taille de pores supérieure à 50 nm, ou non poreux. Le processus d'adsorption mis en œuvre est essentiellement un épaissement progressif de multicouche.
- L'isotherme de type **III** est caractéristique d'un système semblable à celui de l'isotherme **II**, avec une affinité adsorbable/adsorbant faible.
- L'isotherme de type **IV** est observée pour des matériaux mésoporeux pour des tailles typiquement comprises entre 2 et 50 nm pour lesquels on a une formation d'une couche d'adsorbant sur la surface interne du matériau qui précède une condensation capillaire dans les mésopores.
- L'isotherme de type **V** diffère de l'isotherme **IV**, car si le matériau reste mésoporeux, la pente à l'origine traduit une affinité adsorbable/adsorbant faible.
- L'isotherme de type **VI** est caractéristique d'un processus d'adsorption de couches successives.

1.4 Mesure des isothermes d'adsorption par manométrie.

Cette technique appelée aussi volumétrie d'adsorption, a été la méthode principalement utilisée dans les travaux de cette thèse. La volumétrie d'adsorption qui sera expliquée succinctement dans les méthodes de caractérisation est une technique qui permet de caractériser les matériaux poreux ou divisés. Elle donne des informations texturales ou chimiques selon l'espèce adsorbée. En effet, si la molécule sonde adsorbée n'interagit pas avec la structure du matériau, celle-ci donnera des informations sur les propriétés texturales telles que, la surface spécifique et la porosité. Il existe de nombreux modèles dans la littérature permettant d'analyser ces propriétés texturales tels que, les modèles BET[3], Langmuir [4], BJH [5]. Si la molécule sonde adsorbée interagit avec la structure, on aura donc des informations sur l'affinité chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Le montage utilisé pour ces travaux est entièrement réalisé et conçu au laboratoire (Figure 2) [6].

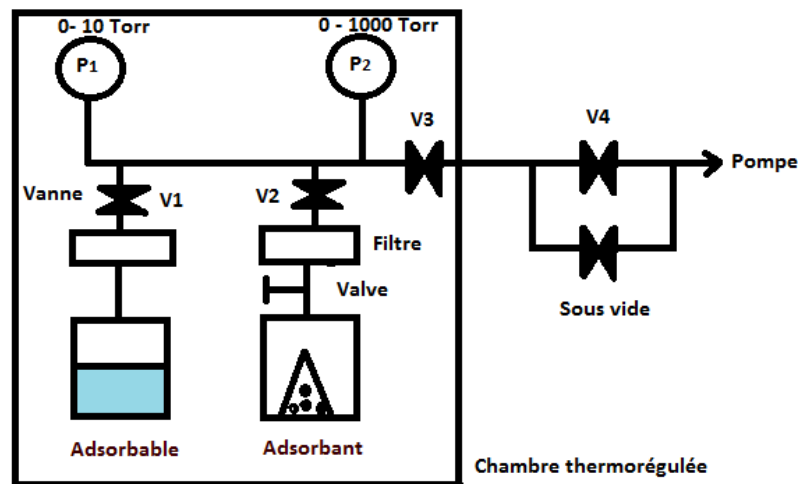


Figure 2 : Schéma de l'appareil de volumétrie discontinue d'adsorption

L'appareil est constitué de :

- Deux bouteilles contenant l'une l'adsorbable (liquide) et l'autre l'adsorbant (solide poreux)
- Un robinet en téflon sur le réservoir d'adsorbant permettant d'isoler le reste du montage

- Deux filtres de 2 μm permettant d'éviter de souffler le solide dans tout l'appareil lors de la mise sous vide
- Une rampe permettant de vaporiser le liquide avant de le mettre en contact avec le solide
- Quatre vannes électromagnétiques
- Deux capteurs de pression capacitifs P1 (0-10 Torr) et P2 (0-1000 Torr)
- Une vanne manuelle permettant de contrôler la fuite de vide en sortie de l'appareillage

Les différentes parties de l'appareil sont isolés les unes des autres par trois vannes électromagnétiques (V1 et V3). Deux vannes supplémentaires permettent de faire le vide dans l'appareil. Une vanne électromagnétique principale V4 pour vider rapidement l'appareil à la fin d'une expérience et une vanne manuelle permettant de contrôler finement la fuite de vide au cours des manipulations. Les vannes électromagnétiques peuvent être actionnées de deux manières. Soit manuellement grâce à des interrupteurs, ou automatiquement par un programme informatique développé afin d'automatiser complètement l'expérience.

Le principe de mesure d'isotherme d'adsorption repose sur la mise en contact d'une quantité de vapeur d'adsorbable, dans notre cas des vapeurs, d'eau, de *n*-hexane, de pentane, de cyclohexane et de cyclohexène avec le solide préalablement activé thermiquement (voir en dessous, pour plus d'explications). La mesure de la différence de pression à l'équilibre thermodynamique avant et après adsorption permet de calculer la quantité de vapeur adsorbée sur le solide. Par incréments successifs de pression initiale, on se déplace progressivement vers les pressions relatives élevées. L'isotherme d'adsorption peut ainsi être tracée.

1.5 Activation thermique

Pour chaque mesure, le matériau doit subir un traitement thermique au préalable. La température choisie dépend de la stabilité thermique du matériau obtenue par analyse thermogravimétrique (ATG). Nous avons fixé une température comprise entre 150°C et 200°C pour nos matériaux. La masse exacte du matériau est calculée à partir de la perte de masse mesurée avant et après dégazage. Le temps de dégazage a duré de 24h pour tous les matériaux sous un vide de 10^{-5} Torr.

1.6 Calcul de quantité adsorbée

Le calcul de la quantité adsorbée en considérant que les vapeurs suivent la loi des gaz parfaits dans la gamme de pression utilisée. L'isotherme d'adsorption est calculée point par point avec des quantités de vapeurs injectées croissantes dans le volume d'ampoule calibré préalablement par des détentes successives d'hélium à 30 °C, dans lequel se trouve le solide activé. Pour déterminer la quantité adsorbée à l'étape n , il faut prendre en compte la quantité de vapeur en équilibre à $n-1$, calculée selon cette expression :

$$\Delta n = \frac{1}{RT} [(p_n \times v_r) + (p_{n-1} \times v_a) - p_n \times (v_a + v_r)]$$

Avec,

Δn la quantité de matière adsorbée pour chaque point d'adsorption (mol)

R , la constante des gaz parfaits qui vaut 8.314 J/mol/K

T , la température de l'expérience (K)

p_n , la pression de l'équilibre dans l'ampoule (Pa)

p_{n-1} , la pression initiale à l'équilibre dans l'ampoule (Pa)

v_a , le volume de l'ampoule contenant l'adsorbant (m³)

v_r , le volume de référence calibré (m³)

Avec la loi des gaz parfaits, on peut exprimer cette quantité de matière adsorbée pour chaque point dans les conditions standards de température et de pression ($T=273$ K ; $p = 1013520$ Pa).

2 Méthodes de caractérisations et matériaux

Les matériaux ont été synthétisés en collaboration avec le laboratoire (IMNO), Ingénierie Moléculaire et Nano Objets. Ils ont été caractérisés par, microscopies électroniques à transmission et à balayage, diffraction des rayons X, volumétrie d'adsorption d'azote, analyse thermo gravimétrique et spectroscopie infra rouge, de manière à vérifier les propriétés physicochimiques des matériaux préparés et confirmant ainsi les phases cristallines en présence.

Les méthodes de caractérisation sont détaillées dans la suite du chapitre. La synthèse des analogues de bleu de Prusse a été réalisée selon le protocole publié dans la thèse de Massasso [7]. Les matériaux de référence, ZIF8 et Cu BTC, ont été achetés chez BASF. Pour chaque famille de matériaux, nous présentons, la description chimique, le protocole de synthèse et leur caractérisation.

Notre étude a consisté dans un premier temps d'étudier l'influence de la nature des centres métalliques et des ligands sur les propriétés d'adsorption d'eau et d'hydrocarbures. Dans un deuxième temps, nous avons séparé un mélange d'hydrocarbures avec et sans présence d'eau en vérifiant systématiquement l'intégrité des propriétés structurales et texturales des matériaux.

Méthodes de caractérisation

3 Microscopie électronique à balayage

3.1 Principe

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) est une technique permettant d'observer qualitativement la morphologie d'un solide. Elle peut apporter des informations sur la taille des cristallites et leur agglomération. Le principe est basé sur la détection des signaux provenant de l'interaction du faisceau d'électrons accélérés incidents avec le solide.

3.2 Appareillage et mesure

Les mesures ont été effectuées à la plateforme de Microscopie Electronique et Analytique de l'Université de Montpellier. L'appareil utilisé est un FEG HITACHI S4800 qui permet de mesurer des tailles de particules de l'ordre de 1nm pour une tension accélérée de 15kV. L'appareil est équipé d'un détecteur d'électrons secondaires et rétrodiffusés. En terme de préparation, un collage minutieux de quelques mg de solide sur le porte objet du MEB en utilisant une pastille carbone auto collante comme interface afin d'assurer une bonne conduction des électrons. Puis, une métallisation de la poudre avec une couche fine de platine afin d'éviter les accumulations de charges pouvant dégrader le solide.

4 Microscopie électronique à transmission

4.1 Principe

La Microscopie Electronique à Transmission (TEM) est une technique permettant l'observation d'objets avec une meilleure résolution que la MEB. Elle permet d'avoir des informations sur la texture et dans certaines conditions la structure du solide. Son fonctionnement est basé sur la détection des signaux provenant de l'interaction du faisceau d'électrons transmis à travers du solide.

4.2 Appareillage et mesure

Les mesures ont été effectuées sur la même plateforme à l'Université de Montpellier. L'appareil utilisé est un TEM JEOL 1200 EXII opérant avec une tension de 120 kV, équipé d'une caméra EMSIS Quemesa 11M pixels. La résolution est de l'ordre de 0.4 nm. En termes de préparation de la mesure, un dépôt a été réalisé après sonification dans un tube à hémolyse de quelques mg de solide dans de l'éthanol et d'un dépôt d'une goutte de solution sur une grille de microscope en cuivre pour faire la mesure.

5 MEB /EDX

5.1 Principe

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique d'une surface d'un matériau. Elle permet d'analyser les rayons X générés par le matériau placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière est retranscrit sous forme de spectre où apparaissent des pics d'intensité et de position variable et de caractéristiques sur la quantité des éléments en présence.

5.2 Appareillage et conditions de travail

Les mesures ont été effectuées sur la même plateforme à l'Université de Montpellier. L'appareil utilisé est un SEM FEG FEI QUANTA 200F opérant à une tension de 15 kV et d'un vide partiel de 0.38 Torr, équipé d'un détecteur EDX Oxford Instrument X-Max SDD pour la détection des électrons rétrodiffusés. Le temps d'acquisition est de 30 secondes par point pour un volume de $1\mu\text{m}^3$ à 10 mm de distance de travail. Logiciel d'analyse Oxford AZTEC permettant de réaliser des analyses ponctuelles qualitatives et quantitatives. L'analyse est destructive localement.

6 DRX sur poudre

6.1 Principe

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique d'analyse destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle permet de donner des informations sur la structure, les paramètres de maille, les phases et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne des grains, etc. La diffraction de rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons X, en d'autres termes la longueur d'onde reste inchangée durant l'interaction avec le réseau cristallin, ce qui donne des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée.

6.2 Appareillage et mesure

L'appareil utilisé est un diffractomètre D8 advance du laboratoire. Equipé d'un détecteur PSD. La radiation émise correspond à la raie K- α du cuivre ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Les tubes sont alimentés par une tension de 40 kV et un courant de 40mA. Le logiciel EVA est utilisé pour le traitement des diagrammes de diffractions. L'enregistrement des diagrammes de diffraction a été réalisé sur un domaine angulaire comprise entre 4° et 70° en 2θ avec un pas angulaire de 0.02° et un temps de comptage de 0.2 secondes.

7 Mesure de surface spécifique

7.1 Principe

La mesure de surface spécifique d'un solide est obtenue à partir de la mesure de l'isotherme d'adsorption d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K).

7.2 Appareillage et mesure

L'appareil utilisé est un ASAP 2020 de Micromeritics du laboratoire. Il permet d'estimer la surface spécifique et d'analyser la porosité selon plusieurs modèles incorporés dans la base de données du logiciel d'analyse. En termes de préparation, les échantillons sont au préalable dégazés selon leur stabilité thermique sous un flux gazeux dynamique durant 12 heures. La quantité d'échantillon utile est de l'ordre de 30 mg.

8 Analyse thermogravimétrique

8.1 Principe

L'analyse Thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de la masse d'un matériau en fonction de la température à laquelle le solide est soumis. L'appareil est constitué d'une balance de grande précision. Le matériau est placé dans un creuset qui est placé dans un four disposant d'un système pour contrôler le flux gazeux (azote, air, etc.).

8.2 Appareillage et conditions de travail

L'appareil utilisé est un STA 6000 du laboratoire. Les mesures ont été faites sous un débit d'air de 60 L/h, dans un domaine de température de 30°C à 900°C avec une rampe de 10°C/min.

9 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR

9.1 Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption dans l'infrarouge d'un échantillon. Le terme « à transformée de Fourier » vient du fait de la nécessité de faire un traitement mathématique basé sur un algorithme utilisant la transformée de Fourier pour convertir les données brutes en spectre en fréquences. Cette technique permet d'obtenir des informations sur les fonctionnalités chimiques et leur interaction avec l'environnement. En effet, elle est particulièrement sensible aux vibrations des liaisons comportant un moment dipolaire.

9.2 Appareillage et mesure

Les mesures ont été faites au laboratoire. L'échantillon en poudre est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen, pour notre cas, le bromure de potassium, KBr. La pastille (support KBr solide) a été préparée en mélangeant 10% de solide à du KBR. L'ensemble est déposé dans un moule puis soumis à très forte pression à l'aide d'une presse hydraulique. Il est enfin retiré du moule sous forme de pastille. Le signal enregistré par le détecteur prend en compte, non seulement l'absorption de la radiation IR par le solide à étudier, mais aussi l'air présent dans le compartiment. Il faut, au préalable, enregistrer un spectre de bruit de fond de l'air qui sera soustrait du spectre obtenu par le solide.

Les spectres sont enregistrés en absorbance entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de la marque Bruker et traités à l'aide du logiciel OPUS.

10 Thermo-désorption suivie *in situ* par DRIFT

10.1 Principe

La spectroscopie Diffuse Reflectance Infrarouge (DRIFT) permet d'analyser le faisceau réfléchi par un solide sous forme de poudre. Le signal est donc analysé en Reflectance.

10.2 Appareillage et mesure

Pour étudier le phénomène d'adsorption, nous avons conçu un dispositif expérimental. Ce montage a été bâti pour pouvoir effectuer des mesures DRIFT *in situ* durant l'adsorption pour différentes pressions relatives d'hydrocarbures et de l'eau en contact avec le MOF illustré (Figure 3).

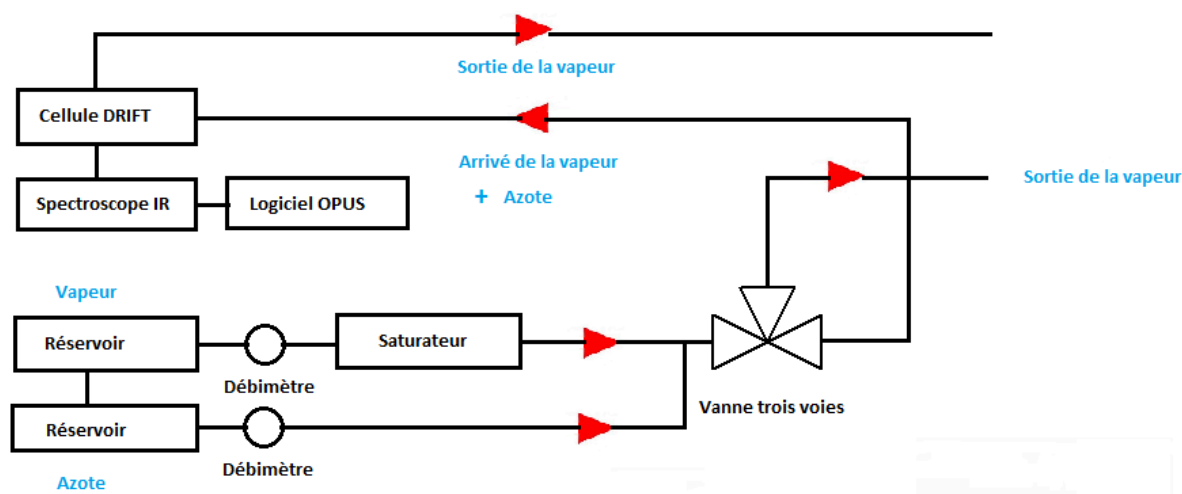


Figure 3 : Schéma du dispositif expérimental pour effectuer des mesures IR de l'adsorption *in situ*

Ce dispositif est constitué de plusieurs lignes différentes. La première ligne apporte uniquement un flux d'azote qui va permettre d'extraire les vapeurs d'eau condensée par l'eau qui est physisorbée par l'adsorbant qui a été activé préalablement par un système thermorégulé et de les envoyer à l'extérieur. La deuxième ligne apporte un flux de vapeur d'hydrocarbure ou de l'eau, correspondant à l'adsorbable contenu dans réservoir, en passant par le saturateur qui vaporise ces vapeurs, et qui les envoie directement en passant

par une régulation d'une vanne trois voies dans la cellule DRIFT dans laquelle se trouve le solide (l'adsorbant). L'autre ligne correspond à l'envoi d'un flux d'azote qui va se mélanger au flux de vapeur afin d'ajuster le rapport des deux flux. En jouant à la fois sur la température du saturateur et le rapport de débit des deux lignes, on peut accéder à une large gamme des valeurs de pressions partielles de l'adsorbat. De cette façon, la quantité de vapeur d'hydrocarbure et d'eau est apportée à la cellule DRIFT. Celle-ci est maintenue à une température constante par un système thermorégulé.

11 Spectroscopie d'absorption UV-Vis

11.1 Principe

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse utilisant la variation de l'intensité d'un faisceau lumineux de longueur d'onde déterminée qui traverse un milieu. Lorsque ce faisceau traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les espèces chimiques présentes en solution alors que l'autre partie du rayonnement est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de Beer Lambert.

11.2 Appareillage et mesure

Les mesures ont été effectuées sur deux appareils de modèle PerkinElmer du laboratoire. L'un permet de mesurer l'absorption électronique UV-Vis en solution et l'autre la mesure indirecte de l'absorption électronique sur un solide.

12 Spectrofluorimétrie

12.1 Principe

Le spectrofluorimètre est un instrument de mesure et d'analyse des propriétés de fluorescence de composés chimiques afin d'en déduire des informations sur leur propriétés luminescentes.

12.2 Appareillage et mesure

L'appareil utilisé est un spectrofluorimètre ISS K2 du laboratoire. Des filtres en verre (Kodak) ont été insérés dans le canal d'émission pour bloquer la lumière réfléchie ou diffusée.

Les solides ont été étudiés sur une cellule DRUV en quartz de 1mm, et les solutions avec des concentrations de 10^{-5} mol/L pour éviter la self absorption.

Toutes les mesures spectroscopiques ont été effectuées dans une pièce sombre maintenue à 25 ± 2 °C et tous les échantillons ont été stockés dans une boîte noire ou dans des flacons inactiniques entre les utilisations.

13 Chromatographie en phase gaz

13.1 Principe

La chromatographie en phase gaz est une technique qui permet de séparer des molécules à partir d'un mélange sur une colonne adaptée au système. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée de la colonne renfermant la phase stationnaire (l'adsorbant) puis il est transporté à travers celle-ci avec un gaz vecteur[8]. Les différentes molécules vont se séparer et sortir de la colonne après un temps de rétention au sein de l'adsorbant qui va dépendre de plusieurs paramètres tels que la température du four, le débit du gaz porteur mais aussi des propriétés physicochimiques du système.

13.2 Appareillage et mesure

L'appareil utilisé est le GC de modèle GC -2014 SHIMADZU du laboratoire. Cet appareil est équipé de deux contrôleurs de débit permettant des injections précises (de quelques mg par heure) et d'une chambre de permettant de vaporiser le mélange d'hydrocarbures à travers une boucle d'injection avant leur introduction dans la colonne remplie. Cette colonne de 30 cm de long et de 4 mm de diamètre peut être remplie de solide et bouchée à ces deux extrémités par de la laine de verre. La colonne a été activée systématiquement à 200°C pendant 4h sous flux d'azote avant chaque essai chromatographique. Dans un premier temps, les constituants ont été injectés individuellement afin de déterminer précisément leur temps de rétention par l'adsorbant. Dans un deuxième temps, les constituants ont été injectés collectivement avec et sans présence d'eau afin d'évaluer la capacité de l'adsorbant à la séparation.

14 Modélisation moléculaire

14.1 Principe de la méthode

La modélisation moléculaire a été utilisée dans ces travaux de thèse dans le but d'interpréter les systèmes expérimentaux aux échelles microscopiques [9]. Elle a été entièrement réalisée

en collaboration avec Dr Fabrice Salles du laboratoire Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'énergie (AIME) de l'ICGM. Les méthodes de la modélisation moléculaire comprennent généralement trois méthodes ; les méthodes quantiques, la mécanique moléculaire et la dynamique moléculaire. La modélisation des systèmes expérimentaux a permis d'interpréter les phénomènes physicochimiques aux échelles microscopiques. Nous avons axé précisément nos travaux sur l'étude des mécanismes d'adsorption d'hydrocarbures les MOFs. Il s'agissait de comprendre l'influence de la nature des centres métalliques et des ligands des analogues de bleu de Prusse sur les propriétés d'adsorption d'hydrocarbures et de l'eau et d'estimer leurs enthalpies d'adsorption.

Cette étude a été réalisée en comparaison à deux matériaux qui sont déjà connus pour leurs propriétés physicochimiques remarquables, le ZIF8 et le CuBTC afin d'évaluer le potentiel des analogues de bleu de Prusse en termes de propriétés d'adsorption et de séparation [10][11]. Cette méthode a nécessité deux grandes étapes. La première a concerné la modélisation des structures des MOFs et des molécules adsorbées. La deuxième a consisté à examiner les interactions de ces deux systèmes.

L'objectif n'est pas ici de décrire tous les aspects théoriques de chacune de ces méthodes, puisqu'il y a une littérature qui est extrêmement abondante traitant de ces études [12], [13], [14], mais de montrer les paramètres numériques pertinents utilisés pour effectuer la modélisation moléculaire de nos systèmes expérimentaux.

14.2 Paramètres numériques

Ces simulations ont été réalisées en collaboration avec l'équipe (AIME), Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie. La détermination des structures a été réalisée au moyen d'une technique de modélisation moléculaire basée sur le calcul d'un champ de force de type UFF et d'une méthode quantique pour la détermination des charges partielles de type qEq avec l'utilisation du logiciel Materials Studio.

Dans le cas des vapeurs, des champs de force de type TIP4P-2005 et TraPPE ont été implémentés dans le code de calcul pour respectivement l'eau et les hydrocarbures (pentane, hexane, cyclohexane). Cependant, en raison de fortes divergences avec les

résultats expérimentaux, un autre champ de force a également été développé pour le cyclohexène sur la base des charges partielles DFT et des paramètres UFF.

Une fois que les structures des MOFs et des hydrocarbures ont été construites, en les supposant rigides, le calcul des isothermes d'adsorption a été effectué à 303 K par la méthode du Grand Canonical Molecular Dynamic (GCMC) de type Complex Adsorption and Diffusion Simulation Suite (CADSS) à faible charge (1 molécule/unité cellulaire) pour estimer l'enthalpie d'adsorption à faible recouvrement.

Les interactions hydrocarbure/hydrocarbure et d'hydrocarbure/MOF ont été traitées par des potentiels d'interaction de type Lennard-Jones. Les nombres d'itérations ont été de 20×10^6 pour les modélisations GCMC et de 5×10^6 pour la production des phases vapeurs. En revanche, le comportement de l'eau dans les MOFs a été étudié en utilisant des nombres d'itérations de 100×10^6 pour l'équilibration et 20×10^6 pour la production. La contribution électrostatique a été calculée en utilisant la sommation d'Ewald tandis que les interactions à courte distance ont été calculées avec un Cut-Off de 12 Å.

Synthèse des Analogues de Bleu de Prusse

15 Analogues de Bleu de Prusse (ABP)

15.1 Description chimique

Les ABP se présentent selon la formule générale $AM[M'(CN)_6]_b \square_c \cdot xH_2O$ (ou A est un ion alcalin, M et M' sont des ions appartenant aux familles des métaux de transitions, et \square représentant les lacunes cyanométalliques permettant d'assurer l'électronéutralité et ils cristallisent avec une symétrie cubique à face centrée (cfc) ressemblant typiquement à la structure de NaCl. Dans la structure cristalline, les complexes octaédriques $[M'(CN)_6]^x$ sont coordonnés par un pont cyanure aux ions M^{n+} octaédriques, créant ainsi une géométrie 3D (Figure 4).

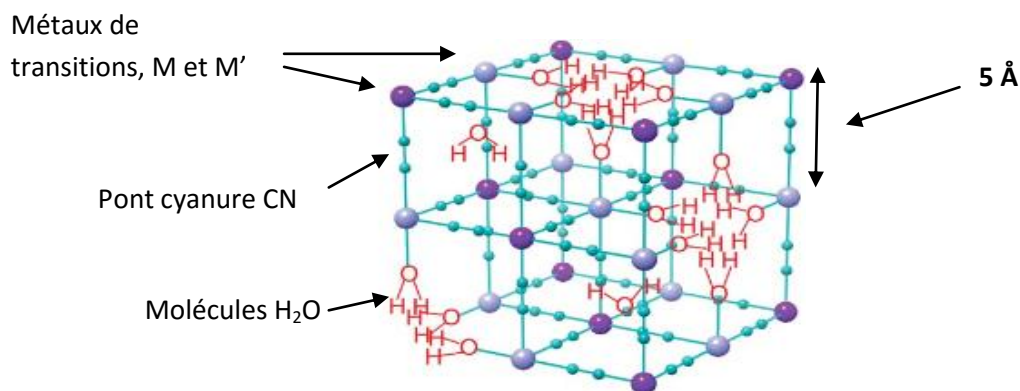


Figure 4 : Modèle de la structure de l'Analogue de Bleu de Prusse. Code couleur utilisé : violet clair et foncé (métaux de transition M ou M'), cyan (cyanure), en rouge (molécules d'eau) [15]

Les ions alcalins peuvent occuper les sites tétraédriques de la structure et la non-stœchiométrie conduit à deux types de compositions chimiques distinctes : les structures lacunaires et non lacunaires avec respectivement les formules, $M[M'(CN)_6]_{2/3}$ et $AM[M'(CN)_6]$. Dans le cas des structures lacunaires, les molécules d'eau complètent la sphère de coordination des cations M^{n+} .

La synthèse a été réalisée en collaboration avec Dr Jérôme Long de l'équipe IMNO de l'ICGM.

15.2 ABP lacunaire $M[M(CN)_6]_{0.66}$

15.2.1 $Co[Co^{III}(CN)_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 5.2H_2O$

15.2.1.1 Protocole de synthèse

10 mmol d'hexacyanocobaltate (III) de potassium $K_3[Co(CN)_6]$ ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) est mélangé à 100 ml de l'eau déminéralisée ultra pure mélangée avec 18 mmol de nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99.999\%$, Sigma-Aldrich) dissous dans 100 ml d'eau déminéralisée ultra pure. Le précipité est formé immédiatement et laissé sous agitation douce toute la nuit. Le solide est ensuite centrifugé, lavé avec de l'eau ultra pure et séché sous air.

15.2.1.2 Caractérisations

L'analyse élémentaire du matériau confirme avec une grande précision la structure attendue avec les valeurs estimées théoriquement entre parenthèses, % C 16.04 (16.06), % H 3.03 (3.51), % N 18.94 (18.91). Les clichés de microscopie montrent une hétérogénéité de la taille des particules (Figure 5).

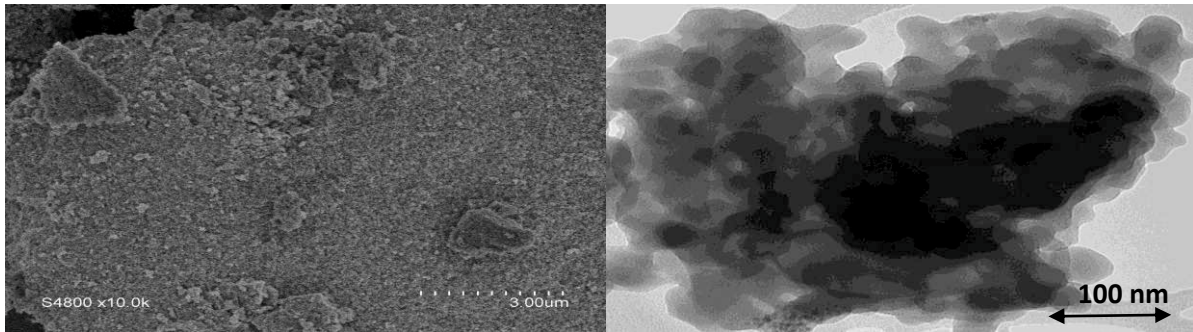


Figure 5 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ obtenu est en accord avec la littérature. Les pics intenses à $17,4^\circ$, $24,6^\circ$, $35,2^\circ$ et $39,4^\circ$ correspondent aux réflexions, respectivement, (200), (220), (400) et (420), montrant la structure cubique face centrée (cfc) du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$, avec les caractéristiques cristallographiques suivantes : un système cristallin cubique, un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et des paramètres de mailles $a=b=c=10.08 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$, déterminés dans le cadre d'une étude de thermodiffraction par la méthode d'affinement de Le Bail (chapitre 3). La netteté et la forte intensité des pics de diffraction confirment une cristallisation de ce matériau avec une grande qualité (Figure 6).

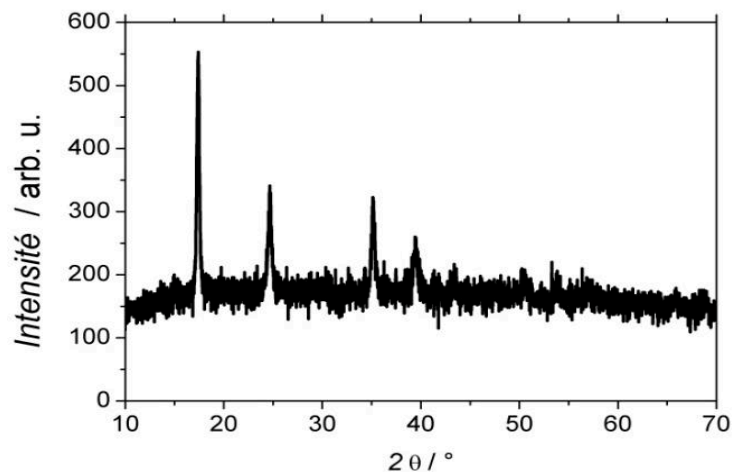


Figure 6 : Diagramme de diffraction de rayon X du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 7).

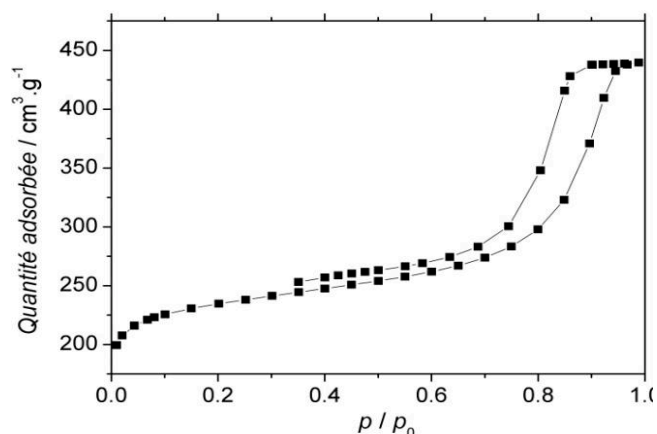


Figure 7 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K, activé à 200°C durant 12 heures du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$.

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type I et IV selon la classification IUPAC avec une hystérèse de type H1, ce qui indique une présence d'une micro et méso porosité et avec une surface spécifique équivalente d'environ $790 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.32 \text{ cm}^3/\text{g}$. L'étude des spectres IR indique un pic d'absorption à 2173 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation du CN dans l'environnement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$. La vibration d'élongation et de flexion des molécules appartenant à la structure et aux résidus de la synthèse situées respectivement vers 3644 cm^{-1} et 1681 cm^{-1} . Ceci indique aussi que la porosité du matériau n'est pas totalement vide mais pourrait contenir ces résidus (Figure 8).

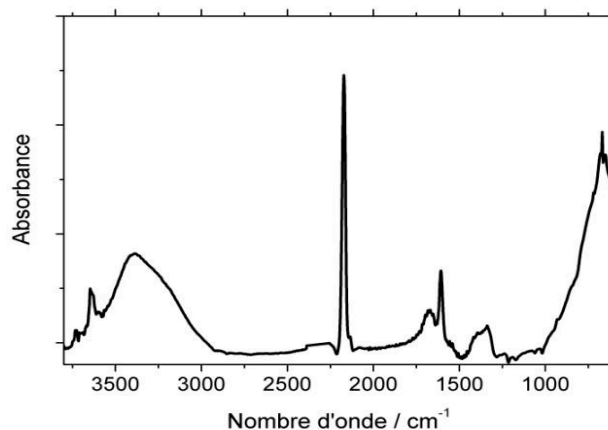


Figure 8 : Spectre IR du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ montre deux étapes principales de perte de masse : la perte 1 (40-170°C), la perte 2 (264-330 °C) (Figure 9).

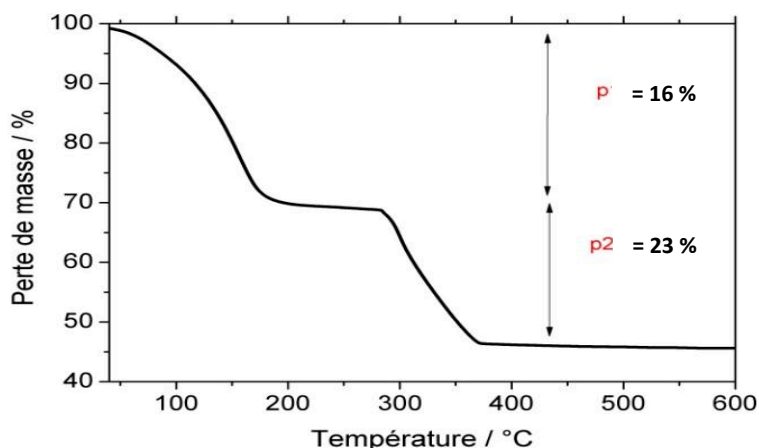


Figure 9 : Perte de masse du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air

La perte 1 entre 40°C et 170°C correspond à une perte de masse de 16%. Celle-ci est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordinées. La perte 2 située entre 264°C et 330 °C correspond à une perte de 23%. Elle est due à la décomposition du ligand cyanure (CN) et la transformation des complexes de cyanures en cobalt métalliques puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de cobalt.

15.2.2 $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$

15.2.2.1 Protocole de synthèse

10 mmol d'hexacyanocobaltate (III) de potassium $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) est mélangé à 100 ml de l'eau déminéralisée ultra pure mélangée avec 18 mmol de nitrate de cuivre(II) trihydraté ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99.999\%$, Sigma-Aldrich) dissous dans 100 ml d'eau déminéralisée ultra pure. Le précipité est formé immédiatement et laissé sous agitation douce toute la nuit. Le solide est ensuite centrifugé, lavé avec de l'eau ultra pure et séché sous air.

15.2.2.2 Caractérisations

L'analyse élémentaire du matériau est conforme à la structure attendue. Les valeurs estimées théoriquement sont entre parenthèses : % C 15.89 (16.13), % H 2.28 (3.43), % N 18.59 (18.81). Les clichés de microscopie montrent une hétérogénéité de la taille des particules (Figure 10).

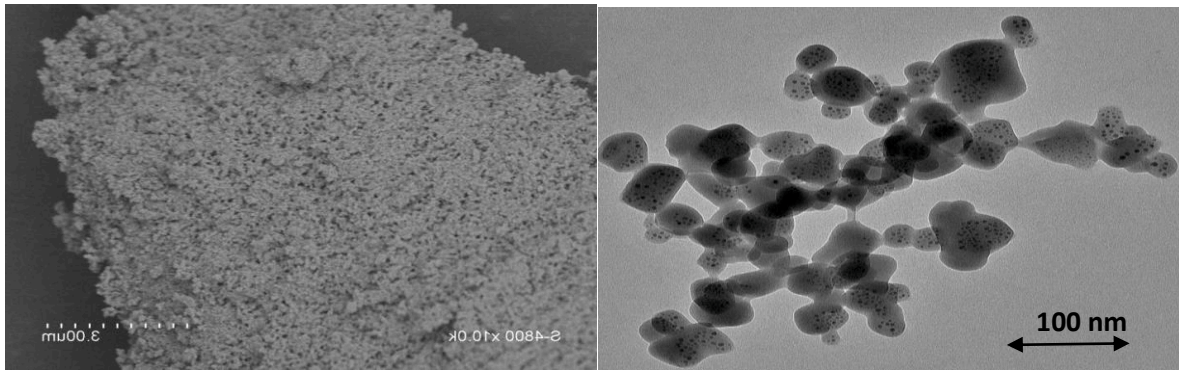


Figure 10 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}\square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}\square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$ obtenu est en accord avec la littérature [16]. Les pics intenses à $17,3^\circ$, $24,5^\circ$, $34,9^\circ$ et $43,1^\circ$ correspondent aux réflexions respectivement, (200), (220), (400) et (420), montrant la structure cubique face centrée (cfc) du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}\square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$, dont les caractéristiques cristallographiques suivantes : un système cristallin cubique et les caractéristiques cristallographiques n'ont pas été calculés pour ce matériau. La netteté et la forte intensité des pics de diffraction confirment une cristallisation de ce matériau avec une grande qualité (Figure 11).

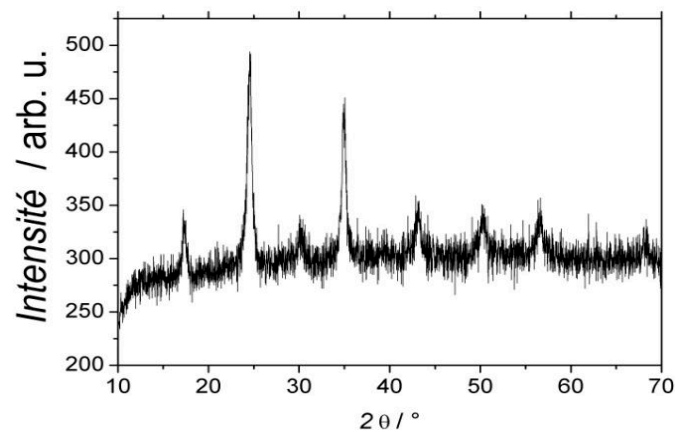


Figure 11 : Diagramme de diffraction de rayon X du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}\square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 12).

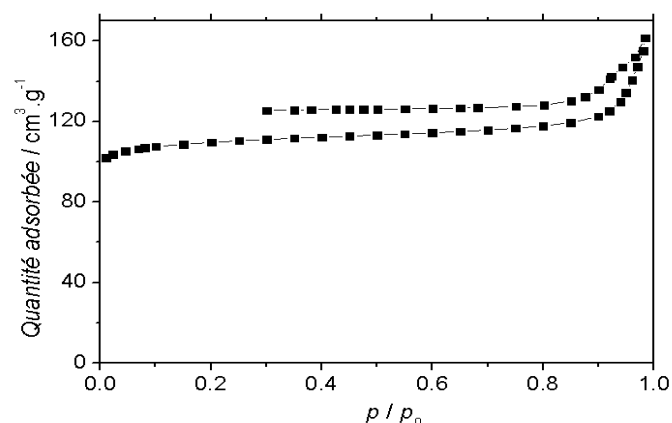


Figure 12 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K, activé à 200°C durant 12 heures du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}\square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type I, ce qui indique principalement une présence d'une microporosité et avec une surface spécifique équivalente d'environ $380 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L'étude des spectres IR indique un pic d'absorption à 2175 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation du CN dans l'environnement $\text{Cu}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$. La vibration d'élongation et de flexion des molécules appartenant à la structure et aux résidus de la synthèse situées respectivement vers 3646 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} . Ainsi que nous l'avons déjà suggéré, ceci pourrait indiquer que la porosité du matériau n'est pas totalement vide mais pourrait contenir ces résidus (Figure 13).

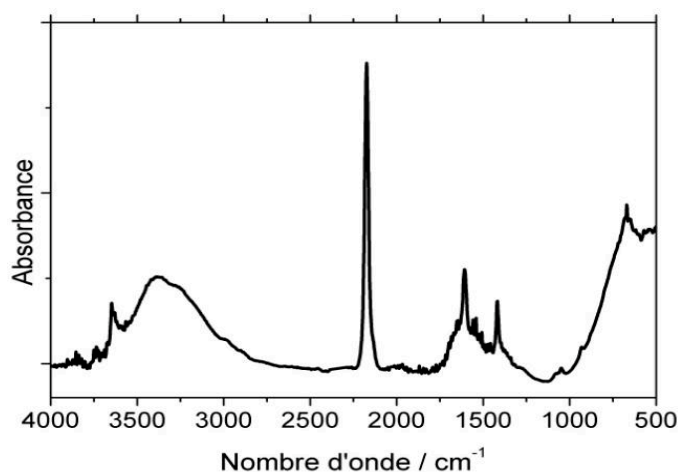


Figure 13 : Spectre IR du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}\square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ montre deux étapes principales de perte de masse : la perte 1 située entre 40°C et 165°C et

la perte 2 située entre 280 °C et 415 °C correspondant à des pertes de 30 % et 20% (Figure 14).

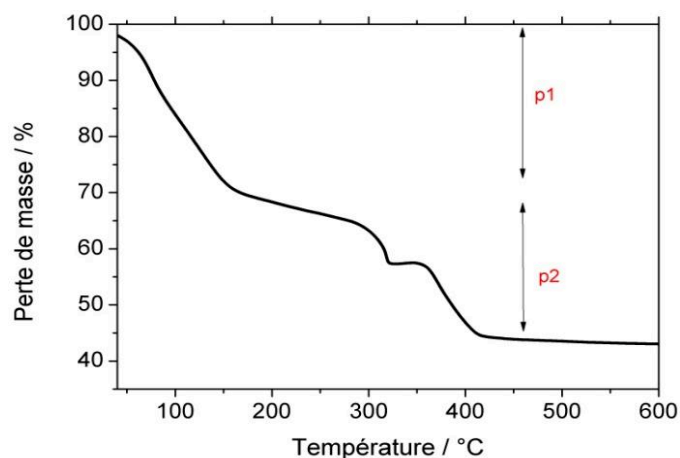


Figure 14 : Perte de masse du $\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air

La perte 1 est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordonnées. La perte 2 est due à la décomposition du ligand cyanure (CN) et la transformation des complexes de cyanures en cuivre et cobalt métalliques puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de cuivre et de cobalt. Tous ces résultats sont en accord avec les travaux de Choudhury *et al.*[16].

15.2.3 $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 0.33 \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$

15.2.3.1 Protocole de synthèse

10 mmol d'hexacyanoferrate (III) de potassium $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) est mélangé à 100 ml de l'eau déminéralisée ultra pure mélangée avec 18 mmol de nitrate de cobalt (II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.999\%$, Sigma-Aldrich) dissous dans 100 ml d'eau déminéralisée ultra pure. Le précipité est formé immédiatement et laissé sous agitation douce toute la nuit. Le solide est ensuite centrifugé, lavé avec de l'eau ultra pure et séché sous air.

15.2.3.2 Caractérisations

L'analyse élémentaire du matériau confirme la structure attendue avec les valeurs estimées théoriquement entre parenthèses, % C 16.24 (16.89), % H 2.88 (3.27), % N 19.5 (19.71). Les clichés de microscopie montrent que les particules sont agrégées entre elles. (Figure 15).

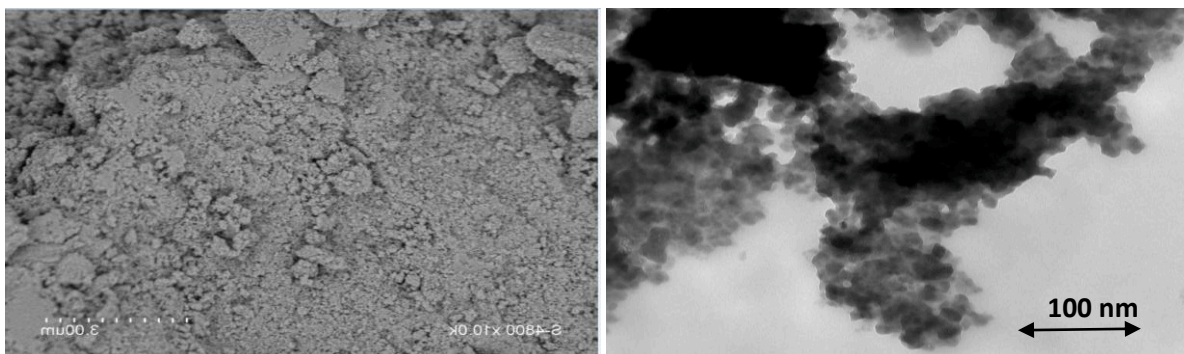


Figure 15 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$ obtenu est en accord avec la littérature [16]. Les pics intenses à $17,4^\circ$, $24,7^\circ$, $35,1^\circ$ et $39,3^\circ$ correspondent aux réflexions, respectivement, (200), (220), (400) et (420), montrant la structure cubique face centrée (cfc) du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$, dont les caractéristiques cristallographiques suivantes : un système cristallin cubique et les paramètres de maille ne sont pas déterminés. La forte intensité des pics de diffraction confirment une cristallisation de ce matériau (Figure 16).

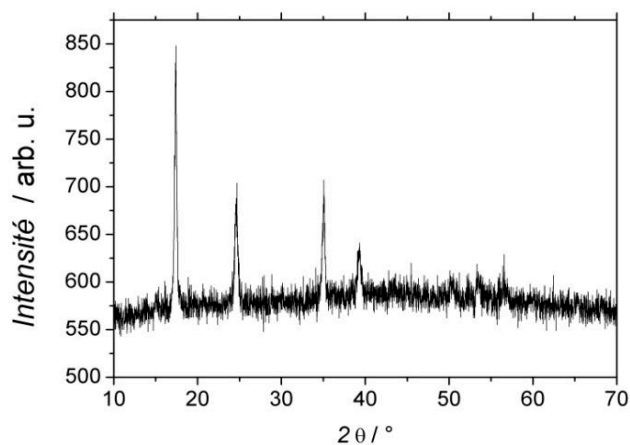


Figure 16 : Diagramme de diffraction de rayon X du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$

La surface spécifique a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption du N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 17).

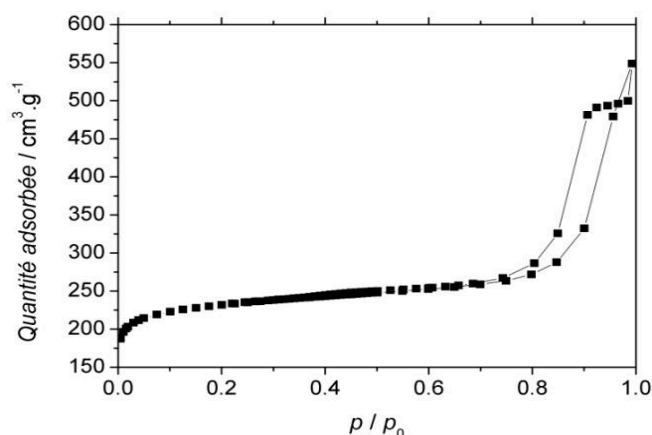


Figure 17 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$, activé à 200°C durant 12 heures.

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type IV avec une hystérèse de type H1, ce qui indique la présence d'une micro et d'une mésoporosité. Le matériau présente une surface spécifique équivalente d'environ $751 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L'étude des spectres IR (Figure 18) indique un pic d'absorption à 2157 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation du CN dans l'environnement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-CN-Fe}^{\text{II}}$. La vibration d'élongation et de flexion des molécules appartenant à la structure et aux résidus de la synthèse situées respectivement vers 3633 cm^{-1} et 1602 cm^{-1} .

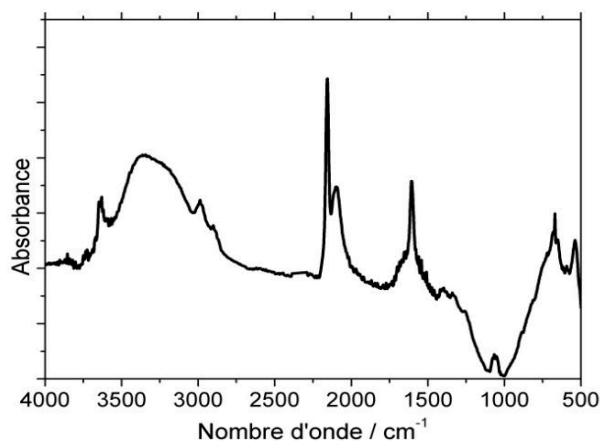


Figure 18 : Spectre IR du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de 10°C/min montre deux étapes principales de perte de masse : la perte 1 située entre 40°C et 170°C, la perte 2 située entre 260 °C et 390 °C correspondant à des pertes de respectivement 30 % et 23% (Figure 19).

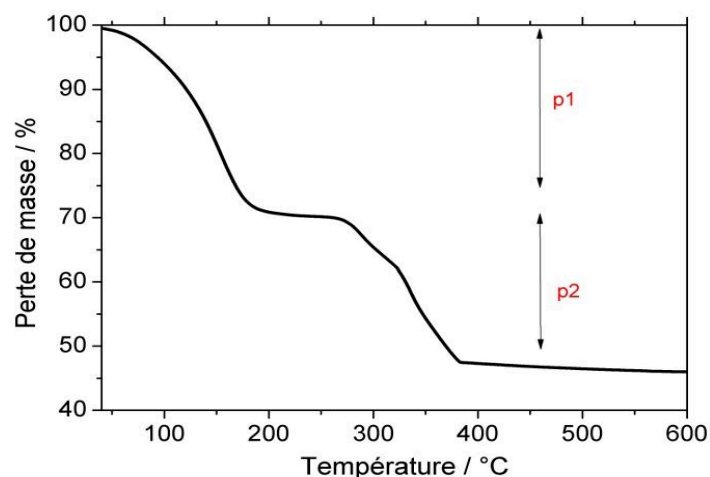


Figure 19 : Perte de masse du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.6 \text{H}_2\text{O}$. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air

La perte 1 est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordinées. La perte 2 est due à la décomposition du ligand cyanure (CN) et la transformation des complexes de cyanures en cobalt et fer métalliques puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de fer et de cobalt. Tous ces résultats sont également en accord avec les travaux de Choudhury *et al.*[16].

15.3 ABP $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$

15.3.1 $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$

15.3.1.1 Protocole de synthèse

2.5 mmol de chlorure de magnésium hexahydraté $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) et 5 mmol de chlorure de césium CsCl ($\geq 99.9\%$, Sigma-Aldrich) sont dissous dans 50 ml de l'eau déminéralisée ultra pure. Cette solution est mélangée avec 2.5 mmol d'hexacyanocobaltate (III) de potassium $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) dissous dans 50 ml d'eau. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures. Le solide est ensuite centrifugé, lavé avec de l'eau ultra pure et séché sous air.

15.3.1.2 Caractérisations

L'analyse élémentaire du matériau est conforme à la structure attendue avec les valeurs estimées théoriquement entre parenthèses, % C 15.87 (15.68), % H 1.13 (1.72), % N 18.58 (18.29). Les clichés de microscopie montrent l'agglomération de particules hétérogènes en taille. (Figure 20).

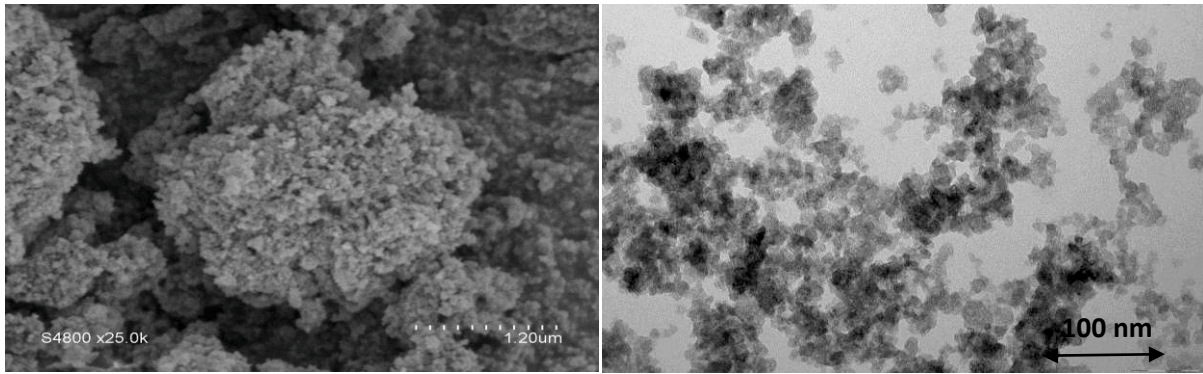


Figure 20 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ obtenu est en accord avec la littérature [16]. Les pics intenses à $17,4^\circ$, $24,6^\circ$, $35,1^\circ$ et $43,1^\circ$ correspondent aux réflexions, respectivement, (200), (220), (400) et (420), montrant la structure cubique face centrée (cfc) du $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$, dont les caractéristiques cristallographiques suivantes : un système cristallin cubique et les paramètres de maille ne sont pas déterminés. La forte intensité des pics de diffraction traduit une bonne cristallisation de ce matériau (Figure 21).

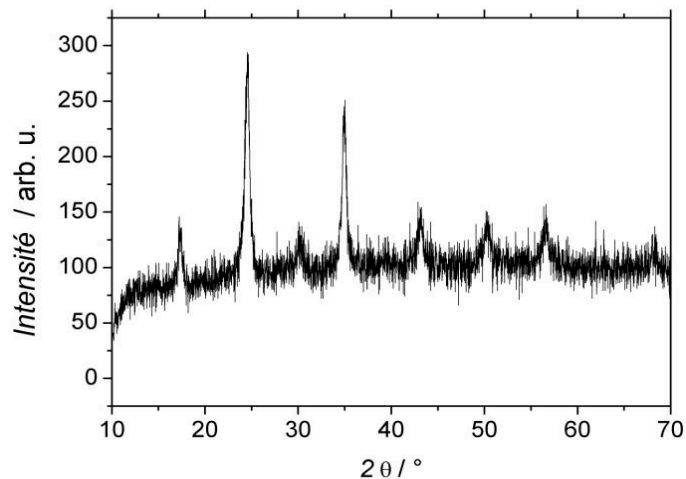


Figure 21 : Diagramme de diffraction de rayon X du $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 22).

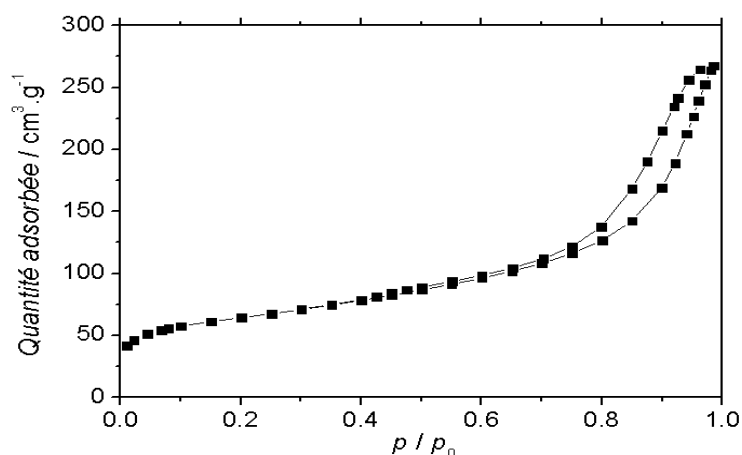


Figure 22 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$, activé à 200°C durant 12 heures.

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type IV avec une hystérèse de type H3, ce qui indique une présence d'une micro et d'une méso porosité mal définie avec une surface spécifique équivalente d'environ $230 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$.

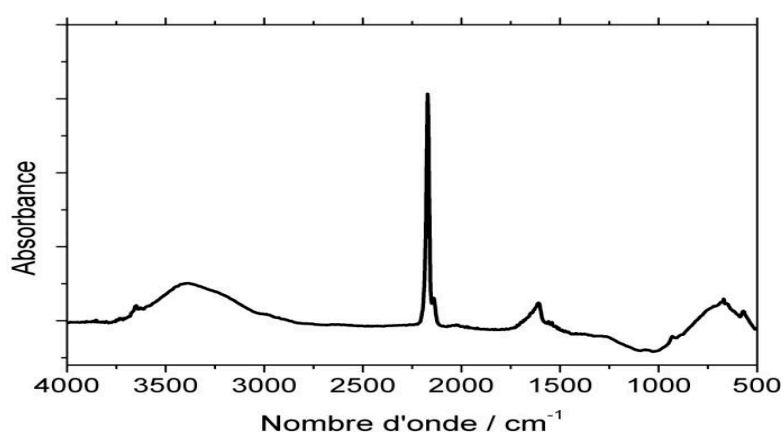


Figure 23 : Spectre IR du $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$

L'étude des spectres IR indique un pic d'absorption à 2169 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation du CN dans l'environnement $\text{Co}^{\text{III}}\text{-CN-Co}^{\text{II}}$. La vibration d'élongation et de flexion des molécules appartenant à la structure et aux résidus de la synthèse situées respectivement vers 3646 cm^{-1} et 1614 cm^{-1} (Figure 23).

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ montre deux étapes principales de perte de masse : la perte 1 située entre 40°C et 165°C la perte 2 située entre 310°C et 345°C correspondant à des pertes de respectivement 13 % et 15% (Figure 24).

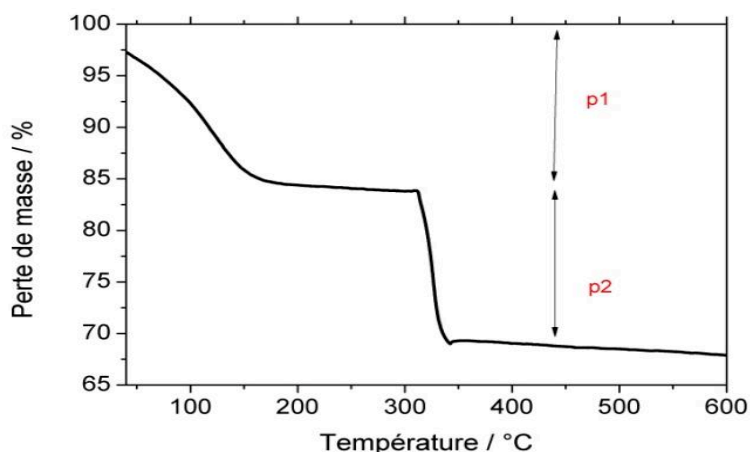


Figure 24 : Perte de masse du $\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air.

La perte 1 est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordinées. La perte 2 est due à la décomposition du ligand cyanure (CN) et la transformation des complexes de cyanures en cobalt et césium métalliques puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de cobalt et de césium.

15.4 ABP $\text{M}[\text{M}(\text{CN})_6]_{0.50}$

15.4.1 $\text{K}_{0.96} \text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

15.4.1.1 Protocole de synthèse

3.1 mmol d'hexacyanurferrate (III) de potassium $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) est mélangé à 50 ml de l'eau déminéralisée ultra pure mélangée avec 9.3mmol de de nitrate de cobalt $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99.999\%$, Sigma-Aldrich) dissous dans 50 ml d'eau déminéralisée ultra pure. Le précipité est formé immédiatement et laissé sous agitation douce toute la nuit. Le solide est ensuite centrifugé, lavé avec de l'eau ultra pure et séché sous air.

15.4.1.2 Caractérisations

L'analyse élémentaire du matériau est conforme à la structure attendue avec les valeurs estimées théoriquement entre parenthèses, % C 17.21 (17.34), % H 1.61 (1.95), % N 20.31 (20.22). Les clichés de microscopie montrent une hétérogénéité en termes de distribution de taille et une agrégation des particules (Figure 25).

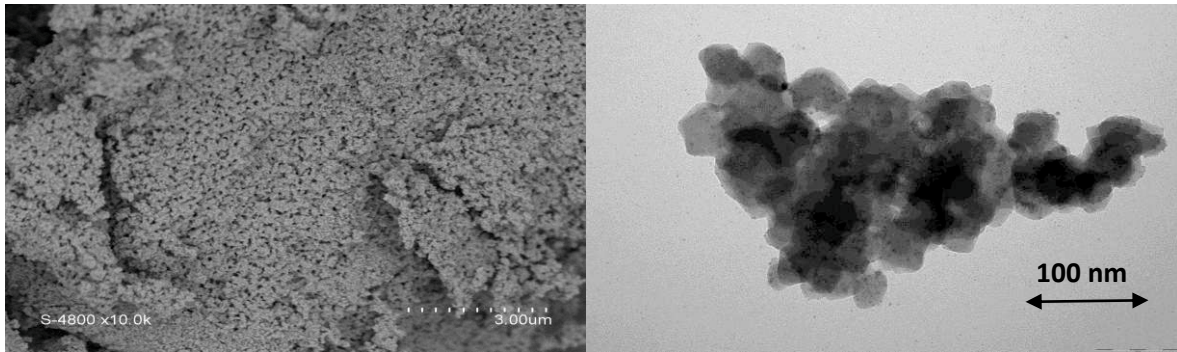


Figure 25 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du $K_{0.96}Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74}\square_{0.26}\cdot 3H_2O$.

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du $K_{0.96}Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74}\square_{0.26}\cdot 3H_2O$ obtenu est en accord avec la littérature. Les pics intenses à $17,9^\circ$, $25,3^\circ$, $35,9^\circ$ et $40,5^\circ$ correspondent aux réflexions, respectivement, (200), (220), (400) et (420), montrant la structure cubique face centrée (cfc) du $K_{0.96}Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74}\square_{0.26}\cdot 3H_2O$, dont les caractéristiques cristallographiques suivantes : un système cristallin cubique et les paramètres de maille n'ont pas été déterminés. La netteté et la forte intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallisation de ce matériau (Figure 26).

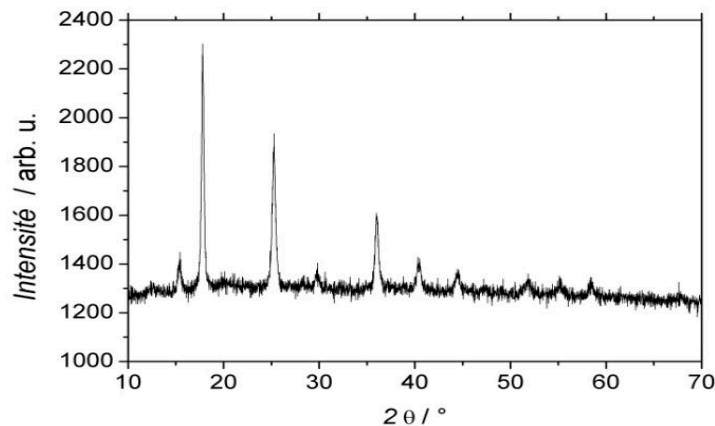


Figure 26 : Diagramme de diffraction de rayon X du $K_{0.96}Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74}\square_{0.26}\cdot 3H_2O$

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 27).

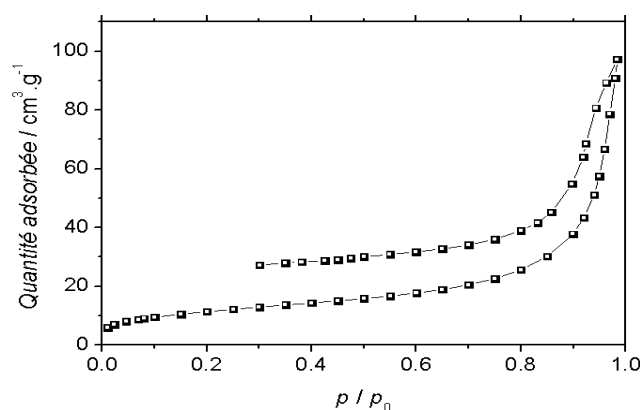


Figure 27 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur $K_{0.96} Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3H_2O$, activé à 200°C durant 12 heures.

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type II, ce qui indique une porosité très négligeable avec une faible surface spécifique équivalente d'environ $41 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$. La très large hystérèse observée peut être attribuée à une activation imparfaite du matériau.

L'étude des spectres IR indique un pic d'absorption à 2076 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation du CN dans l'environnement $Co^{III}-CN-Fe^{II}$. La vibration d'élongation et de flexion des molécules appartenant à la structure et aux résidus de la synthèse situées respectivement vers 3627 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . La bande d'absorption vers 590 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du Fe-CN (Figure 28).

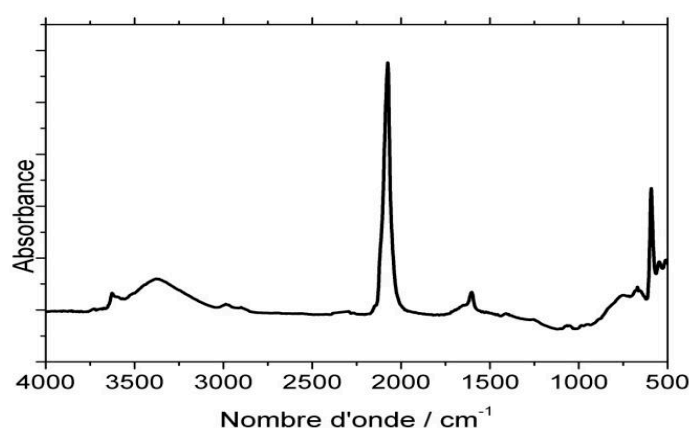


Figure 28: Spectre IR du $K_{0.96} Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3H_2O$

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de 10°C/min montre deux étapes principales de perte de masse : la perte 1 située entre 40°C et 170°C et une deuxième perte située entre 260 °C et 330 °C correspondant à des pertes de respectivement 16 % et 11 % (Figure 29).

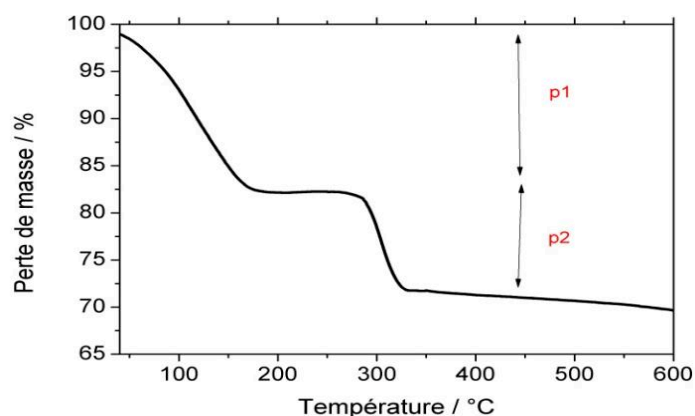


Figure 29 : Perte de masse du $K_{0.96} Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3H_2O$. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air

La perte 1 est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordonnées. La perte 2 est due à la décomposition du ligand cyanure (CN) et la transformation des complexes de cyanures en cobalt, fer et potassium métalliques puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de cobalt, de fer et de potassium.

15.4.2 $K_{0.17} Cu[Fe^{II}(CN)_6]_{0.54} \square_{0.46} \cdot 5.66H_2O$

15.4.2.1 Protocole de synthèse

3.1 mmol d'hexacyanurferrate (III) de potassium $K_4[Fe(CN)_6]$ ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich) est mélangé à 50 ml de l'eau déminéralisée ultra pure mélangée avec 9.3mmol de de nitrate de cuivre (II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99.999\%$, Sigma-Aldrich) dissous dans 50 ml d'eau déminéralisée ultra pure. Le précipité est formé immédiatement et laissé sous agitation douce toute la nuit. Le solide est ensuite centrifugé, lavé avec de l'eau ultra pure et séché sous air.

15.4.2.2 Caractérisations

L'analyse élémentaire du matériau est cohérente avec la structure attendue du matériau. Nous avons obtenu les analyses suivantes (valeurs estimées théoriquement entre parenthèses) : % C 16.13 (13.57), % H 3.2 (3.95), % N 16.42 (15.82). Les clichés de microscopie montrent une hétérogénéité en taille et agrégation des particules (Figure 30).

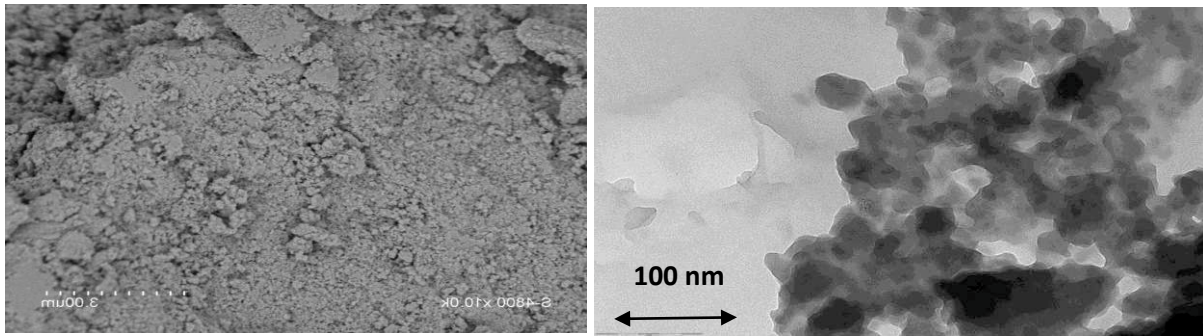


Figure 30 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du $K_{0.17}Cu[Fe^{II}(CN)_6]_{0.54}\square_{0.46}\cdot 5.66H_2O$

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du $Co[Co^{III}(CN)_6]_{0.66}\square_{0.33}\cdot 5.2H_2O$ obtenu est en accord avec la littérature [16]. Les pics intenses à $17,2^\circ$, $24,5^\circ$, 35° et $39,2^\circ$ correspondent aux réflexions, respectivement, (200), (220), (400) et (420), montrant une structure cubique face centrée (cfc) du $Co[Co^{III}(CN)_6]_{0.66}\square_{0.33}\cdot 5.2H_2O$, dont les caractéristiques cristallographiques suivantes : un système cristallin cubique et des paramètres de maille qui n'ont pas été déterminés. La netteté et la forte intensité des pics de diffraction confirment une bonne cristallisation de ce matériau (Figure 31).

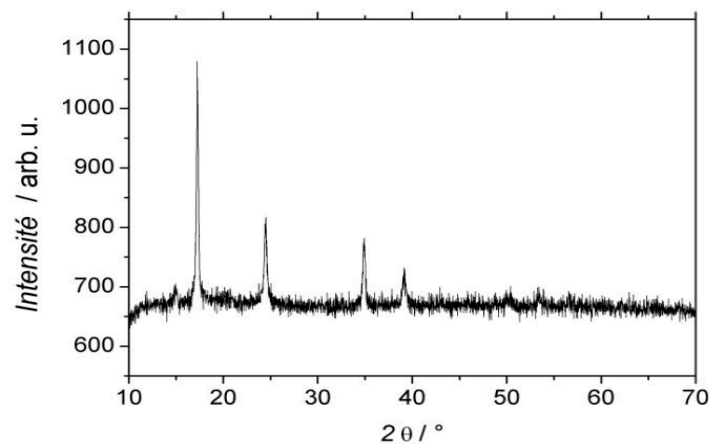


Figure 31 : Diagramme de diffraction de rayon X du $K_{0.17}Cu[Fe^{II}(CN)_6]_{0.54}\square_{0.46}\cdot 5.66H_2O$

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 32).

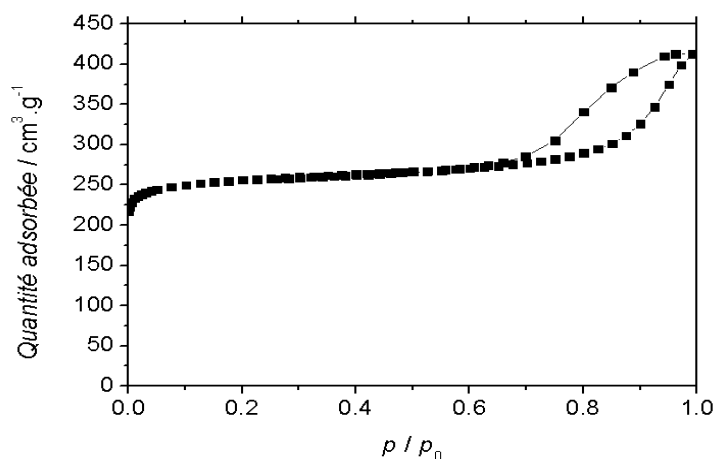


Figure 32 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur $K_{0.96} Co[Fe^{II}(CN)_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3H_2O$, activé à 200°C durant 1/2 journée

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type I avec une hystérèse de type H2, ce qui indique une présence d'une micro et d'une méso porosité de forme complexe (un plateau de saturation est observé aux fortes pressions relatives), avec une grande surface spécifique par rapport aux matériaux précédents qui est d'environ $1022 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$.

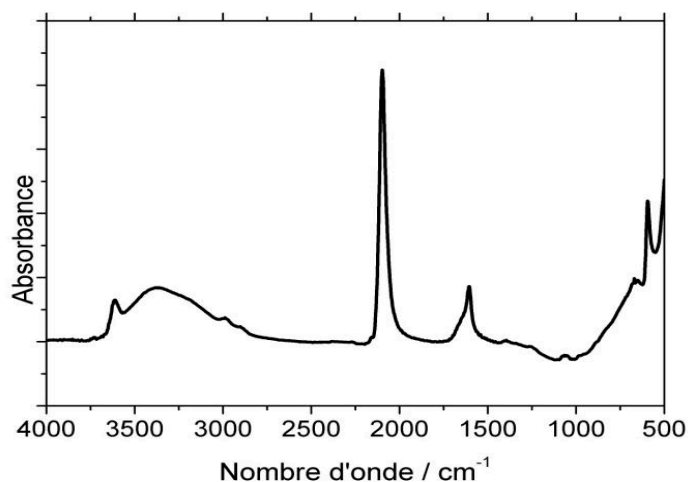


Figure 33 : Spectre du $K_{0.17} Cu[Fe^{II}(CN)_6]_{0.54} \square_{0.46} \cdot 5.66H_2O$

L'étude des spectres IR indique un pic d'absorption à 2094 cm^{-1} qui peut être attribué à la vibration d'élongation du CN dans l'environnement $Cu^{III}-CN-Fe^{II}$. La vibration d'élongation et de flexion des molécules appartenant à la structure et aux résidus de la synthèse situées respectivement vers 3604 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (Figure 33).

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ montre deux étapes principales de perte de masse : la perte 1 située entre 40°C et 150°C et

une perte de masse située entre 220 °C et 500 °C qui correspond à des pertes de respectivement 33 % et 25 % (Figure 34).

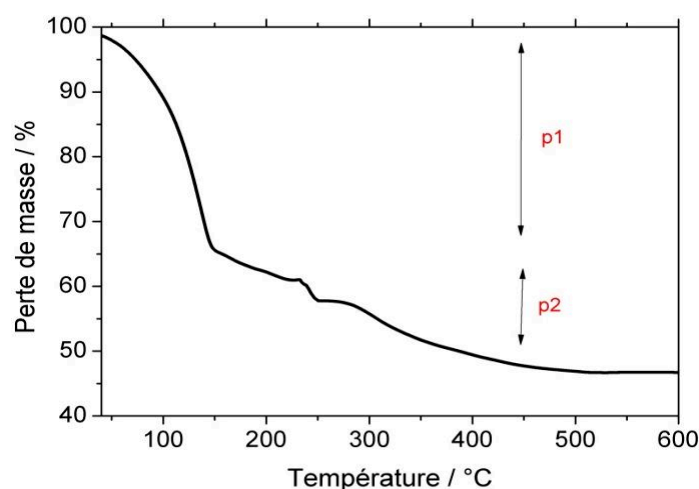


Figure 34 : Perte de masse du $K_{0.17}Cu[Fe^{II}(CN)_6]_{0.54}\square_{0.46}\cdot 5.66H_2O$. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air.

La perte 1 est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordonnées. La perte 2 est due à la décomposition du ligand cyanure (CN) et la transformation des complexes de cyanures en cuivre, fer et potassium métalliques puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de cuivre, de fer et de potassium.

MOFs de référence

15.5 ZF8

15.5.1 Description chimique

Le ZIF8 (Zeolitic imidazolate Frameworks) est un matériau poreux cristallin avec une structure organométallique topologiquement isomorphe avec les zéolithes de type sodalite. Les ZIFs sont des matériaux hybrides composés d'ions de métaux de transition (par exemple Fe, Co, Cu, Zn) coordonnés au ligand organique 2-méthylimidazolate par une configuration électronique de géométrie tétraédrique ou autres types de ligands (Figure 35), En 2014, 200 topologies de ZIFs ont été rapportées dans la littérature[10].

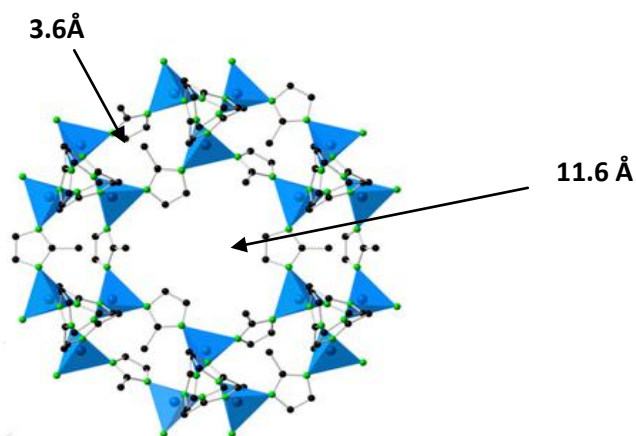


Figure 35 : Modèle de la structure du ZIF8. Code couleur utilisé : tétraédre bleu, représente la géométrie électronique adoptée par le zinc situé au centre de celle-ci coordonné à l'atome en vert (azote) et en noir (carbone) du ligand 2-méthylimidazole, [17]

Ils adoptent une structure cristalline poreuse ordonnée de manière analogue à celle du silicium lié à l'oxygène dans les zéolithes avec typiquement pour le cas du ZIF8 des tailles de fenêtre d'accessibilité de 3.6 Å et de la cavité de 11.6 Å. L'angle entre les liaisons métal-imidazole-métal est similaire à l'angle Si-O-Si de 145° dans les zéolithes. On note également que cet angle est l'un des facteurs responsable de la haute stabilité thermique de ce matériau. Ce matériau peut être synthétisé par différentes méthodes [18] et a été étudié pour plusieurs aspects [19]–[21].

15.5.2 Caractérisations

Les clichés de microscopie révèlent la forme cubique, le haut degré d'organisation et la taille des cristaux majoritairement identique du ZIF8 (Figure 36).

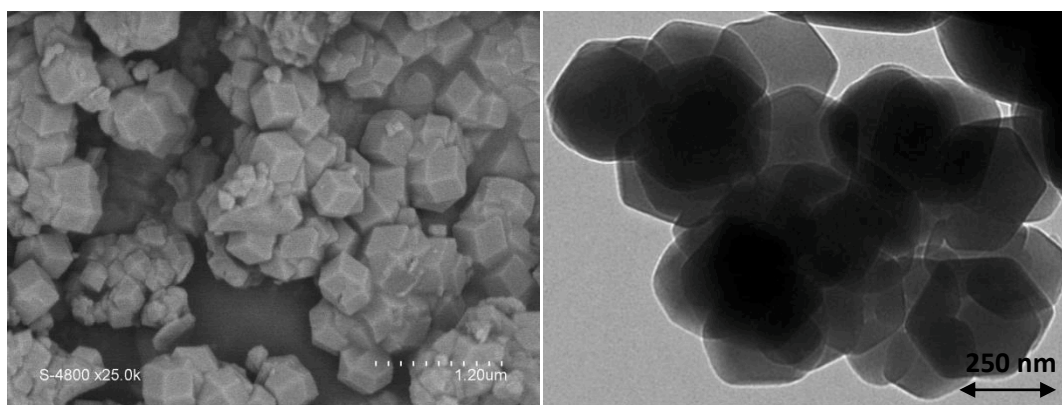


Figure 36 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du ZIF8

L'analyse par diffraction de rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du ZIF8 obtenu est en accord avec le même matériau synthétisé de la même façon dans la littérature [22]. Les pics intenses à 10,4°, 12,8°, 14,7°, 16,4° et 18,2° correspondent aux réflexions des cristaux de ZIF8 respectivement, (100), (011), (002), (112) et (022). Ce matériau cristallise avec une structure de type cubique ce qui coïncide avec les résultats observés par les microscopies (Figure 36) et dont les caractéristiques cristallographiques suivantes : un groupe d'espace $I4/3m$ et des paramètres de mailles $a=b=c=16.99 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$, déterminés dans les travaux de Yaghi *et al.* [10] déterminés par la méthode d'affinement de Rietveld. La netteté des pics de diffraction et leur intensité relativement élevée indiquent une excellente cristallisation du ZIF8 (Figure 37).

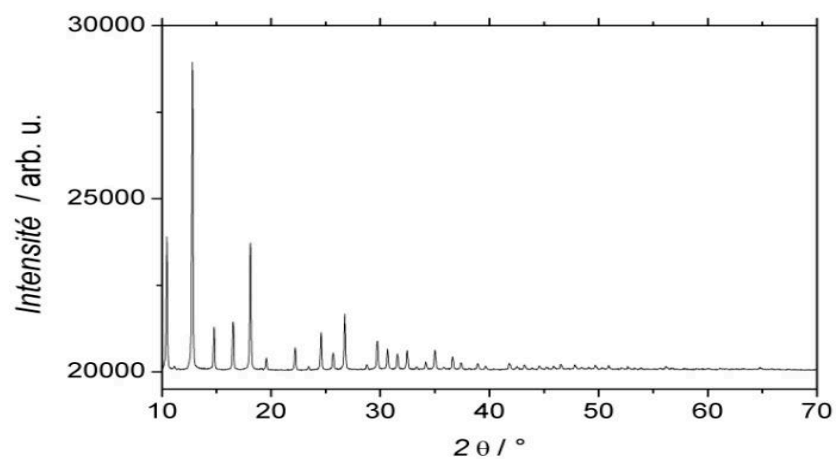


Figure 37 : Diagramme de diffraction de rayon X du ZIF8

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 38).

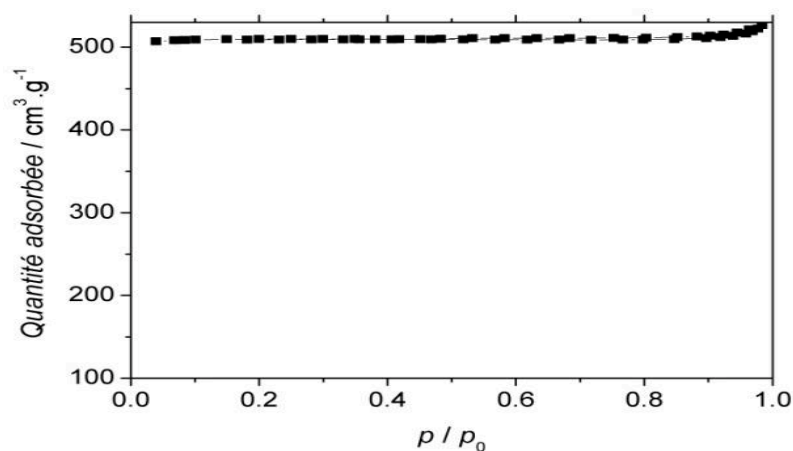


Figure 38 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur le ZIF8, activé sous vide (10^{-4} Torr) à 200°C durant 12 heures.

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type I, caractéristique d'un matériau microporeux avec une surface spécifique équivalente qui est de $1412 \text{ m}^2/\text{g}$ et d'un volume poreux de $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$.

L'étude des spectres IR, en se référant aux travaux de Kazemian *et al.* [23], montre les modes de vibration de ligand 2 méthyle-imidazole situés principalement entre 3000 et 1500 cm^{-1} et la vibration d'élongation du métal-ligand correspondant au zinc qui est coordiné à l'azote du ligand 2 méthylimidazole situé vers 423 cm^{-1} . Cette dernière n'a pas été observée à cause de la limitation de la détection du spectromètre dans cette zone spectrale (Figure 39).

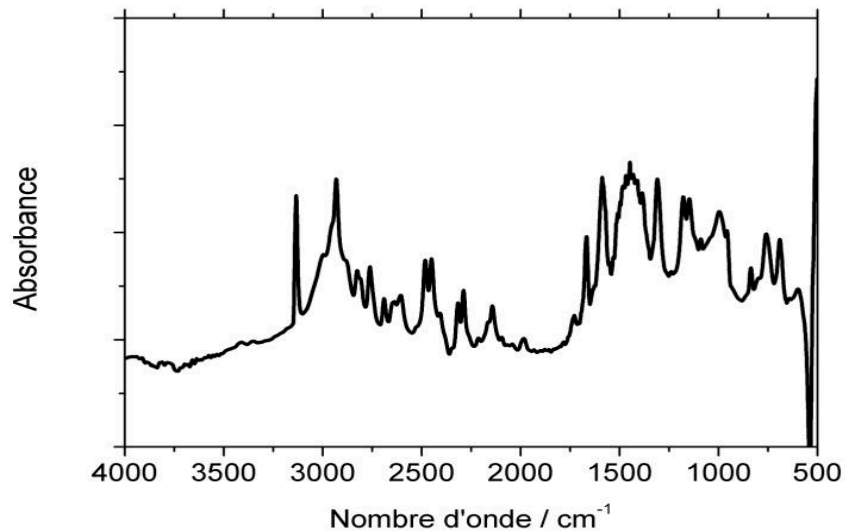


Figure 39 : Spectre IR du ZIF8

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ montre une étape principale de perte de masse située entre 410°C et 665°C correspondant à une perte de masse de 63% (Figure 40).

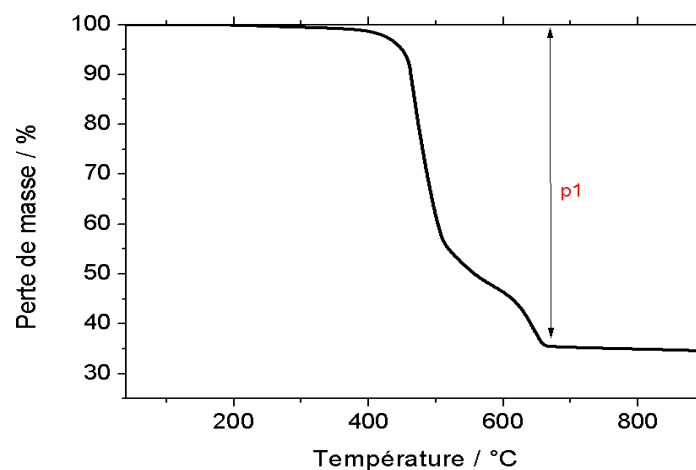


Figure 40 : Perte de masse du ZIF8. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air

Cette perte de masse est due essentiellement à la dégradation du ligand 2 méthyle imidazolate. La dernière étape concerne la transformation du matériau en oxyde de zinc.

15.6 Cu-BTC

15.6.1 Description chimique

Le CuBTC est un matériaux hybride poreux cristallin ayant une composante organique et inorganique, la composante organique est un ligand correspondant au benzène-1,3,5-tricarboxylique et la composante inorganique est un cation métallique correspondant au cuivre. [26] Sa structure est construite à partir de la coordination des atomes de cuivre qui sont liés de chaque côté entre eux par des oxygènes appartenant aux groupes carboxyliques des ligands du benzène-1,3,5-tricarboxylique (Figure 41).

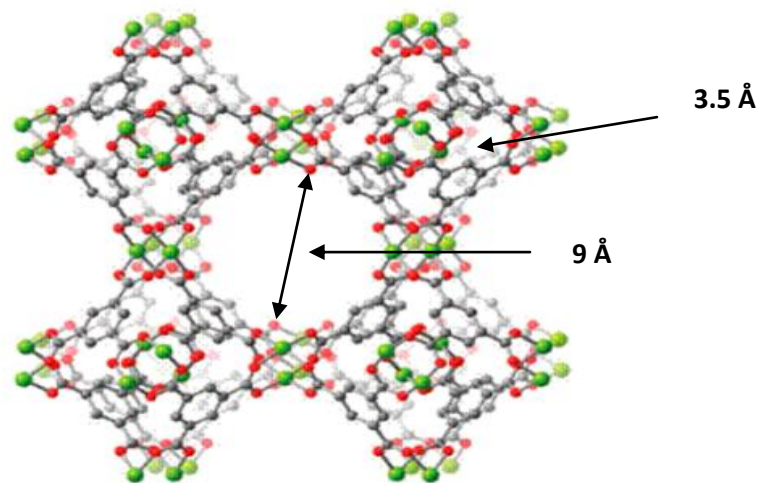


Figure 41 : Modèle structural du CuBTC. Code couleur utilisé : vert (zinc), rouge (oxygène), gris (carbone) [24]

Ce MOF présente différentes tailles de pores, une grande cavité de 9 Å et une cavité plus petite d'un diamètre de 3.5 Å (Figure 41). Les sites métalliques sont insaturés appelé CUS (Center Unsaturated Sites) pouvant se comporter comme des acides de Lewis. Ces derniers pourraient permettre d'établir des réactions d'adsorption de molécules de type base de Lewis sur leur sites, comme par exemple le cas des molécules de propane et de propylène étudiées par Rubes *et al.* [25]. En d'autres termes, ces sites métalliques contiennent des lacunes électroniques, instables énergétiquement, qui vont se lier à des molécules invitées pour combler leurs lacunes électroniques.

15.6.2 Caractérisations

Les clichés de microscopie obtenus révèlent la forme cubique des cristaux du CuBTC (Figure 42).

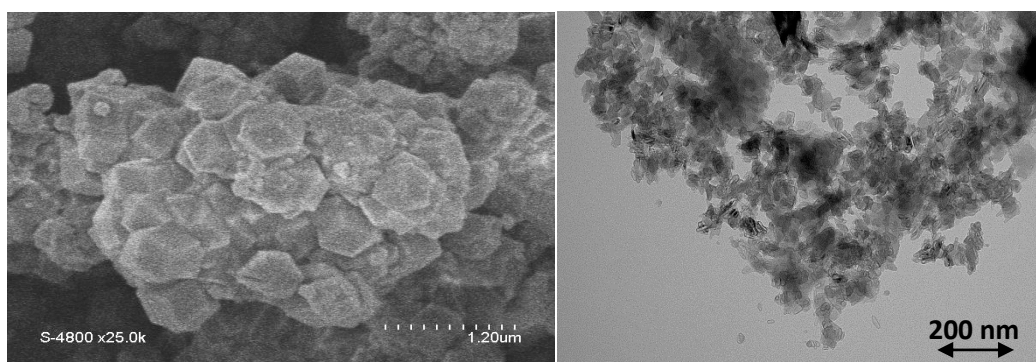


Figure 42 : Clichés de Microscopie Electronique à Balayage (à gauche) et de Microscopie Electronique à Transmission (à droite) du CuBTC

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre montre que le diffractogramme du CuBTC obtenu est en accord avec le même matériau synthétisé par la même méthode de dans les travaux de Calero *et al.* [27]. Les pics intenses situés à 11,7°, 13,5°, 14,7°, 16,5°, 17,2° et 19,1° correspondent aux réflexions des cristaux de ZIF8 respectivement, (222), (400), (331), (422), (511) et (440) montrant une structure de type cubique du CuBTC, ce qui est cohérent avec les résultats observés par la microscopie électronique à balayage. Les caractéristiques cristallographiques du CuBTC sont : un groupe d'espace Fm-3m et des paramètres de mailles $a=b=c=26.303 \text{ \AA}$ et $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$, déterminés par Calero *et al.* [27] par la méthode d'affinement de Rietveld. Les raies de diffraction très intenses confirment la cristallinité du CuBTC (Figure 43).

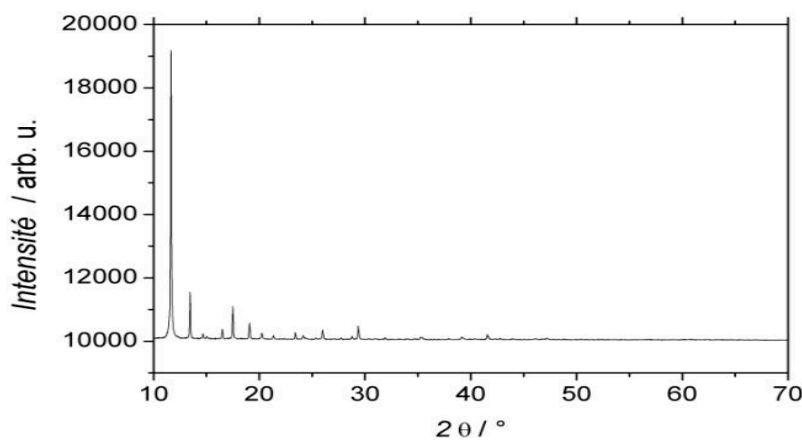


Figure 43 : Diagramme de diffraction de rayons X du CuBTC

La surface spécifique équivalente a été calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77K en suivant le modèle BET (Figure 44).

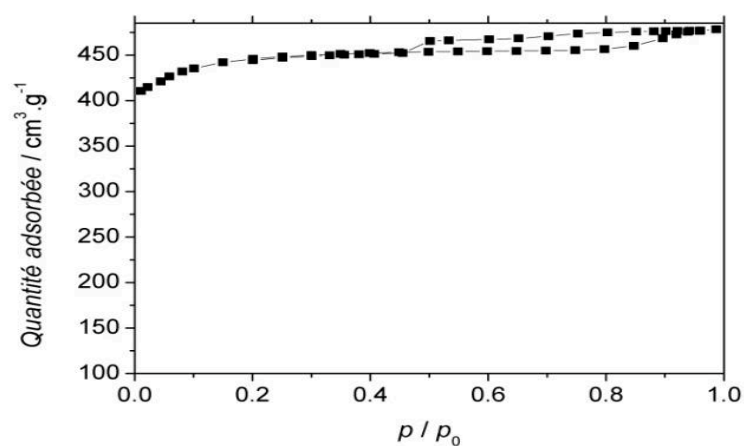


Figure 44 : Isotherme d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur le CuBTC, activé à 200°C durant 12 heures.

L'isotherme d'adsorption d'azote est de type I et une hystérèse de type H2, caractéristique d'un matériau microporeux et de possible mésopores avec une forme complexe avec une grande surface spécifique équivalente qui d'environ 1750 m²/g et un volume poreux de 0.72 cm³/g.

L'étude des spectres IR montre deux modes de vibration du ligand benzène-1,3,5-tricarboxylique. En se référant aux travaux de Grajciar *et al.* [28], nous pouvons attribuer la vibration d'élongation asymétrique des groupements CH à 1375 cm⁻¹ et la vibration d'élongation en mode asymétrique à des groupements CH aussi appartenant au ligand à 1112 cm⁻¹. On note aussi la présence de la vibration d'élongation du métal-ligand (Cu-O) vers 730 cm⁻¹ (Figure 45).

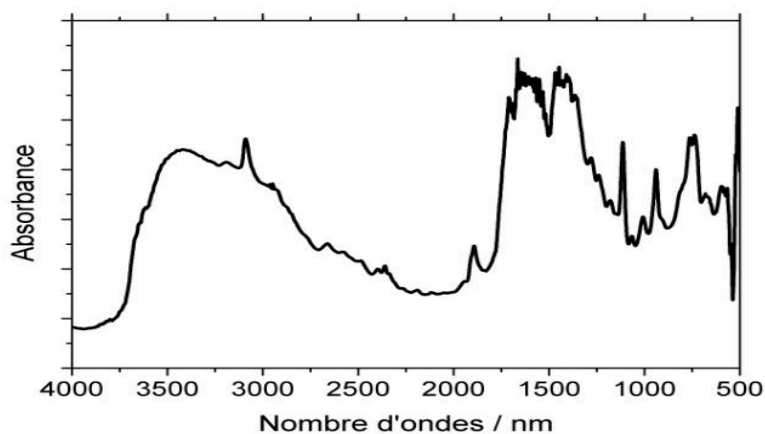


Figure 45 : Spectre IR du CuBTC.

L'analyse thermique sous flux d'air réalisée entre 40 et 900°C avec une rampe de 10°C/min montre deux étapes principales de perte de masse : une perte située entre 40°C et 150°C et une perte située entre 300 °C et 350 °C qui correspond à des pertes de 22 % et 50 % (Figure 46).

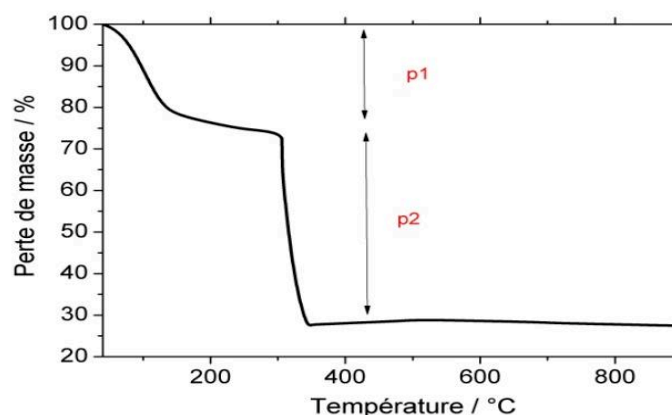


Figure 46 : Perte de masse du CuBTC. Chauffage de 40°C à 900°C à 10°C/min sous air

La perte 1 est due à l'élimination totale des molécules d'eau physisorbées et coordinées. La perte 2 est due à la décomposition du ligand benzène-1,3,5-tricarboxylique et la transformation des complexes en cuivre métallique puis suivi d'une décomposition complète du matériau en oxyde de cuivre.

16 Les vapeurs adsorbables : L'eau et les COVs

L'eau a été étudiée au préalable pour évaluer les propriétés de stabilité et d'adsorption des matériaux. Les COVs choisis sont des molécules modèles qui permettent de déduire des comportements généraux. Nous avons choisi des espèces apolaires telles que, l'hexane, le pentane, le cyclohexane et le cyclohexène, comme COVs modèles. Ces liquides ont été fournis par Aldrich et ont tous une pureté supérieure à 99 %. Tous les hydrocarbures ont été dégazés au préalable pour éviter d'adsorber les gaz potentiellement dissous.

17 Adsorption et encapsulation de l'anthracène par le ZIF8 synthétisé

17.1 Protocole pour l'adsorption de l'anthracène par le ZIF8

Un échantillon de 1.5 g de ZIF8 a été versé dans 6 ml de solution d'anthracène dissous dans le cyclohexane. La gamme de concentration choisie pour ces expériences a été comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} mol/L. Ensuite, la solution d'anthracène mélangée avec le l'échantillon a été immergée dans un bain thermostaté à 30°C, sous agitation magnétique lente pendant 24

heures. A la fin de l'expérience, la solution et le solide ont été centrifugés (Eppendorf 5804 R) à 11 000 tr/min à 30°C pendant 10 minutes et le surnageant a été récupéré pour mesurer son absorbance. L'isotherme d'adsorption a été donc construite en suivant ce protocole. A partir de la détermination de la quantité adsorbée à saturation, nous avons préparé un matériau recouvert par la quantité adsorbée à saturation de l'isotherme. Ce matériau sera nommé le **AS-ZIF8**

17.2 Encapsulation de l'anthracène dans le ZIF8

L'encapsulation de l'anthracène a été effectuée selon une procédure de la littérature. De fait, les molécules d'anthracène ne peuvent pénétrer dans les cavités du ZIF8 en raison de leur taille. Nous avons donc synthétisé le ZIF8 en présence de l'anthracène ce qui a permis son encapsulation en suivant la procédure élaborée par Liédana *et al.* [29].

17.3 Synthèse du ZIF8

Le 2 méthylimidazole et le nitrate de zinc hexahydraté ont été dissous séparément dans le méthanol avant que les deux solutions soient mélangées, conduisant à une formation rapide d'un précipité. Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante. Le précipité a été lavé deux fois avec le méthanol avant d'être séché à l'air à 150°C pendant 2 heures.

17.4 Synthèse du ZIF8 encapsulant l'anthracène, en solution par agitation magnétique

La même synthèse a été ensuite réalisée en présence de différentes quantités d'anthracène dans un procédé en une seule étape. Le 2 méthylimidazole et le nitrate de zinc hexahydraté ont été dissous séparément dans du méthanol. Différentes quantités de d'anthracène ont été dissoutes dans l'éthanol. Cette dernière solution a été mélangée avec la solution de 2 méthylimidazole. Une fois homogène, ce mélange a été ajouté à la solution de nitrate de zinc hexahydraté, ce qui a entraîné une précipitation rapide du solide encapsulant l'anthracène. Le mélange a été réalisé sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante. Le produit formé a été lavé deux fois avec de le méthanol et deux fois avec de l'éthanol avant d'être séché à 80°C pendant 2 heures. Ce matériau sera nommé le **AE-ZIF8**. En fonction de la quantité d'anthracène introduite dans la synthèse, différentes

taux d'encapsulation ont été obtenus. Trois échantillons ont été étudiés en détail, correspondant respectivement à des masses d'anthracène de 4.0×10^{-3} g, 3.1×10^{-3} g et 1.8×10^{-3} g par gramme de ZIF8.

Dans toutes ces expériences, la quantité d'anthracène encapsulé dans le ZIF8 a été déterminée à partir de la différence d'absorbance de l'anthracène dans la solution initiale et finale.

Références

- [1] Li Zhou, *Adsorption Progress in Fundamental and Application Research*. 2006.
- [2] K. S. W. Sing., "Reporting physisorption data for gas/solid systems "Pure & Appli. Chem., vol. 54, no. 11, 1982.
- [3] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [4] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 2221–2295, 1916.
- [5] L. G. Joyner, E. P. Barrett, and R. Skold, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. BJH. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 7, pp. 3155–3158, 1951.
- [6] N. Tanchoux, P. Trens, D. Maldonado, and F. Di Renzo, "The adsorption of hexane over MCM-41 type materials," vol. 246, pp. 1–8, 2004.
- [7] G. Massasso, "Entrapment of mobile radioactive elements with coordination polymers and supported nanoparticles," *thèse*, no. page 39, p. 208, 2014.
- [8] Y. Yu, Y. Ren, W. Shen, H. Deng, and Z. Gao, "Trends in Analytical chemistry Applications of metal-organic frameworks as stationary phases in chromatography," *Trends Anal. Chem.*, vol. 50, pp. 33–41, 2013.
- [9] D. S. Middlemiss, L. M. Lawton, and C. C. Wilson, "A solid-state hybrid density functional theory study of Prussian blue analogues and related chlorides at pressure," *J.PHYS.:Condens. Matter*, vol. 20, p. 335321, 2008.
- [10] J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-romo, H. K. Chae, K. S. Park, Z. Ni, A. P. Co, M. O. Keeffe, and O. M. Yaghi, "Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks," pp. 8–13, 2006.
- [11] J. R. Álvarez, E. Sánchez-González, E. Pérez, E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejeda-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora, and I. A. Ibarra, "Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO₂ capture properties," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 28, pp. 9192–9200, 2017.
- [12] H. Fang, H. Demir, and D. S. Sholl, "Recent developments in first principles force fields for molecules in nanoporous materials," *Journal of Materials Chemistry A*, pp. 274–291, 2014.
- [13] A. H. Fuchs, "Computational characterization and prediction of metal – organic framework properties," *Coordination Chemistry Reviews*, 307, 211-236 2015.
- [14] F. X. Coudert and A. H. Fuchs, "Computational characterization and prediction of metal-organic framework properties," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 307, pp. 211–236, 2016.
- [15] H. Tokoro and S. Ohkoshi, "Novel magnetic functionalities of Prussian blue analogs," *Dalt. Trans.*, vol. 40, no. 26, 2011.
- [16] S. Choudhury, N. Bagkar, G. K. Dey, H. Subramanian, and J. V. Yakhmi, "Crystallization of Prussian Blue analogues at the air-water interface using an octadecylamine monolayer as a template," *Langmuir*, vol. 18, no. 20, pp. 7409–7414, 2002.
- [17] T. Yang and T. Chung, "High performance ZIF-8 / PBI nano-composite membranes for high temperature hydrogen separation consisting of," no. January 2013, 2017.

- [18] Y. Lee, M. Jang, H. Cho, H. Kwon, S. Kim, and W. Ahn, "ZIF-8 : A comparison of synthesis methods," *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 276–280, 2015.
- [19] K. Zhang, A. Nalaparaju, Y. Chen, and J. Jiang, "Biofuel purification in zeolitic imidazolate frameworks: the significant role of functional groups," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 20, pp. 9643–9655, 2014.
- [20] J. Tan, T. D. Bennett, and A. K. Cheetham, "Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 107, no. 22, pp. 9938–9943, 2010.
- [21] B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu, and Y. Xia, "Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 40, pp. 16811–16831, 2014.
- [22] Y. Lee, M. Jang, H. Cho, H. Kwon, S. Kim, and W. Ahn, "ZIF-8 : A comparison of synthesis methods," *Chemical Eng Journal.*, vol. 271, pp. 276–280, 2015.
- [23] Y. Hu, H. Kazemian, S. Rohani, Y. Huang, and Y. Song, "In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 47, p. 12694, 2011.
- [24] M. Opanasenko, P. Nachtigall, and J. Jagiello, "Adsorption of pentane isomers on metal-organic frameworks Cu-BTC and Fe-BTC," *Catalysis Today.*, vol. 243, pp. 69–75, 2015.
- [25] M. Rubes, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, L. Grajciar, O. Bludský, and P. Nachtigall, "Adsorption of propane and propylene on CuBTC metal-organic framework: Combined theoretical and experimental investigation," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11159–11167, 2013.
- [26] S. S. Chui, S. M. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, "R EPORTS A Chemically Functionalizable Nanoporous Material," vol. 283, no. February, pp. 1148–1150, 1999.
- [27] S. Calero, A. Martín-Calvo, S. Hamad, and E. García-Pérez, "On the performance of Cu-BTC metal organic framework for carbon tetrachloride gas removal," *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 1, pp. 508–510, 2011.
- [28] L. Grajciar, O. Bludský, and P. Nachtigall, "Water adsorption on coordinatively unsaturated sites in CuBTC MOF," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 23, pp. 3354–3359, 2010.
- [29] N. Liédana, A. Galve, C. Rubio, C. Téllez, and J. Coronas, "CAF@ZIF-8: One-step encapsulation of caffeine in MOF," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 5016–5021, 2012.

Chapitre 3.

*Etude d'adsorption de
vapeur d'eau sur les PCPs
et de leur stabilité
hydrothermale.*

Table des matières

Introduction.....	111
Résultats et discussions.....	112
1 Adsorption de vapeur d'eau sur les analogues de bleu de prusse.....	112
2 Stabilité hydrothermale des analogues de bleu de prusse	115
3 Adsorption de vapeur d'eau sur le ZIF8	117
4 Stabilité hydrothermale du ZIF8.....	119
5 Adsorption de vapeur d'eau sur le CuBTC.....	119
6 Stabilité hydrothermale du CuBTC	121
Conclusion	121
Références.....	123

Introduction

Dans le premier chapitre, nous avons montré que l'adsorption d'eau par les MOFs est une étape importante pour comprendre l'adsorption ultérieure de vapeurs organiques en milieu humide. Pour commencer cette étude, il nous est apparu logique d'étudier premièrement les propriétés d'adsorption de vapeur d'eau sur différents MOFs pour comprendre leur stabilité hydrothermale relative.

La conception et le développement de matériaux poreux stables à l'humidité sont cruciaux notamment dans des applications industrielles telles que dans les domaines de stockage de gaz, d'adsorption, de séparation, de catalyse et plus récemment dans le biomédical [1]–[5]. Cependant, il est important de souligner que la stabilité à l'eau est une propriété essentielle car l'eau est présente dans les processus du stockage, d'adsorption et de séparation de gaz [6]–[10]. C'est pour toutes ces raisons que nous avons choisi d'étudier préalablement la stabilité hydrothermale.

Ainsi que nous l'avons montré, les polymères de coordination bénéficient de nombreux avantages tels que, l'obtention par des voies de chimie douce, la faible densité, la transparence optique, la stabilité physicochimiques et la diversité structurale. Par conséquent, cette classe de matériau poreux a été déjà testée pour de nombreuses applications ou les zéolithes, qui sont les matériaux les plus couramment utilisés, ne présentent pas de résultats satisfaisants, comme par exemple la séparation sélective. Cependant, ils présentent souvent une instabilité à l'eau, ce qui les empêche d'être considérés pour plusieurs applications telles que, la séparation de gaz dans une atmosphère humide. Pour ces raisons, différentes stratégies ont été développées récemment pour contourner ces problèmes. Parmi ces matériaux moléculaires, le Bleu de Prusse et ses analogues (ABPs) se sont révélés stables à la fois dans les hautes températures et les conditions humides[11].

Les caractérisations ainsi que le mode synthèse des ABPs ont été essentiellement présentés dans le chapitre 2. On a vu que la différence principale entre les structures de ces matériaux résidait surtout dans la nature des centres métalliques et le nombre de lacunes (Figure 1).

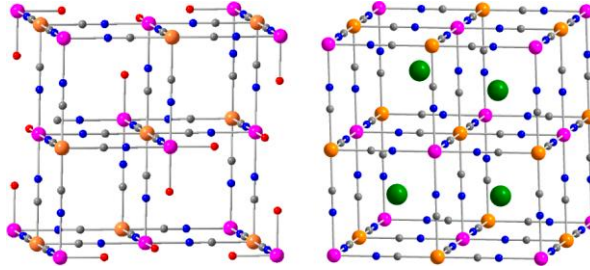


Figure 1 : Les structures lacunaires (à gauche) et non lacunaires (à droite) des ABPs [11]. Le code couleur, orange M^{III} ; rose, M^{II} ; gris, Al ; bleu, N ; rouge, O ; gris, C

Il existe quelques travaux qui concernent l'étude des propriétés d'adsorption d'hydrogène et de dioxyde de carbone[12], de bleu de méthylène[13] et du méthane[14] sur les ABP. En revanche, très peu d'études ont concerné l'adsorption de vapeurs humides.

Pour mettre en évidence le potentiel des ABP en termes de propriétés d'adsorption et de stabilité hydrothermale, nous avons comparé ces matériaux aux CuBTC et ZIF8, qui sont considérés comme des matériaux poreux de référence.

Résultats et discussions

1 Adsorption de vapeur d'eau sur les analogues de bleu de prusse

Les matériaux ont été activés pour les expériences d'adsorption de vapeur d'eau à 150°C pendant 12 heures sous un vide de $8 \cdot 10^{-5}$ Torr. Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 40°C sont présentées sur la (Figure 2).

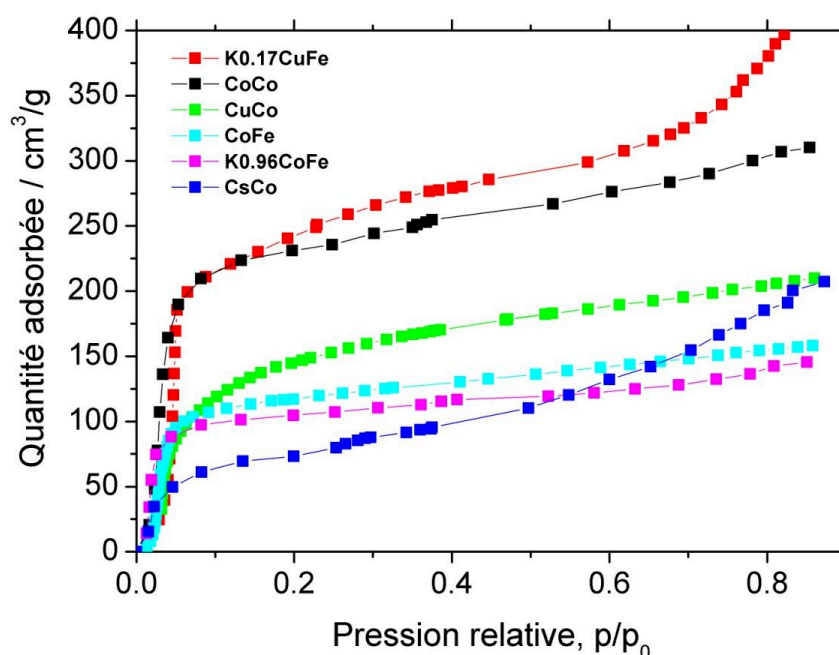


Figure 2 : Isothermes d'adsorption de vapeur d'eau à 40°C sur les Analogues de Bleu de Prusse. Les matériaux ont été activés à 150°C sous un vide de $8 \cdot 10^{-5}$ Torr durant 12h.

Pour tous les matériaux, la forme de l'isotherme d'adsorption est de type I selon de classement des isothermes par l'IUPAC, correspondant sans surprise à des matériaux microporeux, qui est caractérisé par une forte adsorption à basse pression relative suivie d'un plateau. Ce dernier correspond à la saturation de la microporosité. L'adsorption à haute pression relative d'équilibre $p/p^0 > 0.6$ dans le cas des matériaux **K0.17CuFe** ($K_{0.17}Cu[Fe^{II}(CN)_6]_{0.54} \cdot 5.66H_2O$) et **CsCo** ($Cs_{0.74}Co[Co^{III}(CN)_6]_{0.91} \cdot 3.6H_2O$) peuvent être attribuées au mécanisme d'adsorption interparticulaire, ce qui suggère que ces ABP sont plus agrégés que les autres matériaux. Il est donc plus approprié de comparer les capacités d'adsorption à $p/p^0 = 0.5$, pour lesquels toutes les isothermes d'adsorptions ont le même profil. L'influence des deux ions de métaux de transitions, M et M' ainsi que le nombre de lacunes peuvent expliquer la différence en terme de capacité d'adsorption de vapeur d'eau. Premièrement, le changement de la nature des ions métalliques divalent dans le cas des matériaux **CoCo** ($Co[Co^{III}(CN)_6]_{0.66} \cdot 5.2H_2O$) et **CuCo** ($Cu[Co^{III}(CN)_6]_{0.66} \cdot 5.1H_2O$) ayant la même charpente d'hexacyanocobaltate $[Co^{III}(CN)_6]$ et un nombre de lacunes identique induit des capacités d'adsorption de vapeur d'eau drastiquement différentes (Figure 3). En effet, **CoCo** montre une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée que **CuCo**. Cela peut être attribué aux propriétés de ces deux solides :

Premièrement en raison de la géométrie de coordination de l'ion métallique divalent, alors que Co^{II} adopte généralement une géométrie octaédrique et Cu^{II} présente souvent un environnement pentacoordiné. La force de l'interaction de l'ion cyanométallique peut jouer également un rôle. En effet, la liaison de coordination entre Cu^{II} et N qui est forte, induit une diminution de l'acidité par rapport à Co^{II} .

Deuxièmement, l'utilisation de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ dans le matériau **CoFe** ($\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \cdot 4.65 \text{H}_2\text{O}$) au lieu de $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ avec Co^{II} induit également une forte baisse de la capacité d'adsorption, reflétant une modification de la densité électronique. L'emploi de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ dans le **CsCo** ($\text{Cs}_{0.74}\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$) et le **K0.96CoFe** ($\text{K}_{0.96} \text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.74} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) conduit à une capacité d'adsorption similaire à celui du **CoFe**.

Troisièmement, la comparaison entre **CoCo** et **CsCo** confirme clairement le rôle des lacunes sur les capacités d'adsorption d'eau correspondant à un facteur 4 plus faible pour **CsCo**, pour lesquels le nombre de lacunes est très faible. Cependant, on peut remarquer que le matériau **K0.17CuFe** qui contient une concentration de lacune plus importante que **K0.96CoFe** montre une capacité d'adsorption plus élevée. Par conséquent, on peut conclure que la concentration de lacunes, la nature des fragments cyanométalate et les ions du métal divalent ont une influence sur l'affinité et les capacités d'adsorption [11].

Nous pouvons souligner le fait que les hautes capacités d'adsorption (jusqu'à 30% en masse) observées pour **K0.17CuFe** sont en accord avec les résultats précédemment publiés. Par exemple, Thallapally *et al.* [18] ont trouvé une quantité adsorbée à saturation proche de 20%. La différence pourrait s'expliquer par une augmentation de degré de cristallinité pour le **K0.17CuFe** et/ou par une meilleure activation thermique. La capacité d'adsorption du **CoCo** est plus élevée que celles observées pour d'autres matériaux microporeux ou mésoporeux tels que les zéolithes ou MCM-41 [19]. De plus, les isothermes d'adsorption présentent de faibles pentes à faible pression relative d'équilibre, ce qui est une indication d'une affinité plutôt faible de l'eau. En termes général, l'affinité est définie à faible pression relative et correspond à la constante d'Henry du système adsorbant/adsorbat notée K_H^* . Elles ont été calculées et sont présentées dans le Tableau 1.

* K_H est la constante d'Henry déterminée par la pente à l'origine de l'isotherme d'adsorption tracée en fonction de la pression absolue de l'eau.

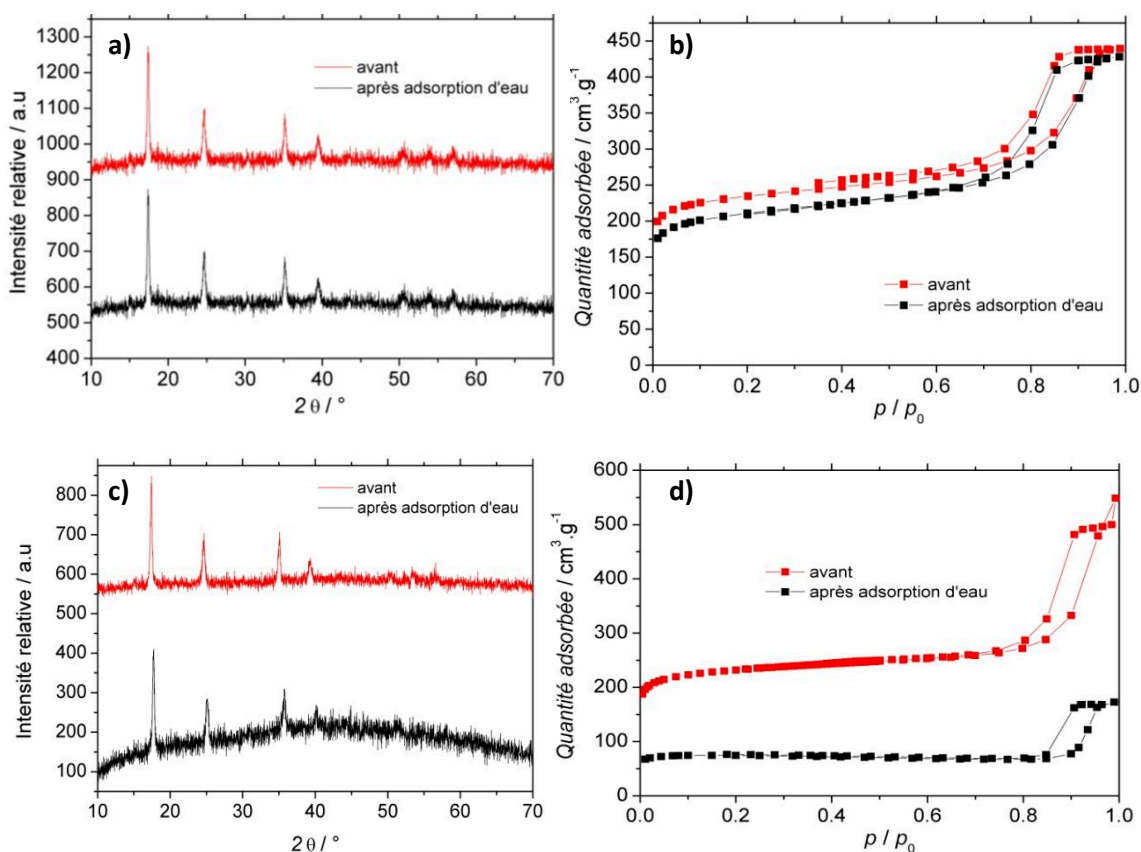
Tableau 1 : Les constantes d'Henry des ABPs

Analogues de bleu de prusse	Formule	Constante d'Henry, K_H [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$]
CoCo	$\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$	29
CuCo	$\text{Cu}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$	12
CoFe	$\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.65 \text{H}_2\text{O}$	6
CsCo	$\text{Cs}_{0.74} \text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.91} \square_{0.09} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$	18
K0.17CuFe	$\text{K}_{0.17} \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.54} \square_{0.46} \cdot 5.66\text{H}_2\text{O}$	8
K0.96CoFe	$\text{K}_{0.96} \text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.74} \square_{0.26} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	5

CoCo montre la meilleure affinité pour l'eau. Ce matériau apparait comme un candidat prometteur pour éliminer l'eau de vapeurs organiques humides, notamment grâce à sa capacité d'adsorption élevée, sa surface spécifique élevée et sa très haute stabilité thermique (chapitre 5).

2 Stabilité hydrothermale des analogues de bleu de prusse

Les diffractogrammes et les isothermes d'adsorption d'azote mesurées avant et après l'adsorption de vapeur d'eau sont présentées sur la (Figure 3).



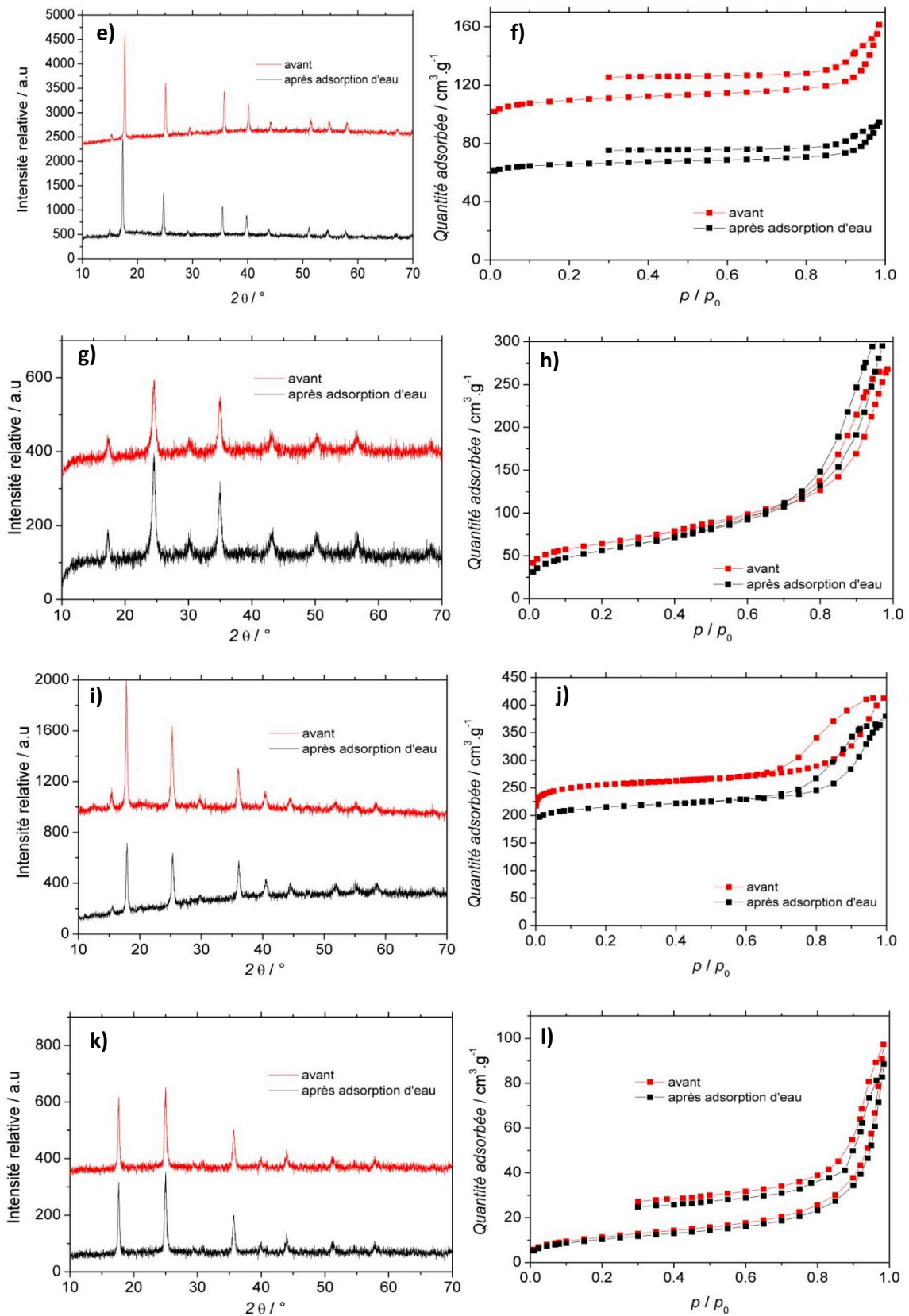


Figure 3: Les diffractogrammes (à gauche) et les isothermes d'adsorption d'azote à 77K (à droite) avant et après adsorption de vapeur d'eau. a,b), CoCo, c,d) CoFe, e,f) CuCo, j,h) CsCo, i,j) K0.17CoFe et k,l) K0.96CuFe.

On peut constater que pour tous les matériaux, les diffractogrammes obtenus avant et après le processus d'adsorption de vapeur d'eau sont identiques. En effet, les paramètres qui définissent leurs structures tels que, la position des raies de diffraction, la largeur des pics et les intensités relatives restent inchangés après le processus d'adsorption. Cela signifie que la structure des ABPs n'est pas influencée par l'adsorption d'eau et reste donc stable. Cependant, on peut remarquer des modifications de la ligne de base pour les matériaux $\text{CoFe Co[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 4.65 \text{ H}_2\text{O}$ (Figure 3.c) et $\text{K}_{0.17}\text{CoFe K}_{0.17} \text{ Cu[Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_{0.54} \square_{0.46} \cdot 5.66\text{H}_2\text{O}$ (Figure 3.i). Cela peut être expliqué par une qualité insuffisante de la préparation de la mesure.

L'évolution des isothermes d'adsorption d'azote avant et après adsorption d'eau est fonction de la nature de l'adsorbant. Dans le cas des matériaux CoCo (Figure 3.b), CsCo (Figure 3.h), $\text{K}_{0.17}\text{CoFe}$ (Figure 3.j) et $\text{K}_{0.96}\text{CuFe}$ (Figure 3.l), l'évolution des isothermes d'adsorption d'azote est modeste ce qui signifie que la porosité de ces matériaux est préservée. Ces résultats sont cohérents avec les mesures de diffraction des rayons X faits avant et après adsorption d'eau. Cela permet de conclure que ces matériaux sont effectivement stables après adsorption d'eau. On note des modifications importantes pour les matériaux CoFe (Figure 3.f) et CuCo (Figure 3.f). En effet, leur surface spécifique équivalente ont diminué respectivement de $751 \text{ m}^2/\text{g}$ à $259 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $380 \text{ m}^2/\text{g}$ à $179 \text{ m}^2/\text{g}$. Cela signifie que les propriétés texturales de ces matériaux ont été drastiquement amoindries au cours du processus d'adsorption, alors que les mesures de diffraction des rayons X ne révèlent pas de modification sur les propriétés structurales. Cela peut être attribué à la faible coordination des ions métalliques complexés aux cyanures.

3 Adsorption de vapeur d'eau sur le ZIF8

Le matériau a été activé pour l'expérience d'adsorption de vapeur d'eau à 200°C pendant 24 heures sous un vide de $8 \cdot 10^{-5}$ Torr. L'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à 30°C est montrée sur la (Figure 4).

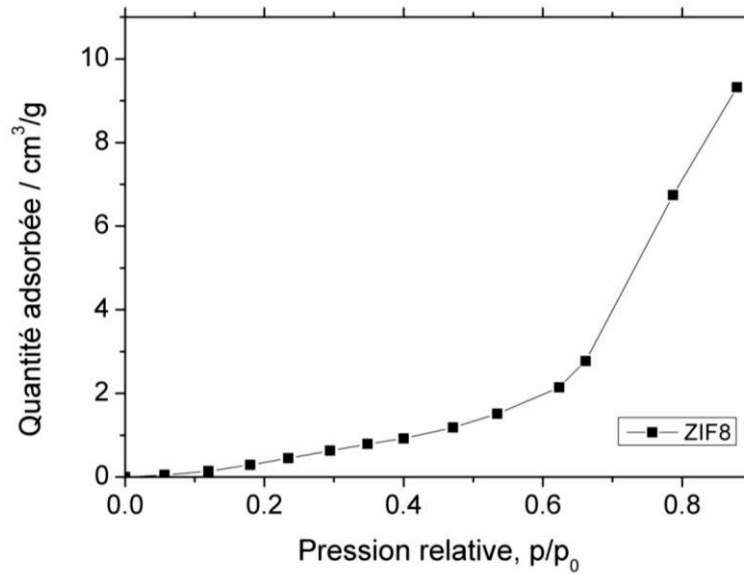


Figure 4 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à 30°C sur ZIF8. Le matériau été activé à 200°C sous vide durant 24h.

Pour ce matériau la forme de l'isotherme est de type III, correspondant à des matériaux non poreux de faible affinité. Ce matériau a déjà été étudié et connu pour son caractère hydrophobe et l'explication de ce comportement pourrait être liée à plusieurs facteurs tels que, la topologie, la nature du cation métallique, la nature de la fonctionnalisation du ligand et la géométrie de la porosité [20]. La nature hydrophobe du ZIF8 est aussi clairement montrée par le calcul de l'enthalpie d'adsorption effectué par les calculs Monte Carlo. L'enthalpie d'adsorption de la première molécule adsorbée sur le ZIF8 vaut $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, qui est en dessous de l'enthalpie de condensation d'eau de $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. FX. Coudert *et al.* [21], ont trouvé une enthalpie d'adsorption de $-15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette divergence pourrait s'expliquer par deux facteurs, à savoir, la différence au niveau de l'ajustement des paramètres numériques et un champ de force de la structure du ZIF8 qui n'est pas identique.

R. Chance *et al.* [22], ont également trouvé une isotherme de type III mais avec une capacité à saturation moins élevée (d'environ 30%), à 35°C [23]. Cette différence en termes de capacité d'adsorption est liée à la température du processus d'adsorption. Ces auteurs ont suggéré que l'origine de l'adsorption d'eau sur le ZIF8 est due à l'établissement d'une liaison hydrogène entre les des groupements $-\text{N}-\text{H}$ du ligand 2-méthylimidazolate du ZIF8 et l'eau. Cependant, la capacité d'adsorption des ABP est plus élevée que celle observée pour le ZIF8.

4 Stabilité hydrothermale du ZIF8

Les diffractogrammes et les isothermes d'adsorption d'azote mesurées avant et après le processus d'adsorption de vapeur d'eau sur le ZIF8 sont présentées sur la (Figure 5).

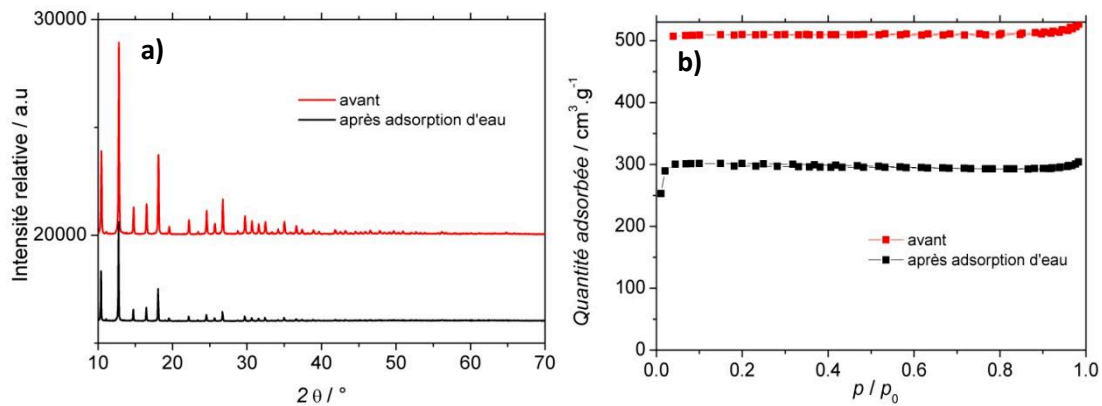


Figure 5 : Diffractogrammes (gauche) et isothermes d'adsorption d'azote à 77K (à droite) avant et après adsorption de vapeur d'eau.

Les modifications du diffractogrammes du ZIF8 avant et après adsorption d'eau (Figure 5.a) indiquent que le ZIF8 présente une instabilité vis-à-vis de l'eau. On peut remarquer sur la (Figure 5.b) des disparitions de quelques raies de diffraction et des diminutions des intensités relatives, ce qui signifie que la structure du ZIF8 est modifiée par l'adsorption d'eau. Ceci est en accord avec des travaux récents, notamment ceux de Zhang *et al.* [24] qui ont démontré une dégradation du ZIF8 en présence d'eau. Cette observation est cohérente avec l'évolution de l'isotherme d'adsorption d'azote obtenue avant et après adsorption d'eau. La surface spécifique équivalente du ZIF8 a diminué de 1412 m^2/g à 1045 m^2/g , ce qui représente une diminution d'environ 25%.

5 Adsorption de vapeur d'eau sur le CuBTC

Le solide a été activé à 200°C pendant 24 heures sous un vide de $8 \cdot 10^{-5}$ Torr. L'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à 30°C sur le CuBTC est présentée sur la (Figure 6).

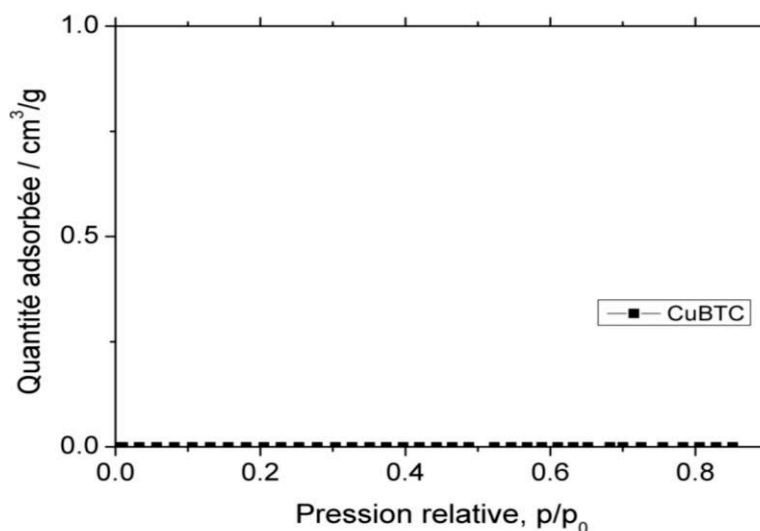


Figure 6 : Isotherme d'adsorption de vapeur d'eau à 30°C sur CuBTC.

L'isotherme d'adsorption obtenue montre une adsorption d'eau négligeable. Ce phénomène d'adsorption caractérise une interaction très faible entre l'eau et la structure du CuBTC. Cependant, plusieurs travaux ont montré l'existence d'une isotherme d'adsorption d'eau sur CuBTC.² Par exemple, Decoste *et al.* ont étudié l'effet de l'adsorption d'eau sur la structure du CuBTC activé à 150°C pendant 30 minutes et ont observé l'existence d'une isotherme d'adsorption caractérisée par une faible pente aux faibles pressions relatives indiquant une faible affinité à l'eau, suivi d'un plateau de saturation commençant aux moyennes pressions relatives saturant à environ 30 mmol/g. [25] Ils ont étudié l'adsorption d'eau dans plusieurs conditions et le suivi de l'état de la structure par DRX pendant plusieurs afin de comprendre la dégradation de celui-ci. Ils ont observé une dégradation de la structure du CuBTC dès les trois premiers jours. Les différences avec nos travaux pourraient provenir de plusieurs facteurs (i) une activation thermique différente (alors que le CuBTC montre une stabilité thermique sous air jusqu'à 200°C, sous un régime dynamique), (ii) une durée de l'activation thermique qui pourrait à un certain moment dégrader la structure et (iii) des temps d'équilibre très longs dans notre cas, une isotherme d'adsorption requérant 3 jours de mesures.

Calero *et al.* ont étudié le mécanisme d'adsorption d'eau sur le CuBTC par simulation moléculaire couplée à d'autres méthodes expérimentales [26]. Cette étude a suggéré que l'eau s'adsorbe chimiquement sur le site métallique du Cu (II) et que ce phénomène induit des modifications chimiques de la structure, ce qui la fragilise.

6 Stabilité hydrothermale du CuBTC

Les diffractogrammes et les isothermes d'adsorption d'azote mesurées avant et après le processus d'adsorption de vapeur d'eau sur le CuBTC sont présentées sur la Figure 7.

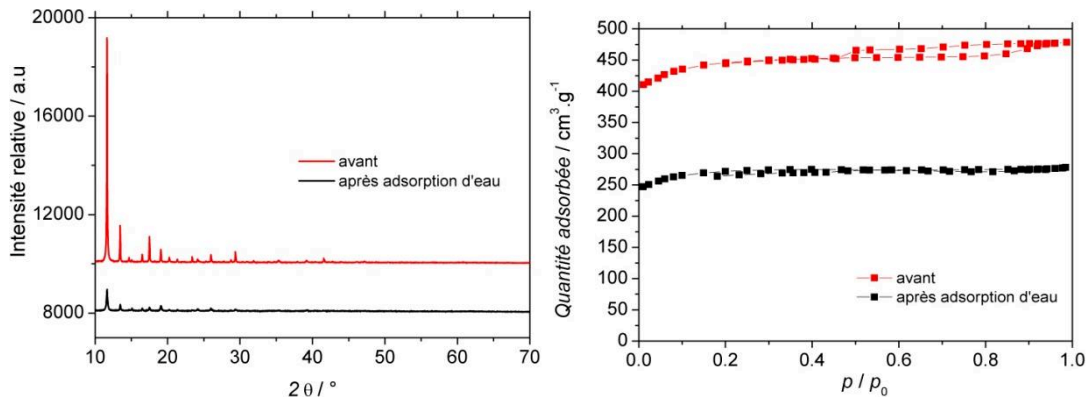


Figure 7 : Les diffractogrammes (à gauche) et les isothermes d'adsorption d'azote à 77K (à droite) avant et après adsorption de vapeur d'eau.

On observe des modifications importantes sur les diffractogrammes du CuBTC avant et après adsorption d'eau sur la Figure 7.gauche. On peut remarquer la disparition des raies de diffraction, des décalages de positions angulaires des raies de diffraction et des diminutions des intensités relatives. Cela signifie que la structure du CuBTC a été modifiée au cours du processus d'adsorption d'eau. Cette observation est cohérente avec le profil de l'isotherme d'adsorption d'azote obtenu avant et après le processus d'adsorption d'eau (Figure 9.b). On note que la surface spécifique du CuBTC a diminuée de $1750 \text{ m}^2/\text{g}$ à $950 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui représente une diminution d'environ 55%. Ces deux résultats cohérents indiquent que les propriétés physicochimiques du CuBTC sont dégradées au cours du processus d'adsorption d'eau. Ces résultats sont en accord avec de très nombreux travaux de la littérature, [7], [25], [27] confirmant effectivement la dégradation du CuBTC en présence d'eau.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de vapeur d'eau sur différents MOFs que sont les analogues de bleu de Prusse, le ZIF8 et le CuBTC. Nous avons pu montrer que la nature des centres métalliques, la concentration des lacunes et la nature des ligands jouent un rôle important sur les propriétés d'adsorption. L'analogue de bleu de Prusse, $\text{CoCo}(\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6)_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ apparaît comme un candidat prometteur pour la séparation

des mélanges de vapeurs d'hydrocarbures dans des conditions humides notamment grâce à sa capacité d'adsorption d'eau élevée, sa surface spécifique élevée et sa très haute stabilité hydrothermale.

Références

- [1] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, and C. Serre, "Metal Organic Frameworks in Biomedicine," *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 1232–1268, 2012.
- [2] W. Zhang and R. G. Xiong, "Ferroelectric metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1163–1195, 2012.
- [3] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D.-W. Lim, "Hydrogen storage in metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 20, pp. 782–835, 2011.
- [4] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, "Luminescent functional metal-organic frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1126–1162, 2012.
- [5] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. Fang, J. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, and H. Zhou, "Potential applications of metal-organic frameworks," *Coordination Chemistry Review.*, vol. 253, pp. 3042–3066, 2009.
- [6] H. Jasuja, N. C. Burtch, Y. G. Huang, Y. Cai, and K. S. Walton, "Kinetic water stability of an isostructural family of zinc-based pillared metal-organic frameworks," *Langmuir*, vol. 29, no. 2, pp. 633–642, 2013.
- [7] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 10575–10612, 2014.
- [8] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, and Y. J. Chabal, "Water interactions in metal organic frameworks," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 2, pp. 247–260, 2015.
- [9] J. Bonnefoy, A. Legrand, B. Coasne, and D. Farrusseng, "Structure – property relationships of water adsorption in metal – organic frameworks," *New Journal of Chemistry.*, pp. 3102–3111, 2014.
- [10] J. Duan, W. Jin, and S. Kitagawa, "Water-resistant porous coordination polymers for gas separation," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 332, pp. 48–74, 2017.
- [11] L. Boudjema, E. Mamontova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, and P. Trens, "Prussian Blue Analogues for the Separation of Hydrocarbons in Humid Conditions," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 14, pp. 7598–7601, 2017.
- [12] S. Natesakhawat, J. T. Culp, C. Matranga, and B. Bockrath, "Adsorption Properties of Hydrogen and Carbon Dioxide in Prussian Blue Analogues," *J Phys. Chem.*, vol. 2, pp. 1055–1060, 2007.
- [13] S. Wu, X. Shen, H. Zhou, G. Zhu, R. Wang, Z. Ji, K. Chen, and C. Chen, "Morphological synthesis of Prussian blue analogue $Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ micro-/nanocrystals and their excellent adsorption performance toward methylene blue," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 464, pp. 191–197, 2016.
- [14] B. Zamora, J. Roque, J. Balmaseda, and E. Reguera, "Methane storage in Prussian blue analogues and related porous solids: Nature of the involved adsorption forces," *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 636, no. 15, pp. 2574–2578, 2010.
- [15] M. B. Zakaria and T. Chikyow, "Recent advances in Prussian blue and Prussian blue analogues: synthesis and thermal treatments," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 352, pp. 328–345, 2017.
- [16] A. A. Karyakin, "Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications," *Electroanalysis.*, vol. 13, no. 10, pp. 813–819, 2001.
- [17] F. Ricci and G. Palleschi, "Sensor and biosensor preparation , optimisation and applications of

- Prussian Blue modified electrodes," *Biosensors and Bioelectronics.*, vol. 21, pp. 389–407, 2005.
- [18] P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. McGrail, and G. S. Behrooz, "Prussian Blue Analogues for CO₂ and SO₂ Capture and Separation Applications," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 11, pp. 4909–4915, 2010.
- [19] P. L. Llewellyn, F. Schüth, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. K. Unger, "Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41," *Langmuir*, vol. 11, no. 2, pp. 574–577, 1995.
- [20] A. U. Ortiz, A. P. Freitas, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F.-X. Coudert, "What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 21, pp. 9940–9949, 2014.
- [21] A. U. Ortiz, A. P. Freitas, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F. X. Coudert, "What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? the impact of geometry and functionalization on water adsorption," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 21, pp. 9940–9949, 2014.
- [22] K. Zhang, R. P. Lively, M. E. Dose, A. J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W. J. Koros, and R. R. Chance, "Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 31, pp. 3245–3247, 2013.
- [23] K. Zhang, R. P. Lively, C. Zhang, W. J. Koros, and R. R. Chance, "Investigating the intrinsic ethanol/water separation capability of ZIF-8: An adsorption and diffusion study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 14, pp. 7214–7225, 2013.
- [24] H. Zhang, D. Liu, Y. Yao, B. Zhang, and Y. S. Lin, "Stability of ZIF-8 membranes and crystalline powders in water at room temperature," *J. Memb. Sci.*, vol. 485, pp. 103–111, 2015.
- [25] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe, and J. J. Mahle, "The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing metal–organic frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 38, p. 11922, 2013.
- [26] C. Prestipino, L. Regli, J. G. Vitillo, F. Bonino, A. Damin, C. Lamberti, A. Zecchina, P. L. Solari, K. O. Kongshaug, and S. Bordiga, "Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates," *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 5, pp. 1337–1346, 2006.
- [27] J. R. Álvarez, E. Sánchez-González, E. Pérez, E. Schneider-Revueltas, A. Martínez, A. Tejeda-Cruz, A. Islas-Jácome, E. González-Zamora, and I. A. Ibarra, "Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO₂ capture properties," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 28, pp. 9192–9200, 2017.

Chapitre 4.

*Etude des propriétés
physico-chimiques de
surface de l'Analogue de
Bleu de Prusse*

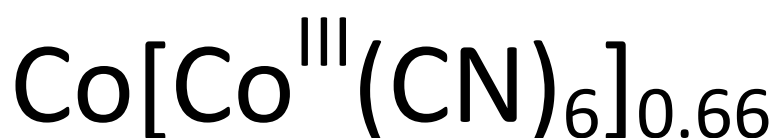


Table des matières

Introduction.....	130
Résultats et discussion	131
1 Propriétés texturales du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	131
2 Adsorption d'eau sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	132
3 Etude de thermodiffraction du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ partiellement hydraté	134
4 Simulation moléculaire de l'adsorption d'eau sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	136
5 Adsorption de l'éthanol sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	138
6 Adsorption de l'Hexane sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	139
Conclusion	141
Références.....	142

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons abordé l'étude d'adsorption d'eau sur les analogues de bleus de Prusse et deux MOFs de référence ainsi que leur stabilité hydrothermale. Nous avons retenu de cette étude que les propriétés d'adsorption d'eau sont fortement corrélées aux propriétés physicochimiques des MOFs. On a conclu que la concentration de lacunes et la nature des cations divalents de métaux de transition pouvait influencer directement l'affinité des systèmes et la capacité d'adsorption de l'eau.

Cet effet est particulièrement marqué pour le cas de l'ABP, $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Nous avons aussi pu montrer pour ce dernier, une excellente stabilité hydrothermale comparativement aux autres polymères de coordination poreux. Dans l'objectif d'adsorber des hydrocarbures humides, il nous est apparu intéressant d'étudier les propriétés de surfaces de ce matériau, notamment son affinité pour l'eau mais aussi pour les hydrocarbures. En particulier, la possibilité d'ajuster le caractère hydrophobe/hydrophile de ces matériaux pour adapter finement l'interaction entre les molécules invitées et la structure hôte apparaît comme un point fondamental pour optimiser les propriétés d'adsorption du matériau. Cette propriété fera l'objet de la discussion de ce chapitre.

Dans le cas des MOFs, de nombreuses manières ont été proposées pour modifier l'affinité du réseau pour la propriété d'adsorption des molécules hôtes. Cela peut se faire au cours des processus de synthèse [2][3] ou bien par une fonctionnalisation *in situ* [4]. On peut aussi jouer sur la nature des sites métalliques insaturés (CUS) [5], introduire des charges extra-charpentes en utilisant des cations organiques [6], [7], ou encore fonctionnaliser la surface par des molécules particulières afin d'augmenter l'interaction de celle-ci avec les molécules d'eau ce qui va augmenter le caractère hydrophile des solides [8]. La balance hydrophobe/hydrophile sera fonction de tous ces paramètres. Il est également possible de modifier le caractère hydrophile/hydrophobe d'un matériau sans modification de la chimie de surface. C'est le cas du MOF MIL53 qui possède un réseau cristallin flexible, la phase fermée étant hydrophile, la phase grand pores étant hydrophobe [9][10]. On peut passer d'une phase à l'autre par un stimulus qui peut être une augmentation de la pression de vapeur de l'adsorbable.

Résultats et discussion

1 Propriétés texturales du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

La (Figure 1) montre la structure cristallographique fcc (cubique face centrée) de l'ABP, $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$, où les ions Co^{2+} et Co^{3+} sont complexés aux ligands cyanure formant une structure cubique 3D avec des pores de 0.5 nm. L'électroneutralité dans la structure est assurée par la présence de lacunes $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$, qui génèrent des mésopores organisés de manière irrégulière.

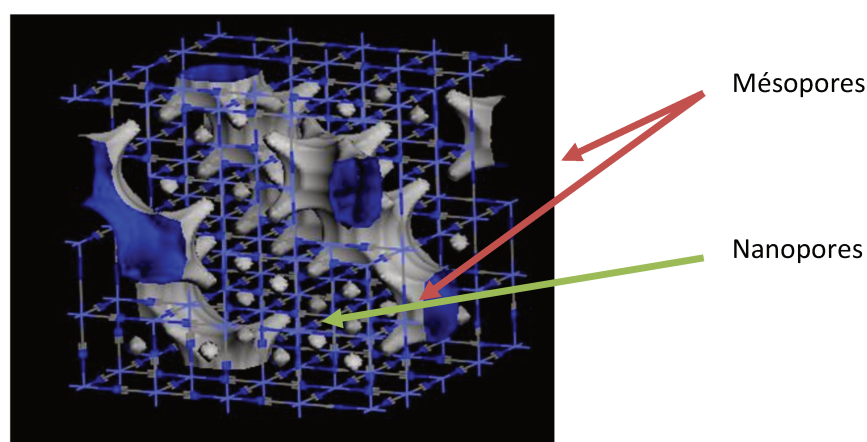


Figure 1 : Structure du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ montrant la présence de nano et mésopores : les atomes sont représentés pour N (en bleu), C (en gris) et métal (en violet).
La structure a été construite par le Dr F. Salles.

Cette considération est en accord avec l'analyse texturale de l'ABP $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ étudié précédemment par l'adsorption d'azote à 77K. La microporosité est confirmée par la quantité élevée d'adsorption d'azote à basse pression relative de l'isotherme d'adsorption, alors que l'existence de mésopores est prouvée par l'apparition de la boucle d'hystérèse de type I à pression relative. Cependant, l'adsorption d'azote ne donne pas assez d'informations sur la chimie de surface du solide car cette sonde est connue pour sa faible interaction avec n'importe quelle surface.

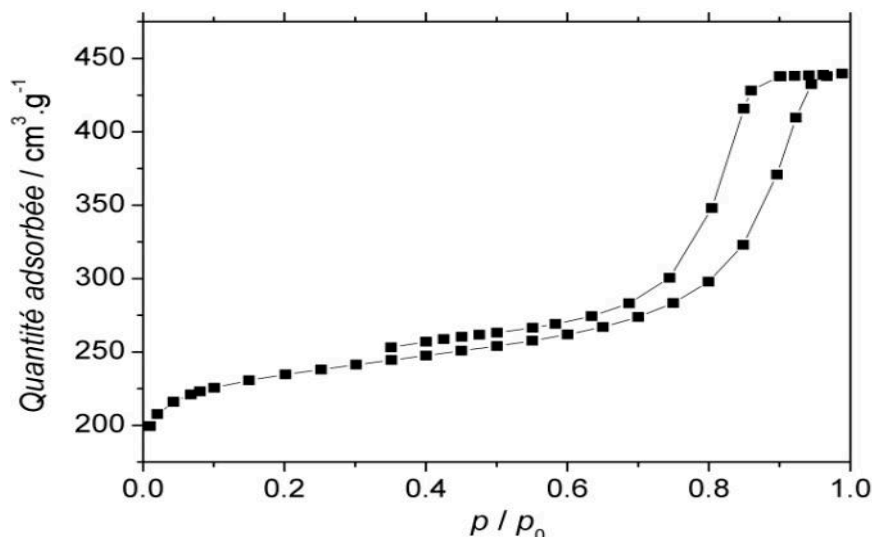


Figure 2 : Isotherme d'adsorption d'azote à 77K du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

Pour aborder la chimie de surface de cet analogue de bleu de Prusse, l'eau paraît adaptée pour sonder le caractère hydrophile /hydrophobe des surfaces grâce à sa capacité de générer des interactions spécifiques avec la structure (liaisons hydrogène ou coordination sur les ions métalliques).

2 Adsorption d'eau sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

Le début de cette étude a déjà été présenté dans le chapitre précédent. Nous avons poursuivi l'étude déjà entamée en effectuant deux cycles d'adsorption désorption sur le même solide. L'activation préalable a consisté en un dégazage à 200°C pendant 8h alors que le dégazage entre les deux cycles d'adsorption a consisté en une mise sous vide secondaire pendant 1 heure à la température de l'adsorption.

Il est intéressant de revenir sur la première isotherme d'adsorption. En observant les basses pressions relatives, on peut remarquer que l'isotherme d'adsorption de l'eau sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ présente une forme de type sigmoïde, ce qui indique un processus d'adsorption associatif (l'encadré bleu de la Figure 3). A très basse pression relative, l'eau ne s'adsorbe pas de façon significative. Lorsque la pression relative augmente, le potentiel chimique de la phase vapeur augmente également, ce qui favorise l'adsorption de vapeur d'eau. Lorsque les premières molécules d'eau s'adsorbent, elles peuvent favoriser l'adsorption ultérieure d'autres molécules d'eau par interaction de type liaison hydrogène.

Si on regarde le zoom de cette Figure 3, on distingue une diminution de la pression relative d'équilibre alors que la quantité adsorbée augmente. Ce phénomène déjà décrit dans la littérature par Kitagawa ou encore Balmaseda trouve son origine dans la métastabilité de la phase vapeur [14]. Aux très basses pressions, il faut vaincre la faible affinité de la surface pour l'eau avant que l'adsorption se produise. Lorsque la pression relative dépasse une limite ($p/p^\circ = 0.03$ sur la Figure 3) l'adsorption débute et le caractère coopératif de cette adsorption engendre une adsorption très importante et un retour vers un équilibre stable de l'adsorption. Cet équilibre peut se trouver à pressions relatives inférieures à la limite évoquée plus haut. Une analogie peut être faite avec les processus de surfusion dans lesquels un liquide dans une phase métastable en dessous de sa température de solidification standard se transformera soudainement en une phase solide, atteignant ainsi un équilibre thermodynamique à une température plus élevée.

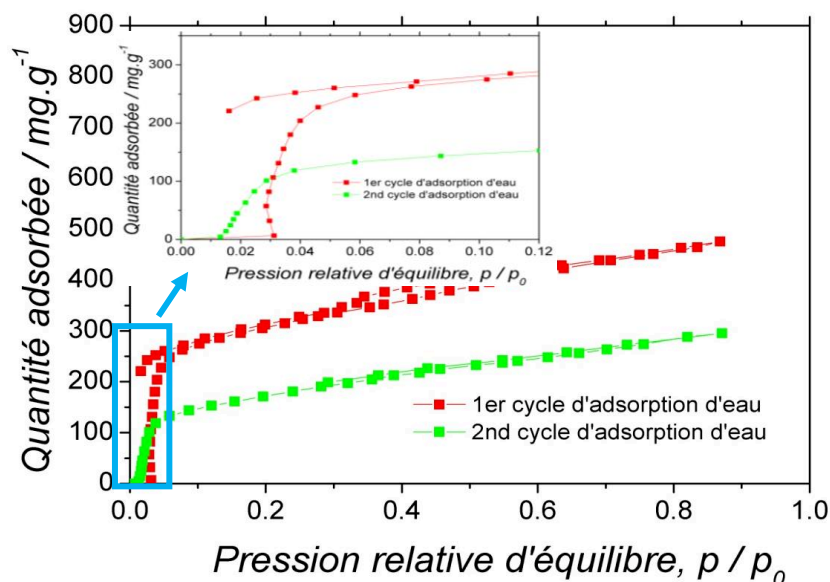


Figure 3: Isothermes d'adsorption d'eau sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Le matériau a subi une activation à 30°C pendant 1h sous vide avant le second cycle de sorption.

La branche de désorption montre une grande irréversibilité à basse pression relative (~ 210 mg/g à pression nulle). Alors que l'adsorption d'eau est un processus nécessitant une certaine énergie d'activation, une grande quantité d'eau reste fortement chimisorbée dans l'ABP, probablement sur le CUS du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Ceci souligne le changement du caractère hydrophobe/hydrophile de l'ABP en fonction de la pression de l'eau. En effet, à faible pression de vapeur, la structure du matériau apparaît hydrophobe ce qui limite

fortement l'adsorption de l'eau. Au dessus de $p/p^0=0.03$, l'ABP devient hydrophile, ce qui induit l'adsorption d'une grande quantité de molécules d'eau.

Le second cycle d'adsorption d'eau a été effectué sur le même matériau après une procédure d'activation rapide (10^{-5} Torr pendant 1 heure à 30°C). Le but de cette courte procédure d'activation était de s'assurer qu'aucune espèce d'eau faiblement liée à la structure de l'ABP ne soit adsorbée. L'isotherme d'adsorption correspondante est également présentée sur la (Figure 3).

La forme de l'isotherme d'adsorption d'eau du second cycle est très différente de ce qui a été observé après le premier cycle d'adsorption d'eau. La différence la plus importante est l'absence du retour aux basses pressions relatives lorsque la quantité adsorbée augmente. De plus, à une pression relative faible, une affinité beaucoup plus élevée pour l'eau peut être constatée, caractérisée par la pente à l'origine plus élevée. De plus, l'adsorption se produit à une pression relative inférieure par rapport au premier cycle. Cela peut être rationalisé, en considérant que l'adsorption d'eau sur les CUS de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ au cours du premier cycle, a rendu le matériau hydrophile, comme l'a suggéré Balmaseda *et al.* On peut également noter que la saturation de l'isotherme est atteinte à des quantités adsorbées inférieures parce que les molécules d'eau restent adsorbées sur le CUS de l'ABP après le premier cycle d'adsorption.

Le second cycle d'adsorption est presque réversible, ce qui montre que l'eau peut être adsorbée sur deux sites différents : (i) les CUS sur lesquels les molécules d'eau restent chimiquement adsorbées, (ii) dans les pores où les molécules d'eau peuvent être facilement désorbées.

3 Etude de thermodiffraction du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydraté

L'existence d'isothermes d'adsorption sigmoïde a déjà été observée pour l'adsorption de N_2 et Ar dans certains polymères de coordination [15] ainsi que pour l'adsorption d'eau dans les ABP à base de Zn (II). Cette observation a été expliquée par des transitions de phase structurelles entre le réseau vide et rempli. Pour examiner cette possibilité, nous avons effectué des mesures de thermodiffraction sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydraté. Nous avons enregistré un diffractogramme tous les 5°C jusqu'à 200°C (Figure 4).

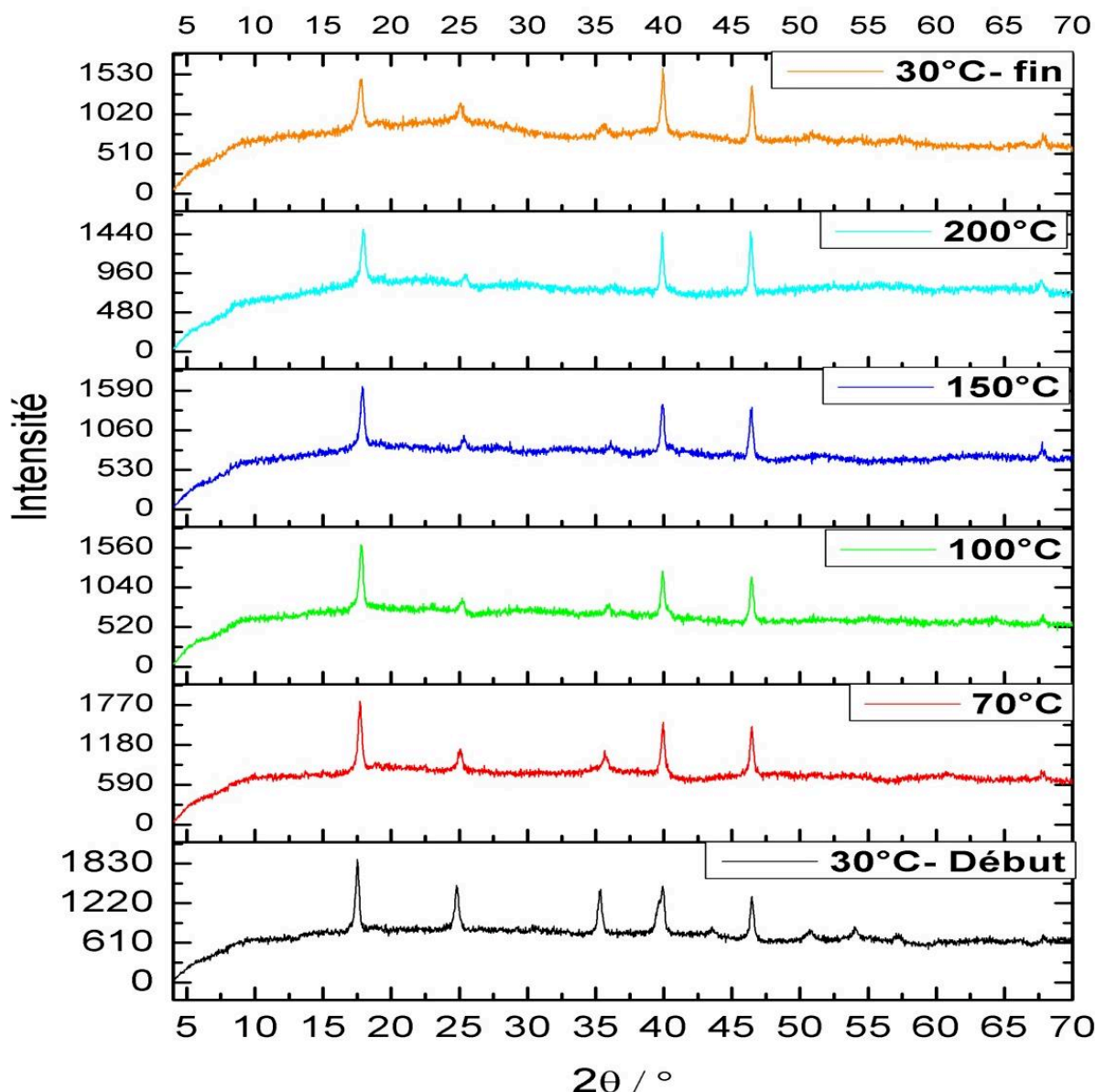


Figure 4: Diffractogrammes obtenus sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydraté en fonction de la température avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)

Nous avons utilisé les paramètres de maille standard du $\text{Co}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{2.667}(\text{H}_2\text{O})_{16}$ comme modèle de structure de départ pour l'affinement des paramètres de maille des ABP par la méthode de Le Bail [16]. Ainsi nous sommes partis des paramètres : $a = 10.21(5) \text{ \AA}$; $b = 10.21(5) \text{ \AA}$ et $c = 10.21(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90$, $\beta = 90$ et $\delta = 90^\circ$. Le système cristallin est donc cubique et le groupe d'espace utilisé est $Fm\bar{3}m$. Le support en alliage de platine et rhodium constitue une phase en plus de celle du matériau. Les caractéristiques cristallographiques de cet alliage sont composés d'un système cristallin cubique et des paramètres de maille $a=b=c=3.91464 \text{ \AA}$ (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$).

L'affinement de la structure a été effectué à l'aide du programme FULLPROF pour un domaine angulaire allant de 4 à 70° (2θ), avec un pas angulaire de 0.026, un temps de comptage de 717 secondes et un temps estimé à 2 heures pour chaque mesure. Les profils des raies de diffraction ont été ajustés à l'aide d'une fonction de type pseudo-Voigt (mixte des fonctions Lorentzienne et Gaussienne).

L'analyse des diffractogrammes présentés en (Figure 4), indique une modification du profil des raies de diffraction de la phase cristalline de l'ABP à 17.6°, 24.8° et 35.5° et des disparitions entre les angles compris entre 50 et 55° en fonction de la température du chauffage. Les deux raies de diffraction 40° et 46° correspondent à la phase cristalline du support en alliage sur lequel a été posé l'ABP. Les paramètres de maille de la phase cristalline de l'ABP sont reportés dans le (Tableau 2).

Tableau 2 : Paramètres de maille calculés par la méthode Le Bail en fonction de la température.

Température [°C]	Système cristallin	Groupe d'espace	a=b=c [Å]	$\alpha=\beta=\delta$ [°]
30	Cubique	F m -3 m	10,189(2)	90
70	Cubique	F m -3 m	10,043(3)	90
100	Cubique	F m -3 m	10,004 (3)	90
150	Cubique	F m -3 m	9,935(9)	90
200	Cubique	F m -3 m	9,902(4)	90
Refroidissement à 30°C	Cubique	F m -3 m	10,070(4)	90

On constate une diminution d'environ 3% des paramètres de maille lors du chauffage du matériau de 30°C à 200°C, ce qui indique que la phase cristalline de l'ABP a subi une contraction. De plus, lorsque le matériau a été refroidi à 30°C, on constate également une différence de 1% des paramètres de maille par rapport à la valeur du paramètre de maille initial de l'ABP. Ceci suggère que la phase cristalline de l'ABP possède un certain degré de flexibilité qui mérite d'être étudiée davantage pour comprendre le mécanisme moteur de cette flexibilité. Cependant, ces observations excluent l'hypothèse d'une transition de phase structurale lors du processus d'activation thermique et d'adsorption.

4 Simulation moléculaire de l'adsorption d'eau sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

A partir de ces deux cycles successifs d'adsorption d'eau, nous avons montré que le matériau $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$, a été rendu hydrophile par adsorption d'eau. Pour une meilleure

compréhension de la modulation du caractère hydrophobe/hydrophile manifestant dans le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ au cours du processus d'adsorption, les isothermes d'adsorption ont été modélisées par simulation de Monte Carlo. Nous avons utilisé une structure avec des degrés d'hydratation des CUS différents (0%, 25%, 50%, 75% et 100% de molécules d'eau fixées sur les ions Co^{2+}).

L'isotherme d'adsorption d'eau simulée du matériau complètement déshydraté montre qu'une quantité négligeable d'eau peut être adsorbée à saturation ($<1.5 \text{ mg/g}$) (Figure 6). L'enthalpie d'adsorption correspondante est très faible, avoisinant -16 kJ/mol . Ce résultat confirme sans équivoque le caractère hydrophobe du matériau sans eau. Pour des degrés d'hydratation croissants, on observe que les isothermes d'adsorption présentent une forme sigmoïde dont l'affinité augmente lorsque le degré d'hydratation augmente. Ces résultats sont donc en bon accord avec les isothermes d'adsorption expérimentales (Figure 5).

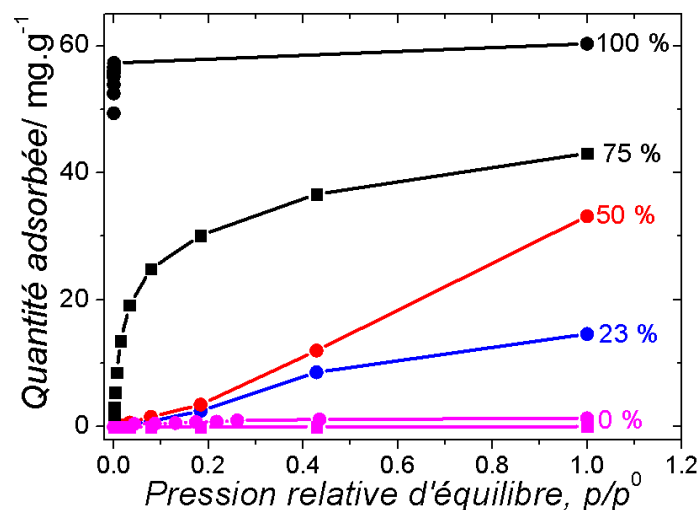


Figure 5 : Isothermes d'adsorption d'eau sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ obtenues par des simulations moléculaires pour degrés d'eau fixés sur les ions Co^{2+} (CUS).

Ainsi, pour une occupation des CUS par l'eau de 100%, l'isotherme d'adsorption présente une forme Langmuirienne classique où la quantité d'eau adsorbée augmente rapidement à basse pression relative avant qu'un plateau de saturation soit atteint. Les plateaux de saturation sont très différents de ceux obtenus expérimentalement. Ceci s'explique simplement par le fait que seules les molécules d'eau physisorbées ont été prises en compte par le calcul des isothermes d'adsorption théoriques. En effet, les molécules d'eau chimisorbées ne peuvent pas être considérées par la méthode de Monte Carlo.

5 Adsorption de l'éthanol sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

La démonstration de l'existence de ce phénomène de transition hydrophobe/hydrophile peut être confortée par l'adsorption d'une sonde sensible à l'équilibre hydrophobe/hydrophile de l'ABP. Nous avons choisi la molécule d'éthanol qui est capable d'établir deux types de liaisons avec la structure de l'ABP, soit par liaison hydrogène, soit par interaction de van der Waals. Deux cycles de sorption d'éthanol ont été réalisés sur l'ABP. Le premier cycle de sorption a été réalisé avec le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ déshydraté. L'ABP a été préalablement activé à 200°C durant 8h sous un vide de 10^{-5} torr. Pour le deuxième cycle, l'adsorption d'éthanol a été réalisée en utilisant le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ ayant 100% de molécules d'eau adsorbées sur ses CUS. Ce solide a été obtenu par activation à 30°C pendant 1h sous un vide secondaire suite au premier cycle de sorption.

Le premier cycle d'adsorption de l'éthanol est donc réalisé sur un ABP avec un fort caractère hydrophobe alors que le second cycle d'adsorption de l'éthanol est réalisé sur un ABP avec un caractère hydrophile marqué. Les isothermes d'adsorption résultantes sont représentées sur la (Figure 6).

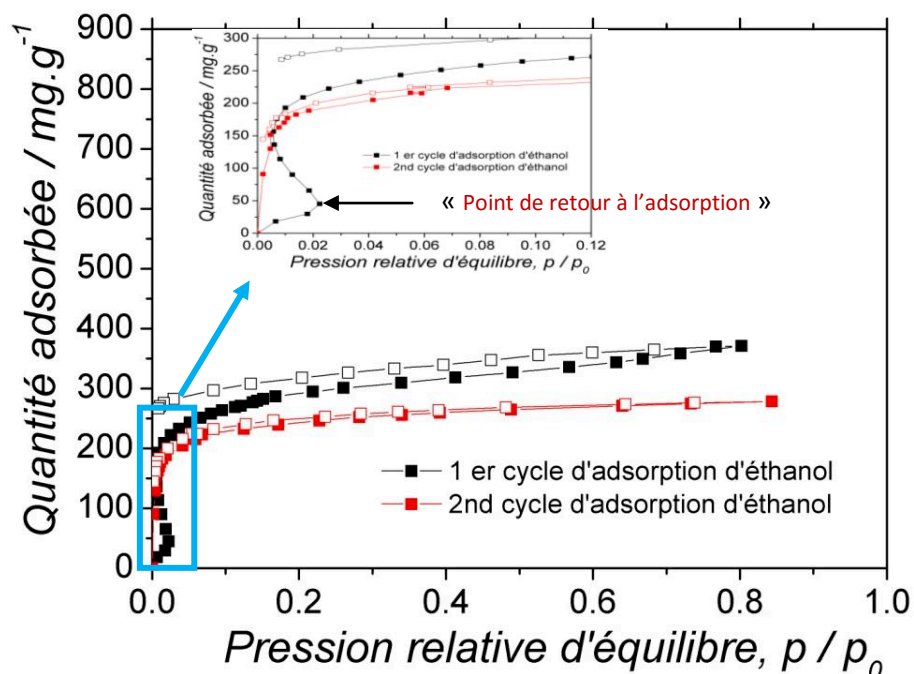


Figure 6 : Isothermes d'adsorption d'éthanol sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

Le premier cycle d'adsorption d'éthanol sur l'ABP est caractérisé une courbe d'adsorption sigmoïde. On peut en déduire que l'éthanol est difficilement adsorbé à faible pression

relative tandis qu'une adsorption significative se produit à partir d'un seuil de pression relative d'environ 0.025. Une fois ce seuil dépassé, l'éthanol s'adsorbe en grandes quantités, jusqu'à 200 mg/g au plateau de saturation. La branche de désorption montre une irréversibilité qui indique que l'éthanol peut être chimisorbé par l'ABP, probablement sur certains CUS libres du matériau.

La quantité adsorbée dans le domaine situé près du « **point de retour à l'adsorption normale** » illustré (Figure 6) est plus élevée que dans le cas d'eau (respectivement, 50 mg/g et 10 mg/g à $p/p^0=0.025$). L'éthanol étant une molécule polaire par sa fonction alcool avec une chaîne alkyle significative, elle pourrait interagir davantage avec l'ABP par interactions de van der Waals, facilitant ainsi son adsorption. De plus, dans ce domaine « point de retour à l'adsorption normale », on observe une diminution prononcée de la pression relative lorsque la quantité d'adsorption augmente, par rapport à l'eau. Ceci est cohérent avec le fait que l'éthanol interagit plus facilement avec l'ABP.

Dans une seconde expérience, l'adsorption d'éthanol, effectuée sur l'ABP qui possède un caractère hydrophile (100% de CUS saturés en eau), est caractérisée par une haute affinité et une forte quantité d'adsorption dès les basses pressions relatives. De plus, ce cycle est réversible. Comme les CUS sont en interaction avec les molécules d'eau, les molécules d'éthanol adsorbées dans le second cycle ne peuvent générer qu'une interaction plutôt faible de type van der Waals avec le matériau. L'équilibre hydrophobe/hydrophile de l'ABP peut donc être finement modulé en fonction du nombre de CUS engagés avec les molécules d'eau.

6 Adsorption d'hexane sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

il paraît également intéressant de mesurer comment les CUS saturés en eau affectent le caractère lipophile de l'ABP [14]. Le *n*-hexane a été choisi comme molécule sonde et il a d'abord été adsorbé sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydrophobe, c'est-à-dire après activation thermique du matériau à 200°C durant 8h.

L'isotherme correspondante est représentée sur la (Figure 7). Une adsorption très élevée d'hexane est observée à une pression relative faible, ce qui indique une forte affinité entre

l'hexane et l'ABP. Ces résultats sont cohérents avec les études précédemment rapportées [17].

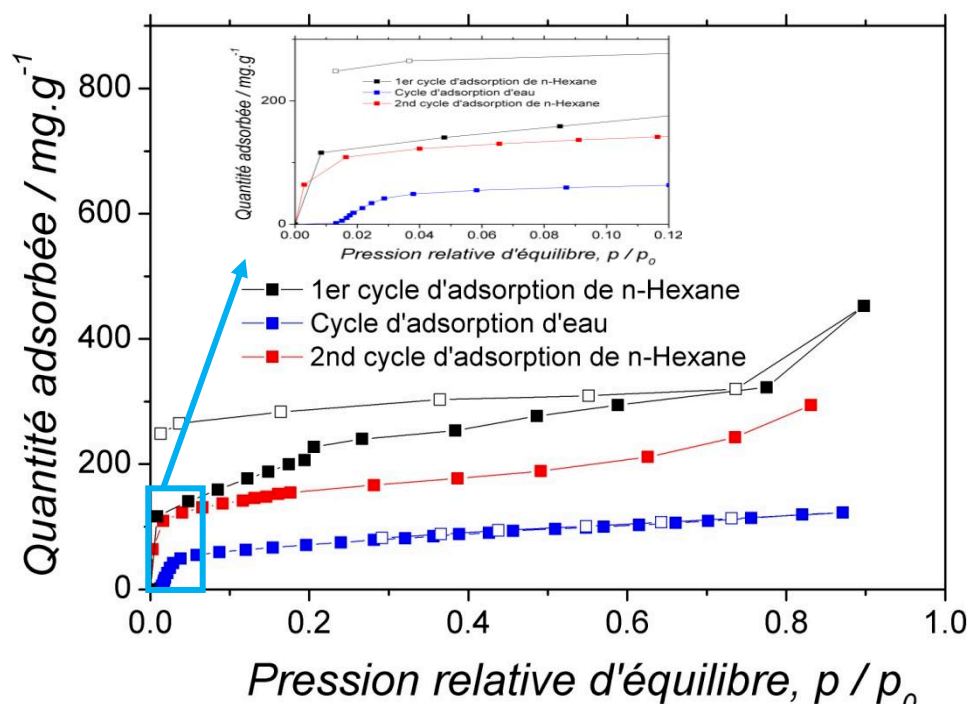


Figure 7 : Isothermes d'adsorption de n-Hexane sur Co[Co^{III}(CN)₆]_{0.66}.

Le même matériau a ensuite été réactivé sous vide secondaire pendant 1h à 30°C avant de subir un cycle de sorption d'eau. L'isotherme correspondante est tracée en bleu (Figure 7). La forme de cette isotherme d'adsorption d'eau est une sigmoïde, comme on l'a déjà obtenue sur la (Figure 3). On peut donc en déduire que l'adsorption d'hexane n'a aucune influence sur l'adsorption d'eau ultérieure, ce qui signifie que celui-ci est adsorbé réversiblement sur l'ABP. En d'autres termes, aucune molécule d'hexane n'est restée adsorbée sur le matériau à la fin du court processus de réactivation. Enfin, après régénération de matériau par activation thermique pendant 1h à 30°C sous vide secondaire, un nouveau cycle d'adsorption d'hexane a été réalisé. L'isotherme correspondante est tracée en rouge sur la (Figure 7). Elle est très similaire à celle obtenue lors du premier cycle d'adsorption d'hexane réalisée avec le matériau complètement déshydraté obtenu avec une activation thermique beaucoup plus longue, pendant 8h à 200°C sous un vide de 8.10^{-5} torr. Il est donc intéressant de noter que, avec ou sans présence de molécule d'eau fixées sur les CUS de l'ABP, les deux isothermes d'adsorption sont très similaires et présentent des pentes très élevées pouvant être observées à une pression relative très faible. Ceci signifie que la

présence d'eau ne change pas le caractère lipophile du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Le plateau de saturation obtenu dans le cas du premier cycle d'adsorption d'hexane sur le matériau hydrophobe est supérieur à celui obtenu avec le matériau hydrophile. La différence est due à la présence d'eau sur les CUS de l'ABP.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré pour la première fois une modulation du caractère hydrophobe/hydrophile par le contrôle de la coordination de l'eau sur le CUS du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Le matériau présente un caractère hydrophobe marqué lorsqu'il est déshydraté, tandis qu'à partir d'un seuil de pression, il devient hydrophile. Ce phénomène a été aussi confirmé dans le cas de l'éthanol, une espèce polaire, capable d'engager des interactions d'hydrogène et de van der Waals. De façon très intéressante, cette modulation de la balance hydrophile/hydrophobe n'altère pas le caractère lipophile de ce matériau, ce qui est potentiellement intéressant pour de nombreuses applications technologiques.

Références

- [1] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A. A. Quoineaud, and G. D. Pirngruber, "Comparison of the behavior of metal-organic frameworks and zeolites for hydrocarbon separations," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 19, pp. 8115–8126, 2012.
- [2] C. R. Wade, T. Corrales-Sanchez, T. C. Narayan, and M. Dincă, "Postsynthetic tuning of hydrophilicity in pyrazolate MOFs to modulate water adsorption properties," *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 7, pp. 2172–2177, 2013.
- [3] T. Wittmann, R. Siegel, N. Reimer, W. Milius, N. Stock, and J. Senker, "Enhancing the water stability of Al-MIL-101-NH₂ via postsynthetic modification," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, pp. 314–323, 2015.
- [4] G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen, and K. S. Walton, "Tuning the adsorption properties of uio-66 via ligand functionalization," *Langmuir*, vol. 28, no. 44, pp. 15606–15613, 2012.
- [5] K. Tan, N. Nijem, Y. Gao, S. Zuluaga, J. Li, T. Thonhauser, and Y. J. Chabal, "Water interactions in metal organic frameworks," *CrystEngComm*, vol. 17, no. 2, pp. 247–260, 2015.
- [6] A. B. Spore and N. L. Rosi, "Effect of counteraction on the water stability of an anionic metal-organic framework," *CrystEngComm*, vol. 19, no. 36, pp. 5417–5421, 2017.
- [7] Y. F. Chen, a. Nalaparaju, M. Eddaoudi, and J. W. Jiang, "CO₂ adsorption in mono-, di- and trivalent cation-exchanged metal-organic frameworks: A molecular simulation study," *Langmuir*, vol. 28, no. 8, pp. 3903–3910, 2012.
- [8] P. Ghosh, K. C. Kim, and R. Q. Snurr, "Modeling water and ammonia adsorption in hydrophobic metal-organic frameworks: Single components and mixtures," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 2, pp. 1102–1110, 2014.
- [9] F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, P. Llewellyn, C. Serre, G. Férey, and G. Maurin, "Molecular insight into the adsorption and diffusion of water in the versatile hydrophilic/hydrophobic flexible MIL-53(Cr) MOF," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 21, pp. 10764–10776, 2011.
- [10] F.-X. Coudert, A. U. Ortiz, V. Haigis, D. Bousquet, A. H. Fuchs, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, N. Geoffroy, J. Bellat, G. Ortiz, G. Chaplais, J. Patarin, and A. Boutin, "Water Adsorption in Flexible Gallium-Based MIL-53 Metal – Organic Framework," 2014.
- [11] J. Roque, E. Reguera, J. Balmaseda, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, and L. F. del Castillo,

- "Porous hexacyanocobaltates(III): Role of the metal on the framework properties," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 103, no. 1–3, pp. 57–71, 2007.
- [12] A. Zárate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sánchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solís-Ibarra, E. González-Zamora, and I. A. Ibarra, "CO₂ capture under humid conditions in NH₂-MIL-53(Al): The influence of the amine functional group," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 12, pp. 9978–9983, 2016.
- [13] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, and D. Farrusseng, "Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 5594–5617, 2014.
- [14] J. Balmaseda, E. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, L. Reguera, and M. Autie, "Behavior of transition metals ferricyanides as microporous materials," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 96, no. 1–3, pp. 222–236, 2006.
- [15] D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Takata, and S. Kitagawa, "Kinetic gate-opening process in a flexible porous coordination polymer," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 21, pp. 3914–3918, 2008.
- [16] Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. L. Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction *Mat. Res. Bull* 23, 447–452, 1988.
- [17] L. Boudjema, E. Mamontova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, and P. Trens, "Prussian Blue Analogues for the Separation of Hydrocarbons in Humid Conditions," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 14, pp. 7598–7601, 2017.

Chapitre 5.

*Adsorption et séparation
des COVs par les PCPs
secs et humides.*

Table des matières

Introduction.....	150
Résultats et discussion	151
1 Description des adsorbants et des hydrocarbures étudiés.....	151
2 Adsorption des vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur les PCPs secs	151
2.1 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	151
2.1.1 Tests d'adsorption	151
2.1.3 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	156
2.1.4 Stabilité hydrothermale après séparation du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	156
2.1.5 Etude de co-adsorption d'eau et d'hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydraté ou sec par DRIFT	158
2.2 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le ZIF8	168
2.2.1 Tests d'adsorption	168
2.2.2 Caractérisation des interactions des vapeurs d'hydrocarbure et de l'eau/ ZIF8 par simulation moléculaire	170
2.2.3 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le ZIF8	172
2.2.4 Stabilité hydrothermale après séparation du ZIF8.....	172
2.3 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le CuBTC	173
2.3.1 Tests d'adsorption.....	173
2.3.2 Caractérisation des interactions des vapeur d'hydrocarbures et de l'eau/ CuBTC par simulation moléculaire.....	175
2.3.3 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le CuBTC.....	175
2.3.4 Stabilité hydrothermale après séparation du CuBTC.....	175
2.4 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	175
2.4.1 Tests d'adsorption.....	175
2.4.2 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le CoFe.....	180
2.4.3 Stabilité hydrothermale après séparation du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$	181
Conclusion	180
Références.....	182

Introduction

Comme on l'a déjà souligné précédemment, l'impact de l'eau sur un système de séparation ou d'adsorption peut améliorer la capture de l'espèce par des matériaux poreux. En conséquence, l'équilibre hydrophile-hydrophobe de l'adsorbant est une caractéristique clé qui déterminera l'impact de la séparation/adsorption dans des conditions humides soit à des traces ou à des concentrations élevées et donc *in fine* à l'efficacité de l'adsorbant [1]. Si la caractéristique hydrophile-hydrophobe pour une caractérisation simple des surfaces est relativement bien comprise, ce phénomène est beaucoup plus complexe dans le cas des solides poreux en raison de la dimension supplémentaire apportée par la porosité, ainsi que de l'interaction entre la chimie de surface et les effets de confinement. De plus, les travaux rapportés sur ce sujet sont relativement rares, mais ils se sont avérés très convaincants sur le rôle de l'équilibre hydrophile/lipophile dans la séparation des hydrocarbures [2][3]. Dans ce contexte, nous avons souhaité comparer les analogues de bleu de Prusse au CuBTC et au ZIF8.

Concernant les MOFs, on peut citer quelques travaux sur leur comportement hydrophile/hydrophobe [4]–[8] et leur stabilité hydrothermale, [8] mais il n'existe pas d'études détaillées sur le comportement et l'efficacité des matériaux lors des processus de séparation/adsorption en présence d'eau et particulièrement sur les aspects compétitifs d'adsorption.

L'objectif de cette partie est triple. Il vise d'abord à déterminer quels PCPs améliorent l'adsorption et la séparation d'hydrocarbures dans les conditions humides. Cela permettra de comprendre les mécanismes mis en jeu par des approches expérimentales et de la modélisation moléculaire. Cette dernière approche a été réalisée par Dr Fabrice Salles. Ensuite, nous évaluerons la stabilité hydrothermale des matériaux après les tests de séparation afin de trouver le matériau le plus performant.

Résultats et discussion

1 Description des adsorbants et des hydrocarbures étudiés

Les propriétés physicochimiques des systèmes utilisés (voir le [chapitre 2](#)) sont résumées dans les Tableaux 1 et 2.

Tableau 1 : Principales caractéristiques des MOFs étudiés pour les tests d'adsorption et de séparation, issues de la littérature et de nos caractérisations.

Nom	ZIF-8	Cu-BTC	ABP	ABP
Formule chimique	Zn(2-Melm) ₂	Cu ₃ (BTC) ₂	Co[Co ^{III} (CN) ₆] _{0.66}	Co[Fe ^{III} (CN) ₆] _{0.66}
Abréviation	ZIF-8	Cu-BTC	CoCo	CoFe
Structure cristalline et groupe d'espace	Cubique I $\bar{4}$ 3m	Cubique Fm $\bar{3}$ m	Cubique Fm $\bar{3}$ m	Cubique Fm $\bar{3}$ m
Paramètre de maille (Å)	17.099	27.283	10.160	-
Température de décomposition (°C)	452	306	300	280
Surface spécifique (m ² /g)	2020	1320	750	789
Volume poreux	0.66	0.81	0.40	0.48
Topologie zéolitique	Sodalite	-	-	-
Centre métallique insaturé (CUS)	Zn	Cu	Co	Co, Fe
Type de pore	Cages	2 types de cages	Cages	Cages
Ouverture du pore (Å)	3.6	4,6 et 6,5	5	5
Diamètre intérieur du pore (Å)	11,6	5 et 10	5	5
Références	[9]	[10]	[3]	[3]

Tableau 2 : Principales caractéristiques des hydrocarbures utilisés lors des tests d'adsorption et de séparation.

Famille	Hydrocarbures linéaires		Hydrocarbures cycliques		Eau
Molécule	Pentane	n-Hexane	Cyclohexane	Cyclohexène	Eau
Formule	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₂	C ₆ H ₁₀	H ₂ O
Point d'ébullition (°C)	36,1	68,7	80,8	83	100

Diamètre de van der Waals (Å)	4,5	4,5	5,8	5,8	3,6
Polarité	Non	Non	Non	Non	Oui
Pression partielle à 30°C (Torr)	623	189	123	112	32

2 Adsorption des vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur les PCPs secs

2.1 Adsorption de vapeurs d'hydrocarbures et d'eau sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

2.1.1 Tests d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expérimentales et simulées des hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ sont montrées dans la (Figure 1).

On observe des isothermes de type I, caractéristiques de la microporosité de ce matériau. Pour chaque hydrocarbure adsorbé, on remarque que la pente de l'isotherme est verticale à basse pression relative pour devenir faible à saturation. Cela démontre une haute affinité de l'adsorption entre les hydrocarbures et le solide, donc un caractère lipophile. Pour l'eau, on observe que la pente est moins élevée par rapport aux hydrocarbures à basse pression relative mais avec une capacité d'adsorption à saturation beaucoup plus élevée par rapport à ces derniers. Cela peut être interprété par la taille moléculaire des hydrocarbures plus élevées que l'eau. Les diamètres cinétiques sont reportés dans le (Tableau 2). En d'autres termes, l'eau est l'adsorbable le moins encombrant par rapport aux hydrocarbures, pour cette raison, les pores peuvent accueillir une plus grande quantité. La légère différence en termes de capacité d'adsorption à saturation observée pour les hydrocarbures peut être aussi expliquée par un phénomène de gêne stérique. En effet, le cyclohexène est adsorbé légèrement plus que les autres molécules. Cette différence peut être attribuée à une meilleure interaction de celui-ci dû aux électrons pi délocalisées. Les plateaux de saturation sont bien définis, indiquant une contribution négligeable de la surface externe devant la surface interne sur le phénomène d'adsorption. On note également un bon accord entre les isothermes expérimentales et celles obtenues en simulation par la méthode GCMC en termes de forme des isothermes et des différences en terme de quantités adsorbées à saturation, particulièrement pour les cas de l'eau, d'hexane et du pentane où les quantités sont sous estimées. Cela peut être expliqué par plusieurs facteurs. Tout d'abord, la

détermination des charges partielles dans la structure du solide a été effectuée en utilisant une méthodologie classique basée sur l'égalisation de l'électronégativité et fournit des charges partielles approximatives. Cependant, il a déjà été prouvé que l'impact des charges partielles peut être déterminant pour l'adsorption d'eau. Il devrait être nécessaire d'effectuer des calculs DFT pour calculer une distribution précise des charges partielles, puis de comparer les nouvelles simulations Monte Carlo en combinant ces charges avec les données expérimentales. Deuxièmement, les simulations de type Monte Carlo ne sont pas en mesure de prendre en compte l'interaction chimique (chimisorption) entre le centre métallique insaturé et les premières molécules d'eau et peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules d'eau suivantes. Troisièmement, une erreur expérimentale peut survenir en raison par exemple de présence d'impureté.

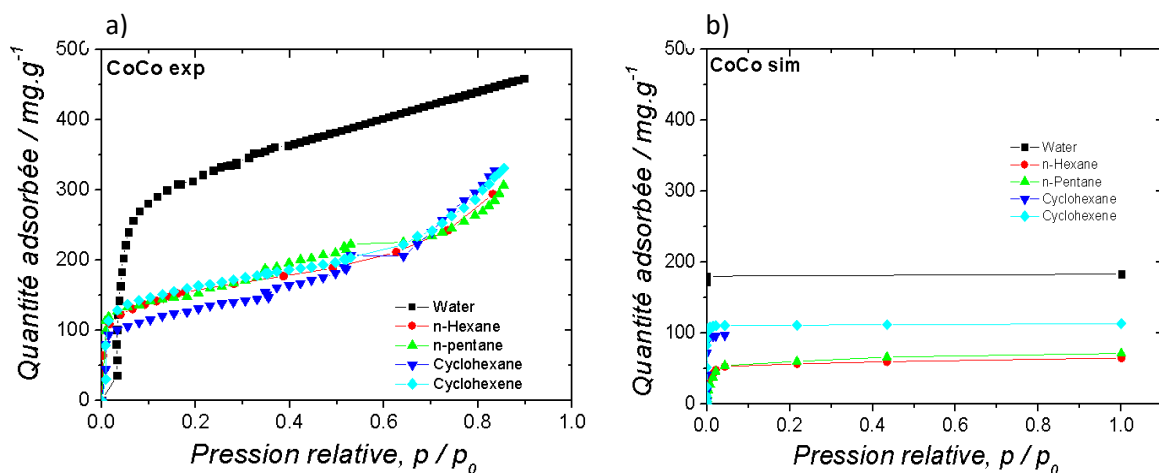


Figure 1 : Isothermes d'adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures obtenues par expériences (a) et modélisées (b) sur CoCo à 30°C.

Nous n'avons pas eu la possibilité de mesurer directement les enthalpies d'adsorption des vapeurs d'hydrocarbures et d'eau sur les adsorbants. Ainsi, les seuls éléments quantitatifs concernant ces aspects énergétiques nous ont été apportés par la modélisation moléculaire, toujours en collaboration avec Dr Fabrice Salles de l'équipe AIME de l'ICGM. On peut observer d'un point de vue qualitatif que les isothermes d'adsorption présentent toutes à basse pression relative des pentes très élevées, ce qui est généralement l'indication d'une interaction entre l'adsorbable et l'adsorbant importante. Les résultats obtenus montrent par ordre décroissant les enthalpies d'adsorption suivantes : pour le cyclohexène -54 kJ/mol , cyclohexane -55 kJ/mol , l'hexane -48 kJ/mol , le pentane -41 kJ/mol et l'eau -16 kJ/mol . On met ici en évidence que les interactions des hydrocarbures cycliques est plus énergétique que celles des hydrocarbures linéaires, et celle de l'eau est encore beaucoup plus faible

devant celles-ci. Ces résultats sont en accord avec le profil des isothermes d'adsorption où à basse pression relative, on observe des pentes très élevées et donc une meilleure affinité pour les hydrocarbures. On peut vérifier de ces simulations que l'enthalpie d'adsorption dépend directement de la longueur de l'hydrocarbure, plus celui-ci est long plus les interactions de van der Waals sont importantes. Les hydrocarbures cycliques quand à eux, semblent interagir par davantage, ce qui laisse penser que les cycles s'adsorbent à plat sur un mur de la structure.

2.1.2 Caractérisation des interactions des vapeurs d'hydrocarbures et de l'eau/ $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ par simulation moléculaire

Des calculs de simulation moléculaire ont été réalisés par la méthode GCMC. Les paramètres utilisés sont déjà décrits dans le (Chapitre 2). Les résultats de ces calculs décrivant l'adsorption des hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ sont montrés (Figure 2). La configuration des interactions est calculée en considérant une molécule par unité cellulaire.

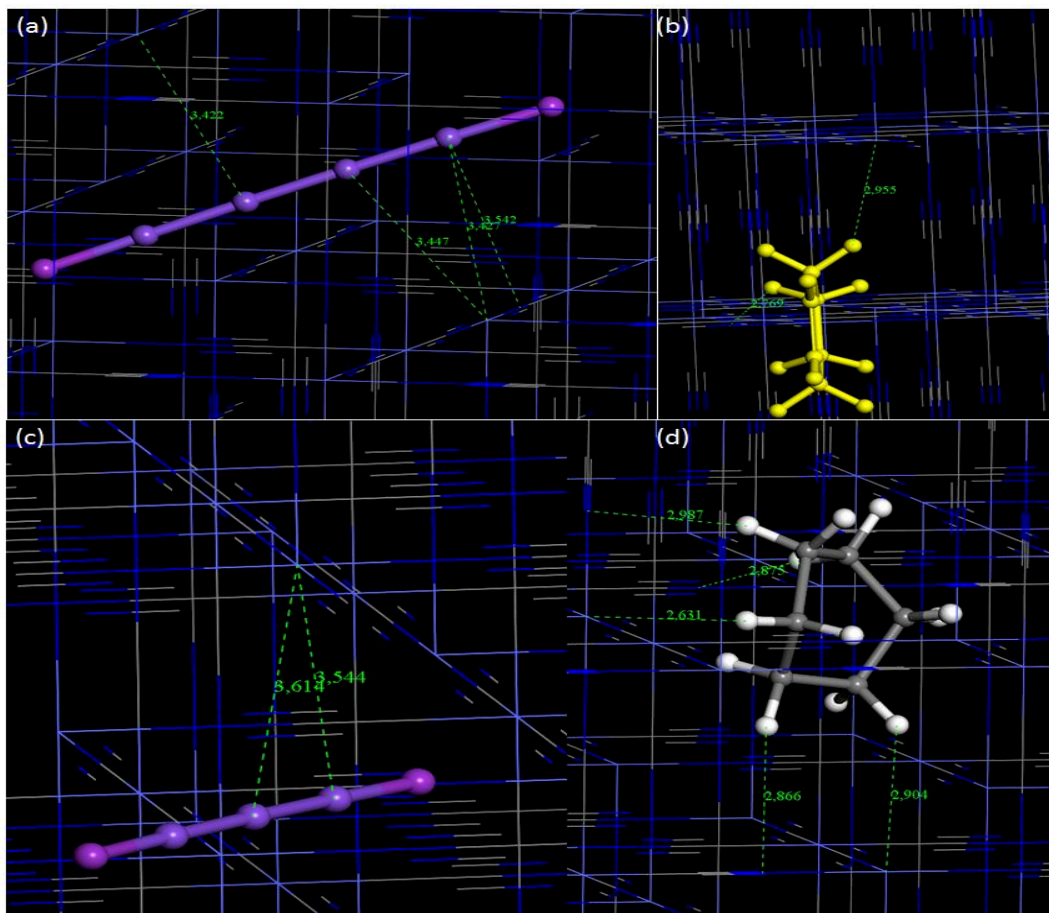


Figure 2: Configurations des interactions du (a) hexane, (b) cyclohexène, (c) pentane, et (d) cyclohexane adsorbés dans le CoCo avec un remplissage (1 molécule/unité cellulaire).

On constate que tous les hydrocarbures sont adsorbés à l'intérieur du pore de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Géométriquement, on remarque des différences en terme de taille entre le diamètre du pore du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ qui vaut environ 5 Å et les diamètres cinétiques du cyclohexane et du cyclohexène, proches de 5.8 Å. Cependant, cette différence n'empêche pas ces molécules de diffuser dans les pores. Cette diffusion peut être expliquée probablement par l'augmentation de la pression partielle. On remarque également que, les hydrocarbures linaires, caractérisés par un plus petit diamètre cinétique par rapport au diamètre du pore de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$, diffusent sans contrainte particulière. On met ici en évidence le phénomène de compétition diffusionnelle entre les hydrocarbures linéaires et les contraintes que peuvent rencontrer les hydrocarbures cycliques.

On note également que la distance intermoléculaire de tous les hydrocarbures est plus proche du centre insaturé que celle du ligand CN. Par exemple, dans le cas du cyclohexane, la distance intermoléculaire entre le groupement $-\text{CH}$ et le centre insaturé Co^{III} est de 2.631 Å tandis qu'entre ce groupement $-\text{CH}$ et le ligand CN la distance est de 2.987 Å. Cela indique que la molécule a plus tendance à interagir avec les lacunes électroniques du centre insaturé Co^{III} qu'avec le ligand. On en déduit également que les enthalpies d'adsorption des hydrocarbures cycliques sont plus élevées que celles des hydrocarbures linéaires. En effet, les distances intermoléculaires des hydrocarbures cycliques sont plus proches de la structure que dans le cas des hydrocarbures linéaires ce qui engendre des énergies mises en jeu plus importantes. Ainsi, le phénomène d'adsorption n'est pas seulement gouverné par la taille du pore, la forme du pore ou la taille de l'adsorbable mais aussi par la présence de centre insaturés qui peuvent avoir une influence prépondérante sur l'adsorption.

2.1.3 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

On a montré par les isothermes d'adsorption de la (Figure 1) que les hydrocarbures étaient préférentiellement et efficacement adsorbés par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ par rapport à l'eau.

Une séparation chromatographique des hydrocarbures a été réalisée, en utilisant une colonne remplie avec les dimensions suivantes ; 30 cm en longueur et 4 mm en diamètre, ces dimensions ont été optimisées après une série de tests de séparation. La masse de la poudre (phase stationnaire) était d'environ 4 g et cet ensemble a été placé dans un dispositif

de séparation dont les détails sont décrits dans le (Chapitre 2). La fraction volumique des hydrocarbures était la même pour chaque constituant.

Les composés étaient d'abord élués séparément afin de déterminer avec précision les temps d'éluion obtenu lors de séparation du mélange d'hydrocarbures.

Cette séparation a été réalisée avec et sans présence d'eau. Les résultats sont illustrés sur la (Figure 3).

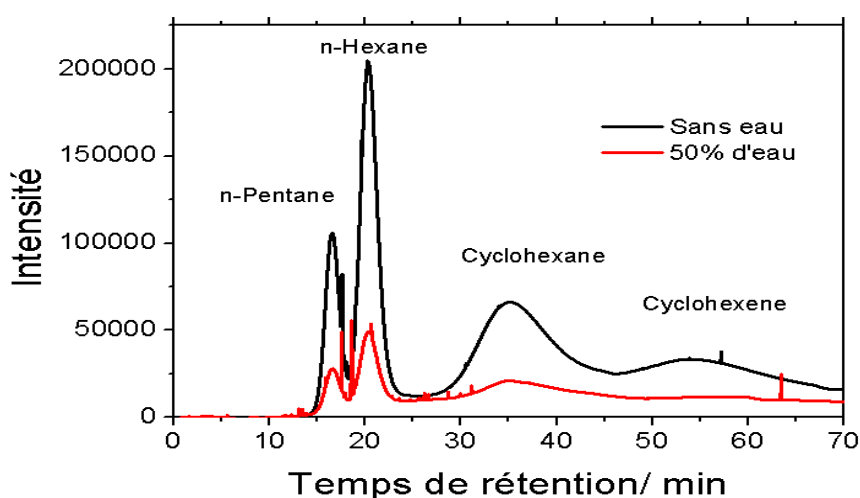


Figure 3 : Séparation chromatographique des hydrocarbures par $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ dans les conditions secs et humide en utilisant une colonne remplie.

Le mélange des quatre hydrocarbures a été séparé en quatre pics correspondant à chaque constituant. L'ordre d'éluion correspond à l'ordre inverse des constantes d'Henry (K_H) calculées à l'aide de la pente à l'origine pour chaque isothermes d'adsorption à 30°C. Les valeurs des constantes d'Henry exprimées en ($\text{mg.g}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$) sont de ; $K_H=16$ pour le n-pentane, $K_H= 30$ pour l'hexane, $K_H=49$ pour le cyclohexane, $K_H=55$ pour le cyclohexène. Cela signifie que les constantes d'Henry (faible affinité) conduit à des temps de rétention courts. Les temps d'éluion avec 50% d'eau (correspondant à un flux d'eau de 60 mg/h) ou sans sont très similaires, ce qui indique que la séparation se produit sans gêne particulière des pores. La baisse d'intensité des pics peut être interprétée par la dilution des hydrocarbures par l'eau. De plus, la séparation dans des conditions humides (50% d'humidité à 250°C) ont été répétés une trentaine de fois, en activant systématiquement entre chaque test le matériau

pour s'assurer qu'il est bien activé et qu'aucun hydrocarbure ne soit resté adsorbé. La même séparation a été obtenue pour chacune de ces séparations.

2.1.4 Stabilité hydrothermale après séparation du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

Les propriétés structurales et texturales ont été examinées après les tests de séparation chromatographiques pour vérifier la stabilité hydrothermale du matériau.

Les diagrammes de diffraction des rayons X et les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K avant et après la séparation chromatographique sont montrés sur la (Figure 4).

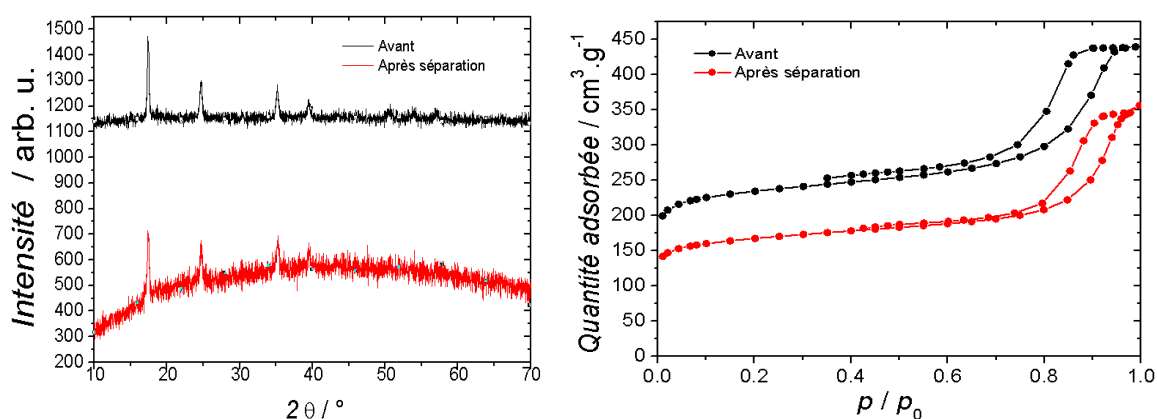


Figure 4 : Diagrammes de diffraction de rayon X et les isothermes d'adsorption d'azote avant et après la séparation chromatographiques du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

Dans le cas de la phase structurale du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$, on observe une légère modification des raies de diffractions situées entre 50 et 60°, du diagramme de diffraction après la séparation qui n'est pas significatif, ce qui indique que la structure est préservée. On note également une modification de l'isotherme d'adsorption d'azote après la séparation, la surface spécifique a diminué de 750 m²/g à 520 m²/g, ce qui représente une diminution par rapport aux conditions opératoires auxquelles le matériau a été soumis. Malgré cela, nous avons mis ici en évidence une bonne stabilité hydrothermale pour le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

2.1.5 Etude de l'adsorption séquentielle d'eau et d'hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydraté ou sec par DRIFT

Cette technique est particulièrement utile pour sonder l'interaction locale entre les molécules invitées et la surface de l'analogue de bleu de Prusse. Elle peut fournir des informations sur la nature de l'interaction et la sélectivité au travers leurs spectres vibratoires.

Les progrès récents des études de spectroscopie infrarouge sur les interactions qui régissent les comportements d'adsorption de petites molécules, à savoir, H₂, CO₂, H₂O, CO, H₂S, SO₂, CH₄ dans différents MOFs sont largement évoqués dans la littérature [11][12]–[22].

Dans la plupart des cas de molécules non réactives, telles que H₂ et CO₂, l'énergie de van der Waals domine l'interaction entre les molécules invitées et la structure des MOFs. Dans certains cas, une réaction chimique impliquant un transfert d'électrons se produit lors de l'adsorption de molécules réactives, par exemple, H₂O, conduisant à une modification significative de la structure cristalline des MOFs. Dans ce cadre, aucune étude à notre connaissance n'est documentée sur l'adsorption séquentielle d'eau et d'hydrocarbures sur un analogue de bleu de Prusse.

Nous avons donc réalisé au moyen du suivi par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier à Réflexion Diffuse (DRIFT) dans but de comprendre qualitativement l'influence du comportement vibrationnel des hydrocarbures et les conséquences sur la sélectivité du Co[Co^{III}(CN)₆]_{0.66} hydraté ou sec. Deux cas seront présentés dans la suite du chapitre. Le premier cas concerne l'étude d'adsorption séquentielle de l'eau avec l'hexane. Le deuxième cas concerne l'étude d'adsorption séquentielle de l'eau et du cyclohexène.

2.1.6 Adsorption séquentielle de l'eau et d'hexane sur Co[Co^{III}(CN)₆]_{0.66}

2.1.6.1 Adsorption séquentielle de l'hexane sur le Co[Co^{III}(CN)₆]_{0.66} hydraté

Le but dans ces expériences a été de chercher à savoir si les molécules d'hexane sont capables de s'adsorber en compétition avec les molécules d'eau sur le Co[Co^{III}(CN)₆]_{0.66}.

Dans ce cas, on a mis en présence le Co[Co^{III}(CN)₆]_{0.66} avec un flux d'eau de fraction molaire $x = 0,4$ dans le diazote. Par la suite, ce matériau partiellement hydraté a été mis en contact avec un flux d'hexane à des fractions molaires de 0,5 et 0,6 dans le diazote (Figure 5).

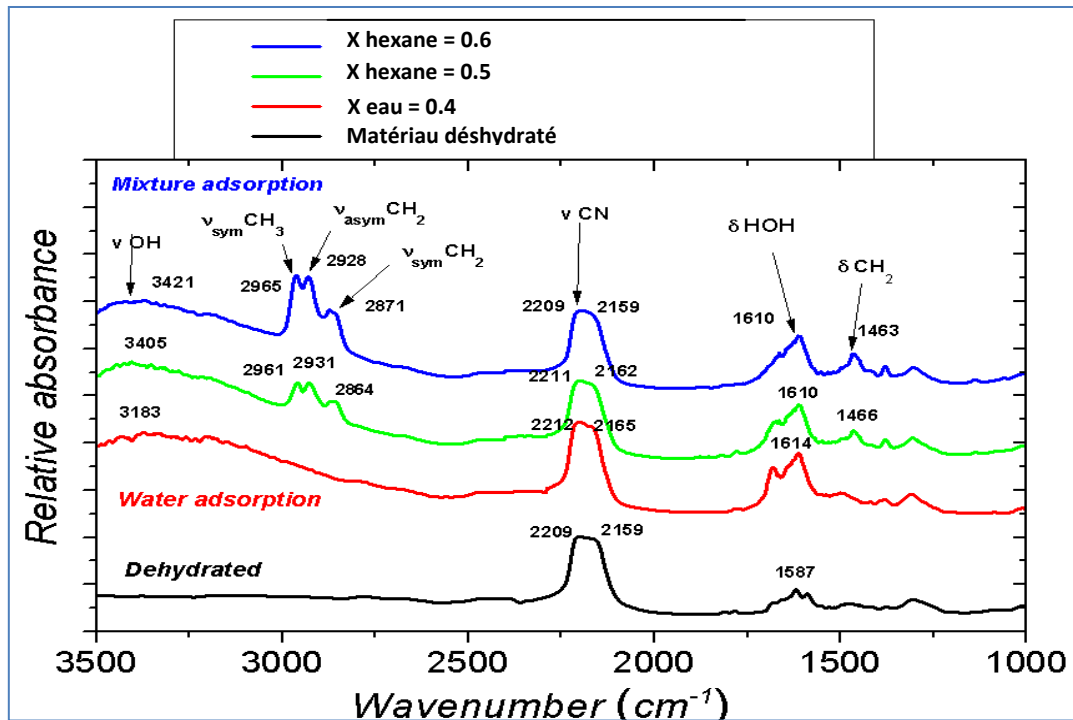


Figure 5 : Spectres d'absorbance IR obtenus par DRIFT mesurés durant l'adsorption d'une fraction molaire de 0.4 d'eau dans un premier temps puis de 0.5 et 0.6 d'hexane à 30°C par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 2 cm^{-1} durant 100 scans. La bande d'absorption entre 2220 et 2160 cm^{-1} a été déconvoluée en donnant deux gaussiennes qui ont été assignées respectivement, vers 2210 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN non pontant et vers 2160 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN pontant. Dans l'analyse des spectres, nous nous sommes focalisé uniquement sur le CN pontant.

Région caractéristique des vibrations d'élongation des CH_x de l'hexane entre 2870 et 2970 cm^{-1} .

Dans cette région, on observe les trois bandes d'absorption d'élongation CH_x de l'hexane. En examinant les déplacements de chacune des bandes, on constate un déplacement de -6 cm^{-1} vers les basses fréquences pour la bande de vibration correspondant à l'élongation symétrique CH_2 en présence de l'eau. Cela indique un affaiblissement de cette liaison et donc son interaction avec une espèce de surface (eau, hexane ou $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$) dans le processus d'adsorption.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des $\text{C}\equiv\text{N}$ de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ entre 2100 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} .

Dans cette région, on constate un déplacement de -6 cm^{-1} vers les basses fréquences entre le matériau adsorbant la fraction molaire de 0.4 d'eau et celui dont on a adsorbé la fraction molaire de 0.6 de l'hexane. Cela signifie que la fréquence de la liaison CN est affaiblie à

mesure que l'on adsorbe les molécules de *n*-hexane. On met donc en évidence que les molécules d'eau adsorbées sur les fonctions CN sont déplacées par les molécules d'hexane.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des HOH coordonnées à $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ vers 1600 cm^{-1} .

Dans cette région, on constate un déplacement de -4 cm^{-1} vers les basses fréquences de ces bandes d'absorption. On remarque que ce déplacement est moins important que celui des modes de vibration des OH. Ce mode de vibration est attribué à l'eau liée au $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ et subit des perturbations dû à des interactions entre l'eau, l'hexane ou le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

2.1.6.1 Adsorption séquentielle de l'hexane sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ sec

Dans ce cas, on a d'abord mis en présence le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ avec un flux d'hexane de fraction molaire $x = 0.4$ dans le diazote. Par la suite, ce matériau a été mis en contact avec un flux d'eau à des fractions molaires de 0.5 et 0.6 dans le diazote (Figure 6).

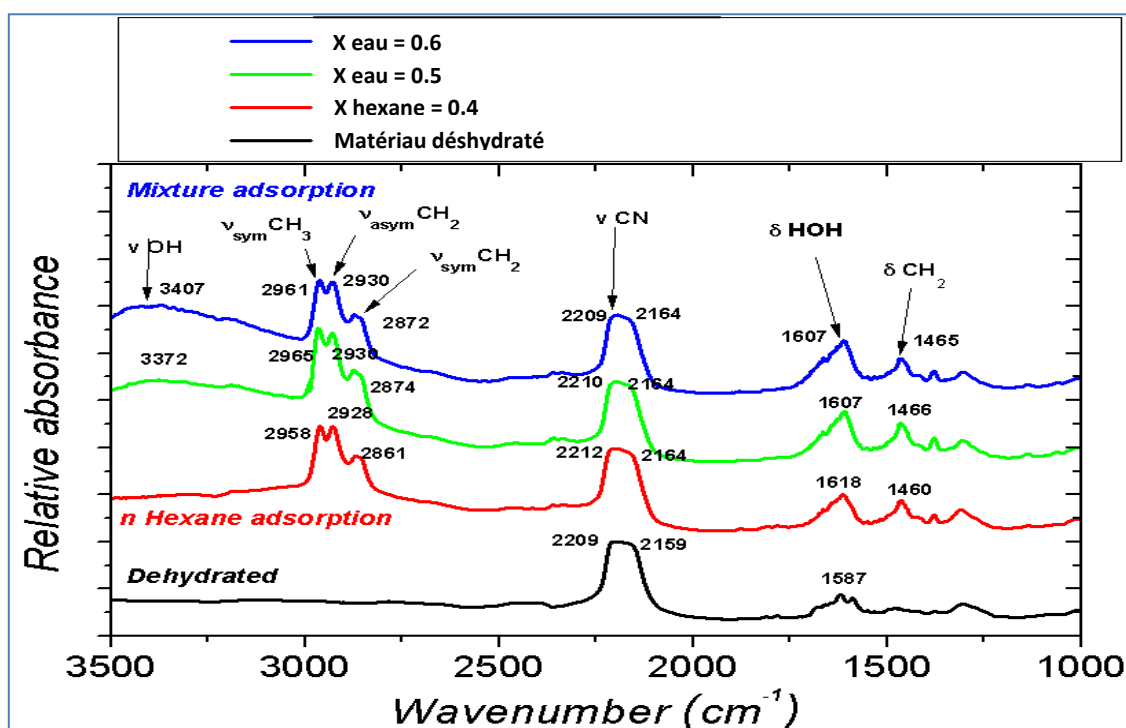


Figure 6: Spectres d'absorbance IR obtenus par DRIFT mesurés durant l'adsorption d'une fraction molaire de 0.4 de l'hexane dans un premier temps puis de 0.5 et 0.6 d'eau à 30°C par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 2 cm^{-1} durant 100 scans. La bande d'absorption entre 2220 et 2160 cm^{-1} a été déconvoluée en donnant deux gaussiennes qui ont été assignées respectivement, vers 2210 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN non pontant et vers 2160 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN pontant. Dans l'analyse des spectres, nous nous sommes focalisé uniquement sur le CN pontant.

Région caractéristique des vibrations d'élongation des CHx de l'hexane entre 2870 et 2970 cm^{-1} .

Dans cette région, on observe les trois bandes d'absorption d'élongation CH de l'hexane. En examinant les déplacements de chacune des bandes, on constate un déplacement vers les hautes fréquences lorsque le matériau est mis en présence du flux de vapeur d'eau à la fraction molaire $x = 0.5$ d'eau. Pour une teneur en eau supérieure ($x_{\text{eau}} = 0,6$), on observe un affaiblissement des fréquences. Cela indique une perturbation complexe des vibrations de la molécule d'hexane difficile à interpréter.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des C≡N de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ entre 2100 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} .

Dans cette région, on ne constate aucun déplacement de la bande d'absorption CN. Cela indique que le *n*-hexane interagit fortement avec le ligand CN et ne peut être déplacé par les molécules d'eau.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des HOH coordonnées à $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ vers 1600 cm^{-1} .

Il est très difficile d'analyser cette région pour savoir si les molécules d'eau coordonnées et ou adsorbées sont distinctivement influencées par l'adsorption de l'hexane ou la structure du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. On constate un déplacement de -9 cm^{-1} vers les basses fréquences de ces bandes d'absorption. Cela pourrait signifier que la structure vibrationnelle de l'eau a été perturbée lors de l'adsorption par interaction avec l'eau, le *n*-hexane ou encore le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

2.1.6.2 Conclusions

Nous avons étudié l'adsorption séquentielle du *n*-hexane et de l'eau sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Nous avons montré les propriétés intéressantes suivantes :

- Lorsque les molécules sont adsorbées sur le matériau, leurs structures vibrationnelles ont été perturbées, ce qui traduit bien le phénomène d'adsorption,

- Lorsque l'on a adsorbé d'abord l'eau puis l'hexane, on a observé un déplacement de la bande d'absorption du pont cyanure. Ceci signifie que les molécules d'eau ont été déplacées par les molécules d'hexane du matériau.
- Lorsque l'on a adsorbé l'hexane puis l'eau, aucun déplacement de la bande d'absorption du pont cyanure n'a été observé. Cela signifie que les molécules d'hexane restent adsorbées sur le matériau sans être déplacées par les molécules d'eau.
- Dans ces conditions opératoires, le matériau a montré une bonne stabilité hydrothermale.

2.1.7 Adsorption séquentielle de l'eau et du cyclohexène sur $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

2.1.7.1 Adsorption séquentielle du cyclohexène sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ hydraté

En comparaison avec la molécule d'hexane, le cyclohexène a une enthalpie d'adsorption plus élevée. On attend donc des interactions plus importantes ce qui conduirait à des déplacements de bandes plus importants.

Dans ce cas, on a d'abord mis en présence le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ avec un flux d'eau de fraction molaire $x = 0,4$ dans le diazote. Par la suite, ce matériau partiellement hydraté a été mis en contact avec un flux de cyclohexène à des fractions molaires de 0,5 et 0,6 (Figure 7).

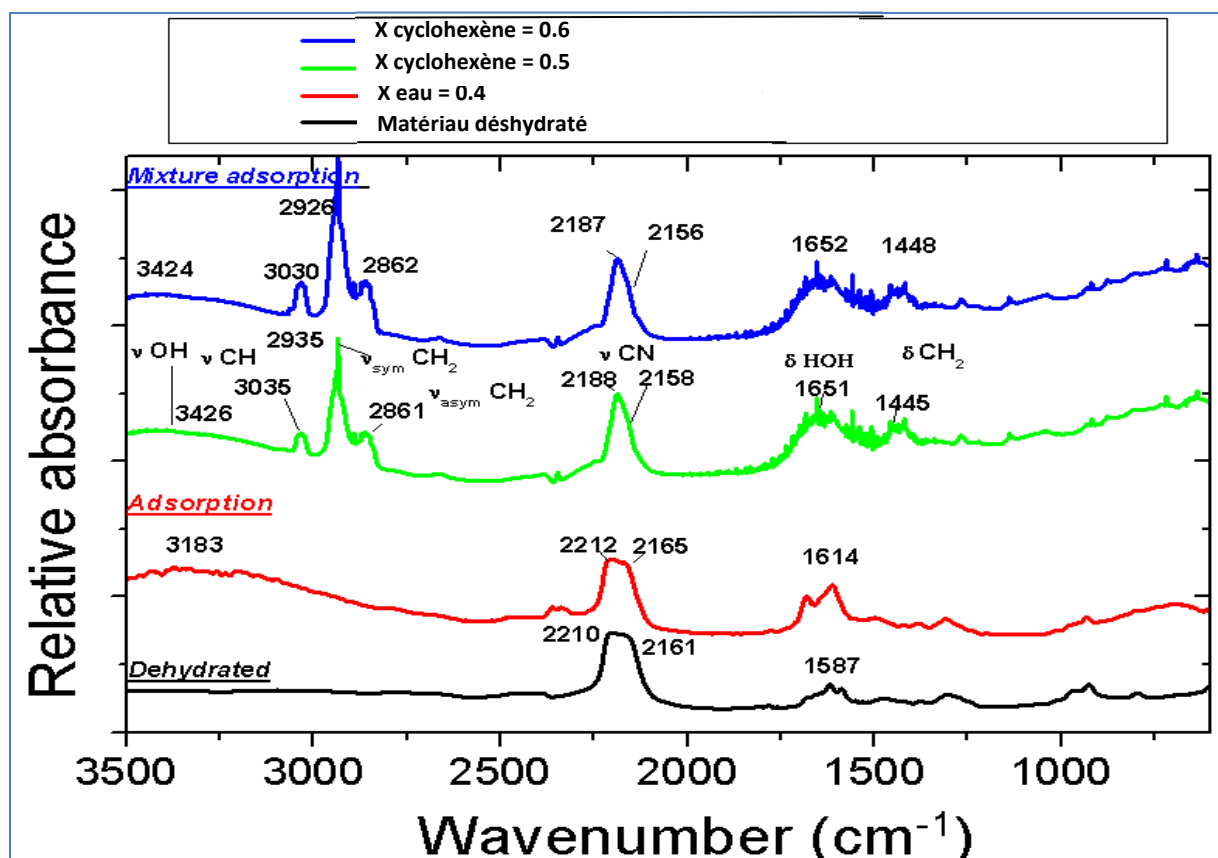


Figure 7 : Spectres d'absorbance IR obtenus par DRIFT mesurés durant l'adsorption d'une fraction molaire de 0.4 d'eau dans un premier temps puis de 0.5 et 0.6 de cyclohexène à 30°C par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 2 cm^{-1} durant 100 scans. La bande d'absorption entre 2220 et 2160 cm^{-1} a été déconvoluée en donnant deux gaussiennes qui ont été assignées respectivement, vers 2210 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN non pontant et vers 2160 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN pontant. Dans l'analyse des spectres, nous nous sommes focalisé uniquement sur le CN pontant.

Région caractéristique des vibrations d'élongation des CH_x de cyclohexène entre 2870 et 2970 cm^{-1} .

Dans cette région, on observe les trois bandes d'absorption des élongations CH_x de cyclohexène. En examinant les déplacements de chacune des bandes on constate un déplacement de -9 cm^{-1} et de -5 cm^{-1} vers les basses fréquences pour respectivement la bande de vibration correspondant à l'élongation symétrique de CH_2 et à la vibration d'élongation CH en présence de l'eau. Cela indique clairement que ces liaisons ont été affectées lors du processus d'adsorption.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des C≡N de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ entre 2100 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} .

On constate un déplacement de -9 cm^{-1} vers les basses fréquences de cette bande entre le matériau adsorbant la fraction molaire de 0,4 d'eau et la fraction molaire de 0,6 de cyclohexène. Cela signifie que la fréquence de la liaison CN est affaiblie à mesure que l'on adsorbe les molécules de cyclohexène. On met en évidence ici que les molécules d'eau sont déplacées par les molécules de cyclohexène qui sont préférentiellement adsorbées sur le ligand CN.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des HOH coordonnées à $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ vers 1600 cm^{-1} .

Dans cette région, on constate un déplacement de $+37 \text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences de ces bandes d'absorption. Cela peut indiquer que ce mode de vibration est aussi impliqué dans le processus d'adsorption.

2.1.7.2 Adsorption séquentielle du cyclohexène sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ sec

Dans ce cas, on a d'abord mis en présence le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ avec un flux de cyclohexène de fraction molaire $x = 0,4$ dans le diazote. Par la suite, ce matériau a été mis en contact avec un flux d'eau à des fractions molaires de 0,5 et 0,6 (Figure 8).

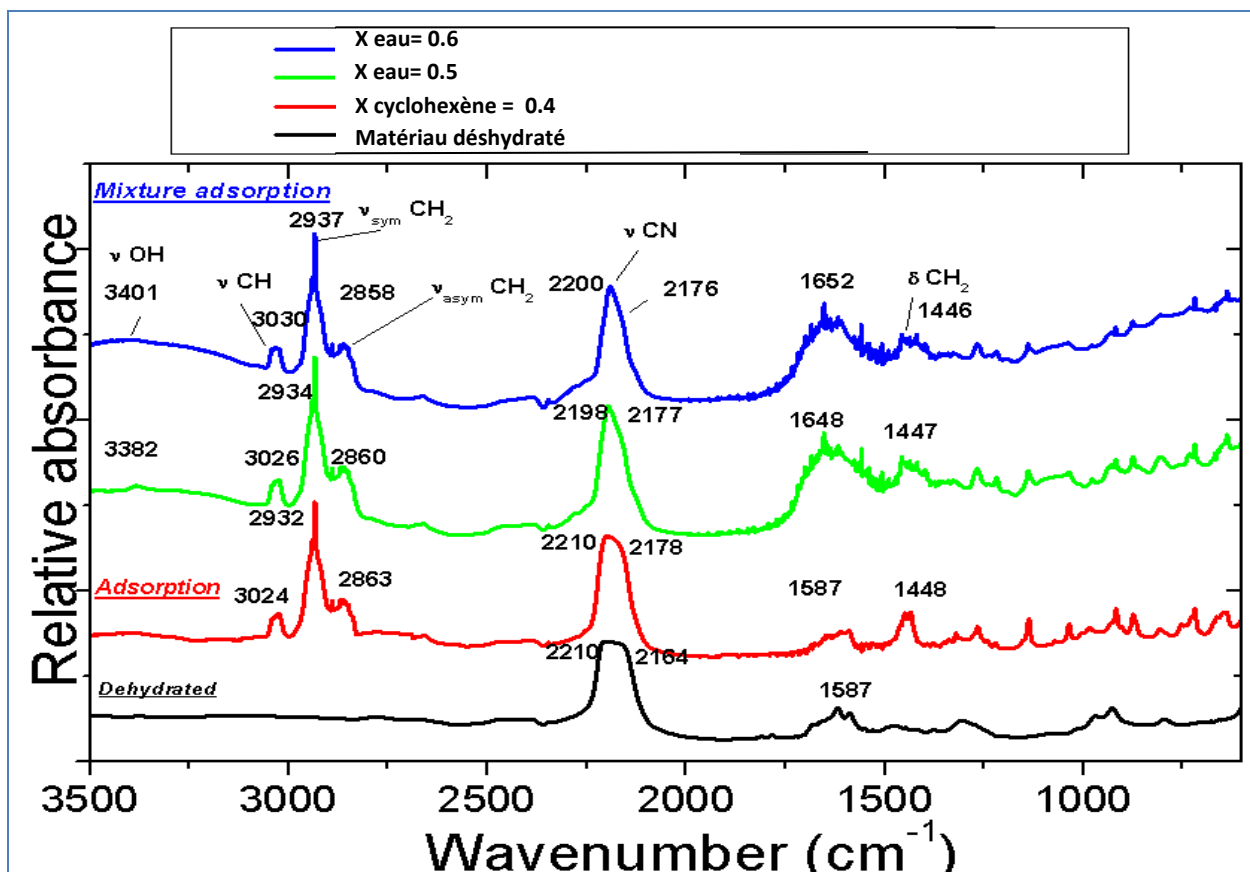


Figure 8: Spectres d'absorbance IR obtenus par DRIFT mesurés durant l'adsorption d'une fraction molaire de 0.4 de cyclohexène dans un premier temps puis de 0.5 et 0.6 d'eau à 30°C par le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Les spectres ont été obtenus avec une résolution de 2 cm^{-1} durant 100 scans. La bande d'absorption entre 2220 et 2160 cm^{-1} a été déconvoluée en donnant deux gaussiennes qui ont été assignées respectivement, vers 2210 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN non pontant et vers 2160 cm^{-1} à la vibration d'étirement du CN pontant. Dans l'analyse des spectres, nous nous sommes focalisé uniquement sur le CN pontant.

Région caractéristique des vibrations d'élongation des CH_x de cyclohexène entre 2870 et 2970 cm^{-1} .

Dans cette région, on observe les trois bandes d'absorption des élongations CH de cyclohexène. En examinant les déplacements de chacune des bandes on constate un affaiblissement de -5 cm^{-1} pour la vibration d'élongation asymétrique du CH_2 qui est probablement impliquée dans le processus d'adsorption.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des $\text{C}\equiv\text{N}$ de $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ entre 2100 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} .

Dans cette région, on constate un déplacement faible de -2 cm^{-1} vers les basses fréquences à la limite de la résolution de nos spectres. Cela pourrait indiquer une modification de cette

liaison et donc un faible déplacement des molécules de cyclohexène par les molécules d'eau par rapport au cas précédent pour lequel le phénomène est beaucoup plus prononcé.

Région caractéristique des vibrations d'élongations des HOH coordonnées à $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ vers 1600 cm^{-1} .

Dans cette région, on constate un déplacement de $+65 \text{ cm}^{-1}$ vers les hautes fréquences, cela peut indiquer que ce mode de vibration est affecté par le processus d'adsorption.

2.1.7.3 Conclusions

On a étudié l'adsorption séquentielle de cyclohexène et de l'eau sur le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$. Nous avons montré plusieurs propriétés intéressantes suivantes:

- Lorsque les molécules d'eau, de cyclohexène sont adsorbées sur les atomes du matériau, leurs structures vibrationnelles ont été perturbées, de même pour la structure du matériau. Ce qui traduit bien le phénomène d'adsorption.
- Lorsque l'on a adsorbé d'abord l'eau puis le cyclohexène, on a observé comme dans le cas de l'hexane un déplacement de la bande d'absorption du pont cyanure. Ceci signifie que les molécules d'eau ont été déplacées par les molécules de cyclohexène du matériau.
- Lorsque l'on a adsorbé le cyclohexène puis l'eau, aucun déplacement de la bande d'absorption du pont cyanure n'a été observé. Cela signifie que les molécules de cyclohexène restent adsorbées sur le matériau sans être déplacées par les molécules d'eau.
- La bande de vibration CH_2 de cyclohexène a été très affecté lors du processus d'adsorption. Cela suggère une implication de cette liaison lors du processus d'adsorption.
- Dans ces conditions opératoires, le matériau a également montré une bonne stabilité hydrothermale.

2.2 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le ZIF8

2.2.1 Tests d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expérimentales et simulées des hydrocarbures linéaires, cycliques et l'eau sur le ZIF8 sont montrées sur la (Figure 9).

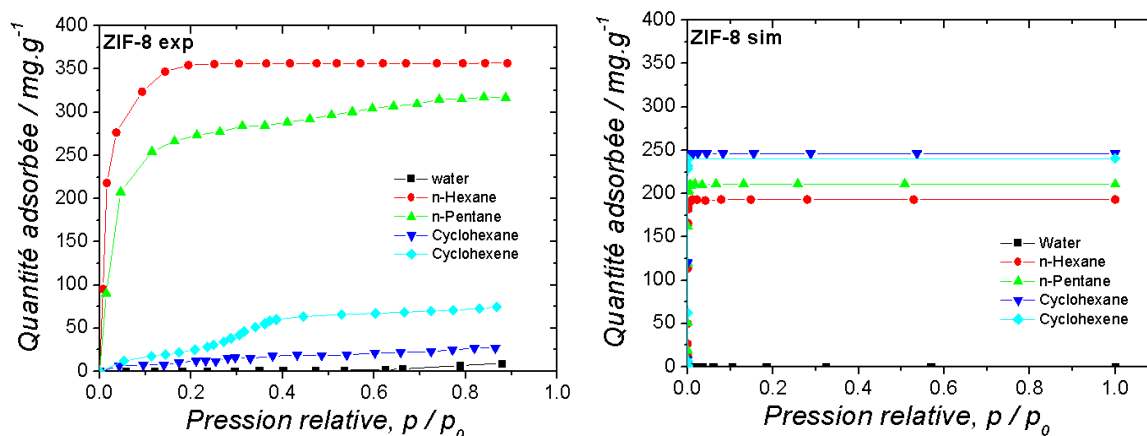


Figure 9: Isothermes d'adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures obtenues par expériences (à gauche) et modélisées (à droite) sur ZIF8 à 30°C.

On observe des isothermes de type I pour les hydrocarbures linéaires, le *n*-hexane et le pentane et de type III pour les hydrocarbures cycliques. On met ici en évidence un caractère lipophile et hydrophobe.

Dans le cas de l'adsorption des hydrocarbures linéaires, on remarque que la pente de l'isotherme est verticale à basse pression relative pour devenir faible à saturation. Cela démontre une haute affinité de l'adsorption entre les hydrocarbures linéaires et le ZIF8.

Pour les hydrocarbures cycliques, on observe que la pente est moins élevée par rapport aux hydrocarbures linéaires à basse pression relative ainsi qu'une faible capacité d'adsorption à saturation. Cela peut être interprété par la taille moléculaire des hydrocarbures linéaires moins élevée que les hydrocarbures cycliques avec un diamètre van der Waals de respectivement 4,5 Å et 5.8 Å. En d'autres termes, les hydrocarbures linéaires sont plus petits en taille moléculaire par rapport aux hydrocarbures cycliques, pour cette raison, le ZIF8 peut accueillir une plus grande quantité. La taille de la fenêtre d'accessibilité à la cage du ZIF8 est de 3.6 Å devant les diamètres des hydrocarbures linéaires de 4.5 Å, la diffusion de ces derniers peut être expliquée par l'orientation optimale des molécules au cours de leur mouvement dynamique.

La légère différence en termes de capacité d'adsorption à saturation observée pour l'hexane et le pentane peut être attribuée à une meilleure interaction de celui-ci dû aux électrons pi délocalisés. Les plateaux de saturation sont bien définis pour l'adsorption d'hexane et le pentane, indiquant une contribution négligeable de la surface externe devant la surface interne sur le phénomène d'adsorption. On observe également une capacité d'adsorption à saturation supérieure pour le cyclohexène par rapport au cyclohexane, cela peut être aussi attribué à la structure électronique du cyclohexène présentant une double liaison carbone avec des électrons pi pouvant réagir plus que le cyclohexane. Le profil des isothermes d'adsorption de cyclohexane et de cyclohexène indiquent que la contribution de la surface interne du ZIF8 sur le processus d'adsorption est négligeable.

On note également que, les capacités d'adsorption à saturation des hydrocarbures linéaires à (pression relative, $p/p^0 = 0.5$) sont plus élevées pour le cas du ZIF8 que celles du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$, cela peut être attribuée au diamètre de la cavité du ZIF8 plus élevée correspondant respectivement à 11.6 Å et 5 Å, pouvant accueillir plus de molécules et à la surface spécifique. A l'inverse, pour le cas des hydrocarbures cycliques, le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ présente des capacités d'adsorption à saturation à (pression relative, $p/p^0 = 0.5$) plus élevées, cela peut être expliqué par la taille des hydrocarbures cycliques pouvant diffuser beaucoup plus facilement dans la cavité du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ présentant une taille de la fenêtre d'accessibilité de 5 Å par rapport à celle du ZIF8 de 3.6 Å.

On note aussi, un bon accord entre les isothermes obtenues expérimentalement et celles obtenues par simulation avec la méthode GCMC en termes de forme des isothermes et en terme de capacité d'adsorption à saturation pour les hydrocarbures linéaires et une différence notable pour les hydrocarbures cycliques. Cette différence peut être expliquée, comme dans le cas du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ par une paramétrisation qui peut être largement améliorable.

Les enthalpies d'adsorption ont été calculées par la simulation moléculaire et les résultats obtenus sont : pour le cyclohexène -58 kJ/mol , cyclohexane -56 kJ/mol , n-Hexane -56 kJ/mol , pentane -47 kJ/mol . On met ici en évidence que les interactions des hydrocarbures cycliques sont plus élevées que celles des hydrocarbures linéaires. Ces résultats indiquent une divergence évidente avec le profil des isothermes d'adsorption où à basse pression relative,

on observe des pentes très élevées et donc une meilleure affinité pour les hydrocarbures linaires que les hydrocarbures cycliques. En effet, les enthalpies d'adsorption ont été calculées en considérant les molécules confinées dans le pore, en supposant individuellement l'adsorption de la molécule. En d'autres termes, l'enthalpie d'adsorption calculée a permis de mesurer l'énergie de l'adsorption engagée à l'intérieur du pore par chaque molécule modélisée individuellement. Sur le profil des isothermes, on se rend bien compte de ce phénomène pour le cas des hydrocarbures linaires, caractéristique de la haute affinité à basse pression relative, mais non observable pour le cas des hydrocarbures cycliques. Cela, indique clairement un bon accord entre les calculs obtenus par la simulation moléculaire et ceux obtenus par l'expérience puisque la simulation moléculaire révèle que l'énergie d'adsorption mis en jeu par les hydrocarbures cycliques est supérieure à celles des hydrocarbures linaires à cause probablement de la contribution de l'effet du confinement. On en déduit que l'enthalpie d'adsorption calculée dépend peu de la longueur de l'hydrocarbure contrairement à ce que l'on a précédemment suggéré pour le cas de l'interaction des hydrocarbures linaires avec le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

2.2.2 Caractérisation des interactions des vapeurs d'hydrocarbure et de l'eau/ZIF8 par simulation moléculaire

L'étude des phénomènes microscopiques régissant l'adsorption des hydrocarbures sur le ZIF8 sont montrés sur la (Figure 10). La configuration des interactions est calculée en considérant une molécule par unité cellulaire.

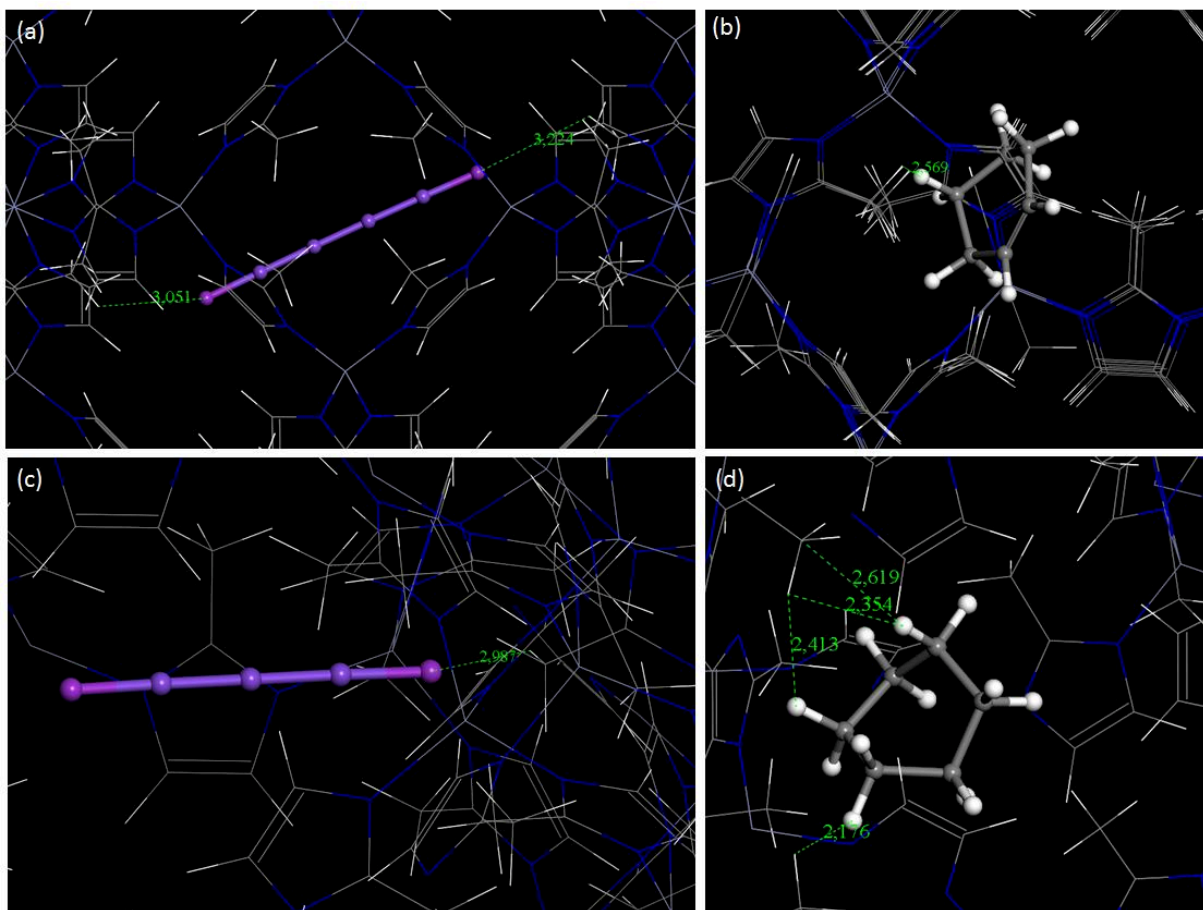


Figure 10 : Configurations des interactions du (a) Hexane, (b) cyclohexène, (c) pentane, et (d) cyclohexane adsorbées dans Le ZIF-8 avec un faible remplissage (1 molécule/unité cellulaire).

On constate que tous les hydrocarbures sont confinés à l'intérieur du pore de ZIF8, cela indique que toutes les molécules ont pu diffuser dans celui-ci alors que la taille des molécules est supérieure à la taille de la fenêtre d'accessibilité. On remarque que la distance intermoléculaire est plus courte pour les hydrocarbures cycliques que pour les hydrocarbures linéaires vis-à-vis du groupe méthyle appartenant au ligand 2 methylimidazole. En effet, dans le cas du cyclohexane modélisé par une conformation chaise supposée thermodynamiquement stable, la distance intermoléculaire entre le groupement $-CH_3$ du ligand et les groupes CH du cyclohexane varie entre 2.613Å et 2.176 Å. Cela indique clairement que l'interaction de cyclohexane se fait préférentiellement avec le ligand.

On met ici en évidence que le phénomène d'adsorption n'est pas seulement gouverné par la taille de la fenêtre d'accessibilité dans le pore, ou la taille de l'adsorbable mais aussi par la nature du ligand organique qui peut avoir une influence prépondérante sur l'adsorption de la molécule invitée.

2.2.3 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le ZIF8

Les résultats des séparations sont illustrés sur la (Figure 11).

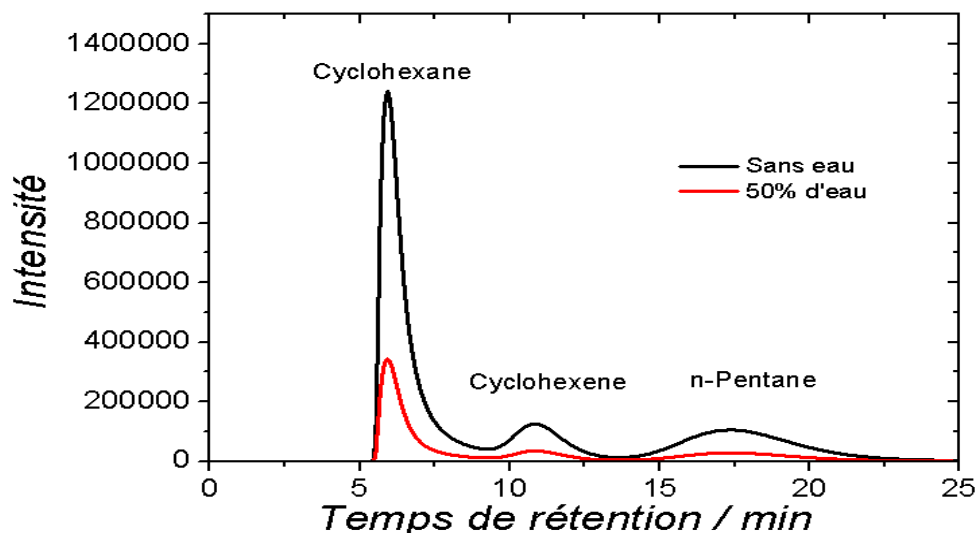


Figure 11 : Séparation chromatographique des hydrocarbures par le ZIF8 dans les conditions secs et humides en utilisant une colonne remplie.

Les composés ont été d'abord élués individuellement afin de déterminer avec précision les temps d'éluion obtenu lors de séparation du mélange d'hydrocarbures.

Trois hydrocarbures ont été séparés, mais pas le *n*-hexane. Ces expériences ont été répétées de nombreuses fois pour confirmer ces observations. Les temps de rétention pour le cas de la séparation du mélange seul ont été respectivement de 6 minutes pour le cyclohexane, de 11 minutes pour le cyclohexène et de 17 minutes pour le pentane. L'ordre d'éluion correspond à l'ordre inverse des constantes d'Henry (K_H) calculées à l'aide de la pente à l'origine en fonction de la pression absolue pour chaque isothermes d'adsorption à 30°C. Les valeurs des constantes d'Henry exprimées en ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{Torr}^{-1}$) sont de ; $K_H=10$ pour le *n*-pentane, $K_H= 2$ pour le cyclohexène et $K_H=1$ pour le cyclohexane. Les temps d'éluion avec 50% d'eau (correspondant à un flux d'eau de 60 mg/h) ou sans eau sont très similaires, ce qui indique que la séparation se produit sans contrainte particulière des pores. La baisse d'intensité des pics peut être interprétée par la dilution des hydrocarbures par l'eau.

En comparant les propriétés de séparation de l'ABP et du ZIF8, on remarque l'ordre des temps d'éluion est inversé, ce qui peut être rapproché de la taille des fenêtres des cavités

des deux matériaux. Ainsi, si les hydrocarbures cycliques sont élués aux temps courts, c'est très probablement parce qu'il est très difficile à ces molécules de diffuser au sein des cavités.

2.2.4 Stabilité hydrothermale après séparation du ZIF8

Les propriétés structurales et texturales ont été examinées après les tests de séparation chromatographiques pour vérifier la stabilité hydrothermale du matériau.

Les diagrammes de diffraction des rayons X et les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K avant et après la séparation chromatographique sont montrés dans la (Figure 12).

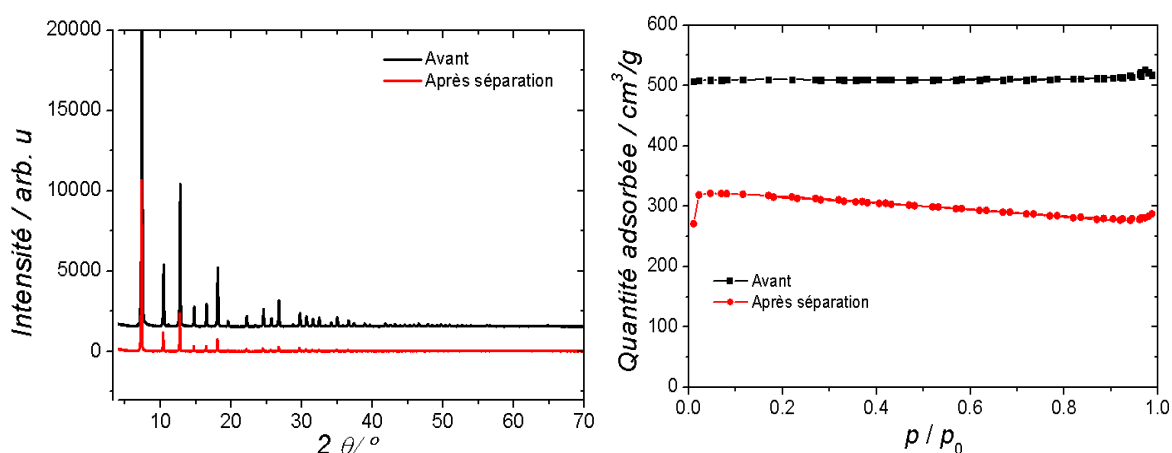


Figure 12 : Diagrammes de diffraction de rayon X (à gauche) et les isothermes d'adsorption d'azote avant et après la séparation chromatographiques du ZIF8 (à droite).

Dans le cas de la phase structurale du ZIF-8, on observe des disparitions des raies de diffractions situées entre 20 et 60° du diagramme de diffraction après la séparation et une diminution des intensités, ce qui indique que la structure est modifiée. On note également un changement de l'isotherme d'adsorption d'azote après la séparation, la surface spécifique a diminuée de 2020 m²/g à 950 m²/g, ce qui représente une dégradation drastique du matériau. On a clairement mis ici en évidence une dégradation du ZIF-8 après les tests de séparation chromatographiques.

2.3 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le CuBTC

2.3.1 Tests d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expérimentales et simulées des hydrocarbures linéaires et cycliques sur le CuBTC sont montrées sur la (Figure 13).

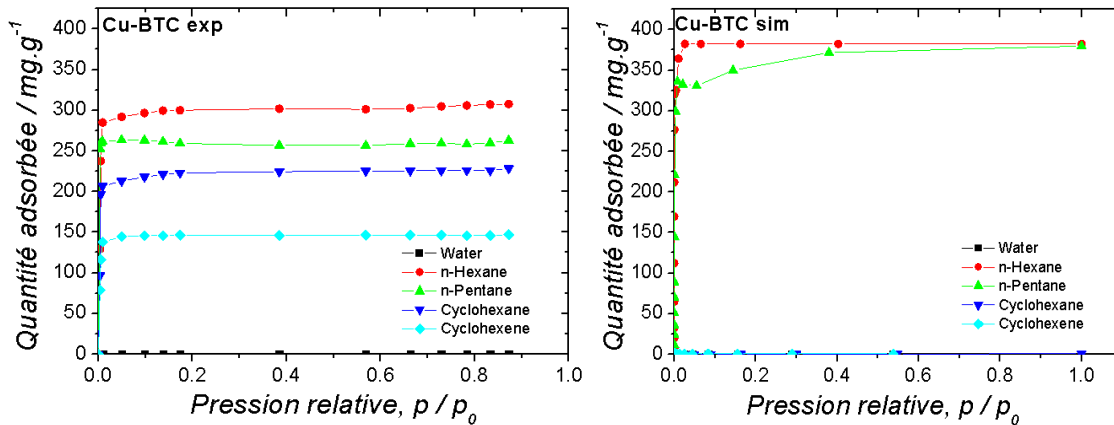


Figure 13: Isothermes d'adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures obtenues par expériences (à gauche) et modélisées (à droite) sur CuBTC à 30°C.

On observe des isothermes de type I pour tous les hydrocarbures, ce qui est caractéristique de la microporosité de ce matériau. Pour chaque hydrocarbure adsorbé, on remarque que la pente de l'isotherme est verticale à basse pression relative avec un plateau à saturation. Cela démontre une haute affinité de l'adsorption entre les hydrocarbures et le solide, donc un caractère lipophile. Pour l'eau, on observe aucune adsorption, ce point ayant déjà été abordé dans le (chapitre 3). On note des différences en terme de capacité d'adsorption à saturation à (pression relative, $p/p^0=0.5$). Ainsi, les hydrocarbures linéaires présentent des capacités d'adsorption supérieures à celles des hydrocarbures cycliques. Cela peut être mis en relation avec la texture du CuBTC qui dispose de tailles de pores différentes. Le canal principal de 9 Å de diamètre situé au centre de la structure et des canaux latéraux communiquant avec le central via des fenêtres triangulaire de 3.5 Å. Les hydrocarbures cycliques ne peuvent sans doute pas pénétrer dans ces sites octaédriques.

Dans le cas des hydrocarbures linéaires, l'hexane est adsorbé légèrement plus que le pentane, cette différence peut être attribuée à une meilleure interaction de celui-ci avec les sites d'adsorption du CuBTC. Les plateaux de saturation sont bien définis, indiquant une contribution négligeable de la surface externe devant la surface interne. On note également, un bon accord entre les isothermes expérimentales et celles obtenues en simulation par la méthode GCMC en termes de forme des isothermes et de quantité adsorbée à saturation pour les hydrocarbures linéaires et des différences notables pour les isothermes d'adsorption des hydrocarbures cycliques. On peut observer d'un point de vue qualitatif que les isothermes d'adsorption présentent toutes à basse pression relative des pentes très

élevées, ce qui indique une interaction importante entre l'adsorbable et l'adsorbant. Les enthalpies d'adsorption calculées par simulation moléculaire donnent par ordre décroissant les résultats suivants: pour le cyclohexène -70 kJ/mol, l'hexane - 68 kJ/mol, le pentane -66 kJ/mol et le cyclohexane -53 kJ/mol.

2.3.2 Caractérisation des interactions des vapeurs d'hydrocarbures et de l'eau/ CuBTC par simulation moléculaire

L'étude des phénomènes microscopiques régissant l'adsorption des hydrocarbures sur le CuBTC sont montrés sur la (Figure 14).

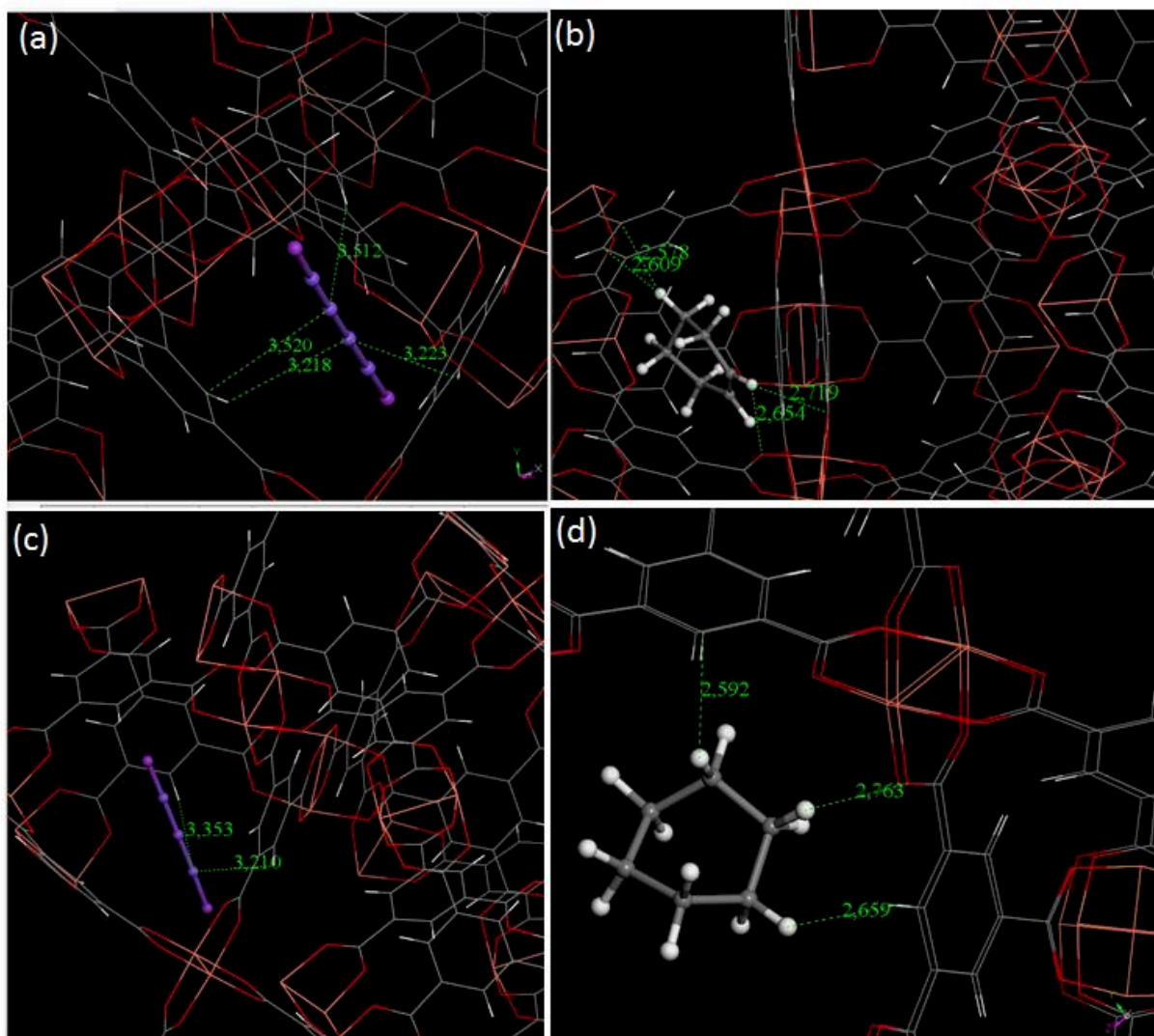


Figure 14 : Configurations des interactions (a) d'hexane, (b) cyclohexène, (c) pentane, et (d) cyclohexane adsorbées dans le Cu-BTC avec un faible remplissage (1 molécule/unité cellulaire).

On constate que tous les hydrocarbures linéaires sont préférentiellement adsorbés dans la cavité octaédrique de 3.5 Å et que les hydrocarbures cycliques s'adsorbent dans le grand

canal de 9 Å. En d'autres termes, les hydrocarbures cycliques diffusent plus facilement dans le grand canal tandis que les hydrocarbures linéaires diffusent dans la petite cavité. Les hydrocarbures cycliques interagissent préférentiellement avec le centre métallique insaturé, en raison de leurs interactions avec les électrons pi délocalisés. Les hydrocarbures linéaires interagissent préférentiellement avec le ligand benzène-1,3,5-tricarboxylique. On suggère que cette interaction est due à l'interaction entre les CH des hydrocarbures linéaires et l'atome d'oxygène du ligand benzène-1,3,5-tricarboxylique. On met ici en évidence que le phénomène d'adsorption n'est pas seulement gouverné par la taille de la fenêtre d'accessibilité dans le pore, ou la taille de l'adsorbable mais aussi par la nature du ligand organique et du centre métallique insaturé qui peuvent avoir une grande influence sur les propriétés d'adsorption.

2.3.3 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le CuBTC

On a montré que les hydrocarbures étaient préférentiellement et efficacement adsorbés par le CuBTC par au ZIF8 et au $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

Les composés ont été d'abord élués individuellement afin de déterminer avec précision les temps d'élution obtenu lors de séparation du mélange d'hydrocarbures. Lors de cette première phase d'essai, tous les hydrocarbures ont été testés individuellement et élués avec succès. Cette séparation a été réalisée à la fois avec et sans la présence d'eau. Les résultats sont illustrés sur la (Figure 15).

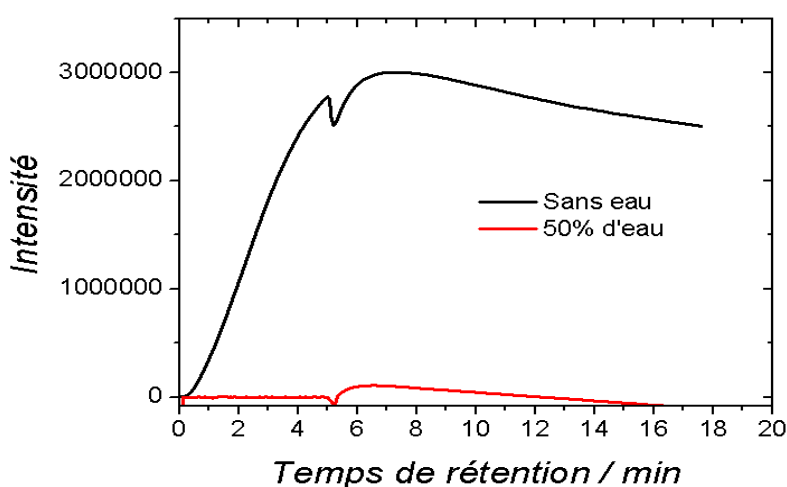


Figure 15 : Séparation chromatographique des hydrocarbures par le CuBTC dans les conditions secs et humide den utilisant une colonne remplie.

Le mélange des quatre hydrocarbures n'a pas été séparé. Des tests à des temps plus long, jusqu'à 2 heures, ont été réalisés sans réussir à séparer le mélange. Cela indique, comme le suggère les valeurs des enthalpies et les constantes d'Henry qui reproduisent précisément ces enthalpies d'adsorption, une très grande affinité des hydrocarbures avec le CuBTC par au ZIF8 et $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ et donc une incapacité de séparer ensemble le mélange. L'autre explication est la dégradation du CuBTC après les tests de séparation comme le confirme les résultats ci-dessous (Figure 16), cela signifie que pendant le processus de séparation, le CuBTC a peut être subi une dégradation.

2.3.4 Stabilité hydrothermale après séparation du CuBTC.

Les propriétés structurales et texturales ont été examinées après les tests de séparation chromatographiques pour vérifier la stabilité hydrothermale du matériau.

Les diagrammes de diffraction des rayons X et les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K avant et après la séparation chromatographique sont montrés sur la (Figure 16).

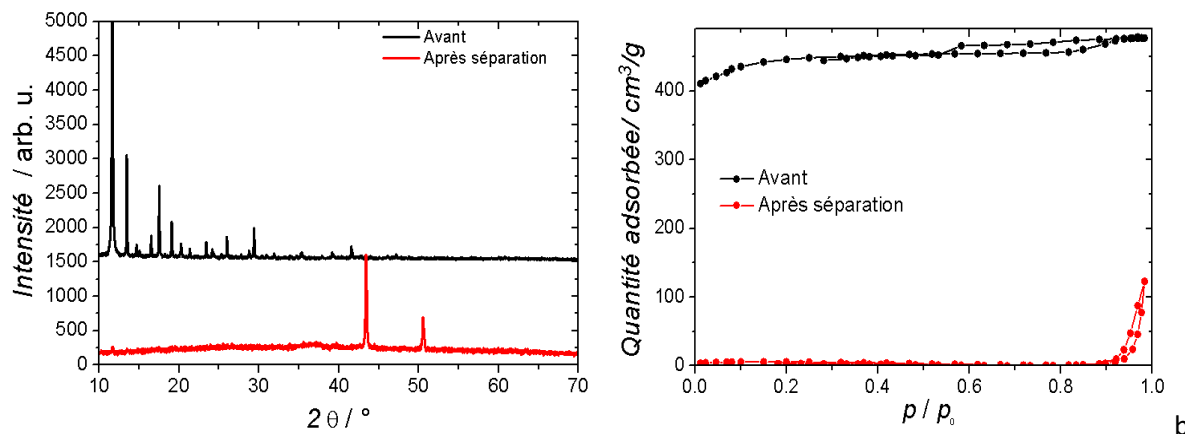


Figure 16 : Diagrammes de diffraction de rayon X et les isothermes d'adsorption d'azote avant et après la séparation chromatographiques du CuBTC.

Ces résultats indiquent clairement une dégradation totale du CuBTC après les tests de séparation chromatographiques.

2.4 Adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures sur le $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$

2.4.1 Tests d'adsorption

Les isothermes d'adsorption expérimentales des hydrocarbures linéaires et cycliques sur le $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ sont montrées dans la (Figure 17).

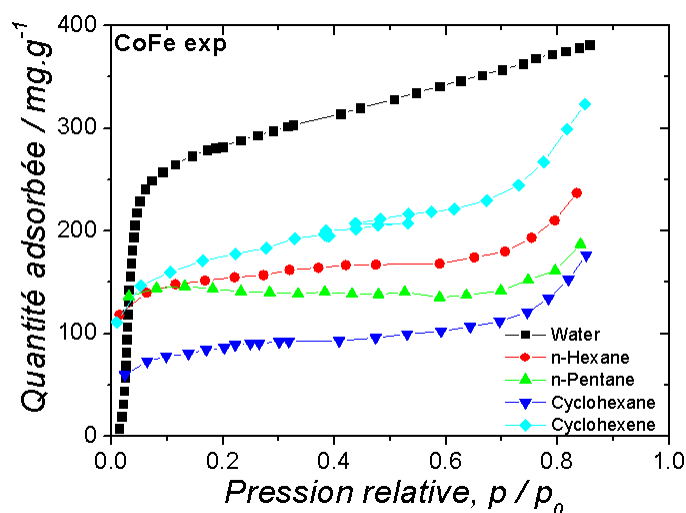


Figure 17 : Isothermes d'adsorption de vapeurs d'eau et d'hydrocarbures obtenues par expériences (a) et modélisées (b) sur $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ à 30°C .

Les isothermes sont de type I, caractéristiques matériaux microporeux. Pour chaque hydrocarbure adsorbé, on remarque que la pente de l'isotherme est verticale à basse pression relative avec des plateaux de saturation.

Cela démontre une haute affinité de l'adsorption entre les hydrocarbures et le solide, donc un caractère lipophile. Les plateaux de saturation sont bien définis, indiquant une contribution négligeable de la surface externe devant la surface interne sur le phénomène d'adsorption.

On note que, le cyclohexène est adsorbé plus que les autres molécules à (pression relative, $p/p^0=0.5$). Cette différence peut être attribuée à une meilleure interaction de celui-ci qui peut être dû à ses électrons pi délocalisées. Le cyclohexane présente moins de capacité d'adsorption devant le cyclohexène, on peut supposer que le cyclohexène présentant une même taille moléculaire que le cyclohexane, soit mieux adsorbé à cause de son doublet électronique grâce auquel il interagit préférentiellement avec le réseau du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

Dans le cas des hydrocarbures linéaires, le *n*-hexane présente une capacité d'adsorption à (pression relative, $p/p^0=0.5$) plus élevée que le pentane. Cette différence peut s'interpréter par la longueur de la chaîne carbonée : le *n*-Hexane interagit préférentiellement par rapport au pentane en raison d'interaction de van der Waals plus intense.

Ce matériau conduit à des isothermes d'adsorption similaires à celles obtenues avec le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ mais des capacités d'adsorption moins élevées. Cette similitude du profil peut être expliquée par la composition chimique du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ qui est relativement proche du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$, qui ne diffère que par la présence d'un atome de fer III. On remarque ici, que la substitution du cobalt III par le fer III améliore les propriétés d'adsorption en terme d'affinité pour le *n*-hexane et en terme de capacité d'adsorption à saturation à (pression relative, $p/p^0=0.5$) pour le cyclohexène. Cela suggère que cette substitution a permis de favoriser thermodynamiquement le processus d'adsorption

On a donc deux paramètres qui peuvent contrôler l'adsorption : la nature chimique de l'adsorbable c'est-à-dire la longueur de la chaîne carbonée pour les hydrocarbures linéaires et la double liaison carbone pour les hydrocarbures cycliques ainsi que la nature du centre métallique insaturé pouvant moduler les propriétés d'adsorption.

Les simulations moléculaires n'ont pas été entreprises pour ce matériau pour des raisons de choix d'étude des systèmes les plus prometteurs.

2.4.2 Séparation en chromatographie phase gaz des vapeurs d'hydrocarbures secs et humides par le CoFe

Les composés étaient d'abord élués afin de déterminer avec précision les temps d'élution obtenu lors de séparation du mélange d'hydrocarbures. La séparation a été faite avec et sans eau. Les résultats sont illustrés sur la (Figure 18).

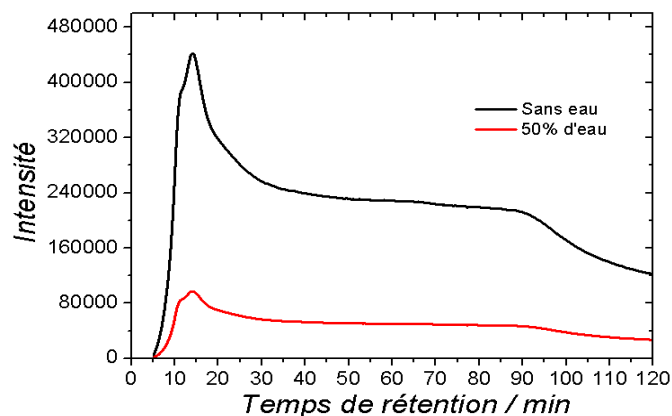


Figure 18 : Séparation chromatographique des hydrocarbures par le $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ dans les conditions secs et humide den utilisant une colonne remplie.

Le mélange des quatre hydrocarbures n'a pas été séparé dans les deux cas. La substitution du cobalt III par le fer III a drastiquement changé les propriétés de séparation. Cela suggère que la nature du centre métallique peut être l'un des facteurs clé qui contrôle les propriétés de séparation de l'analogue de bleu de Prusse.

2.4.3 Stabilité hydrothermale après séparation du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

Les propriétés structurales et texturales ont été examinées après les tests de séparation chromatographiques pour vérifier la stabilité hydrothermale du matériau.

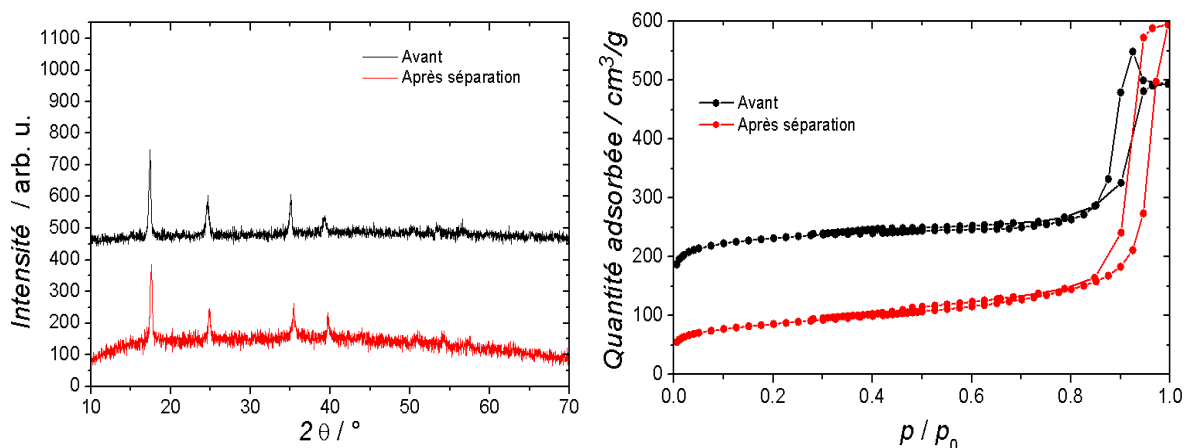


Figure 19 : Diagrammes de diffraction de rayon X et les isothermes d'adsorption d'azote avant et après la séparation chromatographiques du $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

Le diagramme de diffraction après séparation ne montre pas de modification particulière. Cela indique que la structure cristalline après les tests de séparation est préservée. Cependant, on note une modification de l'isotherme d'adsorption d'azote après la séparation, la surface spécifique équivalente a diminué de $789 \text{ m}^2/\text{g}$ à $500 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui

suggère que les propriétés texturales ont été amoindries au cours du processus de séparation.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'adsorption et la séparation de vapeurs d'hydrocarbures linéaires et cycliques sur des MOFs secs et humides ayant des propriétés physicochimiques différentes. Nous avons pu montrer que ces propriétés physicochimiques jouent un rôle central sur les propriétés d'adsorption et de séparation. On a pu obtenir des isothermes avec différentes échelles d'affinité et de quantités adsorbables. On peut résumer ces résultats en termes d'affinité caractérisée par la constante d'Henry et de quantité adsorbée à saturation sur les figures ci-dessous (Figures 20 et 21).

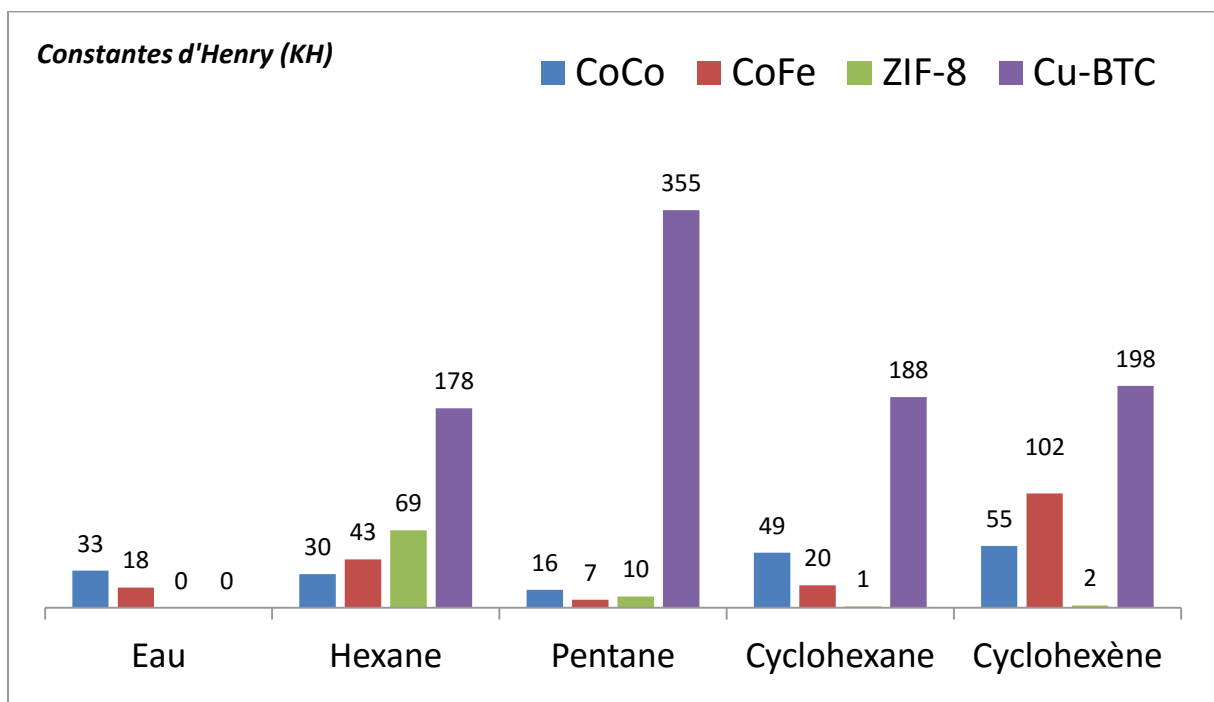


Figure 20 : Les données des constantes d'Henry à 30°C

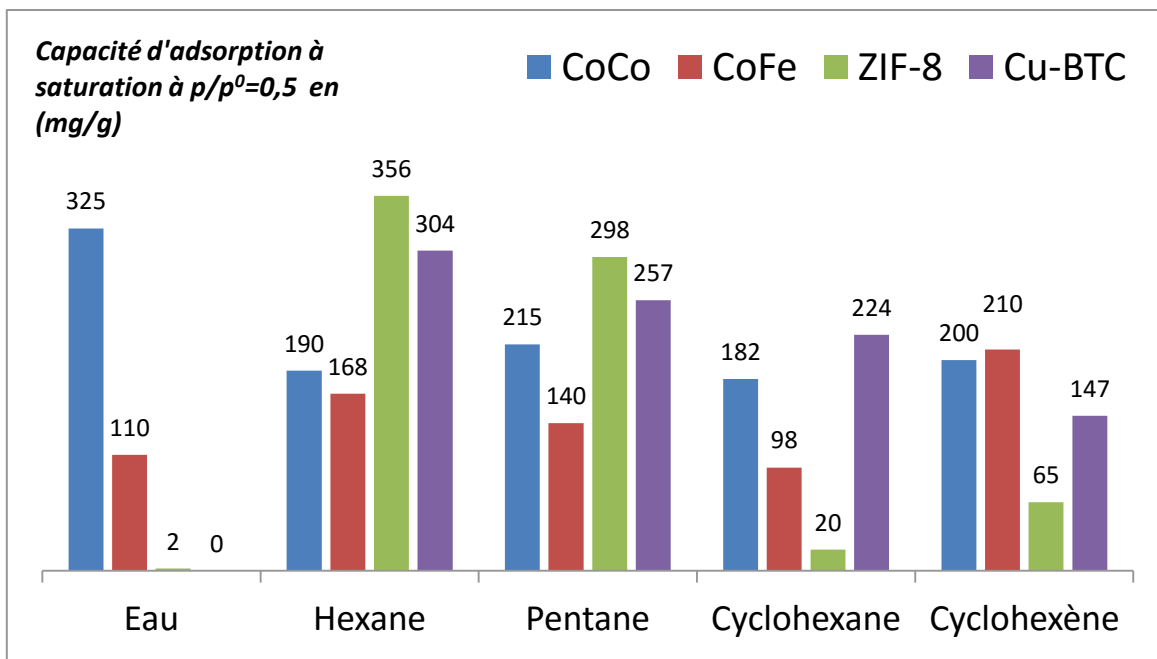


Figure 21 : Les données des capacités d'adsorption à $p/p^0 = 0.5$

Nous avons aussi pu montrer pour le ZIF-8 et le CuBTC, des propriétés d'adsorption remarquables. Cependant, ces deux matériaux ne séparent pas complètement le mélange d'hydrocarbures. Le seul matériau qui a séparé le mélange d'hydrocarbures humides dans nos études est le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$.

Des mesures de diffraction des rayons X et d'adsorption d'azote à 77 K nous ont permis d'étudier la stabilité hydrothermale des MOFs après les tests de séparation chromatographique. Nous avons montré que les analogues de bleu de Prusse étaient plus stables que le ZIF-8. De plus, le CuBTC a été dégradé après la séparation.

Nous avons aussi mis en évidence par des mesures DRIFT *in situ*, le phénomène de déplacement des hydrocarbures interagissant fortement avec un site potentiel d'adsorption. Cela a été montré dans les cas du *n*-hexane et du cyclohexène qui interagissent fortement avec le ligand CN du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66}$ contrairement à l'eau.

Nous avons également montré que la grande variété de comportement vis-à-vis de l'adsorption d'hydrocarbures est liée de façon prépondérante à la nature des centres métallique, des ligands, de la taille des ouvertures et des diamètres de pore.

Références

- [1] R. Denoyel and F. Rouquerol, "Adsorption from the Liquid Phase," *Handb. Porous Solids*, vol. 1, pp. 276–308, 2002.
- [2] L. N. Ho, Y. Schuurman, D. Farrusseng, and B. Coasne, "Solubility of Gases in Water Confined in Nanoporous Materials: ZSM-5, MCM-41, and MIL-100," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 37, pp. 21547–21554, 2015.
- [3] L. Boudjema, E. Mamontova, J. Long, J. Larionova, Y. Guari, and P. Trens, "Prussian Blue Analogues for the Separation of Hydrocarbons in Humid Conditions," *Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 14, pp. 7598–7601, 2017.
- [4] G. Férey, "Hybrid porous solids: Past, present, future," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 1, pp. 191–214, 2008.
- [5] T. Kajiwara, M. Higuchi, D. Watanabe, H. Higashimura, T. Yamada, and H. Kitagawa, "A systematic study on the stability of porous coordination polymers against ammonia," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 47, pp. 15611–15617, 2014.
- [6] P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming, and K. S. Walton, "Effect of Water Adsorption on Retention of Structure and Surface Area of Metal–Organic Frameworks," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 18, pp. 6513–6519, 2012.
- [7] A. V. Desai, A. Roy, P. Samanta, B. Manna, and S. K. Ghosh, "Base-Resistant Ionic Metal–Organic Framework as a Porous Ion-Exchange Sorbent," *iScience*, vol. 3, pp. 21–30, 2018.
- [8] J. R. Li, R. J. Kuppler, and H. C. Zhou, "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1477–1504, 2009.
- [9] Y. Lee, M. Jang, H. Cho, H. Kwon, S. Kim, and W. Ahn, "ZIF-8 : A comparison of synthesis methods," *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 276–280, 2015.
- [10] L. Grajciar, O. Bludský, and P. Nachtigall, "Water adsorption on coordinatively unsaturated sites in CuBTC MOF," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, no. 23, pp. 3354–3359, 2010.
- [11] K. Tan and Y. J. Chabal, "Interaction of Small Molecules within Metal Organic Frameworks Studied by In Situ Vibrational Spectroscopy."
- [12] T. Journal, P. Chemistry, S. Natesakhawat, and N. Energy, "Adsorption Properties of Hydrogen and Carbon Dioxide in Prussian Blue Analogues $M_3 [Co(CN)_6]_2$, $M = Co, Zn$," no. April, pp. 2–8, 2014.
- [13] M. C. Cn, M. Co, S. Natesakhawat, J. T. Culp, C. Matranga, and B. Bockrath, "Adsorption Properties of Hydrogen and Carbon Dioxide in Prussian Blue Analogues," vol. 2, pp. 1055–1060, 2007.
- [14] C. F. W. Jr, P. K. Thallapally, and B. P. McGrail, "Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Competitive adsorption study of CO₂ and SO₂ on Co II $3 [Co III(CN)_6]_2$ using DRIFTS," vol. 77, pp. 287–291, 2010.
- [15] A. García-ortiz, A. Grirrane, E. Reguera, and H. García, "Mixed (Fe²⁺ and Cu²⁺) double metal hexacyanocobaltates as solid catalyst for the aerobic oxidation of oximes to carbonyl compounds," vol. 311, pp. 386–392, 2014.
- [16] X. Li, J. Liu, A. I. Rykov, H. Han, C. Jin, X. Liu, and J. Wang, "Applied Catalysis B : Environmental Excellent photo-Fenton catalysts of Fe – Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 179, pp. 196–205, 2015.

- [17] V. A. Online, P. Nie, L. Shen, H. Luo, B. Ding, G. Xu, J. Wang, and X. Zhang, "materials for lithium ion batteries †," pp. 5852–5857, 2014.
- [18] L. Hu, P. Zhang, Q. Chen, J. Mei, and N. Yan, "RSC Advances Room-temperature synthesis of Prussian blue analogue $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ porous nanostructures and their CO_2 storage properties," pp. 1574–1578, 2011.
- [19] H. Tang, Z. Chu, C. Li, X. Ren, C. Xue, and W. Jin, "Compact film fabrication of porous coordination polymer $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ and its reversible vapochromic behavior," pp. 10249–10255, 2016.
- [20] P. K. Thallapally, R. K. Motkuri, C. A. Fernandez, B. P. Mcgrail, and G. S. Behrooz, "Prussian Blue Analogues for CO_2 and SO_2 Capture and Separation Applications," no. 8, pp. 4909–4915, 2010.
- [21] C. F. W. Jr, P. K. Thallapally, and B. P. Mcgrail, "Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy Adsorption of CO_2 on $\text{Co II}_3[\text{Co III}(\text{CN})_6]_2$ using DRIFTS," vol. 74, pp. 629–634, 2009.
- [22] C. L. C. Carvalho, A. T. B. Silva, L. J. A. Macedo, and R. A. S. Luz, "New Hybrid Nanomaterial Based on Self-Assembly of Cyclodextrins and Cobalt Prussian Blue Analogue Nanocubes," pp. 14594–14607, 2015.

Chapitre 6.

Etude de l'encapsulation de l'anthracène par le ZIF8 suivie par luminescence.

Table des matières

Introduction.....	189
Résultats et discussion	190
1 Préparation des matériaux.....	190
2 Caractérisation thermique	190
3 Caractérisation texturale et structurale	195
4 Caractérisation spectroscopique des cristaux d'anthracène	195
5 Caractéristiques des bandes d'anthracènes.....	195
6 Propriétés de luminescence du nouveau matériau hybride	199
Conclusion	204
Références.....	206

Introduction

La structure zéolitique en imidazolate de zinc (ZIF8) est un matériau organométallique microporeux cristallisé en système cubique avec une topologie sodalite. La description physicochimique de cette structure a été faite précédemment. Depuis sa découverte, le ZIF8 a été considéré comme un matériau potentiellement intéressant dans de nombreuses applications telles que en autres, la séparation d'hydrocarbures, l'adsorption des HAP ou la catalyse hétérogène en raison de ses propriétés physicochimiques et structurales très intéressantes [1]–[4].

Dans ce chapitre nous examinons la possibilité offerte par l'usage de molécules fluorescentes sélectionnées de sonder les surfaces internes et externes d'un MOF suite à leur adsorption par ce matériau. On s'attend à observer des modifications des propriétés photophysiques de la sonde moléculaire traduisant la présence de différents sites d'adsorption qui pourraient être des sites de réactivité différente pour le ZIF8 ainsi que des effets spécifiques dus au confinement dans le cas de la molécule encapsulée.

L'anthracène, un hydrocarbure aromatique a été choisi pour les raisons suivantes :

- (i) Dans l'UV-Visible cette molécule présente des propriétés spectroscopiques bien connues, (ii) Elle est trop volumineuse pour pénétrer dans les cages du ZIF8 à cause de ses fenêtres trop étroites. En effet ces cavités ont un diamètre de 3.6 Å. Cette donnée est cruciale car nous voulions distinguer les phénomènes régissant le comportement de l'anthracène encapsulé. Cette encapsulation ne pourra donc se faire qu'au cours de la synthèse du ZIF.
- (ii) (iii) le ZIF8, comme cela a été démontré dans les chapitres précédents, est bien connu pour son caractère hydrophobe et il en est de même pour l'anthracène. Ceci constitue une situation favorable pour observer une adsorption efficace de l'anthracène et la perturbation de ses propriétés électroniques. Dans un premier temps, le ZIF8 a été préparé selon la voie de synthèse publiée par Galve *et al* [5].

Dans ce chapitre ne seront aussi présentés les protocoles de synthèse du ZIF8 seul et de l'encapsulation de l'anthracène dans le ZIF8 à différentes concentrations ([Chapitre 2](#)).

Résultats et discussion

1 Préparation des matériaux

Avant de passer à l'étude des propriétés d'adsorption et de luminescence du ZIF8 en interaction avec les molécules d'anthracène encapsulées, il convient d'estimer les tailles caractéristiques du système avant l'encapsulation de la sonde car beaucoup de molécules fluorescentes sont trop grandes pour tenir dans les grandes cavités du ZIF8.

Pour analyser la possibilité d'une introduction de la molécule d'anthracène dans ce MOF, il a fallu déterminer plusieurs paramètres relatifs à des volumes et à des dimensions.

L'analyse de l'isotherme d'adsorption d'azote nous a donné le volume poreux du ZIF8 qui est de $0.489 \text{ cm}^3/\text{g}$ ainsi que sa surface extérieure qui est de $36 \text{ m}^2/\text{g}$. Sur la base de données de modélisation, le volume géométrique d'une cavité a été trouvé proche de 776 \AA^3 , mais il ne prend pas en compte le volume de Van der Waals des atomes qui délimitent la cavité. Le nombre de cavités par gramme de ZIF8 est proche de 63×10^{16} .

Le volume de Van der Waals d'une molécule calculé à l'aide de la méthode développée par Bondi et Abraham est d'environ 165 \AA^3 [6][7]. Ces données nous permettent de dire que la masse d'anthracène nécessaire pour piéger une molécule par cavité du ZIF8 est de 0.89 g par gramme du MOF.

Dans un premier temps nous nous sommes concentrés sur l'interaction anthracène - ZIF8 et sur les effets potentiels du confinement de la sonde. Aussi dans la synthèse de l'hybride nous avons tenté de minimiser la probabilité d'encapsuler plus d'une molécule d'anthracène par cavité afin d'éviter les interactions entre molécules sondes telles que les phénomènes de transfert d'énergie. Le ratio d'occupation statistique a été fixé à moins de un en utilisant des solutions d'anthracène diluées. Expérimentalement, cette fraction a été obtenue par le contrôle de la concentration des composants dans les solutions de synthèse pour l'encapsulation. Pour l'étude de l'adsorption en surface, les microparticules de ZIF8 pur ont été immergées dans des solutions de la sonde de concentration choisie.

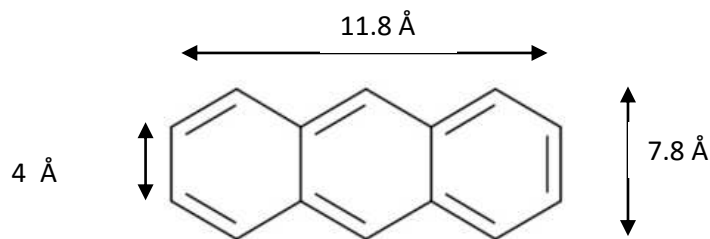


Figure 1 : Structure chimique moléculaire de l'anthracène[8]

La surface de l'anthracène est estimée comme étant proche de 91 \AA^2 [9]. En premier lieu, l'isotherme d'adsorption de l'anthracène sur le ZIF8 seul a été déterminée pour plusieurs concentrations d'anthracène dissout dans du cyclohexane contenant une masse de ZIF8 constante.

2 Adsorption de la monocouche d'anthracène sur ZIF8 en solution

2.1 Stabilité du ZIF8 dans le cyclohexane

La stabilité du ZIF8 en solution a été effectuée avant les tests d'adsorption afin de vérifier que la stabilité structurale et texturale, réalisée respectivement par les mesures de diffractions des rayons X et de volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K, soit vérifiée (Figure 2).

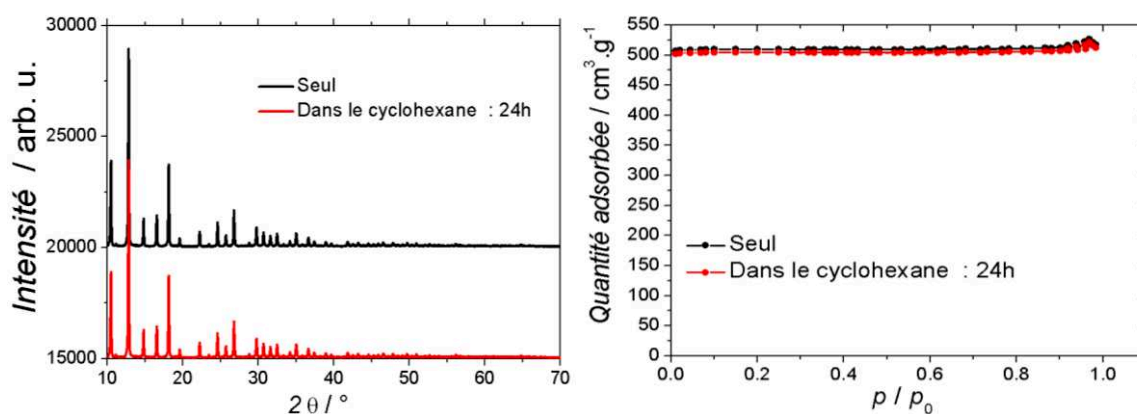


Figure 2 : Les Diagrammes de diffraction (à gauche) et les isothermes d'adsorption d'azote à 77K (à droite) du ZIF8 seul et après son immersion dans le cyclohexane pendant 24h. Le matériau a été récupéré, séché puis caractérisé.

Ces résultats montrent une excellente stabilité structurale et texturale du ZIF8 seul et après son contact dans le cyclohexane.

2.2 Cinétique d'adsorption

Avant de tracer l'isotherme d'adsorption, il a fallu estimer le temps d'établissement de l'équilibre thermodynamique entre l'antracène et le ZIF8. Dans la (Figure 3), on a représenté la quantité d'antracène adsorbée en fonction de temps à une température de 30°C.

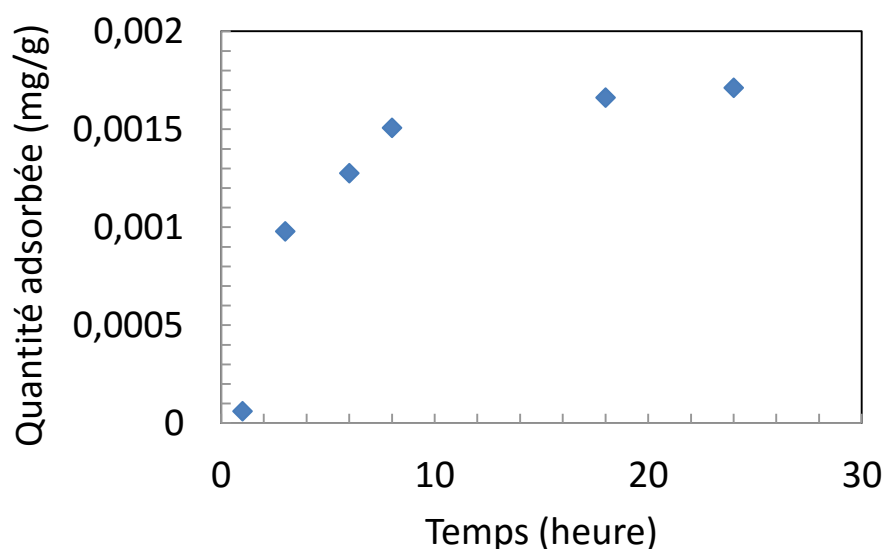


Figure 3: Evolution de la quantité adsorbée de l'antracène adsorbée à l'équilibre en fonction du temps de contact et de la concentration initiale de l'antracène.

Initialement, la cinétique d'adsorption est rapide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité des sites actifs sur la surface du ZIF8. Ensuite, elle devient plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre après l'occupation de la majorité des sites par les molécules d'antracène. On note également qu'au plateau de saturation, la quantité adsorbée est de 0.0017 mg d'antracène / g de ZIF8 et la petitesse de cette valeur s'explique par la faible surface externe du ZIF8.

Les cinétiques ont été analysées pour évaluer le mécanisme d'adsorption de l'antracène sur le ZIF8. Deux modèles simplifiés, tels que pseudo premier ordre et pseudo second ordre, ont été utilisés pour tester la cinétique d'adsorption. Celui qui a représenté mieux le phénomène a été le pseudo second ordre modélisé par l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{KQ_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Où K est la constante du modèle pseudo second ordre, t est le temps, Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre et Q_t est la quantité d'adsorption maximale. Le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une relation linéaire avec une pente de 1/Q_e et une valeur de 1/KQ_e² comme coordonnées à l'origine de la droite.

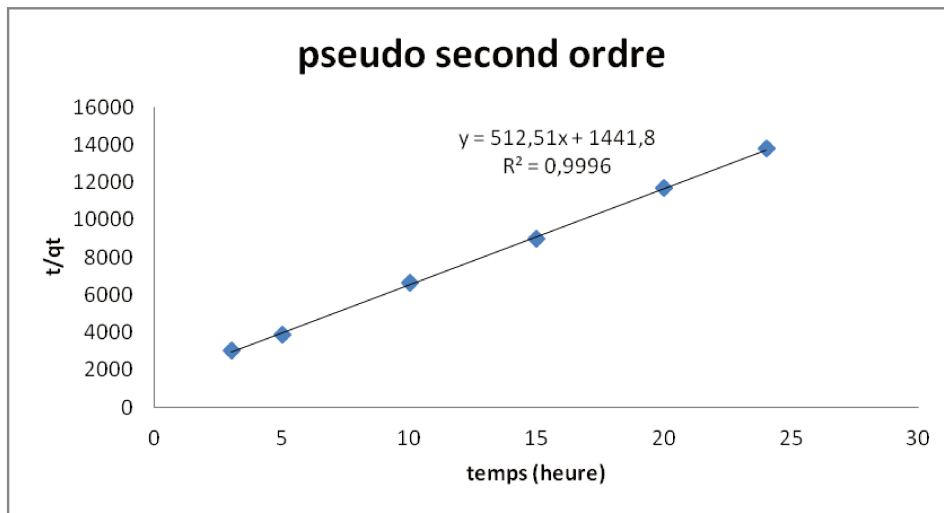


Figure 4 : Modèle cinétique « pseudo-second ordre appliqué à l'adsorption de l'antracène sur le ZIF8.

Le coefficient de corrélation (R²) proche de l'unité indique que le modèle pseudo second ordre est approprié pour décrire le mécanisme de cinétique d'adsorption.

2.3 Isotherme d'adsorption

L'isotherme a été déterminée selon l'équation suivante, et tracée sur la (Figure 5) :

$$\Gamma = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m_s}$$

Où C_i et C_e sont respectivement les concentrations de la solution avant et après adsorption de la sonde, V est le volume de la solution utilisée et m_s est la masse du ZIF8 seul.

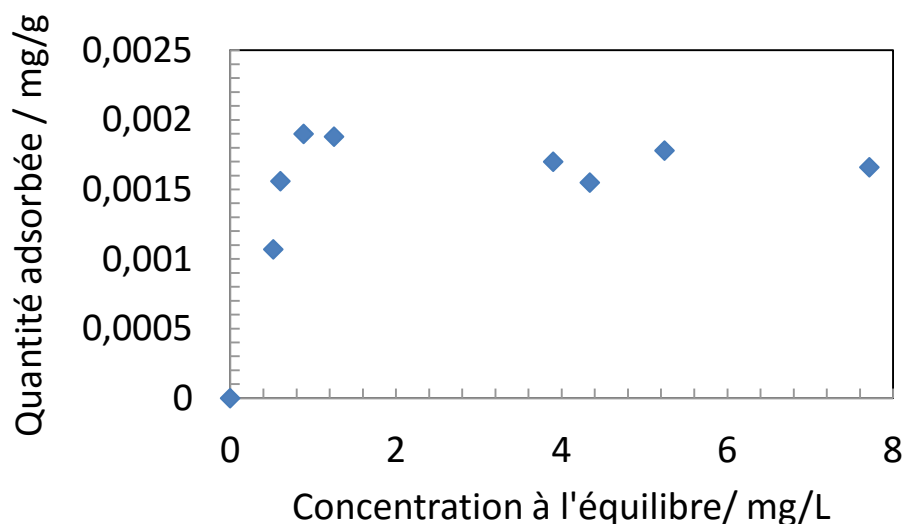


Figure 5 : Isotherme d'adsorption de l'anthracène par ZIF8 en solution à 30°C.

En nous basant sur les données expérimentales associées au plateau de saturation de l'isotherme d'adsorption en termes de concentration initiale en anthracène et en quantité de ZIF8, nous avons donc préparé un échantillon de ZIF8 recouvert d'anthracène. Après plusieurs centrifugations de la solution contenant le ZIF8 recouvert par l'anthracène, le solide final obtenu a été séché à 80°C pendant 2 heures avant les mesures de caractérisation structurales et spectroscopique.

2.4 Estimation de la monocouche

La monocouche a été estimée en considérant plusieurs facteurs tels que, (i) la surface externe du ZIF8, 30.6 m²/g calculée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote du ZIF8 traitée par le modèle t-plot, (ii) la masse du ZIF8, 1,5 g, (iii) la surface de Van der Waals d'une molécule d'anthracène estimée à 91 Å² [8] et (vi) de 6 ml le volume du solvant.

D'après toutes ces données on a calculé qu'il fallait une solution de concentration 1.84x10⁻⁴ mol/L pour obtenir une monocouche avec 1.5 g de ZIF8. Cette valeur est cohérente avec les quantités d'adsorption d'anthracène à saturation, ce qui indique qu'à saturation on a l'établissement d'une monocouche d'anthracène adsorbé.

3 Caractérisation thermique

La présence de l'antracène dans les matériaux préparés avec différentes méthodes explicitées ci-dessus pour (i) la préparation de l'adsorption de la monocouche d'antracène en surface du ZIF8 (AS-ZIF8) et (ii) par la synthèse du ZIF8 en présence de l'antracène qui a permis de produire le ZIF8 encapsulant l'antracène, explicitée dans le chapitre « méthodes et matériaux », a été investiguée par l'analyse thermique. Sur la (Figure 6), les courbes obtenues pour l'antracène pur, le ZIF8 seul, le AS-ZIF8 et le AE-ZIF8 sont présentées. L'analyse a été faite sous air entre 40°C et 900°C avec une rampe de 10°C/min.

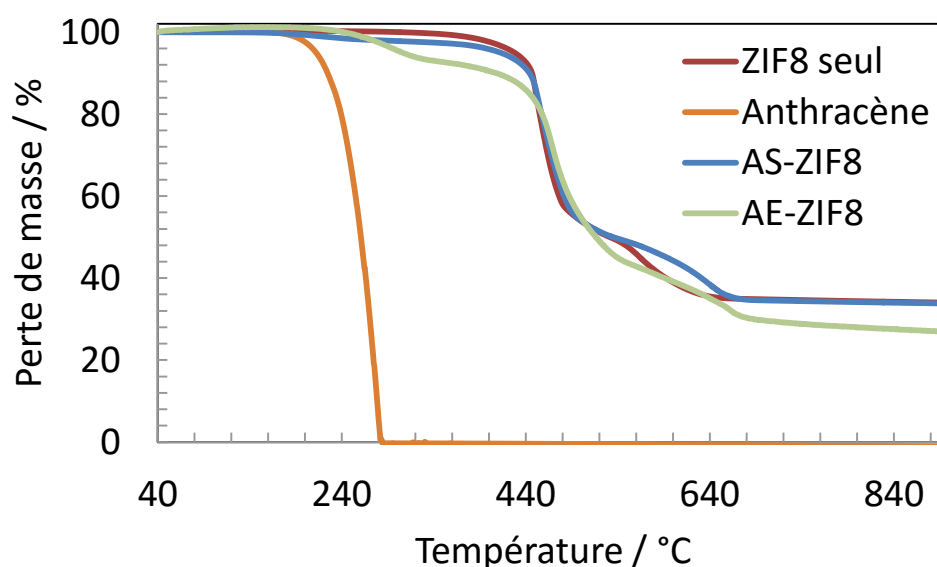


Figure 6 : Analyse thermogravimétrique sous air de l'antracène pur (en orange), du ZIF8 seul (en rouge), du ZIF8 adsorbant l'antracène sur sa surface « AS-ZIF8 » (en bleu) et du ZIF8 encapsulant l'antracène dans les cavités « AE-ZIF8 ».

La décomposition de l'antracène pur dans l'air se situe classiquement à 280°C, température inférieure à sa température de vaporisation située à 339.85°C. La décomposition de ZIF8 se fait en deux étapes consécutives (480°C et 550°C) comme cela a déjà été constaté précédemment et confirmé par Kida et al. [10]. La courbe obtenue dans le cas du **AS-ZIF8** est très similaire à celle trouvée avec le ZIF8 seul, la seule différence importante étant une perte de masse de 3% à environ 280°C. Cette perte de masse est en accord avec la quantité adsorbée à saturation de l'isotherme d'adsorption, autour de 0.0025 mg/g, en gardant à l'esprit que cette quantité adsorbée est liée à la surface externe du matériau uniquement. La température correspondant à cette première étape de dégradation est très proche de celle trouvée avec l'antracène pur. Au-delà de l'observation de la monocouche d'antracène à la

surface de ZIF8, on peut en déduire que l'interaction entre le ZIF8 et l'antracène adsorbé ne modifie pas la stabilité thermique de ce dernier. Cependant, on peut noter que la dégradation complète du **AS-ZIF8** se produit à des températures plus élevées (plus de 10°C) par rapport au ZIF8 seul. Cela peut être interprété en disant que les molécules d'antracène ont constitué un bouclier thermique, minimisant le transfert thermique en ce qui a induit un retard dans l'oxydation de la structure du ZIF8.

Dans le cas du **AE-ZIF8**, dans lequel l'antracène est encapsulé dans les cavités de ZIF8, la courbe thermogravimétrique présente également trois pertes de masse. La première (8%, centré à 292 °C) qui peut être attribué à l'antracène encapsulé. Le décalage de la température de décomposition suggère fortement que les espèces encapsulées sont plus thermostables que les espèces adsorbées en surfaces. Dans le cas présent, les cages du ZIF8 agissent comme un bouclier pour la sonde moléculaire encapsulée. Deux autres pertes de masse (47% et 5%) peuvent être attribuées respectivement à la dégradation de la structure du ZIF8 à 472°C et à 665°C. Ces températures sont supérieures de 30°C à celles du ZIF8 seul, ce qui indique une stabilisation de la structure hybride hôte/invité par rapport aux entités individuelles.

4 Caractérisation texturale et structurale

Les propriétés texturales des ZIF8 synthétisées ont été déterminées par adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées sur la (Figure 7).

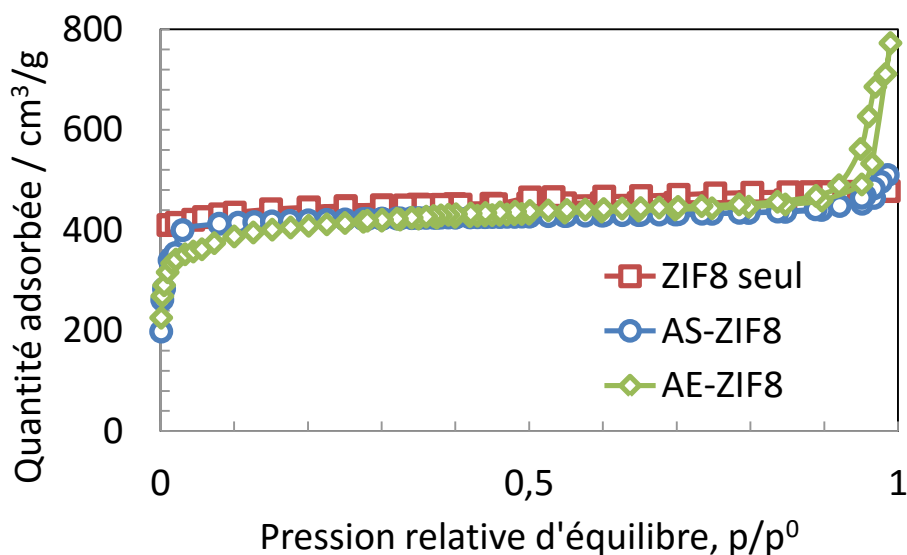


Figure 7 : Isothermes d'adsorption d'azote sur les ZIFs à 77 K. Le ZIF8 adsorbant l'antracène sur sa surface « AS-ZIF8 » (en bleu) et du ZIF8 encapsulant l'antracène dans les cavités « AE-ZIF8 ».

La forme des isothermes d'adsorption est conforme aux résultats publiés antérieurement pour ce matériau[11]. Dans le cas du ZIF8 seul, la courbe obtenue est typique d'un matériau purement microporeux caractérisé par une adsorption d'azote très élevée à une basse pression relative très faible. Une fois que la microporosité est remplie, un plateau est atteint, indiquant un mécanisme d'adsorption monocouche multicouche se produisant sur la surface externe du ZIF8. La planéité du plateau de saturation indique que l'étendue de la surface externe est très faible par rapport à la surface spécifique globale du matériau. La surface spécifique équivalente obtenue avec le modèle BET est de $1808 \text{ m}^2/\text{g}$. A partir d'une analyse t-plot de l'isotherme d'adsorption, la surface externe s'est avérée être de $30.7 \text{ m}^2/\text{g}$, soit 1.7% de la surface totale. Lorsque l'antracène est adsorbé sur la surface externe du ZIF8, l'isotherme d'adsorption est très similaire à celui du ZIF8 seul avec une surface équivalente de $1740 \text{ m}^2/\text{g}$. La masse de l'antracène adsorbé sur la surface externe du ZIF8 peut être déduite du rapport de ces données, à savoir environ 3.8% de la masse du AS-ZIF8. Cette masse est cohérente avec celle déduite de l'analyse thermique.

Dans le cas de l'antracène encapsulé, le plateau de saturation est réduit par rapport au ZIF8 seul et à celui du AS-ZIF8, ce qui signifie l'antracène se trouve dans les cavités du ZIF8, réduisant ainsi l'accessibilité à l'azote. En conséquence, la surface spécifique équivalente est réduite à $1498 \text{ m}^2/\text{g}$. La perte de surface spécifique entre le ZIF8 seul et le AE-ZIF8 est d'environ 17%. Ce rapport n'est pas cohérent avec la perte de masse observée pour le AE-ZIF8 mentionnée ci-dessus (8%). Une explication est que, dans ce cas, l'antracène a deux

effets additifs : (i) sa masse diminue la surface spécifique exprimée en gramme de matière, (ii) les espèces anthracènes étant encapsulées, elles empêchent une occupation complète pour les molécules d'azote.

La structure cristalline des trois matériaux a été déterminée par la diffraction des rayons X. Les diagrammes obtenus sont représentés à la (Figure 8).

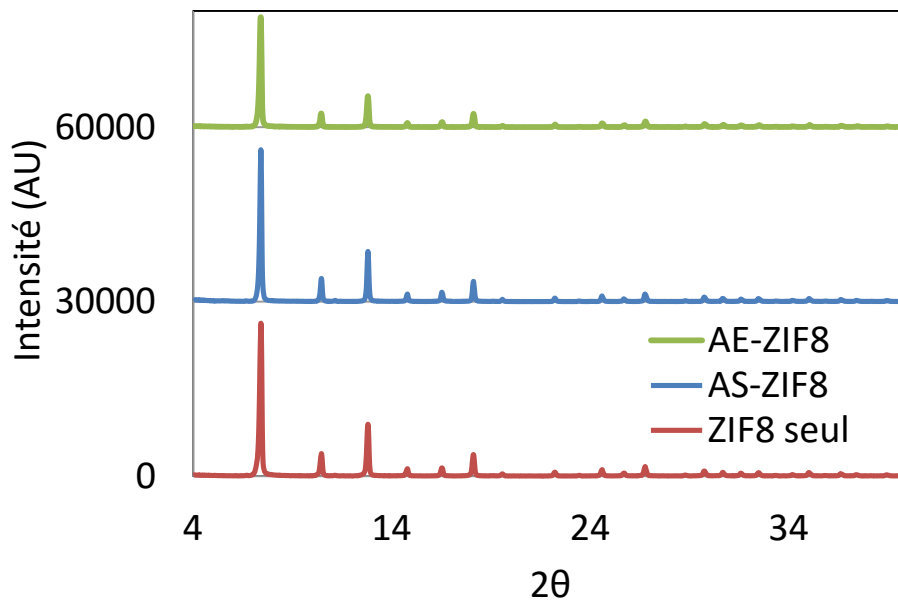


Figure 8 : Les diagrammes de diffraction des rayons X sur les ZIFs. Le ZIF8 seul (en rouge), le ZIF8 adsorbant l'anthracène sur sa surface « AS-ZIF8 » (en bleu) et du ZIF8 encapsulant l'anthracène dans les cavités « AE-ZIF8 ».

Le diagramme obtenu pour le ZIF8 seul est cohérent celui du ZIF8 commercial étudié dans le cadre des travaux de la thèse dans un autre contexte, confirmant ainsi la cristallinité du ZIF8 avec des pics de diffractions caractéristiques à 7.3 ° (011), 10.2 ° (002) et 12.7 ° (112) [2]. On peut voir que l'anthracène a une influence mineure sur la structure hôte du ZIF8, les mêmes motifs pouvant être trouvés pour AE-ZIF8 et AS-ZIF8, mais avec des pics un peu moins intenses et légèrement élargis. Ceci indique une faible modification des paramètres de maille de la structure du ZIF8 suite à l'encapsulation de l'anthracène.

5 Caractérisation spectroscopique des cristaux d'anthracène

Les spectres DRUV et de fluorescence des cristaux d'anthracène ont été enregistrés pour permettre une comparaison avec les différents spectres de l'ensemble des matériaux préparés et sont représentés sur la (Figure 9).

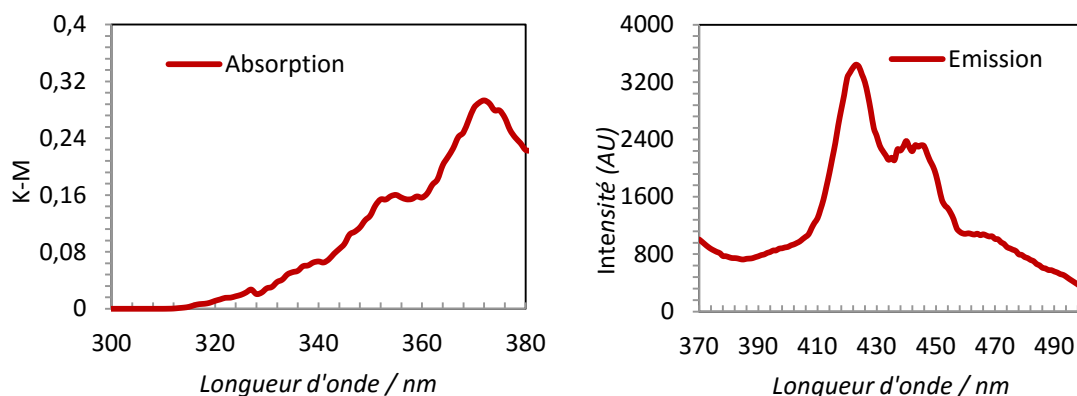


Figure 9: Les spectres des cristaux d'anthracènes. (à gauche) le spectre DRUV et (à droite) le spectre de fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm).

Le spectre DRUV des microcristaux d'anthracène a révélé une structure large et bruitée qui est décalée dans le sens bathochrome de 2 à 4 nm par rapport au spectre de la solution et est situé dans la région attendue. Cependant, la fluorescence des microcristaux présente une structure vibratoire mieux résolue. Ces spectres sont similaires à ceux décrits par Glinski *et al* [12][13]. Une contribution de la fluorescence de molécules d'anthracène isolées au spectre DRUV global des cristaux pourrait expliquer les fluctuations observées sur le spectre. Ces tests sont faits, rappelons-le, pour vérifier l'absence de cristaux dans les échantillons de AE-ZIF8 pur.

6 Propriétés de luminescence du nouveau matériau hybride

Nous avons tout d'abord examiné les propriétés de fluorescence de l'anthracène et du ZIF8 avant d'étudier les spectres des matériaux ZIF8 encapsulant et adsorbant l'anthracène en surface.

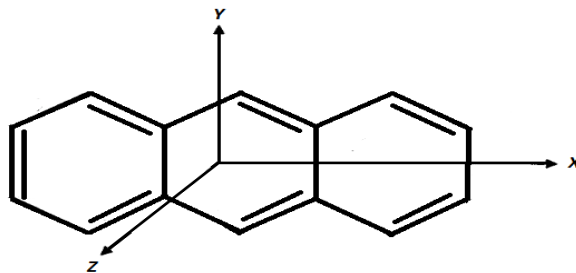


Figure 10 : La structure de la molécule de l'anthracène[14].

L'anthracène a une symétrie élevée (D_{2h}) et sa forme est proche de celle d'un ellipsoïde [15]. Les bandes d'absorptions et d'émission de l'anthracène dans la région allant de 300 nm à 500 nm qui sont dues à des transitions singulet-singulet $\pi\text{-}\pi^*$ (Figure 11). Les moments de transitions pour la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$ sont dirigés le long de l'axe Oy tandis que le moment de transition $S_0 \rightarrow S_2$ coïncide avec l'axe Ox, tous deux situés dans le plan de la molécule (Figure 10).

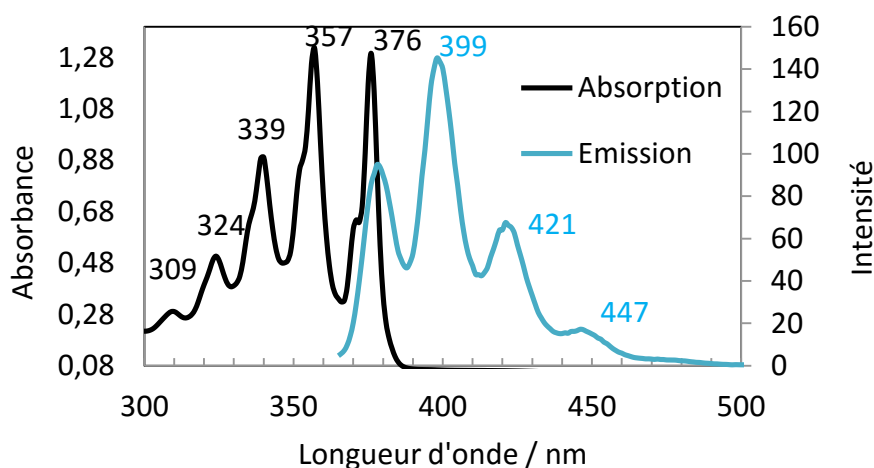


Figure 11 : Les spectres d'excitation et de fluorescence de l'anthracène dissous dans le cyclohexane avec une concentration de 10^{-4} mol/L ($\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm).

Des éléments importants caractérisent la transition entre les niveaux S_0 et S_1 . Le plus remarquable est la structure vibronique marquée des spectres caractérisés par une progression des bandes n'ayant pas la même intensité [16]. Les autres caractéristiques sont le fort chevauchement des bandes 0-0 typiques d'un hydrocarbure polyaromatique rigide et la relation « image miroir » des spectres d'excitation et émission qui est également liée à la rigidité de la molécule (Figure 12).

L'absorption et la fluorescence de la monocouche de l'antracène adsorbée sur des microcristaux de ZIF8 « AS-ZIF8 » sont représentées sur la (Figure 10).

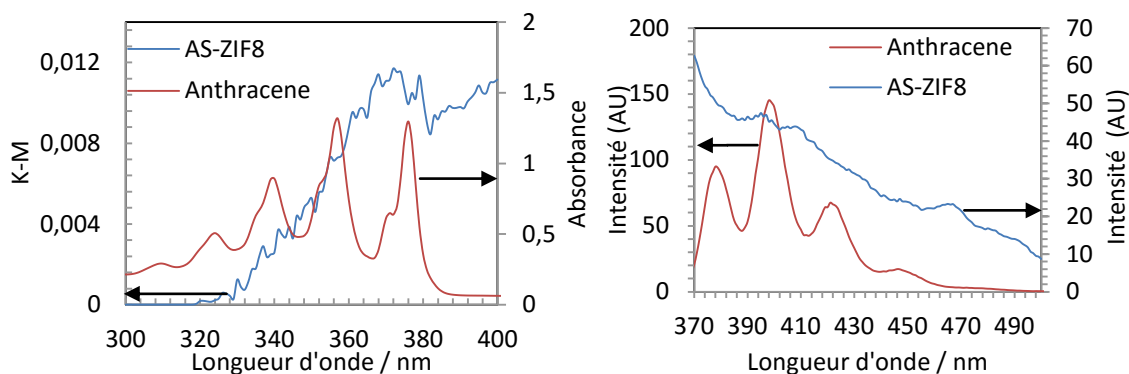


Figure 12 : Le spectre UV de l'antracène dissous dans le cyclohexane et le DRUV de l'antracène adsorbé en surface AS-ZIF8 » (à gauche). Le spectre de fluorescence de l'antracène dissous dans le cyclohexane et adsorbé en surface du ZIF8 « AS-ZIF8 » ($\lambda_{ex} = 340$ nm) (à droite).

Dans le cas des spectres DRUV de la monocouche d'antracène adsorbée sur le ZIF8, les bandes sont très faibles mais visibles et peuvent être localisées par rapport au spectre de l'antracène en solution.

Dans le cas des spectres de fluorescence, des légers décalages et des différences d'intensité sont observés pour le spectre de la monocouche d'antracène par rapport au spectre d'émission de l'antracène en solution. La différence d'intensité peut s'expliquer par la contribution de la diffusion due aux particules du ZIF8. Le décalage des bandes peut indiquer une modification des caractéristiques électroniques de la molécule d'antracène en interaction avec la surface du ZIF8. Ces signaux sont trop faibles pour permettre une analyse des effets de l'adsorption

L'absorption et la fluorescence de l'antracène encapsulé dans les cavités de ZIF8 « AE-ZIF8 » sont représentées sur la (Figure 13).

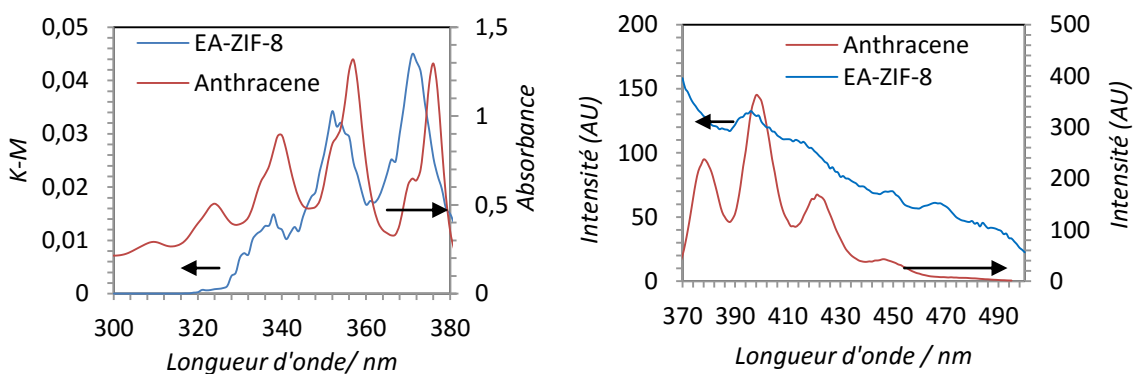


Figure 13 : Le spectre UV de l'anthracène dissous dans le cyclohexane et le DRUV de l'anthracène encapsulé dans le ZIF8 « AE-ZIF8 » (à gauche). Le spectre de fluorescence de l'anthracène dissous dans le cyclohexane et encapsulé dans le ZIF8 « AE-ZIF8 » ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$) (à droite).

Sur la (Figure 13) de gauche, nous observons que l'encapsulation de l'anthracène a entraîné une disparition des composantes vibroniques dans la partie de haute énergie de la bande d'absorption $S_0 \rightarrow S_1$. Cette caractéristique inattendue semble équivalente à la restriction d'une vibration intramoléculaire de la sonde moléculaire. Ces sondes moléculaires sont seules dans leur cavité et cette observation est peut-être le résultat d'un fort confinement de la molécule d'anthracène. Des mesures d'anisotropie de leur fluorescence ont été effectuées mais les valeurs obtenues étaient nulles dans la limite de la fluctuation du signal pour tout les taux d'anthracène encapsulé. Cependant, le désordre orientationnel des microcristaux dans les échantillons ne peut pas nous permettre de savoir si la molécule d'anthracène tourne presque librement au sein de la cavité du ZIF8 en 3D ou si elle est fixée par des interactions spécifiques avec certains atomes de la paroi de la cavité.

Kai Wang et al [12] ont étudié la molécule de carbazole dans le cadre de l'amélioration de l'efficacité des émissions des fluophores induite par de hautes pressions à l'état solide et ils ont montré que l'amélioration est attribuée à la restriction de certains processus de vibration IR de l'espèce fluorescente (RIV). Ce phénomène résulte principalement de la restriction de la vibration d'étirement de N–H par l'augmentation des interactions N–H $\cdots\pi$ sous haute pression. D'autres études récentes faites sur l'anthracène contiennent des observations similaires. Mais dans ces études il n'y a jamais eu, à notre connaissance, production de spectres d'excitation montrant l'effet que nous avons observé sur l'excitation et qui serait original.

L'absorption et la fluorescence de l'antracène encapsulé à différentes concentration dans les cavités de ZIF8 sont représentées sur la (Figure 14).

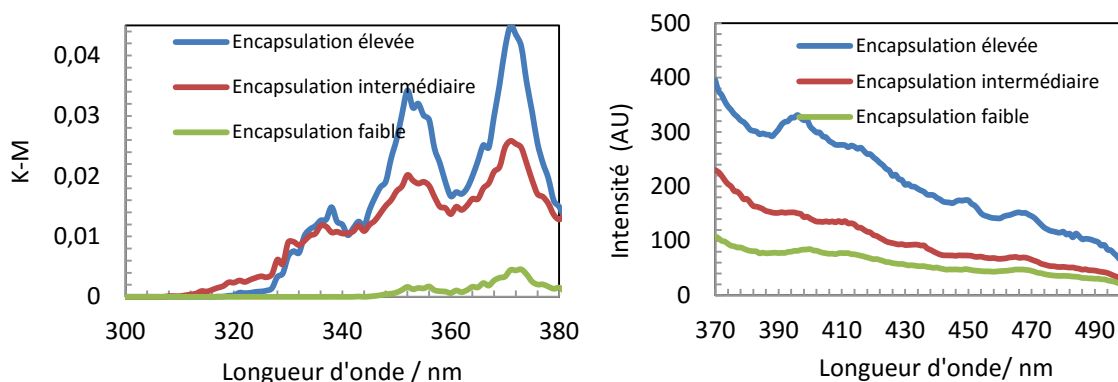


Figure 14 : Les spectres DRUV de l'antracène encapsulé à différentes concentration dans le ZIF8 (à gauche). Les quantités encapsulées correspondantes sont environ : $Q = 12$ mg anth/g ZIF8 (concentration élevée, soit 3 molécules/100 cavités de ZIF8), $Q = 9$ mg anth/g ZIF8 (concentration intermédiaire, soit 2 molécules/100 cavités de ZIF8) et $Q = 5$ mg anth/g ZIF8 (concentration faible, soit 1 molécule/100 cavités de ZIF8). Le spectre de fluorescence de l'antracène encapsulé à différentes concentration dans le ZIF8 ($\lambda_{ex} = 340$ nm) (à droite).

L'intensité de l'émission de l'antracène encapsulé reflète bien l'augmentation du nombre des cavités occupées par des molécules isolées et l'absence de formation de dimères, ce qui est important pour la suite de notre travail. Il faut remarquer que si le confinement et le rapprochement des molécules sous l'effet de hautes pression décrit dans la littérature entraîne une augmentation des rendements quantiques d'émission, celui que nous avons observé pourrait avoir l'effet contraire par abaissement de la section de capture des photons, bien sûr en fonction des longueurs d'onde utilisées pour l'excitation des chromophores.

7 Propriétés spectroscopiques d'antracène avec un taux d'encapsulation élevée

Les résultats précédents ont donc montré, que le taux d'encapsulation est corrélé à l'intensité émise par la fluorescence de l'antracène. La même tendance a été observée avec un taux d'encapsulation plus élevée, obtenu par une autre méthode de synthèse (Chapitre 2), illustrée sur la (Figure 15).

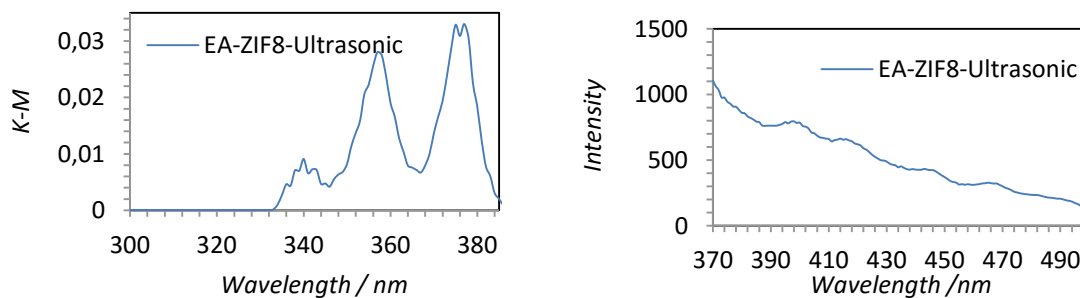


Figure 15 : Les spectres DRUV de l'anthracène encapsulé par le ZIF8 (à gauche). La quantité d'anthracène encapsulé correspondante est de 80 mg anth/g ZIF8 (soit 20 molécules/ 100 cavités).

La méthode de synthèse utilisée a permis d'encapsuler environ 20 molécules / 100 cavités. La seule variation observée par rapport au taux d'encapsulation de 3 molécules / 100 cavités est l'augmentation importante de l'intensité. Cela confirme que les molécules sont dispersées dans le réseau du ZIF8 et qu'il n'y ait pas d'interaction possible entre les anthracènes. On constate aussi que la RIV est plus clairement observée

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'adsorption d'une monocouche et l'encapsulation de l'anthracène sur et dans le ZIF8. Nous avons montré que le ZIF8 possède une excellente stabilité structurale et texturale dans le solvant cyclohexane utilisé pour les synthèses. De plus la stabilité thermique de l'anthracène a été améliorée lorsqu'il est encapsulé et il en est de même pour le ZIF8, lorsqu'il est recouvert par la monocouche d'anthracène. Il a été aussi montré que les caractéristiques photo-physiques de l'anthracène ont été modifiées lors de son adsorption et de son encapsulation dans le ZIF8. Dans ce dernier cas. La disparition des composantes vibroniques de plus hautes énergies du spectre d'absorption correspond à une RIV résultant des forces de confinement qui s'exercent sur la sonde isolée.

Références

- [1] H. Liu, P. Guo, T. Regueira, Z. Wang, J. Du, and G. Chen, "Irreversible Change of the Pore Structure of ZIF - 8 in Carbon Dioxide Capture with Water Coexistence," *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, No. 24 , p. 13287-13294. 2016.
- [2] W. Li, X. Wu, H. Liu, J. Chen, W. Tang, and Y. Chen, "Hierarchical hollow ZnO cubes constructed using self-sacrificial ZIF-8 frameworks and their enhanced benzene gas-sensing properties," *New J. Chem.*, vol. 39, no. 9, pp. 7060–7065, 2015.
- [3] G. Zheng, S. De Marchi, and V. López-puente, "Encapsulation of Single Plasmonic Nanoparticles within ZIF-8 . SERS Analysis of MOF Flexibility," *Small*, pp. 1–24. 2016.
- [4] Nuria L, A. Galve, César R, Carlos T, Joaquin Coronas "CAF&ZIF8 : one step encapsulation of caffeine in MOF," *ACS appl. Mater. Interfaces.*, pp 5016-5021. 2012.
- [5] N. Liédana, A. Galve, C. Rubio, C. Téllez, and J. Coronas, "CAF@ZIF-8: One-step encapsulation of caffeine in MOF," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 5016–5021, 2012.
- [6] A. Bondi, "Van der waals volumes and radii," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no. 3, pp. 441–451, 1964.
- [7] M. H. Abraham, M. H. Abraham, A. Ibrahim, A. Ibrahim, A. M. Zissimos, A. M. Zissimos, Y. H. Zhao, Y. H. Zhao, J. Comer, J. Comer, D. P. Reynolds, and D. P. Reynolds, "Application of hydrogen bonding calculations in property based drug design.," *Drug Discov. Today*, vol. 7, no. 20, pp. 1056–63, 2002.
- [8] Y. Zhang, M. I. Sluch, M. M. Somoza, and M. A. Berg, "Ultrafast dichroism spectroscopy of anthracene in solution. I. Inertial versus diffusive rotation in benzyl alcohol," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 9, pp. 4212–4222, 2001.
- [9] G. S. Jas, Y. Wang, S. W. Pauls, C. K. Johnson, and K. Kuczera, "Influence of temperature and viscosity on anthracene rotational diffusion in organic solvents: Molecular dynamics simulations and fluorescence anisotropy study," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, no. 21, pp. 8800–8812, 1997.
- [10] K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, and Y. Miyake, "Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution," *CrystEngComm*, vol. 15, no. 9, pp. 1794–1801, 2013.
- [11] X. Fan, W. Wang, W. Li, J. Zhou, B. Wang, J. Zheng, and X. Li, "Highly porous ZIF-8 nanocrystals prepared by a surfactant mediated method in aqueous solution with enhanced adsorption kinetics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 17, pp. 14994–14999, 2014.
- [12] Y. Gu, K. Wang, Y. Dai, G. Xiao, Y. Ma, Y. Qiao, and B. Zou, "Pressure-Induced Emission Enhancement of Carbazole: The Restriction of Intramolecular Vibration," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 17, pp. 4191–4196, 2017.
- [13] A. P. Kazantsev, M. Fain, and G. I. Surdutovich, "New bands in low-temperature fluorescence of anthracene crystals at high exciton concentrations," *Sov. Phys. JETP*. vol. 72, no. 1, pp. 106–118, 1977.
- [14] D. Sek, M. Siwy, M. Grucela, G. Mątecki, E. M. Nowak, G. Lewinska, J. Santera, K. Laba, M. Lapkowski, S. Kotowicz, and E. Schab-Balcerzak, "New anthracene-based Schiff bases: Theoretical and experimental investigations of photophysical and electrochemical properties," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 175, pp. 24–35, 2017.
- [15] F. P. Schwarz and S. P. Wasik, "Fluorescence Measurements of Benzene, Naphthalene, Anthracene, Pyrene, Fluoranthene, and Benzo[e]pyrene in Water," *Anal. Chem.*, vol. 48, no. 3, pp. 524–528, 1976.

- [16] W. A. Quinn, M. A. Saeed, D. R. Powell, and M. A. Hossain, "An anthracene-based tripodal chemosensor for anion sensing," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 7, no. 5, pp. 2057–2070, 2010.

Conclusions et perspectives.

Ce travail de thèse a consisté à étudier les propriétés d'adsorption et de séparation d'hydrocarbures par des polymères de coordination dans les conditions humides et s'inscrit dans le cadre général de l'étude des propriétés d'adsorption des MOFs. Des efforts considérables ont été réalisés pour comprendre et mettre en pratique ces MOFs qui sont dotés de propriétés remarquables. Malgré cette tendance, de nombreux efforts restent encore à faire particulièrement en termes de la compréhension de leur hydro-stabilité qui est un facteur clé pour leurs mises en applications. Dans cette optique, nous avons cherché à apporter une compréhension des propriétés d'adsorption et de séparation de vapeurs d'hydrocarbures en condition humide. Pour cela nous avons choisi d'utiliser des molécules sondes simples telles que, des vapeurs **d'hydrocarbures linéaires** et **cycliques**, la **molécule d'eau** et la **molécule d'anthracène**.

Il a largement été montré que la plupart des vapeurs d'hydrocarbures ne possèdent pas d'influence sur la structure des MOFs. Cependant, les molécules d'eau possèdent d'autres particularités telles que, la capacité à hydrolyser les MOFs et à entrer en compétition avec les autres adsorbables durant le processus d'adsorption et de séparation. L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique qui a été choisi pour sa propriété de fluorescence. C'est notamment grâce à cette propriété qu'on a cherché à comprendre son interaction avec le MOF. C'est spécifiquement dans cette thématique que s'inscrivent ces travaux de thèse. Ainsi, des Analogues de Bleu de Prusse ont été synthétisés, évalués et comparés à des MOFs référents, en termes des propriétés d'adsorption, de séparation en milieu humide et en stabilité hydrothermale.

L'apport de la modélisation de l'équipe AIME et celui de l'équipe IMNO de l'ICGM qui nous a fournit les matériaux a été capital. C'est grâce à la contribution de chacune de ces deux équipes qui ont permis la réalisation de **ces travaux de thèse pluridisciplinaire**.

Dans un premier temps, des **analogues de bleu de Prusse** ont été synthétisés et caractérisés afin d'avoir une connaissance suffisante sur leur propriétés structurales, texturales, spectroscopiques et thermiques. De même, pour les MOFs sélectionnés tels que, le **ZIF8** et le **CuBTC**, qui n'ont pas été synthétisés mais seulement caractérisés. Dans un deuxième temps, on a synthétisé le **ZIF8**, dans lequel nous avons encapsulé les molécules d'anthracène et

adsorbé une monocouche en surface dans le but d'apporter de nouvelles informations fondamentales.

Cette étude a permis de mettre en lumière plusieurs aspects :

- Nous avons pu montrer que les centres métalliques, la concentration des lacunes, la nature des ligands jouent un rôle important sur les propriétés d'adsorption, puisque selon ces propriétés, on peut moduler l'affinité et la capacité d'adsorption d'eau sur ces matériaux. Nous avons aussi montré que la stabilité hydrothermale des **Analogues de bleu de Prusse** est comparable ou pour d'autres meilleures que celles du **ZIF8** et du **CuBTC**, qui sont actuellement des classes de matériaux poreux de référence. Nous avons montré que l'ABP, $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ est un candidat prometteur pour la séparation des mélanges de vapeurs d'hydrocarbures dans des conditions humides notamment grâce à sa capacité d'adsorption élevée, sa surface spécifique élevée et sa très haute stabilité thermique.
- Il a été montré aussi pour la première fois une modulation du caractère hydrophobe/hydrophile du $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$. En effet, ce mécanisme a été élucidé par la simulation moléculaire avec un contrôle de la coordination de l'eau sur les centres métalliques insaturés du cobalt. Le matériau est complètement hydrophobe quand il est déshydraté, tandis qu'à un seuil de pression d'environ $p/p^0=0.03$ il devient hydrophile. Ce phénomène a été aussi démontré pour le cas de la molécule d'éthanol, une espèce polaire, capable d'engager des interactions d'hydrogène et de van der Waals. Il a aussi été montré que cette modulation ne modifie pas le caractère lipophile de ce matériau potentiellement intéressant pour de nombreuses applications.
- Par ailleurs, l'étude de l'adsorption et de la séparation de vapeurs d'hydrocarbures linéaires et cycliques apolaires sur des polymères de coordination secs et humides a révélé différentes propriétés intéressantes, en termes d'échelles d'affinité et de quantités adsorbables. En termes de propriétés de séparation, le ZIF8 n'a pu séparer tous les constituants du mélange d'hydrocarbures en présence d'eau. En revanche, le CuBTC n'a pas été capable de séparer le mélange d'hydrocarbures. Le

$\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ a pu séparer le mélange d'hydrocarbure avec et sans présence d'eau.

- L'étude de l'encapsulation de l'anthracène par le ZIF8 a montré plusieurs aspects. On a montré que la stabilité thermique de l'anthracène a été améliorée lorsqu'il est encapsulé. Il a été aussi montré que les caractéristiques photophysiques de l'anthracène ont été modifiées lors de son encapsulation dans le ZIF8 dû au phénomène de confinement. Cela s'est traduit d'une manière spectaculaire par l'extinction complète de deux bandes d'absorption de l'anthracène encapsulé.

Cette étude a apporté de nombreux résultats intéressants sur ces systèmes et plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- Il serait intéressant d'étudier théoriquement et expérimentalement les mécanismes qui gouvernent la séparation d'hydrocarbures en milieu humide, en se focalisant sur les aspects de compétition. Un appareil de spectroscopie infrarouge *in situ* a été mis en place pour aider à identifier les sites actifs mis en jeu lors de ces phénomènes.
- De plus, il serait intéressant d'étudier d'autres matériaux développés par l'équipe IMNO tels que des Clathrates d'Hofmann fonctionnalisés avec des ligands particulièrement riches en termes de taille et de chimie. De plus, il serait intéressant d'essayer de comprendre leurs propriétés d'adsorption et de stabilité hydrothermale.
- Ensuite, il serait aussi intéressant de proposer d'autres procédés de synthèse pour l'encapsulation d'autres molécules organiques fluorescentes dans la cavité d'un MOF en étudiant la cinétique d'encapsulation et le phénomène de confinement.
- Il serait aussi intéressant d'étudier la valorisation de l'énergie thermique dégagée lors du processus d'adsorption d'un de ces systèmes.

Les approches que nous avons développées au cours de ces travaux de thèse ont conduit à définir des lignes directrices concernant l'étude des paramètres physicochimiques qui contrôlent le processus d'adsorption des MOFs de façon générale.

Etude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures par des polymères de coordination en milieu humide

Ce travail de thèse a porté sur l'étude des propriétés d'adsorption et de séparation en milieu humide par des polymères de coordination poreux. Nous avons utilisé les techniques de volumétrie d'adsorption, de séparation par chromatographie en phase gaz, de spectroscopie de fluorescence ainsi que et de la modélisation Monte Carlo afin de comprendre les mécanismes qui gouvernent l'adsorption de ces matériaux. Les molécules adsorbables étudiées sont l'eau et des vapeurs d'hydrocarbures linéaires (pentane et *n*-hexane), cycliques (cyclohexane et cyclohexène) et polycycliques (anthracène). Les adsorbants étudiés sont les Analogues de Bleu de Prusse (ABP) ainsi que deux matériaux organométalliques poreux de référence, le ZIF8 et le CuBTC. Parmi les résultats principaux apportés par ce travail, nous avons montré que les Analogues de Bleu de Prusse ont une stabilité hydrothermale remarquable leur conférant des propriétés d'adsorption en milieu humide très prometteuses. Parmi les ABP étudiés, le $\text{Co}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ a montré des propriétés d'adsorption et de séparation très supérieures à celles d'autres ABPs. Par exemple, il a été possible de moduler sa balance hydrophobe/hydrophile par le contrôle de la coordination de l'eau sur le centre métallique insaturé, tout en préservant son caractère lipophile. Nous avons aussi montré que cet analogue de bleu de Prusse est capable de séparer des mélanges d'hydrocarbures secs ou très humides de façon répétée. Sur un aspect plus fondamental, nous avons montré que le confinement d'anthracène par le ZIF-8, qui est un composé organométallique poreux possédant des cavités de taille ajustée à celle du fluorophore, pouvait induire une extinction complète de certaines bandes d'absorption de celui-ci.

Mots clés : Adsorption, Séparation, Analogues de Bleu de Prusse, ZIF-8, balance hydrophobe/hydrophile, stabilité hydrothermale, fluorescence, encapsulation.

Study of hydrocarbon adsorption properties by coordination polymers in a humid environment

This PhD thesis is focused on the study of wet adsorption and separation properties by porous coordination polymers. We used adsorption volumetry, gas chromatography separation techniques, fluorescence spectroscopy techniques and Monte Carlo modeling to understand the mechanisms governing the adsorption of these materials. The adsorbable molecules studied are water and hydrocarbon vapors linear (pentane and *n*-hexane), cyclic (cyclohexane and cyclohexene) and polycyclic (anthracene). The adsorbents studied are the Prussian Blue Analogues (ABP) as well as two reference porous organometallic materials, ZIF8 and CuBTC. Among the main results provided by this work, we have shown that Prussian Blue Analogues have remarkable hydrothermal stability conferring them very promising wet adsorption properties. Among the ABPs studied, $\text{Co} [\text{Co}^{\text{III}} (\text{CN})_6]_{0.66} \square_{0.33} \cdot 5.2\text{H}_2\text{O}$ showed adsorption and separation properties far superior to those of other ABPs. For example, it has been possible to modulate its hydrophobic / hydrophilic balance by controlling the coordination of water on the unsaturated metal center, while preserving its lipophilic character. We have also shown that this Prussian blue analogue is capable of separating mixtures of dry or very wet hydrocarbons repeatedly. On a more fundamental aspect, we have shown that the confinement of anthracene by ZIF-8, which is a porous organometallic compound with cavities of size adjusted to that of the fluorophore, could induce a complete extinction of certain absorption bands of this one.

Key words: Adsorption, Separation, Prussian Blue Analogues, ZIF8, hydrophobic / hydrophilic balance, hydrothermal stability, fluorescence, encapsulation.