



HAL
open science

Composites de type MOF/TiO₂/Au pour la photo-réduction du CO₂ en phase gazeuse

Marie Duflot

► **To cite this version:**

Marie Duflot. Composites de type MOF/TiO₂/Au pour la photo-réduction du CO₂ en phase gazeuse. Matériaux. Université de Strasbourg, 2023. Français. NNT : 2023STRAF066 . tel-04535592

HAL Id: tel-04535592

<https://theses.hal.science/tel-04535592>

Submitted on 6 Apr 2024

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé –
ICPPES / CNRS / UNISTRA UMR-7515

THÈSE présentée par :

Marie DUFLOT

soutenue le : 15 Décembre 2023

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Chimie-Physique des Matériaux / Photocatalyse

**Composites de type MOF/TiO₂/Au pour
la photo-réduction du CO₂ en phase
gazeuse**

THÈSE dirigée par :

Mme KELLER Valérie

Directrice de Recherche, ICPEES / CNRS Strasbourg

RAPPORTEURS :

**Mme QUADRELLI Alessandra
M. ROQUES-CARMES Thibault**

Directrice de Recherche, IRCELYON / CNRS Lyon
Maître de conférence, LRGP / CNRS Nancy

EXAMINATEUR :

Mme FERLAY Sylvie

Professeure, Université de Strasbourg

MEMBRES INVITES :

**M. ARTERO Vincent
M. CHRISTOFORIDIS Konstantinos**

Directeur de Recherche, LCBM / CNRS – CEA Grenoble
Maître de conférence, Democritus Université de Thrace

Remerciements

J'aimerais avant tout remercier ma directrice de thèse, Valérie Keller. Merci énormément de m'avoir accompagnée et encadrée dans mon sujet, mais aussi pour ces trois belles années passées au sein de l'équipe Photo qui me resteront mémorables. Je souhaiterais aussi remercier nos collaborateurs Kostas Christoforidis et Vincent Artero pour le suivi et l'intérêt que vous avez porté à mon travail. Merci également aux permanents : Nicolas Keller, Valérie Caps et Thomas Cottineau, pour la cohésion d'équipe qui continue de grandir.

Je voudrais remercier toutes les personnes au sein de l'ICPEES et des autres instituts qui m'ont aidé dans l'avancée de mes travaux, notamment par l'utilisation de différentes méthodes de caractérisation. D'abord, un immense merci à Fabrice Vigneron. Merci pour ton aide et ton expertise de la BET, mais aussi pour ta disponibilité et surtout pour ta gentillesse. Je remercie également Ksenia Parkhmenko pour l'aide apportée dans le traitement de mes résultats BET, Vaso Papaefthymiou pour les analyses XPS, Thierry Dintzer pour son aide concernant la DRX et pour les images MEB, sans oublier Dris Ihiwakrim de l'IPCMS pour les images TEM contenues dans cette thèse. Merci aussi à Mélanie Legros de l'ICS et à Hajer Ben Hamouda de l'ECPM pour m'avoir permis de faire des mesures de potentiel zeta, à Anne Boos et son équipe pour les analyses par ICP-AES, à Julien Massue pour les caractérisations par PL et à Christophe Mélart pour l'utilisation de l'ATG. Je souhaiterais laisser un mot pour remercier Christophe Sutter pour son amabilité et pour son aide sur tous les problèmes informatiques que nous avons pu rencontrer. Merci aussi à Julien Bertrand pour sa disponibilité concernant les démarches administratives.

J'aimerais remercier vivement Sylviane. Merci pour ton accueil et ton aide lors des divers achats et des congrès auxquels j'ai assisté. Tu es une personne chaleureuse et une force brute sur qui on peut compter.

Je garde une place spéciale pour les techniciens qui ont toujours apporté une dose de bonne humeur dans les couloirs de l'institut : Sécou, Clémence et tout particulièrement Alain. Alain, notre magicien, je mesure la chance que nous avons de t'avoir au labo. Si la science ne marche pas, au moins tu feras marcher le reste.

J'aimerais m'attarder pour adresser un mot particulier à mes BCF qui m'ont énormément apporté et aidé de mille façons, surtout à la fin. Tout d'abord, un très grand merci à Maria. En te rencontrant, j'ai gagné une véritable amie et une épaule sur laquelle m'appuyer lorsque ça n'allait pas. Tu es un exemple de gentillesse et d'intégrité. Tu as toujours été là pour moi et j'espère toujours être digne de ton amitié.

Leila, tu m'as dit une fois que j'étais comme une sœur pour toi, ça m'a ému. Merci pour ta douceur, ta bienveillance et ton honnêteté. Clément, tu as fait preuve de beaucoup de patience et de bienveillance avec moi, au travail comme en dehors. J'ai trouvé un ami à qui je peux toujours poser des questions idiotes autour d'un verre et ça n'a pas de prix. Maël, tu es

quelqu'un que j'apprécie beaucoup. Ton opinion m'intéresse toujours, que ce soit sur les MOF ou autre chose. Tu m'as énormément aidé cette dernière année, plus que tu ne l'imagines. Je suis juste heureuse de te connaître et d'apprendre encore à te connaître.

Javi, tu as essayé de m'apprendre l'espagnol, sans succès, mais tu as réussi à apporter beaucoup de bonne humeur et de rire dans le bureau. Tu as aussi toujours été à l'écoute dans les bons et les mauvais moments. Merci pour ton amitié. Laura, tu as une énergie superbement contagieuse. Merci pour l'attention que tu portes à ceux qui t'entourent, pour les pauses café et pour ton rire qui résonne dans les couloirs.

Xi, nous avons terminé ce périple qu'est la thèse ensemble et nous pouvons en être fiers. Merci pour ta spontanéité qui égaye nos journées. Un petit mot pour Justine et ces moments à papoter dans le bureau. J'apprécie comme il est facile de parler de presque tout avec toi et d'une façon si décomplexée.

Merci aussi à Eliane, tu apportes ton petit grain de toi au labo et je sais que tout le monde ne s'en portera que mieux. Caro, j'admire comme tu es capable de tout, par ta rigueur et ton endurance. Poonam, je suis contente que tu aies enfin trouvé ta place dans l'équipe. Finalement, une pensée pour ceux qui ont déjà quitté l'institut. Merci à Nina pour ces soirées hors du labo, à JP pour ta bonne humeur et à Hamza pour m'avoir souvent fait rire.

Ces trois années ont été colorées de beaux souvenirs. Je ne souhaite qu'à en créer beaucoup d'autres avec vous tous.

J'aimerais aussi remercier chaleureusement mes amis hors du labo, avec qui j'ai partagé les difficultés de la thèse et que nous avons soignées avec des soirées et beaucoup de rires. Un immense merci à Alex, Julia, Antoine, Marie, Pablo, Louis, Roman, Franck et Tagir.

Pour terminer, je tiens à remercier mes parents, mes sœurs et mon frère pour leur soutien. Même si vous me manquez souvent, je sais que vous n'êtes jamais très loin et que vous serez fiers de mon chemin quel qu'il soit.

Table des matières

Introduction générale.....	11
Chapitre I : Etat de l'art	17
I. La Photocatalyse.....	21
I.1. Principe de la Photocatalyse	21
I.1.1. Principaux facteurs limitant les réactions photocatalytiques.....	22
I.2. Création d'hétérojonctions	24
I.2.1. Hétérojonctions SC ₁ -SC ₂	24
I.2.2. Autres hétérojonctions.....	25
I.3. La photo-réduction du CO ₂	26
I.3.1. Activation du CO ₂	26
I.3.2. La réduction du CO ₂ – les différentes réactions mises en jeu	27
II. Dioxyde de titane TiO ₂	30
II.1. Caractéristiques du TiO ₂	30
II.2. TiO ₂ comme photocatalyseur.....	31
II.2.1. Surface de TiO ₂ avec des défauts	31
II.2.2. Hétérojonctions avec TiO ₂	32
II.2.2.1. Hétérojonctions entre différentes phases de TiO ₂	32
II.2.2.2. Hétérojonction entre le TiO ₂ et d'autres semi-conducteurs	34
II.2.2.3. Association entre le TiO ₂ et des matériaux microporeux	35
III. Metal-Organic Frameworks.....	36
III.1. Applications des MOF en photocatalyse.....	37
III.1.1. MOF pour la capture et la photo-réduction du CO ₂	37
III.1.2. Association de MOF avec des SC.....	39
III.1.3. Association de MOF avec le TiO ₂	39
III.2. Le MOF UiO-66	41
III.2.1. Structure et caractéristiques de UiO-66	41
III.2.2. Hétérojonctions UiO-66/SC.....	42
III.3. Modifications de UiO-66 – zoom sur NH ₂ -UiO-66.....	43
III.3.1. Caractéristiques de NH ₂ -UiO-66.....	43
III.3.2. NH ₂ -UiO-66 comme photocatalyseur	45
III.3.3. Hétérojonctions NH ₂ -UiO-66/SC	46
III.4. Modifications de NH ₂ -UiO-66.....	48
III.4.1. Modification du cluster inorganique.....	48
III.4.2. Modification des ligands organiques et création de lacunes.....	49
IV. Hétérojonctions avec des nanoparticules métalliques.....	51
IV.1. Création d'hétérojonctions SC-NP métalliques- propriétés	51
IV.1.1. Propriétés de pièges à électrons et co-catalytiques.....	51
IV.1.2. Plasmon de surface	52

IV.2. Hétérojonctions TiO ₂ -NP métalliques	54
IV.2.1. Méthodes de dépôt.....	54
IV.2.2. Applications pour la photo-réduction du CO ₂	55
IV.3. Multi-jonctions TiO ₂ -NP-SC	55
IV.3.1. Multi-jonctions TiO ₂ -NP-MOF	56
IV.4. Hétérojonctions MOF-NP métalliques	56
IV.4.1. Hétérojonctions avec NH ₂ -UiO-66/NP	57
IV.4.1.1. Multi-jonctions avec NH ₂ -UiO-66.....	57
IV.4.1.2. NP encapsulées dans le MOF NH ₂ -UiO-66.....	58
IV.5. Dépôt de phases bimétalliques.....	59
Conclusion	60

Chapitre II : Composites NH₂-UiO-66/TiO₂/ Au : Elaboration, caractérisations et activités photocatalytiques sous irradiations solaire et visible

Introduction.....	67
I. Le MOF NH ₂ -UiO-66.....	67
I.1. Synthèse du MOF NH ₂ -UiO-66	68
I.2. Caractérisations du MOF NH ₂ -UiO-66.....	69
I.2.1. Analyses de la structure et de la morphologie	69
I.2.2. Analyses de surface et porosité	70
I.2.3. Analyses thermogravimétriques	71
I.2.4. Analyses des groupements fonctionnels de surface.....	73
I.2.4.1. Spectroscopie FT-IR	73
I.2.4.2. Spectroscopie XPS	74
I.2.5. Propriétés optiques	75
II. Influence du pH lors des synthèses des composites NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ /Au	77
II.1. Composites binaires NH ₂ -UiO-66/TiO ₂	77
II.1.1. Caractérisations des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂	77
II.1.1.1. Caractérisations attestant la présence de NH ₂ -UiO-66	77
II.1.1.2. Analyses de porosité et propriétés de surface	79
II.1.1.3. Propriétés optiques	81
II.1.1.4. Caractérisations des groupements en surface.....	83
II.1.1.5. Analyses des charges de surface en solution	88
II.1.2. Evaluations des propriétés photocatalytiques des composites binaires 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ sous irradiation solaire.....	89
II.2. Composites ternaires NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ /Au	90
II.2.1. Dépôt de NP d' Au sur les composites NH ₂ -UiO-66/TiO ₂	90
II.2.2. Caractérisations des NP d' Au déposées	91
II.2.2.1. Propriétés optiques	91
II.2.2.2. Observations par TEM	92
II.2.2.3. Analyses XPS.....	95

II.2.2. Evaluations des propriétés photocatalytiques des composites [10% $m.$ NH_2 -UiO-66/ TiO_2] /Au	98
II.2.2.1. Activité photocatalytique des composites [10% $m.$ NH_2 -UiO-66/ TiO_2] /Au	98
II.2.2.2. Test préliminaire de référence en l'absence de CO_2	101
II.2.2.3. Caractérisations après test.....	103
II.2.2.4. Premières conclusions.....	104
III. Influence de la teneur en MOF dans les composites NH_2 -UiO-66/ TiO_2 /Au.....	105
III.1. Composites binaires NH_2 -UiO-66/ TiO_2 (pH 7).....	105
III.1.1. Caractérisations des composites x% $m.$ NH_2 -UiO-66/ TiO_2 (pH 7).....	106
III.1.1.1. Caractérisations attestant la présence de NH_2 -UiO-66.....	106
III.1.1.2. Analyse de la porosité et des propriétés de surface.....	108
III.1.1.3. Propriétés optiques.....	110
III.2. Composites ternaires [x% $m.$ NH_2 -UiO-66/ TiO_2 (pH 7)] /Au.....	111
III.2.2. Dépôt de NP d'Or et caractérisations des composites [x% $m.$ NH_2 -UiO-66/ TiO_2 (pH 7)] /Au.....	111
III.2.3. Evaluation des propriétés photocatalytiques des composites [x% $m.$ NH_2 -UiO-66/ TiO_2 (pH 7)] /Au.....	112
III.2.3.1. Activité photocatalytique sous irradiation solaire	112
III.2.3.2. Activité photocatalytique sous lumière visible et rendements quantiques	114
Conclusion	119

Chapitre III : Influence de la méthode de dépôt de nanoparticules d'or sur les propriétés photocatalytiques des composites NH_2 -UiO-66/ TiO_2 /Au

Introduction :.....	127
I. Préparation des composites ternaires NH_2 -UiO-66/ TiO_2 /Au (1% $m.$) et premières caractérisations	128
II.1. Synthèses des composites avec différentes méthodes de dépôt de NP d'Or.....	128
II.2. Caractérisations attestant la présence de NH_2 -UiO-66 dans les composites	129
II.2.1. Analyses de la structure	129
II.2.2. Analyses thermogravimétriques	130
II.2.3. Spectroscopie FT-IR.....	131
II. Influence des méthodes de dépôt choisies sur les propriétés de surface et les propriétés optiques.....	133
II.1. Analyses de la porosité.....	134
II.2. Propriétés optiques	135
II.2.1. Spectroscopie UV-Visible	136
II.3. Propriétés de surface	138
II.3.1. Observations par TEM	138
II.3.2. Spectroscopie XPS	143

III. Evaluation des propriétés photocatalytiques des composites NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ /Au en fonction de la méthode de dépôt des NP d' Au	152
III.1. Investigation du phénomène de recombinaison des charges photogénérées au sein des catalyseurs	152
III. 2. Evaluations de l'activité photocatalytique des composites NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ /Au pour la réduction du CO ₂	154
III.2.1. Activité photocatalytique sous illumination solaire.....	154
III.2.2. Activité photocatalytique sous lumière visible et rendements quantiques ...	158
Conclusion	163

Chapitre IV : Modification du MOF NH₂-UiO-66 pour l'élaboration de composites MOF/TiO₂/Au : caractérisations et propriétés photocatalytiques.....

Introduction.....	171
I. Modification du MOF NH ₂ -UiO-66	172
I.1. Synthèse des MOF NH ₂ -UiO-66 modifiés	172
I.1.1. Protocole de synthèse des MOF NH ₂ -UiO-66-FA	173
I.2. Caractérisations des MOF NH ₂ -UiO-66 modifiés	174
I.2.1. Analyses de la structure et de la morphologie	174
I.2.1.1. Diffraction des rayons-X.....	174
I.2.1.2. Observations de la morphologie par MEB	175
I.2.2. Analyses thermogravimétriques	178
I.2.3. Analyses des groupements fonctionnels de surface.....	181
I.2.3.1. Spectroscopie FT-IR	181
I.2.3.2. Spectroscopie XPS	182
I.2.4. Propriétés optiques	185
I.2.5. Analyses de surface et de porosités.....	186
I.2.6. Capacité d'adsorption du CO ₂	188
I.3. Conclusion	190
II. Composites binaires 10% m. MOF/TiO ₂	191
II.1. Caractérisations attestant la présence des MOF	191
II.1.1. Diffraction des rayons-X.....	191
II.1.2. Analyses thermogravimétriques	191
II.2. Caractérisations des groupements en surface.....	193
II.2.1. Spectroscopie FT-IR	193
II.2.2. Spectroscopie XPS	193
II.3. Analyses de porosité	198
II.4. Propriétés optiques	199
III. Composites ternaires [10% m. MOF/TiO ₂] /Au	201
III.1. Caractérisations des NP d' Au déposées	202
III.1.1. Propriétés optiques	202
III.1.2. Propriétés de surface	203

III.1.2.1. Observations par TEM	203
III.1.2.2. Identification des charges de surface des MOF	207
III.1.2.3. Spectroscopie XPS	207
III.2. Evaluations des propriétés photocatalytiques des composites [10% m. MOF/TiO ₂] /Au	211
III.2.1. Activité photocatalytique sous irradiation solaire	211
III.2.2. Activité photocatalytique sous lumière visible et rendements quantiques ...	216
Conclusion	220
Conclusion générale et perspectives	223
Annexes	229
A. Protocoles de synthèse des catalyseurs	231
A.1. Liste des réactifs utilisés	231
A.2. Synthèse des composites binaires MOF/TiO ₂ par mélange physique	231
A.3. Dépôt de NP d'Or et obtention des composites MOF/TiO ₂ /Au	232
B. Tests photocatalytiques pour la réduction du CO ₂ en phase gazeuse, en conditions humides	233
B.1. Description du pilote photocatalytique	233
B.2. Préparation des échantillons	236
B.3. Déroulement d'un test photocatalytique	236
B.3.1. Traitement des résultats	237
C. Techniques de caractérisation utilisées	239
C.1. Diffraction des rayons-X	239
C.2. Analyses thermogravimétriques	240
C.2.1. Adsorption du CO ₂	240
C.3. Analyses de surface et de porosité (BET)	241
C.4. Microscopie Electronique à Balayage	241
C.5. Microscopie Electronique en Transmission	242
C.6. Spectroscopie Infra-Rouge	242
C.7. Spectroscopie UV-Visible	242
C.8. Spectrométrie photo-électronique X (XPS)	243
C.9. Photoluminescence	243
C.10. Mesures de potentiel-zeta	244
Références	247

Introduction générale

Liste des figures

Figure 1 : Evolution de la température moyenne annuelle mondiale de 1850 à 2019 ⁶	13
Figure 2 : Bilan de masse des glaces du Groenland de 2002 à 2019 ⁶	14
Figure 3 : Emissions de CO ₂ journalière en France entre le 1 ^{er} Janvier 2019 et le 30 Juin 2020 (2019 : ligne fine, 2020 : ligne en gras) ¹⁰	14
Figure 4 : Changements annuels des émissions de CO ₂ depuis 1900 jusqu'en 2020 ¹⁰	15

Depuis la révolution industrielle au XVIII^{ème} siècle, notre société connaît une expansion toujours plus importante. L'urbanisation, accompagnée des progrès technologiques et industriels, a pour conséquence une grande augmentation des besoins énergétiques. Pour y répondre, nous avons d'abord exploité les sols pour consommer les ressources qu'ils renferment. Ces sources d'énergie fossile sont en partie des hydrocarbures que l'on retrouve sous forme de charbon, pétrole et gaz naturels¹. Leur utilisation dégage des gaz à effet de serre tels que le protoxyde d'azote N₂O, le méthane CH₄, l'ozone O₃ et du dioxyde de carbone CO₂.

En 1896, Svante Arrhenius prédit les conséquences qu'auront les grandes quantités de CO₂ dans l'air sur le long terme. Il affirme une augmentation de la température terrestre et des variations que subira notre climat². Si pendant longtemps, de tels dires ont été ignorés, aujourd'hui l'affaire n'est plus à la spéculation.

Les gaz à effet de serre sont certes essentiels dans notre atmosphère pour garder une température et un habitat vivable, sans quoi la surface de la terre serait à -18°C³. Cependant, leur émission ne cesse d'augmenter rapidement. 45% d'émissions supplémentaires de CO₂ ont été mesurées en 2019 par rapport à la période entre 1980 et 1990³. Ceci a de graves conséquences, notamment les changements climatiques alarmants comme l'ont présenté le dernier rapport du GIEC ou encore le rapport « Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions » de 2020^{4,5}. Non seulement l'augmentation de la pollution de l'air a été observée, mais aussi l'important réchauffement climatique⁶.

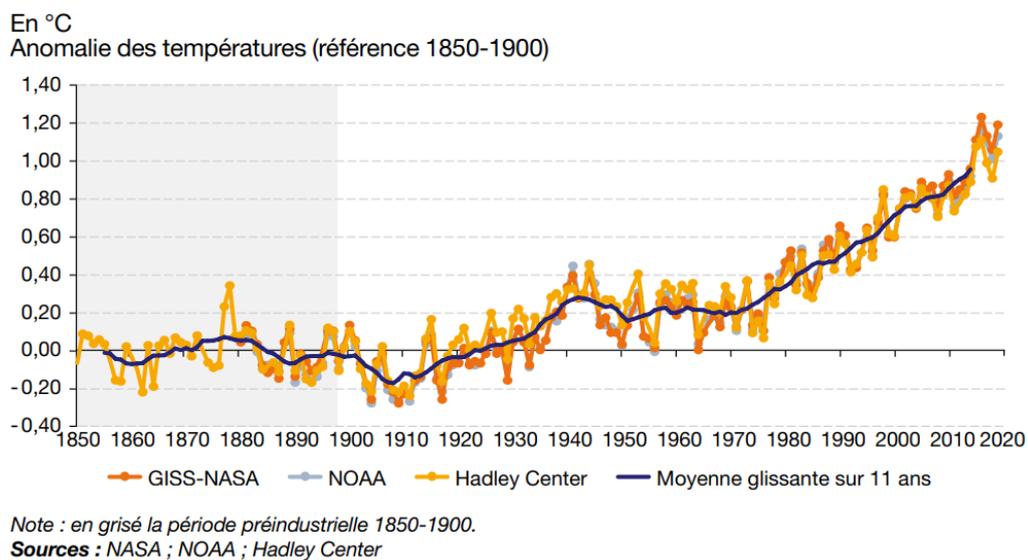
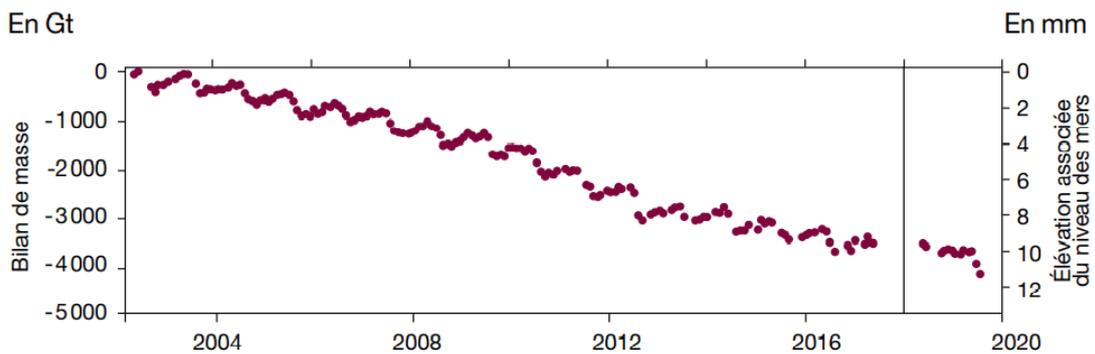


Figure 1 : Evolution de la température moyenne annuelle mondiale de 1850 à 2019⁶.

Normalement, la quantité de CO₂ dans l'air est régulée par les forêts et les océans, qui ont la capacité à capter le gaz. En effet, celui-ci est l'une des matières premières de la photosynthèse. L'Amazonie contient à elle seule environ 60% des forêts tropicales de la planète³. Aussi appelé le poumon de la Terre, ce territoire est la plus large forêt tropicale⁷. Malheureusement, l'importante déforestation qu'elle subit, due à l'agriculture abusive, et les nombreux incendies ont causé une perte d'environ 17% de sa masse en moins de cinquante ans, ce qui a entraîné

une montée de la température de l'Amazonie de presque 2°C⁷. Certains même qualifieraient maintenant la forêt de source de carbone à cause des émissions dues aux feux et à l'agriculture.

Le réchauffement climatique a pour autre conséquence la fonte des glaces, qui ne cesse d'accélérer⁸. Il y a une importante perte des glaciers, qui sont notre principale source d'eau potable, et des calottes glaciaires. Cette dernière entraîne la montée des océans^{4,6}, qui deviennent ensuite plus acides, ce qui réduit leur capacité à dissoudre le CO₂.



Source : GRACE, GRACE-FO. Traitement : Danish Meteorological Institute, GEUS, DTU Space

Figure 2 : Bilan de masse des glaces du Groenland de 2002 à 2019⁶.

A cela s'ajoutent l'augmentation de phénomènes climatiques extrêmes, comme des fortes pluies, des incendies et des inondations, déjà observés en France.

L'influence de l'activité humaine n'est plus à prouver, mais a été soulignée par la crise du COVID-19. En effet durant le premier confinement, une moyenne de -17% des émissions de CO₂ globale a été observée⁹. Tout particulièrement en mars 2020, où la différence rapportée entre 2019 et 2020 est de -1550,5 Mt de CO₂ émis¹⁰. Cela est surtout dû aux industries partiellement obligées de fermer et à la suspension des transports¹¹.

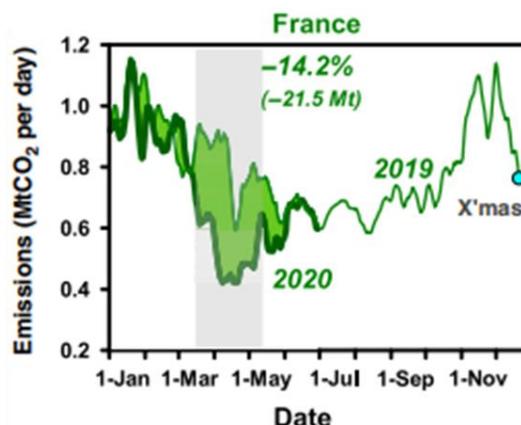


Figure 3 : Émissions de CO₂ journalière en France entre le 1^{er} Janvier 2019 et le 30 Juin 2020 (2019 : ligne fine, 2020 : ligne en gras)¹⁰.

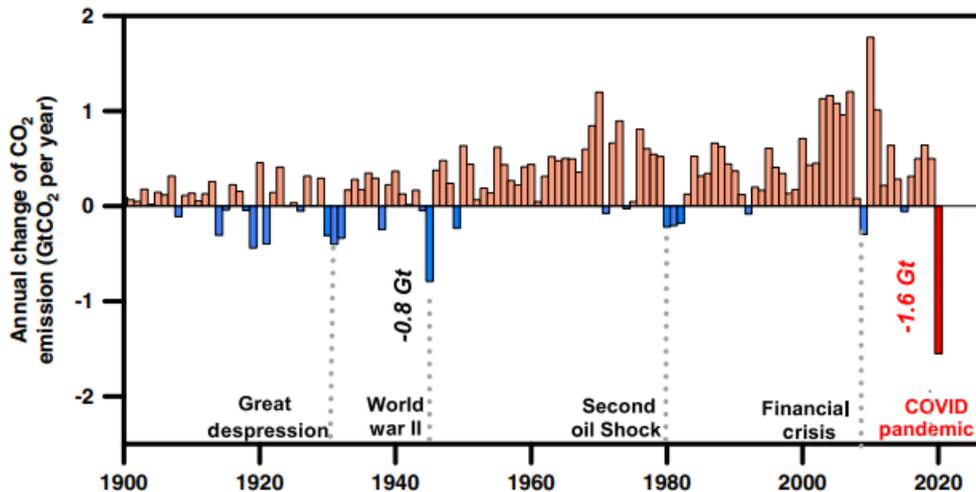


Figure 4 : Changements annuels des émissions de CO₂ depuis 1900 jusqu'en 2020¹⁰.

Tout ceci ne fait qu'illustrer à quel point notre société se repose sur les énergies à base d'hydrocarbures. Or, aujourd'hui il est urgent de réduire nos émissions de CO₂, mais sans nuire à l'activité humaine. Des grands besoins en énergie subsistent. En plus d'être une majeure source de pollution, les énergies fossiles s'épuisent. Il est donc devenu impératif de trouver des alternatives et de nous tourner vers des énergies renouvelables, les énergies géothermique, hydraulique, éolienne et solaire. C'est un enjeu majeur pour l'économie et l'industrie.

Des moyens existent déjà pour transformer le CO₂ en carburant réutilisable, comme la méthanation. N'étant pas moins un gaz à effet de serre, le méthane (CH₄) peut pourtant être utilisé comme source d'énergie (chauffage, production d'électricité...)¹². Néanmoins, sa production est elle-même coûteuse en énergie. Il est nécessaire de trouver des procédés plus propres pour transformer le CO₂ en molécule valorisable. La **photocatalyse** est alors une solution prometteuse, utilisant la lumière du soleil comme unique source d'énergie. Chaque heure, le soleil envoie 430 quintillions de Joules à la surface de la Terre. S'il était possible de récupérer toute cette énergie fournie durant une heure, cela suffirait à répondre aux besoins mondiaux pour une année. Malheureusement, nos avancées sont loin d'un tel résultat. Pourtant cette énergie infinie pourrait servir à la réduction du CO₂ et à l'obtention de carburants solaires. La photocatalyse reste alors très attractive et encourageante pour répondre aux problématiques de notre époque.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le programme FOCUS ECC (Economie Circulaire du Carbone) du CEA, qui est un projet de développement des procédés pour aller vers la fermeture du cycle du carbone. Ce manuscrit de thèse porte sur l'étude de matériaux pour la capture et la photo-réduction du CO₂. Il se divise en cinq parties.

La première partie est une étude bibliographique sur le principe de la photocatalyse et de la photo-réduction du CO₂. Différents matériaux utilisés à cette fin y sont abordés, en insistant sur la création d'hétérojonctions entre plusieurs composés dans le but d'améliorer l'efficacité du procédé. Ce chapitre se concentre également sur le dioxyde de titane TiO₂ et ses qualités

de semi-conducteur, ainsi que sur des MOF (Metal-Organic Frameworks), plus précisément $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ et de ses potentielles applications dans la problématique abordée. Il contient également un dernier point sur les dépôts de nanoparticules métalliques et des avantages apportés au sein des composites pour améliorer leur activité photocatalytique.

S'ensuit **une deuxième partie** portant sur l'élaboration des composites $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2/\text{Au}$ par mélange physique avec, dans un premier temps, une étude de l'influence du pH durant la synthèse des composites binaires $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$. Les composés ont été caractérisés avant et après dépôt de nanoparticules d'or (NP d'Or), permettant de discuter les résultats des tests pour la photo-réduction du CO_2 . L'influence de la quantité de MOF dans le mélange a ensuite été étudiée, suivant le même schéma de raisonnement, afin de trouver un ratio MOF/ TiO_2 optimal.

La troisième partie de la thèse se concentre sur différentes méthodes de dépôt des NP d'Or sur les composites binaires $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$. Ces dépôts métalliques étant les éléments clés pour l'obtention d'activités photocatalytiques, les composites obtenus ont été caractérisés et leur capacités photo-réductrices du CO_2 améliorées ont été testées et comparées. Cette étude a pour but d'établir des corrélations entre la structure des matériaux et leur activité photocatalytique et d'optimiser de possibles hétérojonctions au sein des catalyseurs $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2/\text{Au}$.

Finalement, **la quatrième partie** parcourt un autre paramètre important, à savoir la capture du CO_2 . Des modifications ont été apportées au MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, notamment par la création de défauts dans le réseau poreux, afin d'améliorer sa capacité à capturer le CO_2 . Différents protocoles de synthèse des MOF modifiés ont été abordés, avant que ceux-ci soient caractérisés, puis associés au TiO_2 . Des tests photocatalytiques ont été réalisés après dépôt de NP d'Or (comme dans les parties précédentes), pour discuter des résultats et arriver à un composite MOF/ TiO_2/Au prometteur pour la photo-réduction du CO_2 .

Chapitre I : Etat de l'art

Liste des figures

Figure I. 1 : Représentation schématique du processus de photocatalyse au sein d'un semi-conducteur.	22
Figure I. 2 : Représentation schématique de la création de charges e^-/h^+ dans un semi-conducteur et des réactions d'oxydo-réduction possibles.	22
Figure I. 3 : Représentation schématique de la temporalité des différents processus impliquant des excitons e^-/h^+ au sein d'un semi-conducteur ¹⁰	23
Figure I. 4 : Représentation schématique des trois principaux types d'hétérojonctions entre deux semi-conducteurs ¹²	24
Figure I. 5 : Représentations schématiques des structures des bandes d'énergie d'hétérojonctions (a) « p-n » et (b) « non p-n » ¹⁵	25
Figure I. 6 : Représentations schématiques des structure de bandes d'énergie des hétérojonction de type Z (a) direct et (b) indirect ¹⁷	25
Figure I. 7 : Représentations schématiques des transferts de charges au sein d'hétérojonctions (a) semi-conducteur/nanotube de carbone et (b) semi-conducteur/graphène ¹⁵	26
Figure I. 8 : Représentation schématique des possibles structures de $CO_2^{\delta-}$ adsorbé ²³	27
Figure I. 9 : Position des bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs relativement aux potentiels d'oxydo-réduction du CO_2 et de H_2O à $pH=7$ ²⁶	28
Figure I. 10 : Mécanismes proposés pour la photo-réduction du CO_2 sur le TiO_2 ¹⁹	29
Figure I. 11 : Représentation schématique des structures de phases de TiO_2 ⁴²	30
Figure I. 12 : Spectre d'absorbance du rayonnement solaire sur terre.	31
Figure I. 13 : Mécanismes possibles pour la formation de CO et CH_4 par photo-réduction du CO_2 avec H_2O , sur des phases de TiO_2 avec des lacunes d'oxygène ²⁰	32
Figure I. 14 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour les transferts de charges entre deux phases cristallines de TiO_2 ³⁶	33
Figure I. 15 : Mécanisme proposé pour la transformation du CO_2 en radical méthoxyle avec la présence d' H_2O à la surface de TiO_2 ³⁵	33
Figure I. 16 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO_2 en présence d' H_2O à la surface de NT anatase/rutile ⁴⁸	34
Figure I. 17 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour les transferts de charges au sein du composite (P-O) g- C_3N_4/TiO_2 ⁴⁹	35
Figure I. 18 : Représentation schématique du processus de photo-réduction du CO_2 impliqué dans GO/rGO enveloppés de NTs de TiO_2 à plusieurs branches ³³	35

Figure I. 19 : Présentations schématiques de solides poreux (COF : Covalent Organic Framework).....	36
Figure I. 20 : Représentation schématique d'un mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO ₂ avec le MOF Ti/Zr-MOF-525 ⁶⁵	37
Figure I. 21 : Représentation schématique des mécanismes de réduction du CO ₂ par PCN-601 en présence d'H ₂ O, (a) séparation des charges entre ligands et clusters inorganiques et (b) mécanisme réactionnel proposé ⁶⁸	38
Figure I. 22 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO ₂ en CH ₄ en présence d'H ₂ O avec NH ₂ -MIL-125(Ti)/TiO ₂ amorphe ⁶⁴	40
Figure I. 23 : Représentation schématique proposée pour les transferts de charges au sein de NH ₂ -MIL-125(Ti)/TiO ₂ , appliquée à la protection photo-cathodique contre la corrosion ⁸²	40
Figure I. 24 : Représentation schématique de la structure cristallographique de UiO-66 ⁹⁸ ..	41
Figure I. 25 : Représentations schématiques de la structure de UiO-66 (a) en 3D ^{97,99} et (b) vue de dessus ⁸⁶	41
Figure I. 26 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la réduction du CO ₂ par Bi ₂ S ₃ /UiO-66 sous irradiation UV-Vis-IR ¹⁰³	42
Figure I. 27 : Spectre UV-Visible des MOF UiO-66 (gris) et NH ₂ -UiO-66 (noir) ¹²²	44
Figure I. 28 : Représentation schématique du mécanisme de chimisorption du CO ₂ par NH ₂ -UiO-66.....	44
Figure I. 29 : Représentation schématique du mécanisme de réaction entre le MOF GMA-UiO-66 et le CO ₂ ¹¹⁴	45
Figure I. 30 : Représentation schématique d'un mécanisme proposé pour la production de H ₂ par voie photocatalytique avec NH ₂ -UiO-66-PW12, utilisant le CH ₃ OH comme agent sacrificiel ¹³⁸	46
Figure I. 31 : Représentation schématique d'un mécanisme proposé pour la réduction photocatalytique du CO ₂ par NH ₂ -UiO-66 sous irradiation visible ⁹¹	46
Figure I. 32 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la réduction du CO ₂ par le photocatalyseur NH ₂ -UiO-66/CsPbBr ₃ , sous irradiation visible ¹⁴¹	47
Figure I. 33 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO ₂ par CdS/NH ₂ -UiO-66, sous irradiation visible ¹¹⁷	47
Figure I. 34 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO ₂ par NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ , sous lumière UV-visible ¹⁰¹	48
Figure I. 35 : Représentation schématique des différentes structures comportant des lacunes, partant de NH ₂ -UiO-66 ¹⁴⁰	50
Figure I. 36 : Représentation schématique des bandes interdites entre HOCO et LUCO des différentes structures dérivées de NH ₂ -UiO-66 ¹⁴⁰	50
Figure I. 37 : Représentation schématique de la barrière de Schottky ¹⁵	52

Figure I. 38 : Représentation schématique de la relaxation du champ électromagnétique d'une NP excitée (comme l'or Au), et création d'électrons « chauds » et leur transport à une interface métal-SC ¹⁶⁰	53
Figure I. 39 : Représentation schématique des possibles rôles et effets apportés par des NP métalliques en contact avec un SC : l'effet de plasmon de surface, trappes à e ⁻ et co-catalyseur.	53
Figure I. 40 : Représentation schématique de la synthèse du précurseur GNP(NP d'or)/NH ₂ -MIL-125 avant calcination ⁷³	54
Figure I. 41 : Représentation schématique des effets apportés et mécanismes pour la formation de H ₂ avec l'exemple de 0,3% massique Au/TiO ₂ /gC ₃ N ₄ (95-5) en présence de TEOA ¹⁵⁴	56
Figure I. 42 : Représentation schématique des transferts de charges et mécanisme pour la production de H ₂ avec MnOx/NH ₂ -UiO-66/Pt sous irradiation visible ¹⁸⁰	57
Figure I. 43 : (a) Représentation du matériaux hybride NH ₂ -UiO-66/TAPT-TP-COF et (b) Représentation schématique des transferts de charges et mécanisme pour la production de H ₂ avec Pt/NH ₂ -UiO-66/TAPT-TP-COF sous irradiation visible ¹²⁵	58
Figure I. 44 : Représentation schématique de l'encapsulation des NP d'Or dans NH ₂ -UiO-66 ¹⁸²	58
Figure I. 45 : Représentation des réactions mises en jeu avec les photocatalyseurs (a) TiO ₂ /Au, (b) TiO ₂ /Cu et (c) TiO ₂ /AuCu ¹⁸⁶	59

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Equations des réactions avec leurs potentiels redox.	28
Tableau I. 2 : Caractéristiques des principales phases cristallines du TiO ₂ ^{37,39-41}	30

I. La Photocatalyse

La catalyse permet le déroulement d'une réaction chimique en l'accéléralant par la diminution de la barrière d'énergie grâce à l'utilisation d'un catalyseur.

Il existe deux principaux types de catalyse : la catalyse homogène où les réactifs et le catalyseur sont dans la même phase (souvent liquide) et la catalyse hétérogène où les différents acteurs sont présents dans différentes phases (le catalyseur est souvent sous forme solide, tandis que les réactifs sont en phase liquide et/ou gazeuse).

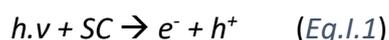
L'énergie d'activation nécessaire pour permettre la réaction peut être fournie par différents moyens. En appliquant un potentiel électrique pour l'électrocatalyse, en utilisant une source de chaleur pour la catalyse thermique ou une source lumineuse dans le cas de la photocatalyse.

I.1. Principe de la Photocatalyse

La photocatalyse consiste en plusieurs étapes élémentaires¹³⁻¹⁸ :

1. Transfert des réactifs du milieu réactionnel au catalyseur.
2. Adsorption des réactifs à la surface du catalyseur.
3. **Activation du catalyseur.**
4. Réaction d'oxydo-réduction avec les espèces adsorbées.
5. Désorption des produits et migration de ceux-ci dans le milieu.

La photocatalyse hétérogène nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur (SC) comme catalyseur. Les SC possèdent une bande interdite E_g (ou band gap) adéquate pour permettre le passage d'électrons e^- de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) par excitation lumineuse. Le SC est activé en absorbant une lumière incidente dont l'énergie doit être au moins égale à E_g pour promouvoir des électrons e^- dans la CB, laissant une lacune électronique dans la VB, considéré comme une quasi-particule et appelé trou h^+ ¹⁵. Ces excitons ou paires de charges (e^-/h^+) photogénérées vont pouvoir se dissocier et migrer à la surface du SC et participer à des réactions d'oxydo-réduction (redox) avec des réactifs adsorbés à la surface^{13-17,19}.



Différents phénomènes ont lieu dans le SC lors de cette étape d'activation. Après excitation et création des excitons, puis dissociation pour former les porteurs de charges, il n'y a pas seulement réaction au niveau des sites actifs du SC¹⁷ mais aussi la recombinaison des charges à la surface du catalyseur ou dans son volume qui vient en compétition^{15,19-21} (**Figure I. 1**). Ces recombinaisons peuvent être radiatives ou non-radiatives¹⁶.

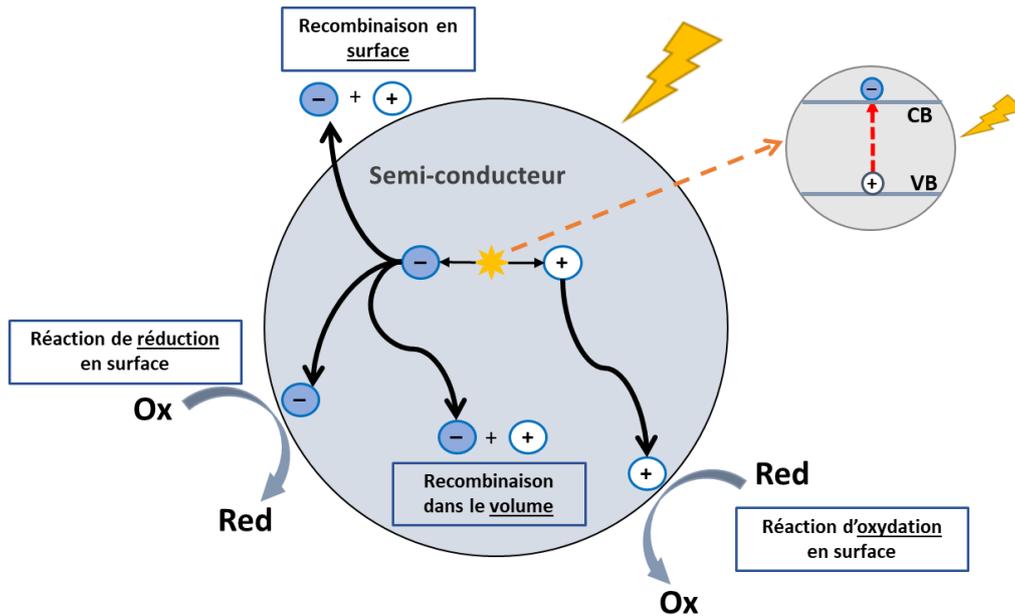


Figure 1.1 : Représentation schématique du processus de photocatalyse au sein d'un semi-conducteur.

De plus, pour qu'une réaction redox ait lieu, les potentiels redox des réactifs doivent avoir des positions thermodynamiquement favorables par rapport aux VB et CB du SC. A savoir qu'un potentiel de réduction doit être d'énergie inférieure à celle de la CB du catalyseur pour que l'électron e^- qui s'y trouve puisse intervenir dans la réaction de réduction du composé adsorbé. De même que le potentiel d'oxydation doit être d'énergie supérieure à celle de la VB pour que le trou h^+ participe à la réaction d'oxydation^{15,17,21} (**Figure I. 2**).

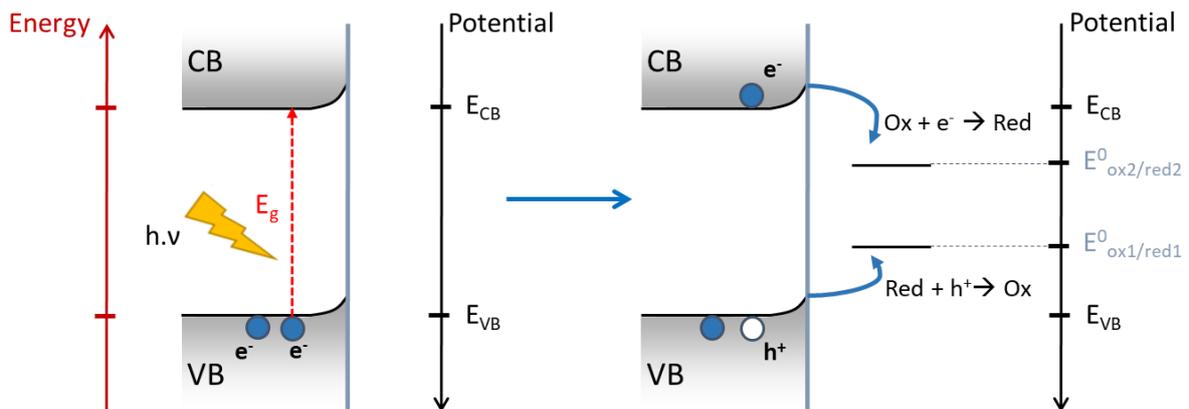


Figure 1.2 : Représentation schématique de la création de charges e^-/h^+ dans un semi-conducteur et des réactions d'oxydo-réduction possibles.

I.1.1. Principaux facteurs limitant les réactions photocatalytiques

Ce processus connaît néanmoins des limitations, notamment la courte durée de vie des charges avant leur recombinaison. Les excitons ou paires de charges e^-/h^+ peuvent être très

rapidement piégés à la surface ou dans le volume, soit quelques femtosecondes (fs) après leur génération^{15,22}. La recombinaison des charges peut se faire entre, environ 10 fs et 1 milliseconde (ms), tout au long de l'existence de ces excitons^{17,22,23}, alors que les réactions désirées nécessitent une diffusion des charges vers la surface du SC, durant 100-300 fs pour les h^+ et plusieurs picosecondes (ps) pour les e^- ²². Les h^+ vont ensuite intervenir dans une réaction d'oxydation, allant de 100 ps à quelques microsecondes (μs), et les e^- vont participer à une réduction d'une durée de l'ordre des μs aux ms^{22,23} (**Figure I. 3**). Le temps de vie des charges photogénérées est donc plus court que le temps typiquement nécessaire aux réactions redox de surface, surtout pour les e^- .

Les facteurs déterminants la recombinaison sont la mobilité des charges et la présence de pièges des e^- et/ou h^+ dans des défauts ou des lacunes au sein du SC, ou dans un co-catalyseur¹⁵.

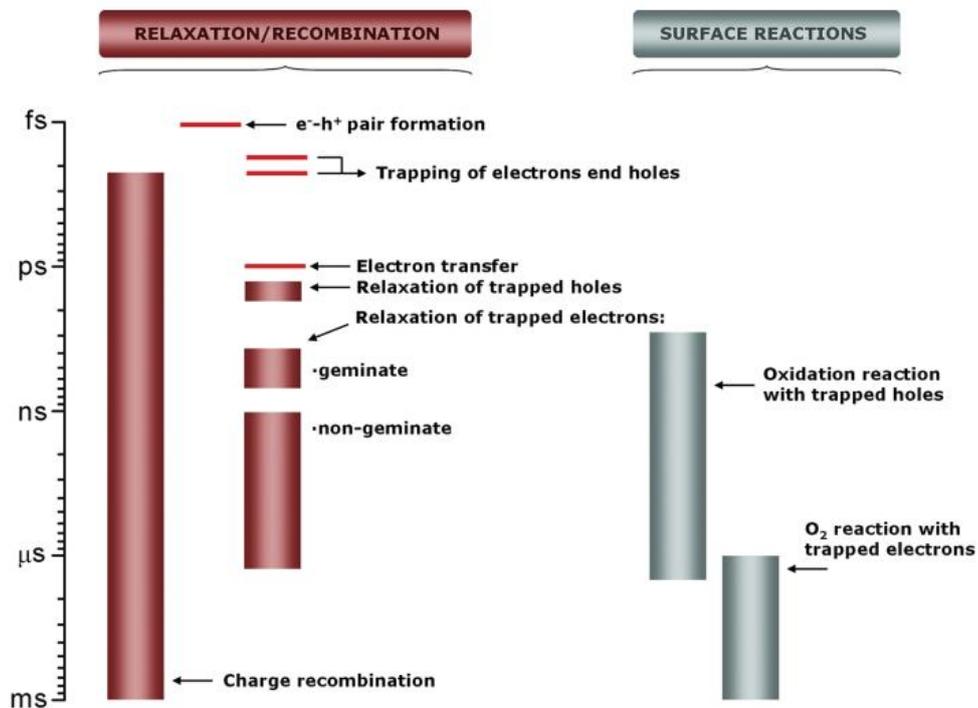


Figure I. 3 : Représentation schématique de la temporalité des différents processus impliquant des excitons e^-/h^+ au sein d'un semi-conducteur²².

D'autres facteurs limitant existent, comme une faible séparation des charges, une compétition des réactions possibles ou encore la réaction inverse se produisant entre certains produits formés¹⁴.

I.2. Création d'hétérojonctions

Plusieurs moyens existent pour diminuer la recombinaison des charges, comme la séparation spatiale de ces dernières par la création d'hétérojonctions entre deux matériaux semi-conducteurs.

I.2.1. Hétérojonctions SC₁-SC₂

Il y a différents types d'hétérojonctions, dont celles dites semi-conducteur/semi-conducteur (SC₁-SC₂), qui elles-mêmes se répartissent en plusieurs catégories. Le type I où les positions des bandes d'énergie permettent la migration des charges (e⁻ et h⁺) vers le même SC, le type II où les charges se déplacent spatialement dans des directions opposées et le type III où la CB du premier SC est proche de la VB du second SC et permet le transfert d'e⁻ vers celle-ci (**Figure I. 4**).

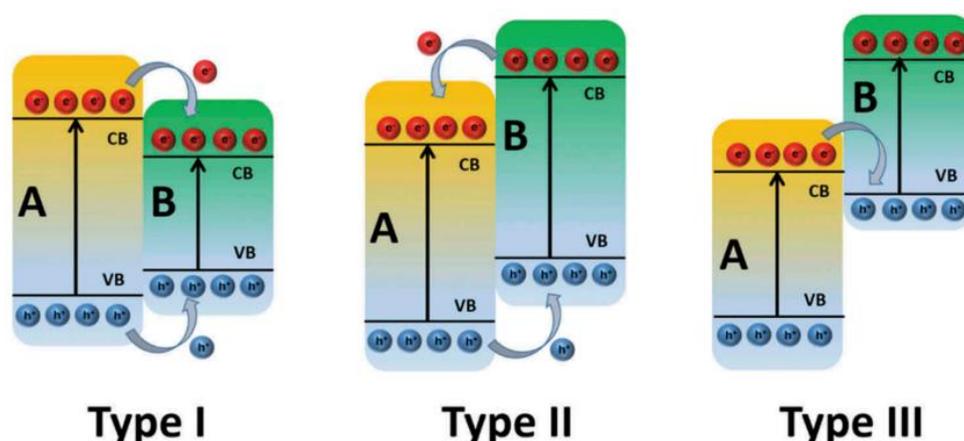


Figure I. 4 : Représentation schématique des trois principaux types d'hétérojonctions entre deux semi-conducteurs²⁴

Parmi les **hétérojonctions de type II**, se différencient les jonctions « p-n » associant des SC de type p et de type n. Par exemple les hétérojonctions NiO/ZnO^{16,25} ou encore CuO/TiO₂²⁶ ont montré une bonne séparation des charges pour une dégradation efficace de composés organiques comme le rhodamine B (RB) ou la conversion du dioxyde de carbone CO₂ en formaldéhyde, respectivement. Un champ électrique apparaît à l'interface des SC dû à la diffusion des charges. La création d'un potentiel électrique mène à un rapide transfert des charges dans des directions opposées (les e⁻ vers la CB du SC type n et les h⁺ vers la VB du type p)²⁷ (**Figure I. 5. a**).

Les jonctions dites « non p-n » sont composées de deux SC avec des bandes de potentiel relativement proches, permettant une facile séparation des charges²⁷ (**Figure I. 5. b**). Des hétérojonctions comme CdS/TiO₂ ou TiO₂/gC₃N₄ présentent ainsi une plus faible recombinaison de charges et une bonne activité photocatalytique pour la réduction du CO₂ en monoxyde de carbone CO et en méthane CH₄²⁶.

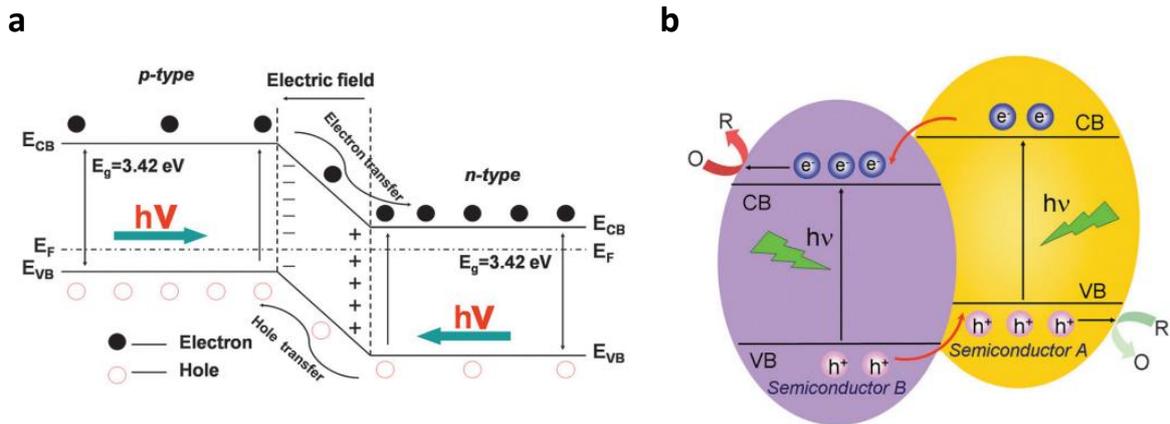


Figure 1. 5 : Représentations schématiques des structures des bandes d'énergie d'hétérojonctions (a) « p-n » et (b) « non p-n »²⁷.

Les **hétérojonctions de type Z** peuvent également être mentionnées, où un e^- présent dans la CB d'un premier SC va se recombiner avec un h^+ provenant de la VB du second SC (type Z direct), laissant les autres porteurs de charges participer aux réactions redox dérivées. Ces charges peuvent aussi réagir avec un médiateur redox dans le milieu (type Z indirect, inspiré par la photosynthèse naturelle). Les autres charges photogénérées spatialement séparées peuvent alors aussi participer à des réactions redox (**Figure I. 6**). Souvent cette recombinaison des charges à l'interface des SC peut être facilitée par la présence de défauts²⁶. $TiO_2/CuSbSe_2$ suit ce schéma, permettant la dégradation de colorants organiques (bleu de méthylène, méthylorange et RB)²⁸.

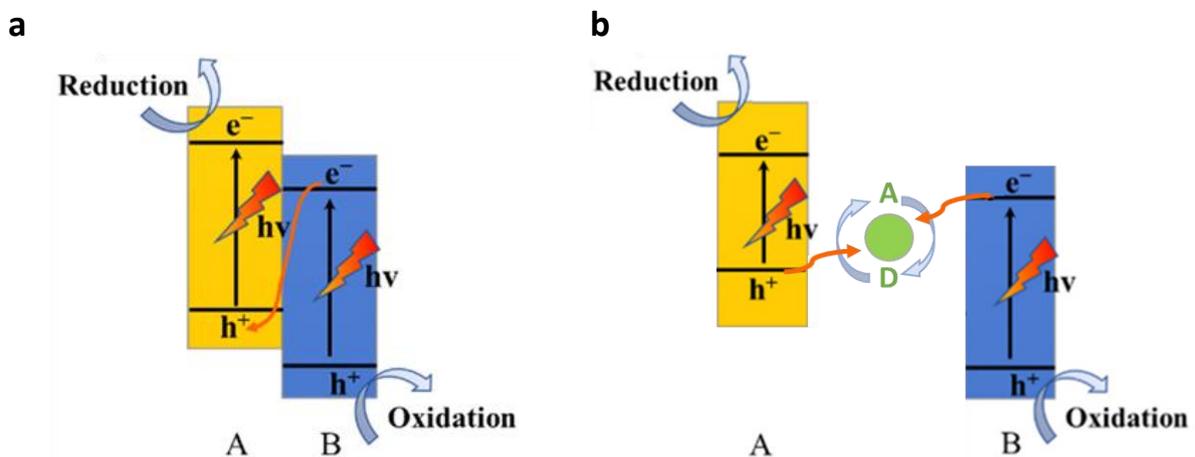


Figure 1. 6 : Représentations schématiques des structure de bandes d'énergie des hétérojonction de type Z (a) direct et (b) indirect²⁹.

1.2.2. Autres hétérojonctions

Les hétérojonctions semi-conducteur/carbone (nanotube de carbone ou graphène) présentent certains avantages et peuvent être utilisés notamment pour la dégradation de

colorants organiques (**Figure I. 7**). Ces composés carbonés possèdent une grande capacité à stocker les e^- excités grâce à une grande mobilité électronique, les séparant ainsi rapidement des h^+ photogénérés. De plus, leur grande surface spécifique permet l'existence d'une interface hétérogène qui diminue la recombinaison des charges²⁷ et peut éventuellement aider à une meilleure adsorption des réactifs.

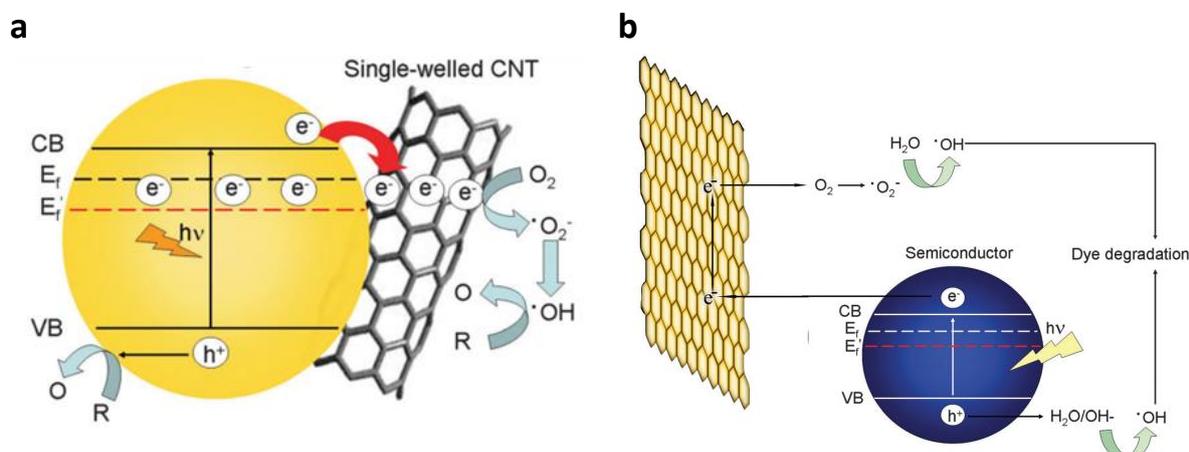


Figure I. 7: Représentations schématiques des transferts de charges au sein d'hétérojonctions (a) semi-conducteur/nanotube de carbone et (b) semi-conducteur/graphène²⁷.

De possibles jonctions existent entre des SC et d'autres matériaux ayant également une grande surface spécifique, tels que les MOF (Metal-Organic Frameworks) qui seront discutés plus en aval dans ce chapitre. De même, seront abordés les hétérojonctions entre SC et nanoparticules métalliques qui ont d'intéressantes propriétés pour séparer efficacement les charges intervenant dans le processus de réduction du CO_2 , mais peuvent aussi apporter d'autres fonctionnalités (décrites en aval de ce chapitre).

I.3. La photo-réduction du CO_2

Les réactions de réduction décrites dans ces travaux peuvent s'apparenter au processus existant dans la nature. On peut alors parler de **photosynthèse artificielle** pour décrire la réduction du CO_2 , en présence d'eau, en molécules de valeur ajoutée par voie photocatalytique, en utilisant la lumière comme source d'énergie.

I.3.1. Activation du CO_2

Le dioxyde de carbone CO_2 est une molécule linéaire, sans moment dipolaire, très stable et thermodynamiquement inerte^{14,15,18,30,31}. Il est donc nécessaire de l'activer pour qu'une réduction soit possible.

L'ajout d'un électron entraîne une perte de symétrie de la molécule (de $D_{\infty h}$ à C_{2v})¹⁵. Il y a alors une répulsion des charges, entre le nouvel e^- sur l'atome de C et les e^- libres des atomes

d'oxygène, pliant la structure et contribuant à la hausse d'énergie de la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) du CO_2 ^{15,30}. CO_2^- intervient souvent comme intermédiaire dans les mécanismes proposés pour la réduction du CO_2 ^{15,31-33}. Cependant, la formation de CO_2^- demande une grande surtension, due au potentiel redox du couple $E^0(\text{CO}_2/\text{CO}_2^-) = -1,90 \text{ V}$ (vs NHE, pH=7)^{15,34}. Un électron photogénéré n'a pas la force motrice suffisante pour former cet intermédiaire¹⁸.

L'adsorption du CO_2 sur une surface peut mener à la formation de $\text{CO}_2^{\delta-}$ partiellement chargé (**Figure I. 8**). En effet, de possibles interactions entre le CO_2 et une surface catalytique permettent d'abaisser l'énergie de la LUMO du CO_2 et de diminuer la barrière d'énergie pour de futures réactions^{18,32,35}.

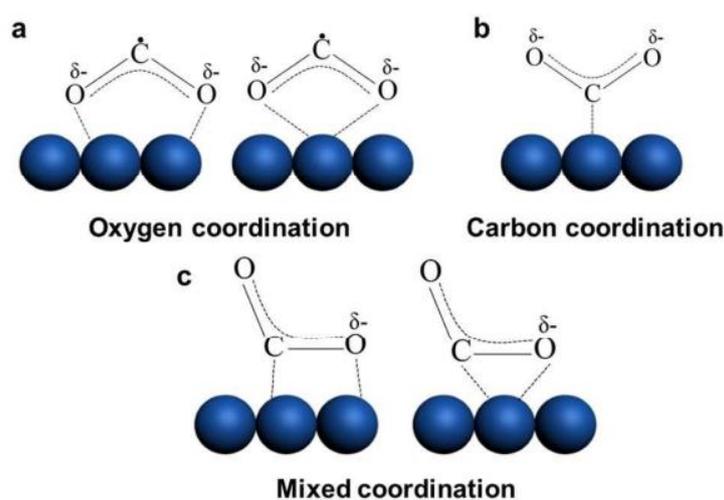


Figure I. 8 : Représentation schématique des possibles structures de $\text{CO}_2^{\delta-}$ adsorbé³⁵.

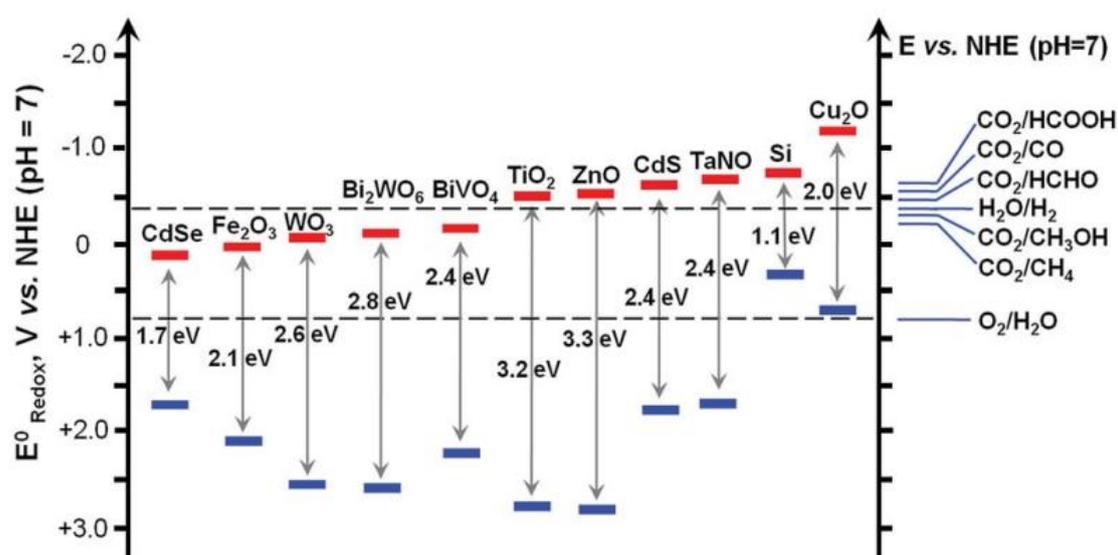
Une bonne adsorption du CO_2 peut être promue par une grande surface spécifique du catalyseur, la présence de sites basiques ou de défauts¹⁸. Par exemple, des phases d'oxyde de titane TiO_2 comportant des lacunes d'oxygène ont été utilisées pour la photo-réduction du CO_2 gazeux en CO et CH_4 . Ce sont ces lacunes d'oxygène qui permettent l'adsorption et l'activation du réactif^{18,32}.

I.3.2. La réduction du CO_2 – les différentes réactions mises en jeu

Le choix du catalyseur est important, non seulement pour l'activation du réactif mais aussi pour son habilité à réduire le CO_2 . Les positions des bandes d'énergie du SC doivent être cohérentes avec les potentiels redox du CO_2 (comme expliqué dans la partie I.1.). Quelques exemples de SC sont présentés sur la **Figure I. 9**. Par exemple, TiO_2 , ZnO , CdS ou encore Cu_2O sont susceptibles de réduire le CO_2 . La morphologie de ces SC a une importante influence dans les position des bandes. Par exemple, l'utilisation de nano-feuillets de Bi_2WO_6 ou encore de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ont mené à la réduction de CO_2 gazeux en CO ^{36,37}.

Tableau I. 1 : Equations des réactions avec leurs potentiels redox.

$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,61 \text{ V (vs NHE, pH=7)}$	(1)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,53 \text{ V}$	(2)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,48 \text{ V}$	(3)
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,38 \text{ V}$	(4)
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,24 \text{ V}$	(5)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0_{\text{redox}} = -0,41 \text{ V}$	(6)
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$E^0_{\text{redox}} = +0,82 \text{ V}$	(7)


 Figure I. 9 : Position des bandes d'énergie de quelques semi-conducteurs relativement aux potentiels d'oxydo-réduction du CO_2 et de H_2O à $\text{pH}=7$ ³⁸.

Le dioxyde de titane TiO_2 reste l'un des catalyseurs les plus utilisés. La position de sa CB permet notamment la réduction du CO_2 en CO , CH_3OH ou CH_4 . Ce dernier ayant un potentiel moins négatif ($-0,24 \text{ V vs NHE, pH=7}$)^{15,39}, sa formation est thermodynamiquement plus favorable que les autres. Néanmoins, comme la formation de CH_4 requiert plus d'électrons, soit 8 e^- contre 6 e^- pour le CH_3OH ou encore seulement 2 e^- pour le CO ^{15,31,36,39,40}, cette réaction est donc cinétiquement plus défavorable. Par ailleurs, les composés tels que COOH et CH_3OH (cinétiquement plus favorisés) peuvent intervenir comme intermédiaires pour la production du méthane^{15,31,39,41}.

La **Figure I. 10** résume les trois principaux mécanismes réactionnels de la réduction du CO_2 en produits mono-carbonés (CH_3OH et CH_4 en passant par HCOOH , HCOH et CO) avec le TiO_2 , discutés dans la littérature. Ces mécanismes, appelés respectivement chemins réactionnels **carbène**, **formaldéhyde**, **formyle** et **glyoxal**, peuvent se différencier d'abord par les interactions entre la surface du catalyseur et le CO_2 , c'est à dire par la coordination du C et/ou des O de la molécule^{31,42}. Les réactions qui s'en suivent se font grâce à des transferts d' e^- , de

H^+ ou d'un concentré des deux^{31,43}. Différents intermédiaires entrent en jeu. Ceux-ci peuvent simplement apparaître comme des produits réactionnels, s'ils se désorbent rapidement avant de passer à l'étape suivante. Cette étape est déterminée par la force des interactions entre le composé et la surface du TiO_2 . CO , $HCOH$ ou $HCOO^-$ sont des intermédiaires susceptibles de se désorber avant de se transformer en CH_3OH ou CH_4 , de même que d'autres produits bicarbonés, comme de l'éthanedial $C_2H_2O_2$ (aussi appelé glyoxal). Shkrob *et al.* assument que le passage par des intermédiaires à deux carbones abaisserait les barrières d'énergie pour les réactions suivantes du processus, permettant d'obtenir du méthane⁴⁴.

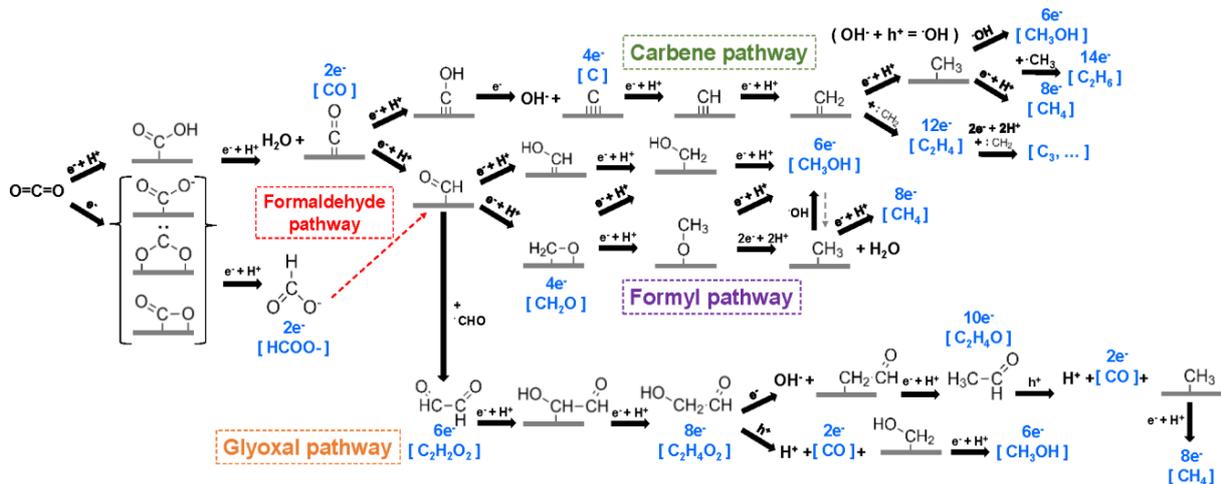


Figure I. 10 : Mécanismes proposés pour la photo-réduction du CO_2 sur le TiO_2 ³¹.

La participation d'agents réducteurs est souvent essentielle pour la photo-réduction du CO_2 . Le triéthanolamine (TEOA) ou le triéthylamine (TEA) sont régulièrement utilisés comme agent sacrificiel, permettant la formation des produits carbonés¹⁵. En plus de donner les e^- nécessaires à la réaction, ces agents peuvent réagir avec les sous-espèces issues des premières étapes de la réduction du CO_2 pour empêcher la réaction inverse.

Comme dit, pour obtenir ces produits issus du CO_2 , il est nécessaire d'apporter des protons H^+ qui participent aux différentes étapes de réduction. L'eau a l'avantage d'être un choix peu coûteux et respectueux de l'environnement. Son oxydation donne aussi les H^+ essentiels à la production des molécules d'intérêt par réduction du CO_2 ^{32,37,45-48}. Néanmoins, H_2O peut aussi être réduite par les e^- photogénérés, entraînant aussi la production de H_2 . Il existe alors **une compétition entre la formation du H_2 et la production de CH_3OH et CH_4** . La réduction des H^+ en H_2 est plus favorable cinétiquement puisqu'elle ne requiert que 2 e^- (Tableau I. 1).

La photo-réduction du CO_2 nécessite donc un agent réducteur et un catalyseur capable d'adsorber la molécule et ayant des niveaux d'énergie favorables aux réactions redox mise en jeu.

II. Dioxyde de titane TiO₂

Parmi les quelques exemples de SC utilisés en photocatalyse cités précédemment, le dioxyde de titane TiO₂ est de loin le plus populaire et le plus étudié. C'est un matériau stable, résistant à la corrosion, non-toxique et attractif pour son abondance et son moindre prix¹⁹.

II.1. Caractéristiques du TiO₂

Le TiO₂ existe sous plusieurs formes cristallines. Les phases les plus souvent rencontrées sont les formes anatase, rutile et brookite. Leurs structures sont représentées sur la **Figure I. 11**. Dans ces deux premières structures, les mailles contiennent des octaèdres TiO₆ qui s'enchaînent, partageant les arêtes et les sommets. Les cations Ti⁴⁺ occupent la moitié des sites octaédriques. La forme brookite présente un réseau orthorhombique un peu plus complexe^{49,50}.

Tableau I. 2 : Caractéristiques des principales phases cristallines du TiO₂^{49,51-53}.

Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Groupe d'espace	$I_{4_1/amd}$	$P_{4_2/mnm}$	P_{bca}
a (Å)	3,7845	4,5937	5,4558
b (Å)	-	-	9,1819
c (Å)	9,5143	2,9587	5,1429
Bande interdite (E_g)	3,2 eV	3,0 eV	3,13 eV

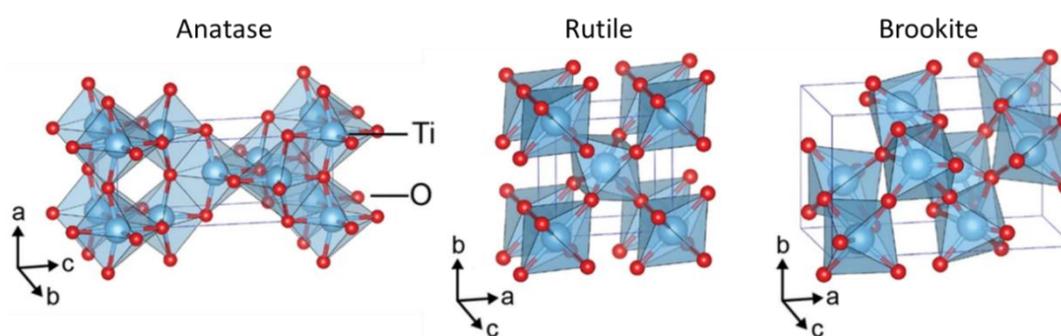


Figure I. 11 : Représentation schématique des structures de phases de TiO₂⁵⁴.

D'un point de vue thermodynamique, la forme rutile est la plus stable à température ambiante^{13,49}. La phase anatase est dite cinétiquement stable, dépendamment de la taille des grains (stable avec une taille < 14 nm). A haute température, sa structure change de façon irréversible en rutile. La structure du TiO₂ dépend également des conditions acido-basiques du milieu⁴⁹. A pH 2, la phase anatase est favorisée, à pH 4-6 la forme rutile et à pH 8-10 la forme brookite est obtenue⁴⁸.

Le TiO₂ est un SC de type n et possède une large bande interdite, principalement due aux orbitales Ti⁴⁺ d vacantes qui forment la CB et aux bandes π p de O²⁻ remplies d'électrons qui forment le bord de la VB. Les phases anatase et brookite absorbent la lumière dans l'UV, à 388 nm et 396 nm respectivement (avec des bandes interdites E_g de 3,20 eV et 3,13 eV). La forme rutile absorbe dans le domaine du visible à 410 nm. Même si ce dernier SC a une bande interdite plus petite (E_g = 3,0 eV) et qu'il nécessite moins d'énergie pour être activé, la recombinaison des charges est néanmoins plus rapide comparée aux autres phases^{49,50,52,53,55}. Pour cette raison, la forme anatase présente souvent une meilleure activité photocatalytique et une meilleure mobilité des charges photogénérées.

II.2. TiO₂ comme photocatalyseur

Bien que présentant de nombreux avantages, le TiO₂ a néanmoins des limites en photocatalyse. Comme décrit précédemment, ce SC présente une rapide recombinaison des charges et n'absorbe quasiment que dans le domaine de l'UV⁵⁶, ce qui représente moins de 5% du spectre solaire^{16,49} (**Figure I. 12**).

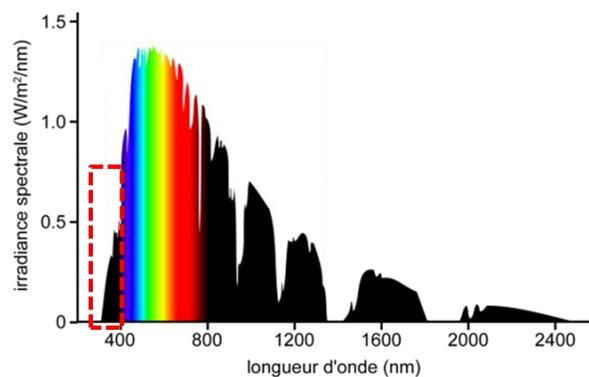
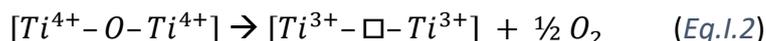


Figure I. 12 : Spectre d'absorbance du rayonnement solaire sur terre.

II.2.1. Surface de TiO₂ avec des défauts

Les phases de TiO₂ ayant des lacunes d'oxygène ont toutefois montré une meilleure absorption de la lumière. Liu *et al.* ont synthétisé des nano-cristaux des trois principales phases de TiO₂ avec des lacunes d'oxygène V_O obtenues par prétraitement thermique à 220°C sous Hélium (He)³². Ces matériaux absorbent la lumière dans l'UV et le visible.

La génération de ces lacunes mène aussi à une réduction partielle des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} , créant des sites actifs pour la réduction du CO_2^{31} (Eq.I.2). Les atomes O du CO_2 ont une forte affinité avec les V_O à la surface du $SC^{18,32}$. Le réactif est ainsi adsorbé et forme l'intermédiaire CO_2^- qui mène ensuite à la formation de CO et de CH_4 en présence d' H_2O (dissociée à la surface du TiO_2) sous irradiation solaire. Un mécanisme réactionnel est proposé sur la **Figure I. 13**. Les phases anatase et brookite avec lacunes ont démontré une meilleure activité photocatalytique pour la réduction du CO_2 en présence de vapeur d'eau, comparées aux phases sans défauts qui ne génèrent pas l'intermédiaire CO_2^- .



phase	CO ₂ photoreduction with H ₂ O vapor	
defective TiO ₂ anatase and brookite	$H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + OH\bullet$ (1)	$CO_2 + Ti^{3+} \rightarrow Ti^{4+} - CO_2^-$ (2)
	$OH\bullet + CO_2^- \rightarrow HCO_3^-$ (3)	$CO_2^- + H^+ + e^- \rightarrow CO + OH^-$ (4)
	$CO_2^- + CO_2^- \rightarrow CO + CO_3^{2-}$ (5)	$CO_2^- + [Ti^{3+} - V_O - Ti^{4+}] \rightarrow CO + [Ti^{4+} - O^{2-} - Ti^{4+}]$ (6)
	$CO, HCO_3^-, HCOOH \xrightarrow{e^-} C_{(ads)} \xrightarrow{H\bullet} CH_3\bullet \xrightarrow{H\bullet} CH_4$ (7)	
defective TiO ₂ brookite	$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCOOH$ (8)	$CO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow HCOOH$ (9)
	$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$ (10)	$CO, HCOOH \xrightarrow{e^-, H^+} CH_4$ (11)

Figure I. 13 : Mécanismes possibles pour la formation de CO et CH₄ par photo-réduction du CO₂ avec H₂O, sur des phases de TiO₂ avec des lacunes d'oxygène³².

Ji *et al.* ont proposé des mécanismes pour la photo-réduction du CO₂ sur une surface dite parfaite, sans défaut, et sur une surface contenant des lacunes d'oxygène V_O . Selon eux, la rapide hydrogénation des molécules adsorbées peut se faire sur les sites Ti et V_O , mais ce sont ces derniers qui restent les plus actifs. Ce mécanisme combine l'hydrogénation et la désoxydation au niveau des V_O , menant à la production simultanée de CH_3OH et CH_4 ⁵⁷.

II.2.2. Hétérojonctions avec TiO₂

Un autre moyen d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ est la création d'hétérojonctions, ce qui devrait permettre une meilleure séparation des charges photogénérées.

II.2.2.1. Hétérojonctions entre différentes phases de TiO₂

Des structures bi-cristallines peuvent être assemblées intimement, comme par exemple la phase anatase (75%)/brookite (25%) pour la réduction du CO₂ en CO ou en méthanol sous irradiation UV-Visible^{17,48}. L'hétérojonction de type II formée permet ainsi une bonne séparation des charges et donc une efficace réduction du CO₂ (**Figure I. 14**).

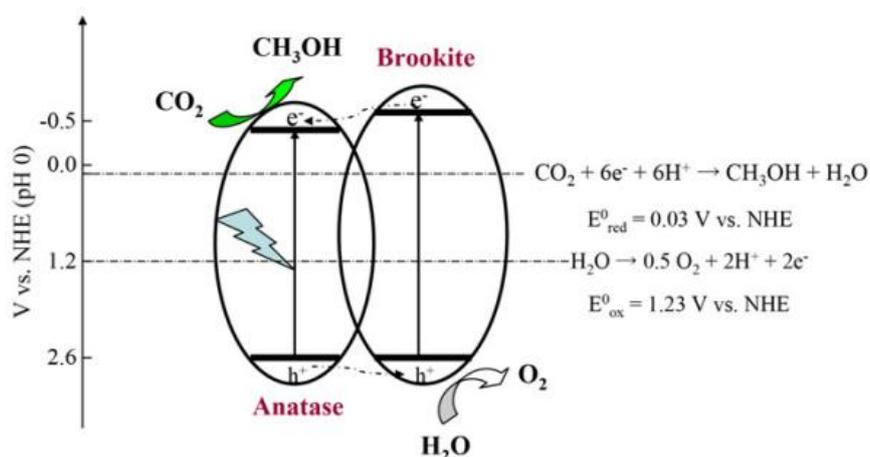


Figure I. 14 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour les transferts de charges entre deux phases cristallines de TiO_2 ⁴⁸.

Le catalyseur appelé P25 (disponible dans le commerce) est un mélange anatase (75%)/rutile (25%) sous forme de nanoparticules (NP) sphériques⁴⁹. Grâce à la présence de la phase rutile, ce matériau absorbe la lumière jusqu'à 410 nm et trouve des applications dans la dégradation de polluants organiques sous irradiation solaire⁵². Il est également utilisé pour la dissociation de l'eau pour la production de dihydrogène H_2 sous UV, avec pour agent sacrificiel des alcools tels que le CH_3OH , l'éthanol EtOH , l'éthylène glycol⁵⁸ ou encore le TEOA⁵⁹.

Le P25 permet également la photo-réduction du CO_2 en molécules de valeur ajoutée telles que le CH_3OH sous illumination dans le domaine UV¹⁷. Dimitrijevic *et al.* ont étudié le rôle de l'eau dans le mécanisme de réduction, avançant que H_2O se dissocie à la surface du SC⁴⁷. L'eau adsorbée préviendrait ainsi la recombinaison des charges, en plus de donner des H^+ pour la formation d'un radical méthoxyle $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$ (**Figure I. 15**) qui mènerait ensuite à la production de CH_3OH .

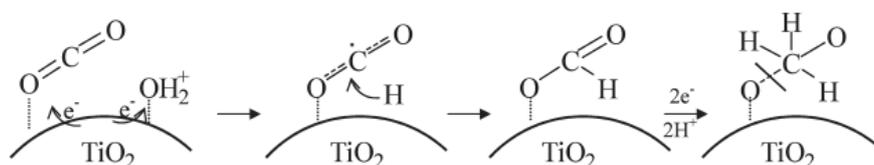


Figure I. 15 : Mécanisme proposé pour la transformation du CO_2 en radical méthoxyle avec la présence d' H_2O à la surface de TiO_2 ⁴⁷.

Des nanotubes (NT) de TiO_2 anatase/rutile, présentent une bonne conversion du CO_2 en CH_4 en présence d' H_2O sous lumière solaire. Ces NT sont synthétisés par anodisation électrochimique, suivie par une calcination à 750°C pour leur donner une morphologie unidimensionnelle de section carrée. Due à cette morphologie, les charges photogénérées sont capables d'atteindre la surface du SC avant leur recombinaison et peuvent donc réagir avec les molécules de CO_2 . La haute performance de ce catalyseur est non seulement due à la

morphologie des NT, mais aussi à la bonne séparation des charges entre les deux phases de TiO_2 ⁶⁰ (Figure I. 16).

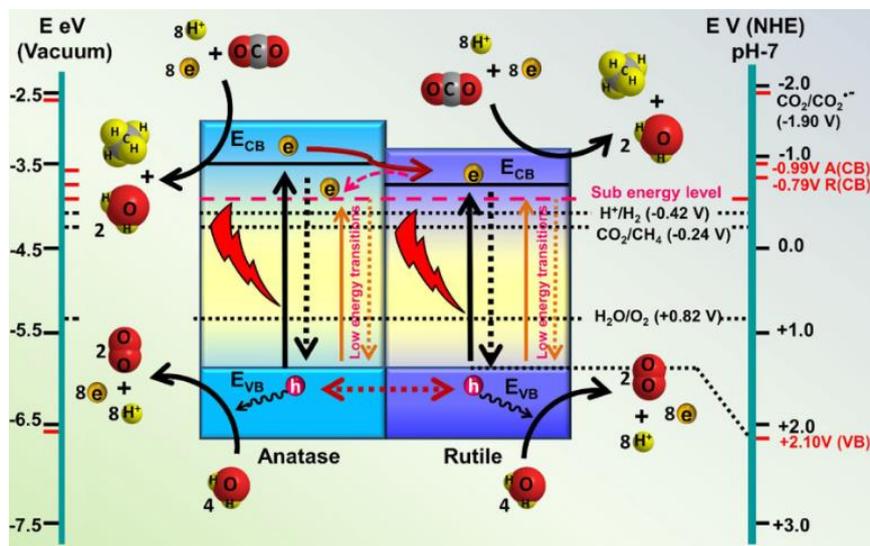


Figure I. 16 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO_2 en présence d' H_2O à la surface de NT anatase/rutile⁶⁰.

II.2.2.2. Hétérojonction entre le TiO_2 et d'autres semi-conducteurs

Des NP de TiO_2 associées à des NP de CuSbSe_2 ont démontré une capacité de dégradation de colorants organiques, tels que le bleu de méthylène, le méthylorange ou le rhodamine B (RB), sous irradiation UV²⁸. La création d'hétérojonctions peut augmenter l'activité photocatalytique, que ce soit en diminuant la recombinaison des charges photogénérées ou en augmentant la capacité du matériau à absorber l'énergie lumineuse. L'hétérojonction entre une phase anatase de TiO_2 et du CdS permet notamment la dégradation de polluants aromatiques, comme des dérivés du phénol. CdS qui joue aussi un rôle de photosensibilisateur, absorbe la lumière dans le domaine du visible. Les e^- générés migrent vers le TiO_2 , tandis que les h^+ , restés dans la VB du CdS, participent à l'oxydation des molécules organiques⁵⁵. Ce même type d'hétérojonction CdS/ TiO_2 (« non p-n ») présentent également une activité intéressante pour la réduction du CO_2 en CO et CH_4 ²⁶.

Une hétérojonction de type « p-n » de CuO/TiO_2 , où les deux matériaux sont sous formes de NT, a montré une bonne conversion du CO_2 en HCHO, qui serait due à une bonne séparation des charges résultant de la morphologie 1D des SCs²⁶. Un autre exemple d'utilisation de NT de TiO_2 pour la conversion photocatalytique du CO_2 est l'association du nitrure de carbone graphitique ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) avec des NT modifiés par des fonctions phosphates. Wu *et al.* ont couplé ces deux matériaux par la création d'une hétérojonction de type Z par le biais de liaisons P-O, diminuant ainsi la recombinaison des charges au sein du $g\text{-C}_3\text{N}_4$, laissant les e^- réduire le CO_2 en méthanol, acide acétique et acide méthanoïque⁶¹ (Figure I. 17).

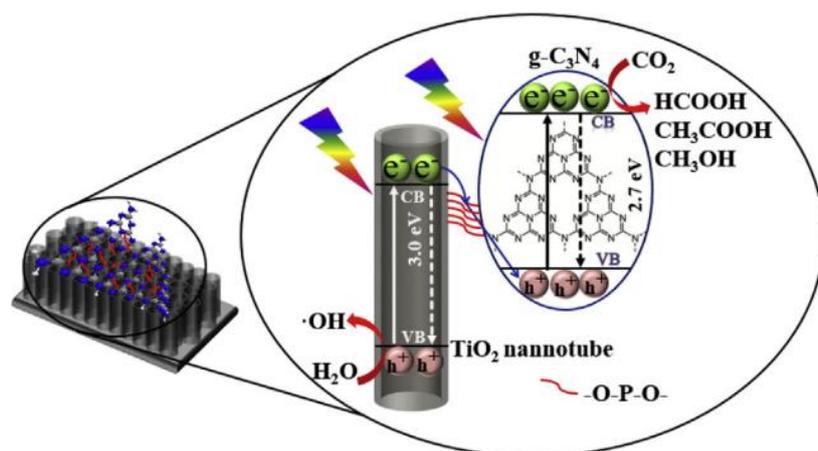


Figure I. 17 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour les transferts de charges au sein du composite (P-O) $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ ⁶¹.

Rambabu *et al.* ont étudié la photo-réduction du CO_2 sous irradiation UV, en utilisant des NT de TiO_2 enveloppant des feuillets d'oxyde de graphène/oxyde de graphène réduit (GO/rGO). Les couches de GO/rGO sont interconnectées entre les NT de TiO_2 et permettent la conduction des e^- photogénérés pour une meilleure séparation des charges⁴⁵ (Figure I. 18).

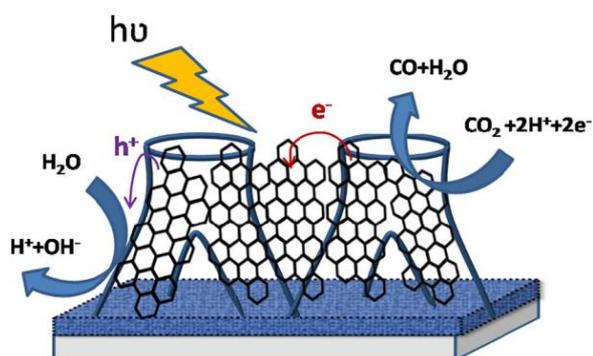


Figure I. 18 : Représentation schématique du processus de photo-réduction du CO_2 impliqué dans GO/rGO enveloppés de NTs de TiO_2 à plusieurs branches⁴⁵.

Comme abordé dans la partie I de ce chapitre, il est intéressant d'associer le TiO_2 avec le graphène pour sa grande surface spécifique et sa grande conductivité électronique²⁷. Des hétérojonctions TiO_2 /graphène ont notamment montré leur capacité photocatalytique pour la dégradation de colorants organiques, plus précisément le bleu de méthylène sous irradiation UV^{27,62}.

II.2.2.3. Association entre le TiO_2 et des matériaux microporeux

Des phases d'oxyde de titane TiO_x ont été synthétisées, ancrées sur un verre Vycor poreux transparent pour la photo-réduction du CO_2 sous irradiation UV, en présence d'eau^{46,63}. Les ions Ti sont bien dispersés dans le support poreux par la réaction entre du TiCl_4 avec les groupes $-\text{OH}$ présents à la surface du verre, dont la surface spécifique est de $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette dispersion homogène et le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ mènent à la formation de produits carbonés tels que C_2H_6 , CH_3OH ou de C_2H_4 et CH_4 ⁴⁶.

L'imprégnation d'oxyde de titane dans un matériau mésoporeux tel que la Y-zéolithe ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) mène également à une bonne dispersion du SC. Celui-ci, présent dans les pores de ce réseau organisé, adopte une coordination tétraédrique ou forme des agrégats octaédriques. Ces catalyseurs ont montré une capacité à réduire le CO_2 en présence d'eau, sous lumière UV. Il a été observé qu'en fonction de la coordination de l'oxyde de titane, la formation de CH_4 (avec une coordination octaédrique) ou de CH_3OH (tétraédrique) est favorisée^{64,65}. Après excitation lumineuse des agrégats octaédriques, les paires e^-/h^+ générées sont rapidement et efficacement séparées. La durée de vie plus grande des charges permet une production sélective de CH_4 , qui requiert $8e^-$ (au lieu de $6e^-$ pour CH_3OH)⁶⁵.

III. Metal-Organic Frameworks

Les Metal-Organic Frameworks (**MOF**), aussi appelés polymères de coordination⁶⁶, sont une famille de réseaux poreux hybrides, à mi-chemin entre les zéolithes (réseaux organisés inorganiques) et les polymères (organiques) (**Figure I. 19**). Les MOF sont composés de clusters inorganiques reliés entre eux par des ligands organiques, formant ainsi un réseau 3D⁶⁷. Des liaisons fortes sont nécessaires entre les parties inorganiques et les ligands organiques. Ces derniers possèdent souvent des charges ou des doublets d'électrons libres, comme sur des groupes d'acides carboxyliques, par exemple.

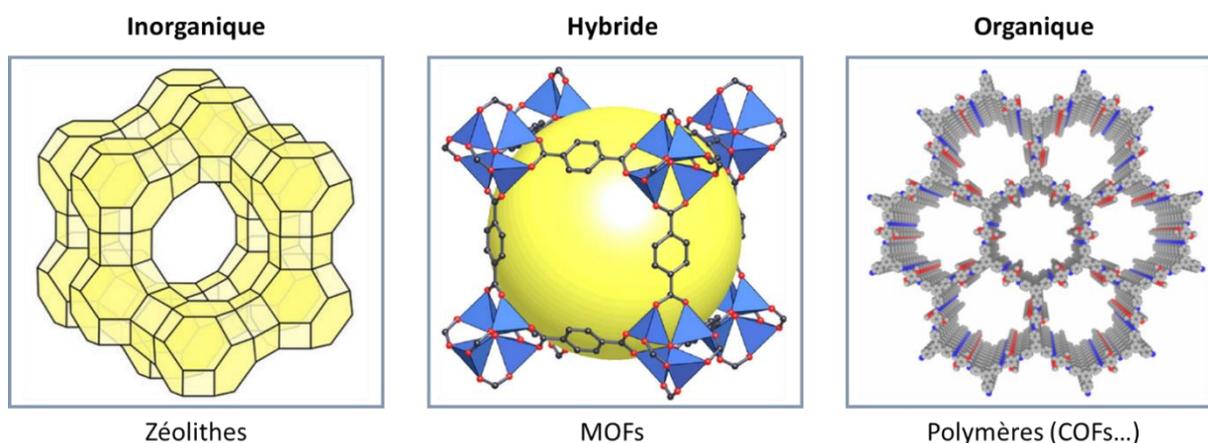


Figure I. 19 : Présentations schématiques de solides poreux (COF : Covalent Organic Framework).

Les MOF ont une structure cristalline bien définie et sont assez faciles à réutiliser et recycler grâce à leur nature hétérogène⁶⁸. Deux de leurs principales caractéristiques sont une grande surface spécifique et une porosité élevée, soit environ 40% de volume vide^{67,69}, ce qui confère une grande capacité à capturer différents composés et à les diffuser dans leurs pores⁶⁸. Ces matériaux peuvent avoir une grande variété de topologies, cristallographies et porosités^{66,70}, malléables par un contrôle élevé de leurs morphologies⁶⁸. Les MOF trouvent de nombreuses

applications, notamment pour le transport de molécules (comme des médicaments), pour la capture de gaz, ainsi qu'en catalyse.

III.1. Applications des MOF en photocatalyse

Les MOF sont utilisés en photocatalyse pour des synthèses organiques, la production de carburants propres ou encore le traitement des eaux⁷⁰. Des matériaux avec des clusters inorganiques Zn_4O , comme le MOF-5 et le UTSA-38, sont respectivement utilisés pour la dégradation de polluants, tels que le phénol ou le méthylorange, sous lumière visible^{68,71}.

Un MOF composé de clusters d'alumine et de ligands de type porphyrine (meso-tetra (4-carboxyl-phenyl) TCCP), stable dans l'eau, a prouvé une intéressante production de H_2 sous lumière visible (avec l'assistance de méthyle viologène et d'EDTA comme donneurs d' e^-)⁷².

III.1.1. MOF pour la capture et la photo-réduction du CO_2

La grande surface spécifique est une propriété importante pour la capture de gaz tels que le CO_2 . L'affinité entre cette dernière molécule et le cluster métallique joue également un rôle important dans son adsorption⁷³. Des sites métalliques disponibles peuvent interagir avec l'oxygène du CO_2 ⁷⁴. Des MOF comme $M_3(BTC)_2$ (où $M = Ni, Ru$ ou Cu et $BTC =$ acide benzène-1,3,5-tricarboxylique) présentent une bonne affinité avec le CO_2 ^{73,74}. $Cu_3(BTC)_2$ a notamment été utilisé pour la capture et la réduction du CO_2 par électrochimie⁷⁵.

Des MOF avec des clusters à base de titane comme le MIL-125(Ti) ont démontré une activité photocatalytique pour la réduction du CO_2 en acide formique sous lumière visible dans l'acétonitrile et avec l'assistance de TEOA comme agent sacrificiel⁷⁶. Gao *et al.* proposent un mécanisme pour la photo-réduction du CO_2 avec Ti/Zr-MOF-525 (clusters avec des ions Zr et Ti). Les ligands de type porphyrine absorbent la lumière dans le visible. Les e^- photogénérés sont transférés dans les clusters par LMCT (Ligand-to-Metal Charge Transfer) où Ti^{4+}/Ti^{3+} sont les sites actifs pour la réduction du CO_2 ⁷⁷ (Figure I. 20).

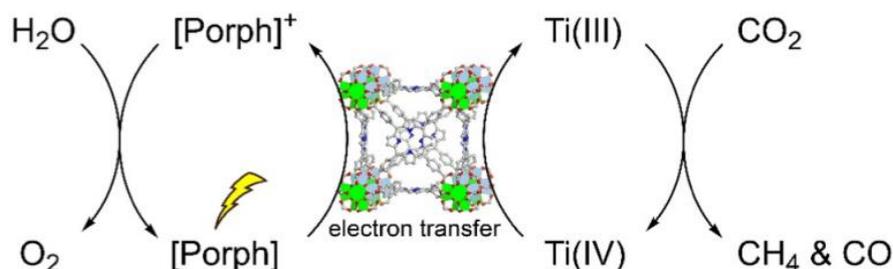


Figure I. 20 : Représentation schématique d'un mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO_2 avec le MOF Ti/Zr-MOF-525⁷⁷.

PCN-222, composé d'oxyde de zirconium (Zr-oxo) et de ligands porphyrine, suit un mécanisme similaire pour la réduction du CO_2 en HCOO^- , avec du TEOA comme donneur d' e^- . Dans ce cas-ci, la réaction a lieu au niveau du cluster inorganique $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$ ⁷⁸.

Ni-Mg MOF-74, avec $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ comme photosensibilisateur et TEOA comme agent sacrificiel, montre une activité photocatalytique pour transformer le CO_2 en CO et acide formique⁷⁹. Un autre MOF à base de nickel (Ni) PCN-601 possède des clusters inorganiques dont la coordination rend favorable le transfert d' e^- par LCCT (Ligand-to-Cluster Charge Transfer) des porphyrines, excitées sous lumière visible, au cluster. Cette bonne séparation des charges faciliterait la réaction⁸⁰ (Figure I. 21).

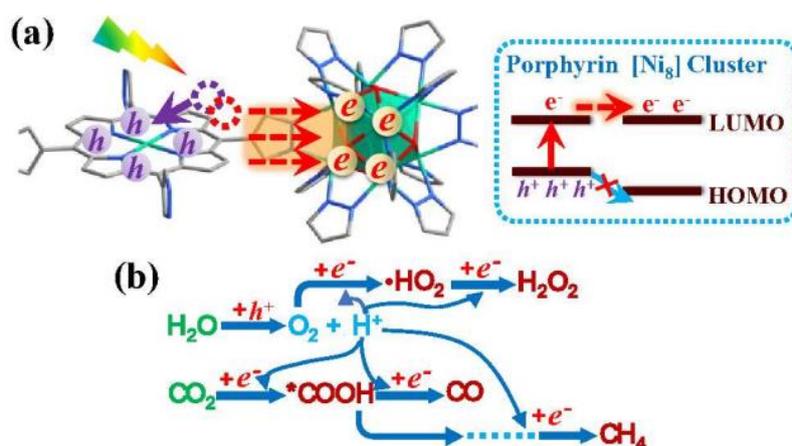


Figure I. 21 : Représentation schématique des mécanismes de réduction du CO_2 par PCN-601 en présence d' H_2O , (a) séparation des charges entre ligands et clusters inorganiques et (b) mécanisme réactionnel proposé⁸⁰.

Dans ces quelques exemples, les MOF ont un **comportement de type semi-conducteur**⁷¹. Ils ont une bande interdite (E_g) et peuvent être excités par énergie lumineuse, permettant le passage d' e^- de HOCO (Highest Occupied Crystal Orbital) à LUCO (Lowest Unoccupied Crystal Orbital), équivalents au CB et VB d'un SC. Leurs emplacements déterminent la possibilité qu'une réaction chimique se produise, en terme de thermodynamique (abordé dans la partie I du chapitre). Les niveaux d'énergie des orbitales dépendent notamment de la nature des ligands organiques⁸¹. Les charges photogénérées peuvent ensuite se déplacer jusqu'aux sites actifs par LCCT, LMCT ou transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ ^{82,83}. Ces deux derniers sont les plus courants au sein des MOF.

Si les MOF ne servent pas directement comme SC, ils peuvent aussi être utilisés comme précurseurs dans la synthèse de photocatalyseurs. MIL-125(Ti) et $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ ont respectivement pris la fonction de précurseurs sacrificiels pour la synthèse à l'état solide de phases de TiO_2 et Au/TiO_2 ^{84,85}. Le MOF AlFum a également servi de support pour Cu-ZnO, employé pour la réduction du CO_2 en MeOH ⁸⁶.

III.1.2. Association de MOF avec des SC

Comme avec de nombreux SC seuls, les charges photogénérées dans les MOF ont souvent un temps de vie trop court pour réagir avec le CO_2 ⁸³. La création d'hétérojonctions entre un MOF et un SC peut donc augmenter le temps de vie de ces charges et améliorer l'activité photocatalytique.

Des NP de MOF ZIF-8 ont été associées avec une phase de Zn_2GeO_4 pour la réduction du CO_2 en MeOH ⁸⁷. Un MOF à base de cobalt, associé avec des nano-feuillets de Co_3O_4 , en présence de TEOA et de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ pour absorber la lumière dans le visible, permet la photo-réduction du CO_2 en CO avec une bonne sélectivité⁸⁸. De même, le composite TPVT-MOF/ gC_3N_4 (2,4,6-tris(2-(pyridin-4-yl)vinyl)-1,3,5-triazine) permet une bonne réduction du CO_2 en présence d' H_2O sous lumière visible⁸⁹.

III.1.3. Association de MOF avec le TiO_2

Différentes hétérojonctions avec des phases de TiO_2 ont été abordées dans la partie II de ce chapitre. En plus de la bonne capacité des MOF à capturer certains réactifs, la création d'hétérojonctions MOF/ TiO_2 permettrait de diminuer la recombinaison des charges et donc d'augmenter l'activité photocatalytique du TiO_2 ⁷⁰.

Des ZIF (ZIF-L (ZnCo) et Co-ZIF-9) associés à des phases de TiO_2 ont démontré une intéressante capacité photocatalytique à réduire le CO_2 en CO ^{90,91}. Des NT de TiO_2 décorés de NP de ZIF-8 ou avec $\text{Ru}_3(\text{BTC})_2$ mènent à une production de EtOH et MeOH par photoélectro-réduction du CO_2 ^{92,93}.

Du TiO_2 amorphe, n'ayant presque pas d'activité photocatalytique, a été associé au MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ ⁷⁶. Une des principales limites du MOF est une rapide recombinaison des charges photogénérées. La jonction entre ces deux matériaux permet une meilleure séparation des paires e^-/h^+ . Le TiO_2 est accepteur des e^- générés dans le MOF par irradiation sous lumière visible (**Figure I. 22**). L'hétérojonction entre $\text{NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ et des NT de TiO_2 (anatase) conduirait aussi à moins de recombinaisons des charges⁹⁴. Les e^- générés avec l'énergie absorbée par les ligands du MOF peuvent migrer dans les clusters inorganiques par LCCT et vers la surface des NT de TiO_2 . Dans ce cas, le couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ du MOF peut être considéré comme un site actif pour des réactions redox (**Figure I. 23**).

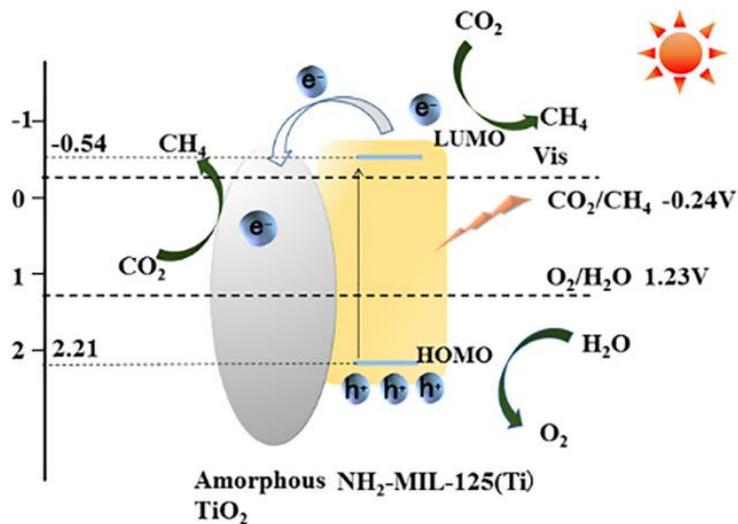


Figure 1. 22 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO_2 en CH_4 en présence d' H_2O avec $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TiO}_2$ amorphe⁷⁶.

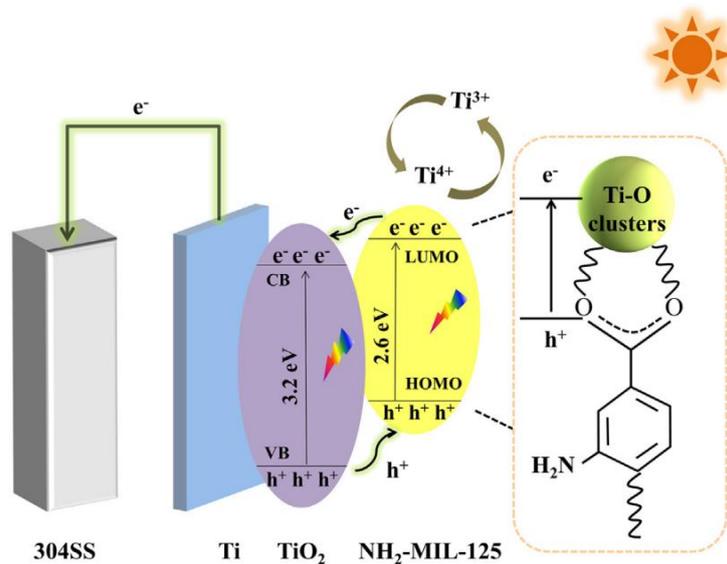


Figure 1. 23 : Représentation schématique proposée pour les transferts de charges au sein de $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TiO}_2$, appliquée à la protection photo-cathodique contre la corrosion⁹⁴.

Le TiO_2 sous forme de NP peut se trouver dans les pores d'un MOF, comme MIL-101 qui est mésoporeux, conduisant à une importante surface de contact entre les deux matériaux et mène à une bonne sélectivité pour la photo-réduction du CO_2 en CO ⁹⁵.

Par ailleurs, des NP de TiO_2 amorphe encapsulées dans une cage $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ démontrent une intéressante capacité photocatalytique pour l'oxydation d'alcool benzylique⁹⁶. Pour la photo-réduction du CO_2 , $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ renfermant du TiO_2 permet une bonne adsorption du réactif. Les électrons photogénérés au sein du SC peuvent ensuite être transférés jusqu'au MOF et réagir avec les molécules de CO_2 ⁹⁷.

III.2. Le MOF UiO-66

En plus de ces quelques exemples de MOF cités ci-dessus, un MOF en particulier a attiré l'attention. En 2008, Cavka *et al.* présentent le MOF **UiO-66** (Universitetet I Oslo ou Université d'Oslo)⁹⁸, qui depuis est grandement utilisé pour l'adsorption de colorants⁹⁹, de gaz (CO₂...) ou même de gaz organophosphorés¹⁰⁰.

III.2.1. Structure et caractéristiques de UiO-66

UiO-66 est formé de clusters inorganiques à base de zirconium [Zr₆O₄(OH)₄]^{98,101,102}. Les ions Zr, de nature grandement oxophilique^{103,104}, sont huit fois coordonnés, avec une longueur de liaison Zr-O de 2,27Å¹⁰⁵. Ces octaèdres [Zr₆O₄(OH)₄], composant les noyaux internes du cluster, sont alternativement entourés de groupes μ₃-O et μ₃-OH⁹⁸ et chacune de ces cages octaédriques centrées (environ 11Å de diamètre) est ainsi reliée à des cages tétraédriques (environ 8Å de diamètre)¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Ces octaèdres sont connectés par 12 ligands acide téréphtalique, aussi appelé acide benzène-1,4-dicarboxylique (BDC), formant un réseau 3D^{67,102,104,106,109} (**Figure I. 24 et 25**).

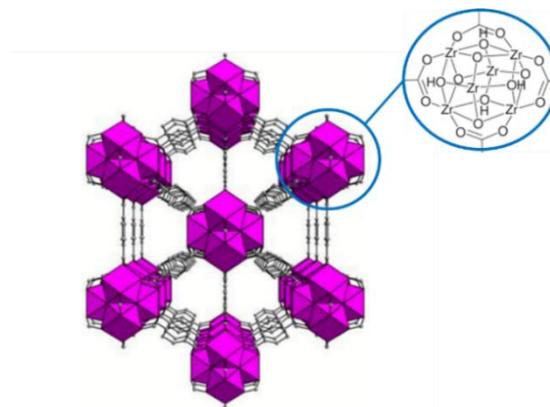


Figure I. 24 : Représentation schématique de la structure cristallologique de UiO-66¹¹⁰.

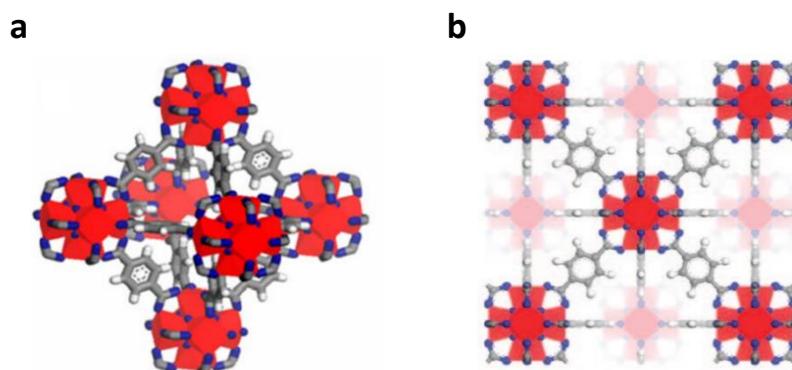


Figure I. 25 : Représentations schématiques de la structure de UiO-66 (a) en 3D^{109,111} et (b) vue de dessus⁹⁸.

C'est un MOF robuste et inerte sous de nombreuses conditions chimiques^{101-103,112,113}. Sa structure reste inchangée en milieu aqueux et dans de nombreux solvants^{102,104,106,109}. UiO-66 absorbe la lumière dans l'UV à 292 nm, dû à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein des ligands¹¹⁴. Il possède une pauvre conductivité électronique¹¹⁵ mais est stable thermiquement jusqu'à 400°C, où les ligands commencent à se décomposer^{102,104,106,116}. Cette stabilité thermique est principalement due aux liaisons fortes Zr-O et à la capacité des clusters inorganiques de se réarranger de façon réversible lors de la déshydroxylation ou de la réhydratation des groupes $\mu_3\text{-OH}$ ¹¹⁶.

En plus de sa stabilité, ce MOF présente un grand intérêt pour la capture de gaz tels que le CO_2 ¹¹⁵. UiO-66 est un matériau avec une importante microporosité^{101,106,112}, un volume de pores de $0,7\text{cm}^3/\text{g}$ ¹¹⁷ et une grande surface spécifique de plus de $1100\text{ m}^2/\text{g}$ ^{98,114-120}.

III.2.2. Hétérojonctions UiO-66/SC

Malgré sa grande surface spécifique et sa bonne capacité à adsorber le CO_2 , UiO-66 seul ne possède pas une très bonne activité photocatalytique, due à une pauvre absorption de la lumière et une faible conduction¹¹⁵. La création d'une jonction avec un SC, comme par exemple Bi_2S_3 , mène à des interactions et à la création d'une synergie entre les deux matériaux. Chen *et al.* proposent des composites $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{UiO-66}$ pour la photo-réduction du CO_2 en CO , en présence d' H_2O ¹¹⁵. Le MOF permet une meilleure séparation des charges et un bon apport d' e^- dans le SC participant à la réduction du réactif (**Figure I. 26**).

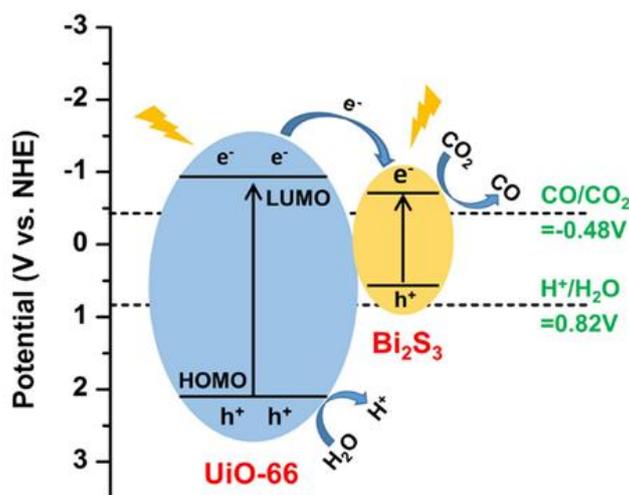


Figure I. 26 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la réduction du CO_2 par $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{UiO-66}$ sous irradiation UV-Vis-IR¹¹⁵.

UiO-66 décoré de NP de TiO_2 démontre une rapide séparation des paires e^-/h^+ sous illumination UV et donc une bonne capacité à réduire le CO_2 en contact avec le SC, avec une sélectivité élevée pour le CH_4 ¹¹⁴.

III.3. Modifications de UiO-66 – zoom sur NH₂-UiO-66

Le MOF UiO-66 peut être modifié en changeant les ligands organiques, apportant de nouvelles propriétés. Par exemple, pour améliorer la capture de molécules organiques en milieu aqueux en jouant sur l'hydrophobicité du MOF, il est possible de modifier ses ligands organiques avec des chaînes carbonées plus longues^{121,122}. Il est également possible de jouer sur la surface et le volume vide du réseau poreux. Cavka *et al.* ont notamment abordé l'utilisation d'acide biphenyle-4,4'-dicarboxylique (BPDC) comme ligands à deux cycles aromatiques pour la synthèse du MOF UiO-67, qui offre une très grande surface spécifique de 3000 m²/g⁹⁸.

L'activité photocatalytique d'un MOF dépend aussi grandement de sa capacité à absorber la lumière. Plusieurs exemples de catalyseurs, vus précédemment dans ce chapitre, font référence à des photosensibilisateurs comme Re(bpydc)¹²³, Ru(dcbpy)¹²⁴ ou encore Ru(bpy)₃Cl₂^{79,88} pour absorber la lumière dans le visible. Le MOF UiO-67 fonctionnalisé, par échange post-synthétique de ligands, avec le complexe Cp*Rh(bpydc)Cl₂ (Cp = pentaméthylcyclopentadiène), couple une meilleure absorption de la lumière et des fonctions catalytiques, présentant une capacité améliorée à réduire le CO₂ en HCOOH par voie photocatalytique dans un mélange acétonitrile/TEOA (utilisé comme agent sacrificiel)¹²⁵.

Des MOF composés de ligands de type porphyrine, ont aussi la capacité à absorber dans le visible et présentent donc une intéressante activité photocatalytique^{72,77,78,80,109}. Comme vu ci-dessus, UiO-66 n'absorbe que dans l'UV. L'ajout d'un groupement amine sur le cycle aromatique des ligands permet d'augmenter son spectre d'absorption. La suite de ce travail sera concentrée sur le MOF **NH₂-UiO-66**.

III.3.1. Caractéristiques de NH₂-UiO-66

Le MOF peut être modifié durant sa synthèse ou de façon post-synthétique, par échange de ligands, en utilisant l'acide 2-aminotéréphtalique (ATA)^{102-104,126-128}. L'ajout d'une fonction amine sur les ligands n'affecte ni la forme, ni la structure du MOF^{67,68,116}. Les groupes -NH₂ sont présents dans les pores, réduisant un peu la surface spécifique à 900 m²/g^{103,119,129-131}. Cependant, ils ont un effet bathochromique et permettent l'absorption de la lumière dans le domaine du visible^{67,69,101,131-134} (**Figure I. 27**). En plus de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du ligand à 292 nm, une transition $n \rightarrow \pi^*$ au niveau du groupe amine correspondant au pic d'absorption à 370 nm est observée^{103,135}. Le groupement -NH₂ a donc pour influence de réduire la bande interdite de 3,8 eV (pour UiO-66) à 2,8 eV (NH₂-UiO-66)^{105,112,131,136-138}.

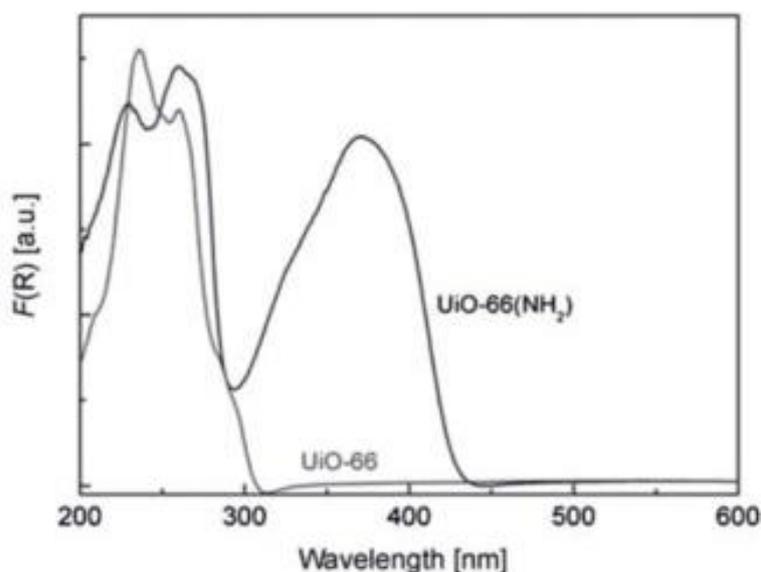


Figure I. 27 : Spectre UV-Visible des MOF UiO-66 (gris) et $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (noir)¹³⁴.

En plus d'une meilleure absorption de la lumière, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ démontre une efficace adsorption du CO_2 , due aux groupements amines¹³⁹⁻¹⁴¹. L'affinité entre le CO_2 et le MOF peut être due aux interactions faibles entre le gaz et les cycles benzène des ligands, notamment grâce aux e^- délocalisés sur les orbitales π ¹⁴². Des interactions électrostatiques directionnelles peuvent exister entre l'azote du groupe $-\text{NH}_2$ et le carbone du CO_2 ^{142,143}. Mais plus fréquemment, il est rapporté la bonne capture du gaz d'intérêt par chimisorption et par des liaisons covalentes créées entre les fonctions amines, qui sont des bases de Lewis avec des e^- libres, et le CO_2 , ayant un moment quadripolaire^{126,144} (**Figure I. 28**).

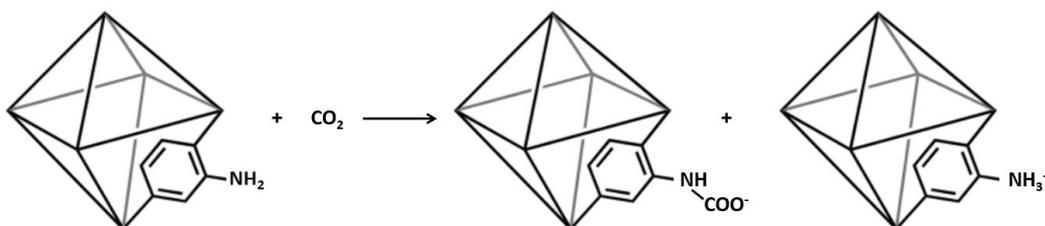


Figure I. 28 : Représentation schématique du mécanisme de chimisorption du CO_2 par $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$.

La réaction se fera d'autant mieux si l'azote de la fonction amine présente une plus grande basicité de Lewis. Par exemple, le groupe $-\text{NH}_2$ peut être remplacé soit par une chaîne carbonée plus longue portant des fonctions qui apportent un effet de donneur d' e^- , soit en faisant réagir $-\text{NH}_2$ avec du méthacrylate de glycidyle (GMA), ayant une fonction alcool et une fonction ester. L'amine secondaire résultant peut réagir avec le CO_2 ^{126,145,146} (**Figure I. 29**). Malgré l'obstruction des pores par la longue chaîne carbonée, GMA-UiO-66 présente ainsi une meilleure adsorption du CO_2 .

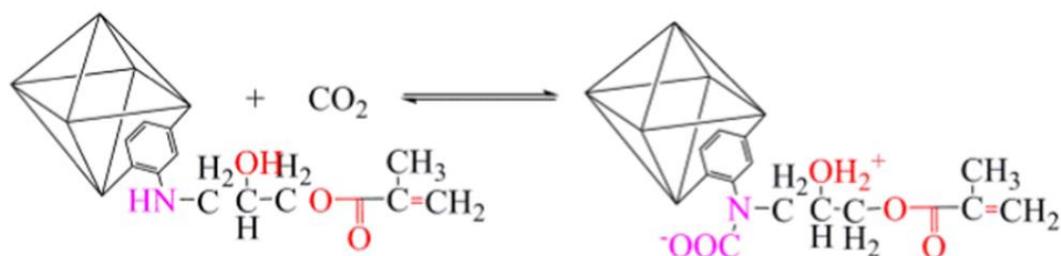


Figure I. 29 : Représentation schématique du mécanisme de réaction entre le MOF GMA-UiO-66 et le CO_2 ¹²⁶

Cao *et al.* ont, quant à eux, étudié la capacité d'adsorption de composites $\text{NH}_2\text{-UiO-66/GO}$ ¹⁴⁷. La présence d'oxyde de graphène apporte une certaine mésoporosité qui favoriserait la migration du CO_2 dans les pores, mais peut aussi créer des défauts dans la structure cristalline à l'interface MOF/GO. La présence de ces défauts jouerait également un rôle dans la bonne capacité d'adsorption.

III.3.2. $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ comme photocatalyseur

$\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ a une bande interdite de $E_g = 2,8 \text{ eV}$ ^{105,112,136-138} séparant les niveaux énergétiques HOCO et LUCO (ou HOMO et LUMO). Comme mentionné ci-dessus, son maximum d'absorbance se situe vers 370 nm (**Figure I. 27**). Ce pic est attribué à un transfert de charges LMCT, qui se traduit par l'excitation du matériau au niveau du ligand (avec une transition $n \rightarrow \pi^*$), suivie par l'injection des e^- de l'orbitale π^* vers le centre métallique Zr (avec $\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{3+}$)^{109,135}. C'est alors ce couple redox, soit les ions Zr^{3+} , qui participeraient aux réactions de réduction et qui seraient responsables de l'activité photocatalytique^{103,148}. Comparé à un MOF tel que $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$, cité dans quelques exemples ci-dessus, le cluster Zr aurait une meilleure activité photocatalytique, car le couple redox $\text{Zr}^{4+}/\text{Zr}^{3+}$ a une énergie plus négative que $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ ^{103,109,149}. Il est donc plus apte énergétiquement à une réaction de réduction.

$\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ trouve aussi des applications dans la production de H_2 , avec du MeOH comme donneur d'électrons^{67,150}. Comparé à son analogue non-aminé, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ est plus efficace, dû à une meilleure absorption de la lumière⁶⁷. Tian *et al.* ont ajouté le complexe polyoxométallate Keggin-type β $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (PW12) au réseau poreux du MOF, lui conférant aussi le rôle de site actif pour la formation de H_2 ¹⁵⁰ (**Figure I. 30**).

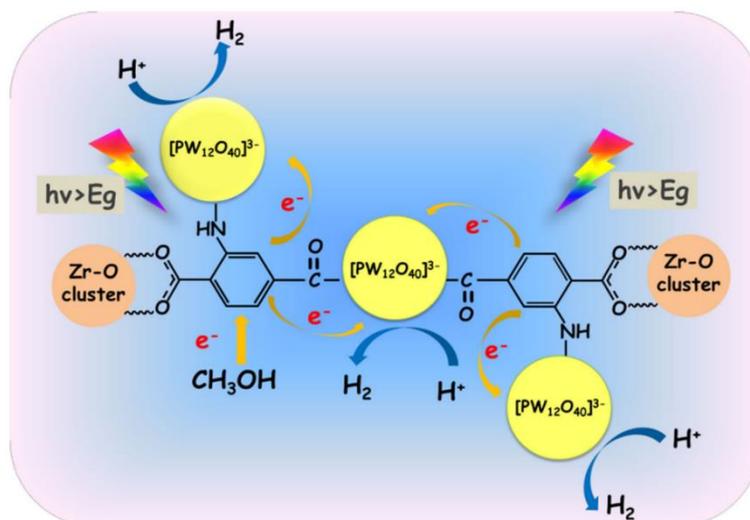


Figure I. 30 : Représentation schématique d'un mécanisme proposé pour la production de H_2 par voie photocatalytique avec NH_2 -UiO-66-PW12, utilisant le CH_3OH comme agent sacrificiel¹⁵⁰.

Le MOF peut également être utilisé pour la photo-réduction du CO_2 en $HCOOH$, en utilisant du TEOA comme agent sacrificiel et donneur d' e^- et de H^+ ^{69,103}. Comme exposé précédemment, les charges photogénérées se déplacent suivant un LMCT jusqu'aux clusters inorganiques où les ions Zr^{4+} réagissent avec le CO_2 (Figure I. 31).

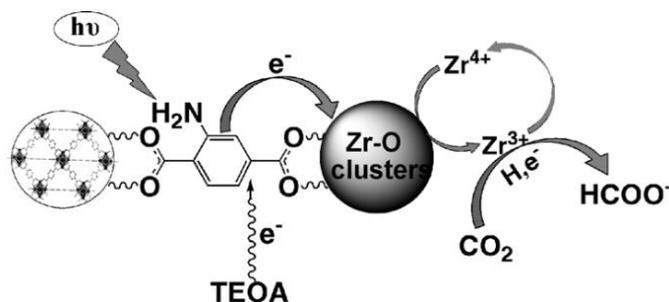


Figure I. 31 : Représentation schématique d'un mécanisme proposé pour la réduction photocatalytique du CO_2 par NH_2 -UiO-66 sous irradiation visible¹⁰³.

III.3.3. Hétérojonctions NH_2 -UiO-66/SC

Comme d'autres MOF, NH_2 -UiO-66 a donc un comportement similaire à un SC, plus précisément un SC de type n^{129,151,152}. Des hétérojonctions peuvent aussi être formées avec d'autres SC, par exemple avec $BiOCl$, créant des composites avec une morphologie de « fleur » et une jonction de schéma type Z^{110} . Ce matériau permet la formation du radical $O_2^{\cdot-}$ pour le traitement de tétracycline.

La jonction entre NH_2 -UiO-66 et la phase pérovskite $CsPbBr_3$, dans un mélange eau/acétate d'éthyle, permet entre autres la bonne capture et photo-réduction du CO_2 en CO et CH_4 sous illumination visible¹⁵³. Un mécanisme suggère que les e^- photogénérés au sein du SC sont

transférés à la surface du MOF où les molécules de CO_2 sont adsorbées (**Figure I. 32**). Un schéma similaire est proposé pour la conversion sélective du CO_2 en CO , avec une hétérojonction $\text{CdS}/\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (**Figure I. 33**). Des NP de CdS recouvrent le MOF, offrant un bon contact entre les deux matériaux. Les e^- (fournis par TEOA) peuvent facilement se déplacer jusqu'au MOF¹²⁹.

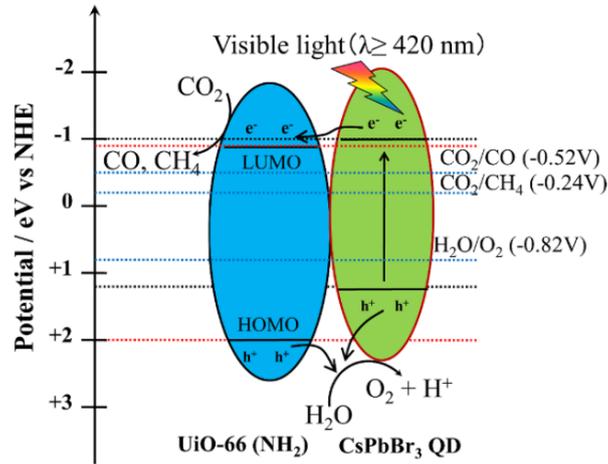


Figure I. 32 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la réduction du CO_2 par le photocatalyseur $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{CsPbBr}_3$, sous irradiation visible¹⁵³.

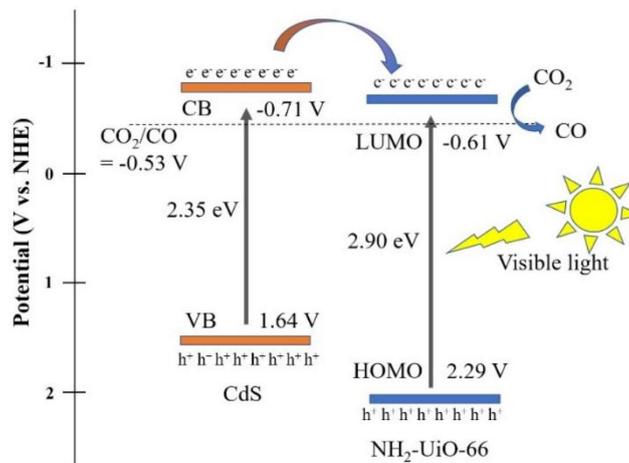


Figure I. 33 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO_2 par $\text{CdS}/\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, sous irradiation visible¹²⁹.

Associé au TiO_2 , le MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ trouve des applications pour une photo-dégradation efficace de polluants organiques comme le colorant rouge RR120, traité sous lumière UV¹⁵⁴. Des nano-composites $\text{NH}_2\text{-UiO-66}/\text{P25}$ ont été synthétisés pour l'oxydation du toluène sous irradiation UV¹⁵⁵, le MOF tenant principalement le rôle de piéger les molécules organiques. D'intéressants composites, obtenus par l'encapsulation de phases de TiO_2 dans le réseau de $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, ont également été utilisés pour la dégradation de composés organiques^{156,157}. Le MOF tient principalement pour fonctions la capture des réactifs et l'absorption de lumière, permettant la dégradation sous illumination visible. Les sites actifs sont au niveau du TiO_2 , soit

le couple redox Ti^{4+}/Ti^{3+} , qui permet la réduction du CO_2 . Néanmoins, si celui-ci est entièrement recouvert du MOF, cela influe négativement sur l'activité photocatalytique¹⁵⁷.

Un composite relatant de l'association entre NH_2 -UiO-66 et des nano-feuillets de TiO_2 a été synthétisé pour la photo-réduction du CO_2 en CO , avec une distribution uniforme de MOF sur le SC¹¹³. Dans ce cas, Crake *et al.* supposent une hétérojonction possible entre les matériaux, réduisant la recombinaison de charges et permettant un transfert des e^- photogénérés, après irradiation UV-visible, du MOF au TiO_2 (**Figure I. 34**).

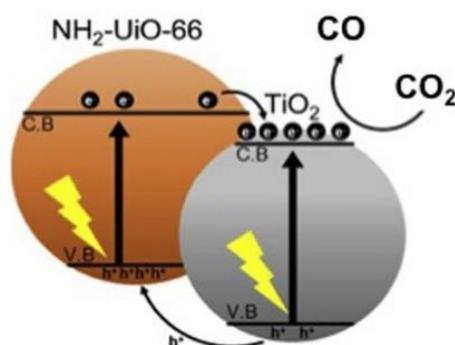


Figure I. 34 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO_2 par NH_2 -UiO-66/ TiO_2 , sous lumière UV-visible¹¹³.

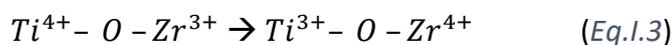
Pour résumer, des composites NH_2 -UiO-66/ TiO_2 semblent être des matériaux prometteurs pour la photo-réduction du CO_2 , liant la capacité réductrice du SC et les diverses propriétés du MOF, que ce soit pour une meilleure séparation des charges, une meilleure absorption de la lumière ou son habilité à capturer le gaz.

III.4. Modifications de NH_2 -UiO-66

Diverses modifications du MOF NH_2 -UiO-66 ont déjà été abordées et décrites dans la littérature afin d'améliorer son activité photocatalytique et sa capacité d'adsorption. Parmi celles-ci, il est possible de trouver deux approches principales : les modifications des clusters inorganiques et les modifications des ligands organiques.

III.4.1. Modification du cluster inorganique

Le MOF NH_2 -UiO-66(Zr/Ti) résulte d'une substitution partielle des ions Zr^{4+} du cluster par des ions Ti^{4+} . Les ions Ti^{4+} jouent alors le rôle de médiateur et rendent les transferts d' e^- du ligand ATA excité jusqu'aux sites actifs Zr du cluster plus faciles^{105,109,158}, passant par un transfert MMCT (Metal-to-Metal Charge Transfer)^{105,109}.



Les charges photogénérées ont donc une durée de vie plus longue, ce qui limite leur probabilité de recombinaison. $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (Zr/Ti) présente ainsi une bonne activité photocatalytique pour la formation de H_2 à partir de H_2O (avec du TEOA comme agent sacrificiel)^{105,109} ou pour la réduction du CO_2 en HCOOH ¹⁰⁵ sous lumière visible.

III.4.2. Modification des ligands organiques et création de lacunes

La modification des ligands organiques par l'ajout d'une seconde fonction amine a été expérimentée pour améliorer encore l'absorption de la lumière dans le visible et la capacité d'adsorber le CO_2 par chimisorption, même si un autre groupe $-\text{NH}_2$ dans les pores réduit un peu la surface spécifique du réseau^{101,140}.

Il est également possible de créer des lacunes de clusters ou de ligands au sein du réseau de $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ (**Figure I. 35**), augmentant par conséquent aussi la surface spécifique et le volume microporeux du MOF^{152,159-161}. Wang *et al.* ont étudié les propriétés du MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66-MC}$ (Missing Cluster) avec des lacunes de clusters inorganiques¹⁵². Il a été observé une augmentation du volume des pores et de la surface spécifique, beaucoup plus importante (de $517 \text{ m}^2/\text{g}$ avant modification à $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ après modification), menant à une meilleure capture du CO_2 , mais avec une mauvaise activité photocatalytique pour sa photo-conversion en CO (avec TEOA) sous lumière visible. En effet, $\text{NH}_2\text{-UiO-66-MC}$ présenterait plus de recombinaisons des paires e^-/h^+ que le MOF non-modifié, car il y aurait moins de LMCT, dû à l'absence des clusters métalliques.

En revanche, la création de lacunes de ligands, mène à une augmentation de l'activité photocatalytique¹⁵². Les ligands ATA sont remplacés par des modulateurs de coordination, soient de l'acide acétique (AA) ou de l'acide formique (FA). La calcination de ce dernier permet l'obtention de $\text{NH}_2\text{-UiO-66-LV}$ (Linker Vaccancy) qui montre une très bonne capture du CO_2 , due à sa grande surface spécifique^{152,159}. Pour ces MOF présentant des lacunes au niveau des ligands, une diminution de recombinaison des charges a été observée¹⁵².

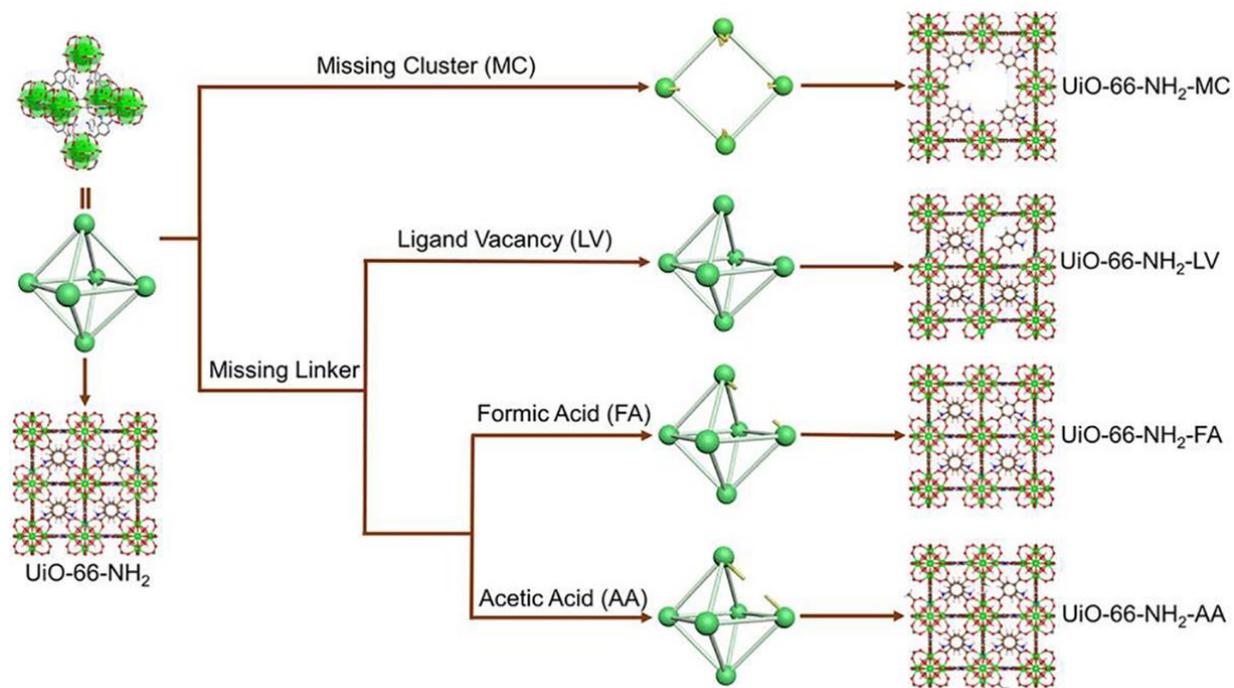


Figure I. 35 : Représentation schématique des différentes structures comportant des lacunes, partant de $\text{NH}_2\text{-UiO-66}^{152}$.

Ces modifications engendrent aussi des changements de position des niveaux d'énergie HOCO et LUCO, et donc des bandes interdites d'énergies différentes, jouant sur l'habilité des MOF à réduire le CO_2^{152} (**Figure I. 36**).

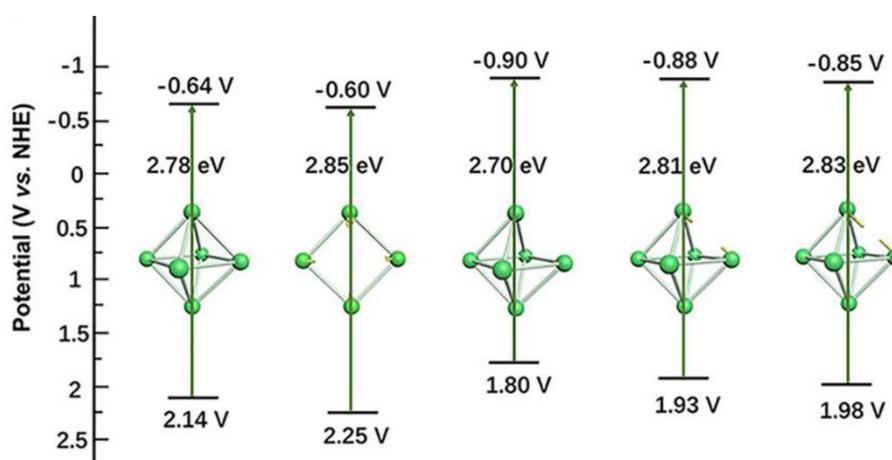


Figure I. 36 : Représentation schématique des bandes interdites entre HOCO et LUCO des différentes structures dérivées de $\text{NH}_2\text{-UiO-66}^{152}$.

Shearer *et al.* ont étudié l'influence de la nature du modulateur introduit pour la création de lacunes au sein du MOF (UiO-66), notamment l'impact de l'acidité de ces modulateurs. L'utilisation d'acide difluoroacétique (DA) ou d'acide trifluoroacétique (TA), qui ont des pKa plus faibles que le AA et le FA (pKa = 1,24 pour le DA et 0,23 pour le TA, comparé à 4,76 pour le AA et 3,77 pour le FA), permet d'obtenir des MOF avec de grandes surfaces spécifiques, allant jusqu'à $1777 \text{ m}^2/\text{g}^{161}$. Ceci est expliqué par la compétition qui existe entre les

modulateurs et les ligands organiques pour réagir avec le centre métallique Zr. Plus la molécule organique est acide, plus elle sera en mesure d'être déprotonée et coordonnée au cluster inorganique.

IV. Hétérojonctions avec des nanoparticules métalliques

La création d'une jonction intime à l'échelle nanométrique d'un SC avec des NP métalliques permet, comme les autres types d'hétérojonctions entre deux SC abordées précédemment, un rapide transport des e^- photogénérées et une diminution de leur recombinaison, mais également une meilleure absorption de la lumière^{16,162}.

IV.1. Création d'hétérojonctions SC-NP métalliques- propriétés

L'association des NP peut avoir plusieurs effets, participant à l'augmentation de l'activité photocatalytique d'un matériau : le rôle de trappes à électrons, un effet co-catalytique et un effet plasmonique de surface.

IV.1.1. Propriétés de pièges à électrons et co-catalytiques

Les NP métalliques peuvent jouer le rôle de trappes à e^- , en contact d'un SC. Elles permettent une séparation spatiale des charges photogénérées. Séparément, le SC et le métal ont des niveaux de Fermi différents. Lorsque ces matériaux sont connectés, dans le cas d'une hétérojonction entre un SC de type n (tel que le TiO_2) et un métal (souvent Au ou Pt)^{16,26,163,164} (le système est à l'équilibre), il peut y avoir formation d'une **barrière de Schottky (Figure I. 37)** si le travail de sortie du métal ϕ_m est supérieur à celui du SC ϕ_s . Sous illumination, il y a création de paires de charges e^-/h^+ au sein du SC, menant à une augmentation de son niveau de Fermi E_f et donc à une diminution de ϕ_s . Les e^- photogénérés localisés dans la CB du SC peuvent alors migrer vers le métal et traverser la barrière par effet tunnel, dans un niveau d'énergie plus bas, et ce jusqu'à alignement des niveaux de Fermi^{21,27}. Ces charges négatives, maintenant contenues dans le métal, n'ont alors plus la possibilité de revenir vers le SC, ce qui assure une bonne séparation des charges et empêche leur recombinaison^{17,27,162,164}. Ce phénomène peut avoir lieu si la différence énergétique entre les niveaux de Fermi n'est pas trop importante, dépendant de la nature du SC et du métal et donc de la valeur de leur travail de sortie.

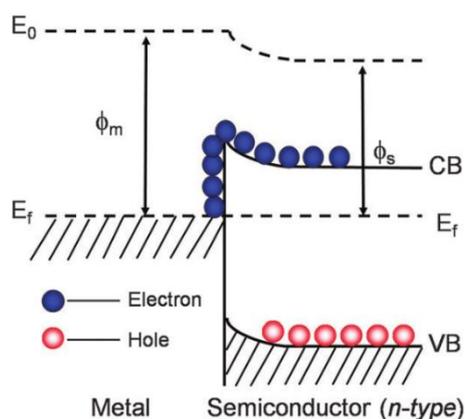


Figure I. 37 : Représentation schématique de la barrière de Schottky²⁷.

En plus de piéger les e^- , les NP métalliques peuvent être des sites catalytiques actifs et peuvent conduire à la réalisation de certaines étapes catalytiques élémentaires, comme la réduction des H^+ ou du CO_2 ¹⁶. Dans ce cas, l'activité catalytique dépend grandement de la taille, de la forme et de la dispersion des NP^{14,163,165}. Généralement, plus les NP sont de petite taille, plus la surface disponible est grande et donc plus il y a de sites actifs. Il a été relaté que les NP d'or (Au), de diamètre compris entre 3 et 12 nm, sont plus à même d'être efficaces comme trappes à e^- que d'apporter un effet de Résonance de Plasmon de Surface Localisé (RPSL)¹⁶⁵ (phénomène décrit ci-dessous). Certaines réactions de réduction peuvent aussi avoir lieu à la surface de ces NP, qui jouent alors le rôle de co-catalyseur et augmentent l'activité photocatalytique^{163,166–168}.

IV.1.2. Plasmon de surface

Le plasmon de surface ou effet plasmonique peut être très grossièrement défini comme une description de l'interaction entre les nanoparticules NP métalliques et la lumière. Le plasmon de surface à une interface métal/milieu diélectrique se traduit par une oscillation des électrons libres du métal sous excitation lumineuse, qui génère alors une onde électromagnétique en surface qui se propage le long de l'interface.

Lorsqu'une NP métallique est excitée par une source lumineuse, il y a augmentation du champ électromagnétique. Ce champ au sein de la NP va ensuite se relaxer. On parle alors de Résonance de Plasmon de Surface Localisé (RPSL). La relaxation du champ peut se faire de deux manières : **de façon radiative** ou **non-radiative**. Dans le premier cas, il s'agit d'une réémission de photons $h\nu'$. En photocatalyse, ce phénomène permet à un matériau de capter plus de lumière^{169,170}. Un SC en contact avec des NP métalliques peut absorber ces photons $h\nu'$ grâce à une exaltation du champ¹⁷¹, seulement si la longueur d'onde de résonance du plasmon localisé est dans la gamme d'absorbance du SC. Des métaux tels que Au, Ag ou Cu peuvent apporter une résonance de plasmon radiative¹⁶.

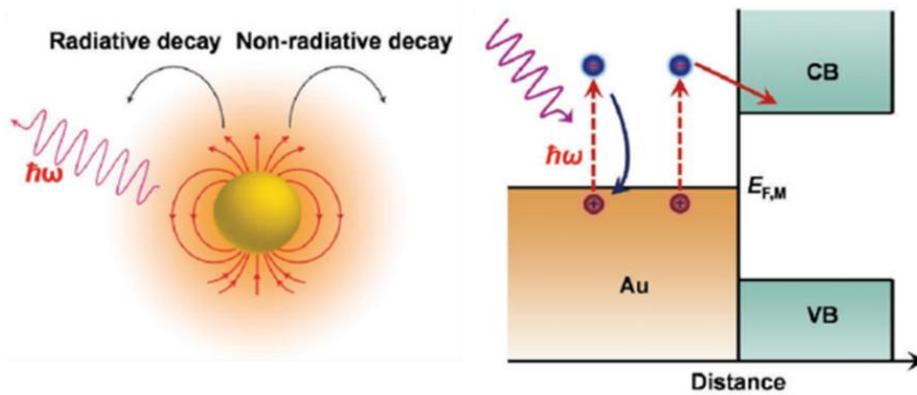


Figure I. 38 : Représentation schématique de la relaxation du champ électromagnétique d'une NP excitée (comme l'or Au), et création d'électrons « chauds » et leur transport à une interface métal-SC¹⁷².

Dans le cas d'une RPSL **non-radiative**, l'excitation lumineuse mène à la création de paires e^-/h^+ dits « chauds »^{163,169,172-175}. Ces charges sont définies ainsi pour leur haute énergie (entre 1 et 4 eV¹⁷⁶). Leur excitation se fait entre 1 et 100 fs. Ces e^- peuvent ensuite directement participer à des réactions de réduction. Par exemple, il a été relaté la réduction photo-thermale du CO_2 en CH_4 par les e^- générés dans un alliage Au-Ni¹⁷⁷. Si les e^- « chauds » ne réagissent pas directement avec le réactif, ils peuvent être injectés par effet tunnel dans la CB d'un SC en contact avec les NP^{85,162,172,173,178} (**Figure I. 38**). Ce transfert nécessite beaucoup d'énergie¹⁷⁹, mais permet une augmentation du temps de vie des charges¹⁶².

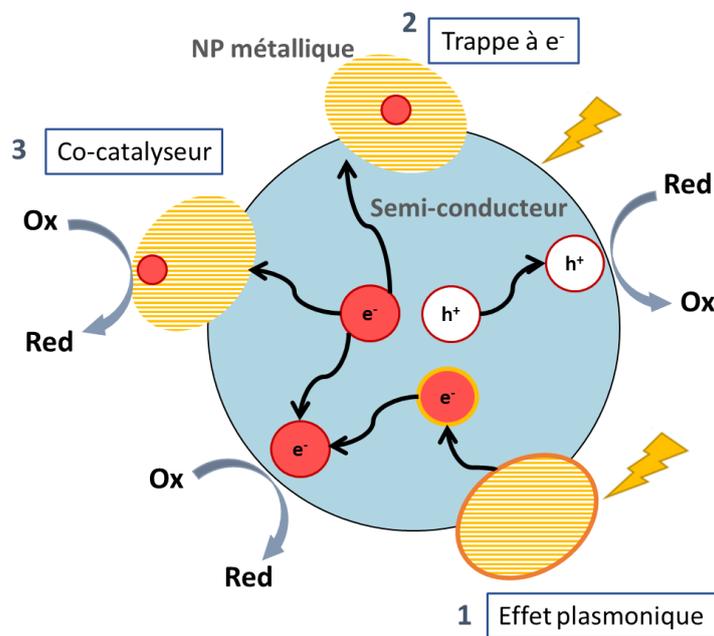


Figure I. 39 : Représentation schématique des possibles rôles et effets apportés par des NP métalliques en contact avec un SC : l'effet de plasmon de surface, trappes à e^- et co-catalyseur.

IV.2. Hétérojonctions TiO₂-NP métalliques

IV.2.1. Méthodes de dépôt

Il existe différentes méthodes de dépôt de NP métalliques sur une surface de TiO₂. Par exemple, par **photo-déposition** où des précurseurs de NP métalliques d'Or, Pt et Cu peuvent être fixés et réduits en utilisant une source lumineuse, souvent suivie d'un traitement thermique sous flux de gaz inerte comme N₂¹⁸⁰. La photo-déposition est généralement effectuée sous irradiation UV¹⁶⁷ ou avec une lampe au mercure Hg¹⁸¹ pour des NP d'or.

D'un autre côté, des composites TiO₂/Au ont été synthétisés par le **broyage** de chlorure de triphénylphosphine d'or (AuPPh₃Cl) et de TiO₂, avant de subir un traitement thermique à 200°C pour réduire les ions Au(I) en Au(0)¹⁸². De même, une calcination à 300°C est nécessaire pour réduire les ions Au(III) en Au(0) après déposition et précipitation de NP d'Or en solution⁵⁸.

D'autres méthodes un peu plus élaborées ont également été étudiées, telle que l'utilisation de **précurseur ou template sacrificiel**. Khalestokaya *et al.* ont eu recours au MOF NH₂-MIL-125(Ti) pour la synthèse de composites TiO₂/Au⁸⁵. Les NP d'Or sont introduites lors la synthèse du MOF et se retrouvent ainsi dans les lacunes au sein du réseau poreux (**Figure I. 40**), suite à quoi le composite est calciné à 450°C sous O₂, sacrifiant le MOF pour obtenir le matériau désiré.

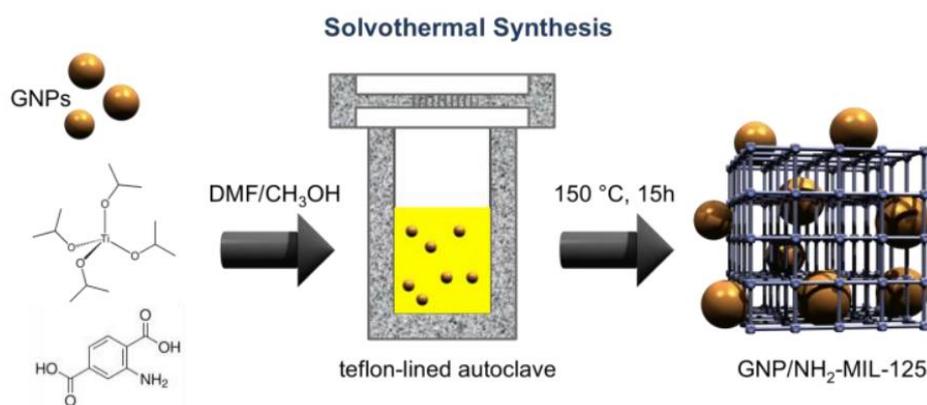


Figure I. 40 : Représentation schématique de la synthèse du précurseur GNP(NP d'or)/NH₂-MIL-125 avant calcination⁸⁵.

Une autre méthode de déposition de NP de Au et/ou de Pt par **imprégnation et réduction** a été développée en solution aqueuse¹⁶³, dans un mélange eau/éthanol¹⁶⁸ ou même dans du DMF¹⁸³. Dans les deux derniers cas, elle est assistée d'un traitement thermique pour la réduction des NP^{168,183}. Cette technique sera décrite plus en détail dans la suite de ce travail.

IV.2.2. Applications pour la photo-réduction du CO₂

L'utilisation de H₂O comme agent réducteur est plus économique et écologique que celle du TEA ou du TEOA (utilisés comme agents sacrificiels), qui sont plus nocifs pour l'environnement. Néanmoins, la dissociation de l'eau peut aussi mener à la formation de H₂, qui entre donc en compétition avec la réduction du CO₂. Cette dernière est plus difficile, puisqu'elle nécessite entre 2 et 8 e⁻ (**Tableau I. 1**).

Li *et al.* ont étudié l'influence de la nature des NP métalliques comme co-catalyseurs pour la photo-réduction du CO₂ en présence de H₂O¹⁴. Les hétérojonctions TiO₂/M, avec M = Pt ou Au présentent de bonnes activités de production de H₂, tandis qu'avec M = Pt, Ag ou Cu, la réduction du CO₂ peut être favorisée. Les NP de cuivre Cu semblent notamment apporter un effet de trappes à e⁻ important, présentant un certain intérêt pour leur grande capacité à bien séparer les charges e⁻/h⁺. Néanmoins, ces NP s'oxydent facilement et ne sont donc pas stables^{14,184}.

Plusieurs études portent sur des surfaces TiO₂ décorées de NP d'Au pour la réduction photocatalytique du CO₂^{85,162,185,186}. Les NP d'Au attirent les e⁻ dans leurs niveaux d'énergie et augmentent ainsi grandement l'activité du SC^{85,185,186}. Bahdori *et al.* ont travaillé sur l'efficacité de photocatalyseurs TiO₂/Au, avec différentes phases du SC (anatase et rutile) et le P25 avec diverses quantités d'Au déposé (entre 0,1 et 0,5% massique)¹⁸⁷. La photo-réduction du CO₂ en phase liquide et avec H₂O a ainsi pu être réalisée sous irradiation UV, produisant du H₂, CO, CH₄ et MeOH. La taille de ces NP est également un facteur important et influence grandement l'activité. La réduction du CO₂ en CH₄, en présence d'eau sous illumination solaire a été conduite par des composites TiO₂ (pure anatase)/Au avec une bonne sélectivité, grâce au dépôt de NP d'Au de 3 nm de diamètre¹⁶³.

IV.3. Multi-jonctions TiO₂-NP-SC

La création d'hétérojonctions à plus de deux composants, ou multi-jonctions, est un moyen prometteur d'augmenter davantage l'activité photocatalytique. Des hétérostructures à trois composants de type TiO₂-Au-gC₃N₄ montrent une bonne production de H₂ sous irradiation solaire, avec MeOH et/ou TEOA comme agent sacrificiel^{59,166}. gC₃N₄ permet l'absorption de la lumière dans le domaine du visible et aussi une bonne séparation des charges avec le TiO₂. S'ajoute à cela les NP d'or présentes en surface des SC et à leurs interfaces, qui jouent à minima un rôle de co-catalyseur et augmentent encore la durée de vie des paires e⁻/h⁺ par un effet de trappes à e⁻ (**Figure I. 41**).

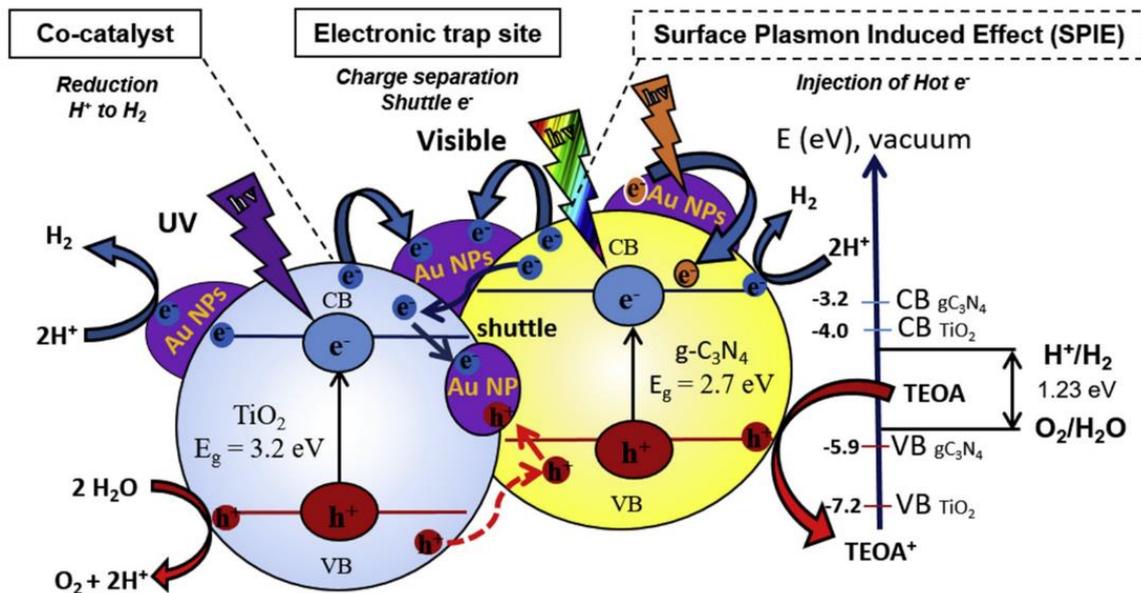


Figure I. 41 : Représentation schématique des effets apportés et mécanismes pour la formation de H₂ avec l'exemple de 0,3% massique Au/TiO₂/gC₃N₄ (95-5) en présence de TEOA¹⁶⁶.

De façons similaires, la multi-jonction TiO₂-Au-CdS présente une bonne activité photocatalytique^{19,188}, qui contribuerait également à empêcher la dégradation du catalyseur. Les e⁻ se déplacent du TiO₂ au CdS. Ce transfert de charges, favorisé par les NP d'Au, permettrait d'éviter l'auto-décomposition de CdS où les h⁺ participent à l'oxydation des ions S²⁻ à la surface du SC.

IV.3.1. Multi-jonctions TiO₂-NP-MOF

Des multi-jonctions existent également avec du TiO₂ et des matériaux plus poreux, notamment microporeux. En effet, le dépôt de NP de Pt sur des composites TiO₂/zéolithe permet la photo-réduction du CO₂ en conditions humides^{14,65}. Les NP de Pt conduiraient à la rapide séparation des charges et feraient pencher la sélectivité pour la formation du CH₄^{64,65}.

Un composite de type ZIF-8/Zn₂GeO₄/Pt mène aussi à la photo-réduction du CO₂ en MeOH en présence d'H₂O. Cette intéressante capacité photocatalytique serait attribuée au MOF ZIF-8, qui assure la capture du réactif ainsi qu'une meilleure absorption de la lumière que le SC Zn₂GeO₄ seul⁸⁷.

IV.4. Hétérojonctions MOF-NP métalliques

Le dépôt de NP métalliques sur la surface ou dans la porosité des MOF peut permettre d'augmenter leur activité photocatalytique, au même titre qu'un SC inorganique. Par exemple, un MOF tel que NH₂-MIL-125(Ti) avec un dépôt de NP métalliques peut servir à la formation de H₂ à partir d'H₂O^{67,109} ou à la réduction du CO₂^{109,140,189}. Comme expliqué ci-dessus, ces NP servent de réservoir à e⁻ et mènent à une meilleure séparation des charges^{109,190}. En plus de

leurs tailles, c'est bien évidemment la nature de ces NP métalliques, leur dispersion sur le MOF et leur charge qui vont influencer sur l'efficacité du composite. Pour $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ excité par une source lumineuse, ce sont les ions disponibles Ti^{3+} du cluster inorganique qui sont les sites actifs. Avec un dépôt de NP de Pt, il a été observé une intéressante capacité de photo-réduction du CO_2 en HCOOH , avec TEOA^{69,109,140,189}, tandis qu'avec des NP d'Or, la production de H_2 était grandement augmentée¹⁰⁹.

IV.4.1. Hétérojonctions avec $\text{NH}_2\text{-UiO-66/NP}$

Les propriétés et les avantages à utiliser le MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ en photocatalyse ont été présentés dans la précédente partie de ce chapitre. Aussi le dépôt de NP métalliques permet d'augmenter leur activité photocatalytique, améliorant la séparation des charges par un effet de trappes à e^- et jouant aussi un rôle de co-catalyseur. $\text{NH}_2\text{-UiO-66/Pd}$ montre par exemple une bonne capacité pour la photo-dégradation de polluants comme le bleu de méthylène et le méthylorange^{67,191}. Comme pour UiO-66, il existe des composites $\text{NH}_2\text{-UiO-66/Pt}$ permettant d'augmenter la production de H_2 ^{68,109} sous irradiation UV, avec un mélange $\text{H}_2\text{O/MeOH}$ et en présence de TEA agissant comme agent sacrificiel et donneur d' e^- ¹³².

IV.4.1.1. Multi-jonctions avec $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$

Très souvent, l'ajout d'un composant dans un composite permet de diminuer fortement la recombinaison des charges photogénérées. La multi-jonction $\text{MnOx/NH}_2\text{-UiO-66/Pt}$ pour la formation du H_2 sous lumière visible est un bon exemple¹⁹². En effet, l'oxyde de manganèse agit comme donneur d' e^- et permet d'attirer les charges positives, assurant l'oxydation de l'eau, tandis que les e^- photogénérés au sein du MOF peuvent migrer vers les NP de Pt (**Figure I. 42**).

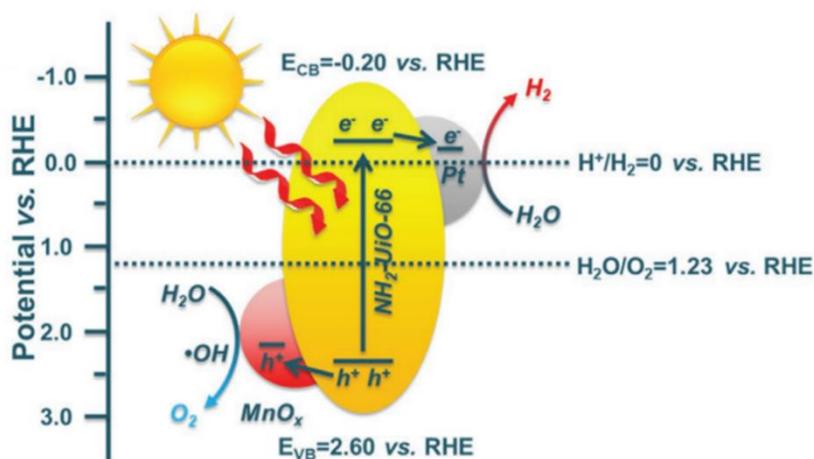


Figure I. 42 : Représentation schématique des transferts de charges et mécanisme pour la production de H_2 avec $\text{MnOx/NH}_2\text{-UiO-66/Pt}$ sous irradiation visible¹⁹².

Des matériaux hybrides tels que $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TAPT-TP-COF}$ peuvent aussi servir à la formation de H_2 . Des liaisons covalentes connectent le MOF et le COF (Covalent Organic Framework) et permettent le transfert d' e^- du COF au MOF (**Figure I. 43. a**). S'ajoute à cela les NP de Pt

déposées sur le MOF qui peuvent attirer les e^- photogénérés, assurant une bonne séparation spatiale des charges¹³⁷ (**Figure I. 43. b**).

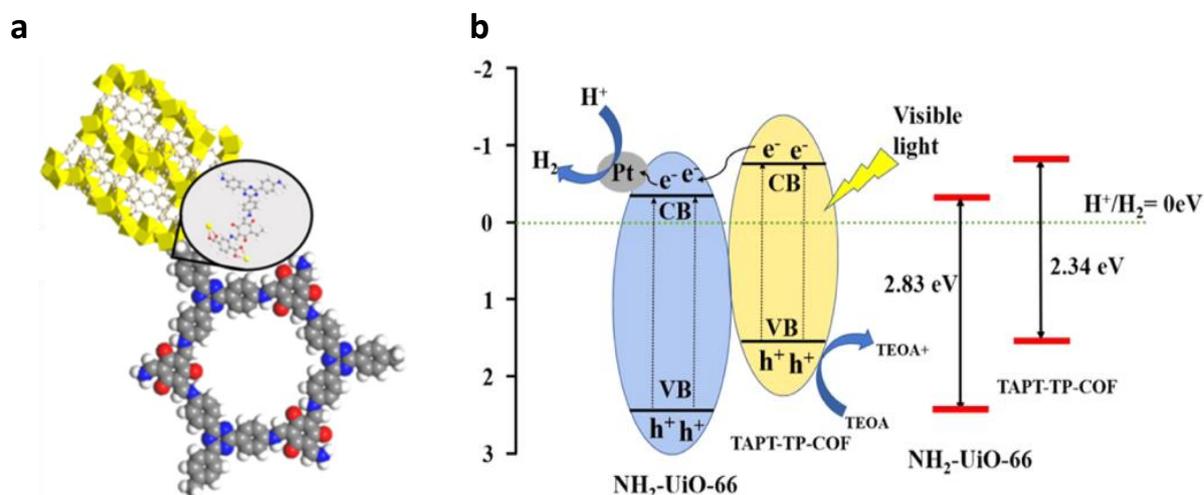


Figure I. 43 : (a) Représentation du matériaux hybride NH₂-UiO-66/TAPT-TP-COF et (b) Représentation schématique des transferts de charges et mécanisme pour la production de H₂ avec Pt/NH₂-UiO-66/TAPT-TP-COF sous irradiation visible¹³⁷.

IV.4.1.2. NP encapsulées dans le MOF NH₂-UiO-66

Certains travaux relatent de NP métalliques encapsulées dans le réseau poreux de NH₂-UiO-66. La synthèse de tels composites peut se faire par plusieurs méthodes : en introduisant des NP métalliques dans la synthèse du MOF¹⁹³ ou en dispersant NH₂-UiO-66 dans un mélange éthanol/eau déionisée et en ajoutant une solution de précurseur d'or avant réduction des ions métalliques¹⁹⁴ (**Figure I. 44**). Ces composites NP@NH₂-UiO-66 permettraient un meilleur LCCT des charges photogénérées, au niveau des ligands du MOF, jusqu'aux clusters inorganiques puis vers les niveaux d'énergie des NP co-catalytiques¹⁹³.

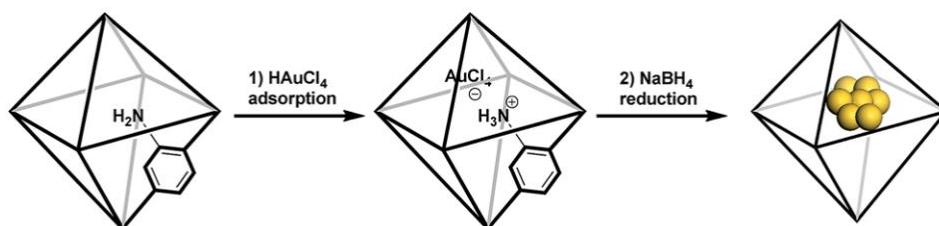


Figure I. 44 : Représentation schématique de l'encapsulation des NP d'Or dans NH₂-UiO-66¹⁹⁴.

D'autre part, la technique de la synthèse à double solvants semble être un moyen intéressant d'encapsuler des NP métalliques dans le réseau du MOF NH₂-UiO-66. C'est une méthode qui repose sur les interactions du MOF avec un solvant hydrophobe (n-hexane anhydre) et l'ajout d'une solution hydrophile contenant les ions métalliques (Pt, Pd, Ni ou Au), avant que ceux-ci ne soient réduits¹⁹⁵⁻¹⁹⁷. Ces NP métalliques sont ainsi réparties avec une distribution uniforme

et une taille de particules comprise entre 1 et 2 nm de diamètre. Cette méthode de synthèse a notamment été utilisée avec le MOF MIL-101 pour la production de H₂ avec Pt@MIL-101¹⁹⁶ et avec un composite constitué de NP bimétalliques AuNi@MIL-101¹⁹⁷.

IV.5. Dépôt de phases bimétalliques

Des dépôts de particules bimétalliques sur une surface de TiO₂ peuvent ainsi favoriser la photo-réduction du CO₂ en CH₄ ou CO en présence d'eau, au détriment de la formation du H₂. Par exemple, RuAu/TiO₂ permet la production de CH₄, partant du CO₂ en condition humide, en phase gaz et sous illumination solaire, avec une bonne sélectivité¹⁶⁵. Des NP d'au et Pt déposées sur une phase TiO₂ mène également à la bonne production de CH₄ dans des conditions similaires¹⁸³. La taille des NP étant importante, elle peut être en partie contrôlée par la concentration de précurseur métallique introduit dans la synthèse. Un ratio optimal de Au (17,5% massique) et de Pt (17,5% massique) sur une surface de TiO₂ a été trouvé, permettant la photo-réduction améliorée du CO₂. Dans cette dernière étude, les NP de Pt sont déposées après les NP d'au, recouvrant presque entièrement ces dernières et résultant ainsi en une structure quasi « core/shell » où le Pt recouvre les NP d'au¹⁸³.

Comme mentionné précédemment, les NP de Cu peuvent présenter un certain intérêt. Pour la photo-réduction du CO₂ en présence d'H₂O comme agent réducteur et source de H⁺, le dépôt de NP de Cu sur des nano-feuillets de TiO_{2-x} (comportant des défauts d'oxygène) favorise la formation du H₂¹⁹⁸. Si ce sont des NP d'au qui sont déposées sur les nano-feuillets, les produits H₂ et CO (tous deux impliquant l'échange de 2 e⁻) sont alors majoritaires. Ce n'est qu'en associant ces deux métaux que la sélectivité est orientée vers la production de CH₄, qui demande 8 e⁻ (**Figure I. 45**).

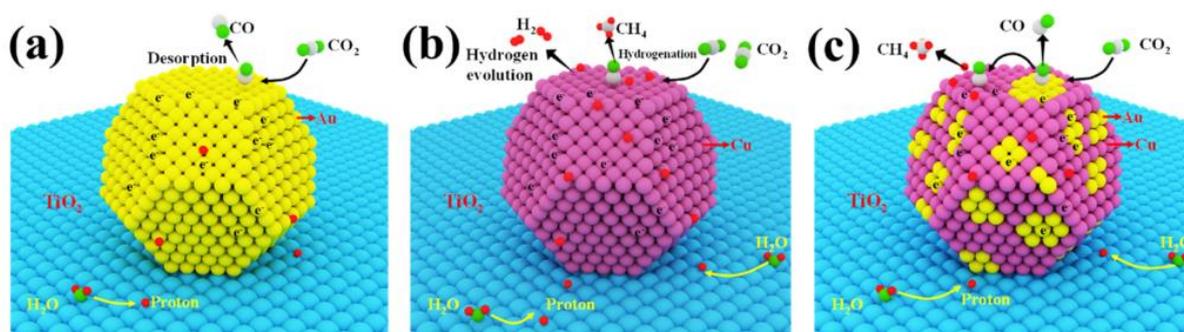


Figure I. 45 : Représentation des réactions mises en jeu avec les photocatalyseurs (a) TiO₂/Au, (b) TiO₂/Cu et (c) TiO₂/AuCu¹⁹⁸.

Conclusion

Ce premier chapitre permet de mettre en lumière le principe de la photocatalyse et plus précisément la photo-réduction du CO_2 . Ce procédé nécessitant au moins un SC, tel que le TiO_2 , pour assurer la réaction. Il est possible d'associer ce dernier avec un autre matériau. La création d'hétérojonctions intimes et de qualité à l'échelle nanométrique présente ainsi plusieurs avantages, notamment le transfert de charges photogénérées entre les différentes parties d'un composite qui résulte par conséquent en une meilleure séparation des paires e^-/h^+ , accordant une durée de vie plus longue et permettant la diffusion des e^- jusqu'à la surface pour réagir avec le CO_2 adsorbé. Par ailleurs, l'association du TiO_2 avec un autre matériau plus actif dans le visible peut aussi conduire à une photosensibilisation dans cette gamme de longueur d'onde.

Les MOF ont également été abordés, soulignant leur grande surface spécifique et leur comportement similaire à certains SC sous irradiation lumineuse. $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ a tout particulièrement montré un certain intérêt pour sa grande capacité à capturer le CO_2 . De plus, son habilité à absorber la lumière dans le domaine du visible peut être un avantage au sein d'une jonction avec le TiO_2 , qui n'absorbe que dans l'UV. Des travaux sur des hétérojonctions de type $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$ ont ainsi démontré une amélioration de l'activité photocatalytique du SC dans certaines conditions.

Enfin, cette étude bibliographique aborde les hétérojonctions avec des NP métalliques. Ces dernières améliorent grandement l'activité photocatalytique du SC ou des composites, en induisant potentiellement des fonctions supplémentaires telles qu'un effet plasmonique ou le rôle de trappes à e^- et de co-catalyseurs. Les conséquences peuvent être une meilleure séparation des charges ainsi que la possibilité de participer au réaction redox mises en jeu à la surface de ces NP.

Le but de ce travail de recherche porte sur la photo-réduction du CO_2 et le développement de matériaux dans cette optique. Nous avons pris le parti de commencer avec une phase commerciale de TiO_2 (P25), dont les propriétés sont bien connues, et d'améliorer les capacités du SC en l'associant avec un MOF. Le choix s'est porté sur le MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ pour les raisons décrites ci-dessus, en raison de sa grande capacité à capturer le CO_2 ainsi que de son absorption dans le domaine du visible, ceci dans l'objectif de surmonter certaines limitations du TiO_2 . Des dépôts de NP d'Or ont également été effectués sur ces composites binaires $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$, afin d'augmenter potentiellement l'activité photocatalytique et d'étudier leurs effets.

Chapitre II : Composites NH₂- UiO-66/TiO₂/ Au : Elaboration, caractérisations et activités photocatalytiques sous irradiations solaire et visible

Liste des figures

Figure II. 1 : Représentation schématique de la synthèse du MOF NH ₂ -UiO-66 par voie solvothermale.....	68
Figure II. 2 : Diffractogramme des rayons-X de NH ₂ -UiO-66 synthétisé.....	69
Figure II. 3 : Images MEB de NH ₂ -UiO-66 synthétisé.....	70
Figure II. 4 : (a) Isotherme d'adsorption et désorption N ₂ et (b) la distribution des pores de NH ₂ -UiO-66.....	71
Figure II. 5 : (a) Isotherme d'adsorption N ₂ dans les micropores et (b) la distribution des pores (entre 0,5 et 1 nm de diamètre) de NH ₂ -UiO-66.....	71
Figure II. 6 : Courbe ATG de NH ₂ -UiO-66 synthétisé. Ordonnée noire : perte de masse de l'échantillon. Ordonnée rouge : normalisation de la masse de ZrO ₂	73
Figure II. 7 : Spectre FT-IR ATR de NH ₂ -UiO-66 synthétisé.....	74
Figure II. 8 : Spectres XPS de NH ₂ -UiO-66 : (a) des orbitales C 1s, (b) O 1s, (c) Zr 3d et (d) N 1s.	75
Figure II. 9 : (a) Spectre d'absorption UV-Visible de NH ₂ -UiO-66 et (b) courbe K-M en fonction de h.v du MOF.	76
Figure II. 10 : Diffractogrammes des rayons-X des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.....	78
Figure II. 11 : Courbes ATG des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.	78
Figure II. 12 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N ₂ et (b) distributions des pores des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.....	81
Figure II. 13 : Photographies des poudres de NH ₂ -UiO-66 (gauche) et du composite 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7) (droite).	82
Figure II. 14 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.....	82
Figure II. 15 : Courbes K-M des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.	83
Figure II. 16 : Spectres FT-IR ATR des composites 10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.	84

Figure II. 17 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : (a) de TiO ₂ (P25), (b) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparé à pH 9 et (c) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparé à pH 7.....	85
Figure II. 18 : Spectres XPS zoomés sur l'orbitale Zr 3d : de (a) NH ₂ -UiO-66, (b) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparé à pH 9 et (c) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparé à pH 7.....	86
Figure II. 19 : Représentation schématique de possibles interactions de surface entre TiO ₂ et NH ₂ -UiO-66.....	87
Figure II. 20 : Courbes des potentiels-ζ en fonction du pH du MOF NH ₂ -UiO-66 et de la phase de TiO ₂ P25 (données couplées avec celles de Maël Morguen, doctorant à l'ICPEES).....	88
Figure II. 21 : Vitesses de production en H ₂ et CH ₄ en fonction du temps sous irradiation solaire (a) du TiO ₂ (P25) et (b) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparé à pH 7.	90
Figure II. 22 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /Au.	92
Figure II. 23 : Images TEM et distributions des tailles des NP métalliques sur (a) TiO ₂ /Au, (b) 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7) /Au et (c) 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 9) /Au (distributions de taille des NP d' Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ).	94
Figure II. 24 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : (a) de TiO ₂ (P25), (b) TiO ₂ /Au, (c) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ à pH 7 et (d) [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)] /Au.....	96
Figure II. 25 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d : (a) du MOF, (b) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ à pH 7 et (c) du composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)]/Au.	97
Figure II. 26 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Au 4f : (a) de TiO ₂ /Au et (b) du composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)]/Au.	98
Figure II. 27 : Taux de production moyens de H ₂ et CH ₄ du TiO ₂ , TiO ₂ /Au, NH ₂ -UiO-66/Au et des composites [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /Au (mélange préparés à différents pH) durant 5h sous irradiation solaire.	101
Figure II. 28 : Taux de production en H ₂ et CH ₄ en fonction du temps (a) du TiO ₂ /Au et (b) du composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)] /Au.....	101
Figure II. 29 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 5)]/Au, sous flux de CO ₂ et sous d'Argon.....	103
Figure II. 30 : (a) Diffractogrammes des rayons-X et (b) courbes ATG du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 5)]/Au avant et après test.....	104

Figure II. 31 : (a) Spectres d'absorption UV-Visible et (b) spectres FT-IR ATR du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 5)]/Au avant et après test.....	104
Figure II. 32 : Diffractogrammes des rayons-X des composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à pH 7.....	106
Figure II. 33 : Courbes ATG des composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à pH 7.....	107
Figure II. 34 : Spectres FT-IR ATR des composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à pH 7.	108
Figure II. 35 : : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N ₂ et (b) distributions des pores des composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à pH 7.....	108
Figure II. 36 : Courbes représentant les surfaces spécifiques en fonction de la quantité de MOF NH ₂ -UiO-66 contenue dans les composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7).	109
Figure II. 37 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés pH 7.	110
Figure II. 38 : Courbes K-M des composites <i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à pH 7.....	111
Figure II. 39 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites [<i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)]/Au.....	112
Figure II. 40 : Taux de production moyens de H ₂ et CH ₄ du TiO ₂ , TiO ₂ /Au, NH ₂ -UiO-66/Au et des composites [<i>x% m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)] /Au durant 5h sous irradiation solaire.....	113
Figure II. 41 : Taux de production moyens de H ₂ et CH ₄ du TiO ₂ /1,7% <i>m.</i> Au, du TiO ₂ /0,9% <i>m.</i> Au et du composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)] /Au durant 5h sous irradiation solaire..	115
Figure II. 42 : Spectres d'absorption UV-Visible de (a) TiO ₂ et TiO ₂ /1,7% <i>m.</i> Au et de (b) 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7) et [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)] /Au (zone grise : UV coupée par le filtre 400 nm ; zone jaune : gamme dans le domaine du visible entre 400 et 420 nm, coupée par le filtre 420 nm ; zone blanche : gamme dans le domaine du visible, entre 420 et 800 nm).	116
Figure II. 43 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps sous lumière visible du <u>composite [10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au</u> sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.	118
Figure II. 44 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps sous lumière visible <u>TiO₂/1,7%<i>m.</i> Au</u> sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.....	118
Figure II. 45 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps sous lumière visible de <u>TiO₂/0,9%<i>m.</i> Au</u> avec (a) le filtre à 400 nm et (b) le filtre à 420 nm.....	118
Figure II. 46 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO ₂ en CH ₄ sous irradiation solaire, en condition humide, avec un catalyseur NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ /Au.....	120

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Surfaces spécifiques et volumes de pores du MOF NH ₂ -UiO-66 obtenus par analyse BET.	70
Tableau II. 2 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales de NH ₂ -UiO-66 contenues dans les composites 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.	79
Tableau II. 3 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des composites 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH, obtenus par analyses BET.	80
Tableau II. 4 : Energies de liaisons des différentes contributions dans les composites 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH.	84
Tableau II. 5 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO ₂ seul et du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ calculées après 5 h sous irradiation solaire artificielle.	90
Tableau II. 6 : Quantités de NP d’Au déposées sur les composites 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ . 91	
Tableau II. 7 : Energies de liaisons des différentes contributions dans les composites [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /Au.	95
Tableau II. 8 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO ₂ /Au, NH ₂ -UiO-66/Au et des composites [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂]/Au calculées après 5 h sous irradiation solaire.	99
Tableau II. 9 : : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 5)]/Au calculées après 5 h sous irradiation solaire, sous flux de CO ₂ et sous Argon.	102
Tableau II. 10 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales de NH ₂ -UiO-66 contenues dans les composites <i>x</i> % <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à pH 7.	107
Tableau II. 11 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des composites 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ préparés à différents pH, obtenus par analyses BET.	109
Tableau II. 12 : Quantités de NP d’Au déposées sur les composite <i>x</i> % <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7).	111
Tableau II. 13 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO ₂ /Au, NH ₂ -UiO-66/Au et des composites [<i>x</i> % <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)]/Au calculées après 5 h sous irradiation solaire.	113
Tableau II. 14 : Taux de production, production cumulée et sélectivité électronique du TiO ₂ /1,7% <i>m.</i> Au, et du composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH 7)] /Au calculés après 5 h sous irradiation solaire et sous lumière visible.	117

Tableau II. 15 : Rendements quantiques des composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)] /Au et de TiO₂/1,7%*m.* Au calculés après 5h sous irradiation solaire et sous lumière visible..... 119

Introduction

La création d'une jonction entre deux matériaux semi-conducteurs permet d'induire différents effets, parmi lesquels le transfert et la séparation spatiale des charges photogénérées, afin de limiter leur probabilité de recombinaison et ainsi favoriser des réactions redox à leur surface. Le premier objectif de ce travail était d'associer une phase de TiO₂ avec un MOF pour augmenter à la fois les capacités d'adsorption et photocatalytiques du matériau composite résultant.

Ce chapitre est consacré, d'une part, à l'**élaboration de composites binaires MOF/TiO₂** à partir de NH₂-UiO-66 et du photocatalyseur commercial TiO₂ P25. Dans un premier temps, le MOF seul a été caractérisé avant d'être associé au TiO₂.

Puis, des composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂ ont été préparés par mélange physique en solution aqueuse. Une étude paramétrique des conditions de synthèse de ces composés a été menée, permettant d'étudier l'influence du pH sur les propriétés des catalyseurs ainsi que sur leur activité photocatalytique. Ensuite, des NP d'Au ont été déposées pour obtenir **des composites ternaires NH₂-UiO-66/TiO₂/Au** permettant d'augmenter la capacité des catalyseurs à réduire le CO₂ par voie photocatalytique **sous illumination de lumière solaire artificielle**. Le composite préparé à pH 7 s'est avéré être le plus efficace.

Ces conditions optimales, en terme de valeur de pH pour la synthèse du composite, ont alors été adoptées pour la troisième partie de ce chapitre qui se concentre sur l'influence de la teneur en MOF introduite dans les mélanges physiques. L'impact sur l'efficacité photocatalytique des composites [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au pour la réduction du CO₂ a été étudié. Le composé contenant 10% massique de MOF s'est révélé être le meilleur catalyseur. Pour finir, sa capacité photo-réductrice a donc été testée **sous lumière visible** afin de proposer un mécanisme réactionnel pour la transformation du CO₂ par voie photocatalytique.

I. Le MOF NH₂-UiO-66

Le choix du MOF s'est porté sur NH₂-UiO-66, en partie pour sa synthèse relativement aisée et peu chronophage. Ce MOF est également connu pour sa grande capacité à adsorber le CO₂, due à sa grande surface spécifique et aux groupements amine -NH₂ présents sur les ligands organiques, qui en théorie permettent aussi l'absorption de la lumière dans le domaine du visible^{105,126,127,133,138,151}.

I.1. Synthèse du MOF NH₂-UiO-66

Le MOF NH₂-UiO-66 peut être synthétisé en ballon dans un montage à reflux ou en conditions solvothermales en autoclave (protocole inspiré de Crake *et al.*¹¹³). Cette dernière méthode de synthèse a été choisie pour sa relative facilité à obtenir un MOF avec une taille moyenne de cristallite de 40 nm environ et une grande surface spécifique, en utilisant une moindre quantité de solvant. La synthèse se déroule en trois étapes :

(1) 370 mg (1,59 mmol) de ZrCl₄ sont introduits dans un bécher de 50 mL et dissous dans 15 mL de DMF avec 3 mL de HCl. Le bécher est placé dans un bain à ultrasons durant 20 min.

HCl agit comme modulateur de protonation. L'acide, toujours accompagné de H₂O, permet d'accélérer la nucléation du MOF. La présence d'eau dans le milieu réactionnel réduit l'énergie d'activation de la réaction et permet d'accélérer considérablement la nucléation du cristal en favorisant la formation des oxo-cluster Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(CO₂)₁₂^{108,199}. La formation du centre métallique Zr est alors quasi-instantanée. Comparé à l'eau seule, l'ajout d'un acide inorganique fort permet de réguler la précipitation du MOF avec une vitesse de nucléation plus modérée. En effet, le HCl ralentit l'hydrolyse de ZrCl₄ et empêche partiellement l'activation des ligands organiques, permettant un meilleur contrôle de la croissance du matériau¹⁹⁹.

Les ligands ATA peuvent être activés par un agent déprotonateur, bien souvent une base comme la triéthylamine (TEA). Cela permet de retirer les atomes d'hydrogène des ligands organiques, favorisant la nucléation avec le centre métallique Zr. Néanmoins, une trop importante quantité d'agent déprotonateur peut mener à la déprotonation d'autres modulateurs et inhiber la réaction entière⁹⁹. C'est pourquoi, aucune base de ce type n'a été utilisée durant la synthèse du MOF, n'étant pas nécessaire au bon déroulement de la réaction.

(2) Un léger excès de ligands a été introduit, soit 400 mg (2,21 mmol) de ATA, 30 mL de DMF sont ensuite ajoutés au mélange, qui est à nouveau placé sous sonication pendant 20 min.

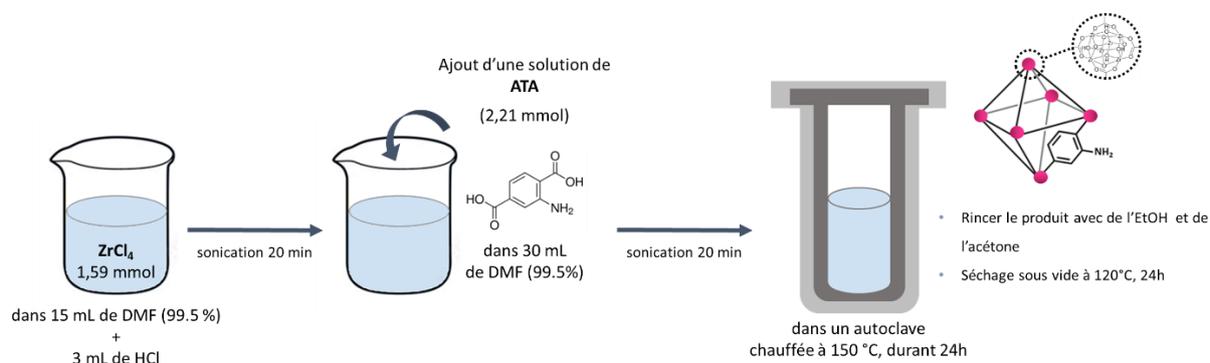


Figure II. 1 : Représentation schématique de la synthèse du MOF NH₂-UiO-66 par voie solvothermale.

(3) La solution est ensuite introduite dans une chemise en Teflon, elle-même placée dans un autoclave à armature métallique. L'autoclave est placé dans une étuve chauffée à 150 °C durant

24h. Après refroidissement, le solide résultant est rincé abondamment à l'éthanol (750 mL) puis à l'acétone (250 mL) par filtration, puis séché sous vide pendant 24h à 120°C. Cette dernière étape de séchage équivaut à « l'activation » du MOF en retirant les dernières molécules de solvant et en libérant les pores du réseau formé.

I.2. Caractérisations du MOF NH₂-UiO-66

I.2.1. Analyses de la structure et de la morphologie

La structure cristallographique du MOF NH₂-UiO-66 a d'abord été vérifiée par diffraction des rayons-X (DRX). Son diffractogramme est représenté sur la **Figure II. 2**. Les deux premières raies de diffractions les plus intenses (correspondant à des distances entre les plans cristallins $d = 12,02 \text{ \AA}$ et $10,39 \text{ \AA}$, respectivement) sont les pics caractéristiques du NH₂-UiO-66, correspondant aux plans cristallins (111) et (002)^{200,201}. Leur présence permettra d'identifier le MOF dans les composites étudiés par la suite. Le matériau a une taille moyenne de cristallites de 42 nm, calculé à partir de la première raie du diffractogramme avec l'équation de Scherrer (énoncée dans l'**Annexe C.1**).

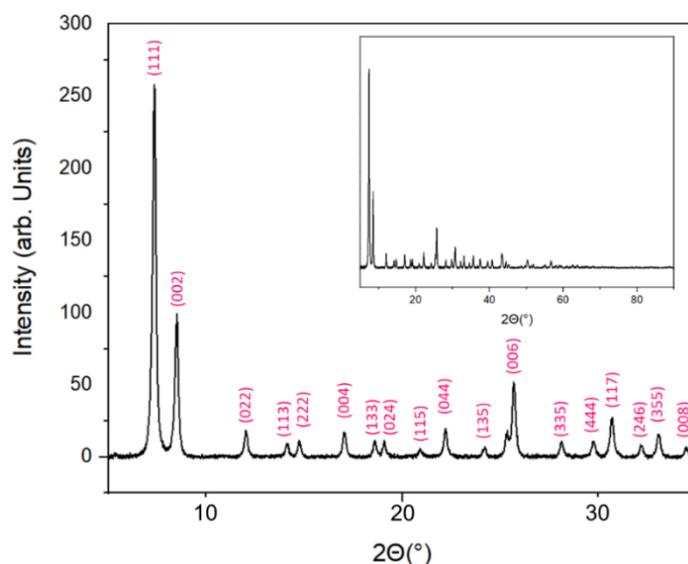


Figure II. 2 : Diffractogramme des rayons-X de NH₂-UiO-66 synthétisé.

A l'œil nu, le MOF apparaît comme une fine poudre jaune clair. Quelques images prises par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (**Figure II. 3**) révèlent sa morphologie principalement micrométrique. Le composé apparaît comme un agrégat de NP de différentes tailles, agglomérées entre elles.

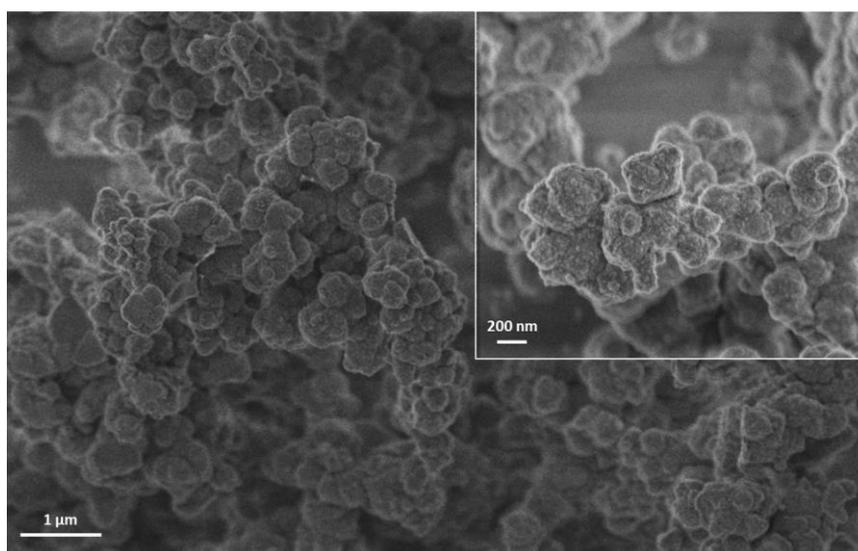


Figure II. 3 : Images MEB de NH₂-UiO-66 synthétisé.

I.2.2. Analyses de surface et porosité

L'un des principaux intérêts des MOF est leur grande surface spécifique. Des analyses utilisant la méthode BET ont été réalisées, permettant de calculer une surface spécifique de (977 ± 14) m²/g. L'isotherme d'adsorption de NH₂-UiO-66 et la distribution des pores sont représentées sur la **Figure II. 4**. L'isotherme obtenue est de type I, caractéristique des solides microporeux dont les pores sont rapidement saturés à de faibles valeurs de pression relative. La microporosité attendue du MOF est confirmée par la distribution poreuse. Nous pouvons néanmoins remarquer une légère mésoporosité au sein du réseau, suggérant que les pores ne sont pas de taille homogène. Les surfaces spécifiques microporeuses et le volume total de micropores ont été calculés par la méthode t-plot et sont rapportés dans le **Tableau II. 1**. Des informations plus précises sur la microporosité du matériau peuvent néanmoins être obtenues par une analyse complémentaire faite à des pressions relatives P/P_0 entre 0 et 0,0014. L'isotherme d'adsorption, présentée sur la **Figure II. 5. a**, atteste bien de l'importante microporosité du MOF. La distribution des pores sur la **Figure II. 5. b** nous apprend que le matériau semble avoir une ultra-microporosité, avec des tailles de pores tendant vers moins de 0,5 nm de diamètre.

Tableau II. 1 : Surfaces spécifiques et volumes de pores du MOF NH₂-UiO-66 obtenus par analyse BET.

	S_{BET} (m²/g)	S_{micro} (m²/g)	S_{meso} (m²/g)	V_{pores} (cm³/g)	V_{micropores} (cm³/g)	V_{mésopores} (cm³/g)
NH ₂ -UiO-66	977 ± 14	854	123	0,42	0,33	0,09

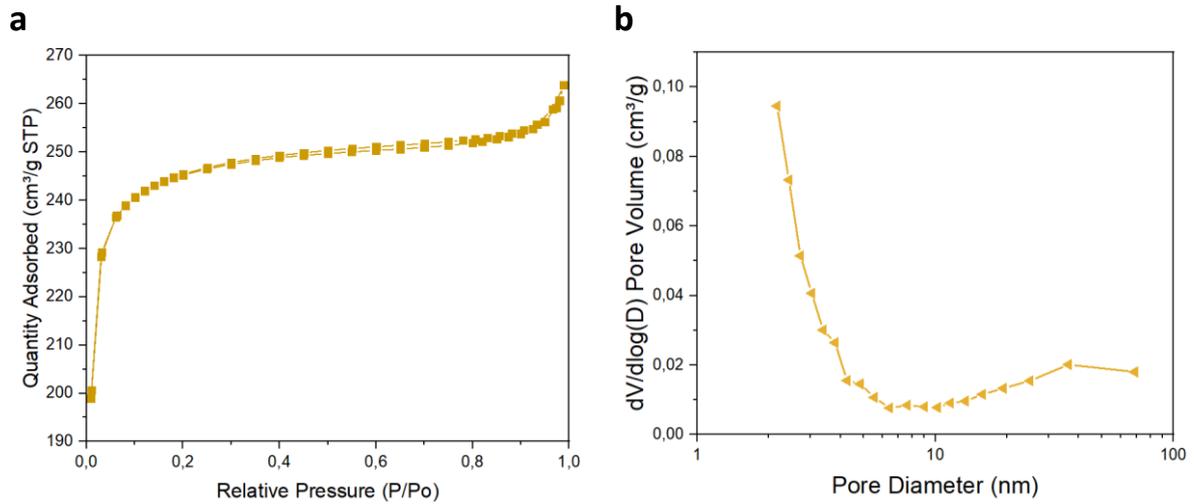


Figure II. 4 : **(a)** Isotherme d'adsorption et désorption N₂ et **(b)** la distribution des pores de NH₂-UiO-66.

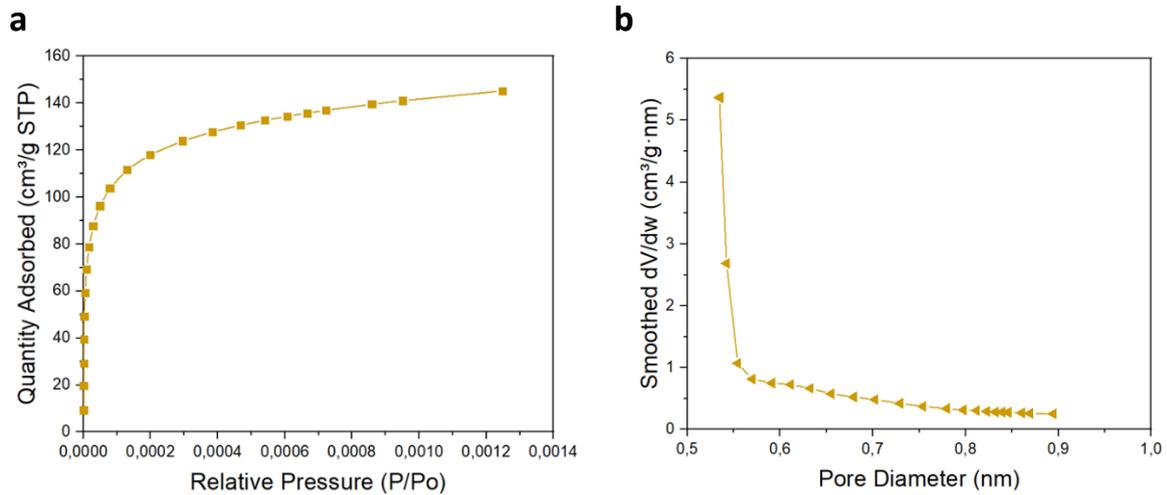
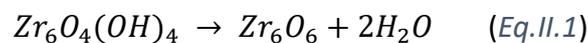


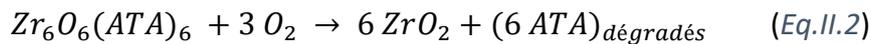
Figure II. 5 : **(a)** Isotherme d'adsorption N₂ dans les micropores et **(b)** la distribution des pores (entre 0,5 et 1 nm de diamètre) de NH₂-UiO-66.

I.2.3. Analyses thermogravimétriques

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le MOF. La courbe ATG, présentée sur la **Figure II. 6**, révèle plusieurs étapes de dégradation thermique du composé. Le premier palier correspond à la désorption de l'eau et d'autres solvants présents au sein du réseau poreux. La deuxième perte de masse entre 200 et 300°C résulte de la déshydroxylation du cluster inorganique, selon l'équation **Eq.II.1** ci-dessous.



Avoisinant 310°C, les ligands organiques brûlent jusqu'à leur décomposition totale, accompagnée de la dernière transformation du MOF en dioxyde de zirconium ZrO₂. La dernière perte de masse vers 550°C s'apparenterait à la combustion des groupements –NH₂¹⁶⁰. De la perte de masse correspondant aux ligands organiques, il nous est permis de déterminer la stœchiométrie du MOF synthétisé et d'avoir une idée sur le nombre de ligands autour des clusters. En effet, avec une structure et une stœchiométrie parfaite, il y a 12 ligands acide 2-aminotéréphtalique (ATA) coordonnés à un cluster inorganique de Zr, ce qui correspond à six ligands ATA par unité de formule chimique, soit pour un Zr₆O₆^{160,161,202,203}.



Soit :

$$\frac{m_{\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{ATA})_6}}{6 \times m_{\text{ZrO}_2}} = \frac{1 \text{ mole}_{\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{ATA})_6} \times M_{\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{ATA})_6}}{6 \text{ mole}_{\text{ZrO}_2} \times M_{\text{ZrO}_2}} = \frac{1724,21}{6 \times 123,22} = 2,33$$

avec

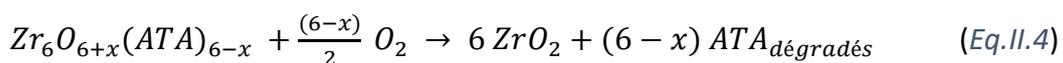
$$M(\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{ATA})_6) = 1724,21 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{ZrO}_2) = 123,22 \text{ g.mol}^{-1}$$

Ce qui nous permet de faire l'approximation suivante :

$$m(\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{ATA})_6) = 2,33 \times m(6 \times \text{ZrO}_2) \quad (\text{Eq.II.3})$$

Soit pour un MOF NH₂-UiO-66 avec une stœchiométrie idéale de six ligands ATA, la masse de Zr₆O₆(ATA)₆ (déshydroxylé) au second plateau (à 310°C) est égale à 233% de la masse du matériau en fin d'analyse (abscisse rouge sur la **Figure II. 6**). Pour un MOF à la stœchiométrie imparfaite, nous pouvons donc déterminer le nombre de défauts de ligands en se référant à la masse du matériau mesurée à 310°C, suivant les formules ci-dessous¹⁶¹ :



avec x = le nombre de défaut de ligands.

Ainsi, nous pouvons calculer le nombre de défauts suivant :

$$\%m_{\text{théo}} = \frac{\%m_{\text{idéale}} - \%m_{\text{fin}}}{NL_{\text{idéal}}} = \frac{233\% - 100\%}{6} = 22,2\% \quad (\text{Eq.II.5})$$

avec

%m_{théo} = perte de masse attendue pour chaque ligand ATA

%m_{idéale} = masse idéale de Zr₆O₆(ATA)₆ au plateau à 310°C, soit 233%

%m_{fin} = masse en fin d'analyse (correspondant à 6 ZrO₂, soit 100%)

NL_{idéal} = nombre de ligands pour une stœchiométrie idéale, soit 6

$$NL_{manquant} = NL_{idéal} - NL_{exp} = NL_{idéal} - \frac{(\%m_{exp} - \%m_{fin})}{\%m_{théo}} \quad (Eq.II.6)$$

avec

$NL_{manquant}$ = nombre de ligands manquants (x)

NL_{exp} = nombre de ligands déterminé expérimentalement

$\%m_{exp}$ = mass expérimentale mesurée à 310°C

Sur la **Figure II. 6**, la perte de masse des ligands est équivalente à seulement 211% de la masse de 6 ZrO₂. Ceci correspond à $NL_{manquant} = 1$, soit à une stœchiométrie de cinq ligands ATA, donc à une coordination de 10 ligands autour d'un cluster métallique de Zr. Notre MOF NH₂-UiO-66 **présente donc vraisemblablement des défauts de ligands.**

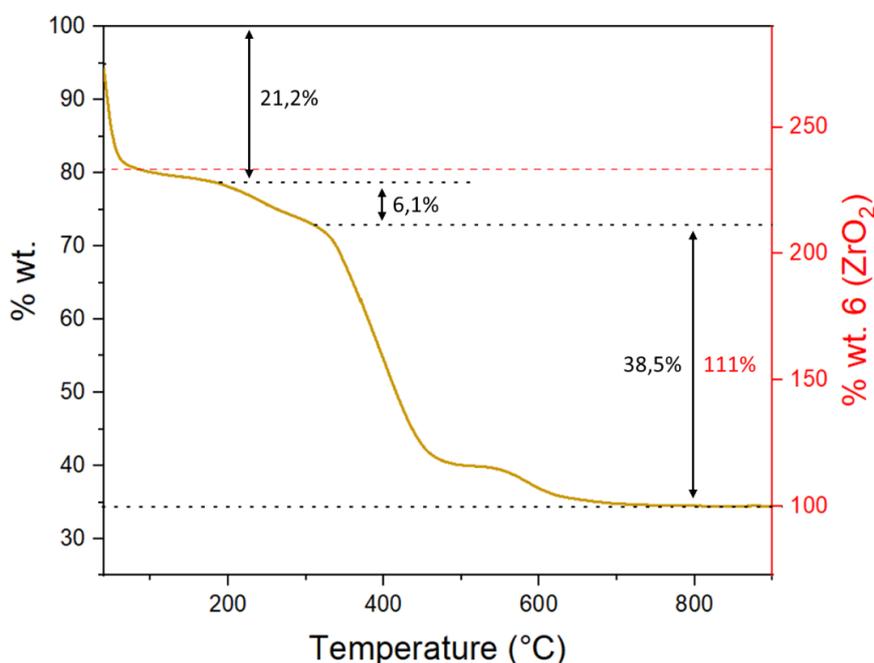


Figure II. 6 : Courbe ATG de NH₂-UiO-66 synthétisé. Ordonnée noire : perte de masse de l'échantillon. Ordonnée rouge : normalisation de la masse de ZrO₂.

1.2.4. Analyses des groupements fonctionnels de surface

Des caractérisations par spectroscopie FT-IR et XPS ont permis de confirmer la bonne formation du MOF NH₂-UiO-66 avec la présence des groupements fonctionnels à la surface du composé.

1.2.4.1. Spectroscopie FT-IR

Le spectre IR est représenté sur la **Figure II. 7**. Il est déjà possible de remarquer les bandes d'énergie à 1381 et 1576 cm⁻¹ qui correspondent aux étirements symétriques et asymétriques (respectivement) des liaisons O-C-O des groupes carboxyles. La présence de cycle aromatique est aussi confirmée par la bande d'énergie des liaisons C=C à 1495 cm⁻¹. Les elongations des

liaisons C–N, caractéristiques d’amines aromatiques, sont identifiables à 1256 et 1337 cm⁻¹. Il est donc possible de confirmer la présence d’une fonction amine aussi par les vibrations des liaisons N–H à 769 et 1438 cm⁻¹. A des fréquences plus élevées, les bandes d’énergies à 3478 et 3373 cm⁻¹ complètent ces dires, correspondant aux groupements amines aromatiques primaires. Les bandes d’énergie à plus basse fréquence correspondent aux différentes liaisons Zr–O du cluster inorganique, avec les groupes μ_3 -OH et μ_3 -O, présents à la surface du cluster, à 473 et 664 cm⁻¹ respectivement^{102,116,130,204}.

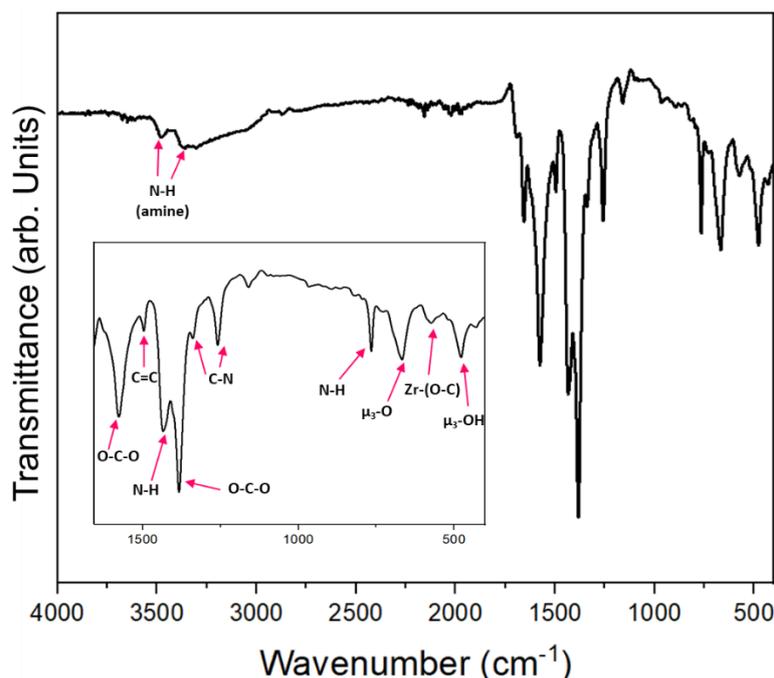


Figure II. 7 : Spectre FT-IR ATR de NH₂-UiO-66 synthétisé.

1.2.4.2. Spectroscopie XPS

Les spectres XPS, présentés sur la **Figure II. 8**, ont un effet de charge corrigé par calibration du pic C 1s (C=C) à 284,9 eV. Sur ce même spectre, le pic à 288,9 eV correspond au groupement fonctionnel C=O, venant de la fonction acide carboxylique du ligand. Nous pouvons également retrouver un troisième pic à 286,4 eV qui pourrait réunir les contributions C-N, normalement présentes au sein du MOF, et C-O. Cependant, il est difficile de les différencier et de les séparer avec justesse.

La **Figure II. 8. b** représente le spectre XPS de l’orbitale O 1s du composé. Il est possible d’identifier les contributions à 530,4 eV et 531,8 eV assignés au atomes d’oxygène reliés au zirconium. Le premier correspond au cœur du cluster (Zr-O-Zr), alors que le second rassemblerait les atomes d’oxygène rattachés aux ligands organiques et à des atomes d’hydrogène.

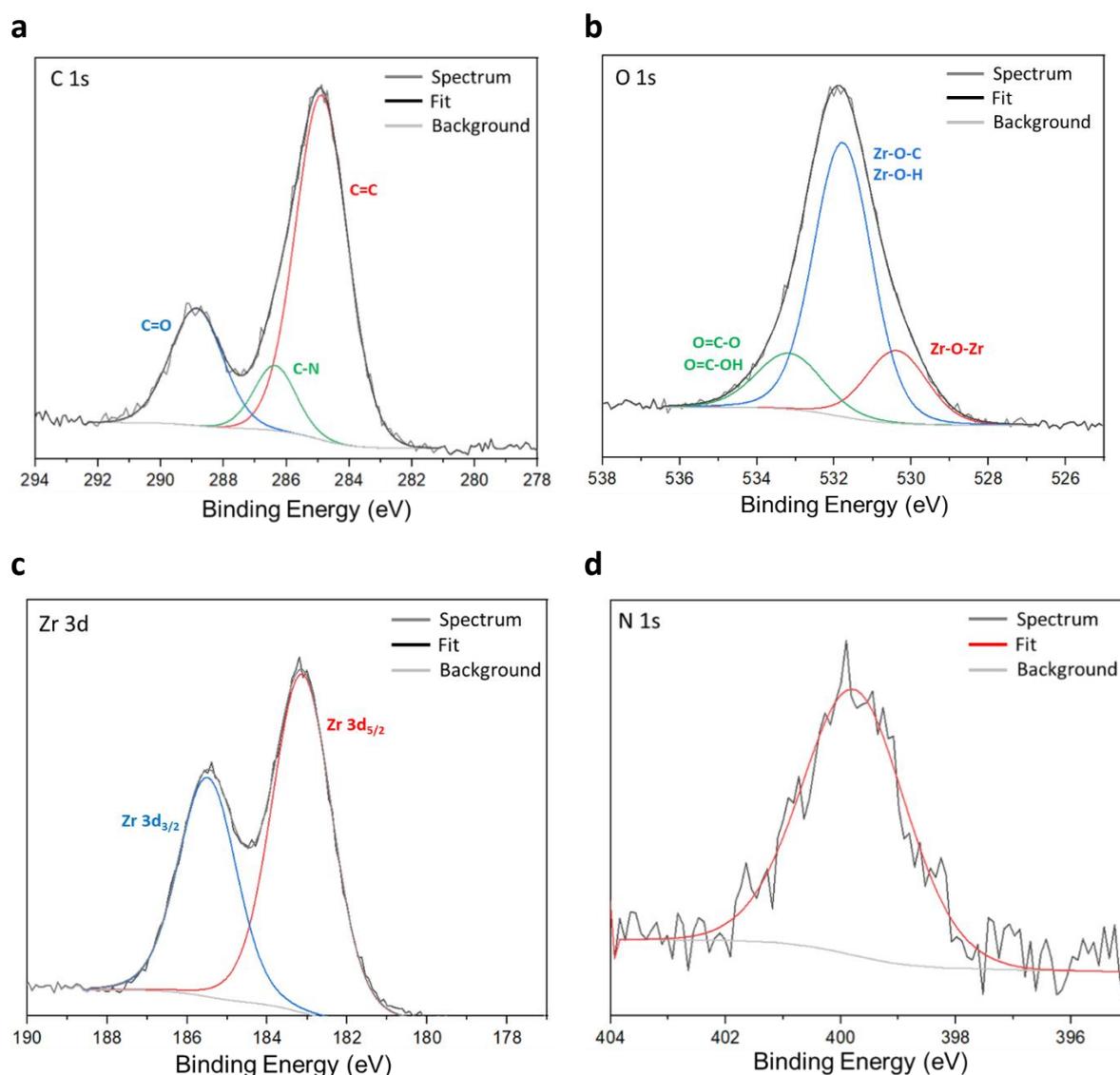


Figure II. 8 : Spectres XPS de NH₂-UiO-66 : (a) des orbitales C 1s, (b) O 1s, (c) Zr 3d et (d) N 1s.

Les contributions de l'orbitale Zr 3d sont divisées en deux pics attribués aux orbitales Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2}, respectivement à 185,5 eV et 183,2 eV. En ce qui concerne les contributions de l'orbitale N 1s, il n'est pas facile d'identifier les différentes liaisons à cause de la faible intensité du pic. Néanmoins, ce dernier confirme bien la présence des atomes d'azote^{204,205}.

I.2.5. Propriétés optiques

Une analyse par spectroscopie UV-Visible (**Figure II. 9. a**) montre bien une absorption de la lumière dans le domaine de l'UV et partiellement dans le visible, due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ au niveau de la fonction amine présente sur les ligands organiques. Cette bande d'absorption est aussi assignée au transfert d' e^- du ligand au cluster Zr-O, suivant un LCCT^{103,158}.

Même si le MOF n'est pas un SC standard présentant une VB et une CB, il est néanmoins possible de déterminer la « bande interdite » du MOF en utilisant la fonction Kubelka-Munk (K-M), selon l'équation ci-dessous :

$$K - M = \left(1 - \frac{\%R}{100}\right)^2 / \left(2 \times \frac{\%R}{100}\right) \quad (\text{Eq.II.7})$$

Le MOF peut ici être considéré comme un « semi-conducteur indirect »¹³¹. Une valeur de **2,8 eV** de la bande interdite entre les HOMO-LUMO de NH₂-UiO-66 est obtenue en traçant la fonction ci-dessous (**Figure II. 9. b**).

$$f(h.\nu) = (K - M \times h.\nu)^{1/2} \quad (\text{Eq.II.8})$$

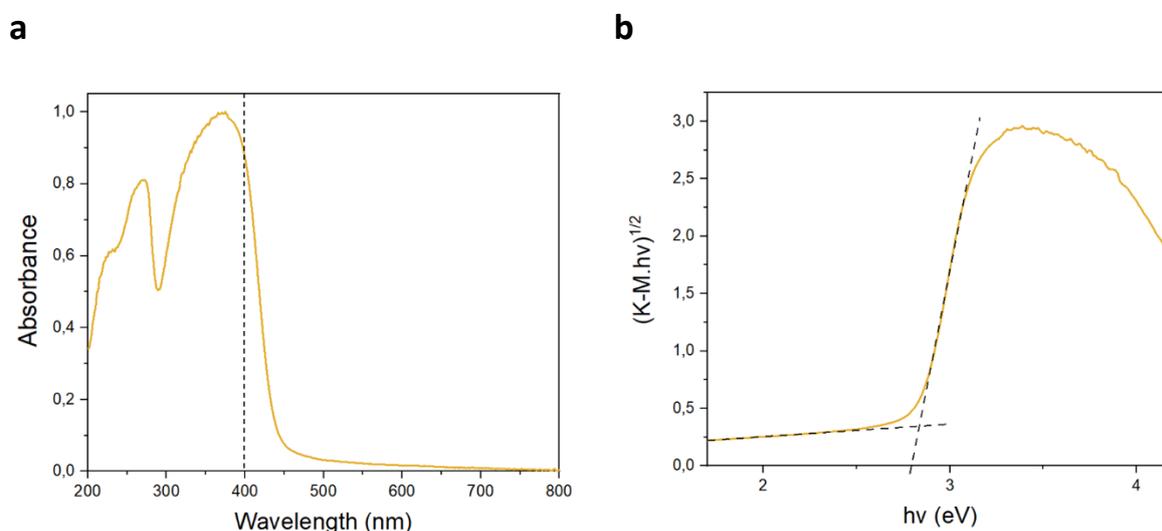


Figure II. 9 : **(a)** Spectre d'absorption UV-Visible de NH₂-UiO-66 et **(b)** courbe K-M en fonction de h.v du MOF.

La structure et les propriétés du MOF ont été vérifiées par une série d'analyses. Comme attendu, NH₂-UiO-66 possède une grande surface spécifique et une importante microporosité, en plus d'une absorption de la lumière dans le domaine du visible entre 400 et 450 nm.

La continuité de ce travail consiste à associer le MOF NH₂-UiO-66 au TiO₂ pour améliorer les capacités photocatalytiques de ce dernier pour la réduction du CO₂. Le matériau commercial TiO₂ P25 (Evonik) a été utilisé pour les travaux présentés dans cette thèse. Le choix a été fait de ne pas changer ce paramètre durant cette étude et d'ainsi de garder le P25 comme référence.

La suite de ce chapitre fait l'objet d'un article publié en janvier 2023 (<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.01.025>)

II. Influence du pH lors des synthèses des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au

Cette première étude consiste en la synthèse et la caractérisation de composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au destinés à la photo-réduction du CO₂ sous irradiation solaire artificielle. Cette partie met en corrélation les variations de pH du milieu réactionnel lors de la réalisation de l'hétérostructure binaire NH₂-UiO-66/TiO₂ avec les propriétés physico-chimiques des matériaux, ainsi qu'avec leur activité photocatalytique.

II.1. Composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂

Une série de composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂(P25) a été réalisée par mélange physique en solution aqueuse (le protocole expérimental est détaillé dans l'**Annexe A.2**) avec **10% massique en MOF** et des variations de pH du milieu réactionnel (**pH 3, 5, 7 et 9**). Le pH a été ajusté par ajout d'une solution aqueuse d'ammoniaque.

Les composites étudiés et rapportés dans cette thèse ont été obtenus par **imprégnation liquide ou aussi appelée mélange physique en solution aqueuse**. Ce protocole a été choisi après de nombreuses tentatives infructueuses d'associer ces deux matériaux ensemble de manière à créer des interactions de surface (par introduction du TiO₂ lors de la synthèse du MOF ou par broyage mécanique des deux constituants). Assez simple à réaliser, cette méthode de synthèse s'inspire des travaux de Zhang *et al.*¹⁵⁵. Etant donné que l'objectif principal de ce projet ne consistait pas à étudier l'impact du TiO₂ (en terme de structure, morphologie, texture, cristallinité, surface ou propriétés optiques), le choix a été fait d'utiliser un SC TiO₂ de référence déjà bien renseigné. Le catalyseur commercial de TiO₂ P25 (75% anatase, 25% rutile), dont les propriétés sont déjà bien connues, a donc été utilisé pour tous les composites synthétisés.

II.1.1. Caractérisations des composites 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂

II.1.1.1. Caractérisations attestant la présence de NH₂-UiO-66

De premières analyses par **DRX** ont été faites pour vérifier la présence du MOF dans les composites et être certain qu'il n'y ait pas modification ou dégradation de la structure cristallographique des constituants. Sur les diffractogrammes, présentés sur la **Figure II. 10**, nous retrouvons bien les raies correspondant aux phases mixtes du P25 (anatase/rutile), avec une taille moyenne de cristallites de 21 nm pour la phase anatase et 35 nm pour la phase rutile. Les deux pics caractéristiques de NH₂-UiO-66 sont également présents, avec une taille moyenne des cristallites d'environ 40 nm, hormis pour le composé à pH 9 où les pics ne sont pas visibles. Ceci nous laisse suggérer que le MOF ne serait pas stable en milieu basique.

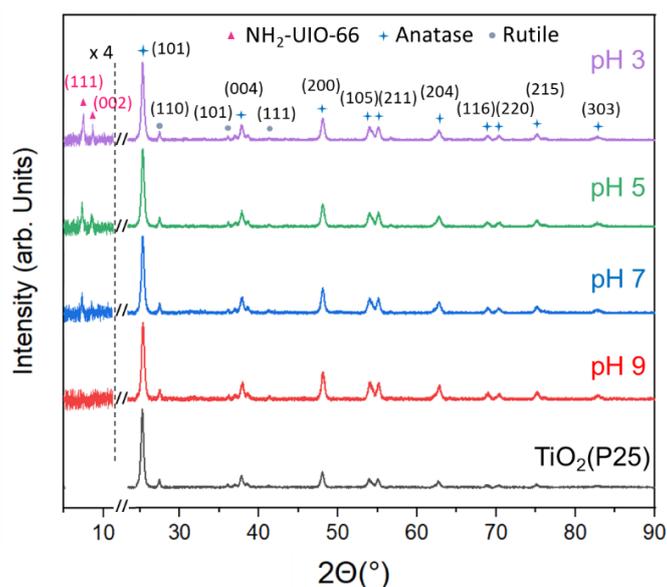


Figure II. 10 : Diffractogrammes des rayons-X des composites 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

Des caractérisations par **ATG** ont également été effectuées pour s’assurer des quantités de MOF introduites dans les mélanges physiques. Les pertes de masse en fonction de la température des différents composés sont représentées sur la **Figure II. 11**. Les courbes ATG sont tracées à partir de 200°C température à partir de laquelle les solvants (H₂O et DMF) devraient être bien évacués et que les pertes de masses observées mesurées correspondent seulement à la dégradation des composants des échantillons.

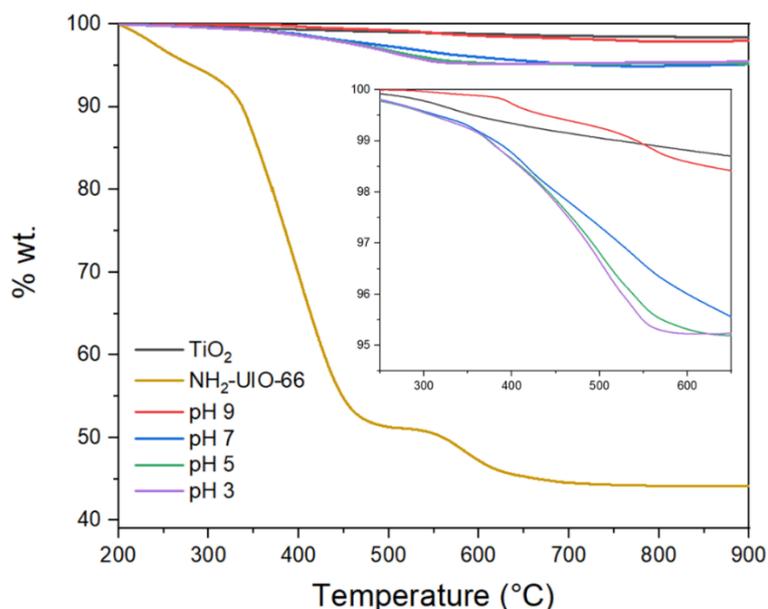


Figure II. 11 : Courbes ATG des composites 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

Les pertes de masse finales (en fin d'analyse) sont normalisées pour obtenir le %massique de NH₂-UiO-66 dans les composites selon l'équation **Eq.II.9** ci-dessous, prenant en compte les pertes de masse du MOF seul et du TiO₂. Ce dernier n'étant pas dégradé à 900°C, il présente néanmoins une légère perte de masse qui correspond à la déshydroxylation de la surface du SC. Les valeurs expérimentales des pourcentages massiques en MOF contenus dans les composites sont reportées dans le **Tableau II. 2**.

$$\%masse (MOF) = 1 - \%masse (TiO_2)$$

$$\%masse (MOF) = 1 - \left(\frac{\%m_{finale}(composite) - \%m_{finale}(NH_2-UIO-66)}{\%m_{finale}(TiO_2) - \%m_{finale}(NH_2-UIO-66)} \right) \quad (Eq.II.9)$$

Tableau II. 2 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales de NH₂-UiO-66 contenues dans les composites 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

	% masse finale	% masse NH ₂ -UiO-66
TiO₂ P25	98,40 ± 0,02	-
NH₂-UiO-66	44,16 ± 0,01	100
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH9)	97,98 ± 0,01	0,8 ± 0,1
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)	95,15 ± 0,01	6,0 ± 0,1
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH5)	95,22 ± 0,01	5,9 ± 0,1
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH3)	95,48 ± 0,01	5,4 ± 0,1

Les composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés en solution, quel que soit le pH (excepté à pH 9), présentent des teneurs en MOF comprises entre 5%*m.* et 6%*m.* Ces valeurs sont assez éloignées des quantités théoriques de 10% massique introduites, ce qui pourrait être relié à des pertes durant la synthèse des composites. Néanmoins, nous avons choisi de garder l'approximation nominative de 10%*m.* (sans pour autant oublier ces valeurs expérimentales, notamment pour le calcul des surfaces spécifiques théoriques détaillées plus en aval). Le composite préparé à pH 9 présente une moindre perte de masse, correspondant seulement à moins de 1%*m.* de NH₂-UiO-66. Cette observation nourrit les premiers soupçons, émis après caractérisation par DRX, selon lesquels le MOF ne serait pas stable en milieu basique et probablement partiellement dégradé.

II.1.1.2. Analyses de porosité et propriétés de surface

Les isothermes d'adsorption/désorption du TiO₂, du MOF et des différents composites, obtenus par analyses selon la méthode BET, sont représentés sur la **Figure II. 12. a**. Alors que NH₂-UiO-66 présente un isotherme de type I (comme vu précédemment), les composites suivent l'allure du constituant majoritaire TiO₂ avec des isothermes de type IV, avec la présence d'hystérésis, caractéristique de matériaux plutôt mésoporeux.

Les surfaces spécifiques des composés sont indiquées dans le **Tableau II. 3**. Les surfaces BET théoriques sont les valeurs attendues pour de simples mélanges mécaniques selon la somme pondérée de la surface spécifique de chaque constituant, suivant les quantités de MOF présentes déterminées par ATG. Pour les mélanges préparés à pH 3, 5 et 7, les surfaces spécifiques expérimentales diffèrent des valeurs théoriques attendues. En effet, les composites préparés à pH 5 et à pH 3 ont des surfaces spécifiques plus importantes, contrairement à celui fait à pH 7 qui présente une surface spécifique moindre comparée à la valeur attendue. Il semblerait que plus le milieu de synthèse est basique, moins la surface spécifique est grande. Il est aussi intéressant de noter que le volume mésoporeux des composites est légèrement supérieur à la somme pondérée des volumes mésoporeux des deux constituants de ces composites, les valeurs les plus importantes étant observées à faible pH. Cela pourrait provenir de la création d'une interface spécifique entre les deux constituants apportant de la mésoporosité supplémentaire.

Concernant le composé préparé à pH 9, l'hypothèse avançant que le MOF n'est pas stable à pH basique est confirmée par une surface spécifique proche de celle du TiO₂ seul. Néanmoins, la **Figure II. 12. b**, où les distributions poreuses des composés sont représentées, montre une plus importante porosité au sein des composites que le TiO₂ seul, le composite à pH 9 compris. Cette plus grande mésoporosité des mélanges physiques pourrait venir de l'apparition d'une porosité intra-granulaire au sein des composites, potentiellement induite par la formation d'interfaces additionnelles. Ces pores entre les agrégats semblent un peu moins important au sein du composite à pH 7.

Tableau II. 3 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des composites 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH, obtenus par analyses BET.

	S _{BET} théorique (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _{pores} (cm ³ /g)	V _{micropores} (cm ³ /g)	V _{mésopores} (cm ³ /g)
TiO ₂ (P25)		53 ± 1	-	-	0,19	-	-
NH ₂ -UiO-66		977 ± 14	854	123	0,42	0,33	0,09
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH9)	60	57 ± 1	-	57	0,25	-	0,25
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	108	97 ± 1	43	54	0,22	0,02	0,2
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH5)	107	129 ± 1	62	67	0,30	0,03	0,27
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH3)	103	133 ± 1	61	72	0,32	0,03	0,29

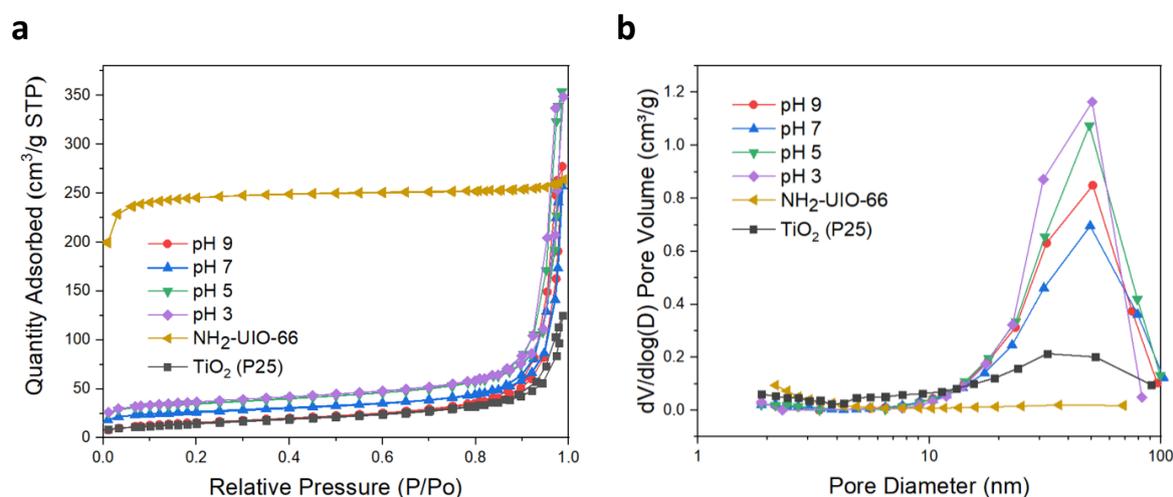


Figure II. 12 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N₂ et (b) distributions des pores des composites 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

II.1.1.3. Propriétés optiques

Les spectres obtenus par spectroscopie UV-Visible sur la **Figure II. 14** présentent différentes contributions pour les composites binaires 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂. En effet, il est possible d'observer une première bande d'absorption, correspondant à la contribution du TiO₂ avec un « red-shift », soit un décalage vers de plus grandes longueurs d'onde, que nous pouvons attribuer à un chevauchement des contributions du TiO₂ et du MOF. Enfin, une troisième contribution, plus large, se retrouve dans le domaine du visible (entre 500 et 650 nm) et démontre une meilleure capacité à absorber la lumière pour les composites, comparée à la somme des deux constituants qui les composent. Il est aussi possible de voir une différence de couleur à l'œil nu entre le MOF et les composites (**Figure II. 13**). Cette bande d'absorption pourrait s'apparenter à des effets énergétiques du MOF et du TiO₂ et pourrait être le fait d'interactions spécifiques entre les deux constituants qui pourraient induire des transitions énergétiques supplémentaires. Selon Santiago *et al.*, l'introduction d'ions Ti⁴⁺ pourrait mener à des interactions entre ces derniers et les ligands organiques du MOF¹⁵⁸. Les ions Ti⁴⁺ faciliteraient ainsi le transfert d'e⁻ des ligands ATA jusqu'aux clusters Zr-O. Cette contribution semble plus importante s'il y a eu ajustement du pH (pour les composites à pH 5, 7 et 9). Nous pourrions émettre l'hypothèse que de telles conditions favoriseraient la formation d'une interface entre le MOF et le TiO₂, permettant un tel phénomène.

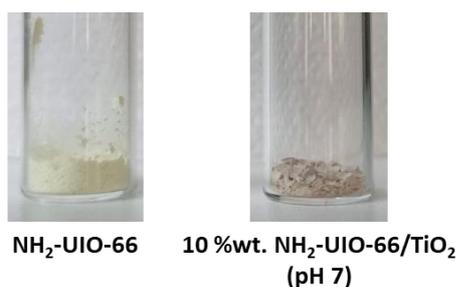


Figure II. 13 : Photographies des poudres de NH₂-UiO-66 (gauche) et du composite 10%wt. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7) (droite).

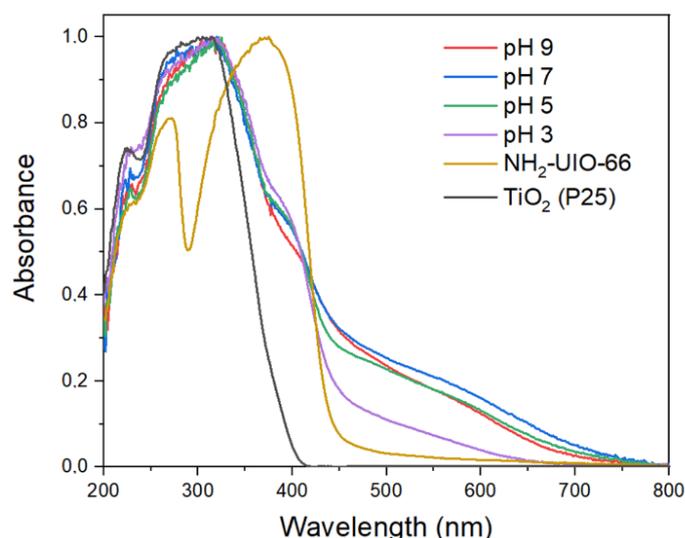


Figure II. 14 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites 10%wt. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

Les bandes interdites E_g des matériaux ont été calculées en utilisant la fonction Kubelka-Munk, **Figure II. 15**. Par la présence de plusieurs bandes d'absorption qui se chevauchent, il est difficile de déterminer avec précision les E_g des différents composants. De plus, si des interactions spécifiques existent entre les différents composants des composites, cette affirmation est encore plus incertaine. Nous avons donc choisi de nous baser sur la première bande d'absorption correspondant au TiO₂. Le TiO₂ P25 a un E_g de 3,2 eV, alors que pour les différents composites 10%wt. NH₂-UiO-66/TiO₂, elle est estimée à 2,5 eV pour ceux réalisés à pH 3 et 7, à 2,6 eV pour pH 5 et à 2,7 eV pour pH 9.

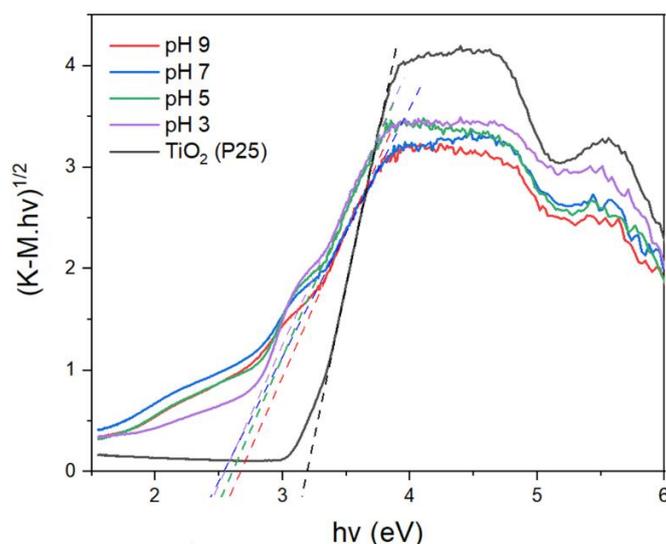


Figure II. 15 : Courbes K-M des composites 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

Ce dernier composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 9 présente ici des propriétés optiques similaires aux autres échantillons de la série. Pourtant, il est évident qu'il y a une perte de la structure cristalline et une dégradation du MOF NH₂-UiO-66 en conditions basiques, comme le démontrent les caractérisations réalisées par ATG, DRX et méthode BET. Nous pouvons supposer que, malgré la perte de la structure, les composants optiquement actifs du MOF restent toutefois présents dans le matériau composite, notamment les ligands ou du moins les molécules ATA, où les transitions $n \rightarrow \pi^*$ seraient responsables de l'absorption vers 420 nm.

II.1.1.4. Caractérisations des groupements en surface

Par spectroscopie **FT-IR**, il est possible d'identifier certains groupements spécifiques du MOF pour chacun des composites binaires. A cause de la faible teneur en MOF, les bandes d'énergie sont moins intenses que pour le MOF NH₂-UiO-66 seul. Nous pouvons néanmoins remarquer que les spectres IR sont identiques pour chaque composite, quel que soit le pH de synthèse, même à pH 9.

Sur la **Figure II. 16**, certaines contributions sont facilement discernables, notamment les bandes d'énergie correspondant aux vibrations de la fonction O–C–O présentes à 1381 et 1576 cm⁻¹. Il en est de même pour les élongations du groupement C–N sur les cycles aromatiques à 1256 et 1337 cm⁻¹. Nous pouvons aussi remarquer les bandes d'énergie des vibrations des fonctions N–H à 1438 cm⁻¹ et C=C aromatiques à 1495 cm⁻¹ ^{102,116,130,204}. Les autres groupements sont difficilement identifiables, particulièrement à cause de la large bande des élongations des liaisons Ti–O–Ti entre 400 et 1000 cm⁻¹ ²⁰⁶.

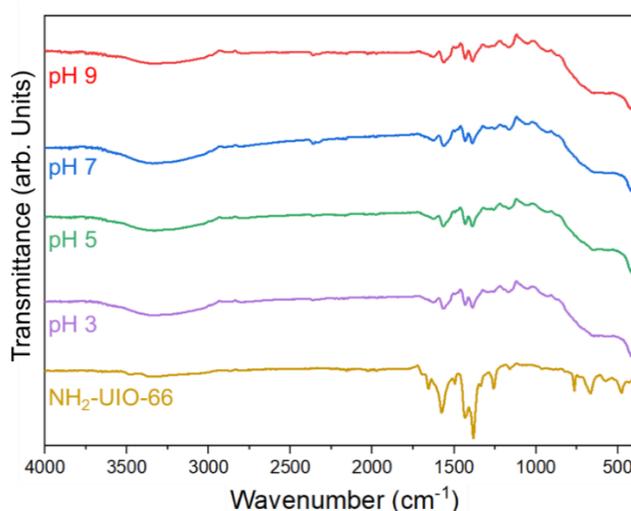


Figure II. 16 : Spectres FT-IR ATR des composites 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

La présence des clusters métalliques est aussi attestée par spectroscopie **XPS**, aussi bien pour le composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 9 que pour celui synthétisé à pH 7. Etant particulièrement chronophage, cette caractérisation n'a été réalisée que sur ces deux composites binaires (qui s'avèreront être respectivement les catalyseurs le moins efficace et le plus efficace, selon les résultats présentés en aval).

Sur la **Figure II. 18**, nous retrouvons les contributions des orbitales Zr 3d_{5/2} et Zr 3d_{3/2} avec des intensités plus faibles que pour NH₂-UiO-66 seul, à cause de la faible teneur de 10% m. en MOF dans les composites. Il n'est malheureusement pas possible de prouver la présence des groupements -NH₂ ici, la contribution de l'orbital N 1s étant bien trop faible pour être visible (là encore à cause de la faible quantité de fonctions amines dans les composites). Comme les spectres XPS du MOF NH₂-UiO-66 présentés précédemment sur la **Figure II. 8**, ces spectres ont été corrigés de l'effet de charge par calibration du pic C 1s (sp²).

Tableau II. 4 : Energies de liaisons des différentes contributions dans les composites 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH.

	Ti 2p		O 1s			Zr 3d		
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O-Ti	-OH	H ₂ O	O-Zr	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}
TiO ₂ (P25)	458,6 eV	464,4 eV	529,8 eV	531,8 eV	533,4 eV			
NH ₂ -UiO-66						531,8 eV	183,2 eV	185,5 eV
10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH9)	458,8 eV	464,5 eV	529,9 eV	531,7 eV	533,0 eV	531,0 eV	182,5 eV	184,8 eV
10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	458,5 eV	464,3 eV	529,8 eV	531,9 eV	533,2 eV	531,0 eV	182,8 eV	185,1 eV

Sur les spectres de l'orbital Ti 2p (**Figure II. 17**), nous pouvons déceler un très léger décalage du pic de seulement 0,2 eV, correspondant à la contribution Ti 2p_{3/2}. Ceci n'étant pas significatif, il n'y a pas de réelle différence entre les énergies de liaison correspondant à Ti⁴⁺ entre le TiO₂ (P25) et les composites. En surface du TiO₂, ce sont les groupements hydroxyles -OH qui sont susceptibles d'interagir avec le MOF et non les atomes de Ti. Si de telles interactions existent bien, les contributions des orbitales Ti 2p ne seraient alors pas influencées et l'environnement des atomes Ti⁴⁺ ne serait donc pas modifié.

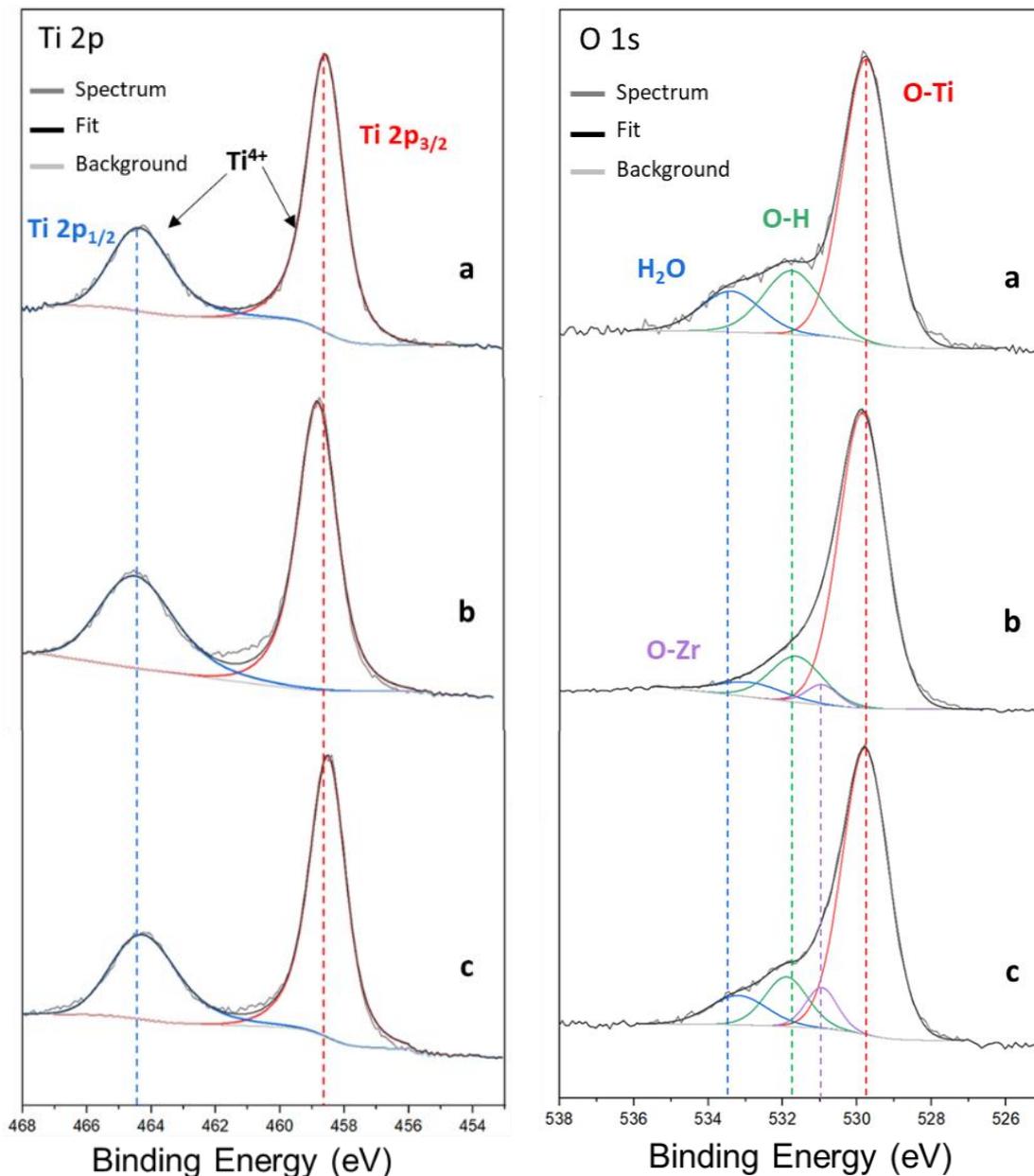


Figure II. 17 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : (a) de TiO₂ (P25), (b) du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 9 et (c) du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 7.

Nous pouvons faire la même remarque concernant les spectres des orbitales O 1s sur la **Figure II. 17**, où la contribution majeure à 529,8 eV, correspondant aux liaisons O–Ti au sein du SC, reste inchangée. Les deux autres pics à 531,8 eV et 533,4 eV sur le spectre du TiO₂ correspondent respectivement aux groupements hydroxyles et à l'eau absorbée à la surface du matériau. Ces mêmes contributions sont également présentes sur les spectres des composites binaires 10%*m*. NH₂-UiO-66/TiO₂ avec des intensités un peu plus faibles, dépendant de l'eau présente lors de l'analyse.

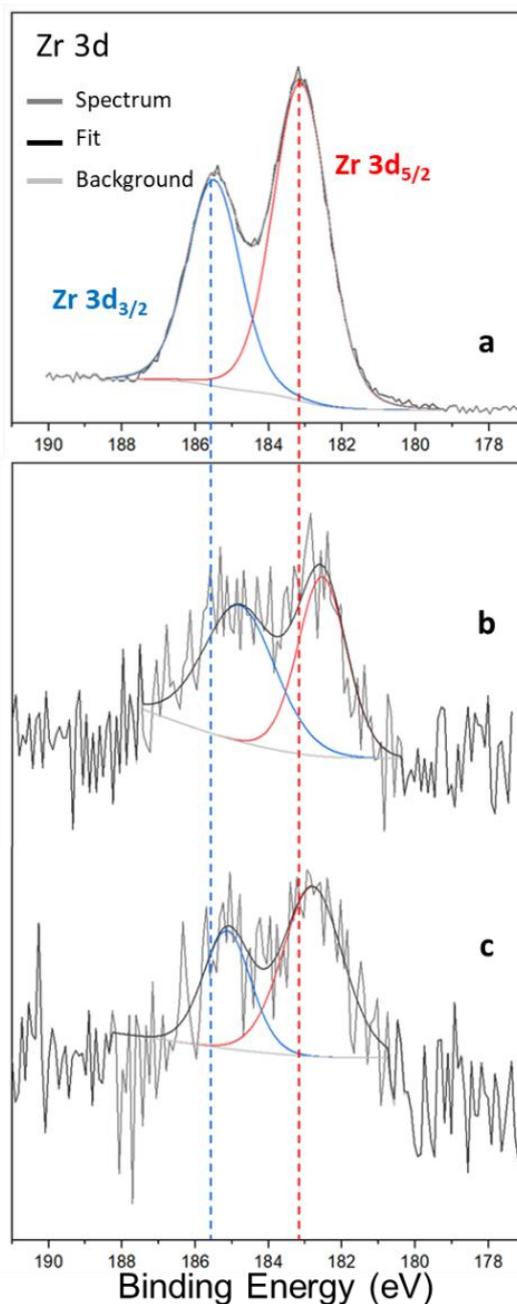


Figure II. 18 : Spectres XPS zoomés sur l'orbitale Zr 3d : de (a) NH₂-UiO-66, (b) du composite 10%*m*. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 9 et (c) du composite 10%*m*. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 7.

S'ajoute à cela un quatrième pic à 531,0 eV qui pourrait rassembler les contributions de type O–Zr, dues à la présence du MOF dans les composites. Ce pic correspondrait alors aux contributions des atomes d'oxygène en surface des clusters inorganiques liés aux ligands organiques et aux atomes d'hydrogène. Or, cette même contribution O–Zr est observée à 531,8 eV sur le spectre du MOF NH₂-UiO-66 seul (**Figure II. 8. b**). Cela signifierait que pour les composites binaires, il y aurait un décalage de 0,8 eV vers de plus basses énergies de liaison, ce qui définirait d'une augmentation de la densité électronique autour de ces atomes d'oxygène. Nous pouvons corrélérer cela à la présence plus conséquente d'atomes chargés positivement comme Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺ liés aux atomes O.

En se penchant sur la **Figure II. 18** présentant les spectres de l'orbitale Zr 3d, nous pouvons remarquer un décalage similaire des pics vers de plus basses énergies, de 0,7 eV, pour le composite réalisé à pH 9 et de 0,4 eV pour celui préparé à pH 7, comparé au spectre du MOF seul. Un tel décalage vers des énergies de liaisons plus faibles serait probablement dû à un changement de l'environnement des atomes de Zr, autour desquels la densité électronique auraient augmentée. Ceci pourrait venir de la présence d'un plus grand nombre d'atomes O électro-négatifs, ce qui coïnciderait avec les observations faites sur les spectres O 1s. Dues aux différentes énergies de liaisons entre les deux composites présentés ici, il semblerait que **le pH ait une influence sur les interactions entre le MOF et le TiO₂**. Nous pouvons alors suggérer que les deux composants auraient une meilleure affinité l'un pour l'autre à pH 9.

Nous pouvons supposer que les groupements –OH en surface du TiO₂ interagiraient aussi avec les atomes Zr aux abords des clusters du MOF lors du mélange physique en solution aqueuse, ce qui impliquerait une baisse d'intensité de la contribution –OH à 531,8 eV sur les spectres de l'orbital O 1s. Ceci expliquerait également les décalages de la contribution O-Zr et des pics des orbitales Zr 3d dans les composites, dus aux transferts électroniques. Il est alors possible d'imaginer des interactions entre les Zr des clusters inorganiques du MOF et les groupements hydroxyles –OH à la surface du SC (**Figure II. 19**).

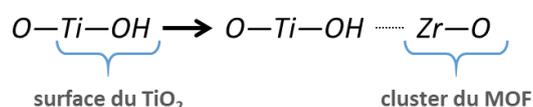


Figure II. 19 : Représentation schématique de possibles interactions de surface entre TiO₂ et NH₂-UiO-66.

Une autre hypothèse se présente, celle d'un possible échange de ligands post-synthétique en solution aqueuse durant la préparation des composites. De tels protocoles de synthèse ont déjà été abordés pour modifier des MOF comme NH₂-UiO-66. Par exemple, par des procédés solide-solide en solution, où deux MOF avec des ligands différents sont dispersés en solution²⁰⁷ ou encore en mélangeant le MOF avec un autre précurseur organique^{207,208}, il peut alors se produire un échange de ligands pour obtenir de nouveaux MOF à ligands mixtes. Les fonctions –OH et –O–C–(ligand) aux abords du cluster inorganique pourraient alors être échangés par

les groupements hydroxyles en surface du TiO₂. Nous retrouverions ainsi les observations faites ci-dessus, dues aux interactions à la surface du SC avec les atomes Zr du MOF NH₂-UiO-66. Si nous considérons les échanges de ligands par des -OH du TiO₂ possibles, nous pouvons alors admettre un effondrement de la structure poreuse, ce qui pourrait expliquer la diminution de la surface spécifique et la perte de la structure cristalline du composite 10%_m. NH₂-UiO-66/TiO₂ à pH 9, nous laissant supposer qu'un tel phénomène serait favorisé par un milieu basique. Néanmoins, cette hypothèse semble peu probable car un apport énergétique est nécessaire pour un tel procédé (en chauffant à 85°C durant 24h)^{207,208}, ce qui n'est pas le cas de nos composites préparés à température ambiante. Cela confirmerait donc notre premier raisonnement, c'est à dire l'existence d'interactions entre les atomes Zr des clusters et les -OH en surface du TiO₂.

II.1.1.5. Analyses des charges de surface en solution

Des mesures de potentiel zeta (ζ) ont été effectuées afin de déterminer les points isoélectriques du TiO₂ et du MOF NH₂-UiO-66. Les résultats sont présentés sur la **Figure II. 20**. Selon les données reportées dans la littérature, le TiO₂ P25 possède un point isoélectrique aux alentours de pH 7²⁰⁹, tandis que celui de NH₂-UiO-66 se trouverait entre pH 5 et 6²¹⁰. Ces données sont en accord avec les valeurs expérimentales de 6,6 pour le TiO₂ et de 5,7 pour NH₂-UiO-66.

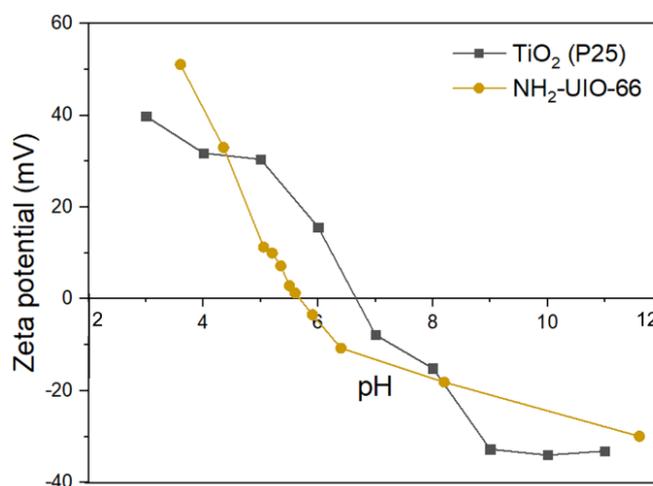


Figure II. 20 : Courbes des potentiels- ζ en fonction du pH du MOF NH₂-UiO-66 et de la phase de TiO₂ P25 (données couplées avec celles de Maël Morguen, doctorant à l'ICPEES).

Ces mesures apportent des informations sur les charges superficielles de nos matériaux en suspension en solution aqueuse en fonction du pH, permettant d'appréhender les interactions de surface potentielles entre les différents matériaux. Pour simplifier, les matériaux ont des charges de surface positives lorsque le potentiel- ζ mesuré est positif et inversement lorsque le potentiel- ζ est négatif. C'est donc entre pH 5,7 et pH 6,6 que le TiO₂ et NH₂-UiO-66 ont des charges de surfaces opposées, ce qui signifie qu'ils seraient alors plus susceptibles d'interagir

de manière effective entre eux. Dans les autres cas, le MOF et le TiO₂ ayant les mêmes charges de surface auraient plutôt tendance à se repousser. Préparer un mélange physique en solution avec un **pH autour de 6** semble donc une bonne option pour tenter d'avoir les meilleures interactions entre les deux composés. Cependant, la gamme de pH favorable à des interactions entre les deux matériaux est assez étroite. En effet, pH 6 est très proche du point isoélectrique du MOF qui risquerait ainsi de s'agréger dans ces conditions, réduisant de possibles interfaces MOF/TiO₂.

II.1.2. Evaluations des propriétés photocatalytiques des composites binaires 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ sous irradiation solaire

Des premiers tests photocatalytiques ont été réalisés sur ces composites binaires 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂. Ces tests ont été menés durant 5h sous irradiation d'une lampe solaire artificielle, avec un débit constant en **CO₂ de 0,3 mL.min⁻¹** et un certain taux d'humidité avec un rapport molaire **CO₂/H₂O = 96/4** (conditions décrites dans l'**Annexe B.1**).

Les taux de production, la production cumulée durant 5h de test et les sélectivités électroniques ont été calculés selon les méthodes décrites dans l'**Annexe B.3** et sont rapportés dans le **Tableau II. 5**. En phase gazeuse, on observe uniquement les productions de H₂ et de CH₄. Comme il est précisé dans l'**Annexe B.**, H₂O étant présent dans le milieu réactionnel comme unique agent réducteur, **la réduction du CO₂ en CH₄ et la formation du H₂ issu de l'hydrolyse de l'eau sont en compétition**. Si la première réaction est thermodynamiquement plus favorable, due à son potentiel redox moins négatif, la production de H₂ est cinétiquement plus favorable car elle ne requiert que 2 e⁻ contre 8 e⁻ pour le CH₄.

Les vitesses de production, en fonction de la durée sous irradiation, du TiO₂ (P25) et du composé 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7) sont représentés sur la **Figure II. 21** ci-après. Le TiO₂ seul présente une faible vitesse de production de H₂ et CH₄. Le composite présente malheureusement une moins bonne activité photocatalytique dans ces conditions. Il est cependant possible d'observer une légère production de H₂, comme pour le TiO₂. Néanmoins, il n'y a pas de réelle production de CH₄, seulement des traces. Il en va de même pour les autres échantillons de cette série.

De ces premiers résultats, nous pouvons conclure que l'ajout de MOF par mélange physique n'améliore pas la capacité du SC à réduire le CO₂ par voie photocatalytique. Au contraire, la sélectivité et la production de CH₄ sont très faibles, quasiment inexistantes. Les composites binaires ne seraient alors tout simplement pas efficaces. Nous pouvons attribuer cette mauvaise activité, peut-être, à une interface de qualité insuffisante entre les deux composants, conduisant à des effets néfastes du point de vue de l'activité photocatalytique, et/ou à une mauvaise migration des réactifs jusqu'aux sites actifs, en particulier pour le CO₂. Le matériau

NH₂-UiO-66 ayant une grande capacité d'adsorption du CO₂, il est possible que le gaz soit retenu dans les pores du MOF sans pouvoir accéder facilement aux sites actifs des réactions de réduction, qui se trouvent au niveau du SC TiO₂.

Tableau II. 5 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO₂ seul et du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ calculées après 5 h sous irradiation solaire artificielle.

	Taux de production moyen (μmol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μmol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μmol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO ₂ (P25)	2,0	0,6	69,2	19,6	11	3	53	47	0
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	1,7	0,1	32,9	1,3	9	1	87	11	2

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

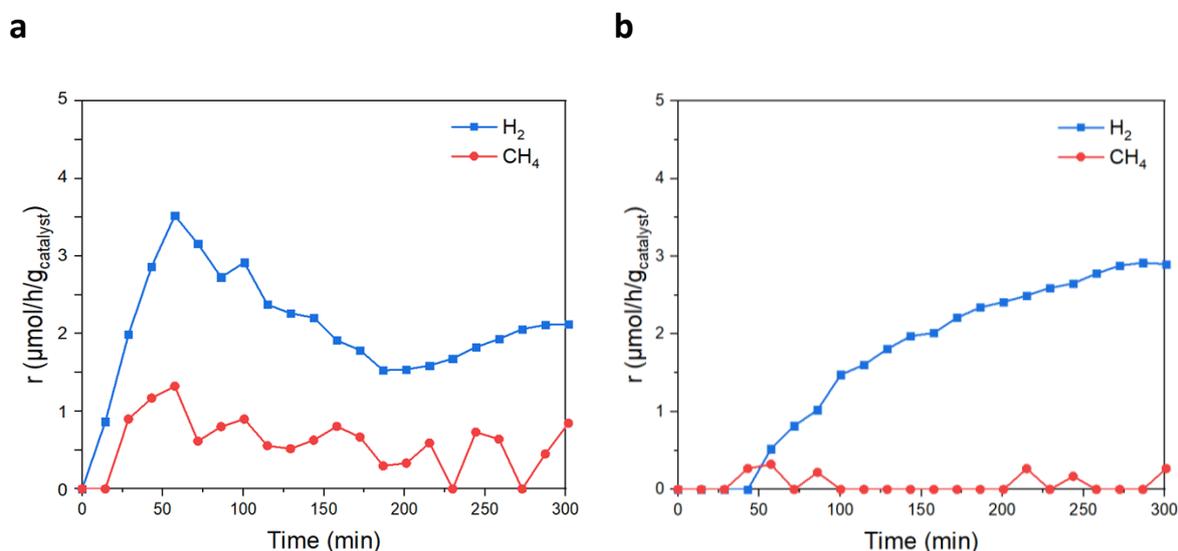


Figure II. 21 : Vitesses de production en H₂ et CH₄ en fonction du temps sous irradiation solaire (a) du TiO₂ (P25) et (b) du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparé à pH 7.

II.2. Composites ternaires NH₂-UiO-66/TiO₂/Au

II.2.1. Dépôt de NP d' Au sur les composites NH₂-UiO-66/TiO₂

Dans l'optique d'augmenter l'activité photocatalytique de nos composés par l'ajout de fonctions bénéfiques à l'activité, des dépôts de NP d' Au ont été réalisés sur chaque échantillon binaire. Ces NP de métal noble vont être susceptibles de créer une hétérojonction avec les matériaux SC et d'apporter ainsi trois fonctions supplémentaires : (i) apporter un effet de trappe à e⁻, (ii) agir comme co-catalyseur et (iii) induire des effets plasmoniques de surface (RPSL). Dans les deux premiers cas, nous pouvons espérer une meilleure séparation des

charges photogénérées qui pourront participer à la réduction du CO₂. Le choix de l'or s'est fait suite à de précédents travaux (au sein du même laboratoire) portant sur la capacité de réduction du CO₂ de matériaux de type TiO₂/Au sous irradiation solaire¹⁶³.

Des dépôts visés d'environ **1,7% m. d'Au** ont été menés sur chaque échantillon, suivant un protocole par **imprégnation et réduction chimique**, déjà étudié et développé au sein du même laboratoire et décrit dans l'**Annexe A.3**^{163,183}. Les quantités d'Au déposées sur les composés ont été analysées par ICP-AES (spectrométrie à plasma à couplage inductif, couplé à un spectromètre d'émission atomique) et sont indiquées dans le **Tableau II. 6**, ci-dessous. Ces résultats peuvent attester d'un très bon rendement pour le dépôt des NP sur le TiO₂ seul qui contient ici 1,7% m. d'Au. Ces NP semblent avoir une moins bonne affinité avec le MOF NH₂-UiO-66, conduisant à un rendement de dépôt plus faible sur ce support. Par ailleurs, une moindre quantité, en moyenne de 1,1% m. de NP d'Au (avec un rendement de dépôt moyen d'environ 66%), est relevée sur les composites binaires, jusqu'à 1,06% m. d'Au sur le composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7).

Tableau II. 6 : Quantités de NP d'Au déposées sur les composites 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂.

	Teneur en NP d'Au en % (m/m)	Rendements de dépôt (%)
TiO ₂ (P25) /Au	1,66 ± 0,03	98
NH ₂ -UiO-66/Au	1,40 ± 0,07	82
[10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH9)] /Au	1,17 ± 0,03	69
[10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	1,06 ± 0,04	62
[10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH5)] /Au	1,14 ± 0,01	67
[10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH3)] /Au	1,10 ± 0,03	65

II.2.2. Caractérisations des NP d'Au déposées

II.2.2.1. Propriétés optiques

Ces composites, pour lesquels nous garderons la notation **[10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au**, ont été caractérisés par spectroscopie UV-Visible. Sur les spectres représentés sur la **Figure II. 22**, nous retrouvons les contributions du TiO₂ et de NH₂-UiO-66, vers 320 nm et 370 nm, respectivement. La troisième contribution entre 500 et 650 nm, décrite plus en amont sur les spectres UV-Visible des composites binaires 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂, semble confondue avec une large bande d'absorption à 555 nm, qui correspond à la contribution plasmonique des NP d'Au. La position de ce signal RPSL nous donne des informations sur la forme, la quantité et la dispersion des NP déposées. Ici, nous observons la signature typique de NP d'Au sphériques interagissant avec du TiO₂¹⁸². Ces indications seront confirmées par les images obtenues par

Microscopie Electronique en Transmission (TEM) un peu plus en aval sur la **Figure II. 23**, où nous pouvons confirmer la morphologie sphérique de ces NP.

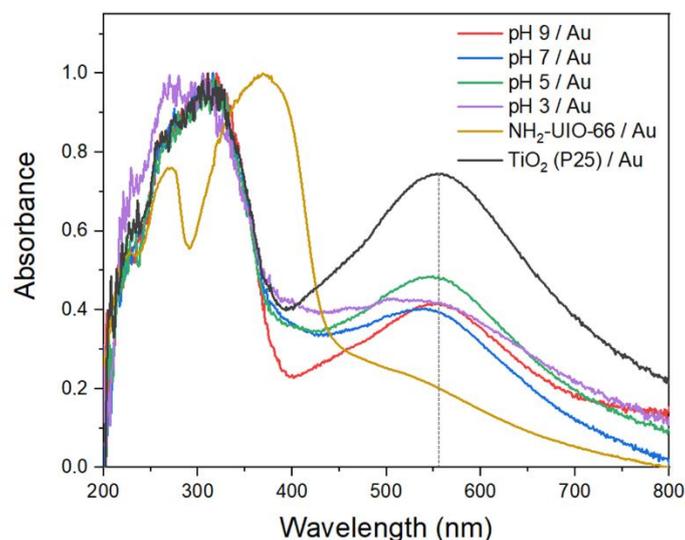


Figure II. 22 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] / Au.

Les variations d'intensité des bandes d'absorption de la signature RPSL des NP d' Au peuvent être liées aux différentes quantités d' Au sur les supports. En effet, le TiO₂ seul présente la plus grande quantité de NP métalliques déposées. Concernant le composite NH₂-UiO-66/Au, la faible quantité d' Au, comparée à la surface spécifique du matériau et à sa grande porosité, expliquerait la plus faible intensité du signal. L'interaction différente entre les NP d' Au et le MOF pourrait conduire à un décalage du maximum du signal RPSL, mais son intensité trop faible ne nous permet pas de conclure avec certitude.

Suivant le même raisonnement, le composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] / Au, en plus de sa surface spécifique de 97 m²/g, présente une quantité de NP d' Au un peu plus faible que les autres composites de la série. D' un autre côté, [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 9)] / Au contient 1,17% m. de NP d' Au, soit un peu plus que les autres composites de la série, mais ne présente pas la bande d' absorption la plus intense. Ceci pourrait être dû à une dispersion hétérogène avec des tailles de NP à différentes.

II.2.2.2. Observations par TEM

Des études statistiques sur les tailles des NP d' Au ont été faites à partir des images TEM, en mesurant les diamètres de ces NP (par l' utilisation du logiciel ImageJ) sur des échantillons de 200 NP pour chaque composé. Sur les images TEM ci-dessous (**Figure II. 23**), nous pouvons remarquer que les NP d' Au sont bien sphériques, comme attendu selon les observations faites par spectroscopie UV-Visible, et monodispersées sur le support TiO₂ seul, avec des tailles de NP homogènes de 3,0 nm de diamètre en moyenne. Néanmoins, comparé à cet échantillon, les composites obtenus à pH 7 et à pH 9 présentent une moins bonne dispersion et une

distribution de tailles de NP d'Or moins homogène. Le premier montre une distribution de tailles de NP un peu plus large, centrée autour de 3 nm et avec une moyenne de 4,1 nm de diamètre. Tandis que le composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 9)] /Au semble présenter une grande distribution de tailles de NP d'Or, entre 1 et 5,5 nm, avec une moyenne de 2,2 nm de diamètre.

Suite à ces observations, nous pouvons affirmer que la présence du MOF NH₂-UiO-66 a un impact sur la façon dont les NP d'Or se déposent sur le support. Les larges distributions de taille de NP sur les composites pourraient être dues à la formation d'agrégats de NP. En effet, il est possible que les NP d'Or se déposent à l'interface MOF/TiO₂ en s'agréant, ce qui serait responsable de la plus faible intensité du signal RPSL et de sa position légèrement décalée vers des longueurs d'onde plus petites.

Les conditions de synthèse, c'est-à-dire ici le pH choisi lors du mélange physique, ont une influence sur les dépôts métalliques. Même avec une perte de structure du MOF dans le composite élaboré à pH 9, sa présence semble influencer sur le dépôt métallique. Il est également important de noter que les NP d'Or se déposent pratiquement exclusivement sur le TiO₂ et non sur le MOF. Les NP métalliques semblent donc avoir une meilleure affinité avec le SC TiO₂. Cependant, il est possible de remarquer la présence de ces NP d'Or aux interfaces MOF/TiO₂ pour le composé [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au (**Figure II. 23. b**).

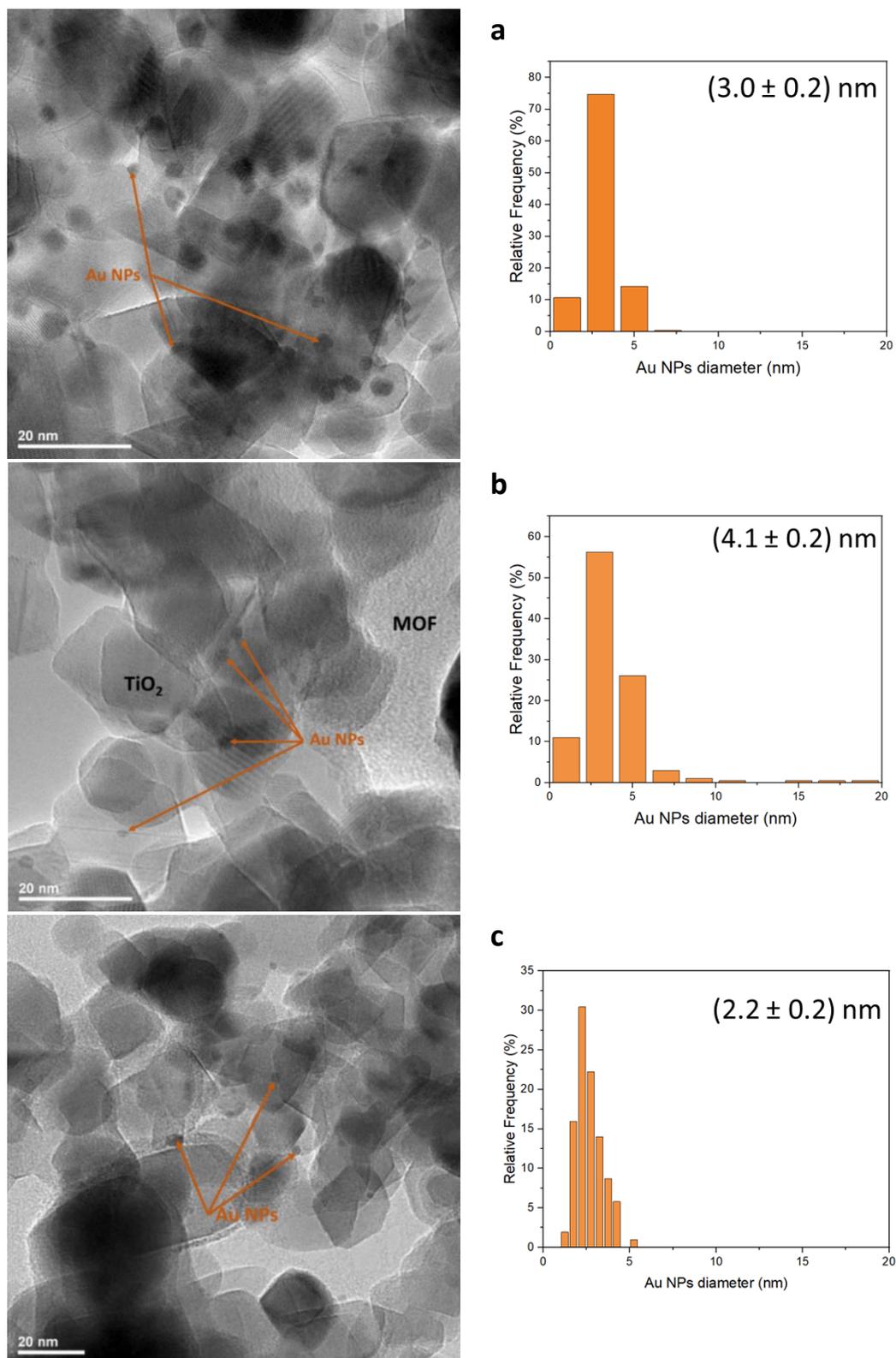


Figure II. 23 : Images TEM et distributions des tailles des NP métalliques sur (a) TiO₂/Au, (b) 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)/Au et (c) 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 9)/Au (distributions de taille des NP d' Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ).

II.2.2.3. Analyses XPS

Des analyses XPS ont également été effectuées sur les composites TiO₂ /Au et [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au. Les spectres résultant ont été comparés avec ceux des matériaux sans dépôt d’Au (**Figure II. 24** et **25**).

Entre le TiO₂ et TiO₂/Au, nous pouvons seulement remarquer un léger décalage de la contribution Ti 2p_{3/2} de 0,3 eV vers des énergies de liaisons plus faibles pour le composite avec des NP métalliques. Cette différence est néanmoins un peu trop faible pour être significative. Sur le spectre de l’orbitale Au 4f présenté sur la **Figure II. 26**, le pic correspondant à la contribution Au 4f_{7/2} est à 83,0 eV, contrairement à l’or dit massif (Au⁰) qui se situe à 84,0 eV²¹¹. Ce décalage de 1 eV vers des énergies de liaison plus faibles serait dû à la formation d’une barrière de Schottky à la jonction TiO₂/Au et au transfert d’e⁻ du TiO₂ vers l’Au, avec un équilibrage des niveaux de Fermi²¹². Ceci met en évidence l’effet de trappes à e⁻ apporté par les NP métalliques déposées sur le support.

Concernant le composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au, il est difficile de confirmer l’existence d’interactions avec les NP d’Au à la jonction MOF/TiO₂. Sur les spectres XPS, il ne semble pas y avoir de décalage significatif des énergies de liaisons pour les orbitales Ti 2p, O 1s ou Zr 3d, ce qui pourrait notamment s’expliquer par la faible quantité d’Au déposée, que ce soit sur le composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ ou sur le TiO₂ seul. Pourtant, sur le spectre de l’orbitale Au 4f présenté sur la **Figure II. 26**, nous retrouvons, comme pour TiO₂ /Au seul, un décalage des pics vers des énergies plus faibles, comparée à la position théorique de Au⁰ mais avec un décalage moins important que pour TiO₂ /Au. La contribution Au 4f_{7/2} étant à 83,5 eV, nous pouvons supposer que le transfert de charges du TiO₂ aux NP d’Au est un peu moins marqué qu’au sein du composite TiO₂/Au.

Tableau II. 7 : Energies de liaisons des différentes contributions dans les composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au.

	Ti 2p		O 1s				Zr 3d		Au 4f	
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O-Ti	-OH	H ₂ O	O-Zr	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Au 4f _{5/2}
TiO ₂ (P25)	458,6 eV	464,4 eV	529,8 eV	531,8 eV	533,4 eV					
TiO ₂ /Au	458,3 eV	464,2 eV	529,5 eV	531,8 eV	533,5 eV				83,0 eV	86,7 eV
NH ₂ -UiO-66						531,8 eV	183,2 eV	185,5 eV		
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	458,5 eV	464,3 eV	529,8 eV	531,9 eV	533,2 eV	531,0 eV	182,8 eV	185,1 eV		
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)]/Au	458,8 eV	464,5 eV	529,8 eV	531,8 eV	532,8 eV	531,0 eV	182,8 eV	185,2 eV	83,5 eV	87,1 eV

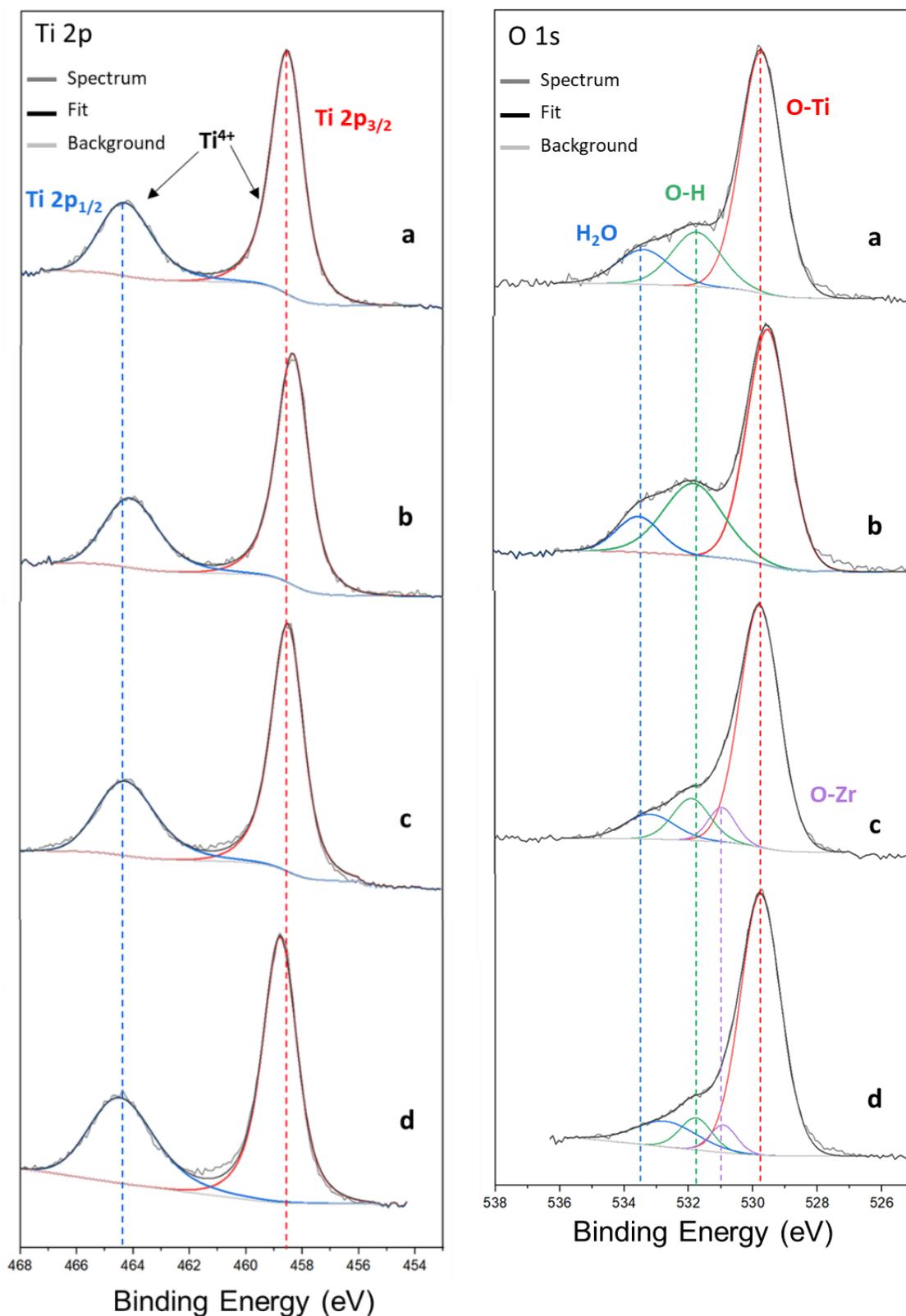


Figure II. 24 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : **(a)** de TiO₂ (P25), **(b)** TiO₂/Au, **(c)** du composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ à pH 7 et **(d)** [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au.

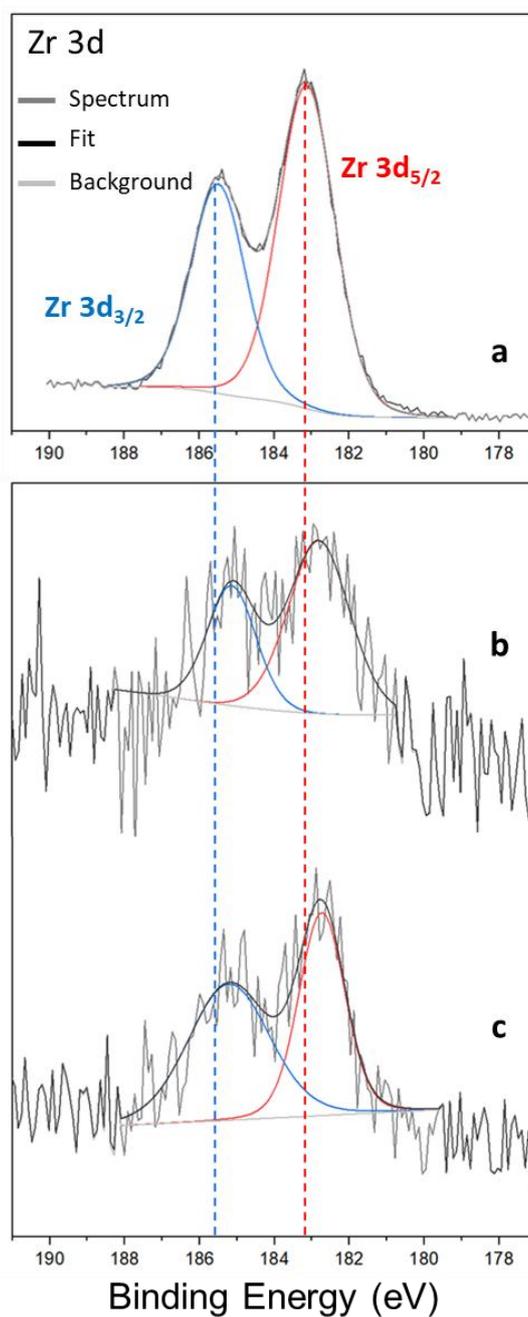


Figure II. 25 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d : (a) du MOF, (b) du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ à pH 7 et (c) du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au.

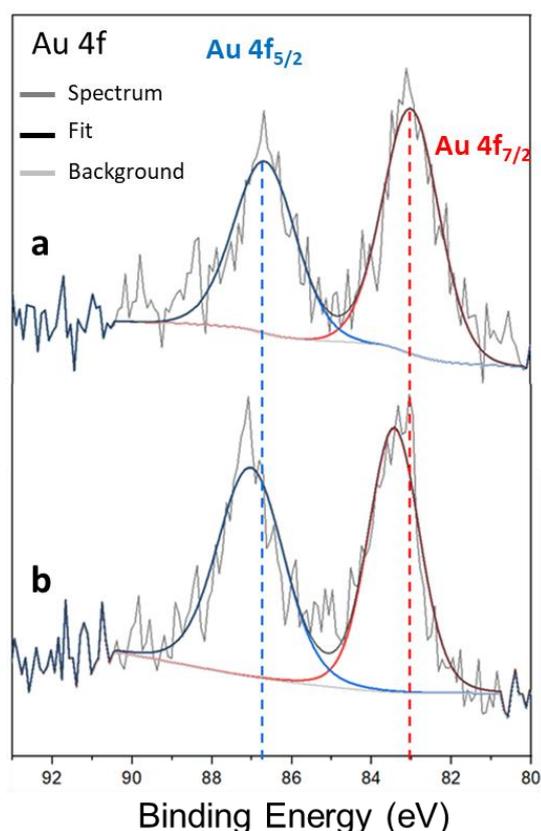


Figure II. 26 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Au 4f : (a) de TiO₂/Au et (b) du composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au.

II.2.2. Evaluations des propriétés photocatalytiques des composites [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au

II.2.2.1. Activité photocatalytique des composites [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au

L'efficacité photocatalytique pour la réduction du CO₂ a été testée pour chaque composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au. Les résultats sont reportés dans le **Tableau II. 8** et les taux de production moyens sont également représentés et comparés sur la **Figure II. 27**. La première observation que nous pouvons faire est que l'ajout de NP d' Au augmente considérablement l'activité photocatalytique.

Tout d'abord, en comparant les résultats du TiO₂ et du TiO₂/Au, nous pouvons constater que la sélectivité électronique reste la même. En revanche, la production cumulée en CH₄ en 5h sous irradiation solaire est grandement accrue, passant de 3 à 13 μmol.g⁻¹_{catalyseur}. Quant au MOF NH₂-UiO-66 avec des NP d' Au, celui-ci ne présente aucune activité photocatalytique dans ces conditions expérimentales. Ceci pourrait signifier que les sites actifs des réactions mises en jeu se trouvent bien au niveau du TiO₂ et que les NP métalliques apportent bien au SC un

effet de trappe à e⁻ et/ou co-catalytique qui, néanmoins n'impactent pas la sélectivité de la réaction.

En se penchant sur les résultats des tests des différents composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au, il est certain qu'il y a une nette amélioration de l'activité photocatalytique, que ce soit pour la production de CH₄ ou de H₂, comparée aux composites binaires sans NP métalliques. Ce qui n'était alors que des traces, est devenu une réelle production de CH₄. Si nous comparons ces composites avec le TiO₂/Au, une augmentation de la capacité photo-réductrice est clairement notable avec la présence de MOF, quel que soit le pH choisi lors de la synthèse. La productivité est améliorée, mais également la sélectivité électronique pour la formation du CH₄ est plus importante, allant jusqu'à 70% pour les composites réalisés à pH 5 et pH 7.

Le composé [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 9)] /Au semble le catalyseur le moins efficace de cette série avec tout de même un taux de production moyen de 20 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur}. Comme exprimé plus haut dans ce chapitre, cela pourrait être le résultat de la perte de la structure du MOF, instable en milieu basique, amenant une faible surface spécifique. La présence du MOF partiellement dégradé a une influence sur le dépôt des NP d'Au, notamment leur dispersion sur la surface du SC et leur taille moyenne plus petite de 2,2 nm de diamètre. Néanmoins, il est important de souligner que l'activité photocatalytique de ce composite reste meilleure que celle de l'échantillon TiO₂ /Au.

Tableau II. 8 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO₂/Au, NH₂-UiO-66/Au et des composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au calculées après 5 h sous irradiation solaire.

	Taux de production moyen (μmol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μmol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μmol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO ₂	2,0	0,6	69,2	19,6	11	3	53	47	0
TiO ₂ /Au	13,1	2,6	474,6	94,4	68	13	51	47	2
NH ₂ -UiO-66/Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH9)] /Au	20,0	9,0	403,1	181,9	120	49	36	58	6
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	36,0	26,0	853,5	622,8	185	136	25	70	5
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH5)] /Au	26,5	18,5	612,4	434,0	137	97	24	70	6
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH3)] /Au	26,0	17,0	623,3	411,9	134	89	28	68	4

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

Le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (**pH 7**)] /Au présente la meilleure activité photocatalytique, avec des taux de production de 36 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$ pour le H₂ et de 26 $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{catalyseur}}$ pour le CH₄, avec une bonne sélectivité électronique pour ce dernier de 70%. Les taux de production en H₂ et CH₄ des composites TiO₂/Au et [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (**pH 7**)] /Au en fonction du temps sous irradiation sont représentés sur la **Figure II. 28**. Pour ce dernier, nous pouvons noter que le H₂ et le CH₄ semblent produits simultanément durant la première heure sous illumination. Ensuite, nous observons une désactivation plus rapide pour le CH₄ que le H₂. Cela suggère que les sites actifs au sein du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (**pH 7**)] /Au, possiblement à l'interface MOF/TiO₂, conduisant à la formation du CH₄ seraient empoisonnés plus rapidement.

Par ces résultats et les caractérisations présentées précédemment, nous pouvons supposer que les meilleures conditions de synthèse pour la préparation du composite binaire 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ en solution aqueuse soient à pH 7. A la différence des autres composites de cette série, cet échantillon (élaboré à pH 7) n'a pas une surface spécifique singulière mais semble néanmoins présenter un peu moins de porosité intra-granulaire, comme il a été observé par analyses BET. Si nous nous référons aux valeurs des points isoélectriques du TiO₂ (pH 6,6) et du MOF (pH 5,7), nous pouvons supposer que les conditions expérimentales de synthèse sont les plus optimales, même si elles ne sont pas idéales. Le pH choisi reste proche de la gamme de pH favorable aux interactions entre NH₂-UiO-66 et TiO₂.

L'activité accrue des catalyseurs est bien le résultat du dépôt des NP d'Au, notamment de leur quantité et de leur dispersion à la surface des matériaux. Concernant le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (**pH 7**)] /Au, la quantité de NP métalliques déposée est légèrement plus faible que pour les autres échantillons de la série. De plus, il a notamment été remarqué sur les images TEM que ces NP, outre leur dispersion et leur taille moyenne de 4,1 nm, semblent présenter une jonction MOF/TiO₂ de meilleure qualité. Ces NP d'Au pourraient donc, non seulement jouer le rôle de trappes à e⁻ par la création d'une barrière de Schottky, comme montré par résultats XPS, mais pourraient aussi participer aux réactions redox à l'interface MOF/TiO₂ comme co-catalyseur.

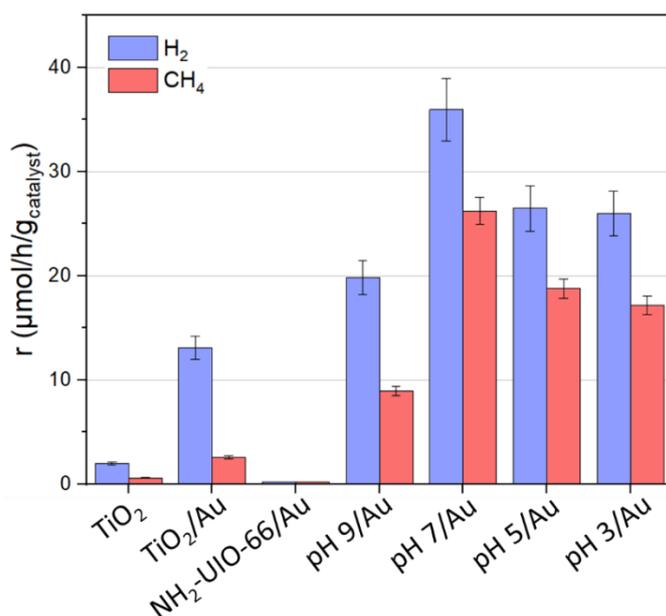


Figure II. 27 : Taux de production moyens de H₂ et CH₄ du TiO₂, TiO₂/Au, NH₂-UiO-66/Au et des composites [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au (mélange préparés à différents pH) durant 5h sous irradiation solaire.

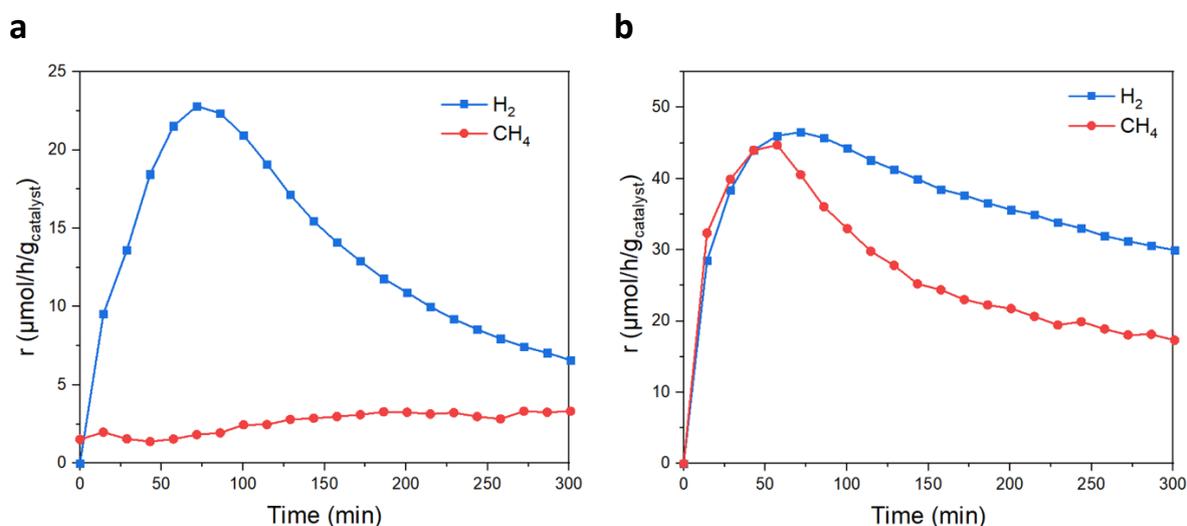


Figure II. 28 : Taux de production en H₂ et CH₄ en fonction du temps (a) du TiO₂/Au et (b) du composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au.

II.2.2.2. Test préliminaire de référence en l'absence de CO₂

Afin d'être certain que les produits carbonés détectés en phase gazeuse lors des tests photocatalytique proviennent bien de la réduction du CO₂, des tests dits « blancs » ont été effectués sous flux d'argon à la place du CO₂. Le principe de ces tests est de garder les mêmes

conditions expérimentales qu'un test classique (en condition humide sous irradiation d'une lampe solaire), à l'exception du CO₂ qui est remplacé par un gaz inerte.

Le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (**pH 5**)] /Au a été utilisé pour ce test blanc. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau II. 9** et les taux de production en fonction de la durée d'irradiation durant les tests sous flux de CO₂ et sous Ar sont représentés sur la **Figure II. 29**.

Il est important de noter qu'il y a bien production de CH₄ sous Ar, même en l'absence de CO₂ dans le flux réactionnel. Néanmoins les activités sont plus faibles que durant le test avec du CO₂. Nous pouvons supposer que cette faible production de molécule carbonée en l'absence du réactif soit due à **(i)** une possible dégradation des parties organiques du catalyseur sous irradiation solaire au contact du TiO₂ car, comme il a été noté pour la précédente série de tests photocatalytiques, le composite NH₂-UiO-66/Au ne conduit à la formation d'aucun produit carboné sous irradiation. **(ii)** Il est également possible d'envisager que le composite, ayant une certaine capacité à piéger du CO₂ atmosphérique, ait capturé le réactif avant d'être placé dans le réacteur photocatalytique. **(iii)** Il est aussi important d'ajouter que toutes les traces de CO₂ n'ont pas pu être éliminées du pilote photocatalytique avant le test « blanc ». En effet, un pic un peu plus faible, d'environ 500 ppm volumique, correspondant au CO₂ demeure toujours sur les chromatogrammes, même après nettoyage du compartiment d'eau et de longues purges sous Ar. Toutes ces causes pourraient donc conduire à la production de CH₄ sous gaz inerte. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de CO₂ durant la première heure du test pourrait provenir du catalyseur qui aurait adsorbé une certaine quantité du réactif avant d'être placé dans le réacteur photocatalytique.

Tableau II. 9 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 5)]/Au calculées après 5 h sous irradiation solaire, sous flux de CO₂ et sous Argon.

		Taux de production moyen ($\mu\text{mol/h/g}_{\text{catalyseur}}$)		Taux de production moyen ($\mu\text{mol/h/m}^2_{\text{irradié}}$)		Production cumulée durant 5h ($\mu\text{mol/g}_{\text{catalyseur}}$)		Sélectivité électronique (%)		
		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
		[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH5)] /Au	sous flux de CO ₂	26,5	18,5	612,4	434,0	137	97	24
	sous flux de Argon	17,1	9,5	217,3	120,3	89	49	33	67	0

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

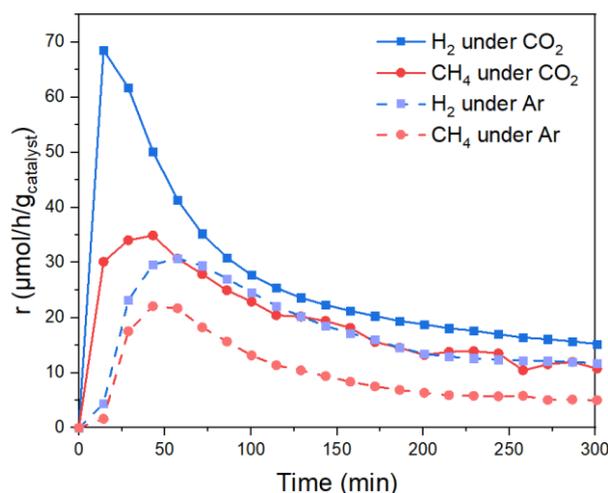


Figure II. 29 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps du composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 5)/Au, sous flux de CO₂ et sous d'Argon.

II.2.2.3. Caractérisations après test

Pour discerner si le CH₄ observé durant le test de vérification provient du CO₂ résiduel présent dans le pilote, du CO₂ atmosphérique possiblement adsorbé ou du composite lui-même qui se dégrade, des caractérisations post-test ont été réalisées.

La présence des pics caractéristiques du MOF NH₂-UiO-66 obtenus par **DRX (Figure II. 30. a)** confirme que le MOF n'a pas été endommagé structurellement par le test photocatalytique. En revanche, sur la **Figure II. 30. b**, nous observons une moindre perte de masse de l'échantillon après qu'il ait été testé pour la photo-réduction du CO₂. Cette différence pourrait correspondre principalement à la quantité d'eau adsorbée dans les pores du catalyseur.

Sur la **Figure II. 31. a**, les spectres **UV-Visible** réalisés avant et après test sont similaires, avec les contributions du TiO₂ dans le domaine de l'UV, du MOF vers 420 nm et des NP d'Or à 550 nm, indiquant que les propriétés optiques restent inchangées. De même, les spectres **IR** présentés sur la **Figure II. 31. b**, présentent les mêmes bandes de vibration, révélant que les fonctions organiques à la surface du composite n'ont pas évolué de manière notable durant le test photocatalytique.

Selon ces quelques caractérisations, le MOF ne semble pas avoir été détérioré au contact du TiO₂ sous irradiation solaire, ce qui nous laisse suggérer de façon optimiste que le CH₄ produit lors des tests viendrait bien du CO₂ résiduel présent dans le pilote photocatalytique ou du CO₂ adsorbé initialement sur le matériau poreux.

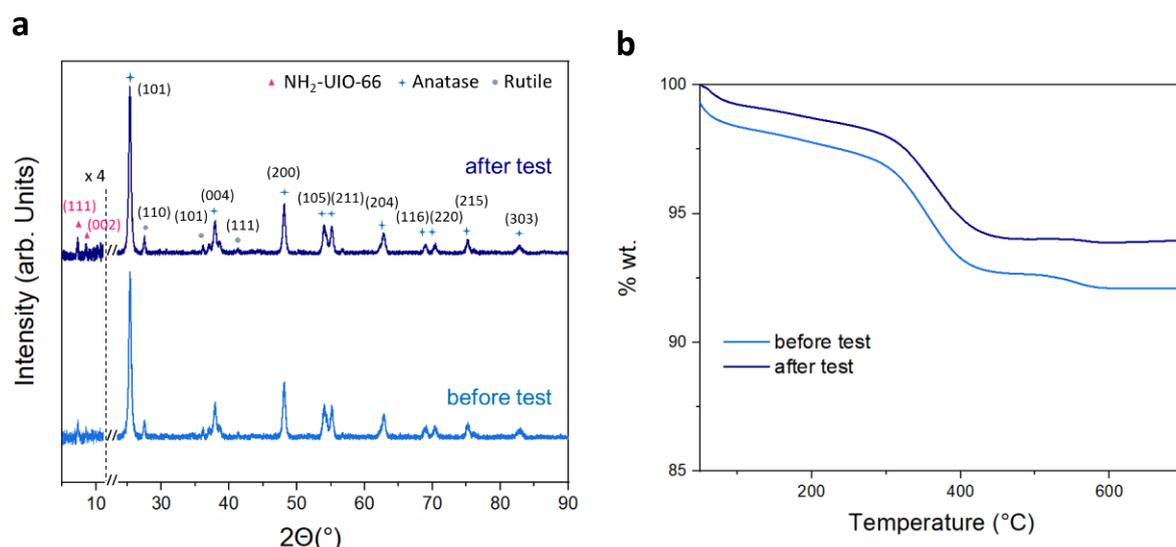


Figure II. 30 : (a) Diffractogrammes des rayons-X et (b) courbes ATG du composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 5)/Au avant et après test.

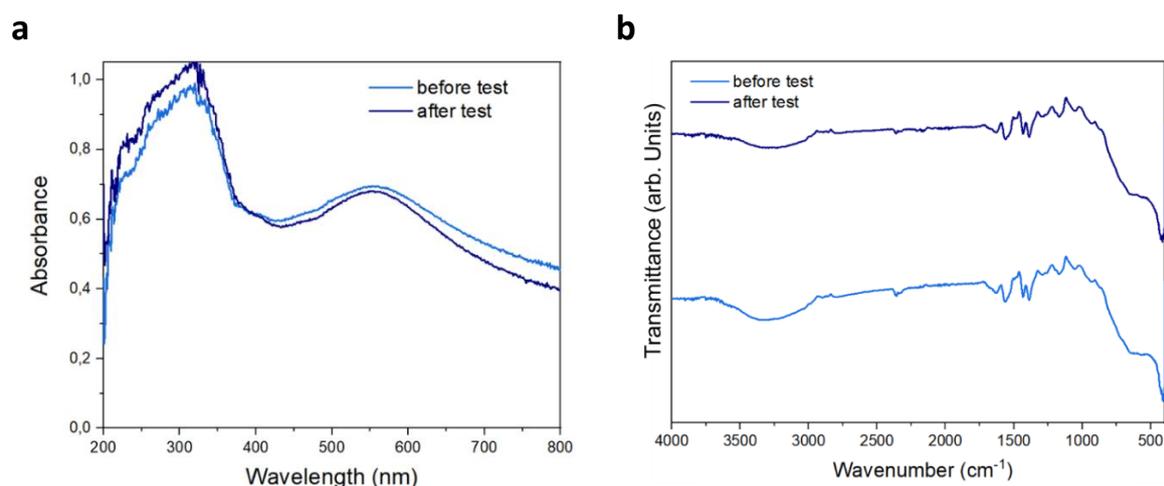


Figure II. 31 : (a) Spectres d'absorption UV-Visible et (b) spectres FT-IR ATR du composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 5)/Au avant et après test.

II.2.2.4. Premières conclusions

Une série de composites [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au a été préparée par mélange physique en solution aqueuse dans différentes conditions de pH dans l'optique d'étudier l'influence du pH sur la capacité des catalyseurs à réduire le CO₂ par voie photocatalytique.

A ce stade de cette étude paramétrique des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, nous pouvons affirmer que la présence du MOF (10% m.) au sein des catalyseurs a une certaine influence sur leur capacité à réduire le CO₂ sous irradiation solaire. Même si, aux vues des premiers tests photocatalytiques réalisés sur les composites binaires MOF/TiO₂, NH₂-UiO-66 semble avoir un effet néfaste pour la photo-réduction du CO₂, les composites présentent une bien meilleure

activité après dépôts de NP d' Au, comparée à celle de TiO₂/Au sans MOF. Cela pourrait être dû **(i)** à la création d'une interface entre le MOF et le TiO₂ par des interactions entre les atomes de Zr du cluster inorganique de NH₂-UiO-66 et les groupements hydroxyles à la surface du TiO₂, qui favoriseraient alors les transferts de charges des ligands organiques du MOF aux clusters inorganiques, puis jusqu'à la surface du SC, et **(ii)** à la présence de NP d' Au à l'interface MOF/TiO₂ qui augmenterait l'activité photocatalytique du composite en attirant les e⁻ photogénérés dans leurs niveaux d'énergie. Ces e⁻ seraient alors en mesure de participer à la réduction catalytique du CO₂ à cette interface.

Le pH de synthèse choisi a une influence sur les surfaces spécifiques et sur la porosité des composites, mais également une influence sur la façon dont les NP métalliques vont être déposées par la suite, notamment sur leur taille et leur dispersion à la surface des matériaux. Ces NP d' Au permettraient une durée de vie augmentée des charges photogénérées par une meilleure séparation spatiale de celles-ci, jouant ainsi directement sur l'efficacité du composite à réduire le CO₂. Le composite préparé à pH 9, du fait d'une dégradation du MOF lors de la préparation du composite, présente une moins bonne activité photocatalytique, comparée à celle des autres échantillons de cette série. En revanche, le composé [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (**pH 7**)]/Au est le catalyseur le plus efficace et démontre une bonne sélectivité pour la réduction du CO₂ en CH₄. Considérant les mesures de potentiel- ζ des matériaux, nous pouvons suggérer que NH₂-UiO-66 et TiO₂ sont relativement plus susceptibles d'interagir à pH 7 qu'aux autres pH de la série.

Nous pouvons donc supposer que ces conditions expérimentales sont optimisées. C'est pourquoi les synthèses des composites MOF/TiO₂ ont été faites à **pH 7** dans la suite de ce chapitre.

III. Influence de la teneur en MOF dans les composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au

La seconde étude de ce chapitre se concentre sur l'influence du ratio MOF/TiO₂ sur l'activité photocatalytique et l'efficacité des composites ternaires associés NH₂-UiO-66/TiO₂/Au (préparé à pH 7) à réduire le CO₂ sous irradiation solaire.

III.1. Composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)

Une nouvelle série de composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂ a été préparée par mélange physique en solution aqueuse en suivant le même protocole, mais en ajustant le pH à 7 pour chaque échantillon. La quantité de MOF NH₂-UiO-66 introduite dans le milieu de synthèse est

le paramètre variant, pour obtenir des composites binaires **x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)** (avec **x = 5, 10 et 15%*m.***).

III.1.1. Caractérisations des composites *x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)*

III.1.1.1. Caractérisations attestant la présence de NH₂-UiO-66

Les diffractogrammes obtenus par **DRX**, présentés sur la **Figure II. 32**, nous révèlent bien la présence du MOF avec le TiO₂ P25 pour chacun des composites. Les deux composants révèlent des tailles de cristallites de 40 nm pour NH₂-UiO-66 et 21 nm (phase anatase) et 35 nm (phase rutile) pour le TiO₂, similaires aux composites de la précédente série d'échantillon (préparée avec 10%*m.* de NH₂-UiO-66, mais à différents pH). Les pics caractéristiques de NH₂-UiO-66 à *d* = 12,02 Å et 10,39 Å sont visibles avec différentes intensités, correspondant relativement aux quantités de MOF introduites dans les mélanges.

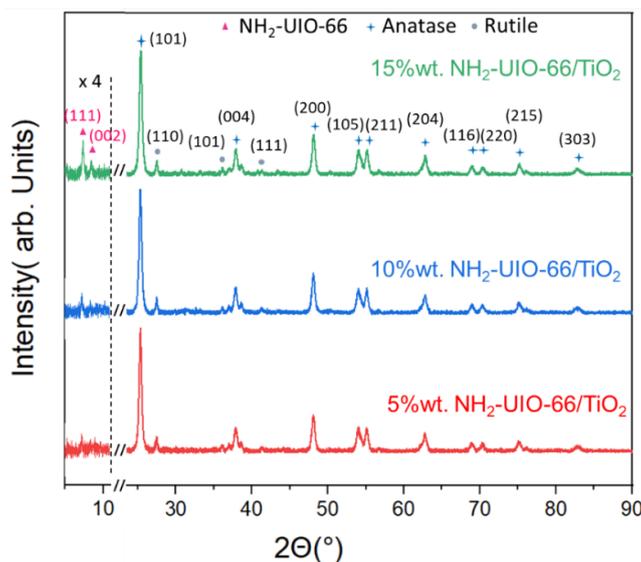


Figure II. 32 : Diffractogrammes des rayons-X des composites *x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à pH 7.*

Pour vérifier la quantité de MOF présente dans les composites binaires *x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)*, des caractérisations par **ATG** ont été faites. Les courbes ATG sont représentées sur la **Figure II. 33** et les valeurs expérimentales des %massiques en MOF sont reportées dans le **Tableau II. 10**. Ces dernières ont été calculées de la même manière que pour la dernière série d'échantillons, vu en amont dans ce chapitre (**Eq.II.6** dans la partie *II.1.1.1*). Comme précédemment, les valeurs expérimentales sont assez éloignées des quantités théoriques introduites dans les milieux réactionnels durant les synthèses. Pourtant nous allons garder les valeurs théoriques comme valeurs nominales.

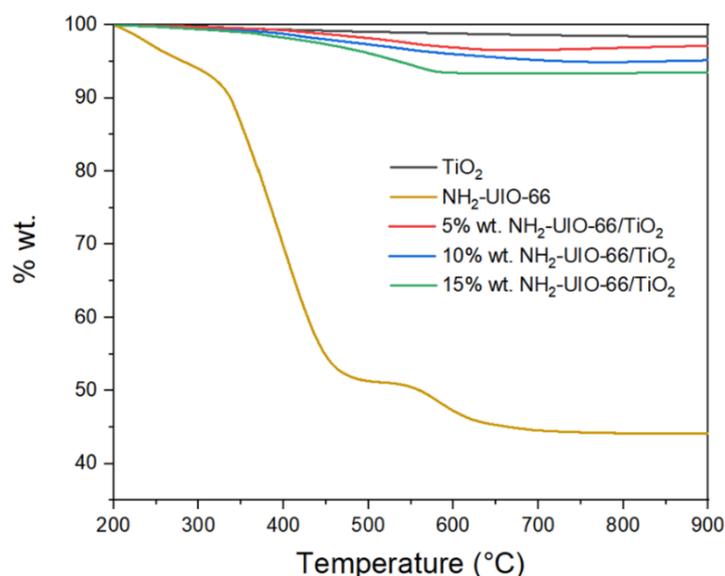


Figure II. 33 : Courbes ATG des composites x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à pH 7.

Tableau II. 10 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales de NH₂-UiO-66 contenues dans les composites x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à pH 7.

	% masse finale	% masse NH ₂ -UiO-66
TiO₂ P25	98,4 ± 0,02	-
NH₂-UiO-66	34,49 ± 0,01	100
15% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)	93,51 ± 0,01	9,0 ± 0,2
10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)	95,15 ± 0,01	6,0 ± 0,1
5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)	97,14 ± 0,01	2,3 ± 0,1

Par spectroscopie **FT-IR**, nous pouvons retrouver les pics de certains groupements fonctionnels du MOF NH₂-UiO-66 au sein des composites x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂. Les spectres, représentés sur la **Figure II. 34**, sont similaires avec des intensités relatives un peu différentes, liées aux différents ratios MOF/TiO₂.

En plus de la large bande correspondant aux liaisons Ti-O entre 400 et 1000 cm⁻¹, les contributions des elongations du groupement C-N sur les cycles aromatiques sont visibles à 1256 et 1337 cm⁻¹. Les bandes d'énergie correspondant aux vibrations du groupement fonctionnel O-C-O sont présentes à 1381 et 1576 cm⁻¹. Il en est de même pour les vibrations des fonctions N-H à 1438 cm⁻¹ et C=C aromatiques à 1495 cm⁻¹.

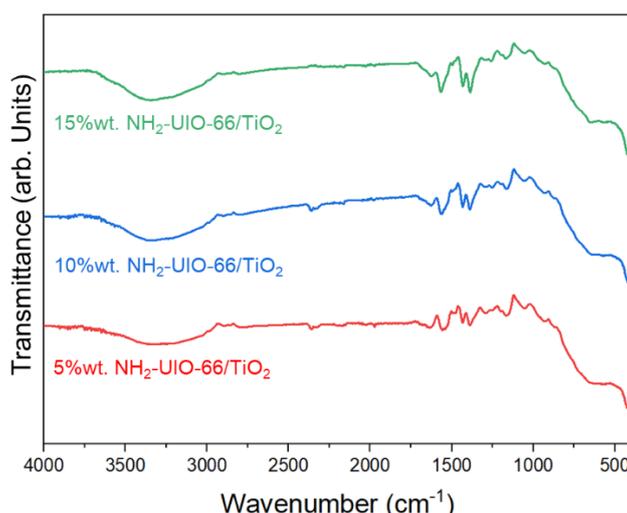


Figure II. 34 : Spectres FT-IR ATR des composites x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à pH 7.

III.1.1.2. Analyse de la porosité et des propriétés de surface

Les isothermes d'adsorption/désorption, obtenus par analyses BET, sont représentés sur la **Figure II. 35. a**. Comme précédemment dans ce chapitre, nous retrouvons des isothermes de type IV pour les composites binaires x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7), témoignant d'une certaine mésoporosité due au TiO₂. Nous retrouvons aussi une plus importante mésoporosité pour les composites, comparée au TiO₂ (présenté sur la **Figure II. 35. b**), ce qui est probablement la cause d'une mésoporosité intra-granulaire augmentée. En revanche, nous pouvons constater que le composé à 5%*m.* de MOF semble avoir une plus grande porosité intra-granulaire que les deux autres composites.

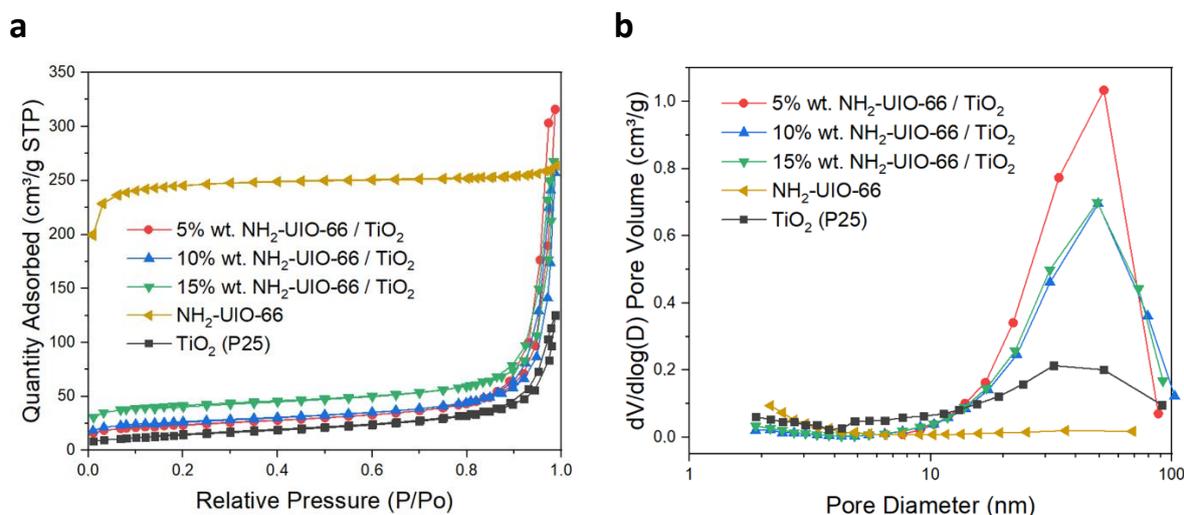


Figure II. 35 : : **(a)** Isothermes d'adsorption et désorption N₂ et **(b)** distributions des pores des composites x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à pH 7.

Les surfaces spécifiques varient en fonction de la quantité de MOF présente au sein des composites, notamment la S_{BET} microporeuse. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau II. 11**. Les surfaces BET théoriques ont été calculées par la somme pondérée des surfaces spécifiques des deux constituants, selon les quantités de MOF déterminées par ATG. La **Figure II. 36** représente la surface spécifique en fonction du %massique en NH₂-UiO-66, comparant les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques, ces dernières étant les surfaces spécifiques attendues pour de simples mélanges mécaniques. Le composite à 5 et 15%*m.* de MOF ont des surfaces spécifiques plus importantes que celles attendues, tandis que la surface BET du composé à 10 %*m.* de MOF est plus faible. Ces valeurs expérimentales divergeant grandement des valeurs théoriques, ce qui nous renvoie aux observations faites pour la première série d'échantillons, suggérant la formation d'une interface particulière entre NH₂-UiO-66 et TiO₂, augmentant probablement l'intra-granulosité mésoporeuse.

Tableau II. 11 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des composites 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à différents pH, obtenus par analyses BET.

	S_{BET} théorique (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	V_{pores} (cm ³ /g)	$V_{micropores}$ (cm ³ /g)	$V_{mésopores}$ (cm ³ /g)
TiO ₂ P25		53 ± 1	-	-	0,19	-	-
NH ₂ -UiO-66		977 ± 14	854	123	0,42	0,33	0,09
15% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	136	156 ± 1	74	65	0,27	0,04	0,23
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	108	97 ± 1	36	54	0,22	0,02	0,2
5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)	74	85 ± 1	24	58	0,29	0,01	0,28

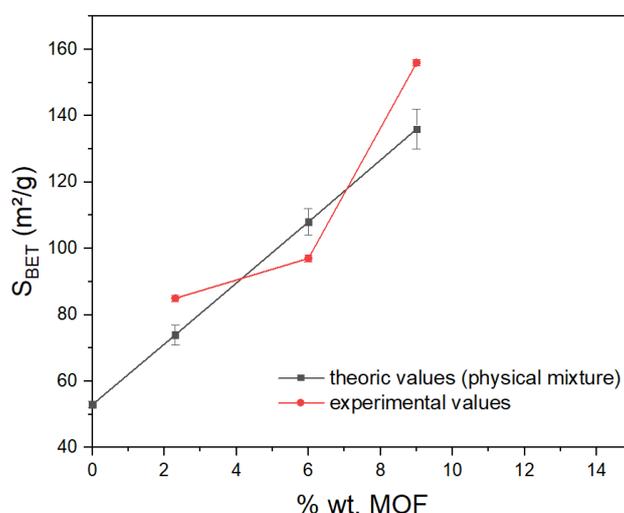


Figure II. 36 : Courbes représentant les surfaces spécifiques en fonction de la quantité de MOF NH₂-UiO-66 contenue dans les composites x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7).

III.1.1.3. Propriétés optiques

Sur la **Figure II. 37**, représentant les spectres d'absorption UV-Visible des composites binaires x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂, nous retrouvons les trois mêmes contributions que celles observées précédemment. La première bande d'absorption de la phase de TiO₂, présente toujours un « red-shift » vers de plus grandes longueurs d'onde, probablement dû à la présence de la bande d'absorption correspondant au MOF NH₂-UiO-66 vers 420 nm. Comme nous pouvions nous y attendre, l'absorption de cette dernière contribution augmente avec la quantité de MOF introduite dans le mélange physique.

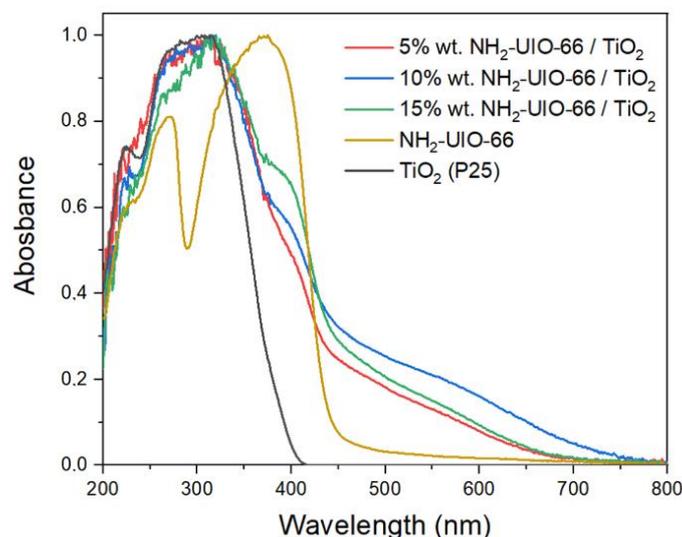


Figure II. 37 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés pH 7.

Quant à la troisième contribution qui se trouve dans le domaine du visible entre 500 et 650 nm, qui avait précédemment été attribuée à une interaction spécifique entre le MOF et le TiO₂, celle-ci est relativement plus importante pour le composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7). Ceci nous laisse suggérer qu'il y aurait au sein de ce composite des interactions plus prononcées entre le TiO₂ et le MOF, favorisant probablement le transferts d'e⁻ des ligands ATA jusqu'aux clusters métalliques par la présence d'atomes Ti⁴⁺. Ainsi, un ratio MOF/TiO₂ d'environ 10/90 pourrait être optimal pour favoriser de telles interactions.

Les bandes interdites E_g des composés ont été obtenues, comme précédemment à partir de la **Figure II. 38** (en utilisant la fonction Kubelka-Munk), en se basant sur la première bande d'absorption correspondant au TiO₂. Ainsi dans les composites à 5% m., 10% m. et 15% m. de NH₂-UiO-66, les valeurs correspondantes sont de 2,6 eV, 2,5 eV et 2,4 eV respectivement, même s'il faut les considérer avec précaution.

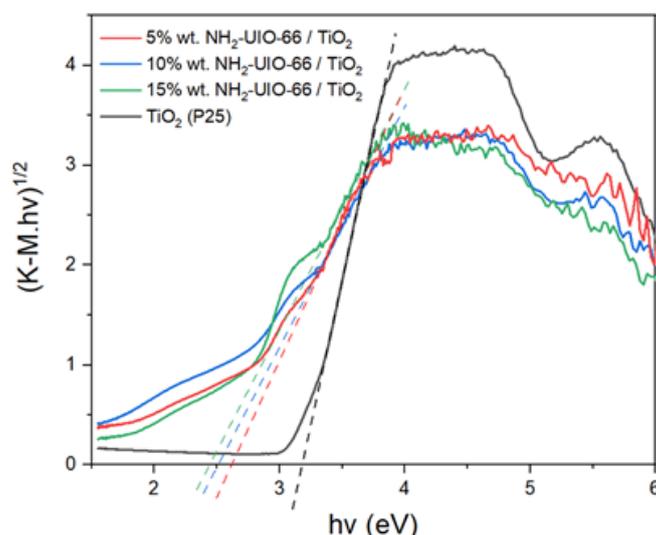


Figure II. 38 : Courbes K-M des composites x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ préparés à pH 7.

III.2. Composites ternaires [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au

III.2.2. Dépôt de NP d' Au et caractérisations des composites [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au

Des dépôts visés de 1,7% m. d' Au ont été réalisés sur les composites binaires précédents pour obtenir les composites [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)] /Au. Les quantités de NP d' Au déposées ont été analysées par ICP-AES et sont reportées dans le **Tableau II. 12**. Il y a ici un rendement moyen de dépôt des NP d' Au de 71% sur les composites binaires.

Tableau II. 12 : Quantités de NP d' Au déposées sur les composite x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7).

	Teneur en NP d' Au en % (m/m)	Rendements de dépôt (%)
TiO ₂ (P25)/Au	1,66 ± 0,03	98
NH ₂ -UiO-66/Au	1,40 ± 0,07	82
[5% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	1,17 ± 0,02	69
[10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	1,06 ± 0,04	62
[15% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	1,38 ± 0,03	81

Le composite [15% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au présente une teneur en Au un peu plus élevée que les autres catalyseurs de la série, soit 1,4% m. d' Au, alors que celui à 10% m. en MOF en contient le moins avec 1,06% m. d' Au. Cette différence peut en partie se distinguer par spectroscopie UV-Visible. Sur la **Figure II. 39**, nous pouvons effectivement remarquer que le

signal RPSL vers 560 nm est plus important pour le composite à 15% m. de MOF. L'intensité de ce signal est impactée par la quantité d'au sur le support, mais également par la distribution et la taille des NP. Plus les NP d'au sont bien dispersées et de taille homogène, plus le signal est important. La position de ces contributions des NP d'au reste inchangée, témoignant de leur forme sphérique.

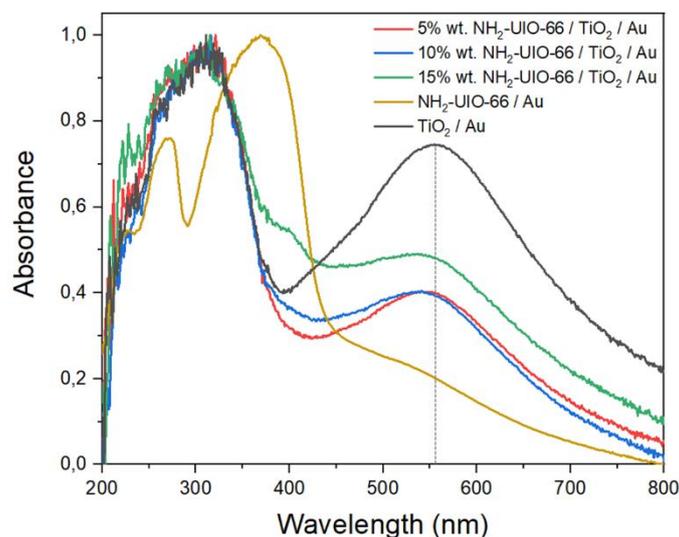


Figure II. 39 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au.

III.2.3. Evaluation des propriétés photocatalytiques des composites [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au

III.2.3.1. Activité photocatalytique sous irradiation solaire

Les composites [x% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au ont été testés pour la réduction du CO₂ par voie photocatalytique sous irradiation d'une lampe solaire artificielle en conditions humides, comme présenté précédemment. Les taux de production, la production cumulée durant 5h de test et les sélectivités électroniques sont rapportés dans le **Tableau II. 13**. Les taux de production moyens en fonction de la masse du catalyseur sont aussi représentés et comparés sur la **Figure II. 40**.

Nous pouvons dès lors remarquer une nette amélioration de l'activité photocatalytique du TiO₂ avec la présence du MOF NH₂-UiO-66, que ce soit pour la production de CH₄ ou de H₂. De cette série de composites, le composé à 15% m. de MOF présente une bonne sélectivité de 70% pour la formation du CH₄, mais avec une plus faible productivité, comparée aux autres catalyseurs. Le photocatalyseur avec 5% m. de NH₂-UiO-66, présente quant à lui, de meilleurs taux de productions, mais une faible sélectivité électronique de 56% pour la formation du CH₄.

Tableau II. 13 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO₂/Au, NH₂-UiO-66/Au et des composites [x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au calculées après 5 h sous irradiation solaire.

	Taux de production moyen (μmol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μmol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μmol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO ₂ /Au	13,0	2,5	474,6	94,4	68	13	51	47	2
NH ₂ -UiO-66/Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	30,8	11,0	724,6	257,6	158	56	44	56	0
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	36,0	26,0	853,5	622,8	185	136	25	70	5
[15% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	12,3	8,3	344,7	249,1	64	46	24	70	6

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

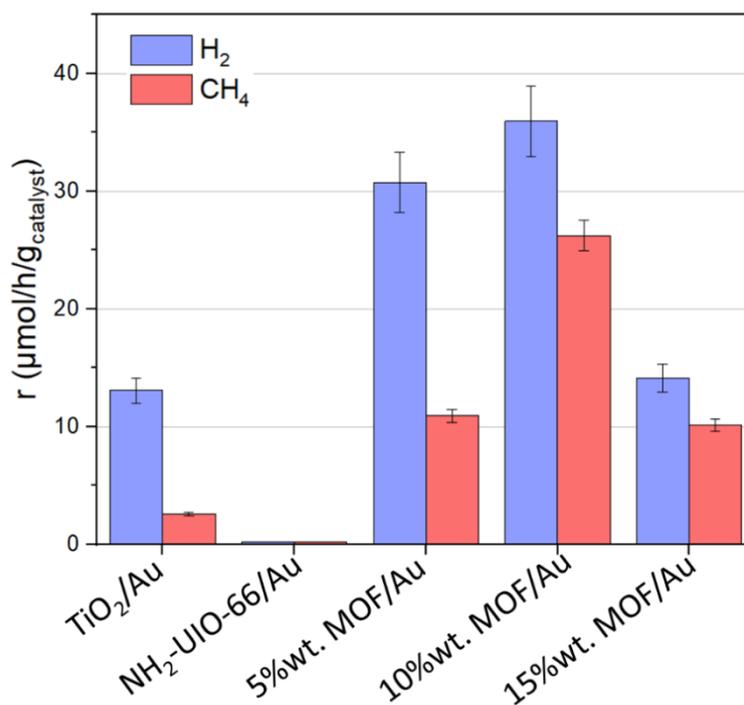


Figure II. 40 : Taux de production moyens de H₂ et CH₄ du TiO₂, TiO₂/Au, NH₂-UiO-66/Au et des composites [x%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au durant 5h sous irradiation solaire.

Finalement, c'est le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] / Au qui semble de loin le plus efficace pour la photo-réduction du CO₂, avec un taux de production moyen de 26,0 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur} et une sélectivité de 70% pour le CH₄. Comparé aux autres composites de la série, celui-ci ne présente pas une plus grande surface spécifique (comme vu par analyse

d'adsorption et désorption de N₂ par la méthode BET). En effet cette surface BET, un peu plus faible que la valeur attendue pour un simple mélange physique, témoignerait de la formation d'une interface entre les deux composants du composé. De plus, il a été observé par spectroscopie UV-Visible avant dépôt de NP d' Au, que la bande d'absorption dans le domaine du visible est plus importante que celle des autres composites binaires. 10%*m.* de MOF serait alors une quantité plus optimale pour un meilleur transfert de charges, dû aux interactions favorables entre le MOF et le TiO₂. Ce ratio MOF/TiO₂ influence également le dépôt des NP métalliques. En effet, une moindre quantité d' Au est déposée et, comme il a été observé par TEM (**Figure II. 23**), avec une distribution de taille de NP assez large, autour de 3 nm et avec une moyenne de 4,1 nm de diamètre. Il est observé que les NP d' Au sont principalement déposées sur le TiO₂, mais également à l'interface MOF/TiO₂. Ces dernières observations nous laissent penser que la quantité de MOF présente dans le mélange physique ainsi que la manière dont ce matériau est en interface avec le TiO₂ influencent la façon dont ces NP d' Au se déposent sur la surface du catalyseur, lesquelles apportent les contributions déterminantes à l'activité photocatalytique.

III.2.3.2. Activité photocatalytique sous lumière visible et rendements quantiques

Afin de mieux comprendre les rôles de chaque composant au sein des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, des tests photocatalytiques complémentaires ont été réalisés **sous lumière visible**, en utilisant deux types de filtres qui coupent les rayonnements en dessous de 400 et 420 nm, respectivement. Ces tests ont été effectués avec les catalyseurs [**10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)**] /Au, qui a été identifié comme le composite le plus performant pour la photo-réduction du CO₂ sous irradiation solaire, mais aussi avec TiO₂/Au (TiO₂/1,7%*m.* Au), pris comme référence. Comme l'ont démontré les premiers tests photocatalytiques sur composites binaires MOF/TiO₂ (décrits plus en amont dans ce chapitre), ces derniers présentent une faible activité photocatalytique. Or, avec des NP d' Au déposées sur les matériaux, les productions de H₂ et CH₄ sous irradiation solaire se retrouve fortement accrues. Il est alors évident que l'activité photocatalytique est grandement liée aux NP métalliques d' Au. Il serait donc plus judicieux de comparer le composite ternaire avec un catalyseur TiO₂/Au avec une teneur en NP d' Au proche. Aussi les mêmes tests ont tout d'abord été réalisés sur un photocatalyseur TiO₂ (P25) / (0,9 ± 0,1) %*m.* Au sous irradiation solaire. (Ce dernier composite a été synthétisé dans le cadre d'une autre étude qui sera abordée dans le chapitre III de cette thèse).

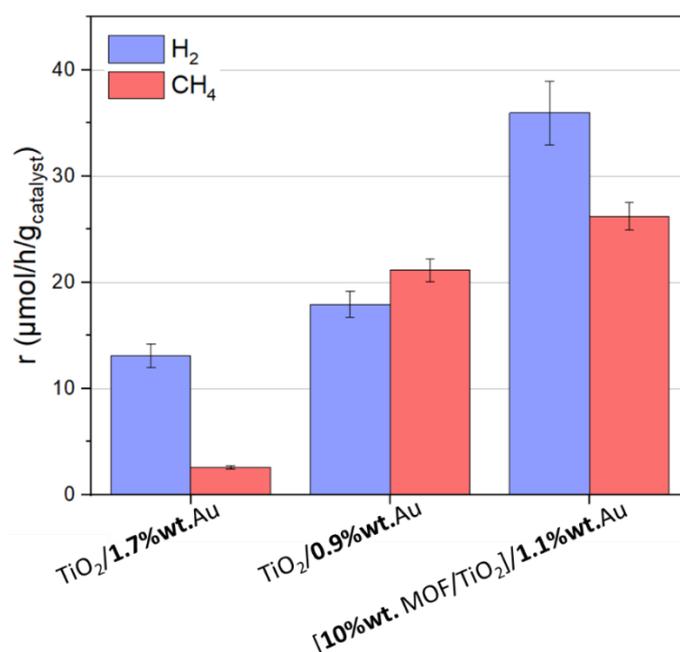


Figure II. 41 : Taux de production moyens de H₂ et CH₄ du TiO₂/1,7% m. Au, du TiO₂/0,9% m. Au et du composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au durant 5h sous irradiation solaire.

Les taux de production moyen sur 5h **sous irradiation solaire** de ces trois composés sont représentés sur la **Figure II. 41**. La première observation marquante que nous pouvons faire est la différence des productions en H₂ et surtout en CH₄ entre les composites TiO₂/1,7% m. Au et TiO₂/0,9% m. Au, ce qui confirme que la quantité de NP d' Au déposée sur le support a un impact non négligeable sur l'activité photocatalytique. Il semblerait également qu'une teneur en Au plus faible de 0,9% m. serait plus favorable à la photo-réduction du CO₂ sous illumination solaire. Cependant, le composite ternaire [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)] /Au reste le plus efficace dans ces conditions.

Les spectres UV-Visible des photocatalyseurs correspondant sont représentés sur la **Figure II. 42**. Lors des tests photocatalytiques sous irradiation visible, les rayonnements UV (zone grise) sont coupés par le filtre à 400 nm. Entre 400 et 420 nm (zone jaune), le TiO₂ absorbe néanmoins une infime partie de la lumière, dû à la présence de la phase rutile (25%) au sein dans le matériau (**Figure II. 42. a**). La différence d'intensité des absorbances entre les composés TiO₂/1,7% m. Au et TiO₂/0,9% m. Au est due à leur teneur différente en NP d' Au. Comme nous pouvons le constater sur la **Figure II. 42. b**, le composite binaire 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7) absorbe plus d'énergie dans cette zone grâce au MOF présent. La contribution des NP d' Au déposées sur les catalyseurs se trouve, quant à elle, dans le domaine du visible vers 560 nm.

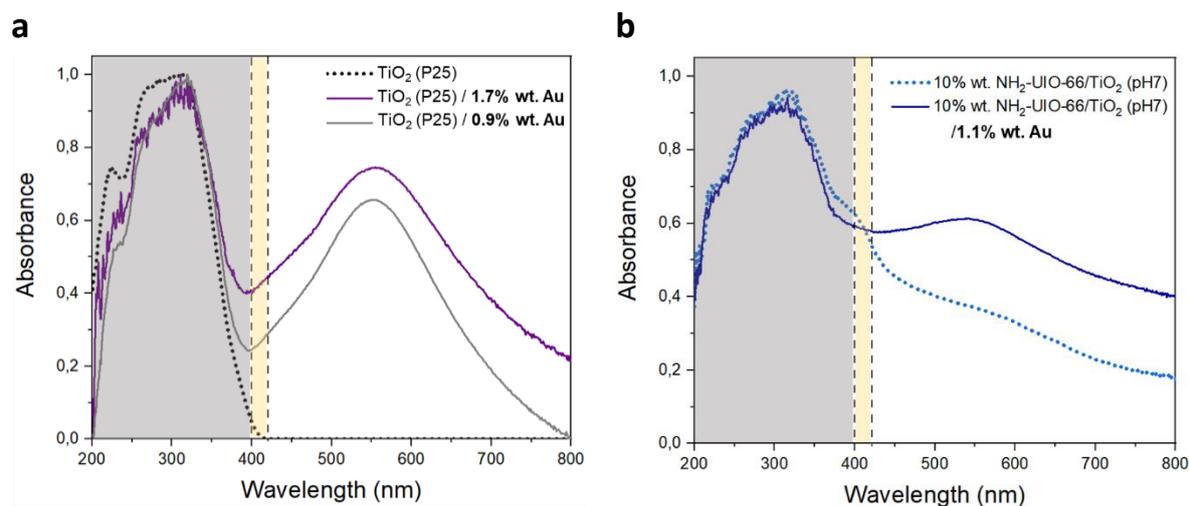


Figure II. 42 : Spectres d'absorption UV-Visible de (a) TiO₂ et TiO₂/1,7% Au et de (b) 10% NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7) et [10% NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au (zone grise : UV coupée par le filtre 400 nm ; zone jaune : gamme dans le domaine du visible entre 400 et 420 nm, coupée par le filtre 420 nm ; zone blanche : gamme dans le domaine du visible, entre 420 et 800 nm).

Les résultats de ces tests photocatalytiques **sous lumière visible** sont reportés dans le **Tableau II. 14**. Nous pouvons noter qu'aucune activité photocatalytique n'est observée avec le filtre à 420 nm (zone grise et zone jaune coupées), sauf pour le photocatalyseur TiO₂/0,9% Au, qui présente une faible production de CH₄ (**Figure II. 45. b**). Les taux de production en fonction du temps d'irradiation (avec $\lambda > 420$ nm) du composite [10% NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)]/Au, qui ne sont pas représentés ici, sont quasiment nuls et à la limite de détection de la μ GC. Ceci nous apprend que les NP d'Au ne génèrent probablement pas de charges qui pourraient intervenir dans les réactions redox mises en jeu à ces longueur d'onde. Il n'y a donc pas d'effet plasmonique (RPSL) induit par les NP d'Au, par la génération, puis l'injection d'e⁻ « chaud » des NP métallique vers la CB du TiO₂, à part semblerait-il pour TiO₂/0,9% Au. De même, la contribution observée entre 500 et 600 nm par spectroscopie UV-Visible pour le composite binaire 10% NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7) ne semble pas être responsable de la création de charges.

En revanche, les tests effectués avec le filtre à 400 nm (zone grise coupée) conduisent à une certaine activité, correspondant donc à l'activité photocatalytique sous illumination entre 400 et 420 nm, comme les catalyseurs ne sont plus actifs après cette longueur d'onde. Nous savons que la phase rutile du TiO₂ (P25) absorbe la lumière dans cette zone. C'est pourquoi, il est intéressant de comparer les productions de TiO₂/1,7% Au et TiO₂/0,9% Au avec celles du composite ternaire afin de déterminer le rôle du MOF durant les tests. Sous lumière visible (avec $\lambda > 400$ nm), nous pouvons remarquer sur la **Figure II. 43** que le composite [10% NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)]/Au produit plus de H₂ que de CH₄. Pour ce dernier produit, la sélectivité a radicalement baissé, comparée aux résultats du test réalisé sous irradiation solaire, passant de 70% à 27%. Nous remarquons également sur la **Figure II. 44** une importante baisse de l'activité photocatalytique de TiO₂/1,7% Au sous lumière visible (avec $\lambda > 400$ nm), avec une

sélectivité pour la formation du CH₄ passant de 47% à 54%. Il en est de même pour le composite TiO₂/0,9% m. Au (**Figure II. 45. a**), dont l'activité est très faible sous cette lumière visible mais garde néanmoins une très bonne sélectivité de 92% pour la production de CH₄.

Tableau II. 14 : Taux de production, production cumulée et sélectivité électronique du TiO₂/1,7% m. Au, et du composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)] /Au calculés après 5 h sous irradiation solaire et sous lumière visible.

		Taux de production moyen (μmol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μmol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μmol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
[10% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ (pH7)] /Au	Solaire (300-900nm)	36,0	26,2	853,5	622,8	185	136	25	70	5
	400-900nm	20,5	2,0	113,6	11,3	106	10	73	27	0
	420-900nm	0	0	0	0,5	0	0	-	-	-
TiO ₂ /1,7% m. Au	Solaire (300-900nm)	13,1	2,6	474,6	94,4	68	13	51	47	2
	400-900nm	1,3	0,4	29,2	8,4	7	2	46	54	0
	420-900nm	0	0,1	0	1,2	0	0	-	-	-
TiO ₂ /0,9% m. Au	Solaire (300-900nm)	17,9	21,1	456,6	539,6	93	111	22	78	0
	400-900nm	0,3	0,9	9,5	29,7	1	5	8	92	0
	420-900nm	0	0,3	0	8,4	0	2	-	-	-

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

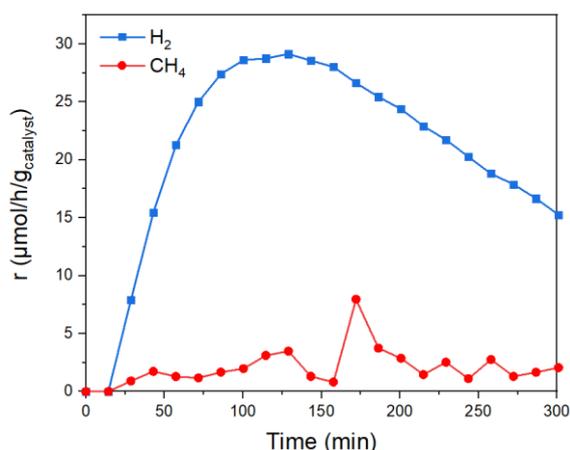


Figure II. 43 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible du composite [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH 7)]/Au sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.

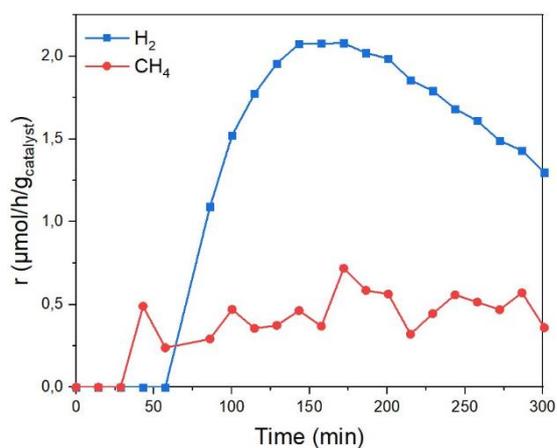


Figure II. 44 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible TiO₂/1,7% m. Au sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.

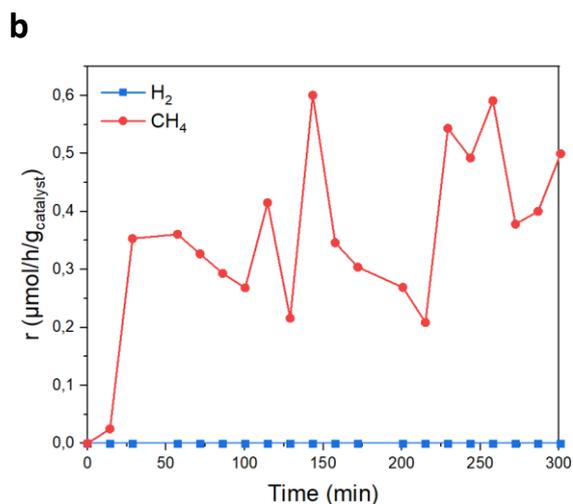
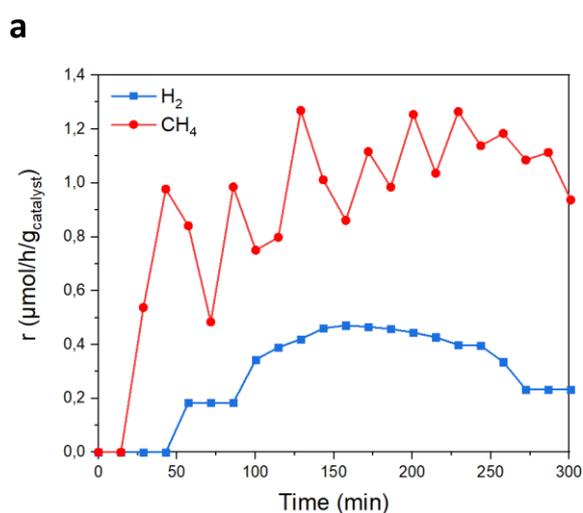


Figure II. 45 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible de TiO₂/0,9% m. Au avec (a) le filtre à 400 nm et (b) le filtre à 420 nm.

Les **rendements quantiques globaux** (ou efficacités quantiques) ont été calculés à partir des taux de production moyens ramenés à la surface irradiée (comme expliquée dans l'**Annexe B.3**). Les valeurs sont reportées dans le **Tableau II. 15**. Sous lumière solaire, l'échantillon TiO₂/1,7% m. Au a un rendement de 0,0019% et un rendement de 0,00014% entre 400 et 420 nm. Tandis que TiO₂/0,9% m. Au présente des rendements de 0,00574% sous lumière solaire et 0,00028% entre 400 et 420 nm. Ce dernier catalyseur n'utilise donc que 0,00028% des photons émis pour générer les charges qui réagiront avec les réactifs, probablement grâce à la phase rutile qu'il contient.

Le composite **[10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)] /Au** révèle des rendements quantiques de 0,00737% sous irradiation solaire et de 0,00035% entre 400 et 420 nm. Nous pouvons estimer

que ces différences avec les premiers catalyseurs proviennent notamment du MOF NH₂-UiO-66 qui absorbe la lumière à la fois dans l'UV et partiellement dans le visible. Entre 400 et 420 nm, l'efficacité du composite ternaire est en effet plus importante que pour TiO₂/0,9%*m.* Au et équivaut à plus du double de l'efficacité de TiO₂/1,7%*m.* Au. Ces valeurs de rendement quantiques semblent très faibles, mais existent néanmoins, prouvant que le MOF NH₂-UiO-66 participe à absorber les photons et donc à la création de charges, qui permettent la formation de H₂ et CH₄.

Tableau II. 15 : Rendements quantiques des composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)] /Au et de TiO₂/1,7%*m.* Au calculés après 5h sous irradiation solaire et sous lumière visible.

		Rendement quantique (%) (± 0,00001%)
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂ (pH7)] /Au	Solaire (300-900nm)	0,00737
	400-900nm	0,00035
	420-900nm	0
TiO₂/1,7%<i>m.</i> Au	Solaire (300-900nm)	0,0019
	400-900nm	0,00014
	420-900nm	0
TiO₂/0,9%<i>m.</i> Au	Solaire (300-900nm)	0,00574
	400-900nm	0,00028
	420-900nm	0,00001

Conclusion

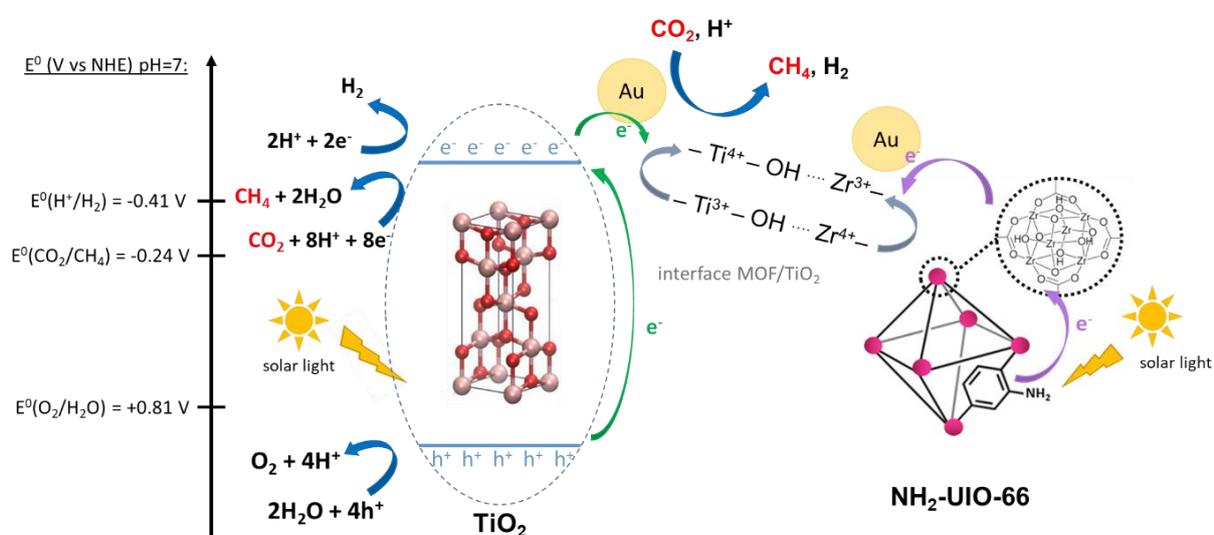
Dans ce chapitre, nous avons exploré la réalisation de composites ternaires de type NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, synthétisés par mélange physique en solution aqueuse du TiO₂ commercial P25 avec le MOF NH₂-UiO-66 synthétisé en amont, suivi d'un dépôt de NP d'au par imprégnation/réduction en solution aqueuse.

Dans un premier temps des études paramétriques ont été effectuées, en modifiant d'abord les conditions de synthèse lors de l'association du SC TiO₂ avec le MOF, en variant le pH du milieu réactionnel. Par les premières caractérisations, nous avons pu observer que la structure des deux composants, MOF et TiO₂, reste inchangée (sauf en milieu basique où la structure du MOF semble se détériorer). Il a également été vu que la présence de NH₂-UiO-66 augmente la mésoporosité et la surface spécifique des composites, permettant probablement une meilleure capacité d'adsorption des réactifs, notamment du CO₂. Les résultats des tests pour

la photo-réduction du CO₂ en conditions humides ont démontré que le catalyseur préparé à **pH 7** présente la meilleure activité photocatalytique. Suivant ces conditions de synthèse (pH 7), une seconde étude a été réalisée en modifiant le ratio MOF/TiO₂ des composites. La meilleure activité photocatalytique avec une importante production et une sélectivité améliorée pour la formation du CH₄, est obtenue avec une quantité optimale de **10% m. en MOF NH₂-UiO-66**.

Si aux premiers abords, la présence du MOF semblait annihiler l'activité photocatalytique du TiO₂ pour les composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂, l'ajout de NP d'au sur ces derniers augmente considérablement leur capacité photo-réductrice avec de meilleures productions en H₂ et en CH₄ que le composite TiO₂/Au de référence. Nous avons attribué ce gain aux NP métalliques qui apportent un effet de **trappes à e⁻** et/ou de **co-catalyseur**, permettant une meilleure séparation des charges photogénérées et participant ainsi aux réactions de réduction. Il semblerait également que la présence de ces NP d'au à l'**interface MOF/TiO₂**, où des interactions de surface permettraient le transfert des e⁻ entre les constituants, augmente nettement l'activité photocatalytique.

En effectuant des tests photocatalytiques complémentaires sous lumière visible, nous avons pu établir que les NP d'au n'apportent probablement pas d'effet plasmonique (RPSL), ni par intensification de champs, ni par injection d'e⁻ « chauds ». En effet, les charges sont générées par excitation lumineuse au niveau du TiO₂, mais également du MOF NH₂-UiO-66. Les tests sous irradiation visible et les rendements quantiques globaux ont prouvé que le MOF absorbe bien la lumière dans la gamme du visible et participe possiblement à la génération des charges qui permettent la formation de H₂ et CH₄. Tous ces éléments nous permettent de proposer un mécanisme réactionnel pour la photo-réduction du CO₂ sous illumination solaire, en présence d'H₂O, représenté sur la **Figure II. 46**.



Sous irradiation solaire, le TiO₂ et le MOF NH₂-UiO-66 absorbent tous deux la lumière, générant des paires e⁻/h⁺, qui peuvent migrer à la surface du catalyseur et participer aux réactions redox mises en jeu. Les e⁻ générés au sein du MOF peuvent ensuite se déplacer par LMCT jusqu'à l'interface MOF/TiO₂, où des NP d'Au attirent les e⁻ dans leurs niveaux d'énergie, rallongeant leur durée de vie et permettant la réduction du CO₂ à la jonction MOF/TiO₂.

Pour conclure, la création d'une interface de qualité entre le MOF NH₂-UiO-66/TiO₂ (dépendant du pH du milieu réactionnel et du ratio MOF/TiO₂) permet le transfert des charges photogénérées entre les deux composants et améliore donc l'activité photocatalytique du catalyseur. Néanmoins, cette activité est quasiment inexistante sans le dépôt de NP d'Au qui ont une grande influence sur l'efficacité des composites pour la photo-réduction du CO₂, certainement due à l'effet de trappes à e⁻ et/ou co-catalytique qui augmente considérablement l'activité photocatalytique.

Chapitre III : Influence de la méthode de dépôt de nanoparticules d'or sur les propriétés photocatalytiques des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au

Liste des figures

Figure III. 1 : Représentations schématiques simplifiées des différentes voies de préparation des composites (a) [5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /1% <i>m.</i> Au, (b) [TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au] /5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66 et (c) 20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂ , et taux de MOF et de NP d'Or <u>visés</u> pour les différents composites.....	128
Figure III. 2 : Diffractogrammes des rayons-X de NH ₂ -UiO-66 et de NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au. .	129
Figure III. 3 : Diffractogrammes des rayons-X des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.....	130
Figure III. 4 : Courbes ATG des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt..	131
Figure III. 5 : Spectres FT-IR ATR de NH ₂ -UiO-66 et de NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au.	132
Figure III. 6 : Spectres FT-IR ATR des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.	132
Figure III. 7 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N ₂ et (b) distributions des pores des composites de NH ₂ -UiO-66, TiO ₂ et des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.	134
Figure III. 8 : Photographie des poudres de (a) NH ₂ -UiO-66, de (b) NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au et de (c) 20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂	136
Figure III. 9 : Spectres d'absorption UV-Visible des constituants NH ₂ -UiO-66 et TiO ₂ et des différents composites (a) sans et (b) avec dépôt de NP d'Or.....	137
Figure III. 10 : Courbes K-M des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.	138
Figure III. 11 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).	139
Figure III. 12 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur 20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂ (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).....	140
Figure III. 13 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur [5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /1% <i>m.</i> Au (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).....	141
Figure III. 14 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur [TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au] /5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66 (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).....	142

Figure III. 15 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).	143
Figure III. 16 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (a) de TiO ₂ (P25), (b) de TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> , (c) de [TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂-UiO-66</i> , (d) de 5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i> , (e) de [5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i> et (f) de 20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>] /TiO₂</i>	146
Figure III. 17 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales O 1s (a) de NH ₂ -UiO-66, (b) de NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i> , (c) de 20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>] /TiO₂</i> , (d) de TiO ₂ (P25), (e) de 5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i> et (f) de [5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	147
Figure III. 18 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales O 1s (d) de TiO ₂ (P25), (g) de TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> et (g) de [TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂-UiO-66</i>	148
Figure III. 19 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Au 4f (a) de NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i> , (b) de 20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>] /TiO₂</i> , (c) de TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> , (d) de [TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂-UiO-66</i> et (e) de [5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	149
Figure III. 20 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d (a) de NH ₂ -UiO-66, (b) de NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i> , (c) de 20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>] /TiO₂</i> , (d) de [TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] / 5% <i>m. NH₂-UiO-66</i> et (e) de [5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	150
Figure III. 21 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales N 1s (gauche) et C 1s (droite) (a) de NH ₂ -UiO-66, (b) de NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i> et (c) de 20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>] /TiO₂</i>	151
Figure III. 22 : Spectres PL des différents composites obtenus avec des longueurs d'onde d'excitation (a) à 375 nm et (b) à 420 nm.....	153
Figure III. 23 : Taux de production moyens de H ₂ et CH ₄ de TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> , NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i> et des différents composites ternaires durant 5h sous irradiation solaire.	157
Figure III. 24 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps (a) de TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> , (b) de [TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂-UiO-66</i> et (c) de [5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	158
Figure III. 25 : Spectres d'absorption UV-Visible (a) de TiO ₂ et TiO ₂ /1% <i>m. Au</i> , (b) de [TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂-UiO-66</i> et (c) de 5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i> et [5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	159
Figure III. 26 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps du composite <u>TiO₂/1%<i>m. Au</i></u> sous lumière visible avec (a) le filtre à 400 nm et (b) le filtre à 420 nm.....	161
Figure III. 27 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps du composite <u>[TiO₂/1%<i>m. Au</i>] /5%<i>m. NH₂-UiO-66</i></u> sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.....	161
Figure III. 28 : Taux de production de H ₂ et CH ₄ au cours du temps du composite <u>[5%<i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1%<i>m. Au</i></u> sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.	161

Liste des tableaux

Tableau III. 1 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales de MOF contenues dans les composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.....	131
Tableau III. 2 : Quantités de NP d'Or déposées sur les différents composites.	133
Tableau III. 3 : Surfaces spécifiques et volumes de pores de NH ₂ -UiO-66, TiO ₂ et des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt, obtenus par analyses BET.	135
Tableau III. 4 : Ratios atomiques en surface des différents catalyseurs, déterminés par analyses XPS.	144
Tableau III. 5 : Energies de liaison des différentes contributions (Ti 2p, O 1s, Zr 3d et Au 4f) dans TiO ₂ , NH ₂ -UiO-66 et pour les composites préparés avec différentes méthodes de dépôt....	145
Tableau III. 6 : Energies de liaison des différentes contributions (O 1s, N 1s et C 1s) dans NH ₂ -UiO-66, NH ₂ -UiO-66/5% m. Au et 20% m. [NH ₂ -UiO-66/5% m. Au] /TiO ₂	145
Tableau III. 7 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques de TiO ₂ /1% m. Au, NH ₂ -UiO-66/5% m. Au et des différents composites ternaires, calculés après 5 h sous irradiation solaire.	156
Tableau III. 8 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques de TiO ₂ /1% m. Au, de [TiO ₂ /1% m. Au] /5% m. NH ₂ -UiO-66 et de [5% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /1% m. Au calculés après 5 h sous irradiation solaire et sous lumière visible.....	160
Tableau III. 9 : Rendements quantiques des composites TiO ₂ /1% m. Au, [TiO ₂ /1% m. Au] /5% m. NH ₂ -UiO-66 et [5% m. NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /1% m. Au calculés après 5h sous irradiation solaire et sous lumière visible.	162

Introduction :

Souvent, l'ajout de NP métalliques sur un support catalytique permet d'augmenter considérablement l'activité photocatalytique de ce dernier. Différentes études ont démontré que les NP métalliques, dont l'Or, peuvent apporter un effet de trappes à e⁻ (augmentant le temps de vie des charges photogénérées)^{27,162}, de co-catalyseur (participant aux réactions de réduction à la surface du catalyseur)^{163,167} et un effet plasmonique (permettant une meilleure absorption de la lumière)¹⁶⁹. Au sein des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, il a été vu (dans le chapitre II) que les NP d'Or ont un rôle essentiel dans l'efficacité des catalyseurs à réduire le CO₂ par voie photocatalytique, sans quoi les composites ne présentent pas d'activité. La bonne séparation des charges résultant de la présence des NP d'Or à l'interface MOF/TiO₂ reste un point essentiel pour améliorer la photo-réduction du CO₂ en phase gazeuse et en conditions humides. Bien que thermodynamiquement plus favorable, il existe une compétition entre la réduction du CO₂ en CH₄ et la formation de H₂ depuis H₂O. La première est cinétiquement moins favorable, puisqu'elle requiert 8 e⁻ contre 2 e⁻ pour la seconde.

L'objectif de cette étude est de synthétiser une série de composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au **avec des quantités d'Or équivalentes**, mais en **variant les méthodes de dépôt de ces NP**. Le même protocole de déposition des NP métalliques, vu précédemment, par imprégnation/réduction a été utilisé. Cependant, l'Or a été déposé sur **(i)** des composites binaires NH₂-UiO-66/TiO₂, déjà synthétisés, mais également **(ii)** individuellement sur les composants avant mélange physique en solution aqueuse. Soit, **(ii.a)** des NP métalliques ont été déposées sur le TiO₂ seul avant d'être associé au MOF et inversement **(ii.b)** des NP d'Or ont été déposées sur NH₂-UiO-66 seul avant mélange avec le SC TiO₂. Ce chapitre se focalise sur l'étude des différentes interactions induites par ces différentes méthodes de dépôt et de déterminer leur influence sur l'activité photocatalytique des catalyseurs. Par ces procédés, il serait également envisageable de créer des jonctions de type MOF–Au–TiO₂ et peut-être d'optimiser les transferts de charges.

Cette seconde étude a été réalisée parallèlement et indépendamment de celle présentée dans le chapitre précédent. Ici, **le taux de NP métalliques a été fixé à 1% m. d'Or** sur chaque échantillon de cette nouvelle série. Ces paramètres ont été choisis dans le cadre d'une collaboration, afin d'être en accord avec une autre étude faite au sein du même laboratoire. Le but de cette collaboration était alors de comparer l'activité photocatalytique de composites ternaires avec différents TiO₂ commerciaux, mais avec un même taux d'Or de 1% m. déposé sur des composites comportant **5% m. de MOF NH₂-UiO-66**. C'est pourquoi les quantités de MOF introduites dans les mélanges physiques sont différentes du ratio optimal NH₂-UiO-66/TiO₂ de 10/90 déterminé dans le chapitre II.

I. Préparation des composites ternaires NH₂-UiO-66/TiO₂/Au (1%*m.*) et premières caractérisations

II.1. Synthèses des composites avec différentes méthodes de dépôt de NP d'Or

Les composites NH₂-UiO-66/TiO₂ avec **1%*m.* de NP d'Or** ont été préparés en suivant les mêmes protocoles de mélange physique en solution aqueuse (sans variation de pH, soit pH 3) et de déposition de NP d'Or, introduits dans l'**Annexe A.2**. Cependant la différence réside dans le fait que les dépôts de NP métalliques ont été réalisés avant ou après mélanges physiques des deux constituants. Les étapes de préparation des différents composites sont représentées sur la **Figure III. 1**.

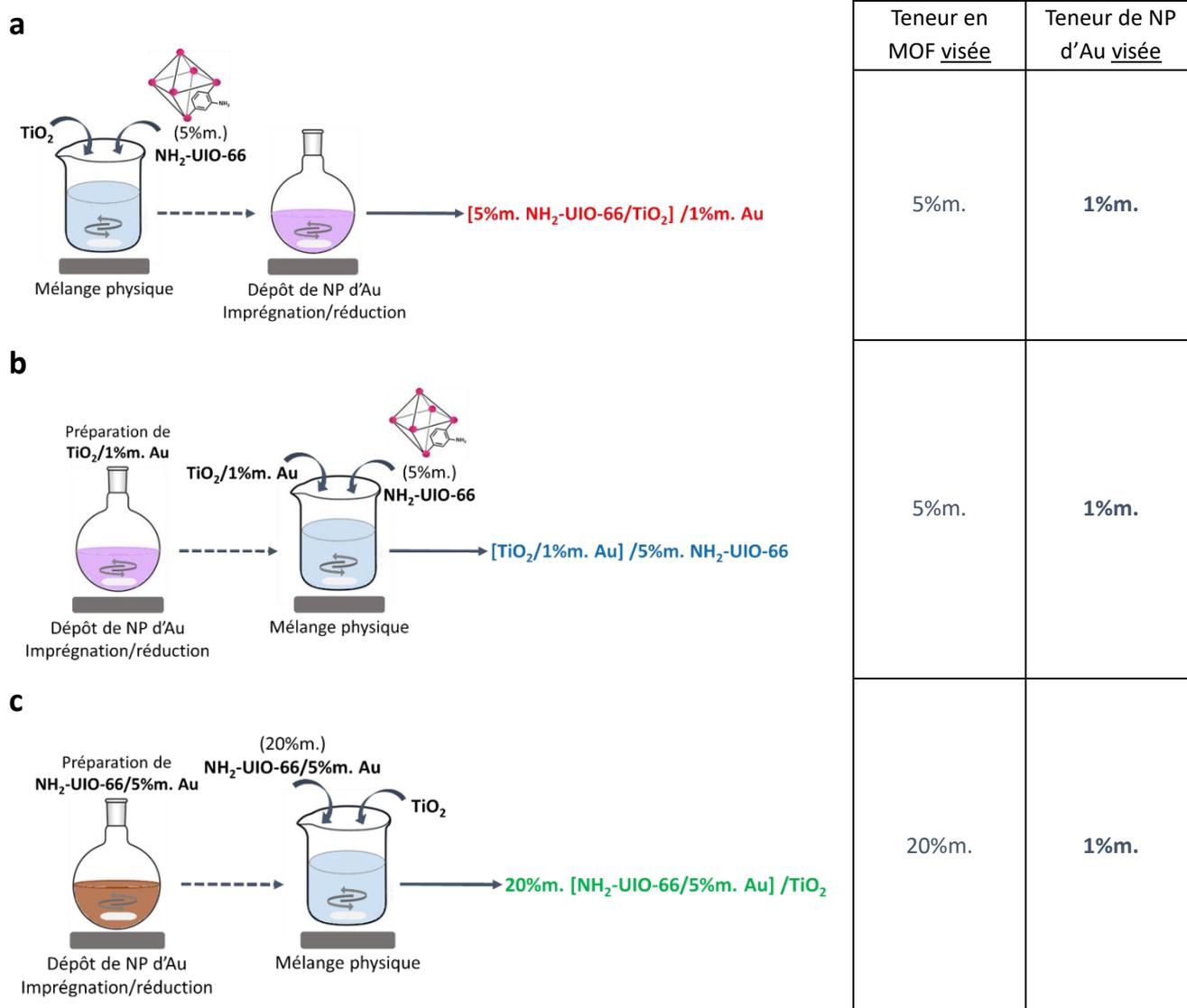


Figure III. 1 : Représentations schématiques simplifiées des différentes voies de préparation des composites **(a)** [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /1%*m.* Au, **(b)** [TiO₂/1%*m.* Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66 et **(c)** 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂, et taux de MOF et de NP d'Or visés pour les différents composites.

Comme expliqué précédemment, les composites synthétisés ont un ratio théorique MOF/TiO₂ de 5/95, à l'exception du catalyseur 20%**m. [NH₂-UiO-66/5%**m. Au]** /TiO₂ (20/80). Dans ce cas-là, nous avons fait le choix de d'abord déposer 5%**m. d'Au** sur le MOF pour avoir une quantité de métal suffisante par rapport à la grande surface spécifique du support, ceci afin d'observer une activité photocatalytique, s'il y en a une. Ensuite, pour avoir tous les composites ternaires avec une **teneur finale de 1%**m. d'Au****, une plus grande quantité de **NH₂-UiO-66/5%**m. Au** a été introduite dans le mélange.****

II.2. Caractérisations attestant la présence de NH₂-UiO-66 dans les composites

II.2.1. Analyses de la structure

Une première caractérisation par DRX a été réalisée, afin d'attester de la présence du MOF NH₂-UiO-66 au sein des différents composites synthétisés. Les diffractogrammes sur la **Figure III. 2**, représentent le MOF seul avant et après dépôt de NP d'Au. Nous n'observons aucune raie caractéristique de l'Au, ni aucun changement dans la structure cristallographique du MOF après déposition des NP métalliques. La taille moyenne des cristallites d'environ 40 nm reste également inchangée.

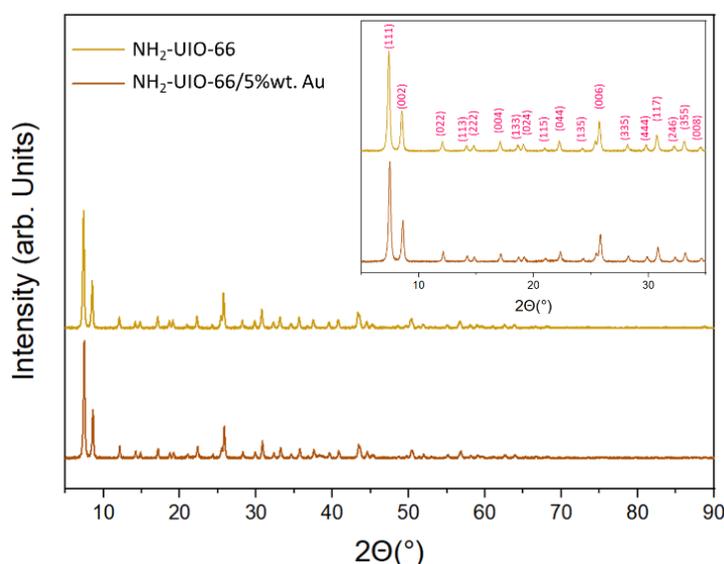


Figure III. 2 : Diffractogrammes des rayons-X de NH₂-UiO-66 et de NH₂-UiO-66/5%**m. Au**.

Les diffractogrammes des composites contenant du TiO₂ sont présentés sur la **Figure III. 3**, confirmant bien la présence des deux composants, soient du SC TiO₂ et du MOF. Les raies caractéristiques de NH₂-UiO-66, visibles à $d = 12,02 \text{ \AA}$ et $10,39 \text{ \AA}$ avec des tailles de cristallites moyennes d'environ 40 nm, ont différentes intensités relatives à la quantité de NH₂-UiO-66

introduite. Les phases du TiO₂ (P25) ont des tailles moyennes de cristallites d'environ 21 nm pour l'anatase et 35 nm pour le rutile.

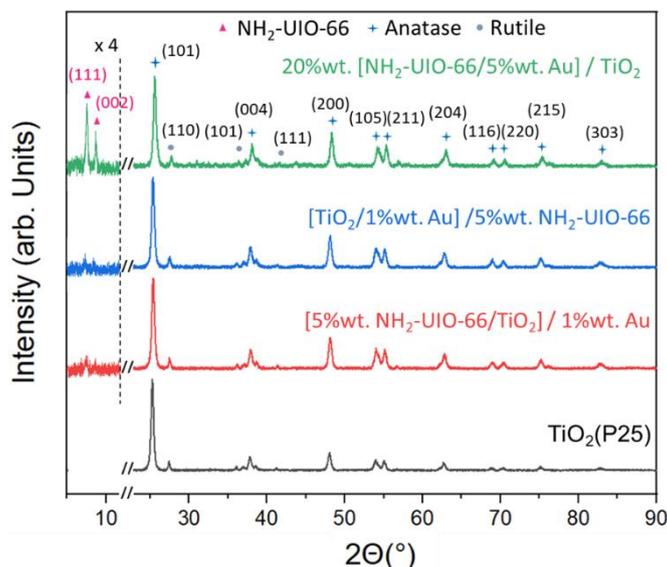


Figure III. 3 : Diffractogrammes des rayons-X des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

II.2.2. Analyses thermogravimétriques

Des analyses ATG ont ensuite été effectuées pour vérifier les quantités de MOF introduites dans les composites ternaires. Les courbes ATG sont représentées sur la **Figure III. 4** et les pertes de masse finales sont converties en %massique de NH₂-UiO-66 selon l'équation **Eq.II.9**, introduite dans le chapitre précédent. Les valeurs expérimentales des %massiques en NH₂-UiO-66 sont reportées dans le **Tableau III.1**.

Nous pouvons remarquer un certain écart entre les courbes relatives aux catalyseurs NH₂-UiO-66 et NH₂-UiO-66/5%*m. Au*. En effet, ce dernier matériau présente une décomposition précoce des ligands organiques, à partir de 270°C, qui commence vers 310°C pour le MOF NH₂-UiO-66. Pourtant, si nous nous référons aux pertes de masse correspondant à la dégradation des ligands organiques, ces pertes sont d'environ 47% pour les deux catalyseurs.

Les différents composites ont des teneurs en MOF proches des quantités théoriques, soit de 4%*m.* pour les échantillons 5%*m. NH₂-UiO-66/TiO₂* (avant dépôt de NP d'au), [5%*m. NH₂-UiO-66/TiO₂*] /1%*m. Au* (après dépôt de NP d'au) et [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66*. Il en est de même pour le matériau 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂*, dont la teneur expérimentale en MOF est de 20%*m.* Tout en prenant en compte cette valeur expérimentale pour la suite de l'étude, nous garderons les approximations nominatives de 5%*m.* et 20%*m.* en MOF (pour 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂*) par soucis de simplification.

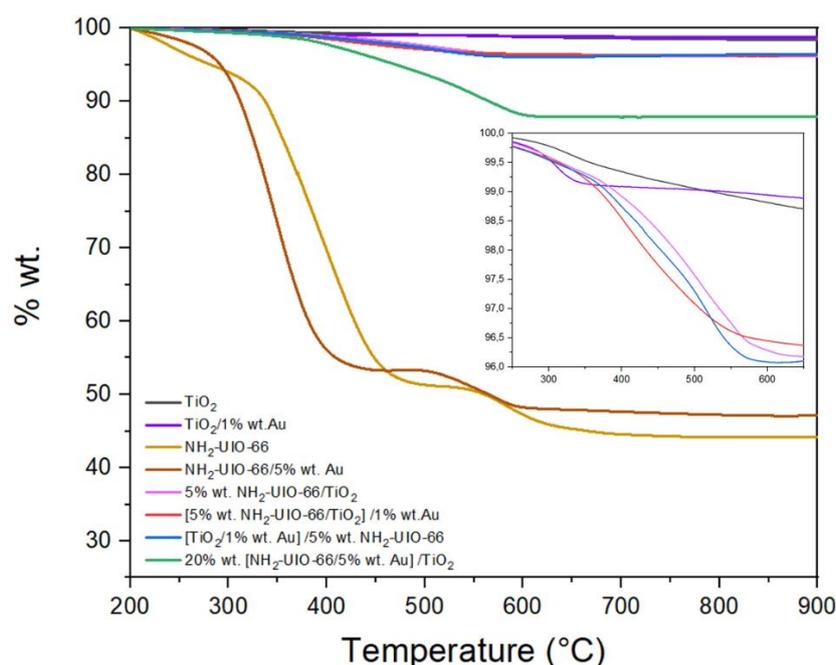


Figure III. 4 : Courbes ATG des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

Tableau III. 1 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales de MOF contenues dans les composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

	% masse finale	% masse NH ₂ -UiO-66
TiO₂ P25	98,39 ± 0,02	-
TiO₂/1% m. Au	98,75 ± 0,01	-
NH₂-UiO-66	44,16 ± 0,01	100
5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂	96,18 ± 0,01	4,1 ± 0,1
[5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% m. Au	96,27 ± 0,01	4,0 ± 0,1
[TiO₂/1% m. Au] /5% m. NH₂-UiO-66	96,42 ± 0,01	4,2 ± 0,1
20% m. [NH₂-UiO-66/5% m. Au] /TiO₂	87,88 ± 0,01	19,4 ± 0,1
	% masse finale	% masse NH₂-UiO-66 /5% m. Au
NH₂-UiO-66/5% m. Au	47,15 ± 0,01	100
20% m. [NH₂-UiO-66/5% m. Au] /TiO₂	87,88 ± 0,01	20,5 ± 0,1

II.2.3. Spectroscopie FT-IR

Les différents composites ont été analysés par spectroscopie FT-IR. Comme attendu, le spectre du catalyseur NH₂-UiO-66/5% m. Au présente le même profil que le MOF seul (Figure III. 5). Nous pouvons y retrouver les bandes d'énergie des liaisons Zr-O du cluster métallique à 473

et 664 cm⁻¹, respectivement pour les groupements μ₃-OH et μ₃-O en surface. Les étirements des liaisons O-C-O des groupements carboxyles sont également identifiables à 1381 et 1561 cm⁻¹. Il en est de même pour la bande d'énergie caractéristique des liaisons C=C des cycles aromatiques à 1495 cm⁻¹. La présence des fonctions amines sur les ligands organiques est confirmée par les bandes d'énergie à 1260 et 1296 cm⁻¹, caractéristiques des elongations des liaisons C-N, et à 762 et 1430 cm⁻¹, correspondant aux vibrations N-H^{102,116,130,204}. Les autres vibrations des fonctions amine semblent confondues dans la large bande vers 3332 cm⁻¹, nous indiquant la présence d'eau adsorbée.

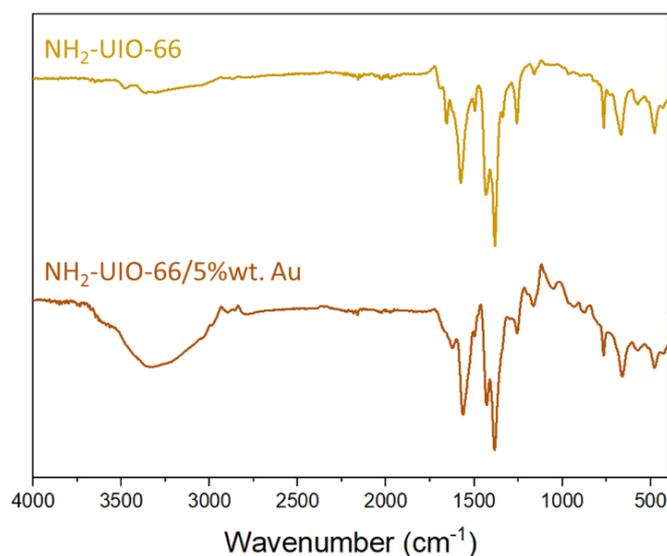


Figure III. 5 : Spectres FT-IR ATR de NH₂-UiO-66 et de NH₂-UiO-66/5%wt. Au.

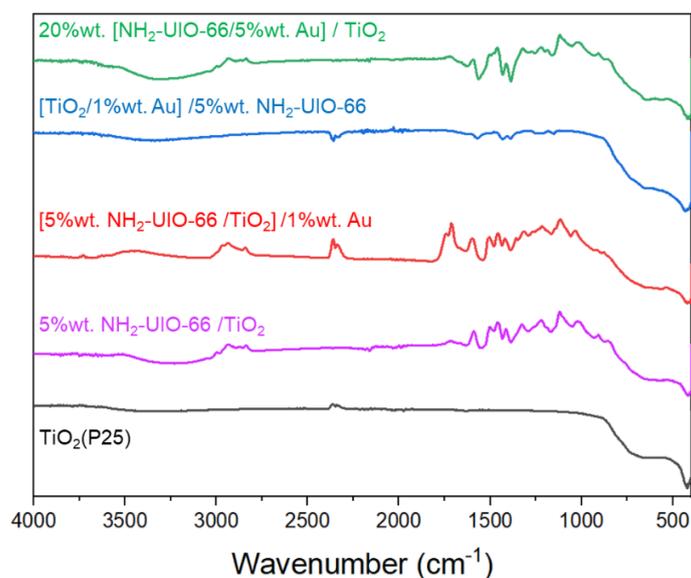


Figure III. 6 : Spectres FT-IR ATR des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

La **Figure III. 6** représente les spectres FT-IR des composites ternaires, contenant du TiO₂. Sur chacun d'entre eux, nous pouvons observer la large bande d'énergie entre 400 et 1060 cm⁻¹, caractéristiques du TiO₂, qui correspond aux élongations des liaisons Ti–O–Ti²⁰⁶, occultant les autres bandes se trouvant dans cet intervalle. Il est aussi possible de distinguer une bande d'énergie vers 1630 cm⁻¹ qui correspond à la déformation des liaisons O–H à la surface du SC TiO₂²⁰⁶. Cette dernière bande se superpose avec les contributions des groupes fonctionnels O–C–O et C=C vers 1540 et 1480 cm⁻¹ respectivement. Les autres bandes d'énergies correspondant aux groupes fonctionnels présents au sein du MOF NH₂-UiO-66 (énoncés ci-dessus) restent discernables. Le catalyseur [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* a des bandes d'énergie de faible intensité, comparé aux autres composites. Néanmoins, il est possible de retrouver les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons C–N et N–H, respectivement à 1240 et 1430 cm⁻¹. Les bandes vers 1390 et 1570 cm⁻¹ des liaisons O–C–O confirment également la présence des groupes carboxyles.

II. Influence des méthodes de dépôt choisies sur les propriétés de surface et les propriétés optiques

Les teneurs en NP d'Or déposés sur les composites ont été mesurés par analyse ICP-AES. Les valeurs sont reportées dans le **Tableau III. 2**, ci-dessous. Nous pouvons affirmer que le dépôt de ces NP métalliques a été effectué avec un très bon rendement moyen de 93% sur tous les échantillons, autant sur le TiO₂ que sur le MOF seuls.

Tableau III. 2 : Quantités de NP d'Or déposées sur les différents composites.

	Teneur en NP d'Or en % (m/m)	Rendements de dépôt (%)
TiO ₂ (P25) /Au	0,92 ± 0,08	92
NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i>	4,7 ± 0,2	94
[5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	0,93 ± 0,02	93
[TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂- UiO-66</i>	0,90 ± 0,02	90
20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>]</i> /TiO ₂	0,95 ± 0,05	95

L'influence de la méthode de dépôt choisie sur les propriétés de surfaces et les propriétés optiques a été étudiée par la suite.

II.1. Analyses de la porosité

Les isothermes d'adsorption/désorption de N₂ des composites ont été obtenus par analyses avec la méthode BET. Sur la **Figure III. 7. a**, nous pouvons observer que le MOF NH₂-UiO-66 garde bien un isotherme de type I après dépôt de NP d'Or, mais avec une importante baisse de la surface spécifique, passant de 1007 à 839 m²/g. En se référant aux valeurs rapportées dans le **Tableau III. 3**, nous pouvons aussi remarquer une baisse de la surface microporeuse et du volume des pores micrométriques, passant de 0,35 à 0,29 cm³/g. Nous pouvons donc supposer que les NP d'Or se déposent en surface, mais aussi dans les micropores du MOF, ce qui pourrait être en partie expliquer l'importante baisse de la surface spécifique. En revanche, nous observons une augmentation de la porosité et du volume poreux du TiO₂ après dépôt de NP d'Or (de 0,13 à 0,29 cm³/g), tandis que la surface spécifique reste pratiquement inchangée. Cela laisse à penser que les NP sont déposées à la surface du SC, créant également une intra-granulosité au sein du composite, ce qui expliquerait l'augmentation de la mésoporosité observée sur la **Figure III. 7. b**, représentant les distributions poreuses.

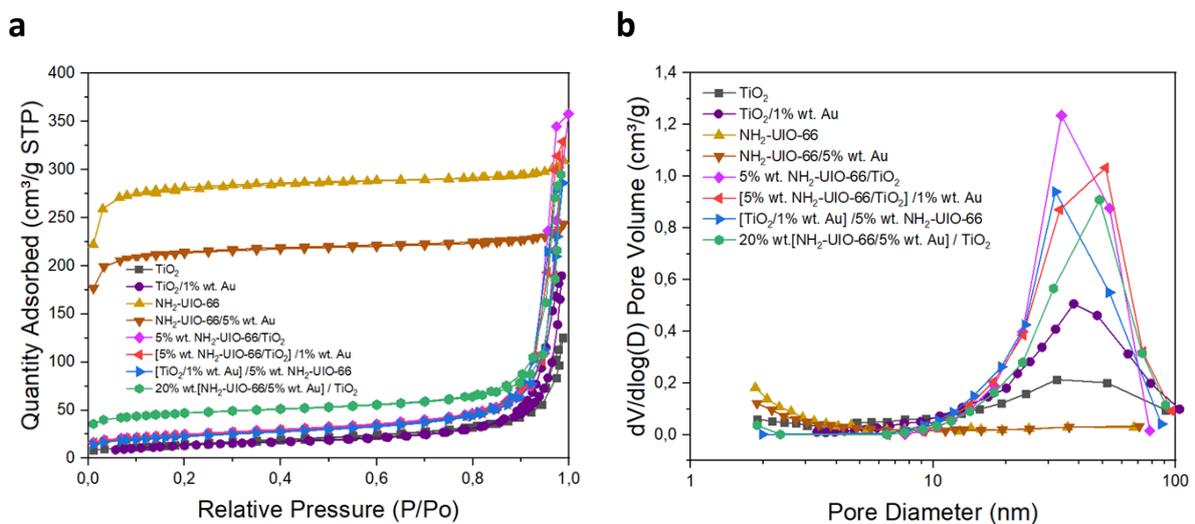


Figure III. 7 : **(a)** Isothermes d'adsorption et désorption N₂ et **(b)** distributions des pores des composites de NH₂-UiO-66, TiO₂ et des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

Les composites contenant du TiO₂ ont des isothermes de type IV, comme observé sur le SC seul. L'ajout de MOF entraîne une augmentation de la surface spécifique. La surface spécifique mesurée de 5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ est assez proche de la valeur théorique (calculée selon la somme pondérée de la surface spécifique de chaque constituant). Pour les autres composites, les surfaces spécifiques expérimentales sont plus faibles que les valeurs attendues, en particulier pour le composite 20% m. [NH₂-UiO-66/5% m. Au] /TiO₂ qui montre une différence plus importante, qui pourrait être due à des interactions particulières entre les composants.

Si nous nous référons à la distribution poreuse représentée sur la **Figure III. 7. b**, les composites binaires MOF/TiO₂ et ternaires MOF/TiO₂/Au ont une mésoporosité bien plus importante que

le TiO₂ seul. Comme abordé dans le chapitre II, il semblerait y avoir apparition d'une porosité intra-granulaire lors des synthèses des composites. Cette mésoporosité semble un peu plus importante pour le composite binaire 5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂. De plus, selon les valeurs dans le **Tableau III. 3**, la légère baisse de mésoporosité du composite [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /1%*m.* Au concorderait avec la diminution du volume mésoporeux après dépôt de NP d'Au. Cela nous indiquerait que les NP métalliques se déposeraient également dans les pores et entre les agrégats formés lors de la synthèse des composites.

Tableau III. 3 : Surfaces spécifiques et volumes de pores de NH₂-UiO-66, TiO₂ et des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt, obtenus par analyses BET.

	S _{BET} théorique (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _{pores} (cm ³ /g)	V _{micropores} (cm ³ /g)	V _{mésopores} (cm ³ /g)
TiO ₂ (P25)		53 ± 1	-	-	0,13	-	-
TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au		51 ± 1	-	-	0,29	-	-
NH ₂ -UiO-66		1007 ± 15	881	126	0,43	0,35	0,08
NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au		839 ± 10	738	101	0,36	0,29	0,07
5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO- 66/TiO ₂	92	89 ± 1	20	69	0,33	0,01	0,32
[5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/ TiO ₂] /1% <i>m.</i> Au	-	85 ± 1	18	67	0,29	0,01	0,28
[TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au] /5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66	91	80 ± 1	15	65	0,32	0,01	0,31
20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/ 5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂	214	175 ± 1	108	67	0,29	0,04	0,25

II.2. Propriétés optiques

Le dépôt d'Au affecte également les propriétés optiques du catalyseur. Le signal RPSL des NP témoigne de l'absorption de la lumière dans le domaine du visible. Il est aussi possible de voir des différences à l'œil nu. La **Figure III. 8** est une photographie du MOF NH₂-UiO-66 seul, du composite NH₂-UiO-66/5%*m.* Au et du composite ternaire 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂, soit le mélange entre le second catalyseur (NH₂-UiO-66/5%*m.* Au) et le TiO₂. Une première observation peut être faite par le changement de couleur du MOF avant et après dépôt d'Au, passant du jaune clair au marron. Il est aussi intéressant de noter que ce dernier composite devient violet après mélange avec le TiO₂. Cette couleur étant la signature typique des NP d'Au déposées sur le TiO₂, cela confirme que les NP métalliques interagissent bien avec le SC TiO₂.

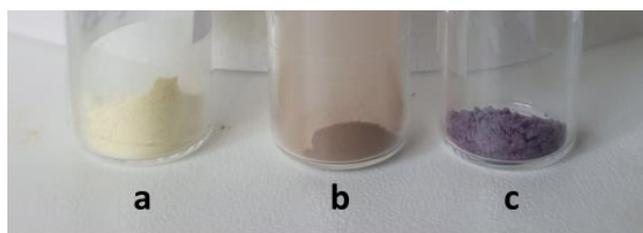


Figure III. 8 : Photographie des poudres de (a) NH₂-UiO-66, de (b) NH₂-UiO-66/5% Au et de (c) 20% Au. [NH₂-UiO-66/5% Au] /TiO₂.

II.2.1. Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption des différents composites sont représentés sur la **Figure III. 9. a**. Le composite binaire 5% NH₂-UiO-66/TiO₂ présente trois contributions (similaires aux observations faites dans le chapitre précédent). La première bande d'absorption dans l'UV correspond au TiO₂ avec un décalage visuel vers de plus grandes longueurs d'onde, dû au chevauchement avec la bande d'absorption du MOF NH₂-UiO-66, située entre 400 et 420 nm. Nous pouvons distinguer une troisième contribution dans le visible aux alentours de 500 nm. Cette dernière trouverait son origine dans de possibles interactions entre les ions Ti⁴⁺ du SC et les ligands organiques du MOF¹⁵⁸.

La **Figure III. 9. b** rassemble les spectres d'absorption UV-Visible des composites contenant des NP d'Or. Une première observation qui peut être faite est la position de la contribution de ces NP métalliques. Les signaux RPSL des catalyseurs TiO₂/1% Au, [TiO₂/1% Au] /5% NH₂-UiO-66 et [5% NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% Au sont à la même position, vers 560 nm. Nous retrouvons bien la signature optique caractéristique de NP d'Or sphériques déposées sur du TiO₂¹⁸². Ceci peut être confirmé par des observations TEM, présentées plus en aval. Les composites TiO₂/1% Au et [TiO₂/1% Au] /5% NH₂-UiO-66 ont aussi des signaux RPSL de même intensité, ce qui démontre que la taille des NP reste probablement la même après ajout du MOF. Cela nous laisse aussi supposer que les interactions entre les NP d'Or et le SC TiO₂ restent ici inchangées.

La bande d'absorption du MOF, entre 400 et 420 nm, confirme bien la présence de ce dernier, pour [TiO₂/1% Au] /5% NH₂-UiO-66. Quant au composite ternaire [5% NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% Au, il est possible de deviner une plus faible contribution de NH₂-UiO-66, en comparant l'allure des spectres du composite et de TiO₂/1% Au vers 400 nm. Ce dernier, ne contenant pas de MOF, a une allure plus « affûtée » que [5% NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% Au. La faible intensité de la contribution de NH₂-UiO-66 pourrait s'expliquer par la largeur du signal RPSL qui se superposerait à la faible bande d'absorption du MOF. Comme les composites ont des quantités d'Or très proches (**Tableau III. 2**), les différences d'intensité du signal RPSL seraient dues à une différence des tailles des NP métalliques déposées sur le support.

Concernant le catalyseur NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, nous pouvons observer que le signal RPSL des NP d'Or n'est pas aussi intense que pour le composite TiO₂/1%*m. Au*, malgré la plus grande teneur en métal déposé. Cette observation pourrait s'expliquer par une dispersion, des tailles de NP et/ou par un rapport %*m. Au*/S_{BET} différents. En effet, l'échantillon TiO₂/1%*m. Au* présente une quantité d'environ 1%*m. Au* sur une surface spécifique de 53 m²/g, contre un dépôt de 5%*m.* sur une surface de 835m²/g pour le composite NH₂-UiO-66/5%*m. Au*. De plus, il est notable que le signal RPSL se situe à une position différente par rapport aux autres composites décrits ci-dessus, avec une bande d'absorption entre 510 et 520 nm, ce qui correspondrait bien à la signature de NP d'Or déposées sur NH₂-UiO-66¹⁹⁰.

Enfin, le composite ternaire 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂ présente bien une bande d'absorption, correspondant à la contribution du MOF, plus intense que les autres composites, due à sa plus importante teneur en MOF. Nous pouvons également observer que la contribution des NP d'Or est de la même intensité que pour NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, mais avec un décalage à 540 nm. Cette position du signal RPSL, à mi-chemin entre celle observée sur le MOF/Au et sur TiO₂/Au, nous laisse suggérer qu'une partie des NP d'Or, d'abord en contact avec NH₂-UiO-66 seul, interagiraient également avec le SC TiO₂, expliquant probablement aussi le changement de couleur observé après mélange avec le TiO₂ (**Figure III. 8**).

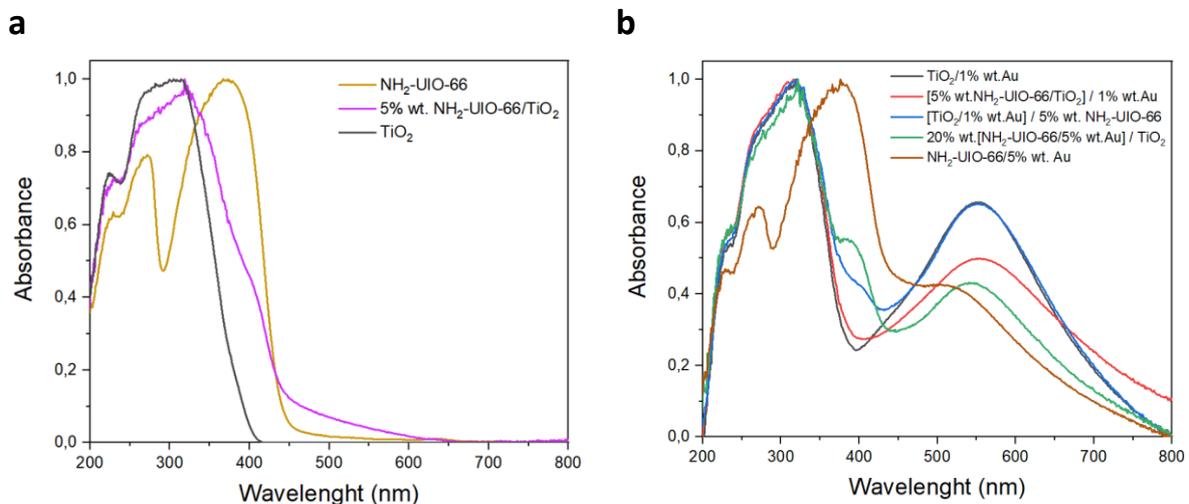


Figure III. 9 : Spectres d'absorption UV-Visible des constituants NH₂-UiO-66 et TiO₂ et des différents composites (a) sans et (b) avec dépôt de NP d'Or.

Les E_g ont été estimés à partir des courbes de la fonction Kubelka-Munk (K-M), présentées sur la **Figure III. 10**. Comme dans le chapitre précédent, nous avons choisi de ne prendre en compte que la première bande d'absorption dans le domaine de l'UV. Ces mesures de E_g sont des approximations de la contribution optique du TiO₂ qui se superpose avec celle du MOF. Le composite 5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ présente un E_g estimé à 2,9 eV, un peu plus faible que la phase de TiO₂ qui a un E_g à 3,2 eV. Les autres composites ternaires contenant des NP d'Or présentent des E_g à 2,7 eV pour [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /1%*m. Au*, à 2,6 eV pour [TiO₂/1%*m.*

Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66 et à 2,5 eV pour 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂. Les E_g de ces composites sont relativement proches, quelle que soit la quantité de MOF introduite.

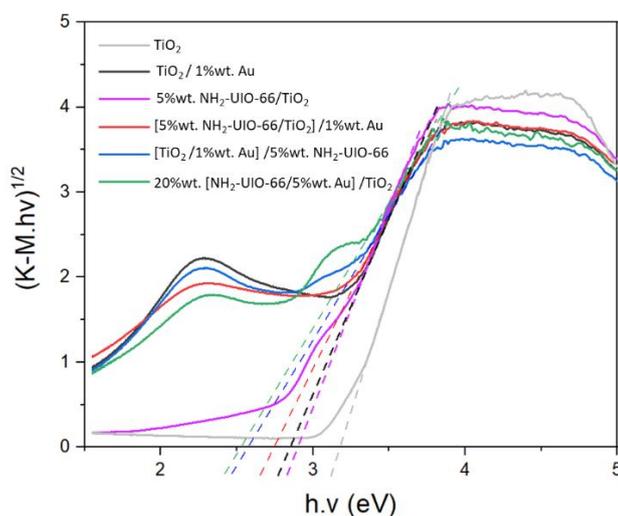


Figure III. 10 : Courbes K-M des composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

II.3. Propriétés de surface

II.3.1. Observations par TEM

Des observations par TEM ont permis de déterminer la taille des NP d'Or et leurs localisations sur les supports. La **Figure III. 11** contient des images TEM du catalyseur NH₂-UiO-66/5%*m.* Au, qui révèlent une importante agrégation des particules de MOF entre elles. Les NP d'Or, formant elles-mêmes des agrégats, sont déposées tout autour du MOF avec une distribution de tailles assez étendue, présentant une moyenne de 7,5 nm de diamètre. Nous pouvons observer un bon contact entre les NP d'Or et les particules de MOF. Si nous nous référons aux précédentes observations faites par analyse BET, l'importante baisse de la surface spécifique pourrait non seulement venir de la présence des NP d'Or (dans les pores et en surface du matériau), mais aussi de cette agrégation du MOF qui serait due aux conditions expérimentales du dépôt des NP métalliques. En effet, lors de l'imprégnation des NP d'Or en solution aqueuse, le milieu réactionnel a un pH entre 5 et 6, ce qui correspond au point isoélectrique du MOF NH₂-UiO-66 (à pH 5,7 comme vu dans le chapitre II sur la **Figure II. 20**). Dans de telles conditions, les particules de MOF auraient alors plutôt tendance à s'agréger entre-elles.

La **Figure III. 12** présente les images TEM de l'échantillon NH₂-UiO-66/5%*m.* Au après association avec la phase de TiO₂ par mélange physique. Ledit composite 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂ présente toujours d'importants agrégats de MOF décorés d'Or, entourés des NP de TiO₂. Les NP métalliques semblent rester sur le MOF avec une plus grande distribution de taille, entre 1 et 19 nm de diamètre et avec une moyenne de 9 nm. Il est

possible d'observer des interfaces MOF/Au/TiO₂, où NH₂-UiO-66 entouré par les NP métalliques est lui-même encerclé par les particules de TiO₂. L'Or serait à la jonction entre les deux autres composants et donc bien en contact avec le TiO₂, ce qui expliquerait la couleur violette du catalyseur et la position du signal RPSL observée précédemment par spectroscopie UV-Visible.

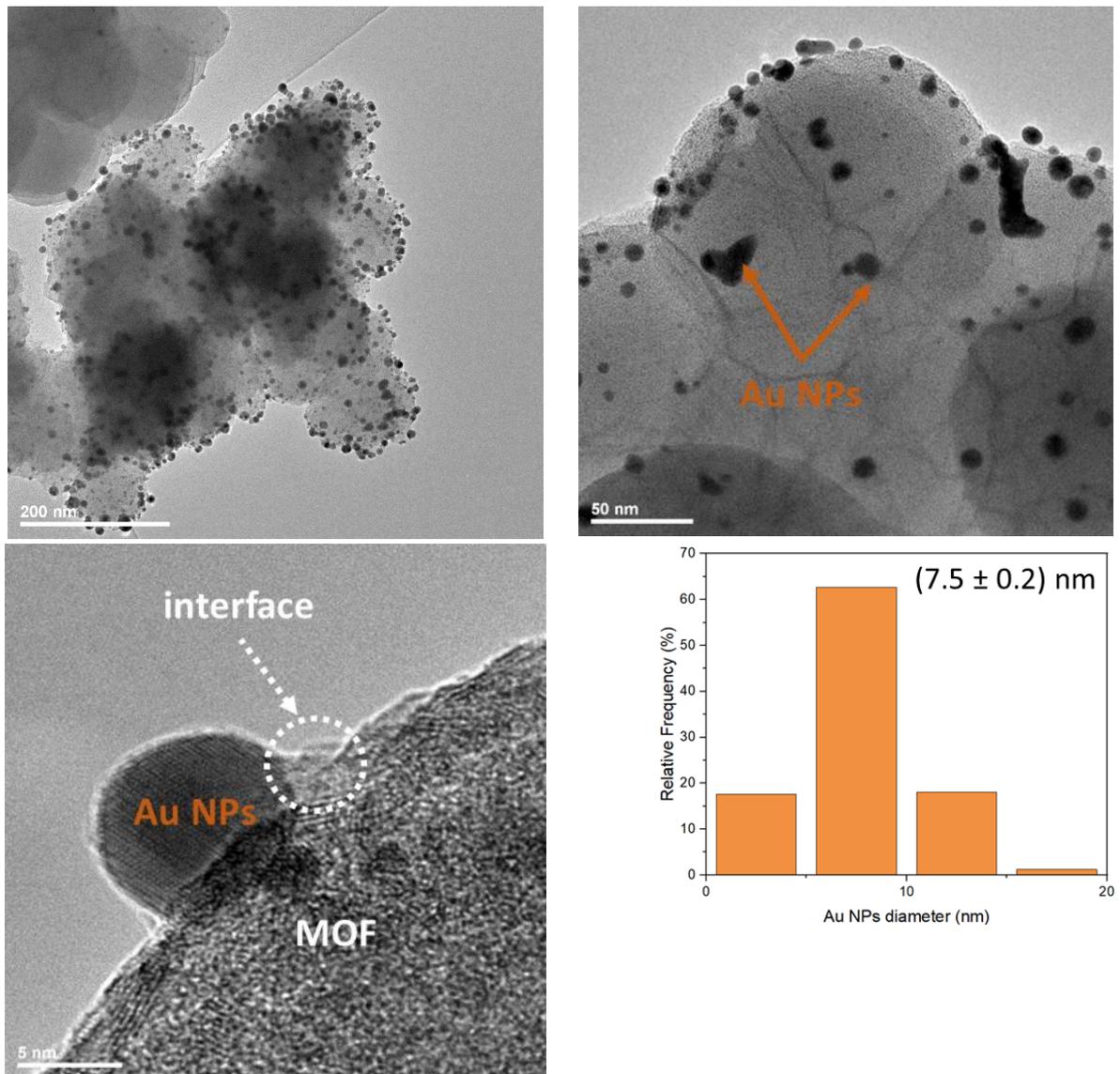


Figure III. 11 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur NH₂-UiO-66/5% Au (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).

Le composite [5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% m. Au, soit avec dépôt d'Or après mélange physique du MOF avec le TiO₂, présente une meilleure dispersion des NP d'Or. Ces dernières sont aussi beaucoup plus petites avec une distribution de taille centrée autour de 2,5 nm, allant de 1,5 à 8,5 nm. Nous pouvons également remarquer sur les images de la **Figure III. 13** que ces NP d'Or semblent présentes exclusivement sur le TiO₂. Ceci est probablement dû à

une meilleure affinité du métal avec le TiO₂ et/ou à la faible teneur en MOF au sein du composite, limitant aussi la probabilité de contact avec ce dernier.

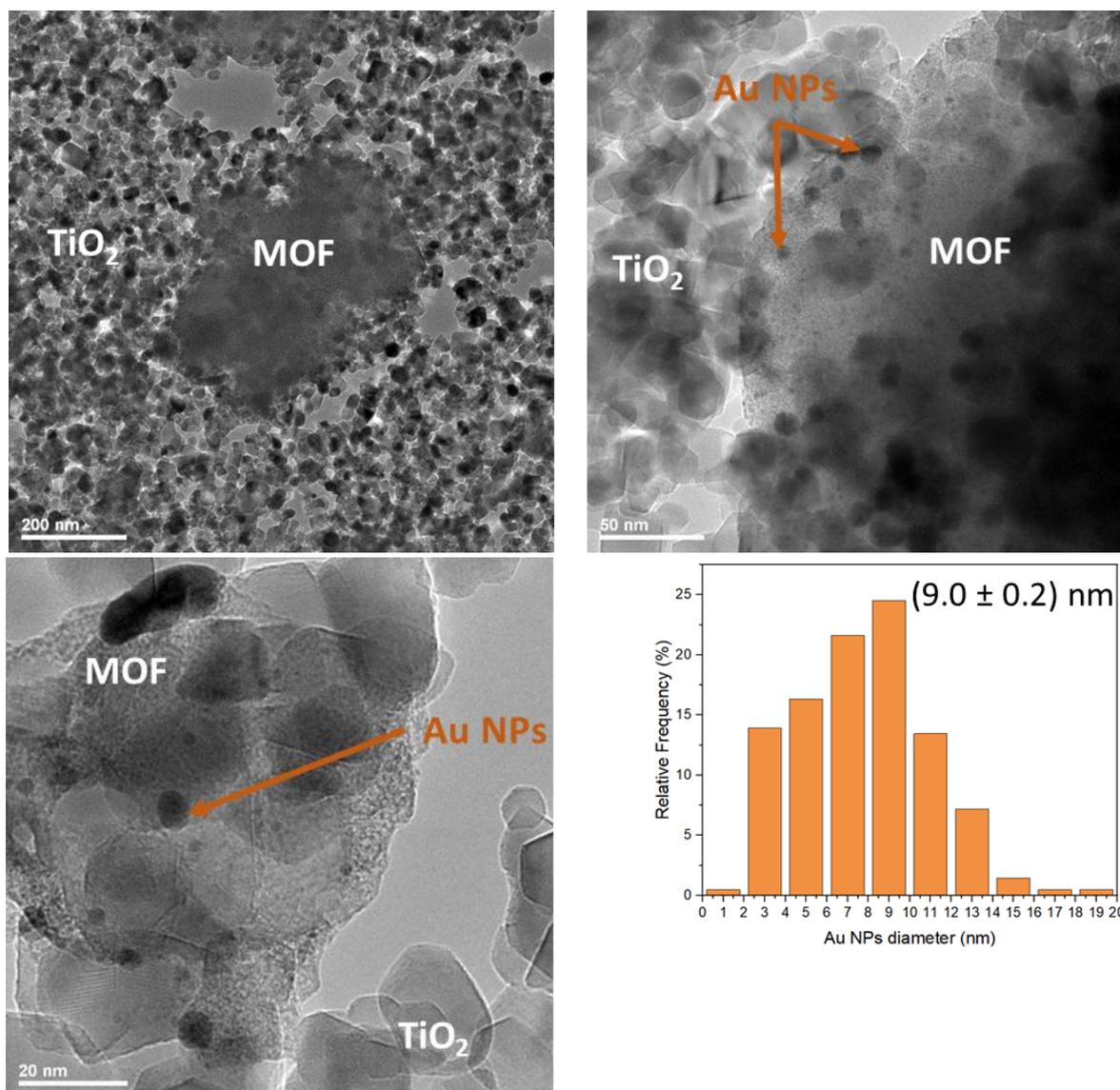


Figure III. 12 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂ (distribution de tailles des NP d' Au faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).

La **Figure III. 14** rassemble les images TEM du composite [TiO₂/1%*m.* Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66. Comparé au catalyseur précédent, celui-ci présente des NP d' Au avec une plus large distribution entre 2,5 et 14,5 nm, avec une moyenne de 5 nm de diamètre. Ces NP sont présentes majoritairement sur le TiO₂ avec une forme sphérique, ce qui est cohérent avec les observations faites en amont par spectroscopie UV-visible. Cependant, nous pouvons aussi retrouver quelques NP d' Au en contact avec le MOF. D' autre part, nous pouvons constater une légère différence des distributions de tailles des NP métalliques entre ce matériau et le catalyseur TiO₂/1%*m.* Au (avant ajout du MOF), dont les images TEM sont présentées sur la **Figure III. 15**, qui présente une moyenne de 3,5 nm.

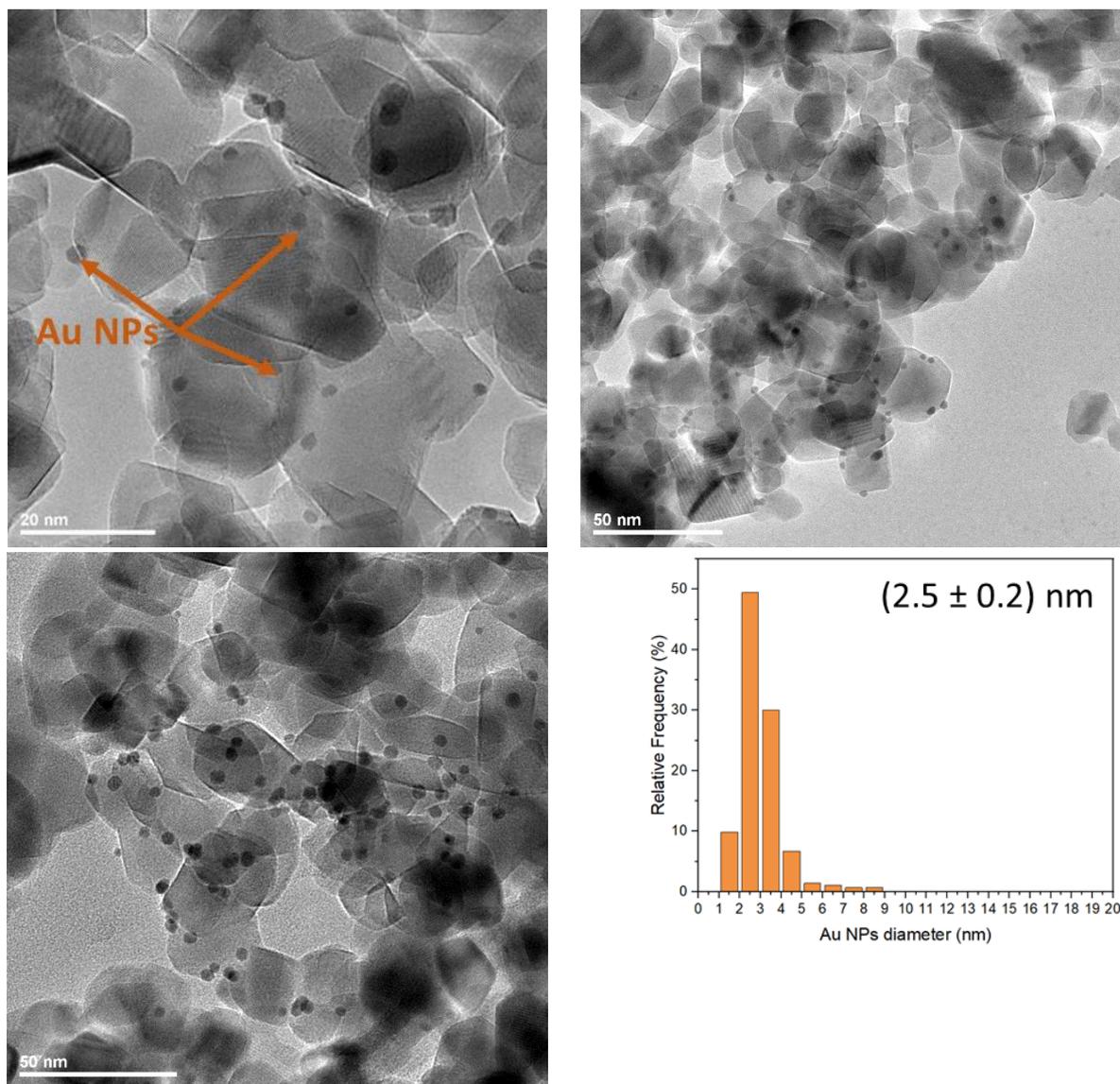


Figure III. 13 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur [5%*m*.NH₂-UiO-66/TiO₂] /1%*m*. Au (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).

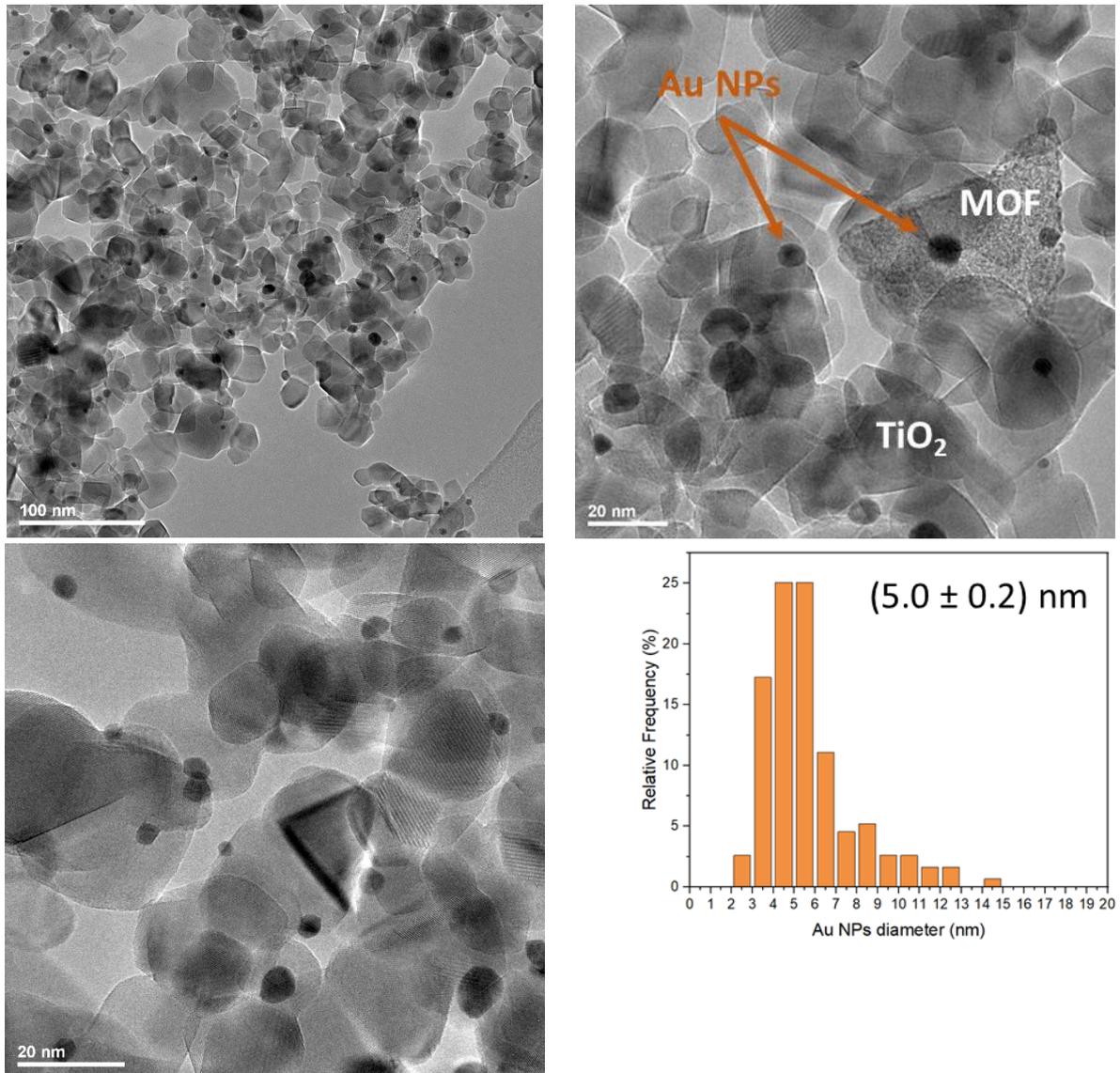


Figure III. 14 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur [TiO₂/1%*m.* Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66 (distribution de tailles des NP d'Or faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).

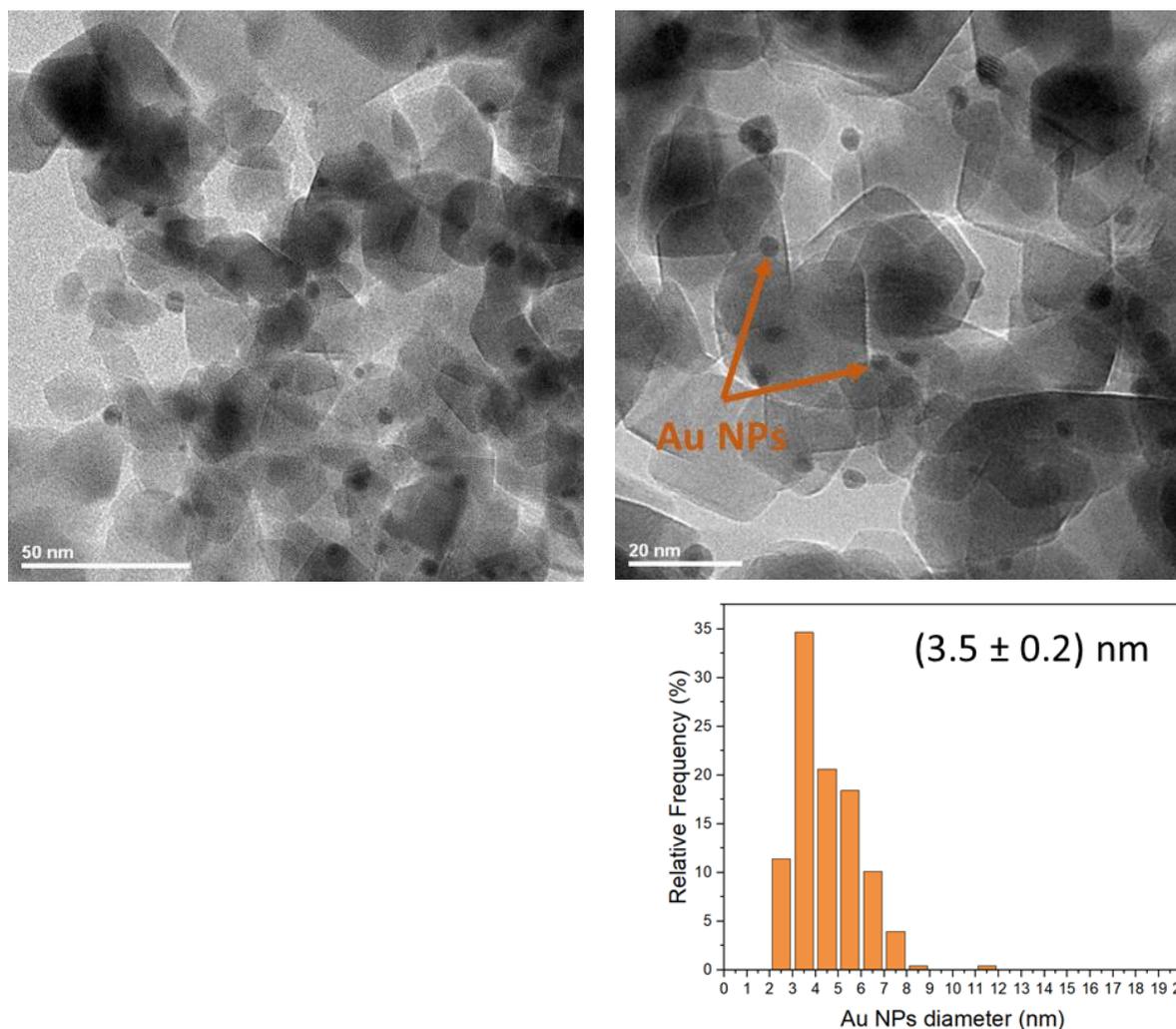


Figure III. 15 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur TiO₂/1% m. Au (distribution de tailles des NP d' Au faite par étude statistique sur un échantillon de 200 NP avec ImageJ).

II.3.2. Spectroscopie XPS

Les différents catalyseurs ont été analysés par spectroscopie XPS et les ratios atomiques Au/Ti et Au/Zr en surface ont été déterminés et reportés dans le **Tableau III. 4**. Nous pouvons d'abord constater que la quantité d'atomes d' Au par rapport aux atomes de Ti à la surface du matériau TiO₂/1% m. Au est nettement supérieure à celle à la surface des composites ternaires. Ces derniers présentent néanmoins des ratios Au/Ti similaires entre eux, quelle que soit la quantité de MOF présente au sein des composites (5% m. ou 20% m.). Cela suggère qu'une partie des NP d' Au se trouverait dans le volume des matériaux, probablement au sein de la porosité du MOF. Or, le catalyseur [TiO₂/1% m. Au] /5% m. NH₂-UiO-66 présente un ratio Au/Zr supérieur à 1, ce qui indique ici un enrichissement de surface en NP d' Au. Nous pouvons alors supposer que les NP d' Au pourrait se trouver dans l'intra-granulosité induite par la présence de NH₂-UiO-66 (comme observé par analyse avec la méthode BET).

Les ratios atomiques Au/Zr en surface des composites NH₂-UiO-66/5%*m.* Au et 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂ sont inférieurs à 1, confirmant les observations faites avec la méthode BET qui affirment la présence des NP dans les pores du MOF.

Tableau III. 4 : Ratios atomiques en surface des différents catalyseurs, déterminés par analyses XPS.

	Au/Ti	Au/Zr
TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au	0,011	-
NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au	-	0,321
[5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /1% <i>m.</i> Au	0,007	
[TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au] /5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66	0,008	1,148
20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂	0,007	0,467

Les spectres XPS obtenus ont été corrigés de l'effet de charge par calibration avec le pic C 1s (sp²) et les énergies de liaison des différentes contributions sont reportées dans les **Tableau III. 5 et 6**. Les **Figure III. 16, 18 et 19** ci-dessous représentent respectivement les spectres des orbitales Ti 2p, O 1s et Au 4f. Sur les deux premières, nous pouvons comparer les spectres du TiO₂ (P25) seul et du composite TiO₂/1%*m.* Au, où il n'y a pas de décalage notable des énergies de liaison des orbitales Ti 2p et O 1s. Sur la **Figure III. 19**, présentant le spectre de l'orbitale Au 4f, les contributions Au 4f_{7/2} et Au 4f_{5/2} sont respectivement à des énergies de liaison de 83,2 eV et 86,8 eV, ce qui correspond à la signature typique des interactions de surface entre les NP d'Or et le support TiO₂²¹². Comme énoncé dans le chapitre II, la contribution Au 4f_{7/2} de l'or massif est originellement à 84,0 eV²¹¹. Le décalage de 0,8 eV vers des énergies de liaison plus faibles vient de la formation d'une barrière de Schottky à la jonction TiO₂/Au, due au transfert d'e⁻ du TiO₂ vers l'Or²¹². Ceci est également en accord avec les observations faites par spectroscopie UV-Visible et TEM.

Pour le composite [TiO₂/1%*m.* Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66 les spectres des orbitales Ti 2p, O 1s et Au 4f, sur les **Figure III. 16, 18 et 19**, sont similaires à ceux de l'échantillon TiO₂/1%*m.* Au, sans décalage des pics. La déconvolution du spectre de O 1s nous permet de distinguer la contribution des liaisons O–Zr des clusters métalliques du MOF présentes dans le composite à 530,7 eV. Ce pic serait décalé de 1,1 eV vers des énergies plus basses, comparé à la même contribution du spectre de NH₂-UiO-66 seul. Ces atomes O en surface du composite auraient donc ici une densité électronique plus importante, ce qui pourrait provenir de la présence accrue d'atome chargés positivement (Ti⁴⁺ et Zr⁴⁺) dans leur environnement.

La contribution O–Zr reste de faible intensité, comparée aux autres pics du spectre, due à la faible teneur en MOF. Pour la même raison, il n'est pas possible de voir une contribution de l'orbitale N 1s qui prouverait la présence des groupements –NH₂. Cependant, la présence du MOF NH₂-UiO-66 peut tout de même être confirmée avec le spectre de l'orbitale Zr 3d sur la

Figure III. 20. d. Les contributions Zr 3d_{5/2} et 3d_{3/2} sont respectivement à des énergies de liaison de 182,8 eV et 185,1 eV. En les comparant aux pics du MOF seul (**Figure III. 20. a**), qui sont à 183,2 eV et 185,5 eV, nous pouvons distinguer un léger décalage de 0,4 eV vers des énergies plus basses pour le composite [TiO₂/1%*m.* Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66. Ceci serait dû à une augmentation de la densité électronique des atomes de Zr par la présence un peu plus importante d'atomes d'oxygène chargés négativement dans leur environnement. Cependant, ce décalage est bien plus faible que celui observé pour la contribution O-Zr du spectre de l'orbitale O 1s, énoncé ci-dessus. Ces observations impliquent que l'environnement des atomes Zr se retrouverait moins changé que celui des atomes d'oxygène aux abords des clusters inorganiques.

Tableau III. 5 : Energies de liaison des différentes contributions (Ti 2p, O 1s, Zr 3d et Au 4f) dans TiO₂, NH₂-UiO-66 et pour les composites préparés avec différentes méthodes de dépôt.

	Ti 2p		O 1s			O-Zr	Zr 3d		Au 4f	
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O-Ti	-OH	H ₂ O		Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Au 4f _{5/2}
TiO ₂ (P25)	458,6 eV	464,4 eV	529,8 eV	531,8 eV	533,4 eV					
TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au	458,5 eV	464,5 eV	529,7 eV	531,8 eV	533,5 eV				83,2 eV	86,8 eV
NH ₂ -UiO-66						*	183,2 eV	185,5 eV		
NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au						*	182,8 eV	185,2 eV	84,0 eV	87,7 eV
5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂	458,7 eV	464,5 eV	529,7 eV	531,6 eV	533 eV	530,7 eV	182,6 eV	184,5 eV		
[5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂] /1% <i>m.</i> Au	458,5 eV	464,2 eV	529,7 eV	531,9 eV	533,5 eV	530,7 eV	182,8 eV	185,1 eV	83,3 eV	86,9 eV
[TiO ₂ /1% <i>m.</i> Au] /5% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66	458,5 eV	464,3 eV	529,7 eV	531,5 eV	533,2 eV	530,7 eV	-	-	83,2 eV	86,8 eV
20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂	458,5 eV	464,2 eV	529,7 eV	532,0 eV	533,6 eV	530,3 eV	182,7 eV	185,0 eV	83,4 eV	87,0 eV

* : reportés dans le **Tableau III.6**.

Tableau III. 6 : Energies de liaison des différentes contributions (O 1s, N 1s et C 1s) dans NH₂-UiO-66, NH₂-UiO-66/5%*m.* Au et 20%*m.* [NH₂-UiO-66/5%*m.* Au] /TiO₂.

	O 1s			N 1s	C 1s		
	Zr-O-Zr	Zr-O-C Zr-O-H	O=C-O O=C-OH		C=C	C-N	C=O
NH ₂ -UiO-66	530,4 eV	531,8 eV	533,2 eV	399,8 eV	284,9 eV	286,4 eV	288,9 eV
NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au	530,3 eV	531,8 eV	533,5 eV	399,7 eV	284,9 eV	286,1 eV	288,8 eV
20% <i>m.</i> [NH ₂ -UiO-66/5% <i>m.</i> Au] /TiO ₂	-	-	-	399,6 eV	284,9 eV	286,5 eV	288,7 eV

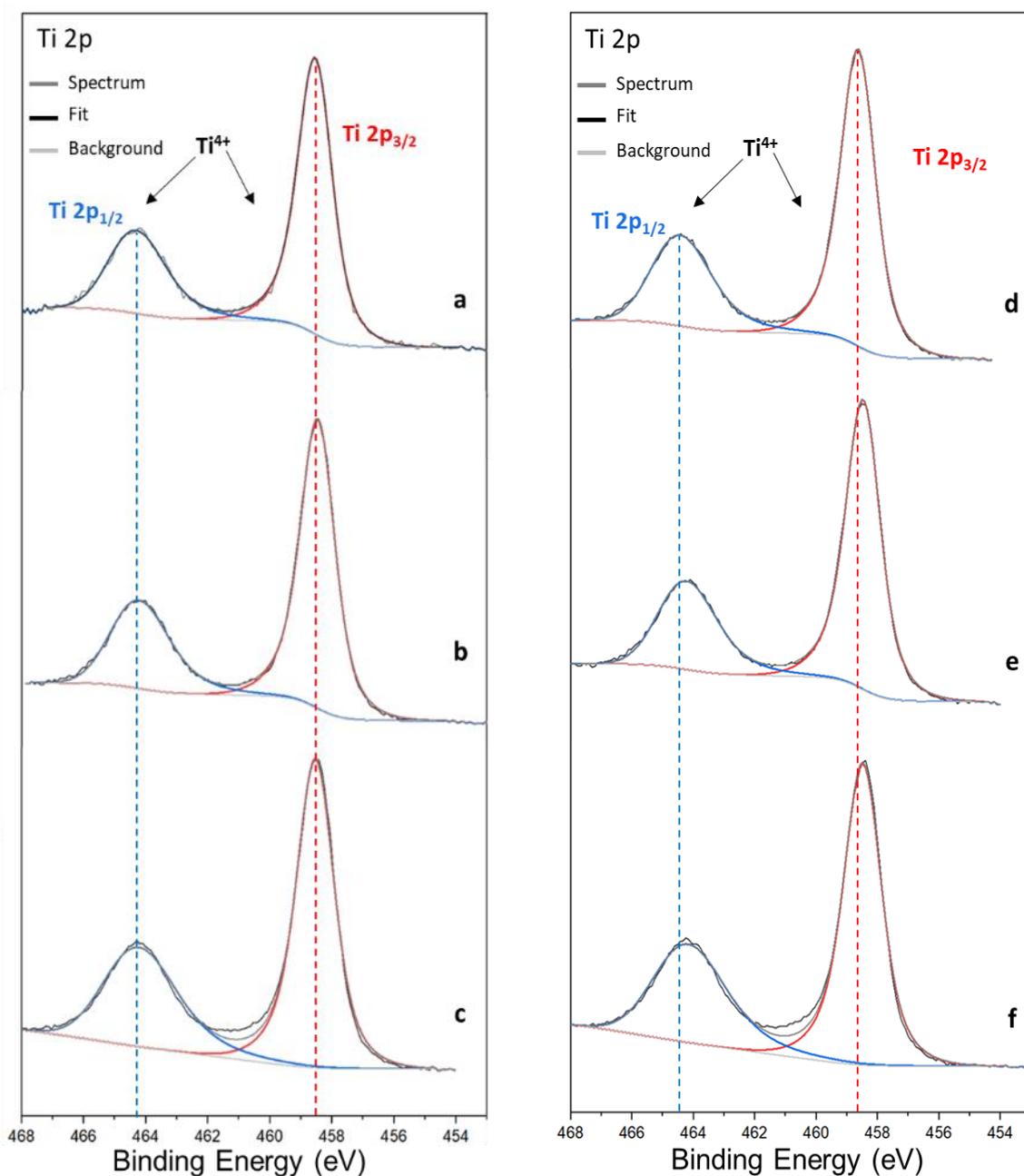


Figure III. 16 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p **(a)** de TiO₂ (P25), **(b)** de TiO₂/1%*m. Au*, **(c)** de [TiO₂/1%*m. Au*]/5%*m. NH₂-UiO-66*, **(d)** de 5%*m. NH₂-UiO-66*/TiO₂, **(e)** de [5%*m. NH₂-UiO-66*/TiO₂]/1%*m. Au* et **(f)** de 20%*m. [NH₂-UiO-66*/5%*m. Au*]/TiO₂.

Le spectre de l'orbitale Zr 3d du catalyseur [5%*m. NH₂-UiO-66*/TiO₂]/1%*m. Au*, sur la **Figure III. 20. d**, montre un décalage plus marqué des pics vers des énergies plus basses, comparé au MOF seul, soient de 0,6 eV pour la contribution Zr 3d_{5/2} et de 1 eV pour Zr 3d_{3/2}. S'ajoute à cela le pic de la contribution O–Zr du spectre de l'orbitale O 1s qui présente aussi un décalage de 1,1 eV vers de plus basses énergies, comparé à NH₂-UiO-66, semblable au composite [TiO₂/1%*m. Au*]/5%*m. NH₂-UiO-66* vu ci-dessus. Ici, l'association entre le MOF et le TiO₂ a été réalisé avant dépôt de NP d'Or. Comme discuté dans le chapitre précédent, nous pouvons

supposer que ces décalages viendraient de possibles interactions entre les groupes –OH à la surface du TiO₂ et les atomes de Zr aux abords du cluster inorganique. Les atomes d'oxygène connaîtraient alors une augmentation de la densité électronique car ils interagiraient avec les atomes de Ti⁴⁺ et Zr⁴⁺. D'un autre côté, les atomes de Zr aux abords du cluster seraient à la fois liés aux atomes d'O au sein du cluster inorganique et aux groupes –OH du TiO₂, augmentant également le nombre d'e⁻ dans leur environnement.

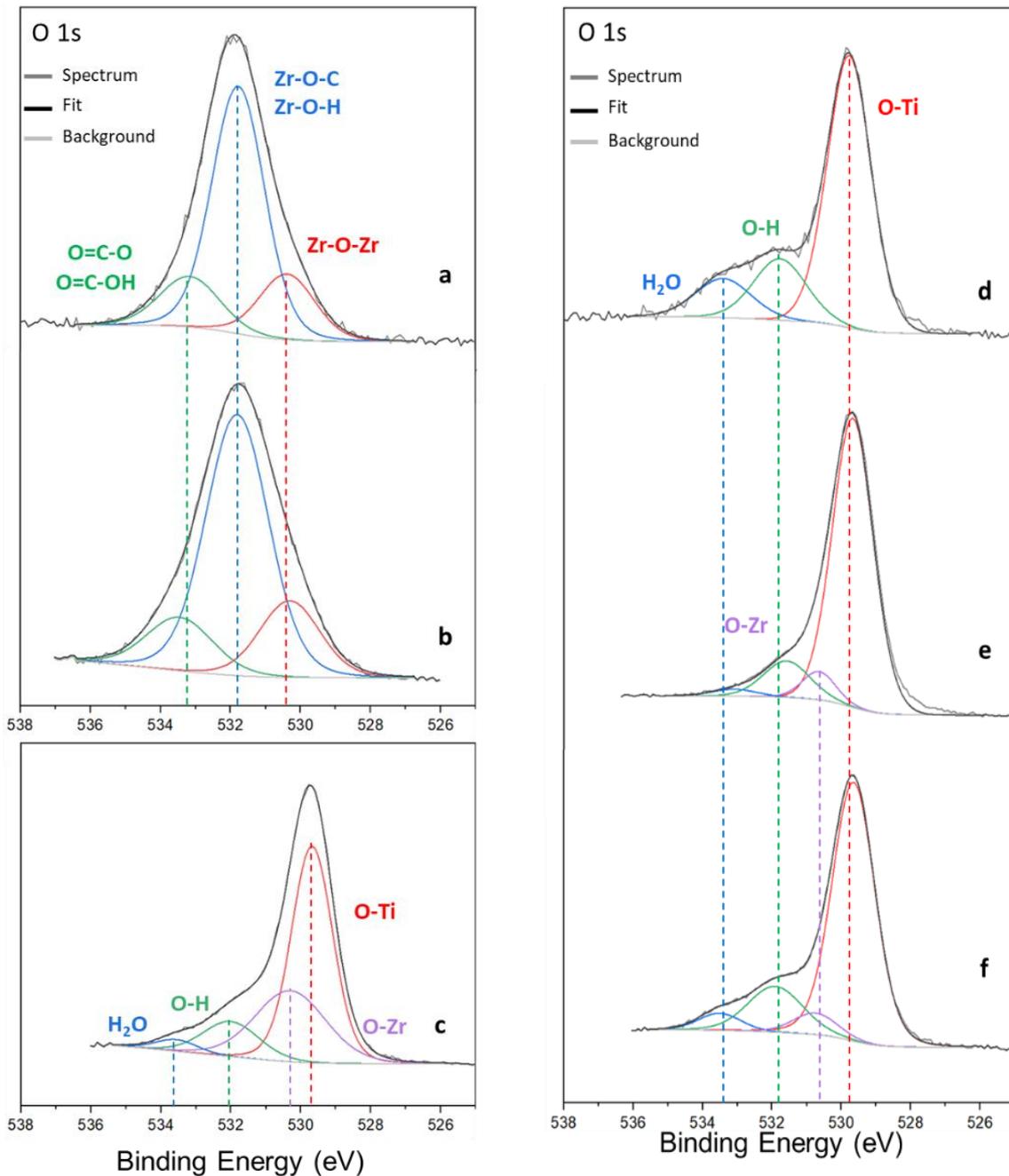


Figure III. 17 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales O 1s **(a)** de NH₂-UiO-66, **(b)** de NH₂-UiO-66/5% Au, **(c)** de 20% [NH₂-UiO-66/5% Au] /TiO₂, **(d)** de TiO₂ (P25), **(e)** de 5% NH₂-UiO-66/TiO₂ et **(f)** de [5% NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% Au.

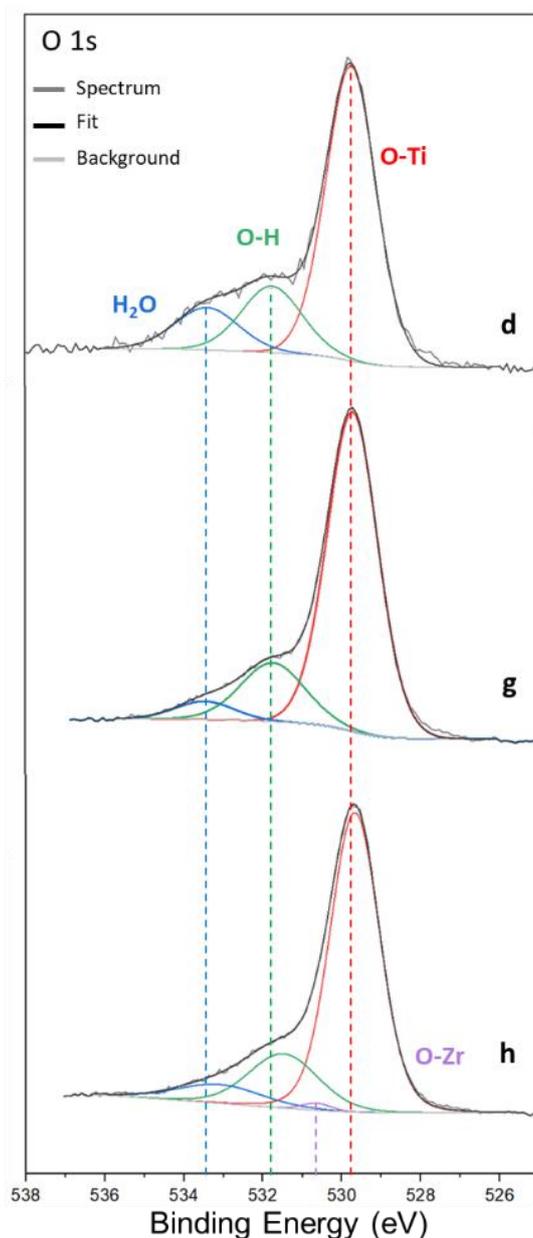


Figure III. 18 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales O 1s (d) de TiO₂ (P25), (g) de TiO₂/1%*m.* Au et (h) de [TiO₂/1%*m.* Au]/5%*m.* NH₂-UiO-66.

En se penchant sur les spectres du composite NH₂-UiO-66/5%*m.* Au, les contributions des orbitales C 1s et N 1s (Figure III. 21) sont semblables à celles du MOF seul, attestant bien la présence des ligands ATA. Les énergies de liaisons sont reportées dans le Tableau III. 6. Nous pouvons cependant observer un léger décalage de 0,3 eV du pic correspondant aux liaisons C–N sur le spectre de l’orbitale C 1s, présenté sur la Figure III. 21. b. Un tel décalage reste néanmoins trop faible et n’est donc pas significatif. Les pics du spectre de l’orbitale O 1s sur la Figure III. 17. b sont similaires à ceux du MOF NH₂-UiO-66 seul, avec des énergies de liaison équivalentes. En revanche, le pic correspondant à l’orbitale Zr 3d_{5/2} à 182,8 eV présente un

décalage de 0,4 eV vers des énergies de liaison plus faibles pour le composite, comparé à NH₂-UiO-66 (**Figure III. 20. a et b**), correspondant aux valeurs trouvées dans la littérature (204).

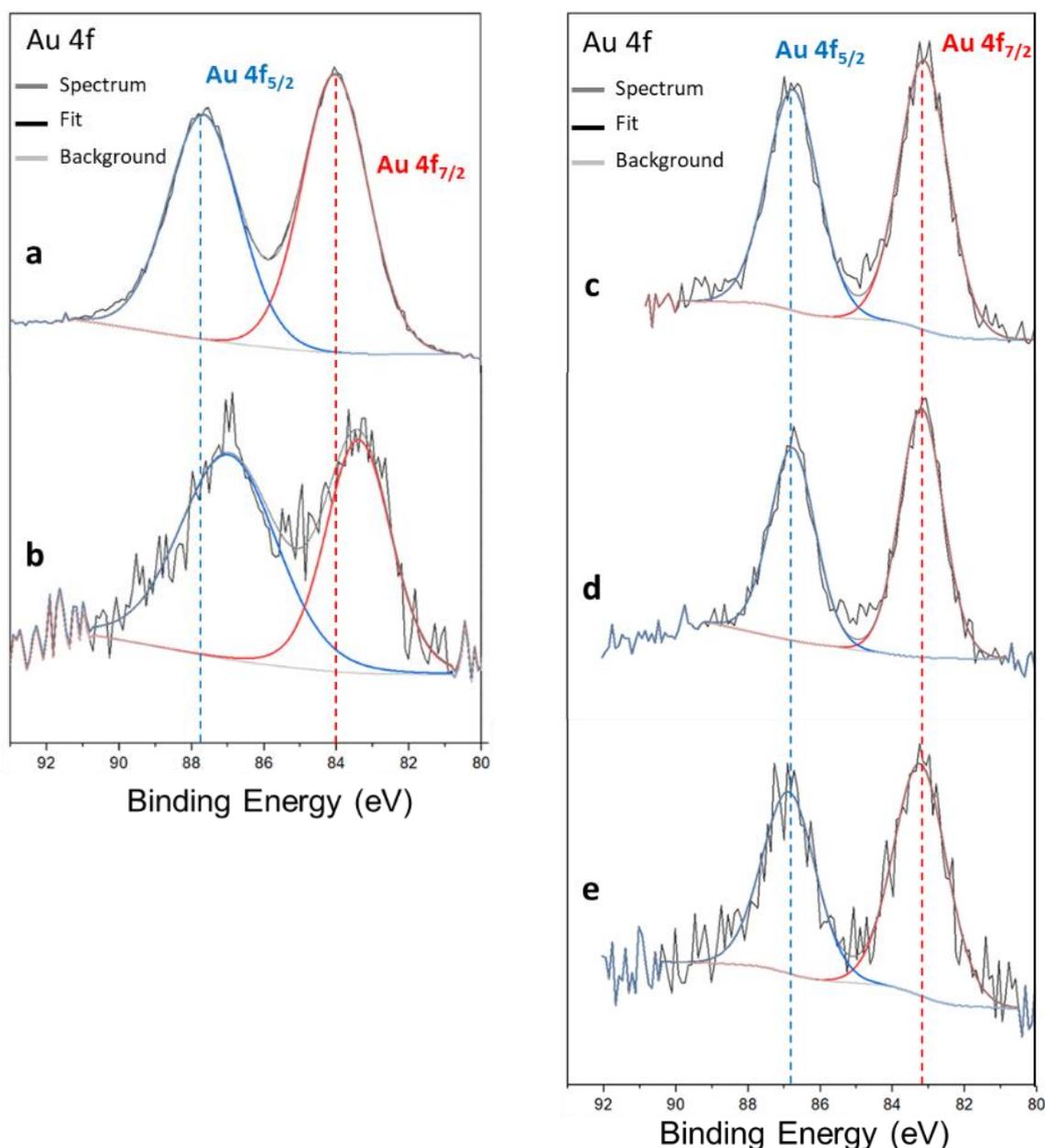


Figure III. 19 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Au 4f (**a**) de NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, (**b**) de 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*]/TiO₂*, (**c**) de TiO₂/1%*m. Au*, (**d**) de [TiO₂/1%*m. Au*]/5%*m. NH₂-UiO-66* et (**e**) de [5%*m. NH₂-UiO-66*/TiO₂]/1%*m. Au*.

Quant au spectre de l'orbitale Au 4f, présenté sur la **Figure III. 19. a**, les pics sont situés à des énergies de liaison de 84,0 eV et 87,7 eV pour les contributions Au 4f_{7/2} et Au 4f_{5/2}, respectivement. Ces valeurs sont cohérentes avec la bibliographie portant sur des études de composites de type NH₂-UiO-66/Au, attestant la bonne réduction de Au³⁺ en Au⁰ sur le MOF^{190,194}. Nous pouvons également noter que ces énergies de liaison sont semblables à celles de l'au dit massif (Au⁰), avec 84,0 eV pour la contribution Au 4f_{7/2}. Comparé aux composites

de type TiO₂/Au, l'orbitale Au 4f de NH₂-UiO-66/5%*m. Au* se trouve à des énergies de liaisons plus hautes, ce qui signifierait que la densité électronique des NP d'Or sur le MOF serait moins importante que les NP déposées sur le TiO₂. Cela peut se traduire par le fait que les e⁻ contenus dans le MOF ne migreraient pas vers les niveaux d'énergie des NP métalliques, comme le feraient les e⁻ du TiO₂ dans le cas d'interactions TiO₂/Au plus optimales. Or, comme l'ont démontré les observations faites par TEM, il existe néanmoins de vraies interfaces MOF/Au au sein du composite (**Figure III. 11**).

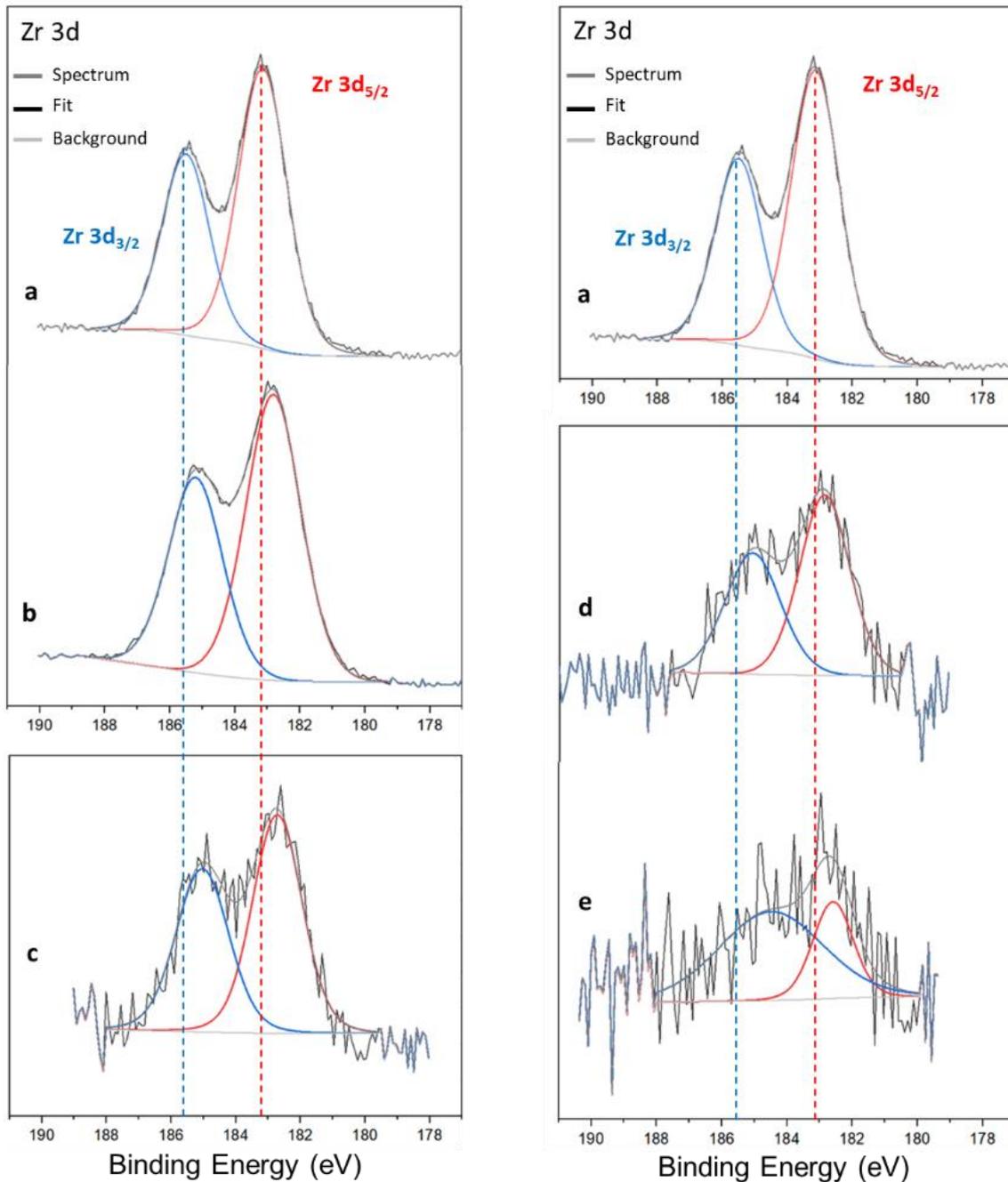


Figure III. 20 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d (a) de NH₂-UiO-66, (b) de NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, (c) de 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*]/TiO₂*, (d) de [TiO₂/1%*m. Au*]/5%*m. NH₂-UiO-66* et (e) de [5%*m. NH₂-UiO-66*/TiO₂]/1%*m. Au*.

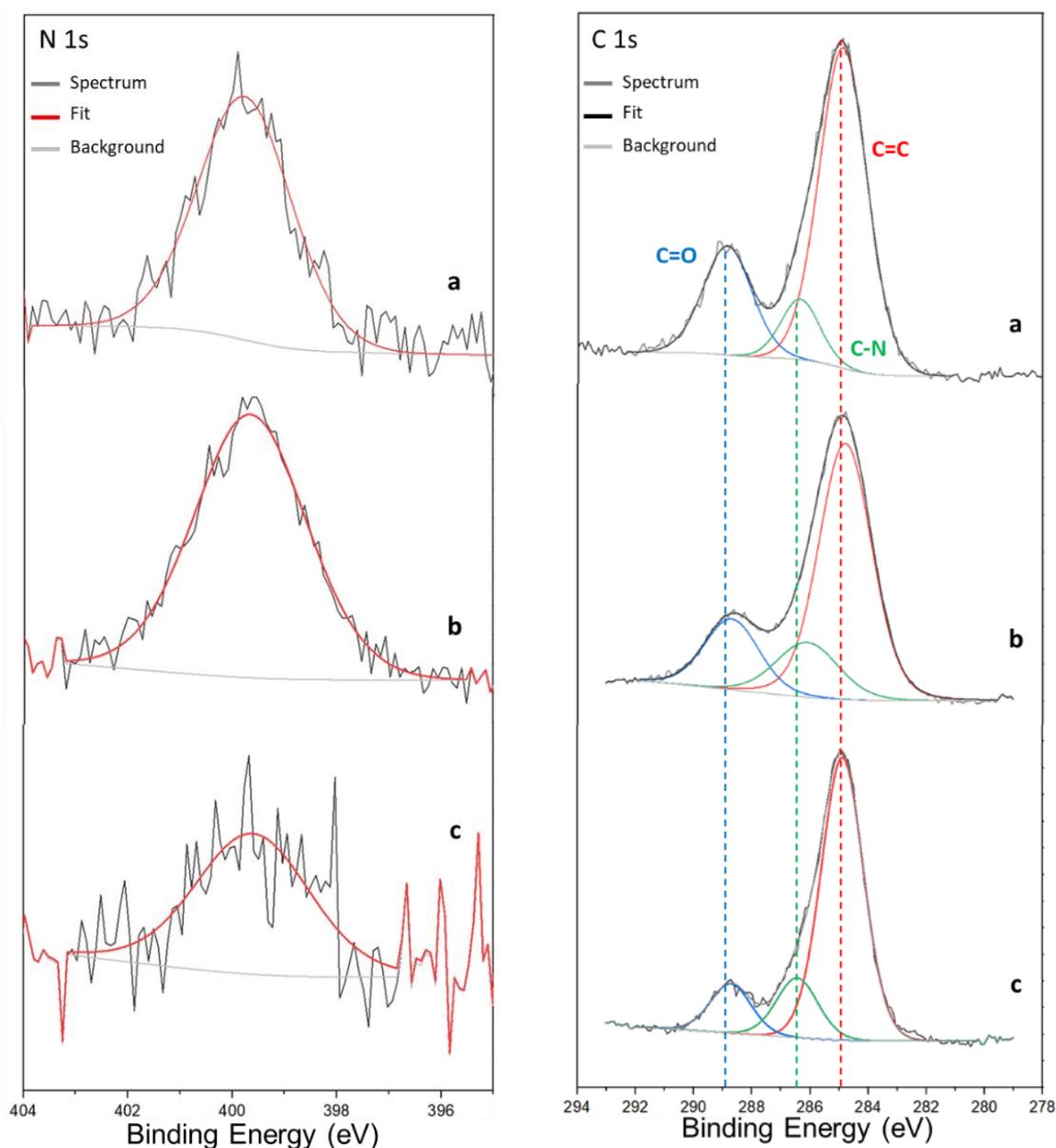


Figure III. 21 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales N 1s (gauche) et C 1s (droite) (a) de NH₂-UiO-66, (b) de NH₂-UiO-66/5%*m. Au* et (c) de 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*]/TiO₂.*

Les spectres XPS du composite 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*]/TiO₂, étant le mélange de la phase de TiO₂ avec le composite décrit juste ci-dessus, présentent quelques différences avec ce dernier. Les spectres des orbitales Ti 2p et O 1s sont semblables à ceux du TiO₂, présent en majorité au sein et à la surface du catalyseur. Sur la **Figure III. 17. c**, nous pouvons néanmoins constater que le pic de la contribution O–Zr se trouve à une énergie de liaison de 530,3 eV. Ce pic est plus intense comparé aux autres composites ternaires, pour cause du taux en MOF plus important. Cette contribution présente également un décalage de 0,4 eV vers des énergies de liaison plus basses, si nous la comparons à celle des autres composites (à 530,7 eV). Ce décalage de 1,5 eV est d'autant plus marqué, comparé aux contributions Zr–O–C et Zr–O–H,*

qui sont rassemblées dans le pic majoritaire du spectre du composite NH₂-UiO-66/5%*m. Au* à 531,8 eV (**Figure III. 17. b**). Ceci nous laisse penser que les atomes d'oxygène en surface du MOF auraient une densité électronique plus importante, qui pourrait être liée à la présence d'atomes Ti⁴⁺ dans leur environnement.

Sur la **Figure III. 19. b**, présentant les spectres de l'orbitale Au 4f, les pics du composite 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*]/TiO₂ sont observés à des énergies de liaison de 83,4 eV pour Au 4f_{7/2} et de 87,0 eV pour Au 4f_{5/2}. Ces valeurs sont différentes de celles relevées pour NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, mais sont semblables à celles des autres composites ternaires, significatives des interactions de surface entre les NP d'Or et le TiO₂²¹². Ceci nous indique qu'il y aurait des interactions entre les NP métalliques et le SC, soit le passage des e⁻ du TiO₂ aux NP d'Or, et confirmant l'existence d'une surface de contact entre le TiO₂ et l'Or. Si nous nous référons aux observations faites par TEM (**Figure III. 12**), où les NP métalliques entourant le MOF sont en contact avec les particules de TiO₂, et au spectre UV-Visible du composite sur la **Figure III. 9. b**, où la position de la bande d'absorption des NP d'Or suggère des interactions du métal à la fois avec le MOF et le TiO₂, nous pouvons alors supposer qu'il y a eu **création d'interfaces de type MOF–Au–TiO₂**.*

III. Evaluation des propriétés photocatalytiques des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au en fonction de la méthode de dépôt des NP d'Or

III.1. Investigation du phénomène de recombinaison des charges photogénérées au sein des catalyseurs

Des mesures de photoluminescence (PL) permettent d'avoir une estimation de la dynamique de recombinaison des charges photogénérées au sein d'un matériau et de comparer la durée de vie de ces charges entre les différents composites. Cette technique a été présentée plus en détails dans l'**Annexe C.9**.

La **Figure III. 22. a** rassemble les spectres PL des différents composites contenant du TiO₂. Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde d'excitation à 375 nm, qui correspond à l'énergie nécessaire pour la création de paires e⁻/h⁺ au sein du TiO₂. Nous pouvons tout d'abord observer que le TiO₂ seul présente le spectre le plus intense. Ce catalyseur émet donc plus d'énergie radiative après excitation lumineuse, due probablement à la recombinaison des charges photogénérées, ce qui signifie que le TiO₂ conduirait à un moins bon transfert de charges, comparé aux autres composites de la série.

Le dépôt de NP d'Or sur le SC TiO₂ réduit grandement la recombinaison des charges. En effet, le catalyseur TiO₂/1% m. Au. présente un spectre PL moins intense. Cette observation est certainement due au rôle de trappes à e⁻ des NP métalliques, qui permettent d'attirer les e⁻ sur leur niveau de Fermi. La création d'une barrière de Schottky empêche alors ces charges de retourner dans la CB du TiO₂, augmentant ainsi leur durée de vie^{17,27,162}.

L'ajout de MOF après dépôt de NP d'Or sur le TiO₂ semble diminuer davantage la recombinaison des paires e⁻/h⁺. En effet, le composite [TiO₂/1% m. Au] /5% m. NH₂-UiO-66 présente un spectre PL moins intense que celui de TiO₂/1% m. Au. Nous pouvons expliquer cela grâce à la possible interface entre le MOF et le TiO₂, comme le suggèrent les analyses par XPS, favorisant aussi le transfert des charges au sein du composite et améliorant par conséquent leur séparation.

Concernant le composite [5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /1% m. Au, soit avec un dépôt de NP métalliques après l'association du MOF avec le TiO₂, le spectre PL est le moins intense. C'est donc ce catalyseur qui présente le moins de recombinaison de charges parmi les échantillons de cette série, ce qui confirmerait l'existence d'interactions entre le MOF et le TiO₂ qui favoriseraient la séparation efficace des charges photogénérées. **Cette méthode de dépôt des NP d'Or pourrait donc mener à un meilleur contact entre les différents constituants.** Les NP métalliques pourraient également avoir un effet de trappes à e⁻ amélioré.

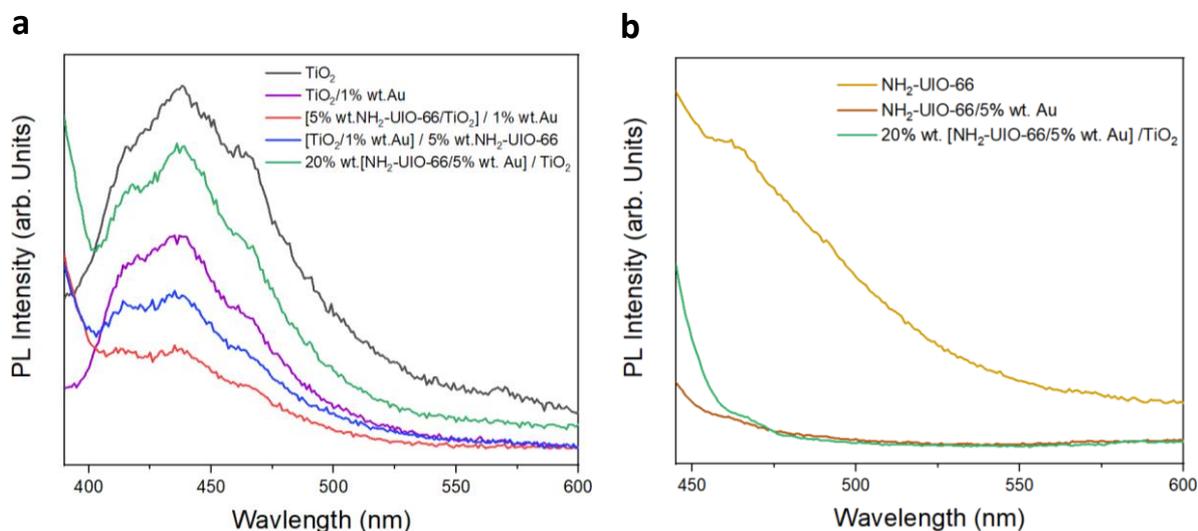


Figure III. 22 : Spectres PL des différents composites obtenus avec des longueurs d'onde d'excitation (a) à 375 nm et (b) à 420 nm.

D'un autre côté, le composite 20% m. [NH₂-UiO-66/5% m. Au] /TiO₂ semble être plus favorable aux recombinaisons des charges photogénérées que les autres composites ternaires. En effet, son spectre est plus intense que ceux des autres catalyseurs contenant des NP d'Or, ce qui signifierait l'existence d'une moins bonne séparation des paires e⁻/h⁺. Comme vu précédemment, suite aux analyses par spectroscopie UV-Visible (Figure III. 9. b), les NP métalliques au sein de ce composite interagiraient avec le TiO₂ mais aussi avec le MOF. Or, les

spectres XPS de l'orbitale Au 4f de NH₂-UiO-66/5%*m. Au* obtenus par XPS (**Figure III. 19. a**) suggèrent que les e⁻ contenus dans le MOF ne migrent pas vers les NP d'Or et, ceci malgré l'existence d'une interface MOF/Au. Cela pourrait expliquer le haut taux de recombinaison des charges photogénérées, comparé aux autres composites, malgré l'existence d'une interface MOF–Au–TiO₂ où les NP métalliques n'attireraient que les e⁻ provenant des niveaux d'énergie du TiO₂.

La **Figure III. 22. b** représente les spectres PL du MOF NH₂-UiO-66, de NH₂-UiO-66/5%*m. Au* et du composite 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂*, avec une longueur d'onde d'excitation à 420 nm. Cette longueur d'onde a été choisie pour mesurer uniquement les phénomènes de PL caractéristiques du MOF, car le TiO₂ P25 n'absorbe la lumière que jusqu'à 420 nm, dû à la phase rutile qu'il contient. Les autres composites ne contiennent pas une quantité de NH₂-UiO-66 suffisante pour mesurer la PL inhérente au MOF.

Le spectre PL de NH₂-UiO-66 est bien plus intense que ceux de l'échantillon NH₂-UiO-66/5%*m. Au* et de 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂*, indiquant que l'ajout de NP d'Or réduit grandement le taux de recombinaison des charges e⁻/h⁺ photogénérées au sein du MOF. Comme nous le suggéraient les observations faites par TEM (**Figure III. 11**), il existe bien une interface entre les NP d'Or et le MOF NH₂-UiO-66 qui, malgré les déductions faites suite aux analyses par spectroscopie XPS, permettrait la migration des e⁻ photogénérés des MOF jusqu'au NP métalliques et donc induirait un effet de trappes à e⁻.

Le composite 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂* semble présenter un signal PL légèrement plus intense que celui de NH₂-UiO-66/5%*m. Au* vers 450 nm, démontrant une plus importante recombinaison des charges photogénérées avec l'ajout de TiO₂ (qui est aussi le composant majoritaire). Ceci pourrait être dû à une diminution de l'effet de trappes à e⁻ des NP d'Or pour les charges générées au sein du MOF. En effet, les analyses XPS précédentes ont révélé que les atomes d'Or ont une densité électronique accrue après l'ajout de TiO₂, due aux transferts d'e⁻ du TiO₂ jusqu'aux NP métalliques et à la formation d'une barrière de Schottky. Les NP d'Or auraient alors plus d'affinité avec le TiO₂ qu'avec NH₂-UiO-66 et attireraient préférentiellement, dans leurs niveaux d'énergie, les e⁻ générés au sein du SC TiO₂ plutôt que ceux créés dans le MOF.

III. 2. Evaluations de l'activité photocatalytique des composites NH₂-UiO-66/TiO₂/Au pour la réduction du CO₂

III.2.1. Activité photocatalytique sous illumination solaire

Chaque composite préparé avec les différentes méthodes de dépôt de NP d'Or mises en œuvre a été testé pour la réduction en phase gazeuse du CO₂ par voie photocatalytique sous

irradiation d'une lampe solaire artificielle en conditions humides, comme présenté dans le précédent chapitre (et l'Annexe B.). Les résultats obtenus après 5h sous illumination sont reportés dans le **Tableau III. 7** et les taux de production moyens sont également représentés et comparés sur la **Figure III. 23**.

Nous pouvons tout d'abord constater que le composite TiO₂/1%*m. Au* semble avoir une intéressante activité photocatalytique pour la réduction du CO₂, avec une importante sélectivité électronique de 78% pour la formation du CH₄. En revanche, le catalyseur NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, lui, ne présente aucune activité photocatalytique.

Le mélange de ce dernier composite avec le TiO₂, soit le catalyseur 20%*m. [NH₂-UiO-66/5%*m. Au*] /TiO₂*, présente une amélioration de l'activité photocatalytique, comparée à celle du catalyseur NH₂-UiO-66/5%*m. Au*, avec des taux de production moyens de 15,3 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur} pour le H₂ et de 1,1 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur} pour le CH₄, et avec une sélectivité de seulement 18% pour ce dernier. Nous pouvons affirmer, aux premiers abords, que l'ajout du SC TiO₂ est nécessaire pour la production de CH₄ ou de H₂. Avec les observations faites suite aux diverses caractérisations (spectroscopie UV-Visible, TEM et XPS), nous avons supposé l'existence d'une interface MOF–Au–TiO₂, qui pourrait améliorer la séparation des charges photogénérées. Néanmoins, les analyses PL ont démontré une importante recombinaison des charges, comparée aux autres composites. De plus, les sites actifs pour la réduction du CO₂ sont probablement plutôt localisés à la surface du TiO₂. S'ajoute à cela, la capture des molécules de CO₂ dans le réseau poreux du MOF qui forme des agrégats encerclés de NP métalliques. Il est donc possible que la diffusion du réactif du MOF jusqu'au TiO₂ soit alors plus difficile, due à cette agrégation, ce qui pourrait expliquer la pauvre sélectivité du catalyseur pour la formation du CH₄, comparée aux autres photocatalyseurs ternaires.

Concernant les deux autres composites ternaires [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* et [5%*m. NH₂-UiO-66*/TiO₂] /1%*m. Au*, nous pouvons observer une amélioration de l'activité photocatalytique, notamment pour la réduction du CO₂, avec des taux de production moyens de 10,4 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur} et 13,3 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur}, respectivement. Le catalyseur [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* ne présente pas une importante production de H₂ ou de CH₄, mais conduit à une meilleure sélectivité de 76% pour la formation de ce dernier. Ces sélectivités électroniques sont proches de celle observée pour le catalyseur TiO₂/1%*Au*. De plus, les taux de production de ces deux composites (TiO₂/1%*m. Au* et [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66*) en fonction du temps, présentés sur les **Figure III. 24. a et b**, semblent suivre la même cinétique. Ces deux catalyseurs ont des activités photocatalytiques similaires, suivant la même cinétique et avec des sélectivités pour la production du CH₄ et du H₂ équivalentes, mais avec des productions moindres pour [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66*. Nous pouvons alors supposer que le matériau TiO₂/1%*m. Au* serait ici principalement responsable de l'activité photocatalytique et que l'ajout ultérieur de MOF par mélange physique a pour conséquence de diminuer les productions de H₂ et CH₄. Or, il a été vu par analyses PL que le

catalyseur [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* présente moins de recombinaison des charges photogénérées que TiO₂/1%*m. Au*. A ce stade, nous pouvons ainsi supposer que cette baisse de production pourrait provenir de la difficulté pour les réactifs (adsorbés sur NH₂-UiO-66) à migrer vers les sites actifs du TiO₂/1%*m. Au*.

Tableau III. 7 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques de TiO₂/1%*m. Au*, NH₂-UiO-66/5%*m. Au* et des différents composites ternaires, calculés après 5 h sous irradiation solaire.

	Taux de production moyen ($\mu\text{mol/h/g}_{\text{catalyseur}}$)		Taux de production moyen ($\mu\text{mol/h/m}^2_{\text{irradié}}$)		Production cumulée durant 5h ($\mu\text{mol/g}_{\text{catalyseur}}$)		Sélectivité électronique (%)		
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>	17,9	21,1	456,6	539,6	93	111	22	78	0
NH ₂ -UiO-66/5% <i>m. Au</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
[5% <i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1% <i>m. Au</i>	32,8	13,3	772,2	313,4	170	69	37	63	0
[TiO ₂ /1% <i>m. Au</i>] /5% <i>m. NH₂-UiO-66</i>	9,7	10,4	228,5	244,8	50	54	20	76	4
20% <i>m. [NH₂-UiO-66/5%<i>m. Au</i>] /TiO₂</i>	15,3	1,1	380,8	28,3	79	6	76	18	6

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

Enfin, le composite [5%*m. NH₂-UiO-66/TiO₂*] /1%*m. Au*, qui présente le moins de recombinaison des charges (selon les mesures de PL), montre les meilleures productions en H₂ et en CH₄, comparées aux autres composites ternaires (MOF/TiO₂/Au), mais avec une sélectivité de 63% pour la formation du CH₄. Sur la **Figure III. 24. c**, représentant la vitesse de production de [5%*m. NH₂-UiO-66/TiO₂*] /1%*m. Au*, nous pouvons constater que les cinétiques de production du H₂ et du CH₄ sont différentes de celles observées avec TiO₂/1%*m. Au* et de [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66*, avec une production importante de H₂ durant la première heure sous irradiation solaire. Nous pouvons supposer que la jonction MOF/TiO₂, formée durant la synthèse des composites, permettrait un meilleur transfert des e⁻ photogénérés entre les composants et que les NP d'Or, déposées par la suite, mèneraient à une séparation des charges plus efficace. Nous pouvons également ajouter que la taille des NP d'Or déposées a certainement un impact. En effet, leur petites tailles (une moyenne de 2,5 nm) et leur dispersion assez homogène favorise probablement l'effet de trappe à e⁻ des NP métalliques^{14,163,165}.

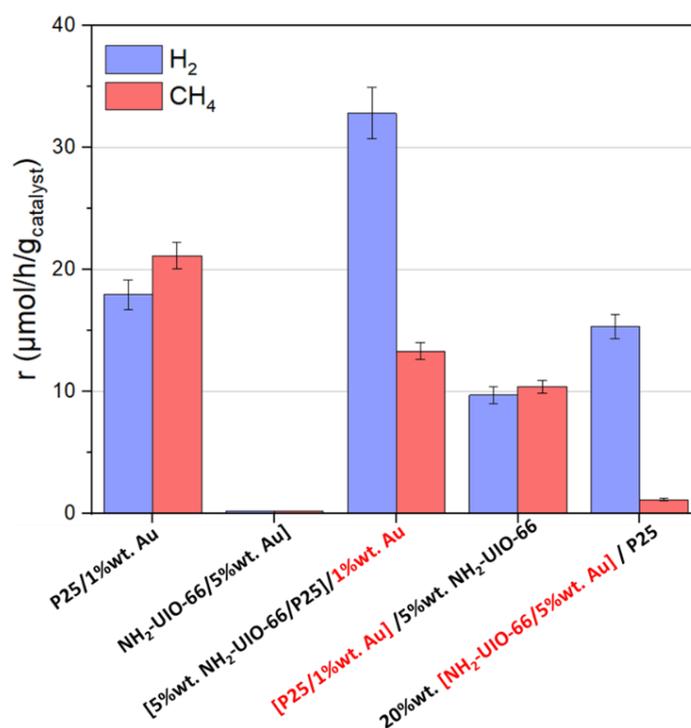


Figure III. 23 : Taux de production moyens de H₂ et CH₄ de TiO₂/1%wt. Au, NH₂-UiO-66/5%wt. Au et des différents composites ternaires durant 5h sous irradiation solaire.

Les différentes méthodes de dépôt de NP d'Or ont, de toute évidence, une certaine influence sur l'activité photocatalytique. La création d'interfaces entre les différents composants des catalyseurs MOF/TiO₂/Au peut favoriser ou non le transfert des charges photogénérées et la migration des molécules de CO₂ vers les sites actifs du TiO₂.

Néanmoins, il est important de souligner que le composite binaire TiO₂/1%wt. Au, sans MOF, reste le plus efficace pour la photo-réduction du CO₂ parmi les catalyseurs de cette série d'échantillons, présentant les meilleures production et sélectivité pour le CH₄. Ceci pourrait être dû à la disponibilité des sites actifs du catalyseur. De plus, les NP d'Or, œuvrant déjà comme des trappes à e⁻, pourraient également jouer le rôle additionnel de co-catalyseur et les e⁻ occupant leurs niveaux d'énergie participeraient à la réduction du CO₂, ce qui améliorerait encore l'activité photocatalytique.

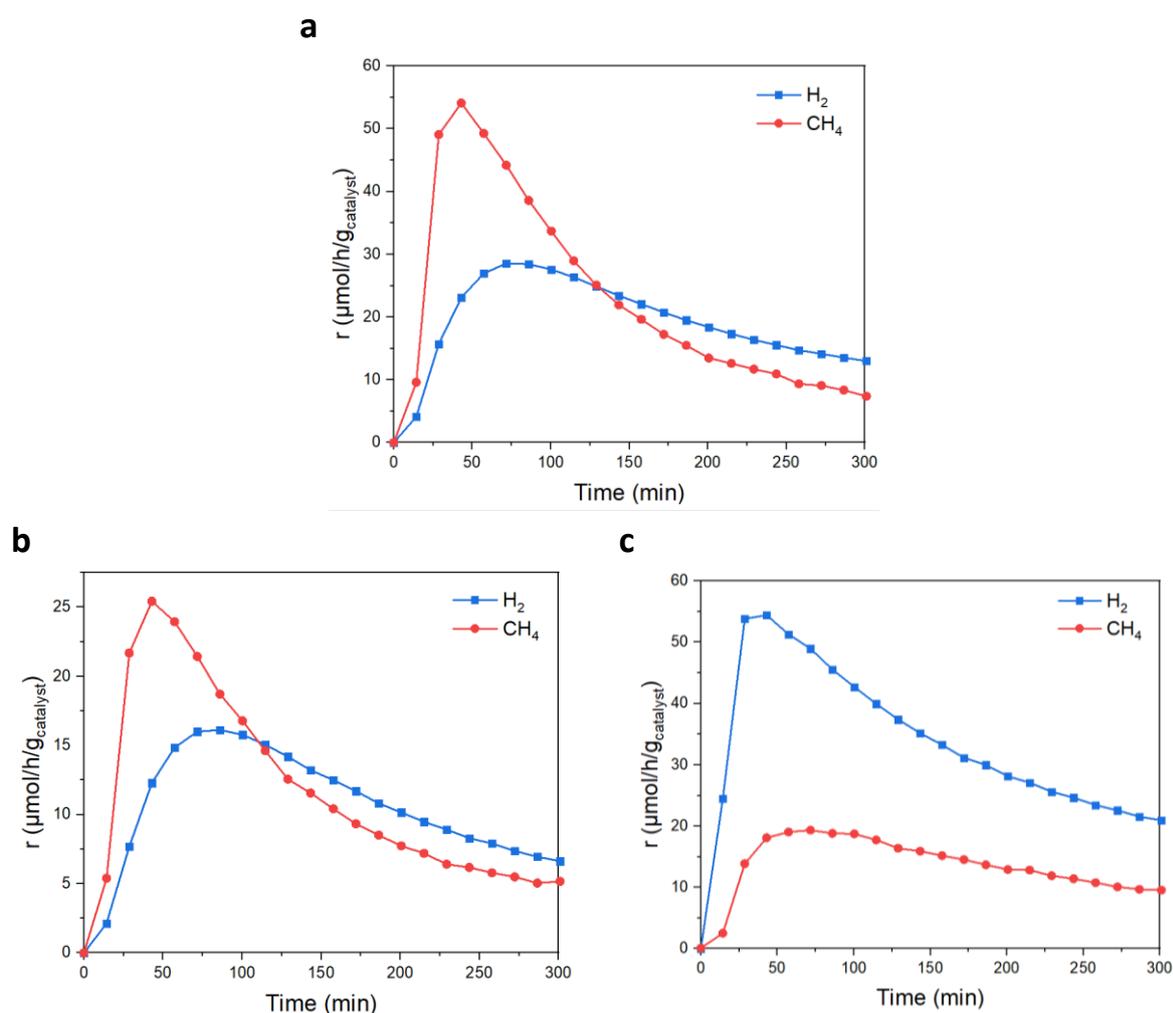


Figure III. 24 : Taux de production de H_2 et CH_4 au cours du temps (a) de $\text{TiO}_2/1\% \text{ Au}$, (b) de $[\text{TiO}_2/1\% \text{ Au}] /5\% \text{ NH}_2\text{-UiO-66}$ et (c) de $[5\% \text{ NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2] /1\% \text{ Au}$.

III.2.2. Activité photocatalytique sous lumière visible et rendements quantiques

Des tests photocatalytiques complémentaires ont été réalisés sous lumière visible, en utilisant deux filtres qui coupent respectivement les rayonnements en dessous de 400 et 420 nm. Ces tests ont été effectués sur les catalyseurs $\text{TiO}_2/1\% \text{ Au}$, $[\text{TiO}_2/1\% \text{ Au}] /5\% \text{ NH}_2\text{-UiO-66}$ et $[5\% \text{ NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2] /1\% \text{ Au}$, car ils présentent les meilleures activités sous lumière solaire. Leurs spectres UV-Visible sont rappelés sur les **Figure III. 25**. Comme vu précédemment, le TiO_2 absorbe principalement les rayonnements UV (zone grise) (qui ont été coupés par le filtre à 400 nm) et une petite partie entre 400 et 420 nm (zone jaune), due à la phase rutile présente au sein du catalyseur. Nous pouvons noter que le MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ a une meilleure capacité d'absorption dans cette gamme de longueurs d'onde. Le but de ces tests complémentaires est d'étudier le rôle de chaque composant au sein des catalyseurs MOF/ TiO_2 /Au dans les processus de photo-réduction du CO_2 .

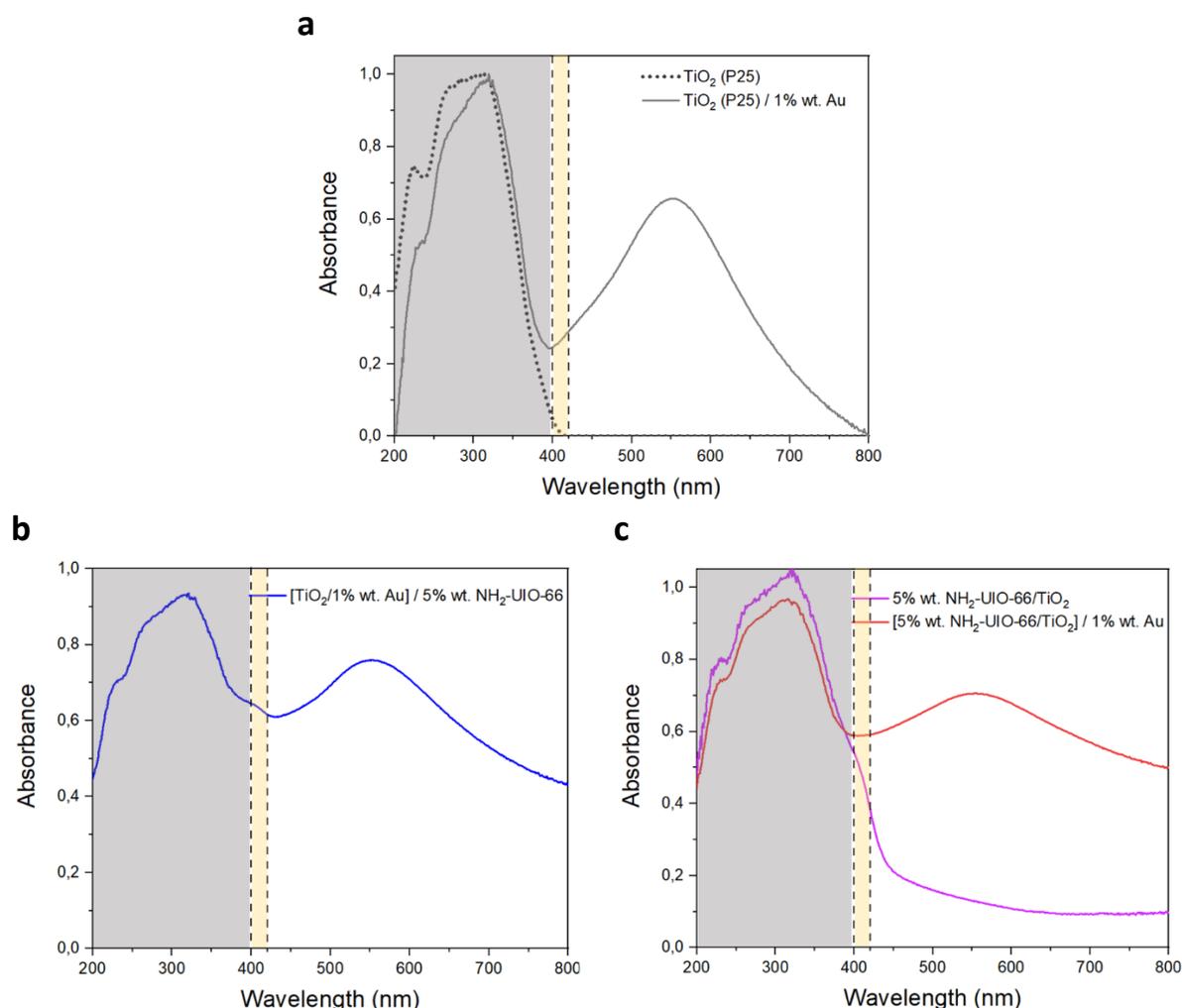


Figure III. 25 : Spectres d'absorption UV-Visible (a) de TiO₂ et TiO₂/1% m. Au, (b) de [TiO₂/1% m. Au] / 5% m. NH₂-UiO-66 et (c) de 5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ et [5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] / 1% m. Au.

Les résultats de ces tests photocatalytiques sous lumière visible sont reportés dans le **Tableau III. 8** et les taux de production en fonction du temps d'irradiation sont représentés sur les **Figure III. 26, 27 et 28**.

Avec le filtre à 420 nm, nous n'observons pratiquement aucune activité photocatalytique pour les trois catalyseurs. Comme vu dans le chapitre précédent, cela nous indique que l'énergie absorbée par les NP d'Or ne mène pas à la génération des charges nécessaires pour la formation du CH₄ ou du H₂. Il n'y a donc ici probablement pas de phénomène RPSL induit par les NP métalliques.

Les tests effectués avec le filtre à 400 nm révèlent une légère activité photocatalytique, que nous pouvons donc considérer comme l'activité sous irradiation entre 400 et 420 nm. Pour le catalyseur TiO₂/1% m. Au, cette activité viendrait certainement de la contribution de la phase rutile du TiO₂ (P25) qui absorbe encore la lumière dans cette zone, comme énoncé dans le chapitre II. Ici, les productions de H₂ et CH₄ sont beaucoup moins importantes sous lumière visible. Cependant, la sélectivité électronique pour la formation du CH₄ augmente, passant de

78% à 92%. A contrario, cette sélectivité semble diminuer pour le composite [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* sous lumière visible, allant de 76% à 57%. Dans ce cas présent, l'ajout du MOF NH₂-UiO-66 diminue bien la capacité du catalyseur à réduire le CO₂ par voie photocatalytique, sous irradiation solaire et visible. Le composite [5%*m. NH₂-UiO-66/TiO₂*] /1%*m. Au* présente aussi des productions un peu plus importantes que [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* sous lumière visible et avec une sélectivité pour la formation du CH₄ augmentée à 83%.

Tableau III. 8 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques de TiO₂/1%*m. Au*, de [TiO₂/1%*m. Au*] /5%*m. NH₂-UiO-66* et de [5%*m. NH₂-UiO-66/TiO₂*] /1%*m. Au* calculés après 5 h sous irradiation solaire et sous lumière visible.

		Taux de production moyen (μmol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μmol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μmol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO₂/1%<i>m. Au</i>	Solaire (300-900nm)	17,9	21,1	456,6	539,6	93	111	22	78	0
	400-900nm	0,3	0,9	9,5	29,7	1	5	8	92	0
	420-900nm	0	0,3	0	8,4	0	2	-	-	-
[TiO₂/1%<i>m. Au</i>] /5%<i>m. NH₂-UiO-66</i>	Solaire (300-900nm)	9,7	10,4	228,5	244,8	50	54	20	76	4
	400-900nm	0,1	0,1	2,9	3,2	1	1	24	57	19
	420-900nm	0	0	0	0,6	0	0	-	-	-
[5%<i>m. NH₂-UiO-66/TiO₂</i>] /1%<i>m. Au</i>	Solaire (300-900nm)	32,8	13,3	772,2	313,4	170	69	37	63	0
	400-900nm	0,3	0,4	6,8	9,3	2	2	17	83	0
	420-900nm	0	0	0	0,6	0	0	-	-	-

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

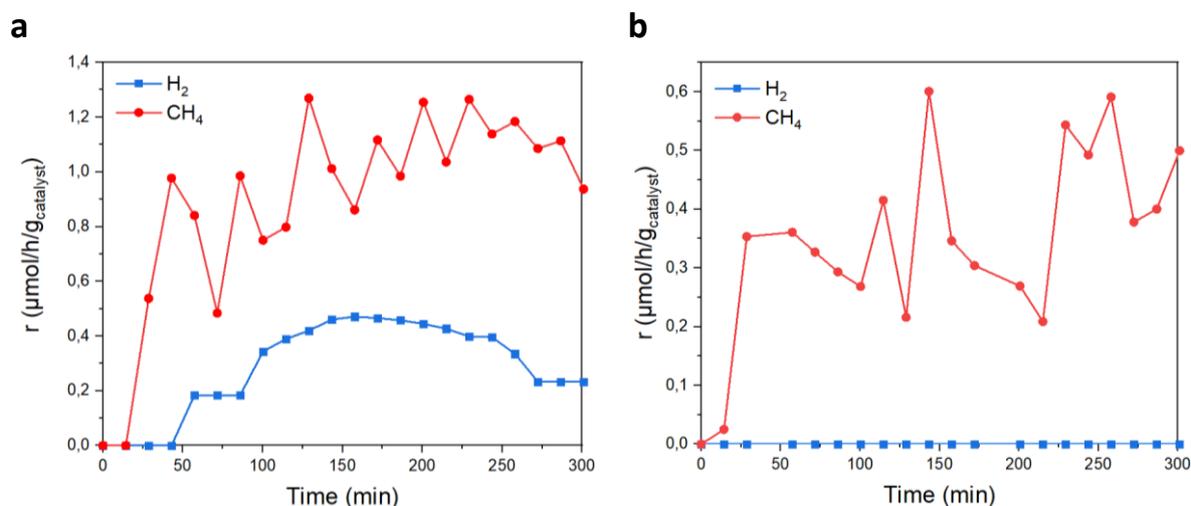


Figure III. 26 : Taux de production de H_2 et CH_4 au cours du temps du composite $\text{TiO}_2/1\% \text{m. Au}$ sous lumière visible avec (a) le filtre à 400 nm et (b) le filtre à 420 nm.

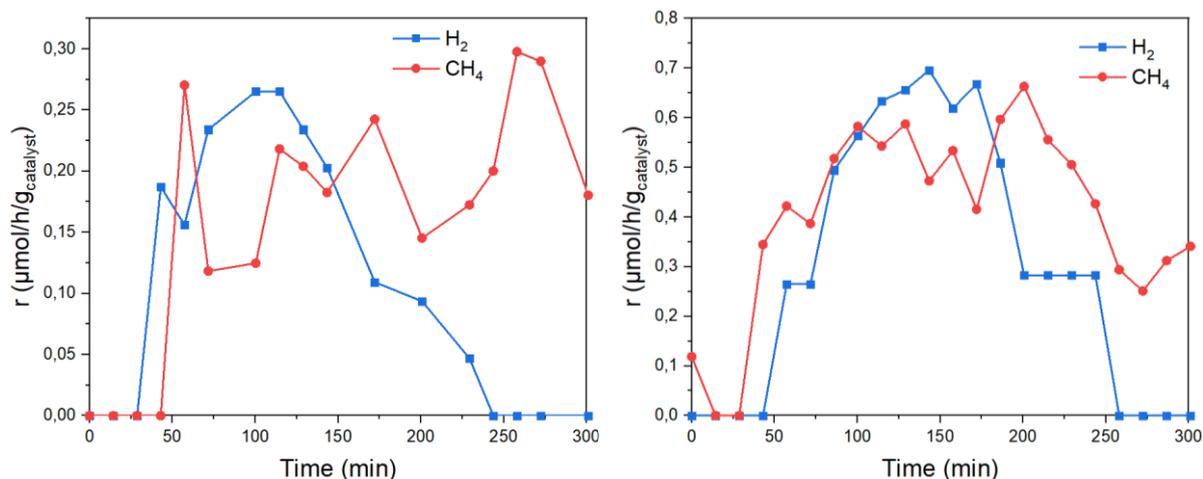


Figure III. 27 : Taux de production de H_2 et CH_4 au cours du temps du composite $[\text{TiO}_2/1\% \text{m. Au}] / 5\% \text{m. NH}_2\text{-UiO-66}$ sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.

Figure III. 28 : Taux de production de H_2 et CH_4 au cours du temps du composite $[5\% \text{m. NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2] / 1\% \text{m. Au}$ sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.

Suite à ces tests, les **rendements quantiques globaux** ont été calculés à partir des taux de production moyen ramenés à la surface irradiée (comme vu dans le précédent chapitre et l'Annexe B.3.1). Les valeurs sont reportées dans le **Tableau III. 9**. Le catalyseur $\text{TiO}_2/1\% \text{m. Au}$ présente les meilleures efficacités quantiques, de l'ordre de 0,00574%, sous lumière solaire et de 0,00028% avec le filtre à 400 nm.

Si nous comparons ce catalyseur aux composites ternaires $[\text{TiO}_2/1\% \text{m. Au}] / 5\% \text{m. NH}_2\text{-UiO-66}$ et $[5\% \text{m. NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2] / 1\% \text{m. Au}$, de plus faibles rendements quantiques sont obtenus pour ces derniers, en particulier sous lumière visible avec des efficacités de 0,00004% et de

0,00010%, respectivement. Ceci signifie que ces deux catalyseurs utilisent efficacement au moins deux fois moins de photons émis entre 400 et 420 nm que TiO₂/1%*m.* Au (sans MOF) pour générer les charges permettant la formation des différents produits. Ces observations nous confirment bien l'effet néfaste du MOF qui semble diminuer l'efficacité photocatalytique des composites. Or le MOF NH₂-UiO-66 absorbe bien la lumière dans cette gamme de longueur d'onde. Nous pouvons en déduire que, soit les quantités de MOF introduites (5%*m.*), soit la méthode de dépôt de NP d'Or choisie ((i) sur le composite binaire NH₂-UiO-66/TiO₂, préalablement synthétisés et (ii) individuellement sur les composants, (ii.a) sur le TiO₂ seul ou (ii.b) sur le MOF seul, avant mélange physique en solution aqueuse) sont à l'origine de cette baisse d'activité photocatalytique.

Tableau III. 9 : Rendements quantiques des composites TiO₂/1%*m.*Au, [TiO₂/1%*m.* Au]/5%*m.* NH₂-UiO-66 et [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/1%*m.* Au calculés après 5h sous irradiation solaire et sous lumière visible.

		Rendement quantique (%) (± 0,00001%)
TiO₂/1%<i>m.</i> Au	Solaire (300-900nm)	0,00574
	400-900nm	0,00028
	420-900nm	0,00001
[TiO₂/1%<i>m.</i> Au] /5%<i>m.</i> NH₂-UiO-66	Solaire (300-900nm)	0,00265
	400-900nm	0,00004
	420-900nm	0
[5%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂] /1%<i>m.</i> Au	Solaire (300-900nm)	0,00444
	400-900nm	0,00010
	420-900nm	0

En effet, en comparant les composites ternaires [TiO₂/1%*m.* Au]/5%*m.* NH₂-UiO-66 et [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/1%*m.* Au, nous observons que ce dernier présente un rendement quantique sous lumière visible deux fois plus important que le premier. Cela pourrait provenir du MOF présent au sein des composites, qui permettrait tout de même l'absorption de photons participant aux réactions redox mises en jeu. Or, les quantités expérimentales de MOF (obtenus par ATG) sont de 4%*m.* pour les deux composites [TiO₂/1%*m.* Au]/5%*m.* NH₂-UiO-66 et [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/1%*m.* Au. Aussi, la meilleure efficacité quantique de l'échantillon [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/1%*m.* Au ne serait peut-être pas due à une meilleure absorption des photons, mais à une meilleure capacité à séparer les charges photogénérées, ce qui serait la cause de cette différence de rendement. En d'autres termes, [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/1%*m.* Au, qui présente une meilleure séparation des charges (comme vu par mesure PL), permettrait qu'un plus grand nombre d'e⁻ générés par l'absorption des photons soient en mesure d'intervenir dans les réactions d'oxydo-réduction de surface.

Conclusion

Tout au long de ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'étude de différentes méthodes de dépôt de NP d'Or et de leur influence sur les propriétés de surface, et optiques des catalyseurs de type NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, ainsi que sur l'activité photocatalytique de ces derniers. Une série de trois composites ternaires a été préparée, contenant **1% m. de NP d'Or**. Les NP métalliques ont été déposées par imprégnation/réduction **(i)** sur un composite binaire 5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂ (déjà synthétisé par mélange physique en solution aqueuse) donnant **[5% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] / 1% m. Au**, **(ii)** sur le TiO₂ seul avant mélange physique avec le MOF NH₂-UiO-66 (**[TiO₂/1% m. Au] / 5% m. NH₂-UiO-66**) et enfin **(iii)** sur le MOF seul avant de l'associer avec le TiO₂ (**20% m. [NH₂-UiO-66/5% m. Au] / TiO₂**). L'idée première de cette étude était de comparer les différentes interfaces ou jonctions obtenues entre les composants (MOF et TiO₂) et les NP d'Or, en espérant améliorer leur contact pour augmenter la capacité des composites à réduire le CO₂ par voie photocatalytique.

Des premières caractérisations (DRX, ATG) ont été réalisées pour s'assurer de la présence de tous les composants et pour vérifier que les structures du TiO₂ et de NH₂-UiO-66 n'aient pas été endommagées au cours des synthèses. Par analyses BET, il a été noté que le dépôt des NP d'Or a une influence sur la porosité des matériaux. Nous pouvons notamment observer une baisse de la surface spécifique après dépôt sur le MOF et une augmentation de la mésoporosité du TiO₂ par l'apparition d'une porosité intra-granulaire.

La méthode de dépôt choisie a également un impact sur la taille et la répartition des NP d'Or sur les composites, certainement dues à l'affinité différente de ces NP métalliques avec les supports. En effet, les NP d'Or forment des agrégats autour du MOF, tandis que nous observons une dispersion plus homogène des NP avec des tailles plus petites sur le TiO₂, ce qui peut avoir un impact sur l'activité photocatalytique. Malgré la grande taille de NP d'Or au sein du composite **20% m. [NH₂-UiO-66/5% m. Au] / TiO₂**, ce dernier semblait présenter une jonction MOF–Au–TiO₂. Cependant, la recombinaison des charges photogénérées reste importante. La moins bonne séparation des charges serait ici due aux interactions existantes entre le MOF et les NP d'Or, diminuant probablement la migration des e⁻ générés au sein du TiO₂ vers les niveaux d'énergie de ces NP métalliques. Nous pouvons aussi suggérer que les réactifs adsorbés dans les pores du MOF ne migrent pas efficacement vers les sites actifs, soit le couple Ti⁴⁺/Ti³⁺ en surface du TiO₂, ce qui expliquerait la pauvre activité photocatalytique de ce catalyseur pour la formation du CH₄ et du H₂.

Pour cette même raison, le composite **[TiO₂/1% m. Au] / 5% m. NH₂-UiO-66** présente de plus faibles productions de CH₄ et de H₂ que le matériau TiO₂/1% m. Au sans MOF, malgré une meilleure séparation des charges au sein du composite ternaire. Les tests complémentaires sous lumière visible ont démontré que, même si le MOF NH₂-UiO-66 absorbe la lumière dans cette gamme du spectre solaire, ces photons absorbés n'évoluent pas efficacement et ne

mèneraient pas à la génération des e⁻ qui participent aux réactions de réduction mises en jeu. Enfin, le catalyseur [5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /1%*m.* Au présente une meilleure séparation des charges photogénérées et de meilleures productions de CH₄ et H₂ que [TiO₂/1%*m.* Au] /5%*m.* NH₂-UiO-66. La raison pourrait être **une interface de meilleure qualité entre NH₂-UiO-66 et TiO₂**. Cette méthode de dépôt de NP d' Au, soit sur le composite binaire 5%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ préalablement synthétisé, semble donc être la plus optimale.

La méthode de déposition et le taux de NP d' Au ont un impact sur les capacités photocatalytiques des composites de type NH₂-UiO-66/TiO₂/Au à réduire le CO₂ sous irradiation solaire. Pour augmenter leur activité photocatalytique, il serait nécessaire d'améliorer l'interface entre le MOF et le TiO₂. Il serait donc intéressant de travailler sur le composant NH₂-UiO-66 pour améliorer la capture du CO₂ et favoriser les transferts du réactif vers les sites actifs du TiO₂.

Chapitre IV : Modification du MOF NH₂-UiO-66 pour l'élaboration de composites MOF/TiO₂/Au : caractérisations et propriétés photocatalytiques

Liste des figures

Figure IV. 1 : Représentation schématique de la synthèse des MOF NH ₂ -UiO-66 modifiés par la substitution de ligands organiques.	174
Figure IV. 2 : Diffractogrammes des rayons-X des différents MOF NH ₂ -UiO-66 modifiés.....	175
Figure IV. 3 : Images MEB de (a) NH ₂ -UiO-66, (b) NH ₂ -UiO-66-FA(100mmol+HCl) et (c) NH ₂ -UiO-66-FA(200mmol+HCl).....	176
Figure IV. 4 : Images MEB et distribution des tailles des particules du MOF NH ₂ -UiO-66-FA(100eq) (distribution de taille des particules de MOF faite par étude statistique sur un échantillon de 85 particules avec ImageJ).	177
Figure IV. 5 : Image MEB et distribution des tailles des particules du MOF NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O) (distribution de taille des particules de MOF faite par étude statistique sur un échantillon de 160 particules avec ImageJ).	178
Figure IV. 6 : Images MEB et distribution des tailles des particules du MOF NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O) (distribution de taille des particules de MOF faite par étude statistique sur un échantillon de 190 particules avec ImageJ).	178
Figure IV. 7 : Courbes ATG des différents MOF.....	179
Figure IV. 8 : Courbes ATG des MOF (a) NH ₂ -UiO-66 non-modifié, (b) NH ₂ -UiO-66-FA(100mmol+HCl), (c) NH ₂ -UiO-66-FA(200mmol+HCl), (d) NH ₂ -UiO-66-FA(100eq), (e) NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O) et (f) NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O). Ordonnée noire : perte de masse de l'échantillon. Ordonnée rouge : normalisation par rapport à la masse de ZrO ₂	180
Figure IV. 9 : Spectres FT-IR ATR des différents MOF.	182
Figure IV. 10 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales C 1s (gauche) et N 1s (droite) : de (a) NH ₂ -UiO-66, (b) NH ₂ -UiO-66-FA(100eq), (c) NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O) et (d) NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O).....	183
Figure IV. 11 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d (gauche) et O 1s (droite) : de (a) NH ₂ -UiO-66, (b) NH ₂ -UiO-66-FA(100eq), (c) NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O) et (d) NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O).....	184
Figure IV. 12 : Spectres d'absorption UV-Visible des différents MOF synthétisés.	185
Figure IV. 13 : Courbes K-M des différents MOF synthétisés.	186

Figure IV. 14 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N ₂ et (b) les distributions des pores des différents MOF.....	188
Figure IV. 15 : (a) Isothermes d'adsorption N ₂ dans les micropores et (b) les distributions des pores (entre 0,5 et 1 nm de diamètre) des différents MOF.	188
Figure IV. 16 : Courbes ATG des gains de masse des différents MOF en fonction du temps, sous flux de CO ₂	189
Figure IV. 17 : Diffractogrammes des rayons-X des composites 10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂	191
Figure IV. 18 : Courbes ATG des composites 10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂	192
Figure IV. 19 : Spectres FT-IR ATR des composites 10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂	193
Figure IV. 20 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d : (a) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ , (b) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(100eq)/TiO ₂ , (c) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O)/TiO ₂ et (d) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O)/TiO ₂	194
Figure IV. 21 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : (a) de TiO ₂ (P25), (b) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ , (c) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(100eq)/TiO ₂ , (d) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O)/TiO ₂ et (e) du composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O)/TiO ₂	195
Figure IV. 22 : Représentation schématique (a) de possibles interactions de surface entre TiO ₂ et NH ₂ -UiO-66 pour le composite 10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂ et (b) d'un possible contact intime entre les surfaces du TiO ₂ et des MOF modifiés.	196
Figure IV. 23 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N ₂ et (b) distributions des pores des composites 10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂	198
Figure IV. 24 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites 10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂	200
Figure IV. 25 : Courbes K-M des composites 10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂	200
Figure IV. 26 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites ternaires [10% <i>m.</i> MOF/TiO ₂]/Au.	202
Figure IV. 27 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur le TiO ₂ et sur le MOF pour le composite [10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)/TiO ₂]/Au (distributions de taille des NP d'Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ).	204

Figure IV. 28 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur le TiO₂ et sur le MOF pour le composite [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ /Au** (distributions de taille des NP d’Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ). ... 205

Figure IV. 29 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur le TiO₂ et sur le MOF pour le composite [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂ /Au** (distributions de taille des NP d’Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ). ... 206

Figure IV. 30 : Courbes des potentiels-ζ en fonction du pH des différents MOF et de la phase de TiO₂ P25..... 207

Figure IV. 31 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : de **(a)** TiO₂ (P25)/Au, des composites **(b)** [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂ /Au**, **(c)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂ /Au**, **(d)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂ /Au** et **(e)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂ /Au**..... 209

Figure IV. 32 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d (gauche) et Au 4f (droite) : de **(a)** TiO₂ (P25)/Au, des composites **(b)** [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂ /Au**, **(c)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂ /Au**, **(d)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂ /Au** et **(e)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂ /Au**..... 210

Figure IV. 33 : Taux de production moyens de H₂ et CH₄ de TiO₂/Au, des composites MOF/Au et des composites ternaires [10%**m. MOF/TiO₂ /Au** (avec les différents MOF) durant 5h sous irradiation solaire. 213

Figure IV. 34 : Taux de production en H₂ et CH₄ sous irradiation solaire en fonction du temps **(a)** du TiO₂/Au et des composites **(b)** [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂ /Au**, **(c)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂ /Au**, **(d)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ /Au** et **(e)** [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂ /Au**..... 215

Figure IV. 35 : Spectres d’absorption UV-Visible de **(a)** TiO₂ et TiO₂/Au, de **(b)** 10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂ et [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂ /Au** et de **(c)** 10%**m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ et [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ /Au** (zone grise : UV coupée par le filtre 400 nm ; zone jaune : gamme dans le domaine du visible entre 400 et 420 nm coupée par le filtre 420 nm ; zone blanche : gamme dans le domaine du visible entre 420 et 800 nm). 216****

Figure IV. 36 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible TiO₂/Au sous lumière visible avec le filtre à 400 nm. 218

Figure IV. 37 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂ /Au** sous lumière visible avec le filtre à 400 nm. 218

Figure IV. 38 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible [10%m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂]/Au sous lumière visible avec (a) le filtre à 400 nm et (b) le filtre à 420 nm. 218

Figure IV. 39 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO₂ en CH₄ sous irradiation solaire, en conditions humides, avec le catalyseur [10%m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂]/Au..... 222

Liste des tableaux

Tableau IV. 1 : Quantités des modulateurs de coordination et de protonation utilisées pour les synthèses des différents MOF..... 173

Tableau IV. 2 : Energies de liaison des différents contributions XPS au sein des MOF synthétisés..... 182

Tableau IV. 3 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des différents MOF synthétisés, obtenus par analyses BET..... 187

Tableau IV. 4 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales des différents MOF contenues dans les composites 10%m. MOF/TiO₂. 192

Tableau IV. 5 : Energies de liaisons des différentes contributions XPS dans les différents MOF et les composites 10%m. MOF/TiO₂ préparés. 197

Tableau IV. 6 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des composites 10%m. MOF/TiO₂, obtenus par analyses BET..... 199

Tableau IV. 7 : Quantités de NP d’Au déposées sur les composites 10%m. MOF/TiO₂..... 201

Tableau IV. 8 : Energies de liaisons des différentes contributions XPS dans les différents MOF et les composites binaires 10%m. MOF/TiO₂ et ternaires [10%m. MOF/TiO₂]/Au préparés. 208

Tableau IV. 9 : Ratios atomique en surface des différents catalyseurs, déterminés par analyses XPS. 211

Tableau IV. 10 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO₂/Au, des composites binaires MOF/Au et ternaires [10%m. MOF/TiO₂]/Au (avec les différents MOF) calculées après 5 h sous irradiation solaire..... 212

Tableau IV. 11 : Taux de production, production cumulée et sélectivité électronique du TiO₂/Au, du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au et du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au calculés après 5 h sous irradiation solaire et sous lumière visible.. 217

Tableau IV. 12 : Rendements quantiques de TiO₂/Au et des composites [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au et [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au calculés après 5h sous irradiation solaire et sous lumière visible. 219

Introduction

Dans le chapitre II de ce travail, nous avons étudié l'influence des quantités de MOF introduites au sein de composites de type NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, sur l'activité photocatalytique de ces derniers pour la réduction du CO₂ en phase gazeuse et en condition humide. Le MOF NH₂-UiO-66 avait d'abord été sélectionné, notamment pour sa capacité à absorber la lumière dans la gamme du visible et pour son habilité à adsorber le CO₂, grâce aux groupements amines présents dans les pores du matériau^{67,69,101,131–133,139–141}.

Par ailleurs, plusieurs études ont montré que la **création de défauts** au sein du réseau poreux du MOF NH₂-UiO-66 mène à l'augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux^{152,159–161}. La modification ou la substitution de ligands organiques ATA par des molécules plus petites (comme l'acide formique FA) permet la formation de défauts ou la création de lacunes de ligands ou de clusters inorganiques, qui peuvent améliorer la capacité du MOF à capturer le CO₂^{152,159,161}.

Cette dernière étude a été réalisée avec pour objectif d'améliorer l'adsorption du CO₂, en modifiant le MOF NH₂-UiO-66 avant de l'associer au TiO₂ par mélange physique en solution aqueuse (comme dans les chapitres précédents). Le but, ici, est de sélectionner les MOF modifiés les plus efficaces pour la capture du CO₂ et d'investiguer leur influence sur l'activité photocatalytique des composites résultants, afin d'obtenir des photocatalyseurs performants développant de meilleures activité et sélectivité pour la réduction du CO₂.

Ce chapitre se divise en plusieurs parties. Tout d'abord, des protocoles pour la synthèse de MOF NH₂-UiO-66 modifiés ont été abordés, suivis par les caractérisations standards de ces MOF. Ceux-ci ont ensuite été associés au TiO₂, élaborant des composites binaires avec **10% m. de MOF** (déterminé comme étant un ratio adéquat dans le chapitre II). Le but était de créer des interfaces entre les deux composants MOF et SC TiO₂ et de comparer leurs propriétés avec le composite binaire NH₂-UiO-66(non-modifié)/TiO₂.

Finalement, des dépôts de NP d'au ont été effectués pour obtenir des composites ternaires **[10% m. MOF/TiO₂] /Au**. La méthode de dépôt (sur les composites binaires déjà synthétisés) a été choisie selon les conclusions faites dans le chapitre III, selon lesquelles le dépôt de NP métalliques sur des interfaces MOF/TiO₂ de qualité conduirait à de meilleures performances photocatalytiques, à minima, par des effets de trappes à e⁻ et de co-catalyseurs. Les efficacités des différents composites ternaires à réduire le CO₂ gazeux, en présence d'eau, sous irradiation de lumière solaire et visible ont alors été comparées et discutées.

I. Modification du MOF NH₂-UiO-66

Le MOF NH₂-UiO-66 a été modifié par la création de défauts dans le réseau poreux, par l'échange de ligands organiques, permettant d'obtenir des volumes de pores plus importants et donc d'espérer améliorer la capacité du matériau à capturer des réactifs comme le CO₂^{152,159,160}.

I.1. Synthèse des MOF NH₂-UiO-66 modifiés

La modification du MOF NH₂-UiO-66 a été faite en remplaçant une partie des ligands organiques ATA par des acides monocarboxyliques, créant ainsi des défauts au sein du réseau poreux. De telles modifications mènent à des matériaux avec des surfaces spécifiques et des volumes de pores plus importants^{152,159,160}, qui pourraient présenter un certain intérêt pour la capture et la conversion du CO₂. Wang *et al.* ont notamment démontré l'efficacité de MOF NH₂-UiO-66 modifiés pour la photo-réduction du CO₂ en CO en phase gaz sous illumination visible (avec du TEOA comme agent sacrificiel)¹⁵².

L'acide formique (FA) ou l'acide acétique (AA) sont régulièrement utilisés comme modulateur de coordination pour remplacer les ligands ATA. Nous avons choisi de modifier des MOF par l'ajout de FA qui permet, selon la littérature, d'obtenir des surfaces spécifiques plus grandes qu'avec le AA^{152,159-161}. Contrairement à la synthèse du MOF non-modifié NH₂-UiO-66, le réactif ATA n'est pas introduit en excès pour les MOF modifiés mais en quantité équimolaire^{152,159}, ou même en léger déficit¹⁶⁰. Le modulateur de coordination est introduit dans le milieu réactionnel en plus grande quantité, avec 100 ou 200 équimolaire par rapport au précurseur ZrCl₄. Selon Shearer *et al.*, le nombre de défauts dans la structure du MOF augmente avec la quantité de modulateur introduite, cela augmente également la probabilité de former des lacunes de clusters inorganiques¹⁶¹.

L'ajout de HCl n'est pas nécessaire pour la nucléation du MOF. En effet, selon différentes études, le FA seul peut être suffisant pour assurer la cristallisation du produit désiré¹⁵². Néanmoins, l'effet de l'ajout de HCl sera considéré, de même que l'ajout de H₂O qui favorise la formation du MOF en accélérant sa cristallisation^{159,160,199}.

Dans ce chapitre, différents MOF modifiés NH₂-UiO-66-**FA** ont été préparés avec différentes quantités de modulateurs de coordination FA et certaines quantités de HCl et de H₂O, afin de faire une étude comparative des propriétés de surface en fonction du protocole expérimental adopté. Ceci a pour objectif d'obtenir le matériau le plus apte à capturer le CO₂, en vue de sa réduction par voie photocatalytique.

I.1.1. Protocole de synthèse des MOF NH₂-UiO-66-FA

Les synthèses décrites ci-dessous ont été réalisées en ballon avec un montage à reflux (contrairement aux chapitres précédents où le MOF était synthétisé par voie solvothermale en autoclave). Ce choix se justifie par des difficultés rencontrées pour obtenir des MOF modifiés par synthèse en autoclave.

(1) 344 mg (1,48 mmol) de ZrCl₄ sont introduits dans un bécher de 50 mL avec une certaine quantité **x** de FA, indiquée dans le **Tableau IV. 1**, puis dissous dans 20 mL de DMF avec une quantité **y** de HCl ou de H₂O (également indiquée dans le **Tableau IV. 1**). Le bécher est placé dans un bain à ultrasons durant 20 min.

Tableau IV. 1 : Quantités des modulateurs de coordination et de protonation utilisées pour les synthèses des différents MOF.

MOF modifiés	Quantité de modulateur acide formique (FA) x	Quantité de modulateur de protonation y
NH ₂ -UiO-66	-	3 mL de HCl (37%)
NH ₂ -UiO-66-FA (100mmol+HCl)	100 mmol	3 mL de HCl (37%)
NH ₂ -UiO-66-FA (200mmol+HCl)	200 mmol	3 mL de HCl (37%)
NH ₂ -UiO-66-FA(100eq)	100 eq. soit 148 mmol	-
NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O)	100 eq. soit 148 mmol	0,1 mL de H ₂ O
NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O)	200 eq. soit 296 mmol	0,1 mL de H ₂ O

Comme énoncé dans le chapitre II, la présence de H₂O ou de HCl accélère la nucléation du MOF. Si le premier mène à la formation rapide du centre métallique Zr, le second permet de réguler la cristallisation du MOF en empêchant partiellement l'activation des ligands organiques¹⁹⁹.

En général, les modulateurs de coordination (acide monocarboxylique ou acide benzoïque) permettent une cristallinité plus importante et un meilleur contrôle de la croissance des MOF, en ralentissant leur cristallisation¹⁰⁸. Néanmoins, en trop grande quantité, ces modulateurs peuvent aussi inhiber la cristallisation⁹⁹.

Les fonctions acides carboxyliques des modulateurs doivent être d'abord déprotonées pour ensuite se coordonner aux clusters inorganiques. C'est pour cela qu'un modulateur plus acide (avec un pKa plus faible) que les molécules ATA sera plus facilement déprotoné et pourra se lier plus facilement au centre métallique Zr. Également pour cette raison, le FA (qui a un pKa de 3,77) est plus en mesure à réagir avec le centre métallique que le AA (avec pKa = 4,76). Nous avons donc choisi d'utiliser FA comme modulateur de coordination, qui va entrer en compétition avec les ligands ATA, dont le pKa est de 3,95, pour se lier aux clusters métalliques^{99,161}.

(2) 245 mg (1,35 mmol) de ATA avec 25 mL de DMF sont ensuite ajoutés au mélange, qui est à nouveau placé sous sonication pendant 20 min.

(3) La solution est ensuite introduite dans un ballon de 250 mL et chauffée à reflux à 150°C durant 24h. Après refroidissement, le solide résultant est rincé abondamment à l'éthanol (750 mL) puis à l'acétone (250 mL) par filtration, puis séché sous vide pendant 24h à 120°C.

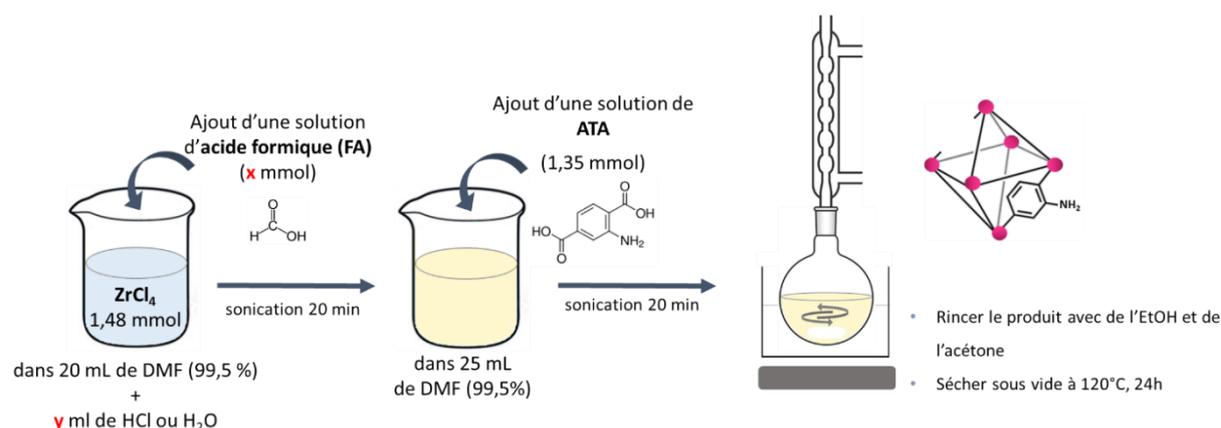


Figure IV. 1 : Représentation schématique de la synthèse des MOF NH₂-UiO-66 modifiés par la substitution de ligands organiques.

I.2. Caractérisations des MOF NH₂-UiO-66 modifiés

Les différents MOF NH₂-UiO-66-FA modifiés obtenus ont été caractérisés, afin de vérifier leur structure cristallographique et d'évaluer leurs propriétés optiques, leur porosité et leur capacité à adsorber le CO₂.

I.2.1. Analyses de la structure et de la morphologie

I.2.1.1. Diffraction des rayons-X

La structure cristallographique des différents MOF NH₂-UiO-66-FA a été vérifiée par DRX. Les diffractogrammes, représentés sur la **Figure IV. 2**, sont comparés à celui du MOF NH₂-UiO-66 non-modifié. Ce dernier a été préparé avec les mêmes quantités de réactifs ZrCl₄ et ATA que les MOF modifiés (soit avec une moindre quantité de ATA).

Les deux premières raies caractéristiques du MOF, correspondant aux plans cristallins (111) et (002), présentent des distances entre les plans cristallins de $d = 11,67 \text{ \AA}$ et $10,11 \text{ \AA}$, respectivement pour NH₂-UiO-66 (non-modifié) et $d = 11,58 \text{ \AA}$ et $10,11 \text{ \AA}$ pour **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)** ; $d = 11,93 \text{ \AA}$ et $10,37 \text{ \AA}$ pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq)** ; $d = 12,02 \text{ \AA}$ et $10,37 \text{ \AA}$ pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et enfin $d = 12,02 \text{ \AA}$ et $10,44 \text{ \AA}$ pour **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**.

Les tailles moyennes de cristallites semblent augmenter également, comparées à celle du MOF non-modifié, alors que les MOF synthétisés avec du HCl dans le milieu réactionnel ont des tailles moyennes de cristallites comparables au MOF non-modifié, comprises entre 36 et 46 nm. Quant aux MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, ils présentent des tailles moyennes plus importantes de 56, 61 et 62 nm, respectivement. Ceci laisse à penser que le remplacement des ligands ATA par des groupements FA a bien été effectué, entraînant une cristallisation améliorée et donc une augmentation des tailles de cristallites.

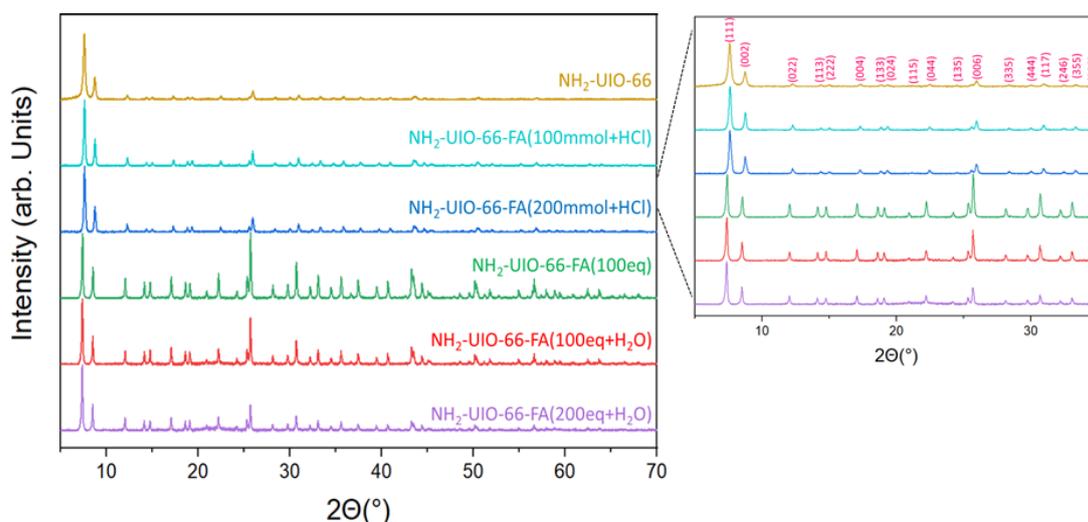


Figure IV. 2 : Diffractogrammes des rayons-X des différents MOF NH₂-UiO-66 modifiés.

1.2.1.2. Observations de la morphologie par MEB

Le protocole de synthèse choisi a également une influence sur la morphologie des MOF. Sur la **Figure IV. 3. a**, présentant les particules du MOF non-modifié NH₂-UiO-66, nous pouvons constater que celles-ci sont regroupées en agrégats. A la différence du MOF NH₂-UiO-66 synthétisé avec excès de ATA (présenté dans le chapitre II sur **Figure II. 3.**), nous pouvons ici distinguer de petites particules plus claires, qui semblent s'apparenter au ZrCl₄. Ceci indiquerait que la réaction n'a pas été totale.

Les images MEB des MOF **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)**, présentées sur les **Figure IV. 3. b** et **c** respectivement, révèlent également des agrégats de particules. Cependant, celles-ci semblent mieux formées et se distinguent les unes des autres. Nous pouvons deviner une morphologie octaédrique pour **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)** sur la **Figure IV. 3. c**.

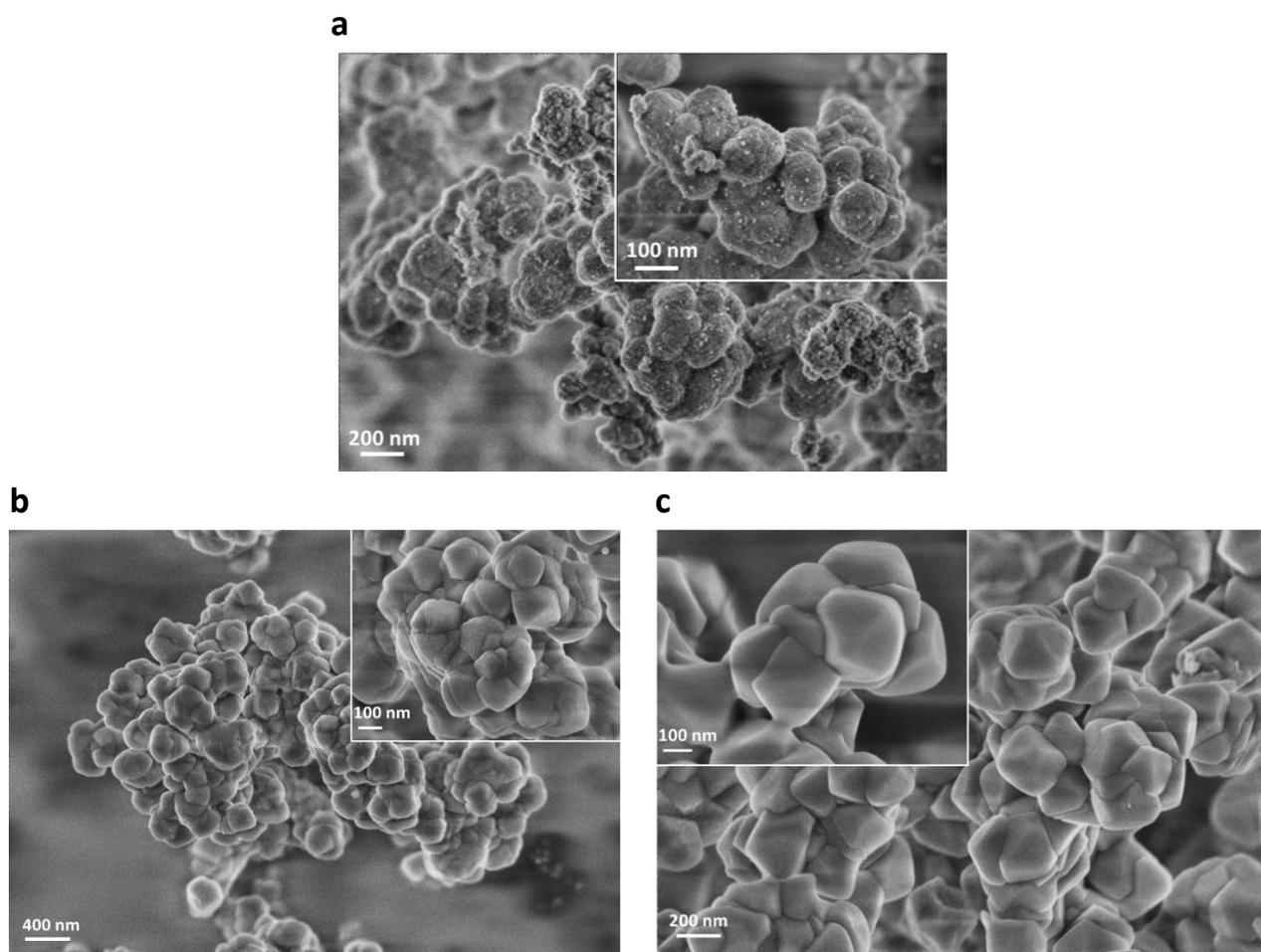


Figure IV. 3 : Images MEB de (a) NH₂-UiO-66, (b) NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl) et (c) NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl).

Le MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, quant à lui, révèle une morphologie octaédrique bien définie sur la **Figure IV. 4**, avec une distribution de taille des particules assez homogène autour de 190 nm (mesuré avec ImageJ). Les particules de MOF ne s'agrègent pas comme pour les matériaux précédents, mais nous pouvons noter que les octaèdres gardent une surface de contact en partageant des arêtes ou des faces. Il est également possible de distinguer une certaine porosité de ce MOF.

De façon similaire, les **Figure IV. 5 et 6** révèlent des morphologies octaédriques pour les MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, ayant des distributions de tailles de particules plutôt homogènes avec des moyennes de 150 et 125 nm respectivement. Cette morphologie semble être caractéristique des MOF modifiés par ajout de modulateur FA^{152,159,160}, ce qui indique que la présence de modulateur dans le milieu réactionnel, sans ajout de HCl, permet donc un bon contrôle de la croissance menant à cette morphologie octaédrique et à une meilleure cristallinité avec de plus grandes tailles de cristallites (mesurées par DRX). Jusqu'à présent, il est difficile d'affirmer qu'il y a bien eu création de défauts pour ces matériaux.

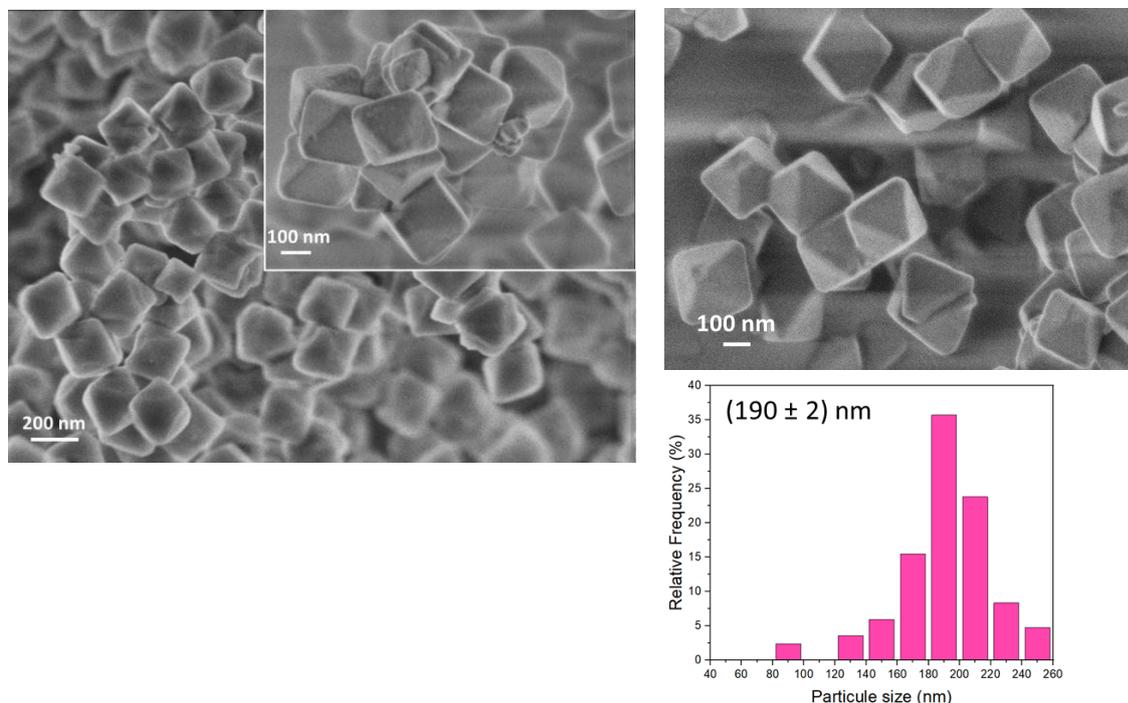


Figure IV. 4 : Images MEB et distribution des tailles des particules du MOF NH₂-UiO-66-FA(100eq) (distribution de taille des particules de MOF faite par étude statistique sur un échantillon de 85 particules avec ImageJ).

Nous pouvons toutefois noter que les tailles moyennes des particules de MOF semblent diminuer avec l'ajout de H₂O dans le milieu réactionnel ou avec une plus importante quantité de FA introduite, notamment pour **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, qui a effectivement des tailles de particules un peu plus petites que les autres MOF octaédriques et avec une morphologie moins bien définie. Nous pouvons supposer, d'une part, que la présence d'eau accélère trop la nucléation des cristaux, menant à un moins bon contrôle de la croissance, comparé à **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**. D'autre part, nous pouvons penser qu'une trop grande quantité de modulateur pourrait être défavorable à la formation du MOF. Néanmoins, ceci reste à vérifier par d'autres caractérisations.

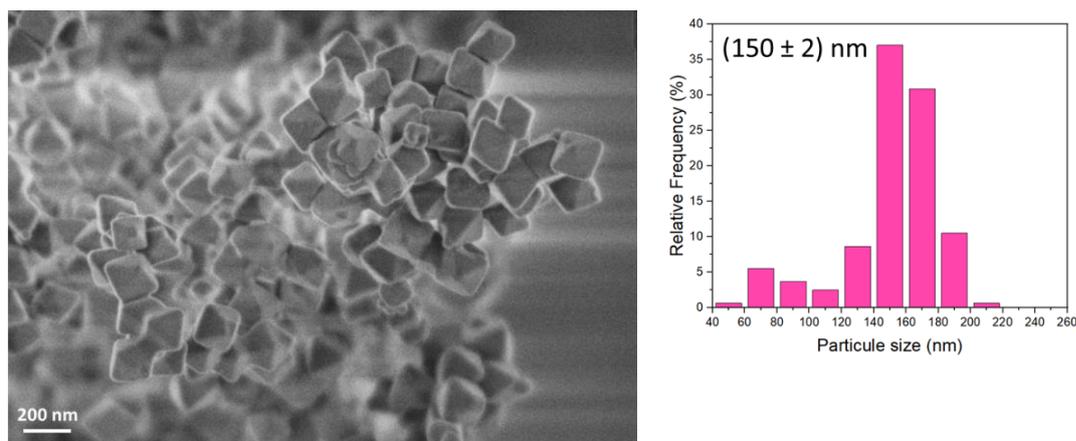


Figure IV. 5 : Image MEB et distribution des tailles des particules du MOF NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O) (distribution de taille des particules de MOF faite par étude statistique sur un échantillon de 160 particules avec ImageJ).

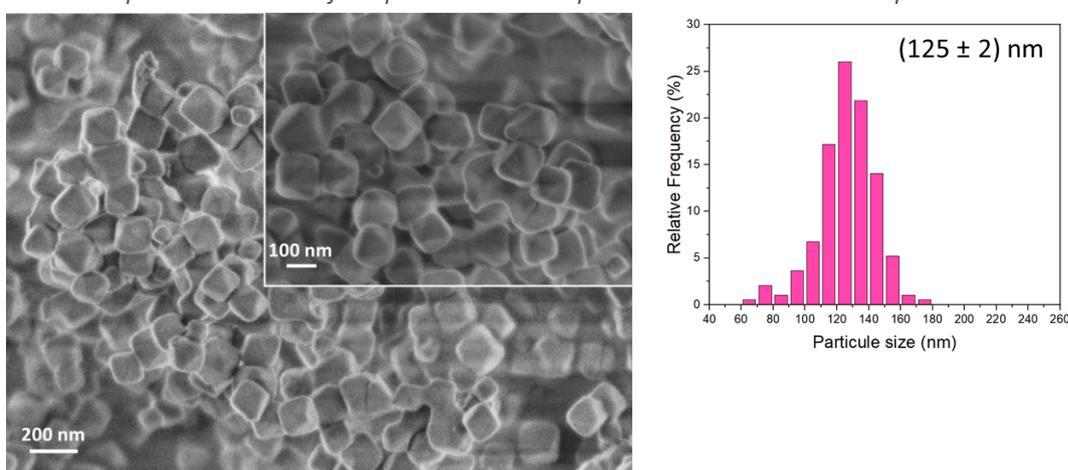


Figure IV. 6 : Images MEB et distribution des tailles des particules du MOF NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O) (distribution de taille des particules de MOF faite par étude statistique sur un échantillon de 190 particules avec ImageJ).

I.2.2. Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur chaque MOF. Les courbes ATG sont représentées sur la **Figure IV. 7** et individuellement sur la **Figure IV. 8**, indiquant les différentes étapes de dégradation thermique. A partir de 200°C, nous observons la perte de masse correspond à la déshydroxylation du cluster inorganique. Avoisinant 310°C, l'importante perte de masse s'apparente à la dégradation des ligands organiques. Comme exposé dans le chapitre II (avec les **Eq.II.4, 5 et 6**), cela nous permet d'obtenir des informations sur la stœchiométrie du MOF et donc sur le nombre de ligands ATA coordonnés aux clusters métalliques Zr. Ainsi, avec une stœchiométrie parfaite (soit avec 12 ligands ATA autour d'un cluster inorganique), la masse de Zr₆O₆(ATA)₆ (avant dégradation des ligands) devrait être de 133% supérieure à la masse du composé en fin d'analyse (ordonnées rouges sur la **Figure IV. 8**)^{160,161,202}.

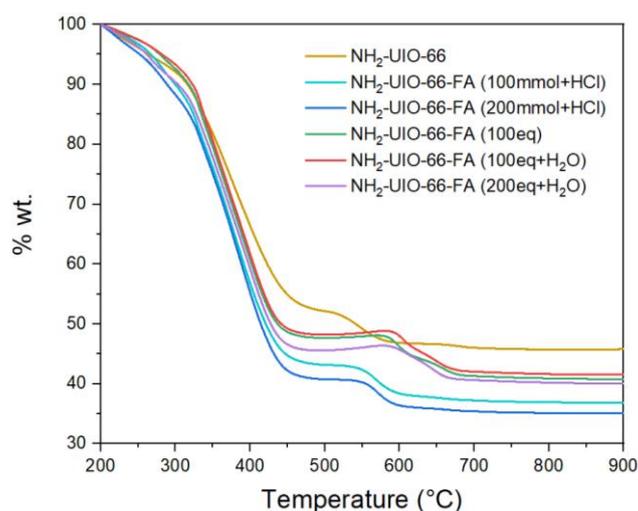
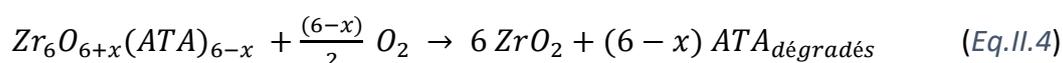


Figure IV. 7 : Courbes ATG des différents MOF.

Il est important de noter ici que cette méthode reste une approximation, d'autant plus qu'elle ne tient pas compte de la décomposition des groupes FA dans les MOF. En effet, le modulateur de coordination est dégradé vers 350°C¹⁶¹. La perte de masse des FA est donc confondue avec celle des ATA. Ne connaissant pas les ratios molaires FA/ATA, il n'est pas possible d'établir une relation plus précise que celle décrite dans le chapitre II, soit :



avec x = le nombre de défauts de ligands **ATA et FA confondus**. Nous pouvons rappeler :

$$NL_{\text{manquant}} = NL_{\text{idéal}} - NL_{\text{exp}} = NL_{\text{idéal}} - \frac{(\%m_{\text{exp}} - \%m_{\text{fin}})}{\%m_{\text{théo}}} \quad (\text{Eq.II.6})$$

avec

NL_{manquant} = nombre de ligands manquants (x)

$NL_{\text{idéal}}$ = nombre de ligands pour une stœchiométrie idéale, soit 6

NL_{exp} = nombre de ligands déterminé expérimentalement

$\%m_{\text{exp}}$ = masse expérimentale mesurée à 310°C

$\%m_{\text{théo}}$ = perte de masse attendue pour chaque ligand ATA, 22,2%

$\%m_{\text{fin}}$ = masse en fin d'analyse (correspondant à 6 ZrO₂, soit 100%)

Rappelons qu'en théorie, pour une stœchiométrie idéale, la masse des ligands devrait être de 133% supérieure à la masse finale. Or, pour NH₂-UiO-66 non-modifié, cette perte de masse est seulement supérieure de 99% de la masse finale, ce qui correspond à $NL_{\text{manquant}} = 1,5$ donc à une stœchiométrie de quatre ligands ATA, soit à une coordination de 9 ligands autour d'un cluster métallique de Zr. Or, aucun modulateur de coordination n'a été ajouté dans la synthèse pour créer des défauts. Ceci indique que les molécules ATA n'ont pas toutes réagi avec le cluster métallique Zr, confirmant les premières observations faites par MEB, et qu'un excès de précurseur des ligands organiques est nécessaire pour réaliser la réaction totale du ZrCl₄.

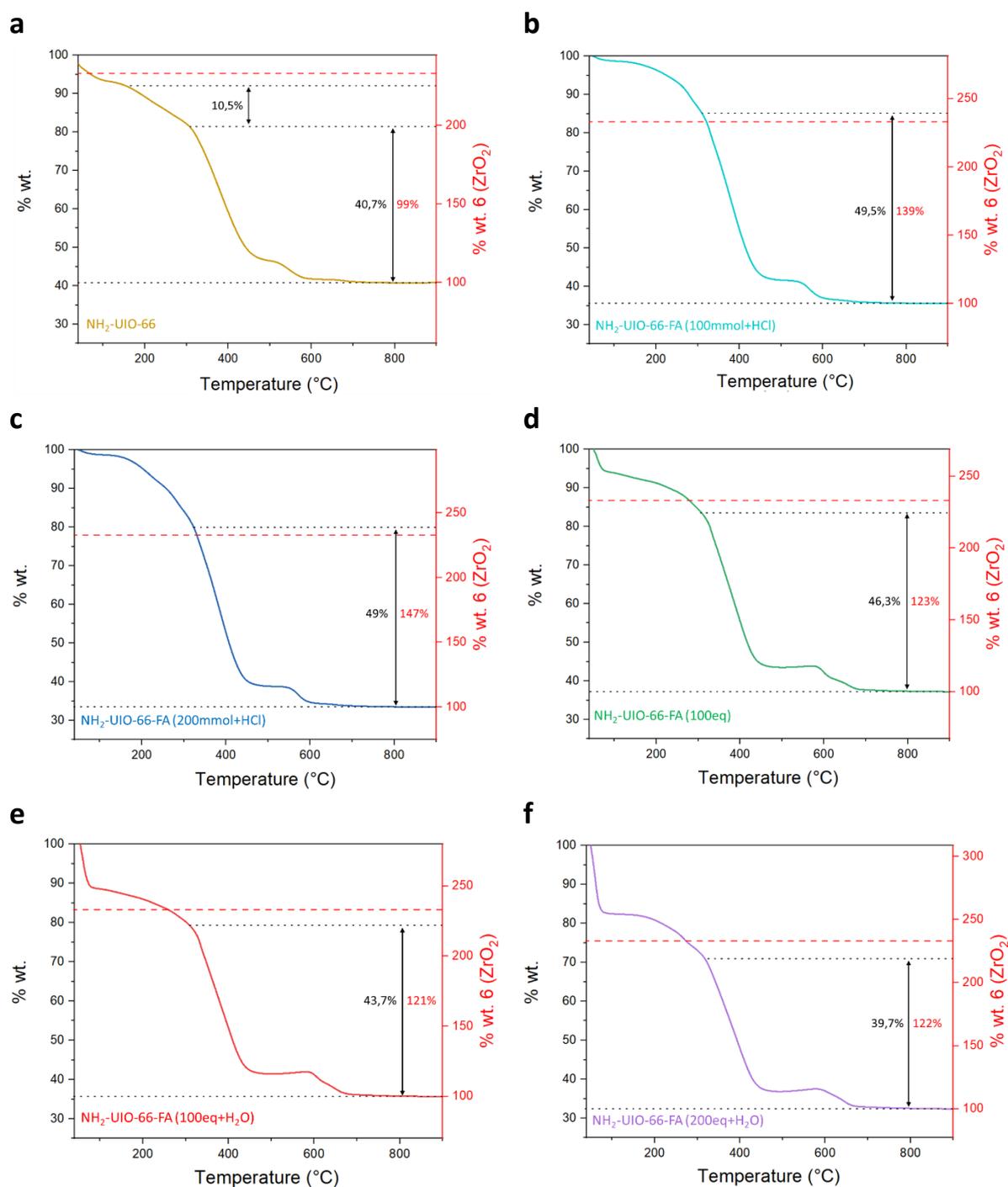


Figure IV. 8 : Courbes ATG des MOF (a) $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ non-modifié, (b) $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(100mmol+HCl)}$, (c) $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(200mmol+HCl)}$, (d) $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(100eq)}$, (e) $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(100eq+H}_2\text{O)}$ et (f) $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(200eq+H}_2\text{O)}$. Ordonnée noire : perte de masse de l'échantillon. Ordonnée rouge : normalisation par rapport à la masse de ZrO_2 .

Les figures présentant les courbes ATG de $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(100mmol+HCl)}$ et $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(200mmol+HCl)}$, indiquent des pertes de masse équivalentes à 139% et 147%, respectivement. Par cette approximation, ceci nous apprend qu'il n'y a pas de défauts au sein des structures de ces MOF. Quant aux autres matériaux, soient $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA(100eq)}$, $\text{NH}_2\text{-}$

UiO-66-FA(100eq+H₂O) et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, ces pertes de masses sont de 123%, 121% et 122% respectivement, ce qui correspond $NL_{\text{manquant}} = 0,5$, soit à une stœchiométrie à 11 ligands coordonnés à un cluster Zr. Par cette méthode, ces MOF modifiés avec le modulateur FA ne semblent pas présenter de nombreuses lacunes, moins que le MOF NH₂-UiO-66 non-modifié.

Ainsi, il semblerait que les MOF présentant de meilleures cristallinités, soient avec une morphologie octaédrique bien définie et des tailles moyennes de cristallites plus importantes, aient peu de défauts de ligands ATA. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces potentielles lacunes de ligands soient compensées par les FA déprotonés¹⁶¹ et que l'approximation faite ci-dessus ne permette pas de déterminer le nombre de ligands manquants. Il est également possible que ces MOF modifiés **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)** présentent en réalité des lacunes de clusters inorganiques, qui selon Shearer *et al.*, peuvent être prédominantes pour de tels protocoles de synthèse avec l'ajout de FA^{152,161}. De plus, la probabilité d'obtenir des MOF avec des lacunes de clusters métalliques augmente avec la quantité de modulateur de coordination introduite dans le milieu réactionnel¹⁶¹.

1.2.3. Analyses des groupements fonctionnels de surface

1.2.3.1. Spectroscopie FT-IR

Les groupements fonctionnels présents au sein des MOF ont été vérifiés par spectroscopie FT-IR. Les spectres des MOF NH₂-UiO-FA, présentés sur la **Figure IV. 9**, sont similaires à celui de NH₂-UiO-66 non-modifié. Nous retrouvons bien les bandes d'énergie à 1381 et 1578 cm⁻¹, correspondant aux étirements symétriques et asymétriques des liaisons O–C–O des groupements carboxyles. De même, les bandes d'énergie des liaisons C=C des cycles aromatiques à 1496 cm⁻¹ sont présentes, ainsi que celles à 1257 et 1339 cm⁻¹, caractéristiques des elongations des liaisons C–N des fonctions amines aromatiques. Les vibrations des liaisons N–H sont identifiables à 766 et 1437 cm⁻¹. Les bandes d'énergies visibles à des fréquences plus élevées à 3478 et 3373 cm⁻¹ correspondent au groupement amine primaire. Enfin, à 477 et 663 cm⁻¹, sont présentes les bandes d'énergie qui correspondent aux différentes liaisons Zr–O du cluster inorganique, avec les groupes μ_3 -OH et μ_3 -O à la surface du cluster^{102,130,204}. Nous pouvons constater la présence d'une bande d'énergie à 1404 cm⁻¹ pour les MOF modifiés avec l'ajout de FA, qui pourrait s'apparenter à la déformation des liaisons O–H d'acides carboxyliques, confirmant la présence des acides monocarboxyliques au sein des réseaux poreux.

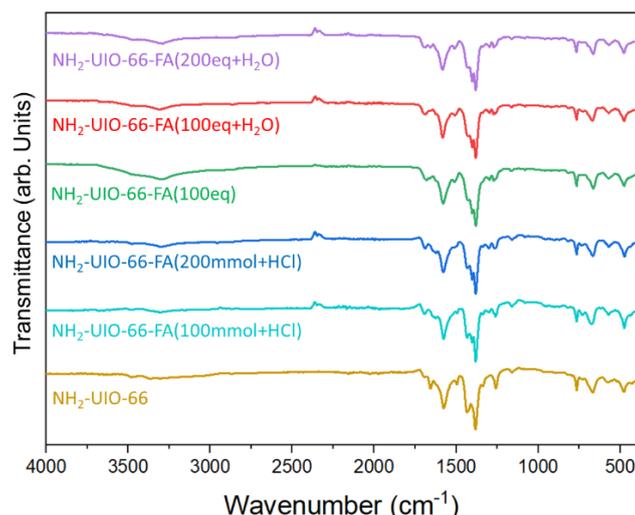


Figure IV. 9 : Spectres FT-IR ATR des différents MOF.

1.2.3.2. Spectroscopie XPS

Des analyses par XPS ont été réalisées sur NH₂-UiO-66 non-modifié et sur les MOF modifiés **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**. Cette caractérisation étant plutôt chronophage, nous avons décidé de l'effectuer uniquement sur ces derniers matériaux car, selon les analyses ATG, ils semblent présenter des défauts (lacunes de ligands ATA).

Sur les **Figure IV. 10 et 11**, sont représentés les spectres XPS dont l'effet de charge a été corrigé par calibration par rapport au pic C 1s (C=C) à 284,9 eV. Les spectres de l'orbitale C 1s des différents MOF, présentés sur la **Figure IV. 10**, sont similaires. Nous pouvons déceler des légers décalages des pics correspondant aux contributions C-N et C=O, mais les différences entre les énergies de liaisons de NH₂-UiO-66 et des MOF modifiés par ajout de FA sont trop faibles pour être significatives. Il en est de même pour les spectres de l'orbitale N 1s sur la **Figure IV. 10**, qui attestent néanmoins de la présence des groupements amines.

Tableau IV. 2 : Energies de liaison des différents contributions XPS au sein des MOF synthétisés.

	C 1s			O 1s			Zr 3d		N 1s
	C=C	C-N	C=O	Zr-O-Zr	Zr-O-C Zr-O-H	O=C-O O=C-OH	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}	
NH ₂ -UiO-66	284,9 eV	286,4 eV	288,9 eV	530,4 eV	531,8 eV	533,2 eV	183,2 eV	185,5 eV	399,8 eV
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)	284,9 eV	286,7 eV	288,7 eV	530,1 eV	531,7 eV	532,8 eV	182,9 eV	185,3 eV	399,8 eV
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)	284,9 eV	286,7 eV	288,6 eV	530,6 eV	531,8 eV	532,7 eV	182,8 eV	185,1 eV	399,6 eV
NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)	284,9 eV	286,7 eV	288,6 eV	530,5 eV	531,8 eV	532,5 eV	182,9 eV	185,3 eV	400,0 eV

Sur la **Figure IV. 11**, rassemblant les spectres de l'orbitale Zr 3d des différents MOF, nous pouvons noter un décalage des pics vers des énergies de liaisons plus basses pour les MOF modifiés, comparé à NH₂-UiO-66. Néanmoins, ceci n'est pas significatif, hormis peut-être pour le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** qui présente un décalage de 0,4 eV.

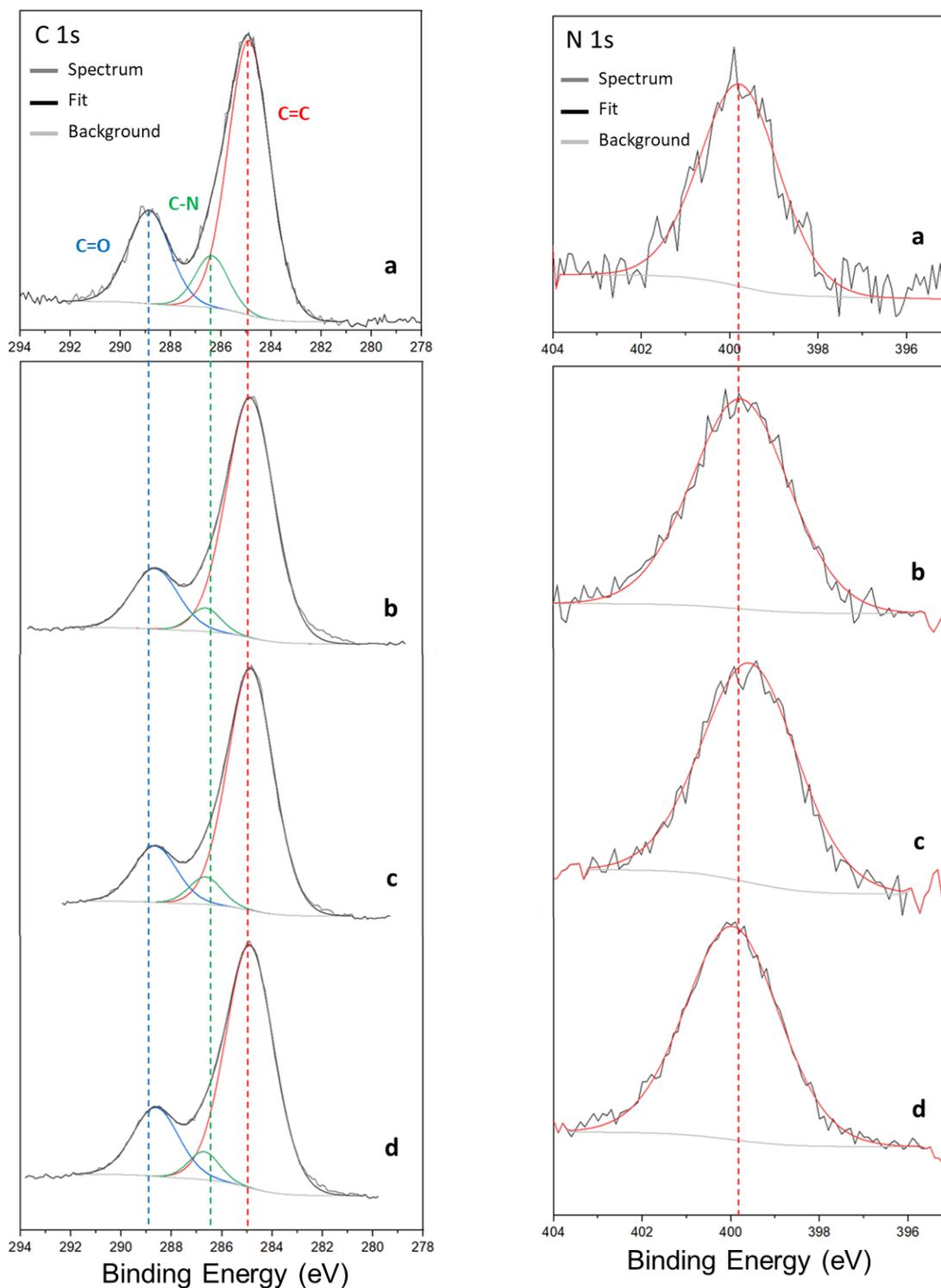


Figure IV. 10 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales C 1s (gauche) et N 1s (droite) : de (a) NH₂-UiO-66, (b) NH₂-UiO-66-FA(100eq), (c) NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O) et (d) NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O).

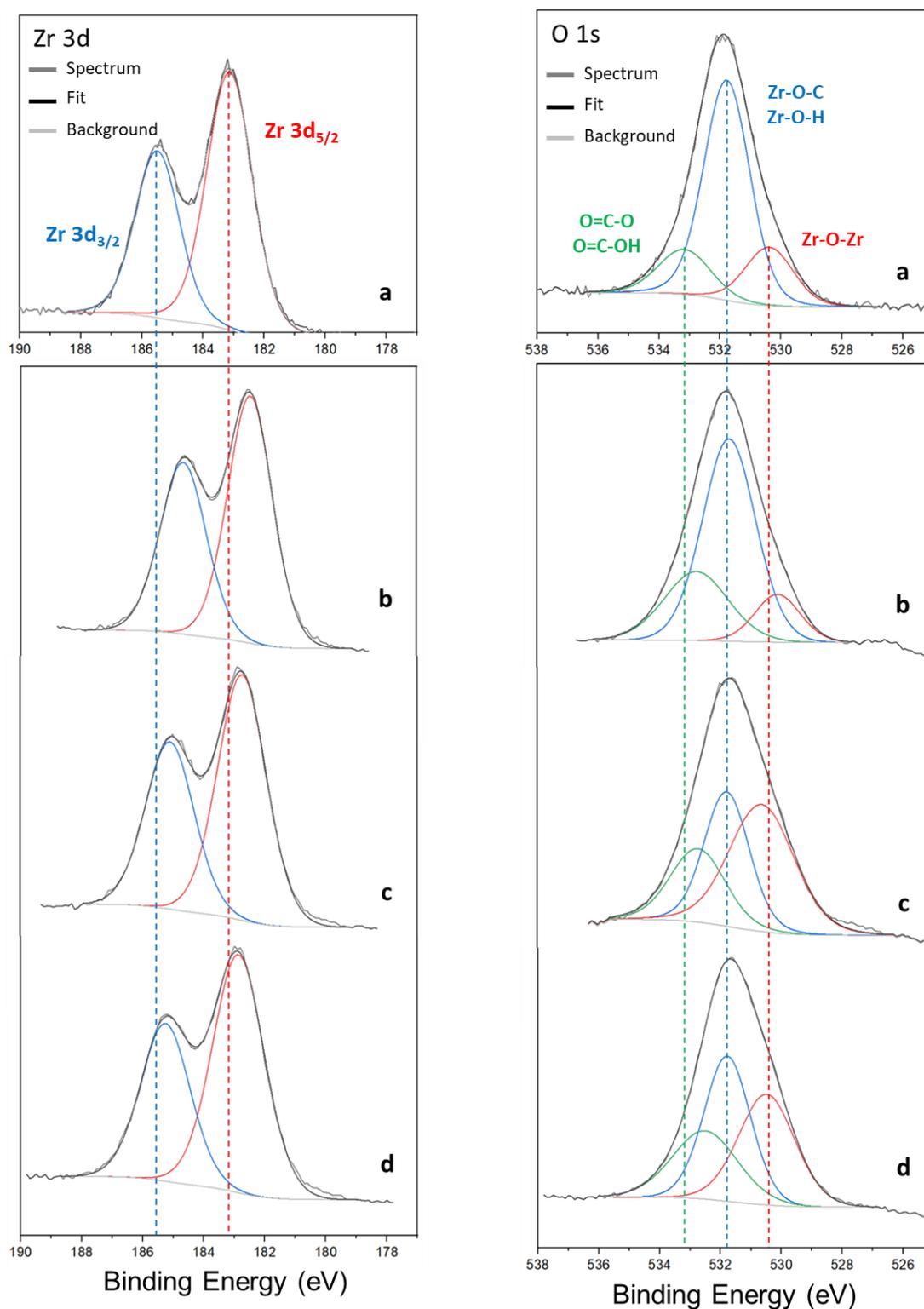


Figure IV. 11 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d (gauche) et O 1s (droite) : de (a) NH₂-UiO-66, (b) NH₂-UiO-66-FA(100eq), (c) NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O) et (d) NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O).

En revanche, sur les spectres de l'orbitale O 1s de la **Figure IV. 11**, nous pouvons remarquer un décalage du pic correspondant à la contribution des liaisons O=C des ligands organiques (à 533,2 eV pour NH₂-UiO-66). En effet, nous notons une diminution des énergies de liaison de

0,4 eV, de 0,5 eV et de 0,7 eV pour **NH₂-UiO-66-FA (100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)**, respectivement. Ces différences seraient probablement dues à la présence des molécules de FA à la place de certains ligands ATA. Ces derniers ayant une plus grande délocalisation des e⁻, cela pourrait diminuer la densité électronique des atomes d'oxygène des groupes carboxyles, menant à des énergies de liaisons plus grandes que pour les MOF contenant des groupements FA.

I.2.4. Propriétés optiques

La **Figure IV. 12** représente les spectres de chaque MOF, obtenus par spectroscopie UV-Visible, qui montrent bien les bandes d'absorption correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ des ligands organiques vers 275 nm¹¹⁴ et la transition $n \rightarrow \pi^*$ au niveau du groupement amine vers 380 nm^{103,135}. Pour les MOF modifiés, s'ajoute une autre contribution vers 340 nm due aux fonctions FA présentes au sein des matériaux. Cette dernière contribution est plus intense comparée à la transition $n \rightarrow \pi^*$ des fonctions -NH₂, en particulier pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**. Cette diminution de l'absorbance dans le visible pourrait être due à une moindre quantité de ligands aminés au sein du réseau poreux, mais également à de possibles lacunes de clusters métalliques Zr au sein du réseau poreux. En effet, cette bande d'absorption s'apparente également au transfert d'e⁻ du ligand au cluster Zr-O, suivant un LCCT, qui diminuerait pour cause de ces lacunes^{103,158}.

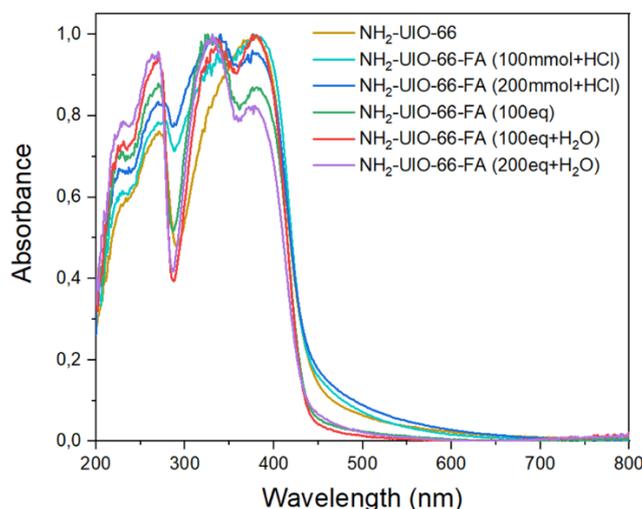


Figure IV. 12 : Spectres d'absorption UV-Visible des différents MOF synthétisés.

Les MOF pouvant être considérés comme des « semi-conducteurs indirects »¹³¹, leurs bandes interdites E_g peuvent être déterminées avec la fonction de Kubelka-Munk (K-M) (comme présenté dans le chapitre II, **Eq.III.7 et 8**), obtenant les courbes représentées sur la **Figure IV. 13**. Selon Sun *et al.*, le remplacement de ligands ATA par des groupements FA augmente légèrement le E_g, passant de 2,78 eV à 2,81 eV¹⁵². Ici, nous pouvons estimer les E_g à 2,83 eV pour NH₂-UiO-66 et **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)**, à 2,81 eV pour **NH₂-UiO-66-**

FA(200mmol+HCl), à 2,82 eV pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, et à 2,85 eV pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂UiO-66-FA(200eq+H₂O)**. Cette valeur de E_g correspond à la présence de lacunes de clusters métalliques au sein de NH₂-UiO-66¹⁵², ce qui pourrait confirmer l'hypothèse selon laquelle il y aurait eu formation de défauts de clusters inorganiques pour ces deux derniers MOF.

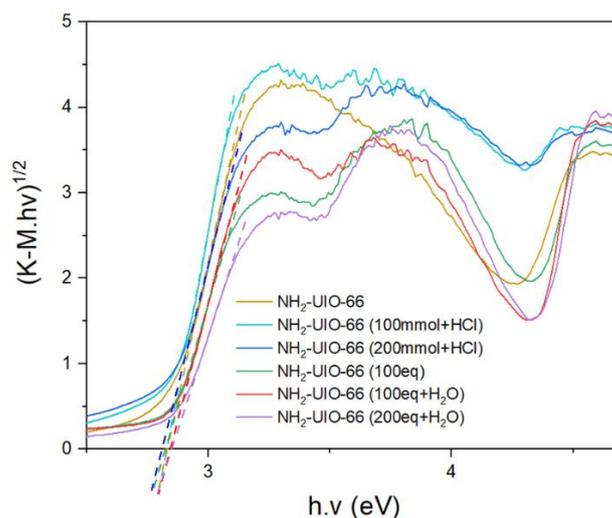


Figure IV. 13 : Courbes K-M des différents MOF synthétisés.

I.2.5. Analyses de surface et de porosités

Des analyses par la méthode BET ont été réalisées pour déterminer les surfaces spécifiques des différents MOF. Les isothermes d'adsorption et de désorption sont représentées sur la **Figure IV. 14. a**. Comme attendu, ce sont des isothermes de type I, caractéristiques de matériaux microporeux. Les surfaces spécifiques microporeuses et le volume total des micropores (déterminés par la méthode t-plot) sont rapportés dans le **Tableau IV. 3**. Le MOF NH₂-UiO-66 non-modifié présente une surface spécifique de $756 \pm 11 \text{ m}^2/\text{g}$. Pour les MOF **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)**, les surfaces spécifiques obtenues sont bien moins importantes, soient de $576 \pm 10 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $415 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement. Cette diminution de la surface spécifique est notable aussi bien pour la surface mésoporeuse que microporeuse. Nous pouvons également observer une diminution des volumes poreux. Ces différences avec le MOF non-modifié sont d'autant plus importantes qu'une plus grande quantité de modulateur FA est introduite. Cela pourrait être dû à un meilleur contrôle de la croissance des MOF. L'ajout de HCl (comme modulateur de protonation) et de FA (comme modulateur de coordination) favoriseraient la formation du centre métallique Zr et la réaction de ce dernier avec les ligands ATA, réduisant le nombre de défauts. Ceci coïnciderait avec les observations faites par ATG, affirmant que les MOF **NH₂-**

UiO-66-FA(100mmol+HCl) et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)** auraient une stœchiométrie parfaite avec une coordination de 12 ligands ATA autour des clusters inorganiques.

D'un autre côté, les MOF modifiés synthétisés sans ajout de HCl présentent des surfaces spécifiques plus importantes de 933 ± 14 m²/g pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, allant jusqu'à 1005 ± 14 m²/g et 1180 ± 21 m²/g pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, respectivement. Ces deux derniers matériaux semblent également avoir de grandes surfaces spécifiques et des volumes de pores plus importants, dus à la présence d'eau dans le milieu réactionnel, qui pourrait favoriser la formation de défauts de clusters inorganiques dans le réseau poreux.

Tableau IV. 3 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des différents MOF synthétisés, obtenus par analyses BET.

	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _{pores} (cm ³ /g)	V _{micropores} (cm ³ /g)	V _{mésopores} (cm ³ /g)
NH ₂ -UiO-66	756 ± 11	640	116	0,35	0,26	0,09
NH ₂ -UiO-66-FA (100mmol+HCl)	576 ± 10	479	97	0,26	0,19	0,07
NH ₂ -UiO-66-FA (200mmol+HCl)	415 ± 6	340	75	0,19	0,14	0,05
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)	933 ± 14	832	101	0,40	0,33	0,07
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)	1005 ± 14	893	112	0,44	0,35	0,09
NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)	1180 ± 21	978	202	0,56	0,40	0,16

Les distributions poreuses sont représentées sur la **Figure IV. 14. b**, confirmant la microporosité des matériaux. Les MOF semblent également présenter une légère mésoporosité, en particulier pour **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, ce qui indiquerait que les pores de ce dernier auraient des tailles plus hétérogènes que pour les autres MOF.

Des analyses complémentaires ont été menées pour obtenir plus d'informations sur la microporosité des différents MOF. Les isothermes d'adsorption (obtenues à des pressions relatives P/P₀ entre 0 et 0,0017) sont représentées sur la **Figure IV. 15. a**. Celles de NH₂-UiO-66 non-modifié et des MOF modifiés **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)** suivent la même tendance que les isothermes présentées sur la **Figure IV. 14. a**, indiquant de plus faibles surfaces spécifiques, comparées à celles des autres MOF. En revanche, le MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** présente une isotherme d'adsorption avec une quantité de N₂ adsorbé dans les micropores plus importante que **NH₂-UiO-66-FA(100eq)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**. La distribution des tailles de ces micropores est représentée sur la **Figure IV. 15. b**, dévoilant une importante microporosité avec des pores entre 0,5 et 0,6 nm de diamètre pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-**

FA(200eq+H₂O), qui tendent vers une ultra-microporosité. Ces trois MOF présentent donc de plus grandes surfaces spécifiques et une microporosité plus importantes que les autres matériaux.

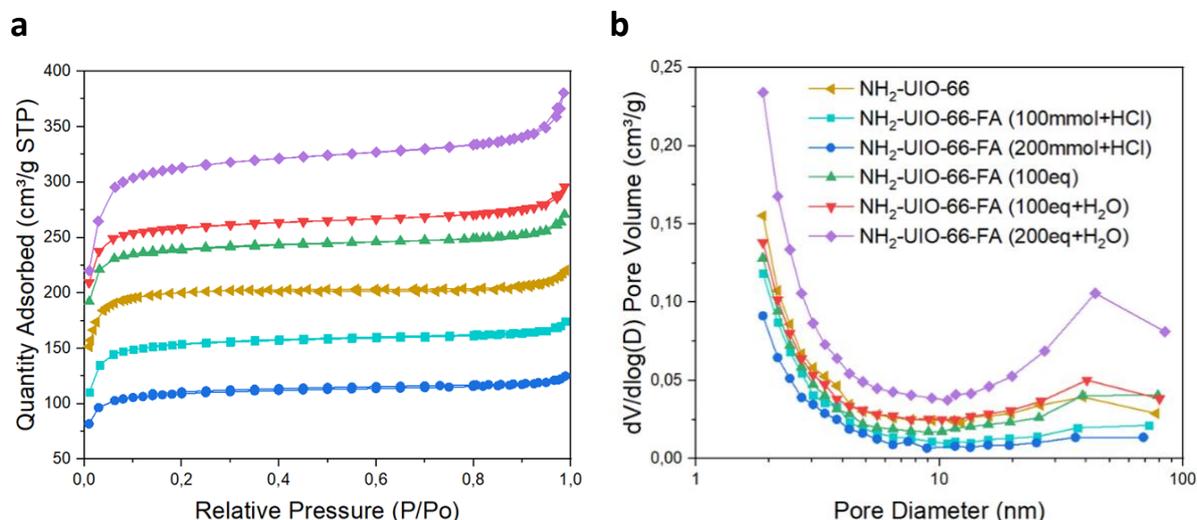


Figure IV. 14 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N₂ et (b) les distributions des pores des différents MOF.

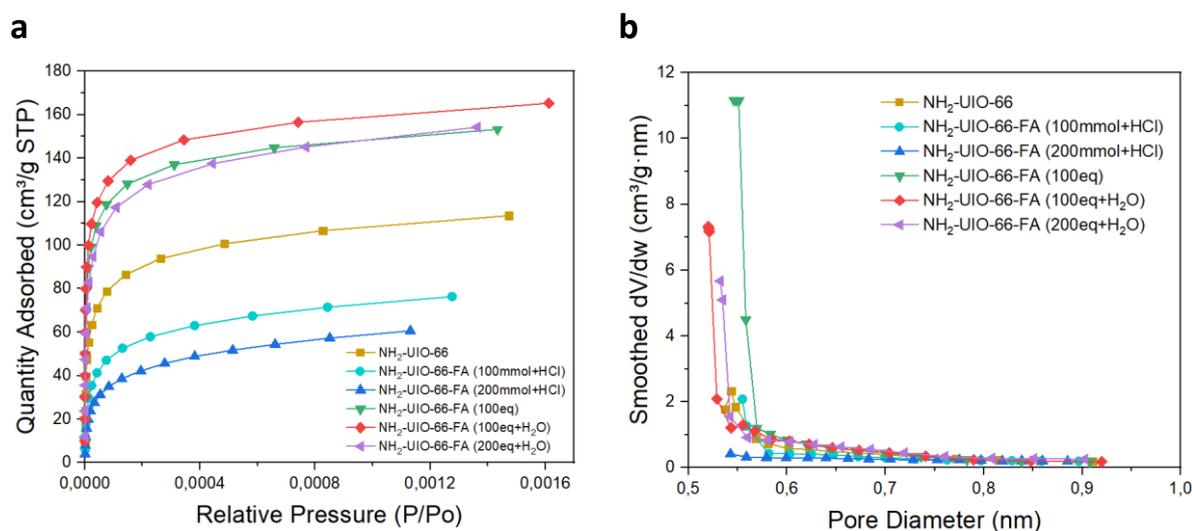


Figure IV. 15 : (a) Isothermes d'adsorption N₂ dans les micropores et (b) les distributions des pores (entre 0,5 et 1 nm de diamètre) des différents MOF.

1.2.6. Capacité d'adsorption du CO₂

L'un des principaux objectifs de la modification des réseaux du MOF NH₂-UiO-66 était d'augmenter les volumes des pores et les surfaces spécifiques pour une meilleure capture du CO₂. La capacité d'adsorption du CO₂ des différents MOF a pu être comparée par ATG. Le protocole de cette caractérisation est précisé dans l'**Annexe C.2.1**. Les courbes ATG de la

Figure IV. 16 représentent le pourcentage de gain de masse des échantillons analysés en fonction du temps sous flux de CO₂ (de **25 mL/min**). Après 20 min, les MOF semblent avoir atteint leur capacité d'adsorption maximale.

Le MOF NH₂-UiO-66 non-modifié présente un gain de masse au maximum de 0,2% de la masse de l'échantillon. Tandis que **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)** montrent une soudaine augmentation de la masse jusqu'à 0,4% et 0,2%, pour finalement se stabiliser à 0,3% et 0,1% respectivement. Ces deux MOF ayant des surfaces spécifiques plus faibles, nous pouvons nous attendre à des capacités d'adsorption du CO₂ moindres, comparées à celle de NH₂-UiO-66 non-modifié. Si c'est effectivement le cas pour **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)**, **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** présente cependant une meilleure capacité à adsorber le CO₂. Ces propriétés pourraient être dues à l'absence de défauts et à la présence conséquente de groupements amines au sein du réseau poreux, plus aptes à réagir avec le CO₂. Néanmoins, ces gains de masse sont trop faibles pour être significatifs. Il est donc difficile d'affirmer cette conclusion.

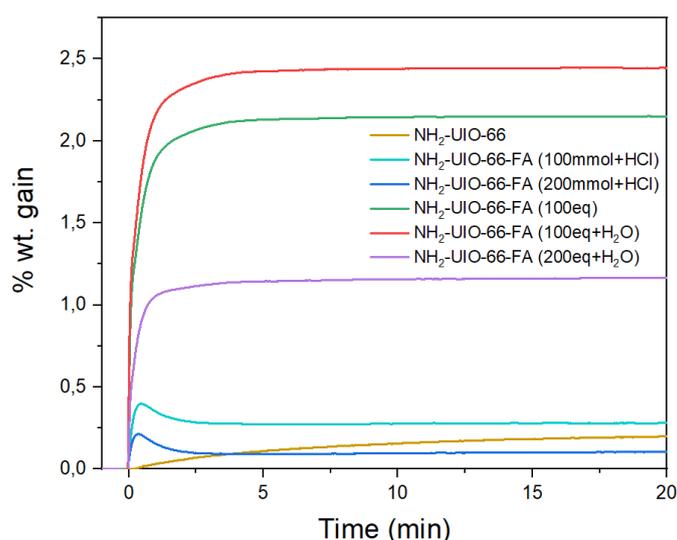


Figure IV. 16 : Courbes ATG des gains de masse des différents MOF en fonction du temps, sous flux de CO₂.

Les autres MOF modifiés, présentant de larges surfaces spécifiques, montrent un gain de masse plus importants de 2,1% et de 2,4% pour **NH₂-UiO-66-FA(100eq)** et **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)**, respectivement. Le MOF **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, qui pourtant présente la plus grande surface spécifique, montre un gain de masse de 1,2%, moins important que les deux matériaux précédents. **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** serait donc le MOF présentant la meilleure capacité d'adsorption du CO₂. Ceci nous suggère qu'une trop grande quantité de FA, introduite durant la synthèse du MOF, aurait un effet néfaste sur la capacité à adsorber le CO₂, certainement dû à de trop nombreuses lacunes de clusters métalliques ou aux modulateurs FA qui remplaceraient les ligands ATA en trop grand nombre. Le MOF **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)** a une surface spécifique plus importante, mais ne posséderait plus assez de

ligands ATA et donc de groupements –NH₂ dans les pores pour assurer une capacité d'adsorption optimale du CO₂.

I.3. Conclusion

Le MOF NH₂-UiO-66 a été modifié par ajout de modulateur de coordination FA durant la synthèse, menant au remplacement d'une partie des ligands ATA par l'acide monocarboxylique et à la création de défauts dans le réseau poreux. Plusieurs protocoles de synthèses avec différentes quantités de FA ajoutées ont été explorés et les MOF NH₂-UiO-66-FA obtenus ont été caractérisés.

Nous avons pu constater que les matériaux **NH₂-UiO-66-FA(100mmol+HCl)** et **NH₂-UiO-66-FA(200mmol+HCl)** ne semblent pas présenter de défauts au niveau des ligands organiques. Au contraire, la présence de HCl et FA dans le milieu réactionnel semble favoriser la réaction entre les centres métalliques Zr et les molécules ATA, formant ainsi des MOF sans défauts, comme les analyses par ATG semblent le démontrer. Les analyses par méthode BET ont notamment présenté de plus faibles surfaces spécifiques et volumes poreux, comparés aux autres MOF.

En revanche, les MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂UiO-66-FA(200eq+H₂O)** semblent bien contenir des défauts au sein du réseau poreux. En plus d'une augmentation de la taille moyenne des cristallites et d'une morphologie octaédrique bien définie, nous avons aussi constaté une nette amélioration de la surface spécifique et des volumes de pores. Ces derniers paramètres semblent augmenter avec la présence d'eau et la quantité de FA introduite dans le milieu réactionnel, qui pourrait s'apparenter à la présence de défauts de clusters métalliques. Ces trois MOF présentent également une plus importante microporosité et de meilleures capacités à adsorber le CO₂, ce qui est là le principal intérêt de cette étude. Les MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq)** et **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** se montrent tout particulièrement efficaces pour cela, même si ces derniers n'ont pas les plus grandes surfaces spécifiques. Cela suggère qu'une trop grande quantité de FA introduite peut nuire à la capacité du matériau à adsorber le CO₂. Il y aurait donc un équilibre optimal entre la grande surface spécifique et la présence des groupements amines dans les pores, permettant la chimisorption du CO₂^{126,144}.

La suite de ce chapitre porte sur des composites MOF/TiO₂/Au, avec les MOF NH₂-UiO-66 modifiés, et leur capacité à réduire le CO₂ par voie photocatalytique sous irradiation solaire et en présence d'eau. Suite aux différentes caractérisations et observations exposées précédemment, les MOF **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)** seront utilisés pour les synthèses des composites, afin d'améliorer leur habilité à capturer le CO₂ et leur activité photocatalytique potentielle pour la réduction du gaz.

II. Composites binaires 10%m. MOF/TiO₂

Une série de composites binaires MOF/TiO₂ a été préparée par mélange physique en solution aqueuse (suivant le même protocole que pour les études précédentes, indiqué dans l'**Annexe A.2**) avec **10%m. en MOF**, mais sans variation du pH de la solution aqueuse (milieu réactionnel à pH 4). Comme indiqué en amont, les MOF sélectionnés pour ces synthèses sont **NH₂-UiO-66-FA(100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**, en plus du MOF non-modifié NH₂-UiO-66, choisi comme référence.

II.1. Caractérisations attestant la présence des MOF

II.1.1. Diffraction des rayons-X

Des caractérisations par DRX ont été réalisées pour attester de la présence des différents MOF et des phases de TiO₂ P25 au sein des composites binaires. Les diffractogrammes sont représentés sur la **Figure IV. 17**. Pour chaque échantillon analysé, nous retrouvons bien les phases anatase et rutile avec des tailles moyennes de cristallites d'environ 21 nm et 35 nm, respectivement. Les raies de diffraction caractéristiques des différents MOF sont visibles vers $d = 11,93 \text{ \AA}$ pour le composite 10%m. NH₂-UiO-66/TiO₂ et à $d = 12,02 \text{ \AA}$ et $10,4 \text{ \AA}$ pour les catalyseurs contenant les autres MOF modifiés (NH₂-UiO-66-FA).

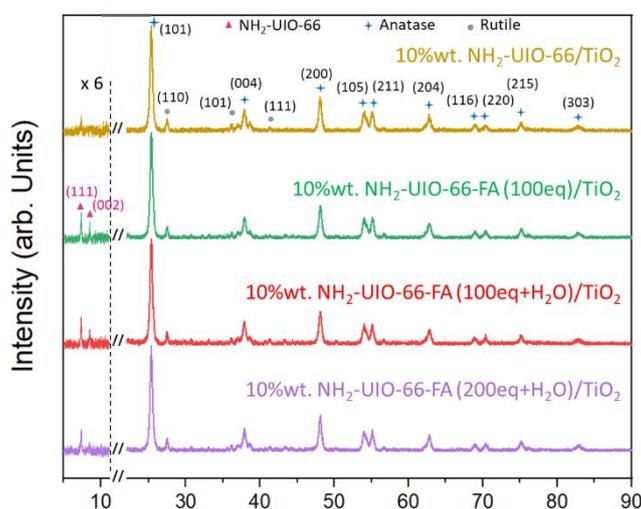


Figure IV. 17 : Diffractogrammes des rayons-X des composites 10%m. MOF/TiO₂.

II.1.2. Analyses thermogravimétriques

Des analyses par ATG ont ensuite été effectuées afin de vérifier les quantités de chaque MOF introduites dans les mélanges. Les courbes ATG sont représentées sur la **Figure IV. 18** et les pertes de masses et les %massiques (calculés selon l'équation **Eq.II.9**, introduite dans le

chapitre II) sont reportées dans le **Tableau IV. 4**. Les valeurs expérimentales de 7%*m.* en MOF sont quelque peu différentes des valeurs théoriques. Sur cette série d'échantillons, cette perte de matière (comparée à la valeur attendue), équivalente à environ 3%*m.*, semble systématique et proviendrait donc des protocoles expérimentaux (de synthèse des composites ou d'analyse par ATG).

Par conséquent, nous garderons les approximations nominatives de **10%*m.*** pour la suite de ce chapitre.

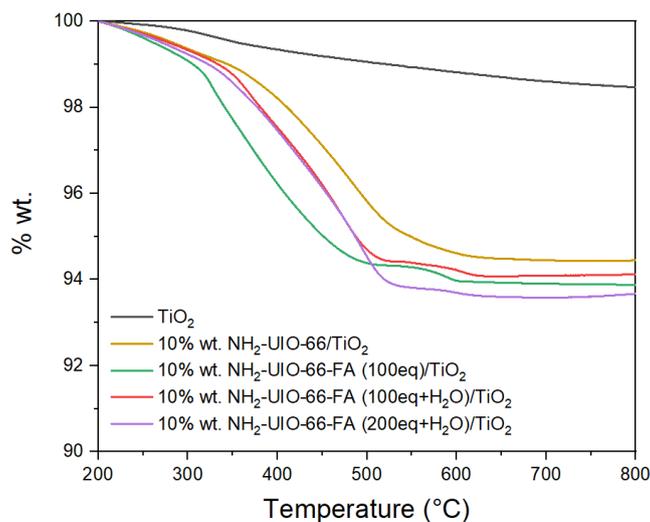


Figure IV. 18 : Courbes ATG des composites 10%*m.* MOF/TiO₂.

Tableau IV. 4 : Pertes de masses et quantités massiques expérimentales des différents MOF contenues dans les composites 10%*m.* MOF/TiO₂.

	% masse finale	% masse MOF
TiO ₂ P25	98,40 ± 0,02	-
NH ₂ -UiO-66	45,82 ± 0,01	100
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂	94,71 ± 0,01	7,0 ± 0,1
NH ₂ -UiO-66-FA(100eq)	40,78 ± 0,01	100
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)/TiO ₂	94,02 ± 0,01	7,6 ± 0,1
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)	41,55 ± 0,01	100
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)/TiO ₂	94,42 ± 0,01	7,0 ± 0,1
NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)	40,05 ± 0,01	100
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)/TiO ₂	94,03 ± 0,01	7,5 ± 0,1

II.2. Caractérisations des groupements en surface

II.2.1. Spectroscopie FT-IR

La **Figure IV. 19** rassemble les spectres FT-IR des composites binaires. Sur chacun d'entre eux, nous pouvons noter la présence de la large bande d'énergie caractéristiques du TiO₂, entre 400 et 1060 cm⁻¹, correspondant aux élongations des liaisons Ti–O–Ti²⁰⁶. S'ajoute à cela, une bande d'énergie vers 1630 cm⁻¹, correspondant à la déformation des liaisons O–H à la surface du TiO₂²⁰⁶. Celle-ci se superpose avec les contributions des groupements fonctionnels O–C–O vers 1560 cm⁻¹ et C=C aromatiques vers 1480 cm⁻¹. De même, la bande d'énergie vers 1405 cm⁻¹, correspondant à la déformation des liaisons O–H d'acides carboxyliques, n'est pas visible ici. Il est alors difficile de confirmer la présence de FA au sein des composites.

Néanmoins, il est possible de distinguer les bandes caractéristiques des étirements symétriques des liaisons O–C–O des groupements carboxyles à 1385 cm⁻¹ et des élongations des liaisons C–N des fonctions amines aromatiques vers 1270 cm⁻¹. Nous retrouvons également les vibrations des liaisons N–H à 1430 cm⁻¹. Cette dernière confirme bien la présence de groupements amines.

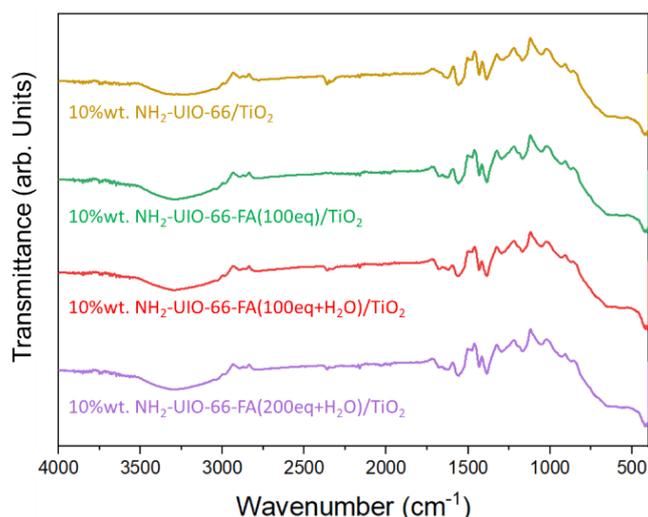


Figure IV. 19 : Spectres FT-IR ATR des composites 10% m. MOF/TiO₂.

II.2.2. Spectroscopie XPS

Les spectres obtenus par spectroscopie XPS des différents composites ont été corrigés pour l'effet de charge par calibration relativement au pic C 1s (sp²). Seuls les spectres des orbitales Ti 2p, O 1s et Zr 3d sont présentés sur les **Figure IV. 21 et 22**. Le pic de l'orbital N 1s étant bien

trop faible pour être visible, il n'est pas possible de prouver la présence des groupements –NH₂ des ligands ATA.

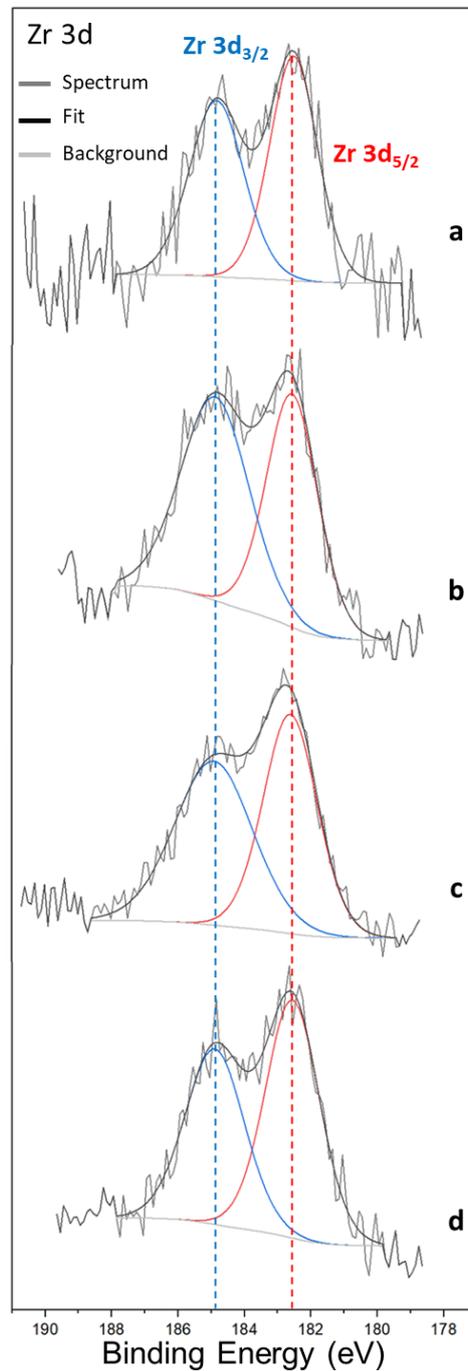


Figure IV. 20 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d : **(a)** du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂, **(b)** du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂, **(c)** du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂ et **(d)** du composite 10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂.

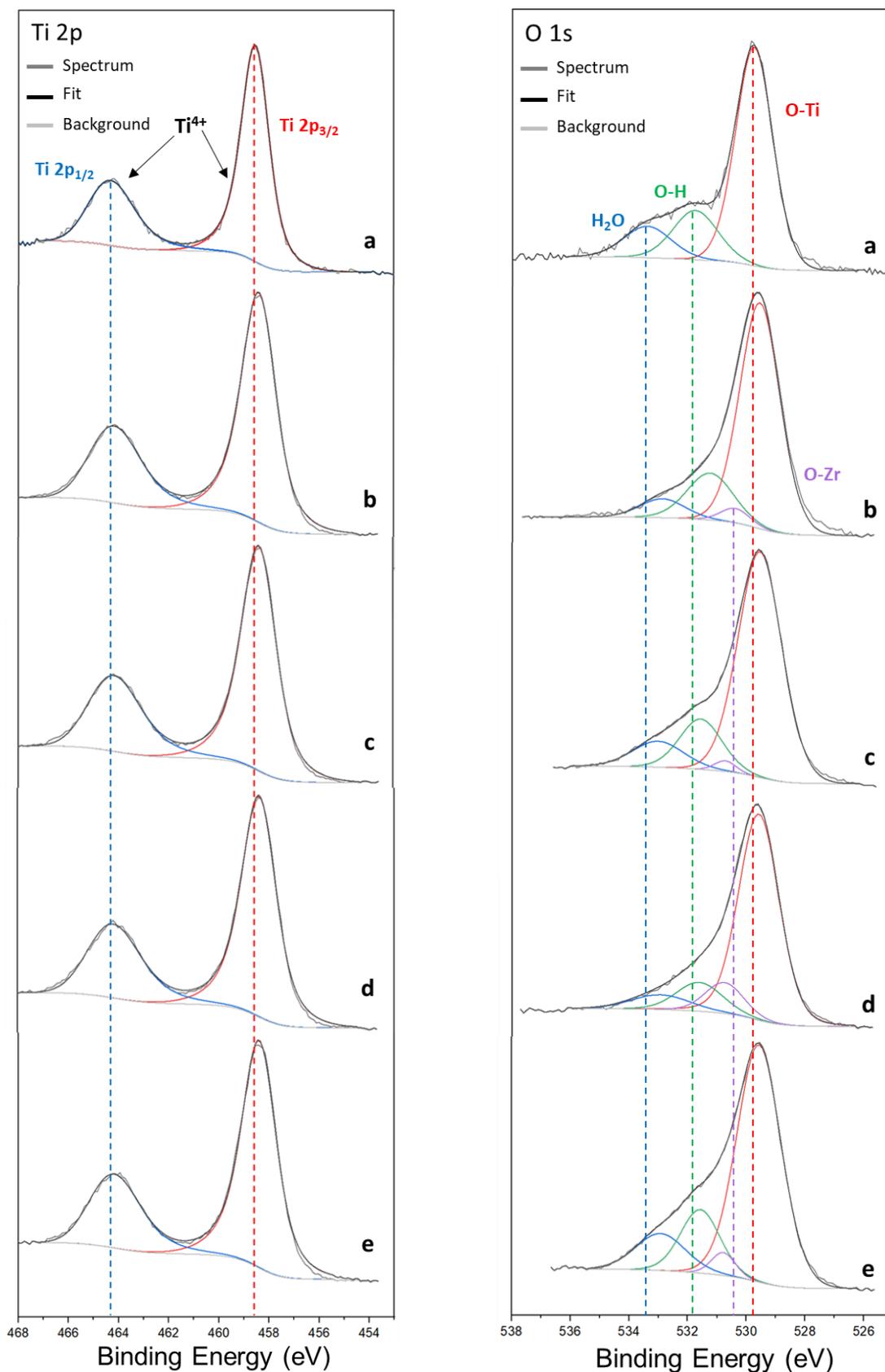


Figure IV. 21 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : (a) de TiO₂ (P25), (b) du composite 10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂, (c) du composite 10% m. NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂, (d) du composite 10% m. NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂ et (e) du composite 10% m. NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂.

Sur la **Figure IV. 21** représentant les spectres XPS des orbitales Ti 2p des différents composés, nous n'observons pas de différences significatives au niveau des énergies de liaison des différents pics, ce qui s'explique par le fait que le TiO₂ reste le composant majoritaire des composites et que ce sont les groupements hydroxyles -OH en surface du SC qui sont susceptibles d'interagir avec le MOF. L'environnement chimique de surface des atomes Ti⁴⁺ ne se retrouve donc pas modifié.

Le même raisonnement peut être fait concernant la contribution majeure des spectres des orbitales O 1s (**Figure IV. 21**), correspondant aux liaisons O-Ti. En revanche, nous pouvons remarquer un décalage du pic correspondant aux groupements -OH vers des énergies de liaison plus faibles pour les composites binaires, comparé au TiO₂ seul. Ce décalage (de 0,1 ou de 0,2 eV pour les matériaux contenant les MOF modifiés) n'est pas significatif, sauf pour le pic du composite **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂** à 531,3 eV, soit avec un décalage de 0,5 eV vers de plus basses énergies de liaison. Ceci pourrait être un indicateur d'une augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles, probablement due à la présence des atomes Zr⁴⁺ chargés positivement.

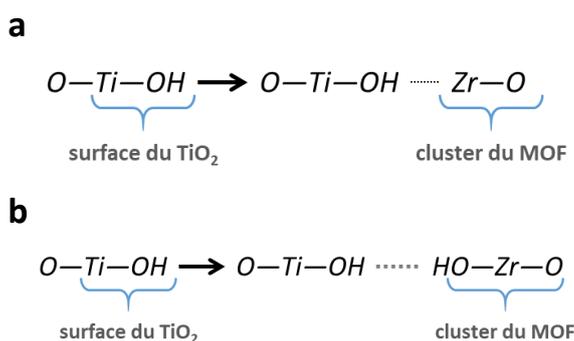


Figure IV. 22 : Représentation schématique **(a)** de possibles interactions de surface entre TiO₂ et NH₂-UiO-66 pour le composite 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ et **(b)** d'un possible contact intime entre les surfaces du TiO₂ et des MOF modifiés.

De même, si nous nous penchons sur le pic rassemblant les contributions de type O-Zr pour les différents composites, soient les contributions des atomes d'oxygène en surface des clusters inorganiques des MOF liés aux ligands organiques et aux atomes d'hydrogène, nous remarquons des décalages importants vers des énergies de liaisons plus faibles, comparés aux MOF seuls (**Figure IV. 11**). En effet, nous observons un décalage conséquent de 1 eV pour les composites préparés à partir des MOF modifiés (**10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂**, **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂** et **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂**) et un décalage de 1,4 eV pour le matériau **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂**. Ceci révèle une augmentation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène aux abords des clusters inorganiques, qui pourrait être due à la présence plus importante d'atomes chargés positivement liés aux atomes O, soient Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺ (ces observations sont semblables à celles faites dans les chapitres précédents). Ainsi pour le composite **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂**, nous pouvons supposer qu'il

existe des interactions entre les groupes hydroxyles à la surface du TiO₂ et les atomes de zirconium des clusters inorganiques du MOF NH₂-UiO-66 non-modifié (**Figure IV. 22. a**). En revanche, cette hypothèse est plus incertaine pour les composites préparés avec les MOF modifiés. En effet, nous ne remarquons pas de réelle différence des énergies de liaison pour le pic correspondant aux groupements –OH, comparé au TiO₂ seul. Aussi nous ne pouvons que suggérer un possible contact intime entre les surfaces des deux composants, sans plus d'interactions qui pourraient résulter d'un changement de l'environnement chimique des groupements hydroxyles du TiO₂ (**Figure IV. 22. b**).

Sur la **Figure IV. 20**, présentant les spectres des orbitales Zr 3d, il est également possible de remarquer des décalages assez significatifs des énergies de liaisons de la contribution Zr 3d_{3/2} à 184,9 eV entre les MOF seuls et les composites. En effet, les matériaux **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂** et **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂** présentent des pics avec un décalages de 0,4 eV vers des énergies plus faibles, comparés au MOF NH₂-UiO-66-FA(100eq) et NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O), respectivement. Le composite préparé à partir de NH₂-UiO-66 non-modifié montre un décalage (pour la même contribution) de 0,6 eV vers des énergies de liaison plus basses, ce qui pourrait s'expliquer par une augmentation de la densité électronique autour des atomes de Zr, possiblement due à la présence accrue d'atomes d'oxygène électro-négatifs, ce qui pourrait coïncider avec les observations faites en amont sur les spectres O 1s.

Tableau IV. 5 : Energies de liaisons des différentes contributions XPS dans les différents MOF et les composites 10%*m.* MOF/TiO₂ préparés.

	Ti 2p		O 1s				Zr 3d	
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O-Ti	-OH	H ₂ O	O-Zr	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}
TiO ₂ (P25)	458,6 eV	464,4 eV	529,8 eV	531,8 eV	533,4 eV			
NH ₂ -UiO-66						531,8 eV	183,2 eV	185,5 eV
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66/TiO₂	458,4 eV	464,2 eV	529,6 eV	531,3 eV	532,9 eV	530,4 eV	182,5 eV	184,9 eV
NH ₂ -UiO-66-FA(100eq)						531,7 eV	182,9 eV	185,3 eV
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂	458,4 eV	464,2 eV	529,6 eV	531,6 eV	533,0 eV	530,7 eV	182,6 eV	184,9 eV
NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O)						531,8 eV	182,8 eV	185,1 eV
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂	458,4 eV	464,3 eV	529,6 eV	531,7 eV	532,9 eV	530,8 eV	182,6 eV	184,9 eV
NH ₂ -UiO-66-FA(200eq+H ₂ O)						531,8 eV	182,9 eV	185,3 eV
10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂	458,4 eV	464,3 eV	529,6 eV	531,6 eV	532,9 eV	530,8 eV	182,6 eV	184,9 eV

Ces observations laissent suggérer l'existence d'interactions entre les groupements hydroxyles –OH à la surface du SC TiO₂ et les groupements O–Zr aux abords des clusters inorganiques des différents MOF. Il est néanmoins nécessaire de préciser que ces décalages des différents pics décrits ci-dessus semblent plus conséquents pour le composite **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂** synthétisé à partir du MOF non-modifié NH₂-UiO-66, ce qui pourrait indiquer que les interactions mentionnées et illustrées sur la **Figure IV. 22** sont plus importantes au sein de ce matériau.

II.3. Analyses de porosité

Les isothermes d'adsorption/désorption N₂, obtenus par analyses selon la méthode BET, des composites binaires synthétisés à partir des différents MOF sont représentées sur la **Figure IV. 23. a**. Comme le TiO₂ seul, les composites présentent des isothermes de type IV. Les surfaces spécifiques des composites et de leurs constituants sont reportées dans le **Tableau IV. 6**, ainsi que les surfaces spécifiques théoriques qui sont les sommes pondérées des surfaces des constituants, suivant les quantités des différents MOF calculées par ATG.

Les composites **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂** et **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂** présentent des surfaces spécifiques assez proches des valeurs théoriques. Le matériau **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂** a une surface spécifique plus importante (132 m²/g) que la valeur théorique, contrairement au composite **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂** qui présente une surface spécifique moindre, malgré le fait que le MOF qui le constitue (**NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)**) soit celui avec la plus grande surface spécifique de 1180 m²/g. Ceci suggère la création d'interfaces spécifiques entre le TiO₂ et le MOF, ou un blocage partiel de la porosité du MOF pour ces deux derniers composites. Nous observons néanmoins une augmentation de la surface spécifique pour **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂**.

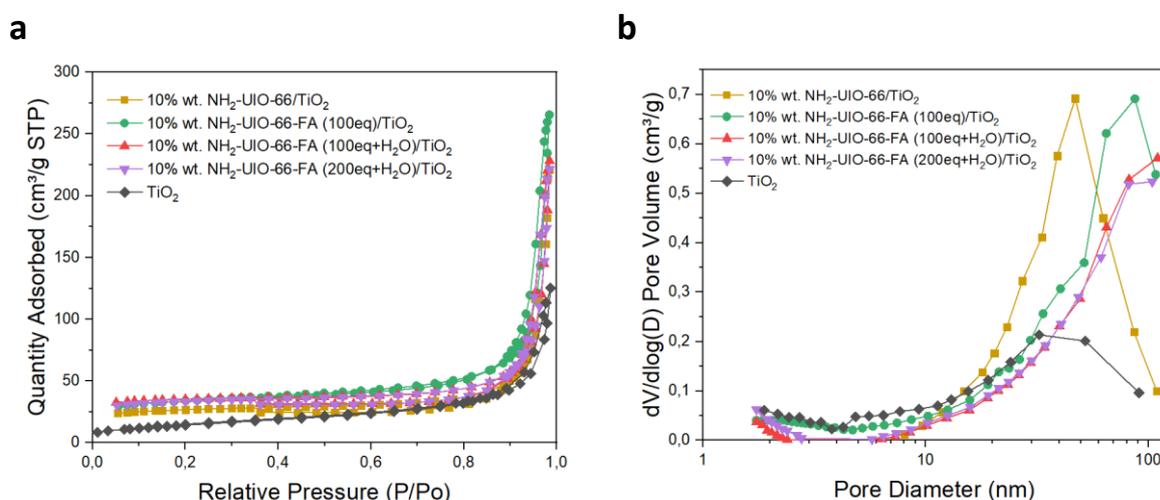


Figure IV. 23 : (a) Isothermes d'adsorption et désorption N₂ et (b) distributions des pores des composites 10%*m.* MOF/TiO₂.

Les distributions poreuses, présentées sur la **Figure IV. 23. b**, montrent une importante mésoporosité au sein des composites, certainement due à la présence d'une intra-granulosité, comme cela a pu être observé dans les chapitres précédents. De plus, nous pouvons noter que les composites contenant des MOF modifiés semblent présenter une certaine macroporosité avec des tailles de pores plus grandes que le composite contenant le NH₂-UiO-66 non-modifié, avec une importante distribution des tailles au-delà de 50 nm de diamètre, en particulier pour le matériau **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂**. Cette observation pourrait possiblement s'apparenter à la présence de lacunes de clusters inorganiques au sein des MOF composants ces matériaux.

Tableau IV. 6 : Surfaces spécifiques et volumes de pores des composites 10%*m.* MOF/TiO₂, obtenus par analyses BET.

	S _{BET} théorique (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} (m ² /g)	S _{meso} (m ² /g)	V _{pores} (cm ³ /g)	V _{micropores} (cm ³ /g)	V _{mésopores} (cm ³ /g)
TiO ₂ (P25)		53 ± 1	-	-	0,19	-	-
NH ₂ -UiO-66		756 ± 11	640	116	0,35	0,26	0,09
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66 /TiO ₂	102	100 ± 1	74	26	0,34	0,03	0,31
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)		933 ± 14	832	101	0,40	0,33	0,07
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66- FA (100eq)/TiO ₂	120	124 ± 1	79	45	0,41	0,03	0,38
NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)		1005 ± 14	893	112	0,44	0,35	0,09
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66- FA (100eq+H ₂ O)/TiO ₂	120	132 ± 2	111	21	0,35	0,04	0,31
NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)		1180 ± 21	978	202	0,56	0,40	0,16
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66- FA (200eq+H ₂ O)/TiO ₂	138	126 ± 1	101	25	0,34	0,04	0,3

II.4. Propriétés optiques

La **Figure IV. 24** rassemble les spectres UV-Visible du TiO₂ et des différents composites binaires 10%*m.* MOF/TiO₂ préparés. Il est possible d'observer la bande d'absorption correspondant à la contribution du TiO₂ dans la gamme de l'UV, avec un décalage vers de plus grandes longueurs d'onde, dû au chevauchement avec les contributions des différents MOF. Ces dernières bandes d'absorption entre 370 et 420 nm confirment bien la présence des MOF modifiés, qui absorbe la lumière vers 390 nm, tandis que le composite contenant le MOF non-modifié NH₂-UiO-66 absorbe vers 410 nm.

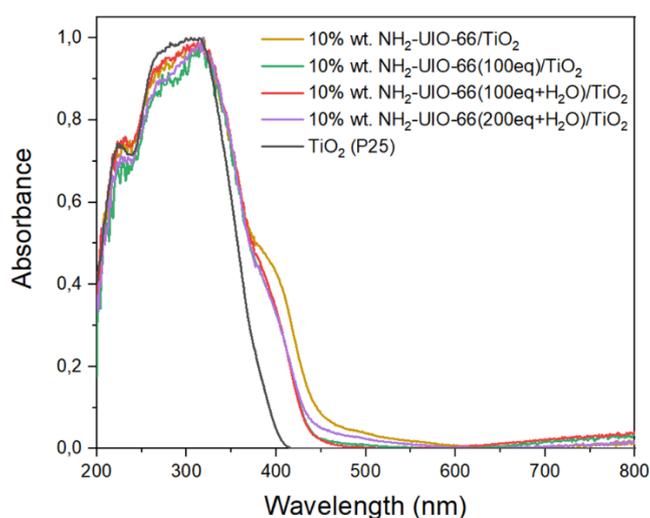


Figure IV. 24 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites 10% m. MOF/TiO₂.

Contrairement aux précédentes observations (faites dans les chapitres II et III), il n'y a pas de large bande d'absorption dans le domaine du visible pour les composites préparés avec les MOF modifiés. Ceci pourrait indiquer qu'il n'y a pas ou peu d'interactions entre les ions Ti⁴⁺ du TiO₂ et les ligands ATA des MOF, ce qui s'expliquerait par les possibles défauts de ligands organiques, remplacés par des groupements FA. Nous pouvons néanmoins distinguer une faible contribution entre 450 et 550 nm, en particulier pour les matériaux **10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂** et **10% m. NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂**.

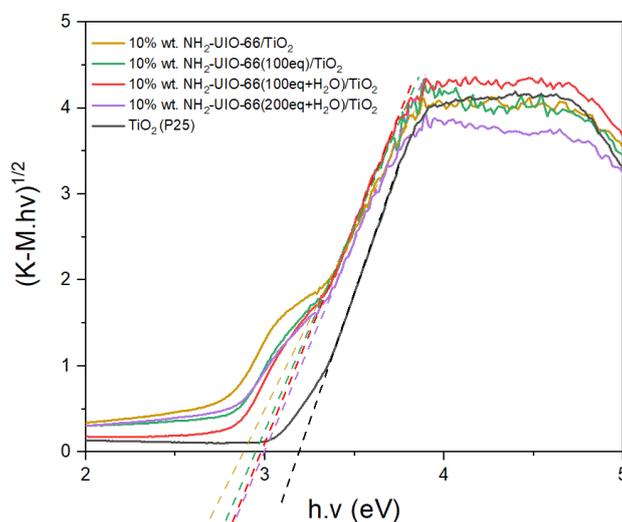


Figure IV. 25 : Courbes K-M des composites 10% m. MOF/TiO₂.

Les E_g ont été déterminées à partir des courbes de la fonction de Kubelka-Munk (K-M), représentées sur la **Figure IV. 25**. Comme dans les chapitres précédents, nous avons choisi de ne prendre en compte que la première bande d'absorption dans le domaine de l'UV, correspondant au TiO₂, en tenant compte du recouvrement de cette bande d'absorption avec celle du MOF, dû à de possibles interactions entre les deux composants. Ces valeurs restent

des approximations. Le TiO₂ P25 a un E_g de 3,2 eV, tandis que pour les différents composites les E_g sont estimées à 2,8 eV pour **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂** et **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂** et à 2,9 eV pour **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂** et **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O) /TiO₂**.

Dans un dernier temps, des NP d’Au ont été déposées sur ces composites binaires préalablement préparés avec différents MOF, afin d’augmenter leur activité photocatalytique (en apportant **(i)** un effet de trappe à e⁻, **(ii)** un effet de co-catalyseur et **(iii)** d’induire possiblement des effets plasmoniques de surface (RPSL)).

III. Composites ternaires [10%*m.* MOF/TiO₂] /Au

Dus aux résultats et conclusions établis dans le chapitre III de cette thèse, nous avons choisi d’effectuer **des dépôts de NP d’Au sur les composites binaires, soit après le mélange des deux composants (MOF et TiO₂)**. Ce faisant, les composites ternaires [10%*m.* MOF/TiO₂] /Au pourraient présenter de meilleures séparations des charges photogénérées (comparées à d’autres méthodes de dépôt) induites par un effet de trappes à e⁻, ceci en particulier si les NP métalliques sont déposées en contact d’une interface de qualité MOF/TiO₂.

Des dépôts de NP d’Au (dont les teneurs visées sont d’**environ 1,7%*m.***) ont donc été effectués sur chaque composite binaire 10%*m.* MOF/TiO₂, suivant le protocole par imprégnation/réduction, décrit dans l’**Annexe A.3**. Cette teneur en NP métallique a été choisie afin de comparer les résultats avec ceux obtenus dans le chapitre II. Les quantités d’Au déposées ont été analysées par ICP-AES et sont reportées dans le **Tableau IV. 7**. Ces résultats attestent d’un assez bon rendement de dépôt sur les composites binaires de 91%.

Tableau IV. 7 : Quantités de NP d’Au déposées sur les composites 10%*m.* MOF/TiO₂.

	Teneur en NP d’Au en % (m/m)	Rendements de dépôt (%)
TiO ₂ (P25) /Au	1,66 ± 0,03	98
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66 /TiO ₂	1,50 ± 0,04	88
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)/TiO ₂	1,60 ± 0,08	94
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)/TiO ₂	1,53 ± 0,08	90
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)/TiO ₂	1,43 ± 0,04	84

III.1. Caractérisations des NP d'Or déposées

III.1.1. Propriétés optiques

La **Figure IV. 26** représente les spectres d'absorption dans le domaine UV-Visible des différents composites après dépôt de NP d'Or. Nous retrouvons bien la bande d'absorption, correspondant au TiO₂ vers 320 nm. Il est également possible de deviner la présence de la contribution des différents MOF, entre 400 et 420 nm, en particulier pour le composite **[10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** (avec le MOF non-modifié) où la bande d'absorption vers 410 nm se démarque un peu plus des autres contributions, comparée aux autres composites ternaires. La large bande d'absorption dans la gamme du visible, autour de 550 nm, correspond bien à la contribution de la signature plasmonique des NP d'Or déposées sur les différents supports, dont l'intensité est relative au taux de NP d'Or déposées sur les différents composites (**Tableau IV. 7**).

Comme pour le catalyseur TiO₂/Au, ce signal RPSL se situe à 555 nm pour les composites **[10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** et **[10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂] /Au**, caractéristique de la forme sphérique des NP d'Or sur le TiO₂. Nous pouvons toutefois noter que les matériaux **[10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** et **[10% m. NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂] /Au** présentent un léger décalage vers des longueurs d'onde plus faibles du signal RPSL à 547 nm, suggérant des interactions entre les NP métalliques, non seulement avec le TiO₂, mais aussi avec les MOF. Comme établi dans le chapitre précédent (chapitre III, partie II.2.1.), la signature de NP d'Or déposées sur NH₂-UiO-66 se trouve entre 510 et 520 nm¹⁹⁰.

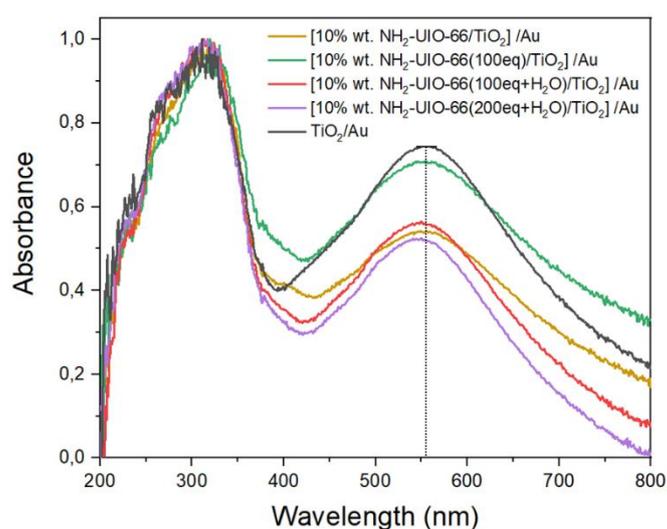


Figure IV. 26 : Spectres d'absorption UV-Visible des composites ternaires [10% m. MOF/TiO₂] /Au.

III.1.2. Propriétés de surface

III.1.2.1. Observations par TEM

Des observations par TEM ont été réalisées sur les composites comportant les MOF modifiés, soient **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂ /Au**, **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ /Au** et **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂ /Au**, afin de déterminer la taille des NP d' Au et la manière dont elles sont en interaction avec les différents supports. Les **Figure IV. 27, 28 et 29**, rassemblant ces images TEM, montrent bien la présence des MOF modifiés avec une morphologie octaédrique reconnaissable. Il est important de noter que ces images révèlent également **la présence de NP d' Au majoritairement présentes sur les MOF modifiés**, contrairement aux observations faites au cours des chapitres précédents (II et III). En effet, ces dernières avaient révélé que sur des composites ternaires de type NH₂-UiO-66/TiO₂/Au, les NP d' Au se déposent plus favorablement sur le SC TiO₂ et y sont donc majoritairement présentes. Ceci pourrait être la cause du décalage du signal RPSL observé par spectroscopie UV-Visible pour certains MOF modifiés (**Figure III. 22**).

Des études statistiques sur les tailles des NP déposées sur les MOF et sur le TiO₂ ont été réalisées (par l' utilisation du logiciel ImageJ). Les NP d' Au présentent une bonne dispersion sur chacun des deux composants, le TiO₂ et les MOF, même si elles sont majoritairement déposées sur ces derniers. Néanmoins, ces NP métalliques ont des distributions de tailles différentes sur les deux composants. En effet, les NP d' Au déposées sur le TiO₂ présentent bien une forme sphérique (comme l' indiquait les spectres UV-Visible décrits précédemment) avec des distributions de tailles assez équivalentes, entre 1,2 et 8,5 nm, et centrées autour de 4,5 nm de diamètre pour les trois composites ternaires.

Si nous observons les NP d' Au déposées sur le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq)** sur la **Figure IV. 27**, nous pouvons remarquer une distribution de tailles plus petite centrée autour de 1,7 nm de diamètre. Ces NP métalliques monodispersées et présentes en grand nombre semblent se trouver à la surface du MOF, mais aussi dans les pores de celui-ci.

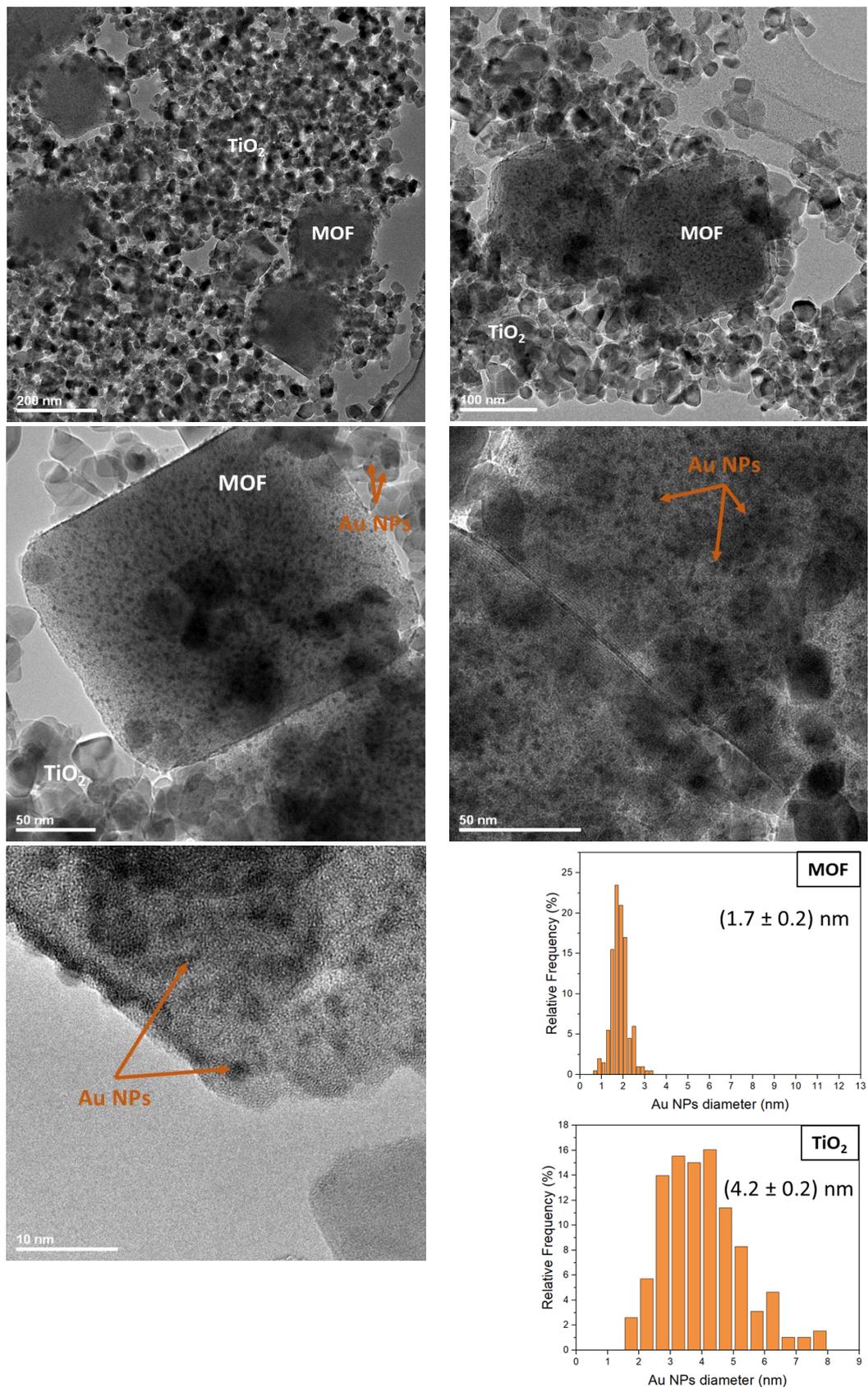


Figure IV. 27 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur le TiO₂ et sur le MOF pour le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂] /Au (distributions de taille des NP d' Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ).

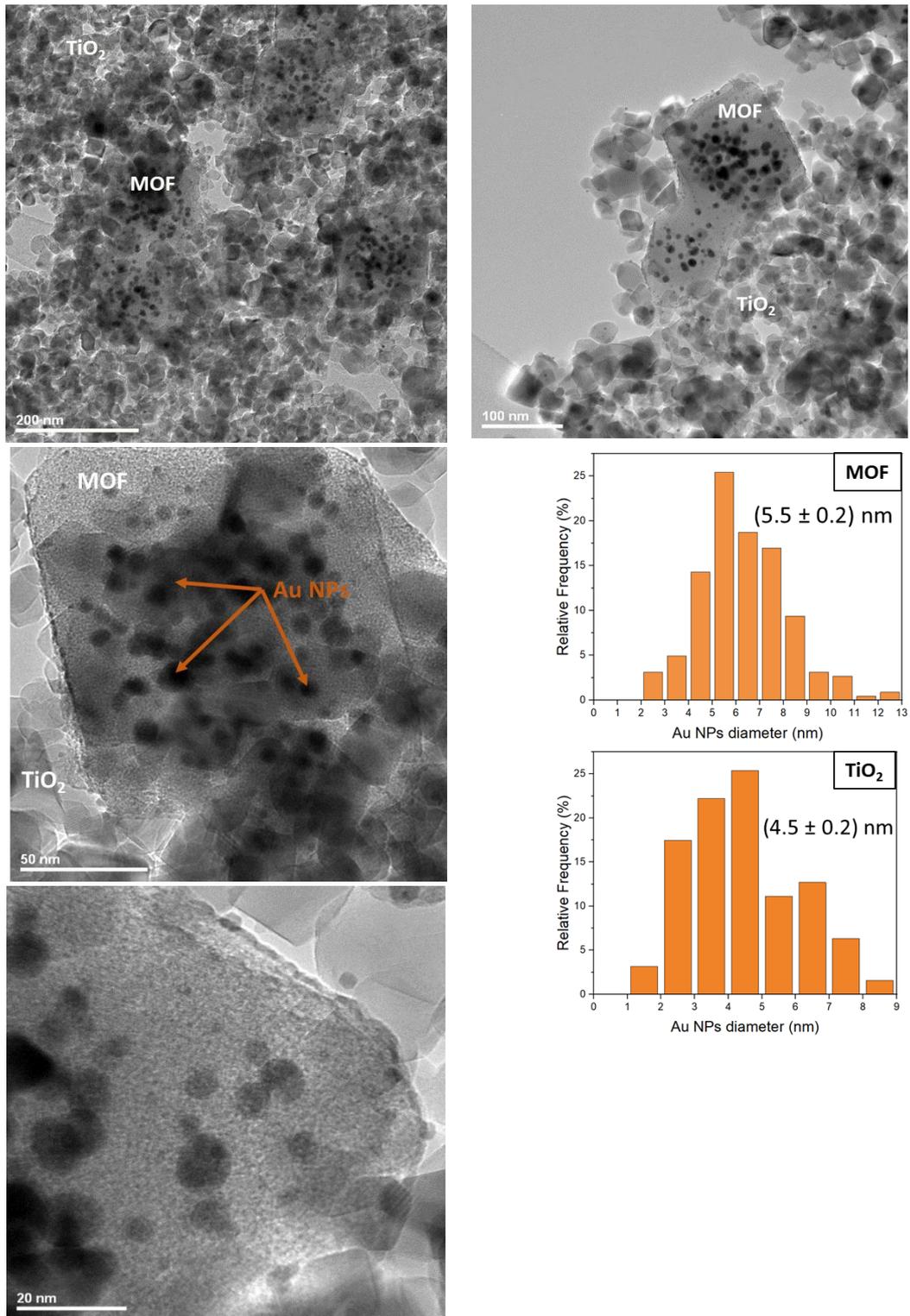


Figure IV. 28 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur le TiO₂ et sur le MOF pour le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au (distributions de taille des NP d' Au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ).

Pour les MOF synthétisés en présence d'eau dans le milieu réactionnel, soient NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O) et NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O), les NP d' Au déposées ont une dispersion en

taille comprise entre 2,5 et 12,5 nm de diamètre et avec des moyennes de 5,5 et de 6,5 nm pour NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O) et NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O), respectivement.

Nous pouvons ajouter qu'il est possible d'observer un bon contact entre ce qui semblerait être les faces des particules de MOF octaédriques (notamment sur les **Figure IV. 27 et 29**). En revanche, nous ne notons pas d'interface particulière entre les MOF et le TiO₂, ni la présence de NP d'au à ces potentielles interfaces.

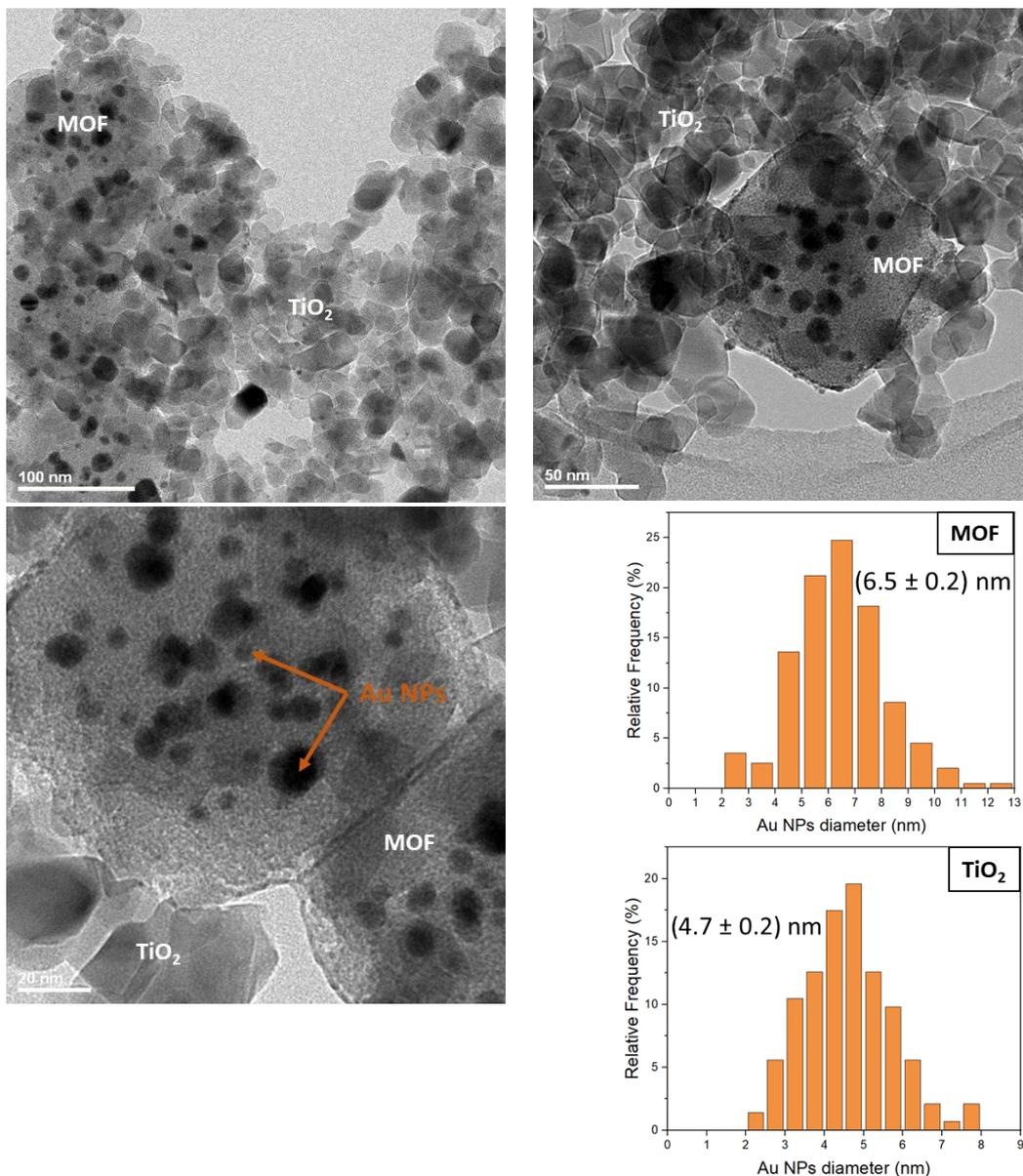


Figure IV. 29 : Images TEM et distributions de tailles des NP métalliques sur le TiO₂ et sur le MOF pour le composite [10% m. NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂]/Au (distributions de taille des NP d'au faites par études statistiques sur des échantillons de 200 NP avec ImageJ).

III.1.2.2. Identification des charges de surface des MOF

Des mesures de potentiel zeta (ζ) ont été réalisées pour déterminer les points isoélectriques et identifier les charges de surface des différents MOF modifiés, afin de mieux comprendre les possibles affinités entre les supports et les NP d'Au lors des dépôts métalliques. Les résultats sont représentés sur la **Figure IV. 30**.

Nous pouvons noter que les MOF modifiés ont des points isoélectriques plus faibles que le MOF NH₂-UiO-66 non-modifié, soient à des valeurs de pH = 4,1 pour **NH₂-UiO-66-FA (100eq)**, de 4,6 pour **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** et de 4,9 pour **NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)**, contre 5,5 pour NH₂-UiO-66. Or le milieu réactionnel lors des dépôts de NP d'Au est à pH = 5-6 durant l'étape d'imprégnation. Soit, lors de chaque déposition de NP d'Au réalisé sur les composites binaires, le TiO₂ (avec un point isoélectrique de 6,6) a une surface chargée positivement, tandis que les MOF modifiés ont des charges de surface négatives. Lors de l'étape d'imprégnation, les NP d'Au (Au³⁺ au sein du précurseur HAuCl₄.3H₂O) chargés positivement seraient donc plus enclins à interagir avec les particules de MOF, expliquant nos observations faites précédemment par TEM.

Nous pouvons ajouter, selon ces mêmes observations, que les NP d'Au déposés sur un support avec un point isoélectrique vers 4 (pour le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)**) seraient de plus petites tailles, comparées à celles déposées sur un support avec un point isoélectrique entre 4,6 et 5 (**NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)**).

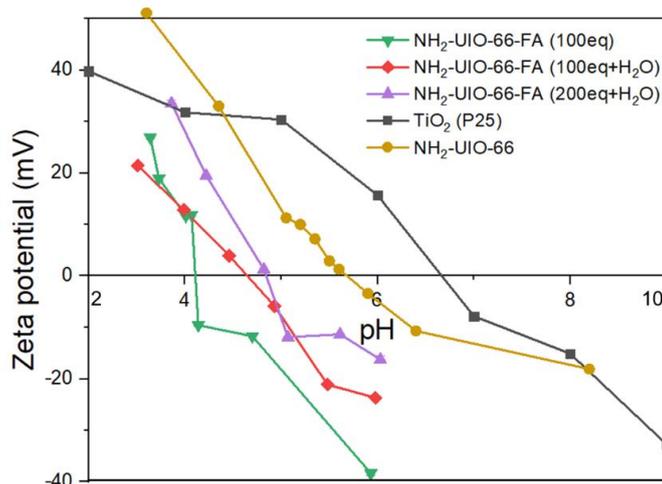


Figure IV. 30 : Courbes des potentiels- ζ en fonction du pH des différents MOF et de la phase de TiO₂ P25.

III.1.2.3. Spectroscopie XPS

Des analyses par spectroscopie XPS ont été réalisées sur les différents composites [10% m. MOF/TiO₂]/Au comportant des NP d'Au. Comparés aux spectres des composites binaires

10%*m.* MOF/TiO₂, les spectres des composites ternaires (soit après dépôt de NP d' Au,) ne présentent pas de différences significatives, hormis pour les orbitales Au 4f qui sont représentés sur la **Figure IV. 32**. Les valeurs des énergies de liaisons des différentes contributions sont reportées dans le **Tableau IV. 8**.

Sur la **Figure IV. 32** représentant les spectres des orbitales Au 4f, nous pouvons noter des décalages vers des énergies plus hautes pour les pics correspondant à la contribution Au 4f_{7/2} de 0,4 eV et de 0,5 eV pour les composites **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** et **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au**, respectivement, comparés au matériau TiO₂/Au. Nous pouvons aussi remarquer un décalage similaire de 0,4 eV pour le pic correspondant à l'orbitale Au 4f_{5/2} du catalyseur **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂] /Au**.

Tableau IV. 8 : Energies de liaisons des différentes contributions XPS dans les différents MOF et les composites binaires 10%*m.* MOF/TiO₂ et ternaires [10%*m.* MOF/TiO₂] /Au préparés.

	Ti 2p		O 1s				Zr 3d		Au 4f	
	Ti 2p _{3/2}	Ti 2p _{1/2}	O-Ti	-OH	H ₂ O	O-Zr	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}	Au 4f _{7/2}	Au 4f _{5/2}
TiO ₂ (P25)	458,6 eV	464,4 eV	529,8 eV	531,8 eV	533,4 eV					
TiO ₂ /Au	458,3 eV	464,2 eV	529,5 eV	531,8 eV	533,5 eV				83,0 eV	86,7 eV
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66/TiO ₂	458,4 eV	464,2 eV	529,6 eV	531,3 eV	532,9 eV	530,4 eV	182,5 eV	184,9 eV		
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66 /TiO₂] /Au	458,5 eV	464,3 eV	529,6 eV	531,6 eV	532,9 eV	530,8 eV	182,6 eV	184,9 eV	83,4 eV	87,0 eV
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)/TiO ₂	458,4 eV	464,2 eV	529,6 eV	531,6 eV	533,0 eV	530,7 eV	182,6 eV	184,9 eV		
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂] /Au	458,4 eV	464,2 eV	529,6 eV	531,4 eV	532,9 eV	530,6 eV	182,5 eV	184,9 eV	83,3 eV	86,9 eV
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)/TiO ₂	458,4 eV	464,3 eV	529,6 eV	531,7 eV	532,9 eV	530,8 eV	182,6 eV	184,9 eV		
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au	458,4 eV	464,2 eV	529,5 eV	532,0 eV	533,4 eV	531,0 eV	182,5 eV	185,0 eV	83,5 eV	86,9 eV
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)/TiO ₂	458,4 eV	464,3 eV	529,6 eV	531,6 eV	532,9 eV	530,8 eV	182,6 eV	184,9 eV		
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂] /Au	458,4 eV	464,3 eV	529,7 eV	531,8 eV	533,0 eV	530,9 eV	182,7 eV	185,0 eV	83,2 eV	87,1 eV

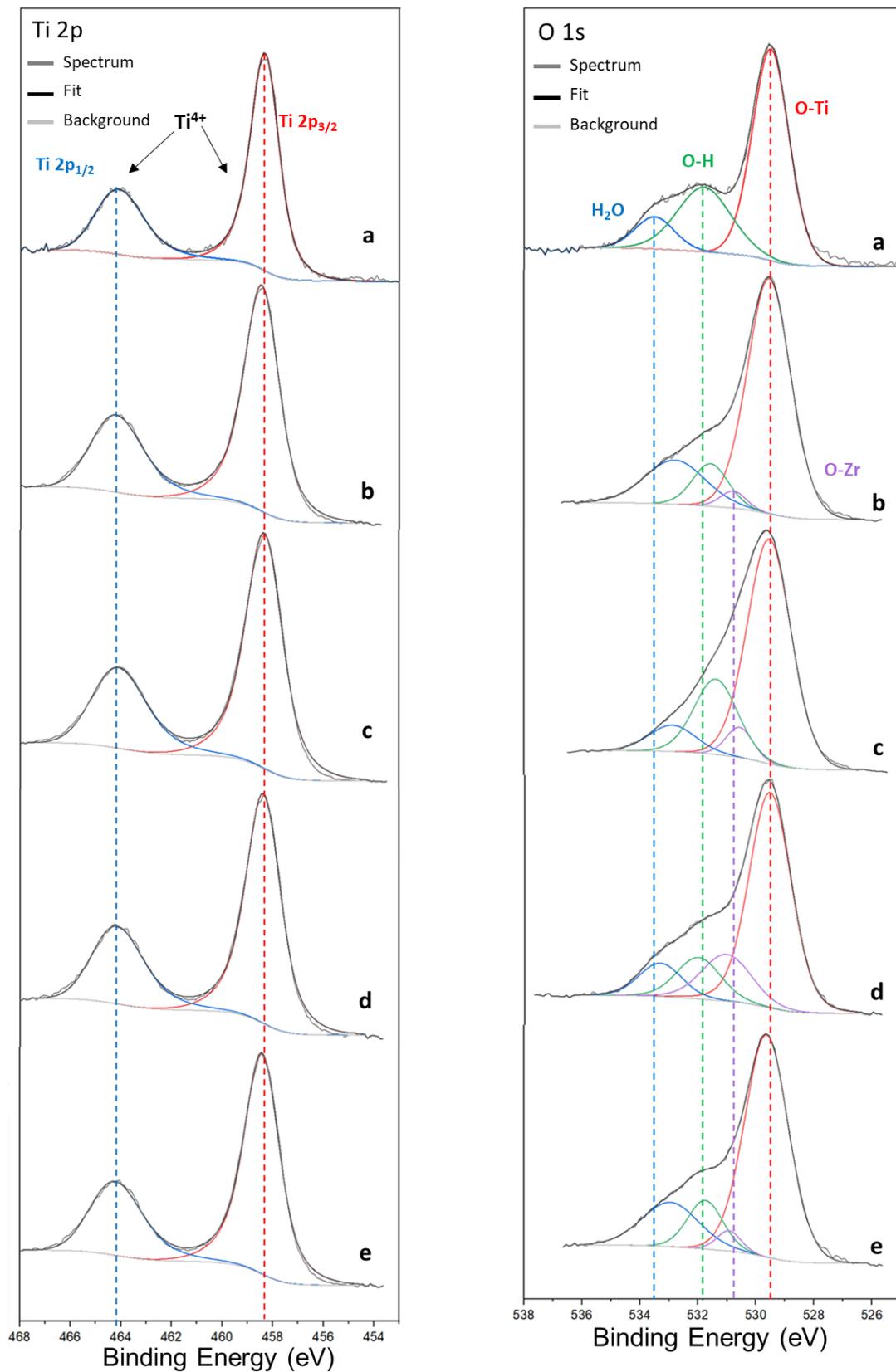


Figure IV. 31 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Ti 2p (gauche) et O 1s (droite) : de (a) TiO₂ (P25)/Au, des composites (b) [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au, (c) [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂]/Au, (d) [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂]/Au et (e) [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂]/Au.

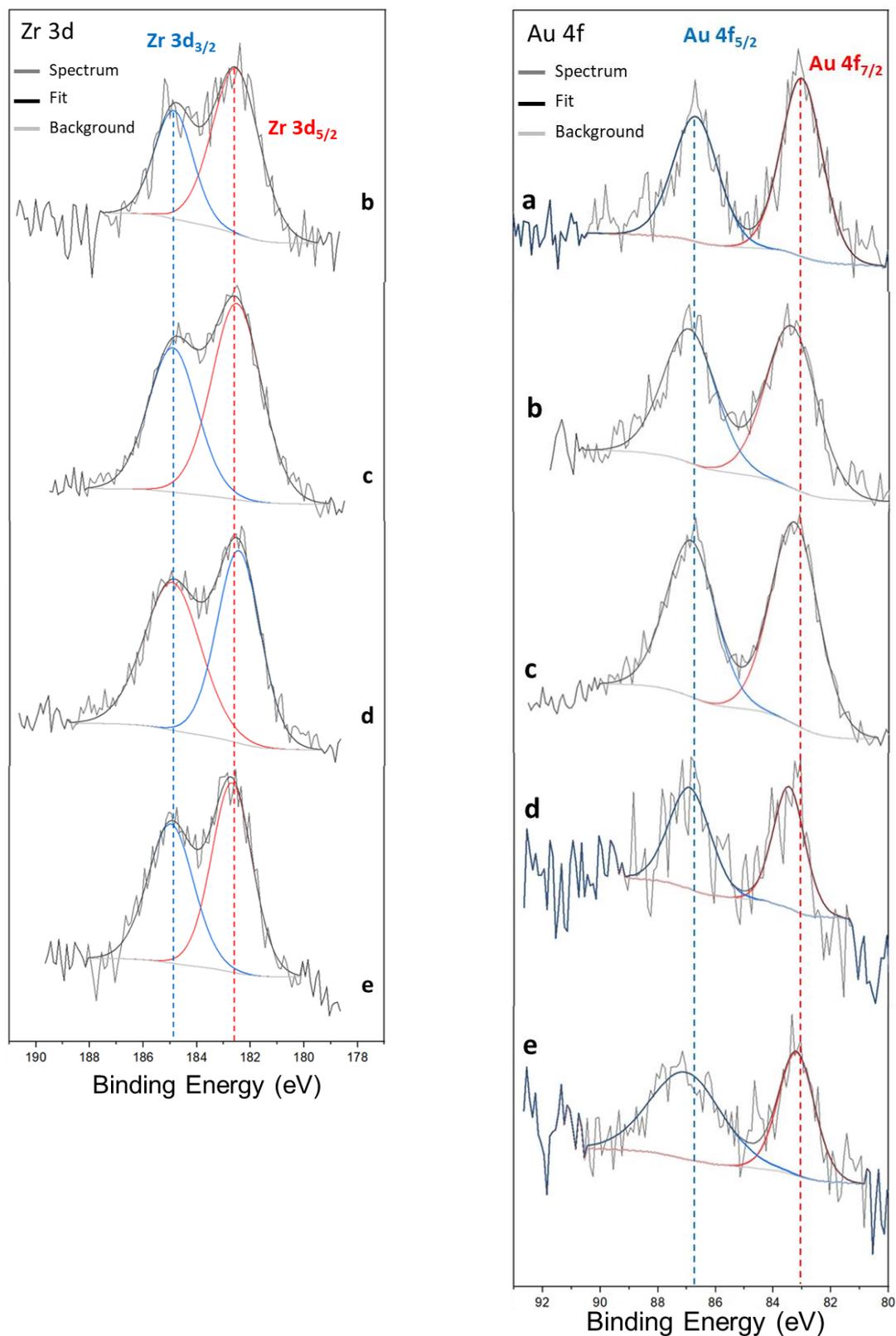


Figure IV. 32 : Spectres XPS zoomés sur les orbitales Zr 3d (gauche) et Au 4f (droite) : de (a) TiO₂ (P25)/Au, des composites (b) [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au, (c) [10% m. NH₂-UiO-66-FA(100eq)/TiO₂]/Au, (d) [10% m. NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂]/Au et (e) [10% m. NH₂-UiO-66-FA(200eq+H₂O)/TiO₂]/Au.

Nous pouvons supposer que de tels décalages soient dus aux NP présentes sur les MOF. En effet, des NP d'au (Au⁰) déposées sur le MOF NH₂-UiO-66 ont notamment comme signature la contribution Au 4f_{7/2} située à des énergies de liaison de 84,0 eV¹⁹⁰. Aussi, le fait qu'une grande partie des NP déposées sur les catalyseurs soient présentes sur les MOF devrait mener à un décalage des pics de l'orbitale Au 4f vers des énergies de liaison plus hautes, comparées à TiO₂/Au. Néanmoins, ce décalage n'est pas présent pour tous les composites analysés, ou les pics ont des énergies de liaisons à mi-chemin entre les énergies caractéristiques des NP d'au interagissant avec le TiO₂ et celles caractéristiques de NP d'au déposées sur le MOF, alors que nos observations faites par TEM affirment que les NP métalliques sont majoritairement présentes sur les MOF. Cela suggère qu'une grande partie de ces NP d'au se trouveraient non seulement en surface mais aussi dans les pores des MOF.

Les ratios atomiques Au/Ti et Au/Zr en surface ont été déterminés et les valeurs sont reportées dans le **Tableau IV. 9**. Nous pouvons ainsi constater que la quantité d'atomes d'au par rapport aux atomes de Zr en surface du catalyseur **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au** est plus importante, comparée aux autres composites ternaires. A l'inverse, le composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂]/Au**, qui a le ratio Au/Zr le plus faible, suggère qu'il y aurait une densité plus importante de NP d'au dans les pores de ce MOF-ci (comme les taux de NP métalliques déposés sont équivalents selon les valeurs du **Tableau IV. 9**).

Tableau IV. 9 : Ratios atomique en surface des différents catalyseurs, déterminés par analyses XPS.

	Au/Ti	Au/Zr
TiO ₂ /Au	0,025	-
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66 /TiO ₂]/Au	0,007	0,558
10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq)/TiO ₂]/Au	0,009	0,218
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (100eq+H ₂ O)/TiO ₂]/Au	0,003	0,065
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA (200eq+H ₂ O)/TiO ₂]/Au	0,004	0,155

III.2. Evaluations des propriétés photocatalytiques des composites [10%*m.* MOF/TiO₂]/Au

III.2.1. Activité photocatalytique sous irradiation solaire

L'efficacité photocatalytique pour la réduction en phase gazeuse du CO₂ par voie photocatalytique sous irradiation solaire, en conditions humides, a été évaluée pour chaque composite [10%*m.* MOF/TiO₂]/Au (suivant le même protocole que dans les chapitres

précédents). Les taux de production moyens en fonction de la masse du catalyseur, obtenus après 5h sous illumination, sont aussi représentés sur la **Figure IV. 33** et les résultats sont reportés dans le **Tableau IV. 10**.

Les activités photocatalytiques des composites ternaires ont été comparées à celles du catalyseur TiO₂/Au et de matériaux MOF/Au, soient **NH₂-UiO-66/Au**, **NH₂-UiO-66-FA (100eq)/Au** et **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/Au** (choisis pour ces tests à cause de leur bonne capacité à adsorber le CO₂, comme vu précédemment par analyse ATG sur la **Figure IV. 16**). Ces derniers composites ont des teneurs en Au similaires aux autres catalyseurs décrits dans ce chapitre, soit d'environ 1,5%_m. de NP d'Au. Cependant, pour des raisons de temps, les caractérisations complémentaires de ces matériaux MOF/Au n'ont pas pu être réalisées. Nous pouvons toutefois remarquer que ces matériaux MOF/Au ne présentent pratiquement pas d'activité photocatalytique. Les composites **NH₂-UiO-66-FA (100eq)/Au** et **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/Au** ne semblent conduire qu'à de très faibles productions de H₂ et de CH₄, respectivement.

Tableau IV. 10 : Taux de production, productions cumulées et sélectivités électroniques du TiO₂/Au, des composites binaires MOF/Au et ternaires [10%_m. MOF/TiO₂]/Au (avec les différents MOF) calculées après 5 h sous irradiation solaire.

	Taux de production moyen (μmol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μmol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μmol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO ₂ /Au	13,1	2,6	474,6	94,4	68	13	51	47	2
NH₂-UiO-66/Au	0	0	0	0	0	0	-	-	-
NH₂-UiO-66-FA (100eq)/Au	0,4	0,1	10,1	2,0	2	0	65	24	11
NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/Au	0	0,3	0	4,5	0	2	0	90	10
[10% _m . NH₂-UiO-66 /TiO ₂]/Au	15,1	10,6	382,5	269,2	78	55	28	72	0
[10% _m . NH₂-UiO-66-FA (100eq) /TiO ₂]/Au	28,4	17,1	708,5	425,7	148	89	28	72	0
[10% _m . NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O) /TiO ₂]/Au	17,4	17,2	408,4	404,5	90	89	21	79	0
[10% _m . NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O) /TiO ₂]/Au	23,1	16,0	547,7	379,0	119	83	29	71	0

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

Les composites ternaires [10%_m. MOF/TiO₂]/Au, quel que soit le MOF impliqué, présentent des productions de H₂ et CH₄ plus conséquentes que les matériaux MOF/Au et TiO₂/Au de référence, avec de meilleures sélectivités électroniques pour la formation du CH₄. Sur la **Figure IV. 34**, représentant les taux de production en H₂ et CH₄ des différents composites en fonction du temps, nous pouvons noter que les composites préparés avec les MOF modifiés, soient

[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq/TiO₂) /Au, [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au et [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂] /Au, semblent suivre des cinétiques similaires pour la formation du CH₄. Le catalyseur [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au semble toutefois être le plus efficace pour la réduction du CO₂, avec un taux de production moyen de 17,5 μmol.h⁻¹.g⁻¹_{catalyseur} et une sélectivité de 79% pour la formation du CH₄.

Selon les précédentes caractérisations faites par XPS sur les composites binaires, ceux-ci semblent présenter des interactions à l'interface MOF/TiO₂ qui pourraient améliorer le transfert des charges photogénérées. Cependant, ces interactions de surfaces bénéfiques paraissent moins présentes pour les matériaux contenant des MOF modifiés. Le composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au, qui semble présenter une interface MOF/TiO₂ de meilleure qualité, ne présente pourtant pas de meilleures productions de H₂ et CH₄, comparé aux autres composites ternaires.

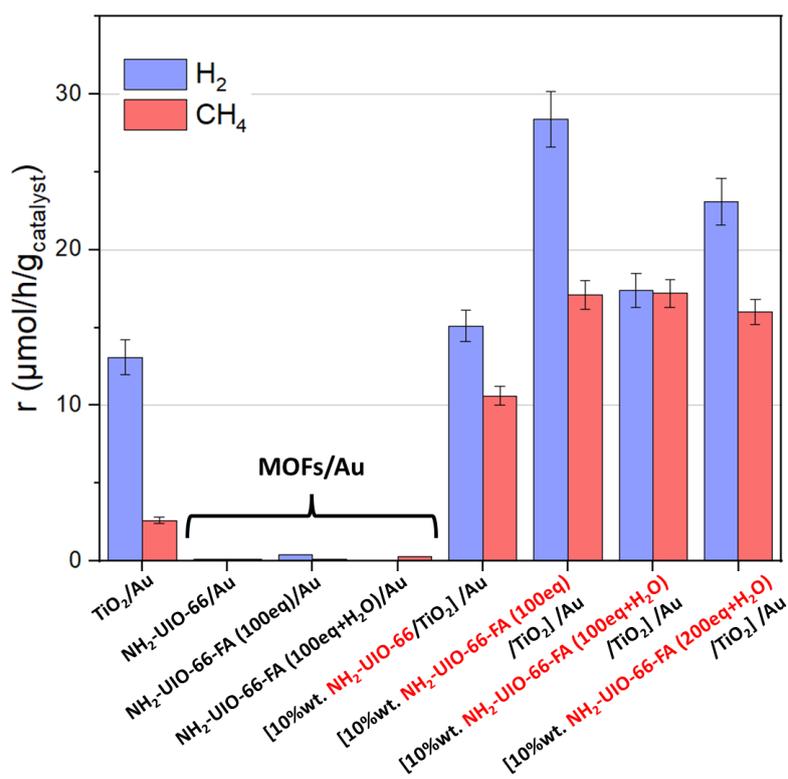


Figure IV. 33 : Taux de production moyens de H₂ et CH₄ de TiO₂/Au, des composites MOF/Au et des composites ternaires [10%*m.* MOF/TiO₂] /Au (avec les différents MOF) durant 5h sous irradiation solaire.

Le composite **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂** possède la plus grande surface spécifique, déterminée par méthode BET, comparée aux autres catalyseurs. Comme cette surface spécifique est plus importante que la valeur théorique (calculée selon la somme pondérée des surfaces des composants) et que le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** ne présente pas la plus grande surface spécifique ou la plus importante porosité parmi les MOF modifiés, nous pouvons supposer l'existence d'interactions au sein du composite, qui pourraient jouer un rôle dans la bonne activité photocatalytique de celui-ci. De plus, nous

pouvons rappeler que le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** présente aussi la meilleure capacité d'adsorption du CO₂, comme vu par analyse ATG. La grande habilité de capture du CO₂ et l'importante surface spécifique pourraient donc assurer la bonne migration du réactif au sein du composite jusqu'aux sites actifs du SC TiO₂.

Les NP d'Or déposées sur le support auraient également un rôle important dans la bonne activité photocatalytique du composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au**. Les observations par TEM ont montré que les NP métalliques sont principalement présentes sur les MOF modifiés, avec des distributions de tailles moyennes des NP autour de 6 nm de diamètre pour **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** et **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂] /Au**. Par ailleurs, le composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂] /Au** pour lequel les NP métalliques déposées sur le MOF ont une distribution de tailles autour de 1,7 nm de diamètre, présente une importante production de H₂ avec une sélectivité de 72%.

De plus, les ratios atomiques de surface Au/Zr, déterminés par analyses XPS, suggèrent un plus grand nombre de NP d'Or dans les pores du MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** qu'à sa surface, comparé aux autres MOF constituant les autres composites. Ceci pourrait également être la cause de la bonne capacité du composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** à réduire le CO₂ par photocatalytique en présence d'eau.

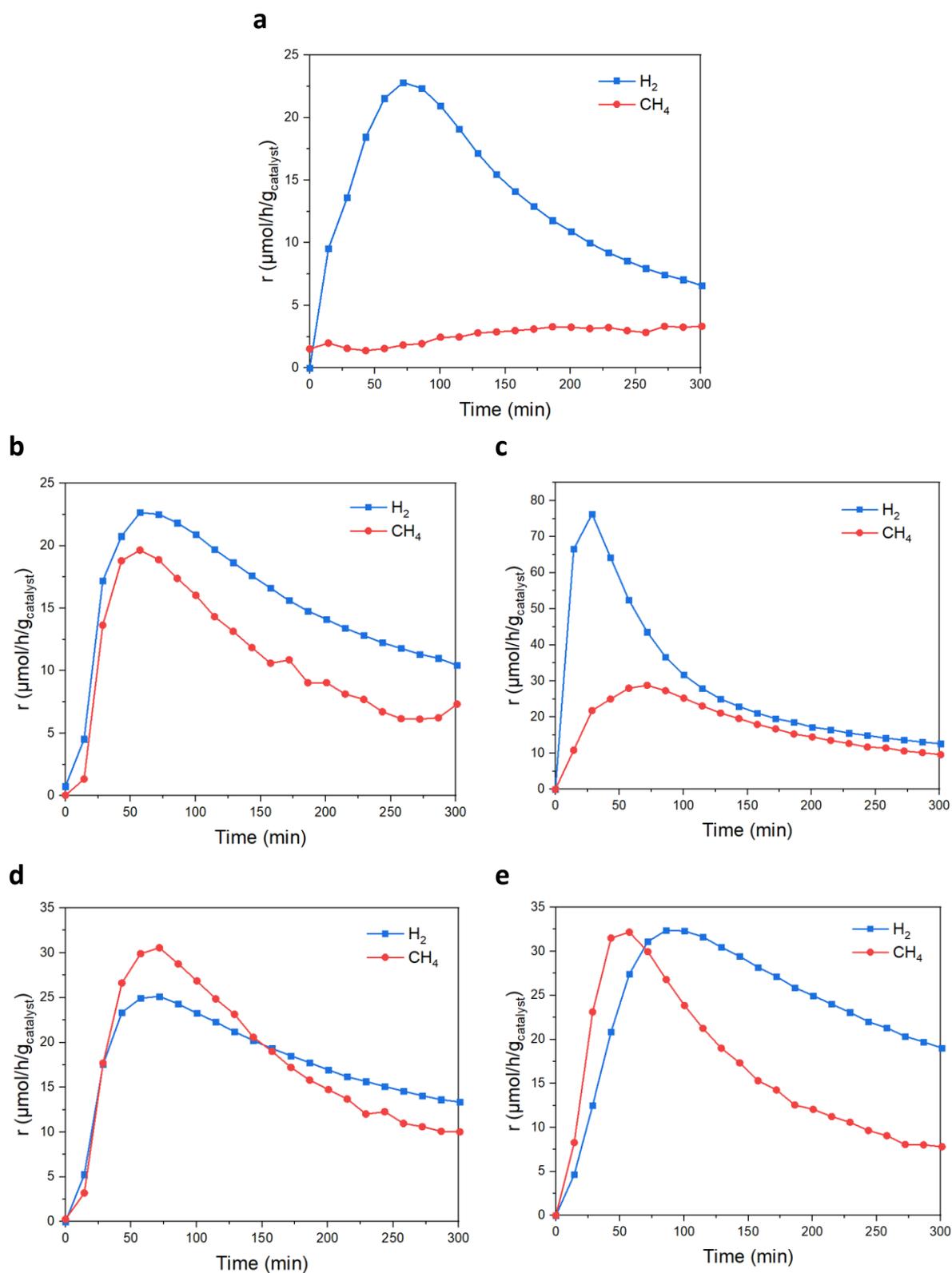


Figure IV. 34 : Taux de production en H₂ et CH₄ sous irradiation solaire en fonction du temps (a) du TiO₂/Au et des composites (b) [10% m. NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au, (c) [10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq)/TiO₂]/Au, (d) [10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂]/Au et (e) [10% m. NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)/TiO₂]/Au.

III.2.2. Activité photocatalytique sous lumière visible et rendements quantiques

Des tests photocatalytiques complémentaires ont été réalisés sous lumière visible, en utilisant deux filtres qui coupent respectivement les rayonnements en dessous de 400 et 420 nm. Ces tests ont été effectués avec le catalyseur [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂]/Au, car celui-ci présente la meilleure activité photocatalytique pour la réduction du CO₂ sous irradiation solaire, et comparé aux références [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au et TiO₂/Au. Les spectres d'absorption UV-Visible de ces catalyseurs sont représentés sur la **Figure IV. 35**.

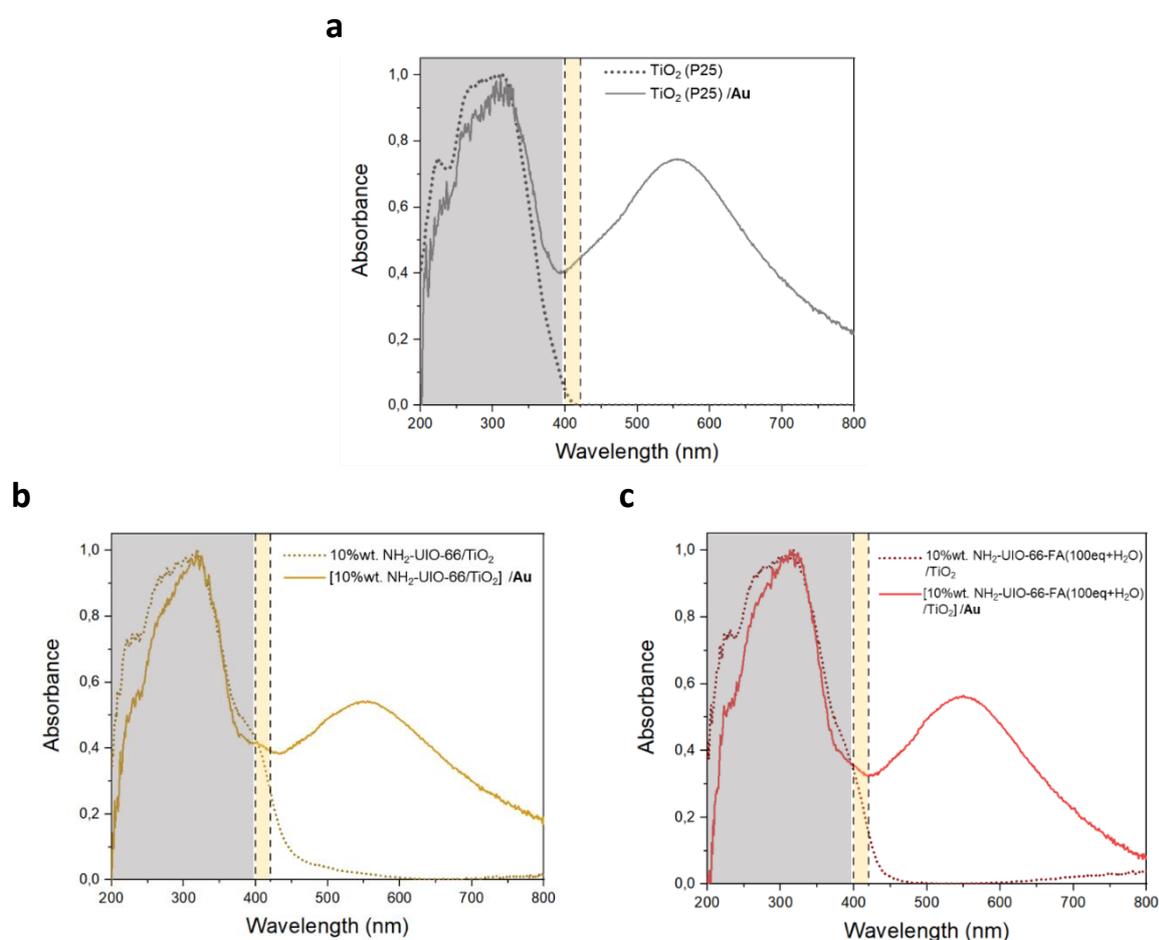


Figure IV. 35 : Spectres d'absorption UV-Visible de (a) TiO₂ et TiO₂/Au, de (b) 10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂ et [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au et de (c) 10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ et [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂]/Au (zone grise : UV coupée par le filtre 400 nm ; zone jaune : gamme dans le domaine du visible entre 400 et 420 nm coupée par le filtre 420 nm ; zone blanche : gamme dans le domaine du visible entre 420 et 800 nm).

Comme vu dans les chapitres précédents, le TiO₂ absorbe surtout la lumière dans le domaine de l'UV (zone grise) (coupé par le filtre à 400 nm) et une petite partie entre 400 et 420 nm (zone jaune), due à la phase rutile au sein du matériau. Ces tests complémentaires permettraient donc d'en apprendre plus sur le rôle du MOF NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O) dans les processus de photo-réduction du CO₂.

Les résultats de ces tests photocatalytiques sous lumière visible sont reportés dans le **Tableau IV. 11** et les taux de production en H₂ et CH₄ des composites en fonction du temps d'irradiation sont représentés sur les **Figure IV. 36, 37 et 38**. Les taux de production, obtenus avec le filtre à 420 nm (zone grise et zone jaune coupées), des catalyseurs TiO₂/Au et **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** ne sont pas représentés ici, car ceux-ci sont quasiment nuls et à la limite de détection de la μ GC. Il n'y a donc pas de réelle activité photocatalytique pour ces échantillons sous une irradiation avec $\lambda > 420$ nm. Les NP d' Au ne semblent donc pas générer des charges susceptibles d'intervenir dans les réactions redox mises en jeu.

Tableau IV. 11 : Taux de production, production cumulée et sélectivité électronique du TiO₂/Au, du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au et du composite [10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au calculés après 5 h sous irradiation solaire et sous lumière visible.

		Taux de production moyen (μ mol/h/g _{catalyseur})		Taux de production moyen (μ mol/h/m ² _{irradié})		Production cumulée durant 5h (μ mol/g _{catalyseur})		Sélectivité électronique (%)		
		H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	H ₂	CH ₄	CO
TiO ₂ /Au	Solaire (300-900nm)	13,1	2,6	474,6	94,4	68	13	51	47	2
	400-900nm	1,3	0,4	29,2	8,4	7	2	46	54	0
	420-900nm	0	0,1	0	1,2	0	0	-	-	-
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66 /TiO ₂] /Au	Solaire (300-900nm)	15,1	10,6	382,5	269,2	78	55	28	72	0
	400-900nm	16,1	0	344,1	0,3	83	0	99	0	1
	420-900nm	0	0,1	0	1,5	0	1	-	-	-
[10% <i>m.</i> NH ₂ -UiO-66-FA(100eq+H ₂ O)/TiO ₂] /Au	Solaire (300-900nm)	17,4	17,2	408,4	404,5	90	89	21	79	0
	400-900nm	9,2	0,8	183,6	15,7	48	4	73	27	0
	420-900nm	1,1	0,1	25,4	1,9	6	0	75	16	9

erreur expérimentale relative : de 5,5% pour les taux de production moyens et de 4,9% pour les productions cumulées.

Les tests effectués avec le filtre à 400 nm (zone grise coupée) conduisent, en revanche, à une certaine activité, que nous pouvons donc considérer comme l'activité sous irradiation visible entre 400 et 420 nm pour les matériaux TiO₂/Au et **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au**. Nous pouvons noter (comme vu dans le chapitre II de cette thèse) que les productions de H₂ et CH₄ obtenues avec le catalyseur TiO₂/Au, sous irradiation dans cette même gamme du spectre

visible (avec $\lambda > 400$ nm), sont beaucoup moins importantes, mais avec une sélectivité pour la formation du CH₄ passant de 47% à 54%. Nous pouvons également remarquer que les sélectivités du composite [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂**] /Au ont également radicalement changées. En effet, il n'y a plus aucune production de CH₄ sous irradiation visible, mais le H₂ est exclusivement produit dans des quantités similaires à la production sous irradiation solaire (Figure IV. 37).

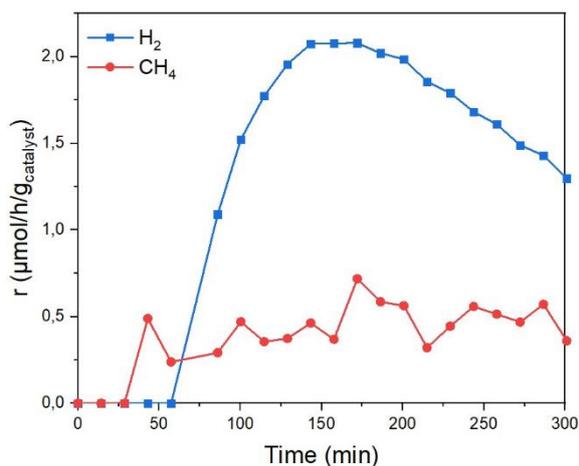


Figure IV. 36 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible TiO₂/Au sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.

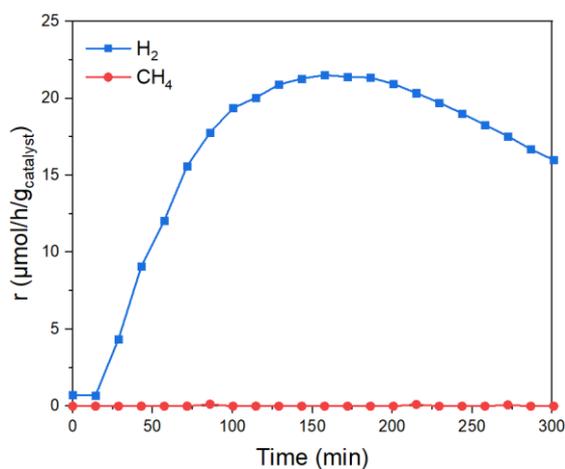


Figure IV. 37 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible [10%**m. NH₂-UiO-66/TiO₂**] /Au sous lumière visible avec le filtre à 400 nm.

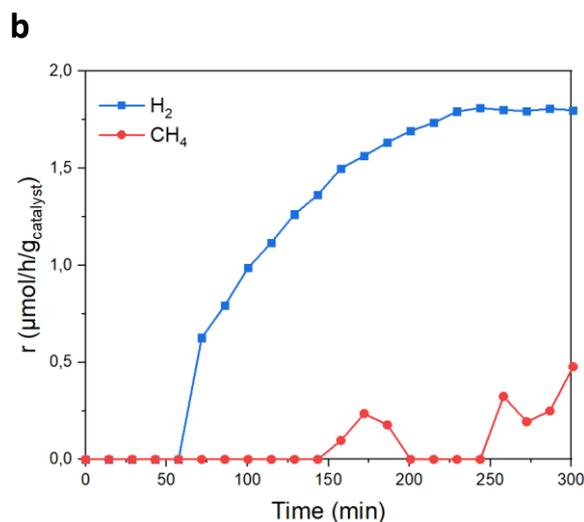
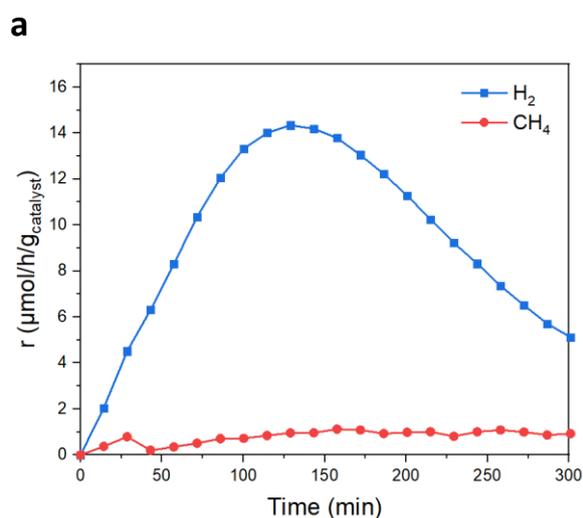


Figure IV. 38 : Taux de production de H₂ et CH₄ au cours du temps sous lumière visible [10%**m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂**] /Au sous lumière visible avec (a) le filtre à 400 nm et (b) le filtre à 420 nm.

Les rendements quantiques globaux des différents composites, qui sont les seules grandeurs comparables dans des conditions d'irradiation différentes, ont été calculés à partir des taux de production moyens ramenés à la surface irradiée (comme expliquée dans le chapitre II). Les valeurs sont reportées dans le **Tableau IV. 12**. Les efficacités quantiques des matériaux

TiO₂/Au et **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au**, sous irradiation entre 400 et 420 nm (donc sous lumière visible), sont de 0,00014% et de 0,00077% respectivement. Cette différence proviendrait principalement de la présence du MOF NH₂-UiO-66 qui absorbe dans la gamme du visible et permettrait donc la génération de charges servant à la formation du H₂.

Il est intéressant de comparer ces résultats aux valeurs obtenues avec le composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au**, qui présente une certaine activité sous illumination de lumière visible avec $\lambda > 400$ nm, mais aussi avec $\lambda > 420$ nm (**Figure IV. 38. b**). Comme pour les autres composites, les productions de CH₄ et de H₂ sont bien moins importantes sous lumière visible que sous irradiation solaire et les sélectivités électroniques s'inversent, celle pour la formation du CH₄ passant de 79% à 27% et diminuant encore jusqu'à 16% sous lumière visible avec $\lambda > 420$ nm.

Le catalyseur **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** présente donc des rendements quantiques de 0,00445% sous irradiation solaire. Rappelons que ces rendements correspondent au pourcentage de photons émis qui sont utilisés par le matériau pour la génération de charges et qui participent à la formation de CH₄ et de H₂. Sous illumination de lumière visible, ce composite révèle des efficacités quantiques de 0,00054% avec $\lambda > 400$ nm et 0,00008% avec $\lambda > 420$ nm.

Tableau IV. 12 : Rendements quantiques de TiO₂/Au et des composites **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** et **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** calculés après 5h sous irradiation solaire et sous lumière visible.

		Rendement quantique (%) ($\pm 0,00001\%$)
TiO ₂ /Au	Solaire (300-900nm)	0,0019
	400-900nm	0,00014
	420-900nm	0
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66 /TiO₂] /Au	Solaire (300-900nm)	0,00326
	400-900nm	0,00077
	420-900nm	0
[10%<i>m.</i> NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂] /Au	Solaire (300-900nm)	0,00445
	400-900nm	0,00054
	420-900nm	0,00008

Le moindre rendement quantique de **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au**, comparé à **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au**, obtenu avec le filtre à 400 nm, est certainement dû à la proportion plus faible de groupements –NH₂ sur les ligands ATA pour les MOF modifiés, conduisant ainsi à une absorption plus faible des photons du visible. Néanmoins, même si son efficacité quantique est plus faible dans cette gamme du visible, le catalyseur **[10%*m.* NH₂-**

UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂ /Au présente une production de CH₄ (contrairement à **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au**).

De plus, le fait que ce composite ait une activité photocatalytique sous irradiation de lumière visible avec $\lambda > 420$ nm, interroge sur l'existence d'effets plasmoniques (RPSL). La génération de paires e⁻/h⁺ dans cette gamme du visible peut être due à la faible contribution sur le spectre UV-Visible du composite binaire **10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂** entre 420 et 450 nm. Or, cette contribution est très faible et également présente pour le composite **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂** qui ne génère pas de charges dans cette gamme du spectre visible. Nous pouvons alors suggérer que ces charges photogénérées proviennent des NP d'Au déposées sur le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** au sein du composite et qu'il y a un effet RPSL injectant des e⁻, permettant la formation de H₂ et de CH₄.

Conclusion

Ce chapitre était centré sur la modification du MOF NH₂-UiO-66 et sur l'étude de l'influence de ces MOF sur les propriétés de surface, optiques des composites de **[10%*m.* MOF/TiO₂] /Au**, ainsi que sur leur activité photocatalytique. Différents protocoles de synthèse de ces MOF, avec ajout du modulateur de coordination FA, ont été abordés. Les matériaux résultants **NH₂-UiO-66-FA (100eq)**, **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)** ont montré une morphologie bien définie, des surfaces spécifiques et des microporosités accrues, déterminées par méthode BET, ainsi qu'une capacité à adsorber le CO₂ grandement améliorée, comparés aux MOF sans défauts. Ceci concerne en particulier **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** qui semblerait présenter des lacunes de clusters inorganiques, mais avec toujours assez de ligands ATA contenant des groupements -NH₂ pour une adsorption du CO₂ optimale. Ces MOF ont donc été retenus dans une seconde étape pour la préparation de composites **[10%*m.* MOF/TiO₂] /Au** (obtenus par mélange physique en solution du MOF et du SC TiO₂, suivi par un dépôt de NP d'Au par un protocole d'imprégnation/réduction, comme optimisé dans le chapitre III).

Les caractérisations par spectroscopie XPS ont suggéré l'existence d'un contact intime entre le TiO₂ et les MOF modifiés, contrairement au composite **10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂** préparé avec le MOF non-modifié qui semble présenter des interactions entre les groupements -OH du TiO₂ et les atomes de Zr du cluster inorganique du MOF.

Les observations par TEM ont également révélé d'intéressantes propriétés de surface de ces composites. En effet, les NP d'Au semblent se déposer plus favorablement sur les MOF modifiés plutôt que sur le TiO₂ (à l'inverse du composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** où les NP métalliques sont en majorité présentes sur le SC TiO₂). Nous avons supposé que ces

observations seraient notamment dues aux surfaces de ces MOF chargées négativement dans les conditions expérimentales, lors des dépôts de NP d' Au. Ces analyses ont également démontré des tailles différentes de ces NP déposées sur les MOF modifiés. Le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq)** présente, en effet, des NP d' Au bien plus petites que les MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** et **NH₂-UiO-66-FA (200eq+H₂O)**. Nous avons attribué cela à l' ajout d' eau durant la synthèse des MOF, qui mène à un point isoélectrique faible, favorisant le dépôt de NP métalliques plus grandes. Nous pouvons ajouter que le composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** contient une quantité conséquente de NP d' Au dans les pores du MOF.

Les différents composites ont tout d' abord été testés pour la photo-réduction du CO₂ sous irradiation solaire, en conditions humides. Les résultats ont révélé une meilleure activité photocatalytique avec les catalyseurs contenant les MOF modifiés, notamment **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au**, qui présente une importante production de CH₄ avec une sélectivité électronique de 79%. Cette bonne activité photocatalytique semble être due à la grande capacité du matériau à capturer le CO₂, mais aussi aux NP d' Au présentes à la surface et dans les pores du MOF, permettant probablement d' induire des propriétés de capture électronique et par conséquent de meilleures aptitudes à limiter la recombinaison des charges.

Des tests complémentaires sous lumière visible nous ont confirmé que le MOF modifié **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** absorbe moins d' énergie dans la gamme du visible (dû au remplacement de ligands ATA comportant un groupement amine). Néanmoins, les résultats de ces tests nous ont appris que les NP d' Au au sein du composite **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au**, en plus de possibles effets de trappes à e⁻ et co-catalytiques, semblent également apporter un effet plasmonique, contrairement aux catalyseurs TiO₂/Au et **[10%*m.* NH₂-UiO-66/TiO₂] /Au** (préparé avec le MOF non-modifié NH₂-UiO-66). Cela nous permet donc de proposer un mécanisme réactionnel avec le catalyseur **[10%*m.* NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] /Au** pour la photo-réduction du CO₂ sous illumination solaire, en présence d' H₂O, représenté sur la **Figure IV. 39**.

Les deux composants, soient le SC TiO₂ et le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** absorbent la lumière, générant des paires e⁻/h⁺, qui peuvent migrer à la surface du catalyseur et participer aux réactions redox mises en jeu. Les e⁻ générés au sein du MOF peuvent ensuite se déplacer par LMCT jusqu' à la surface du MOF en contact avec le TiO₂, où se trouvent les sites actifs du SC. De même, la grande capacité d' adsorption du MOF permet la capture des molécules de CO₂, qui pourraient migrer jusqu' à la surface du TiO₂. Les NP d' Au déposées sur le TiO₂ et au contact des deux composants du matériau peuvent attirer les e⁻ dans leurs niveaux d' énergie, rallongeant ainsi leur durée de vie pour permettre la réduction du CO₂ avec une meilleure sélectivité. Des e⁻ « chauds » pourraient également être générées par les NP d' Au déposées

sur le MOF **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)** par effet RPSL, participant à la réduction du CO₂ adsorbé par le MOF.

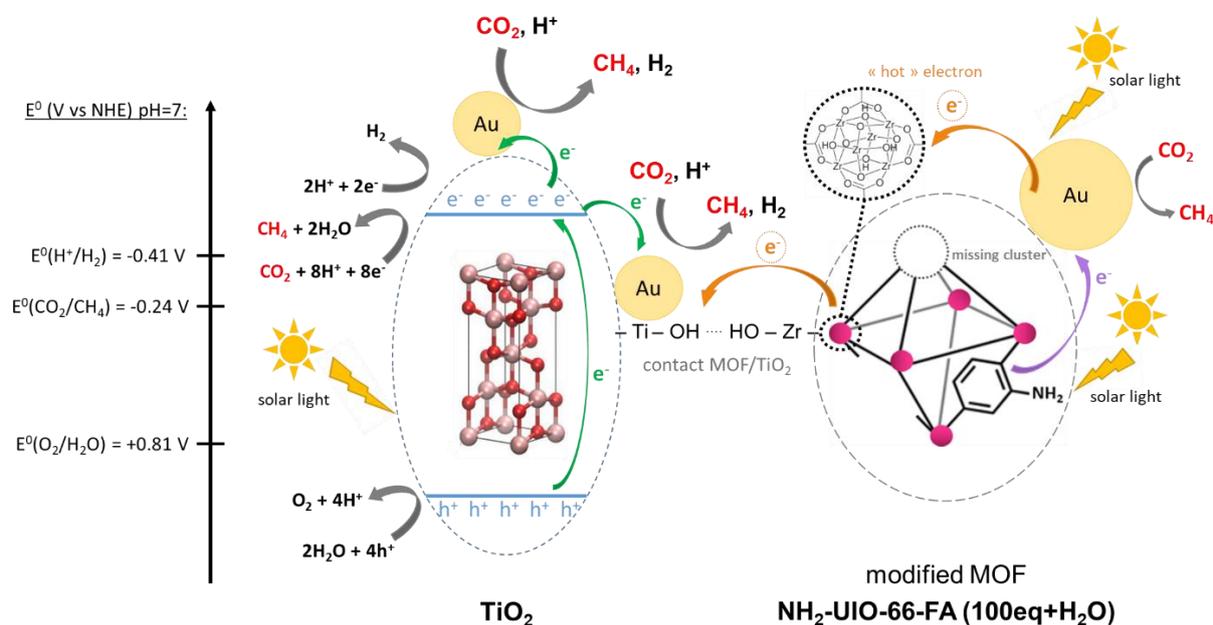


Figure IV. 39 : Représentation schématique du mécanisme proposé pour la photo-réduction du CO₂ en CH₄ sous irradiation solaire, en conditions humides, avec le catalyseur [10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] / Au.

Pour conclure sur cette étude, les intéressantes propriétés des MOF modifiés, en particulier **NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)**, permettent l'obtention du composite ternaire **[10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] / Au**, présentant une importante activité photocatalytique avec une bonne sélectivité pour la réduction du CO₂, que nous pouvons attribuer notamment à l'importante capacité d'adsorption du CO₂ ainsi qu'aux NP d'Or déposées à la surface et dans les pores de ce MOF (apportant non seulement un effet de trappes à e⁻ et co-catalytique, mais aussi un effet de RPSL). Même si le composite résultant **[10% m. NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/TiO₂] / Au** ne semble pas avoir d'interactions particulières à l'interface MOF/TiO₂ (qui pourrait favoriser le transfert de charges), la capacité à réduire le CO₂ par voie photocatalytique et en conditions humides reste, néanmoins, conséquente. Cette activité pourrait être améliorée en favorisant les interactions entre les différents composants de ces matériaux, en particulier à l'interface MOF modifié/TiO₂, comme cela a pu être abordé dans les chapitres précédents avec le MOF NH₂-UiO-66.

Conclusion générale et perspectives

Notre société a évolué en se reposant sur des énergies à base d'hydrocarbures (énergies fossiles), qui s'épuisent et dont l'utilisation génère une importante pollution de notre atmosphère, en plus d'un dégagement accru de dioxyde de carbone CO_2 . Pour pouvoir continuer de développer notre économie et répondre à nos besoins, il est aujourd'hui nécessaire de se tourner vers d'autres sources d'énergie alternatives et complémentaires.

Ce projet de recherche s'inscrit dans le développement de procédés pour aller vers la fermeture du cycle du carbone, inclus dans le programme FOCUS ECC (Economie Circulaire du Carbone) du CEA. Il comprend ainsi l'étude de matériaux pour la transformation du CO_2 en molécules de valeur ajoutée et réutilisables comme source d'énergie (dans notre cas, le méthane CH_4).

L'objectif de ces travaux de thèse était donc de développer des matériaux pour **la capture et la conversion du CO_2 en phase gazeuse, par voie photocatalytique**. La stratégie abordée était d'allier les propriétés du MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, choisi notamment pour son habilité à absorber la lumière dans la gamme du visible et pour sa grande capacité d'adsorption du CO_2 , avec celles du SC TiO_2 (commercial P25) afin d'améliorer l'activité photocatalytique de ce dernier.

L'une des problématiques majeures concernait l'utilisation de H_2O comme unique agent réducteur pour la photo-réduction du CO_2 **sous irradiation solaire**. Même si ce choix semble intéressant pour des raisons économiques et écologiques, la présence de l'eau dans le milieu réactionnel mène à **une compétition entre la réduction du CO_2 en CH_4 et la formation du H_2 issu de l'hydrolyse de l'eau**. Si la première réaction est thermodynamiquement plus favorable, la production de H_2 est cinétiquement favorisée (car elle ne requiert que $2 e^-$ contre $8 e^-$ pour le CH_4). L'enjeu était donc d'élaborer des composites qui orienteraient la sélectivité vers la réduction du CO_2 .

Cette thèse se divise en trois études portant sur l'élaboration de composites ternaires MOF/ TiO_2 /Au par mélange physique en solution aqueuse, suivit de dépôt de NP d'Au par imprégnation/réduction.

La première étude paramétrique portait sur l'optimisation des conditions expérimentales (le pH de la solution) durant la synthèse des composites $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$ et du ratio MOF/ TiO_2 introduit dans le mélange réactionnel. Les tests photocatalytiques réalisés sur les différents échantillons ont démontré que le catalyseur **[10%*m.* $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$ (pH 7)] /1,1%*m.* Au** (avec une quantité optimale de 10%*m.* de $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ introduit et préparé à pH 7) présentait la meilleure activité photocatalytique pour la réduction du CO_2 , avec des productions de CH_4 et H_2 plus importantes que les catalyseurs de référence TiO_2 /Au (avec 1,7%*m.* ou 0,9%*m.* d'Au). Ceci est résumé et illustré sur la **Figure** ci-dessous, qui rassemble les taux de production moyens de H_2 et CH_4 obtenus après 5h (en conditions humides et sous irradiation solaire), avec les meilleurs catalyseurs synthétisés dans cette thèse, parmi les composites ternaires MOF/ TiO_2 /Au pour la photo-réduction du CO_2 .

Suites aux différentes caractérisations réalisées, nous avons émis l'hypothèse que cette activité photocatalytique améliorée pourrait provenir de la formation d'une interface MOF/TiO₂ (favorisée à pH 7), c'est-à-dire de la création **d'interactions de surface existantes entre les deux composants de qualité permettant un meilleur transfert des e⁻ photogénérés, jusqu'aux sites actifs du TiO₂** pour assurer plus efficacement les réactions de réduction. Nous avons également pu proposer un mécanisme réactionnel, où les charges seraient générées, sous irradiation solaire, au sein du SC TiO₂ et du MOF.

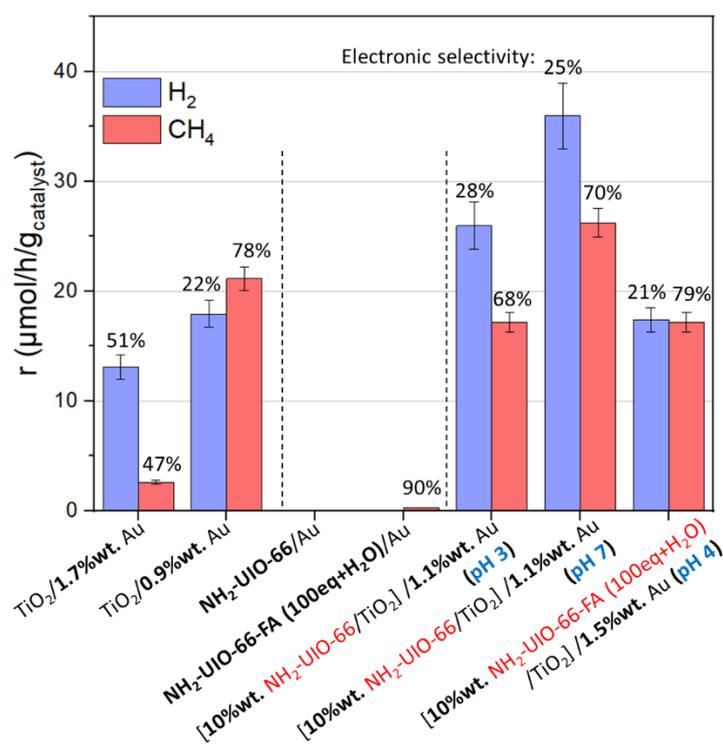


Figure : Comparaison des taux de production moyens de H₂ et CH₄ des composites binaires, TiO₂/Au, NH₂-UiO-66/Au et NH₂-UiO-66-FA (100eq+H₂O)/Au et des composites ternaires [10%wt. NH₂-UiO-66/TiO₂]/Au (pH 3), (pH 7) et [10%wt. NH₂-UiO-66-FA(100eq+H₂O)/TiO₂]/Au, durant 5h sous irradiation solaire.

Nous avons également montré que le dépôt de NP d' Au sur les composites binaires MOF/TiO₂ était essentiel pour obtenir une activité photocatalytique, à la fois par leur rôle de **trappes à e⁻ et de co-catalyseur**. La présence de ces NP métalliques à l'interface NH₂-UiO-66/TiO₂ aurait notamment un effet bénéfique pour orienter la sélectivité vers la production de CH₄.

La seconde partie parcourait différentes méthodes de dépôt des NP d' Au pour obtenir des composites ternaires NH₂-UiO-66/TiO₂/Au. Les analyses réalisées sur les différents échantillons ont révélé des interactions entre les NP métalliques et les supports, divergentes en fonction de ces derniers et de leur affinité avec les NP d' Au. Ces paramètres peuvent influencer notamment la dispersion et la taille des NP métalliques et donc la capacité photocatalytique des matériaux à réduire le CO₂ sous irradiation solaire.

Nous avons pu constater que les NP d' Au déposées sur un composite binaire NH₂-UiO-66/TiO₂, synthétisé en amont, permettent une meilleure séparation des charges photogénérées, probablement due à l'interface NH₂-UiO-66/TiO₂ déjà existante.

Nous avons également supposé que si cette interface $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$ n'est pas de qualité suffisante, le transfert des porteurs de charges serait plus difficile et la présence du MOF pourrait avoir un effet néfaste, probablement dû en partie à son habilité à capturer le CO_2 . Le CO_2 adsorbé dans les pores pourrait alors avoir des difficultés à migrer jusqu'aux sites actifs du TiO_2 .

La troisième étude était concentrée autour de la modification du MOF $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ par la création de défauts dans le réseau poreux en ajoutant un modulateur de coordination (FA) dans le milieu réactionnel. Ceci engendre la formation de défauts de ligands organiques et de lacunes de clusters métalliques, mais permet également un meilleur contrôle de la croissance et une amélioration de la cristallinité. En plus d'une morphologie octaédrique bien définie, les MOF modifiés ont montré des surfaces spécifiques et des porosités plus importantes, ainsi qu'une **capacité améliorée à adsorber le CO_2** . Les MOF présentant les meilleures habilités à capturer le CO_2 ont donc été sélectionnés pour préparer des composites $\text{MOF/TiO}_2/\text{Au}$ (avec 10% m. de MOF).

Comparé à $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, ces MOF modifiés présentaient également des charges de surface différentes qui influencent par conséquent le dépôt ultérieur des NP d'Au, à la fois leur dispersion et leurs tailles. En effet, nous avons pu observer que les NP métalliques avaient tendance à se déposer préférentiellement sur et/ou dans les pores des MOF modifiés $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA}$, plutôt que sur le TiO_2 , impactant par la suite l'activité photocatalytique.

Le composite **[10% m. $\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA (100eq+H}_2\text{O)/TiO}_2$] /1,5% m. Au**, préparé avec le MOF **$\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA (100eq+H}_2\text{O)}$** qui présentait la meilleure capacité d'adsorption du CO_2 , était le catalyseur le plus efficace de cette étude, pour la photo-réduction du CO_2 sous irradiation solaire. Comparé au composite **[10% m. $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$ (pH 7)] /1,1% m. Au** (étudié dans le chapitre II), le catalyseur synthétisé à partir du MOF modifié (et préparé sans variation de pH de la solution aqueuse) présente une moins bonne production de CH_4 , mais tout de même une bonne sélectivité électronique de 79%. Nous avons supposé l'impact négatif de différents facteurs résultant, soit d'une légère baisse de l'absorption de la lumière dans la gamme du visible (due aux défauts de ligands dans le réseau poreux), soit de la taille et de la dispersion des NP d'Au déposées sur la surface et dans les pores du MOF. Nous avons également émis l'hypothèse que le MOF modifié ne présentait pas les mêmes interactions de surface avec le TiO_2 , que $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$. Il y aurait probablement seulement un contact sans interactions bénéfiques entre les surfaces des deux composants (**$\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA (100eq+H}_2\text{O)}$** et TiO_2), ce qui limiterait possiblement le transfert des charges photogénérées, mais aussi la migration du CO_2 adsorbé dans les pores du MOF modifié.

Perspectives :

Dans la continuité de ces travaux, il serait donc intéressant d'optimiser la surface de contact entre le MOF **$\text{NH}_2\text{-UiO-66-FA (100eq+H}_2\text{O)}$** et le TiO_2 , espérant former une interface de

meilleure qualité qui permettrait un bon transfert des porteurs de charges. La variation des conditions expérimentales serait évidemment une première piste, en choisissant un pH (pH 6), pour lequel les deux composants MOF et TiO₂ auraient des charges de surface opposées pour tenter d'obtenir des interactions positives entre leurs surfaces.

Des caractérisations complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ou non les mécanismes proposés comme, par exemple, des analyses par PL en temps résolu et par TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity), afin d'évaluer les durées de vie des charges photogénérées et leur mobilité au sein des catalyseurs.

Par la suite, il serait aussi intéressant de varier la nature du MOF, pour améliorer l'absorption de la lumière dans la gamme du visible (en utilisant des MOF à base de porphyrines par exemple). Faire varier le SC TiO₂ serait également un point à aborder, en utilisant d'autres phase de TiO₂ (UV100, TiO₂ sol-gel...) ou d'autres morphologies, comme par exemple des nanotubes de TiO₂.

Le rôle primordial des NP d'Or a été abordé. Il serait judicieux de varier la nature du métal utilisé en remplaçant l'Or par du Pt ou du Pd, par exemple. Des dépôts de NP bimétalliques, comme Au/Cu par exemple, pourraient également permettre d'améliorer l'activité photocatalytique de nos supports et conduire la sélectivité vers la réduction du CO₂.

Pour terminer, les conditions expérimentales pour la photo-réduction du CO₂ n'ont pas été modifiées, mais peuvent avoir un impact significatif sur la production de H₂ et de CH₄, surtout sur la sélectivité des réactions de réduction. Il est donc possible d'orienter cette sélectivité électronique en variant notamment le ratio CO₂/H₂O.

Annexes

A. Protocoles de synthèse des catalyseurs

A.1. Liste des réactifs utilisés

Pour la synthèse des MOF

Chlorure de zirconium (**ZrCl₄**), 99,5% - Sigma-Aldrich, 233,04 g.mol⁻¹

Acide 2-aminotéréphtalique (C₈H₇NO₄ ou **ATA**), 99% - Sigma-Aldrich, 181,15 g.mol⁻¹

Acide chlorhydrique (**HCl**), 37% - Fisher Chemical

N,N-diméthylformamide (**DMF**), 99% - Carlo-Erba Reagent

Acide méthanoïque ou acide formique (CH₂O₂ ou **FA**), 98% - Sigma-Aldrich, d = 1,22

Pour la synthèse des composites binaires MOF/TiO₂

Phase commerciale de TiO₂ - **P25** (Aeroxide[®], Evonik Industries-Essen Allemagne)

Pour le dépôt de NP métalliques

Acide chloraurique hydraté (**HAuCl₄.3H₂O**), 99,99 % - Sterm Chemical, 393,83 g.mol⁻¹

Tétrahydroborate de sodium (**NaBH₄**), 98% - Sigma-Aldrich, 37,83 g.mol⁻¹.

A.2. Synthèse des composites binaires MOF/TiO₂ par mélange physique

Une certaine quantité de TiO₂ (P25) est introduite dans un bécher avec 60 mL d'eau distillée, puis l'ensemble est placé dans un bain à ultrasons pendant 10 min. Le MOF synthétisé est ensuite ajouté à la solution, qui est à nouveau mise en sonication durant 10 min. Les quantités de réactifs introduites sont rapportées dans le **Tableau A. 1**. Le pH de la solution est ajusté au besoin de l'étude, par l'ajout d'une solution d'ammoniaque NH₃. Sans modification, le mélange aqueux est à pH 3. La solution est laissée sous agitation (500 tr.min⁻¹) à température ambiante jusqu'à évaporation du solvant. Le solide résultant est ensuite séché à 100°C pendant 24h, afin d'éliminer l'eau résiduelle dans le composé.

Tableau A. 1 : Masses des réactifs utilisées pour les synthèses des composites binaires $\text{NH}_2\text{-UiO-66/TiO}_2$ (partie III du chapitre II).

ratio MOF/ TiO_2	m_{MOF} (mg)	m_{TiO_2} (mg)
5/95	21,4	380,8
10/90	40,9	360,2
15/85	60,6	340,3

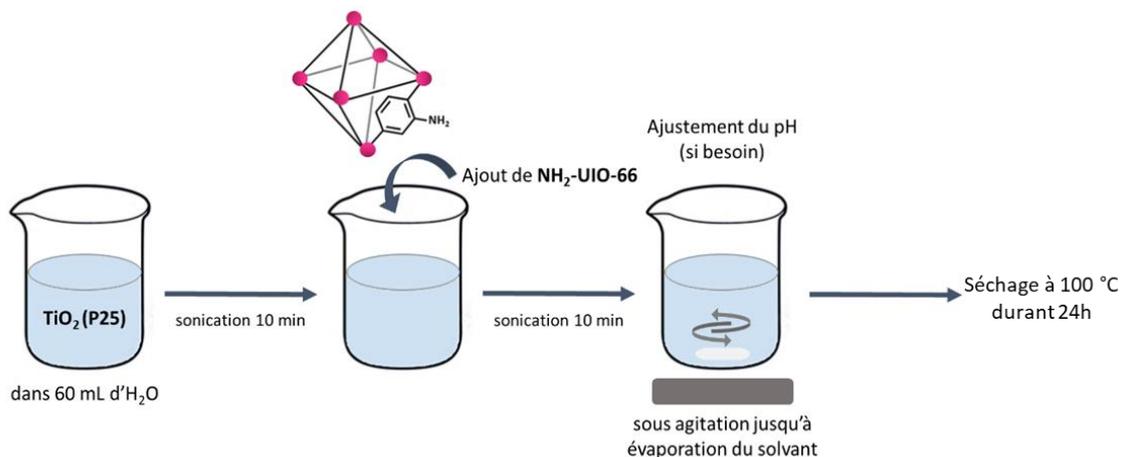


Figure A. 1 : Représentation schématique de la synthèse des composites binaires MOF/ TiO_2 par mélange physique en solution aqueuse.

A.3. Dépôt de NP d'Or et obtention des composites MOF/ TiO_2 /Au

Une solution de précurseur de NP d'Or est préparée en introduisant 0,7 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 10 mL d'eau distillée. Cette même solution, obtenue avec une concentration de $0,177\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, est utilisée pour tous les dépôts de NP d'Or.

La déposition de NP métalliques suit un protocole par imprégnation/réduction. Les dépôts ont été effectués sur les trois supports TiO_2 (P25), MOF et sur les composites binaires MOF/ TiO_2 , avec une teneur variant entre 1 et 1,7%massique de NP d'Or.

Pour ce faire, entre 150 et 200 mg du matériau support sont dispersés dans 40 mL d'eau distillée à température ambiante, avant d'y ajouter la solution de précurseur métallique de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dont le volume est calculé selon l'équation ci-dessous :

$$V (L) = \frac{x \cdot (n/100)}{M_{\text{Au}} \cdot [C]_{\text{Au}}} \quad (\text{Eq.A.1})$$

x = masse du matériau introduite (g)

n = %massique d'Or désiré

$M_{\text{Au}} = 196,97\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$[C]_{\text{Au}} = 0,177\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Après avoir laissé agiter durant 45 min ($1000 \text{ tr. min}^{-1}$), une solution réductrice de NaBH_4 à une concentration de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$, préparée peu de temps avant, est ajoutée en excès ($\text{HAuCl}_4/\text{NaBH}_4 = 1/5$). Lors de cette étape, le mélange prend une couleur entre le brun et le mauve, caractéristique de NP d'Or déposées sur du TiO_2 . Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 min, puis le solide est filtré et rincé avec 1 L d'eau distillée. Si le filtrat est bien incolore, cela équivaut à une première vérification du bon déroulement du dépôt affirmant que toutes les NP d'Or du milieu réactionnel ont théoriquement été déposées (une vérification par ICP sera faite par la suite). Le composé résultant, de type $\text{MOF}/\text{TiO}_2/\text{Au}$, est alors séché à 100°C durant 24h.

Cette dernière étape sert à éliminer le reste d'eau dans le composé, mais également à favoriser le contact à l'interface du composite avec les NP d'Or. Un traitement thermique à des températures plus élevées (200°C) favoriserait d'autant plus les interactions entre les NP métalliques et le catalyseur¹⁸³, mais pour ne pas risquer de dégrader thermiquement ce dernier ceci n'a pas été mis en œuvre.

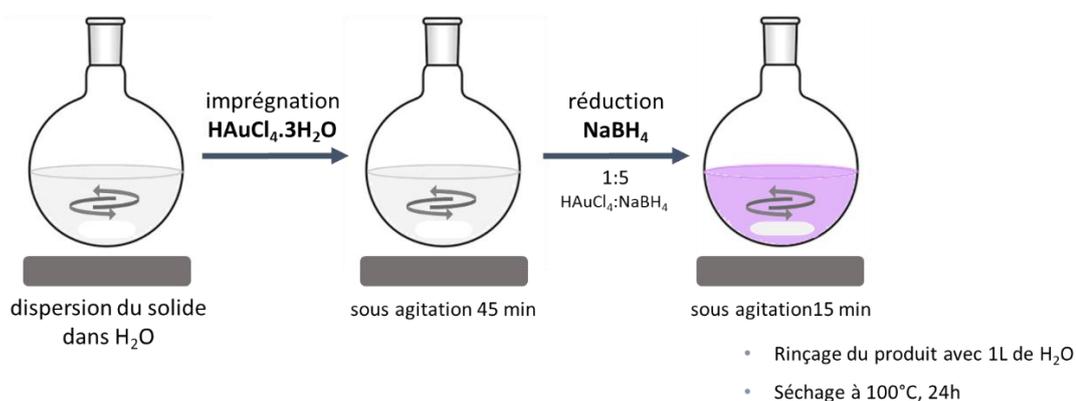


Figure A. 2 : Représentation schématique de la déposition de NP d'Or par imprégnation/réduction chimique.

B. Tests photocatalytiques pour la réduction du CO_2 en phase gazeuse, en conditions humides

B.1. Description du pilote photocatalytique

Les tests photocatalytiques pour vérifier l'efficacité des catalyseurs pour la réduction du CO_2 en phase gazeuse sont réalisés avec un pilote photocatalytique, construit au sein du laboratoire afin de desservir plusieurs projets, tous en rapport avec la photo-réduction du CO_2 . Le pilote se constitue en trois parties représentées sur la **Figure A. 3**.

(1) Le CO_2 et l' H_2O sont les seuls réactifs utilisés durant ces tests photocatalytiques. H_2O est utilisé comme unique agent réducteur, apportant les protons nécessaires à la production de

CH₄. Une bouteille de CO₂ pur est utilisée pour obtenir le mélange réactionnel. Avec un flux contrôlé par un débitmètre (allant jusqu'à 0,7 ml.min⁻¹), le gaz réactionnel passe au travers d'un saturateur d'eau, dont la température est fixée à 28°C. La régulation de la température permet de contrôler la pression de vapeur saturante et donc le taux d'humidité véhiculé dans les conduits (Swagelock). Un mélange molaire CO₂/H₂O = 96/4 est ainsi obtenu et sera maintenu constant pour tous les tests photocatalytiques.

(2) La deuxième partie du pilote est construite autour d'un réacteur photocatalytique circulaire d'un diamètre de 5,1 cm, avec un volume de 6 mL. Il est équipé d'une entrée et d'une sortie de gaz, permettant au mélange réactionnel d'être distribué à l'intérieur. Des fils chauffants (HORST) sont installés le long des conduits où circulent les gaz et aussi autour du réacteur. Ces fils sont connectés à un régulateur de température, réglé à 60°C pour éviter toute condensation dans le dispositif photocatalytique. L'échantillon à tester est déposé dans le réacteur (décrit plus en aval), avant de fermer celui-ci de façon étanche, grâce à des joints toriques, avec une plaque de quartz de 2 mm d'épaisseur sur le dessus, permettant de faire passer la lumière. Un ventilateur est installé à côté du réacteur pour éviter les échauffements dus au système d'irradiation lumineuse.

Le pilote est bien évidemment équipé d'une lampe simulant la lumière solaire. C'est une lampe à vapeur de mercure de 150 W (Ceramic-Metal-Halid Hg Lamp) avec une irradiances de 46 W.m⁻² dans l'UV et 4271 W.m⁻² dans le visible (entre 300 et 800 nm). Son spectre d'irradiance est présenté sur la **Figure A. 4**. La lampe est placée dans une cloche métallique, à 7 cm au-dessus du réacteur photocatalytique. Elle est aussi équipée d'un ventilateur, tout comme le réacteur.

Il est possible d'utiliser des filtres optiques au-dessus du réacteur photocatalytique pour couper la lumière avec des longueurs d'onde inférieures, soit à 400 nm, soit à 420 nm, afin d'effectuer des tests sous lumière visible.

Tableau A. 2 : Irradiances de la lampe, avec un filtre optique à 400 nm et avec un filtre optique à 420 nm.

	Irradiance w/m ²
Solaire (300 – 900 nm)	4317
400 – 900 nm	4271
420 – 900 nm	4215

Le pilote est doté d'un autre canal appelé « by-Pass », parallèle au réacteur photocatalytique, permettant de contrôler la composition du mélange réactionnel et d'isoler le réacteur pour ainsi limiter la mise à l'air lors des changements d'échantillon.

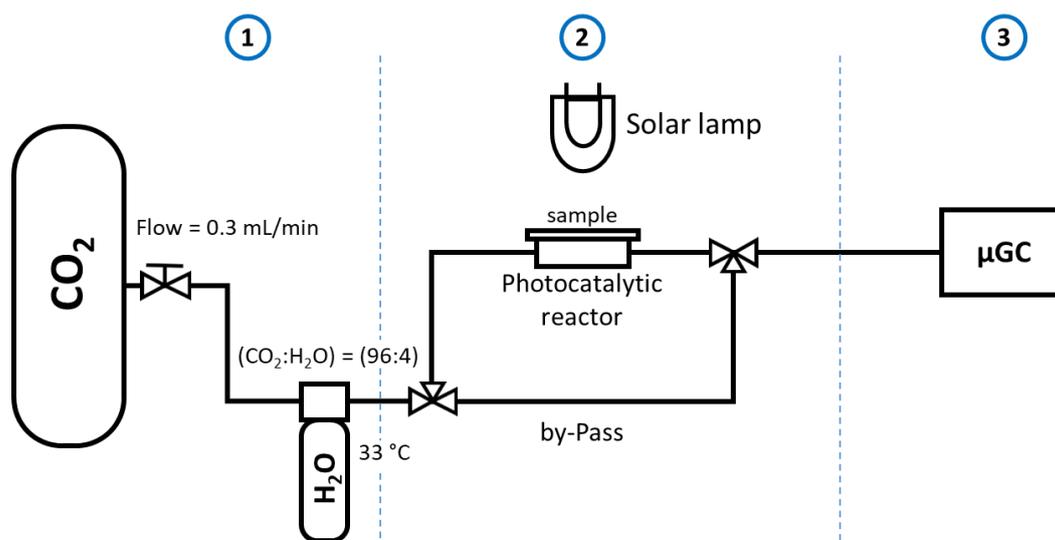


Figure A. 3 : Représentation schématique du pilote photocatalytique.

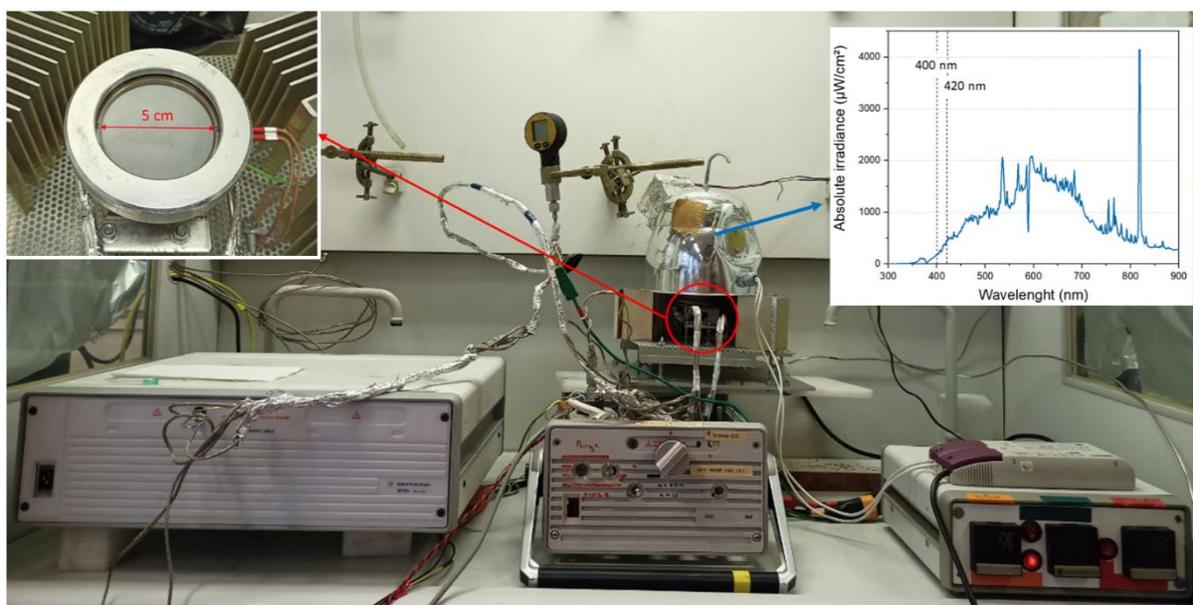


Figure A. 4 : Pilote photocatalytique, avec le spectre d'irradiance de la lampe solaire.

(3) Enfin une micro chromatographie en phase gazeuse μGC (Aligent 3000A SRA Instrument) est utilisée pour analyser « on line » les produits issus du réacteur photocatalytique. C'est une μGC à quatre voies, détaillées dans le **Tableau A. 3**. La voie A permet de détecter les petites molécules, notamment nos produits d'intérêt comme le CH_4 . La voie B permet de repérer les molécules carbonées et s'assurer de quantifier le CO_2 . Les voies C et D détectent l'eau, en plus de molécules carbonées plus volumineuse pour la voie C.

Tableau A. 3 : Descriptif des colonnes de la μ GC.

	Type de colonne	Longueur (m)	Gaz vecteur	Température injecteur (°C)	Température colonne (C°)	Gaz détectés
voie A	Molsieve 5Å (MS5A)	10	Argon	70	70	H ₂ , CH ₄ , O ₂ , N ₂ , CO
voie B	PLOT U	8	Hélium	90	60	CO ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH, C ₂ H ₄
voie C	Stabilwax	10	Hélium	90	66,5	C ₆ H ₆ , H ₂ O
voie D	OV1	14	Hélium	90	52,5	CH ₃ OH, H ₂ O

B.2. Préparation des échantillons

Environ 50 mg du catalyseur solide sont introduits dans un flacon de 15 mL et dispersés dans quelques millilitres d'éthanol (environ 2 mL). Le composé est déposé sur un disque de verre de 5 cm de diamètre (adapté au réacteur photocatalytique) à l'aide d'une pipette pasteur. L'échantillon est ensuite laissé à sécher à 100°C durant 1h pour s'assurer que tout le solvant ait bien été évaporé. Le disque avec le dépôt photocatalytique est ensuite introduit dans le réacteur photocatalytique.

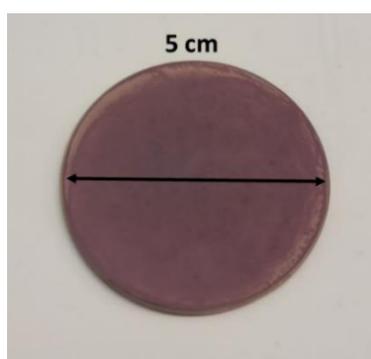


Figure A. 5 : Exemple de dépôt pour un test photocatalytique.

Par cette méthode, il est malheureusement difficile d'obtenir des dépôts parfaits et identiques en terme d'épaisseur de dépôt et de topographie de surface. D'un échantillon à l'autre, la surface irradiée peut ne pas être très homogène. Néanmoins, cela ne pose pas de réel problème pour effectuer des tests avec une assez bonne répétabilité, permettant une interprétation cohérente et fiable des résultats.

B.3. Déroulement d'un test photocatalytique

Avant de démarrer un test, le réacteur est d'abord purgé à plus grand débit de CO₂ (> 100 mL.min⁻¹) afin d'éliminer l'air résiduel. Après vérification de l'absence toute trace d'oxygène ou d'autres molécules résiduelles, le débit de CO₂ est fixé à 0,3 mL.min⁻¹. De précédentes optimisations des méthodes de tests avec ce pilote, au sein même du laboratoire, ont montré

qu'il est important d'utiliser un faible débit de CO₂ pour permettre un meilleur temps de contact des réactifs avec le catalyseur, étant donné le faible rendement pour la réduction du CO₂. Enfin la lampe solaire est allumée au-dessus du réacteur photocatalytique durant toute la durée d'un test, soit 5h. Des acquisitions analytiques du mélange réactionnel par μ GC sont entreprises toutes les 14 min, afin de suivre la cinétique de formation des produits durant le test, tout en laissant le temps nécessaire pour que la pression du mélange réactionnel circulant à faible débit reste constante (éviter que la pression ne diminue trop, due aux prélèvements analytiques successifs).

B.3.1. Traitement des résultats

Le test photocatalytique prend fin après 5h sous flux et sous irradiation solaire. Les données sont exploitées, permettant de calculer les vitesses ou taux de production des différents produits obtenus durant le test, selon l'**Eq.A.2**.

Taux de production :

$$r_x (\mu\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{photocatalyseur}}^{-1}) = \frac{[x] \times (\text{flux}) \times 60}{V_m \times m_{\text{photocatalyseur}}} \quad (\text{Eq.A.2})$$

$$r_x (\mu\text{mol. h}^{-1} \cdot \text{m}_{\text{irradié}}^{-2}) = \frac{[x] \times (\text{flux}) \times 60}{V_m \times S_{\text{irradiée}}} \quad (\text{Eq.A.3})$$

[x] = concentration molaire du produit x (ppm)

flux = débit volumique des gaz (0,0003 L.min⁻¹)

V_m = Volume molaire des gaz parfaits (22,4 L.mol⁻¹)

m_{photocatalyseur} = masse du photocatalyseur déposé sur le disque de verre (g)

S_{irradiée} = surface irradiée (0,00196 m²)

Ecart-types :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^i (n_i - \bar{n})^2}{i-1}} \quad (\text{Eq.A.4})$$

i = nombre de tests

n_i = valeur du taux moyen de production r_x obtenue lors d'un test i

Les écart-types correspondent à l'erreur expérimentale des tests photocatalytiques. Ils ont été déterminés à partir de deux échantillons types (TiO₂(P25) et TiO₂(P25)/1%*m*). Au qui ont chacun été testés trois fois sous irradiation solaire.

Avec les taux de production ramenés à la surface irradiée, il est ensuite possible de calculer le rendement quantique ou efficacité quantique d'un catalyseur. Cela représente l'efficacité d'un

échantillon à utiliser les photons émis par la source lumineuse durant un test photocatalytique.

Efficacité quantique :

$$\eta_q(\%) = \frac{2 \times r_{H_2} + 8 \times r_{CH_4} + 2 \times r_{CO}}{\varphi_{total}} \times 100 \quad (Eq.A.5)$$

r_x = taux de production ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{irradié}}$)

φ_{total} = flux de photons, calculé à partir du spectre d'irradiance de la lampe selon l'Eq.A.6 ci-dessous et les valeurs utilisées sont reportées dans le **Tableau A. 4**.

$$\varphi_{total}(\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{irradié}}) = \frac{N_p}{N_A} \times 3600 \times 10^6$$

$$\varphi_{total}(\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{irradié}}) = \frac{I}{E \times N_A} \times 3600 \times 10^6 \quad (Eq.A.6)$$

N_p = nombre de photons émis ($\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

N_A = nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

I = Irradiance ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$)

E = Energie (J)

Tableau A. 4 : Flux de photons émis par la lampe, avec un filtre optique à 400 nm et avec un filtre optique à 420 nm.

	ϕ ($\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}_{\text{irradié}}$)
Solaire (300 – 900 nm)	91183740,67
400 – 900 nm	90685726,87
420 – 900 nm	89990117,14

Les sélectivités électroniques sont également calculées, selon les Eq.A.7,8 et 9 ci-dessous. Ce sont les sélectivités qu'ont les électrons à participer à une réaction redox plutôt qu'à une autre.

Tableau A. 5 : Réactions redox mises en jeu durant un test photocatalytique de réduction du CO_2 en présence d'eau.

$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,53 \text{ V (vs NHE, pH=7)}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0_{\text{redox}} = -0,41 \text{ V}$
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$E^0_{\text{redox}} = -0,24 \text{ V}$
$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$	$E^0_{\text{redox}} = +0,82 \text{ V}$

Sélectivités électroniques (%) :

$$\text{Sélectivité (H}_2\text{)} = \frac{2 \times r_{\text{H}_2}}{2 \times r_{\text{H}_2} + 8 \times r_{\text{CH}_4} + 2 \times r_{\text{CO}}} \times 100 \quad (\text{Eq.A.7})$$

$$\text{Sélectivité (CH}_4\text{)} = \frac{8 \times r_{\text{CH}_4}}{2 \times r_{\text{H}_2} + 8 \times r_{\text{CH}_4} + 2 \times r_{\text{CO}}} \times 100 \quad (\text{Eq.A.8})$$

$$\text{Sélectivité (CO)} = \frac{2 \times r_{\text{CO}}}{2 \times r_{\text{H}_2} + 8 \times r_{\text{CH}_4} + 2 \times r_{\text{CO}}} \times 100 \quad (\text{Eq.A.9})$$

La production de CO n'est pas la plus favorable, comparé au CH₄ ou même au H₂, due au potentiel redox du couple CO₂/CO de -0,53 V (vs NHE, pH=7). Néanmoins, de faibles productions de CO peuvent parfois être détectées selon le catalyseur testé et doivent donc être considérées. C'est pourquoi, même s'il est souvent nul, le taux de production en CO est pris en compte dans les calculs des efficacités quantiques et des sélectivités électroniques.

C. Techniques de caractérisation utilisées

C.1. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X (**DRX**) sur poudre est une méthode de caractérisation qualitative et quantitative non-destructive, qui permet de vérifier la structure cristalline, d'identifier les phases cristallographiques présentes et de déterminer la taille moyenne des cristallites (ou domaine de diffraction homogène). Son principe consiste à envoyer des rayons-X sur un échantillon sous forme de poudre avec un faisceau incident, puis d'analyser le faisceau diffracté par l'échantillon. Il est alors possible de calculer la distance entre deux plans cristallins en utilisant la loi de Bragg, ci-dessous. La taille moyenne des cristallites est calculée avec la formule de Debye-Scherrer à partir des raies de diffraction principales.

Loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{Eq.A.10})$$

λ = longueur d'onde du faisceau rayon-X (1,5406 Å)

n = ordre de diffraction

d_{hkl} = distance interplanaire entre deux plans cristallins hkl

θ = angle de Bragg (2θ = l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

Formule de Debye-Scherrer :

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (\text{Eq.A.11})$$

D = taille moyenne des cristallites (Å)

k = facteur de forme ou constante de Scherrer (0,94)

β = largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (FWHM)

θ = angle où se trouve la raie de diffraction (radians)

Les analyses ont été effectuées avec un diffractomètre Bruker D8 Advance. La source du faisceau de rayon-X est une anticathode de cuivre avec une raie d'émission Kα avec une longueur d'onde λ de 1,5406 Å. Le détecteur utilisé est un Lynx Eye XE, opérant à 40 kV et 40 mA.

L'échantillon est déposé sur une plaque en verre avec quelques gouttes d'éthanol pour répartir la poudre et obtenir une fine couche après évaporation du solvant. De cette manière l'analyse est seulement qualitative, permettant de vérifier la structure cristalline et de déterminer la taille des cristallites. La méthode utilisée effectue l'analyse de 5° à 90° avec un pas de 0,005° et un temps d'acquisition de 0,1 s/pas.

C.2. Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique (**ATG**) est une mesure des variations de masse d'un échantillon sous flux de gaz, en fonction de la température. Cela permet d'apporter des informations sur la stabilité thermique d'un matériau et aussi sa composition quantitative. Le principe de cette technique de caractérisation est basé sur le suivi de masse d'un échantillon durant la montée en température sous un flux de gaz contrôlé. L'appareil utilisé est un Q 5000IR (TA Instruments) équipé d'une balance avec une sensibilité de 0,1 µg. La méthode utilisée pour déterminer la composition de nos composites est une rampe de température de 10°C/min, partant de la température ambiante jusqu'à 900°C, sous flux de gaz inerte (N₂) (25 mL/min).

C.2.1. Adsorption du CO₂

Par ailleurs, cette technique peut servir à déterminer la capacité d'un matériau à adsorber un gaz comme le CO₂. C'est une méthode différente qui est alors utilisée, suivant d'abord une première montée en température jusqu'à 110°C (10°C/min) sous gaz inerte pour éliminer l'eau et autres solvants dans les pores de l'échantillon. Puis, le matériau est refroidi à 60°C avant de changer le gaz de la chambre ATG pour le CO₂ avec un flux de 25 mL/min. La température reste constante et le gain de masse (correspondant au CO₂ adsorbé) est mesuré au court du temps.

C.3. Analyses de surface et de porosité (BET)

L'analyse de surface et de la porosité par méthode **BET** à partir de l'adsorption/désorption de diazote N_2 permet de déterminer la surface spécifique et d'évaluer le volume et la distribution des pores d'un matériau. Elle implique la physisorption d'un gaz inerte chimiquement tel que le N_2 à la surface d'un matériau poreux. La méthode BET (Brunnauer-Emmett-Teller) permet de déterminer la surface spécifique totale d'un matériau, comparable à la théorie de Langmuir (adsorption d'une monocouche sur la surface d'un matériau), mais comprenant l'adsorption de multicouches qui n'interagissent pas entre elles. Par cette méthode, des isothermes d'adsorption et désorption sont tracées et la surface spécifique S_{BET} est calculée. A partir de cette isotherme (désorption), une distribution de la taille des pores peut être calculée en utilisant le model BJH (Barrett Joyner Halenda) qui s'applique principalement aux matériaux mésoporeux.

Si le matériau analysé contient de la microporosité, le volume des micropores et la surface externe sont déterminés avec la méthode t-plot. La courbe obtenue par cette technique, suivant l'**Eq.A.12**, traduit l'épaisseur du film de molécules adsorbées sur une surface plane. Si cette courbe n'est pas une ligne droite, cela révèle la présence de pores dont la taille peut être estimée en fonction de la pression²¹³.

$$t(P) = \frac{N_{ads}^0(P)}{\rho_0 \cdot S} \quad (Eq.A.12)$$

$N_{ads}^0(P)$ = isotherme d'adsorption

ρ_0 = densité moyenne

S = surface spécifique

Une autre analyse est alors nécessaire pour évaluer la microporosité, notamment pour la distribution de tailles des pores en dessous de 2 nm de diamètre, obtenue avec la technique H-K (Horvath-Kawazoe).

Les analyses BET ont été effectuées avec un système de porosimétrie Micrometrics ASAP 2420 avec adsorption de N_2 à 77 K. Les surfaces spécifiques ont été calculées dans la gamme de pression $P/P^0 = 0,05-0,3$.

C.4. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (**MEB**) est une technique de caractérisation utilisée pour obtenir des informations sur la texture, la topographie, la morphologie et la composition d'un matériau. La surface de l'échantillon à analyser est balayée par un faisceau électronique. Les interactions entre ces électrons à haute énergie et les atomes à la surface du matériau génèrent un signal, permettant d'obtenir des images à haute résolution. Certains e^- envoyés rebondissent à la surface de l'échantillons. Le nombre de ces e^- rétro diffusés dépend de la

nature du matériau. D'autre e^- du faisceau perturbent le nuage électronique des atomes. Les atomes excités réémettent ensuite des e^- , captés par les détecteurs. Ces e^- secondaires, moins rapides que les e^- rétro diffusés permettent d'obtenir des contrastes topographiques de la surface du matériau. Des analyses élémentaires sont possibles par la détection des rayons-X émis par les atomes de l'échantillon. La longueur d'onde de ces rayons révèle la nature chimique des atomes.

Les images ont été obtenues avec un microscope Zeiss Gemini SEM 500, utilisant un Schottky Field Emission Gun (FEG) (images faites par Thierry Dintzer). L'appareil est doté de cinq détecteurs et d'un détecteur à rayons-X pour les analyses élémentaires.

C.5. Microscopie Electronique en Transmission

La microscopie Electronique en Transmission (**TEM**) repose sur un principe assez proche du MEB, à la différence que les e^- envoyés à la surface de l'échantillon sont transmis à travers le matériau. Cette méthode permet aussi d'obtenir des images à plus haute résolution et à l'échelle atomique (quelques nm).

Les images ont été obtenues avec un microscope Jeol 2100F (localisé à l'IPCMS, images faites par Dirs Ihiawakrim), travaillant à 200 kV et avec Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). L'appareil est également équipé de caméras Charges Coupled Devices (CCD).

C.6. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (**FT-IR**) est une technique de caractérisation rapide d'utilisation, qui révèle les vibrations des liaisons chimiques sous radiation d'IR. Cette méthode permet donc d'identifier les groupes fonctionnels présents dans un composé. Les analyses ont été effectuées sur les échantillons à l'état solide, par ATR (Attenuated Total Reflectance). C'est une caractérisation de surface, qualitative. Un appareil Nicolet iS10 F-IR a été utilisé avec une gamme de nombre d'onde entre 400 et 4000 cm^{-1} .

C.7. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible repose sur la mesure de l'absorbance d'un échantillon suite à l'émission d'un rayonnement monochromatique. L'absorbance se traduit par une fonction du rapport de l'intensité du faisceau transmis sur l'intensité du faisceau incident. Lorsqu'un photon émis a une énergie suffisante pour permettre une transition énergétique au sein d'un composé, celui-ci absorbe cette énergie, menant à l'apparition d'une bande d'absorption.

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{Eq.A.13})$$

A = absorbance

T = transmittance

I = intensité du faisceau transmis

I₀ = intensité du faisceau incident

Les mesures ont été effectuées dans une gamme de longueur d'onde entre 200 et 800 nm avec un spectromètre PerkinElmer Lambda 950 Scan, équipée d'une sphère d'intégration avec BaSO₄ comme référence.

C.8. Spectrométrie photo-électronique X (XPS)

La spectroscopie **XPS** est une technique d'analyse élémentaire de surface quantitative qui permet de déterminer les états de liaison des éléments, mais aussi les rapports atomiques de surface de certains éléments. L'échantillon analysé est irradié par un faisceau de rayons-X, jusqu'à 1 µm de profondeur. Les e⁻ excités sont alors éjectés dans le vide (provenant d'une épaisseur de quelques Å) et leur énergie cinétique est mesurée, menant à leur énergie de liaison (**Eq.A.14**). L'énergie de liaison dépend, entre autres, de l'orbitale atomique de laquelle l'e⁻ est éjecté et de son environnement chimique. Les spectres obtenus sont spécifiques aux atomes et permettent donc d'identifier les éléments présents en extrême surface.

$$h.\nu = E_C + E_B + W \quad (\text{Eq.A.14})$$

h.ν = l'énergie des photons (rayons-X) incidents (constante)

E_C = énergie cinétique de l'e⁻ éjecté mesurée dans le vide

E_B = énergie de liaisons de l'e⁻ avec le noyau de l'atome

W = travail de sortie (constante)

Les mesures ont été effectuées avec spectromètre Thermo-VG scientific UHV (ultrahigh vacuum) (par Vaso Papaefthymiou), équipé d'un détecteur hémisphérique d'électrons CLAM4. Le faisceau des rayons-X est généré par une double anode de Al K_α (1486,6 eV). Le traitement des données a été par l'utilisation du logiciel CasaXPS (avec Shirley-type background et Gaussian-Lorentzian(30) pour la déconvolution des pics).

C.9. Photoluminescence

La photoluminescence (**PL**) est une méthode de caractérisation spectroscopique, permettant d'étudier le phénomène de recombinaison des paires e⁻/h⁺ au sein d'un matériau semi-conducteur. Son principe repose sur la détection des émissions radiatives suite à une excitation par une source lumineuse. Le matériau est irradié par une source monochromatique incidente avec une énergie (h.ν) supérieure à la bande interdite du SC, permettant le transfert d'e⁻ de la

VB à la CB, menant ainsi à la création de charges. La recombinaison de ces paires e^-/h^+ photogénérées, soit la transition d'un état excité à l'état fondamental du SC, est accompagnée par la réémission de l'énergie acquise ($h\nu'$). Une partie de l'énergie émise est radiative (phénomènes de fluorescence et de phosphorescence) et peut donner des informations sur le taux de recombinaison des charges photogénérées, soit plus le signal du spectre PL est intense, plus l'énergie réémise est importante et plus le taux de recombinaison des paires e^-/h^+ est élevé.

Les mesures de PL ont été réalisées avec un spectrofluorimètre S2 Jobin Yvon (avec l'aide de Julien Massue).

C.10. Mesures de potentiel-zeta

Les mesures de **potentiel- ζ** (zeta) permettent d'évaluer la stabilité d'un système colloïdal et des charges à la surface de particules en suspension. Une particule en suspension en solution est entourée d'une double couche. Celle-ci se divise en deux régions : la région interne (couche de Stern), où les ions sont fortement liés à la particule, et la région externe (couche de diffusion), où les ions sont associés à la particule mais avec moins de force (**Figure A. 6. a**). Le potentiel- ζ est le potentiel à la frontière entre la couche de diffusion et le volume (bulk).

La solution de particules en suspension à analyser est introduite dans une cellule capillaire dotée d'électrodes servant à appliquer un potentiel. Par l'application du champ électrique, les particules chargées vont migrer vers l'électrode de charge opposée. Ce mouvement s'oppose aux forces visqueuses du milieu (souvent aqueux) et lorsque ces forces atteignent un équilibre, les particules se déplacent à une vitesse constante. Cette vitesse dans un champ électrique correspond à la mobilité électrophorétique de la particule. C'est cette valeur qui est mesurée et à partir de laquelle le potentiel- ζ est obtenue selon l'équation de Henri :

Equation de Henri :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(Ka)}{3\eta} \quad (\text{Eq.A.15})$$

U_E = mobilité électrophorétique

ζ = potentiel-zeta

ε = constante diélectrique

η = viscosité

$f(Ka)$ = fonction de Henri (1,5 selon l'approximation de Smoluchwski), où K est la longueur de Debye inversée, étant une indication de l'épaisseur de la double couche, et a correspond au rayon de la particule.

Le potentiel- ζ peut donc être mesuré en fonction du pH de la solution. La courbe obtenue permet d'évaluer les charges en surface des particules en suspension dépendant du pH de

celle-ci. Si le potentiel- ζ est positif, les charges en surface sont positives et inversement. Le point isoélectrique (IEP) est la valeur de pH à laquelle le potentiel- ζ est égal à 0.

Les mesures ont été effectuées avec un appareil Litesizer 500 Anton Paar (localisé à l'ECPM).

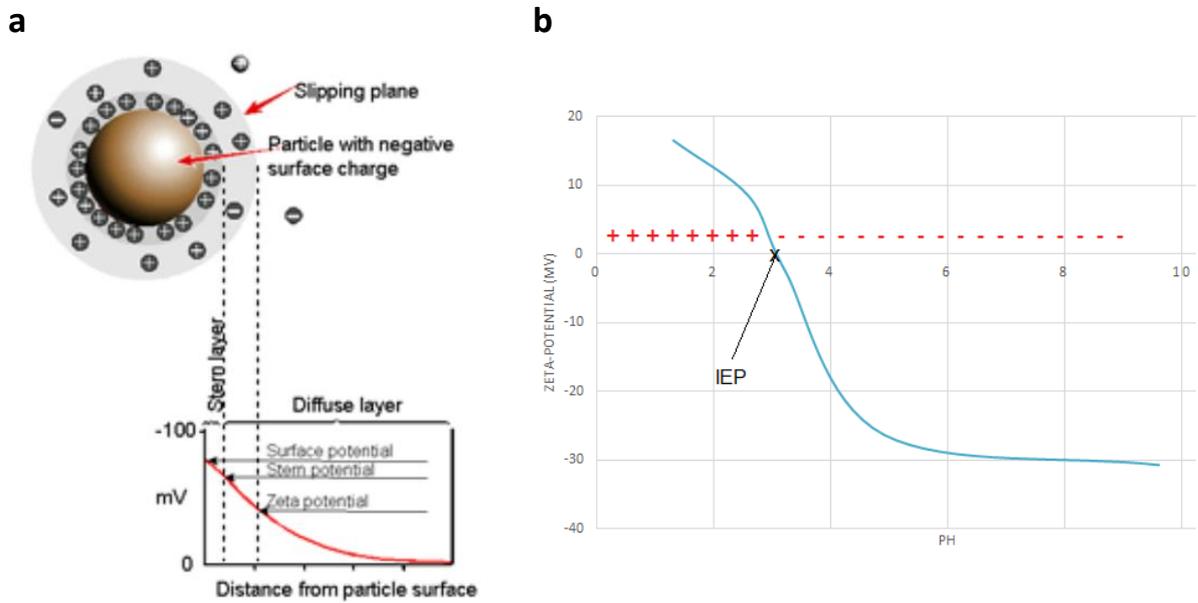


Figure A. 6 : **(a)** Représentation schématique de la double couche autour d'une particule en suspension (Malvern Instrument, Zetasizer nano series technical note MRK654-01) et **(b)** exemple d'une courbe du potentiel- ζ en fonction du pH.

Références

- (1) Yoro, K. O.; Daramola, M. O. CO₂ Emission Sources, Greenhouse Gases, and the Global Warming Effect. In *Advances in Carbon Capture*; 2020.
- (2) Arrhenius, S. On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground. *Phil. Mag. S. 5*. **1896**, *41* (251).
- (3) Yoro, K. O.; Daramola, M. O. Chapter 1 - CO₂ Emission Sources, Greenhouse Gases, and the Global Warming Effect. . *CO 26*.
- (4) IPCC. *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. A Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; 2023.
- (5) Trends in Global CO₂ and Total Greenhouse Gas Emissions: 2020 Report. 85.
- (6) Chiffres clés du climat - France, Europe et Monde - Édition 2021. 92.
- (7) Gatti, L. V.; Basso, L. S.; Miller, J. B.; Gloor, M.; Gatti Domingues, L.; Cassol, H. L. G.; Tejada, G.; Aragão, L. E. O. C.; Nobre, C.; Peters, W.; Marani, L.; Arai, E.; Sanches, A. H.; Corrêa, S. M.; Anderson, L.; Von Randow, C.; Correia, C. S. C.; Crispim, S. P.; Neves, R. A. L. Amazonia as a Carbon Source Linked to Deforestation and Climate Change. *Nature* **2021**, *595* (7867), 388–393. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03629-6>.
- (8) Hugonnet, R.; McNabb, R.; Berthier, E.; Menounos, B.; Nuth, C.; Girod, L.; Farinotti, D.; Huss, M.; Dussaillant, I.; Brun, F.; Kääb, A. Accelerated Global Glacier Mass Loss in the Early Twenty-First Century. *Nature* **2021**, *592* (7856), 726–731. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03436-z>.
- (9) Le Quéré, C.; Jackson, R. B.; Jones, M. W.; Smith, A. J. P.; Abernethy, S.; Andrew, R. M.; De-Gol, A. J.; Willis, D. R.; Shan, Y.; Canadell, J. G.; Friedlingstein, P.; Creutzig, F.; Peters, G. P. Temporary Reduction in Daily Global CO₂ Emissions during the COVID-19 Forced Confinement. *Nat. Clim. Chang.* **2020**, *10* (7), 647–653. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-0797-x>.
- (10) Liu, Z.; Ciais, P.; Deng, Z.; Lei, R.; Davis, S. J.; Feng, S.; Zheng, B.; Cui, D.; Dou, X.; Zhu, B.; Guo, R.; Ke, P.; Sun, T.; Lu, C.; He, P.; Wang, Y.; Yue, X.; Wang, Y.; Lei, Y.; Zhou, H.; Cai, Z.; Wu, Y.; Guo, R.; Han, T.; Xue, J.; Boucher, O.; Boucher, E.; Chevallier, F.; Tanaka, K.; Wei, Y.; Zhong, H.; Kang, C.; Zhang, N.; Chen, B.; Xi, F.; Liu, M.; Bréon, F.-M.; Lu, Y.; Zhang, Q.; Guan, D.; Gong, P.; Kammen, D. M.; He, K.; Schellnhuber, H. J. Near-Real-Time Monitoring of Global CO₂ Emissions Reveals the Effects of the COVID-19 Pandemic. *Nat Commun* **2020**, *11* (1), 5172. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18922-7>.
- (11) Safarian, S.; Unnthorsson, R.; Richter, C. Effect of Coronavirus Disease 2019 on CO₂ Emission in the World. *Aerosol Air Qual. Res.* **2020**, *20* (6), 1197–1203. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2020.04.0151>.
- (12) McAnulty, M. J.; G. Poosarla, V.; Kim, K.-Y.; Jasso-Chávez, R.; Logan, B. E.; Wood, T. K. Electricity from Methane by Reversing Methanogenesis. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 15419. <https://doi.org/10.1038/ncomms15419>.
- (13) Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: State of the Art and Present Applications In Honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Top Catal* **2005**, *34* (1–4), 49–65. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-3788-2>.

- (14) Li, K.; An, X.; Park, K. H.; Khraisheh, M.; Tang, J. A Critical Review of CO₂ Photoconversion: Catalysts and Reactors. *Catalysis Today* **2014**, *224*, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.006>.
- (15) Habisreutinger, S. N.; Schmidt-Mende, L.; Stolarczyk, J. K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on TiO₂ and Other Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (29), 7372–7408. <https://doi.org/10.1002/anie.201207199>.
- (16) Zhou, H.; Qu, Y.; Zeid, T.; Duan, X. Towards Highly Efficient Photocatalysts Using Semiconductor Nanoarchitectures. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5* (5), 6732. <https://doi.org/10.1039/c2ee03447f>.
- (17) Wang, W.-N.; Soulis, J.; Yang, Y. J.; Biswas, P. Comparison of CO₂ Photoreduction Systems: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14* (2), 533–549. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.09.0283>.
- (18) Chang, X.; Wang, T.; Gong, J. CO₂ Photo-Reduction: Insights into CO₂ Activation and Reaction on Surfaces of Photocatalysts. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (7), 2177–2196. <https://doi.org/10.1039/C6EE00383D>.
- (19) Zhu, J.; Zäch, M. Nanostructured Materials for Photocatalytic Hydrogen Production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14* (4), 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.05.003>.
- (20) Carp, O. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **2004**, *32* (1–2), 33–177. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001>.
- (21) Linsebigler, L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results.
- (22) Kubacka, A.; Fernández-García, M.; Colón, G. Advanced Nanoarchitectures for Solar Photocatalytic Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (3), 1555–1614. <https://doi.org/10.1021/cr100454n>.
- (23) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- (24) Kumar, S.; Kumar, A.; Kumar, A.; Krishnan, V. Nanoscale Zinc Oxide Based Heterojunctions as Visible Light Active Photocatalysts for Hydrogen Energy and Environmental Remediation. *Catalysis Reviews* **2020**, *62* (3), 346–405. <https://doi.org/10.1080/01614940.2019.1684649>.
- (25) Zhang, Z.; Shao, C.; Li, X.; Wang, C.; Zhang, M.; Liu, Y. Electrospun Nanofibers of *p*-Type NiO/ *n*-Type ZnO Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (10), 2915–2923. <https://doi.org/10.1021/am100618h>.
- (26) Wei, L.; Yu, C.; Zhang, Q.; Liu, H.; Wang, Y. TiO₂-Based Heterojunction Photocatalysts for Photocatalytic Reduction of CO₂ into Solar Fuels. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (45), 22411–22436. <https://doi.org/10.1039/C8TA08879A>.
- (27) Wang, H.; Zhang, L.; Chen, Z.; Hu, J.; Li, S.; Wang, Z.; Liu, J.; Wang, X. Semiconductor Heterojunction Photocatalysts: Design, Construction, and Photocatalytic Performances. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (15), 5234. <https://doi.org/10.1039/C4CS00126E>.
- (28) Kshirsagar, A. S.; Khanna, P. K. CuSbSe₂/TiO₂: Novel Type-II Heterojunction Nano-Photocatalyst. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3* (3), 437–449. <https://doi.org/10.1039/C8QM00537K>.
- (29) Chen, X.; Zhao, C.; Wu, H.; Shi, Y.; Chen, C.; Zhou, X. Two-Dimensional ZnS/SnS₂ Heterojunction as a Direct Z-Scheme Photocatalyst for Overall Water Splitting: A DFT Study. *Materials* **2022**, *15* (11), 3786. <https://doi.org/10.3390/ma15113786>.

- (30) Wang, P.; Yin, G.; Bi, Q.; Huang, X.; Du, X.; Zhao, W.; Huang, F.-Q. Efficient Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Carbon-Doped Amorphous Titanium Oxide. 10.
- (31) Wang, Y.; Chen, E.; Tang, J. Insight on Reaction Pathways of Photocatalytic CO₂ Conversion. *ACS Catal.* **2022**, *12* (12), 7300–7316. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c01012>.
- (32) Liu, L.; Zhao, H.; Andino, J. M.; Li, Y. Photocatalytic CO₂ Reduction with H₂O on TiO₂ Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry. *ACS Catal.* **2012**, *2* (8), 1817–1828. <https://doi.org/10.1021/cs300273q>.
- (33) Liu, L.; Li, Y. Understanding the Reaction Mechanism of Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂-Based Photocatalysts: A Review. *Aerosol Air Qual. Res.* **2014**, *14* (2), 453–469. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.06.0186>.
- (34) Schwarz, H. A.; Dodson, R. W. Reduction Potentials of CO₂- and the Alcohol Radicals. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (1), 409–414. <https://doi.org/10.1021/j100338a079>.
- (35) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A. A Review of the Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂ to Hydrocarbons at Copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *594* (1), 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2006.05.013>.
- (36) Yu, H. Coupling Ferroelectric Polarization and Anisotropic Charge Migration for Enhanced CO₂ Photoreduction. **2021**, 10.
- (37) Liu, Y.; Shen, D.; Zhang, Q.; Lin, Y.; Peng, F. Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction in H₂O Vapor by Atomically Thin Bi₂WO₆ Nanosheets with Hydrophobic and Nonpolar Surface. *Applied Catalysis B: Environmental* **2021**, *283*, 119630. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119630>.
- (38) Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, G.; Wang, Y. Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ Using Heterogeneous Catalysts with Controlled Nanostructures. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (1), 35–59. <https://doi.org/10.1039/C5CC07613G>.
- (39) Mankad, N. P. Learning from Nature: Bio-Inspired Heterobinuclear Electrocatalysts for Selective CO₂ Reduction. *Trends in Chemistry* **2021**, *3* (3), 159–160. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.12.002>.
- (40) Ahmed, M. E.; Adam, S.; Saha, D.; Fize, J.; Artero, V.; Dey, A.; Duboc, C. Repurposing a Bio-Inspired NiFe Hydrogenase Model for CO₂ Reduction with Selective Production of Methane as the Unique C-Based Product. *ACS Energy Lett.* **2020**, *5* (12), 3837–3842. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c02002>.
- (41) Liu, Y.; Li, F.; Zhang, X.; Ji, X. Recent Progress on Electrochemical Reduction of CO₂ to Methanol. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2020**, *23*, 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.03.009>.
- (42) Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T.; Koga, O. Electrocatalytic Process of CO Selectivity in Electrochemical Reduction of CO₂ at Metal Electrodes in Aqueous Media. *Electrochimica Acta* **1994**, *39* (11–12), 1833–1839. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7).
- (43) Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S. B.; Liu, X.; Engstfeld, A. K.; Horch, S.; Seger, B.; Stephens, I. E. L.; Chan, K.; Hahn, C.; Nørskov, J. K.; Jaramillo, T. F.; Chorkendorff, I. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *Chem. Rev.* **2019**, *119* (12), 7610–7672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.

- (44) Shkrob, I. A.; Marin, T. W.; He, H.; Zapol, P. Photoredox Reactions and the Catalytic Cycle for Carbon Dioxide Fixation and Methanogenesis on Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (17), 9450–9460. <https://doi.org/10.1021/jp300122v>.
- (45) Rambabu, Y.; Kumar, U.; Singhal, N.; Kaushal, M.; Jaiswal, M.; Jain, S. L.; Roy, S. C. Photocatalytic Reduction of Carbon Dioxide Using Graphene Oxide Wrapped TiO₂ Nanotubes. *Applied Surface Science* **2019**, *485*, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.041>.
- (46) Anpo, M.; Chiba, K. Photocatalytic Reduction of CO₂ on Anchored Titanium Oxide Catalysts. *Journal of Molecular Catalysis* **1992**, *74* (1–3), 207–212. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(92\)80238-C](https://doi.org/10.1016/0304-5102(92)80238-C).
- (47) Dimitrijevic, N. M.; Vijayan, B. K.; Poluektov, O. G.; Rajh, T.; Gray, K. A.; He, H.; Zapol, P. Role of Water and Carbonates in Photocatalytic Transformation of CO₂ to CH₄ on Titania. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (11), 3964–3971. <https://doi.org/10.1021/ja108791u>.
- (48) Truong, Q. D. Synthesis of TiO₂ Nanoparticles Using Novel Titanium Oxalate Complex towards Visible Light-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ to CH₃OH. **2012**, *8*.
- (49) Pawar, M.; Topcu Sendoğdular, S.; Gouma, P. A Brief Overview of TiO₂ Photocatalyst for Organic Dye Remediation: Case Study of Reaction Mechanisms Involved in Ce-TiO₂ Photocatalysts System. *Journal of Nanomaterials* **2018**, *2018*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2018/5953609>.
- (50) Nah, Y.-C.; Paramasivam, I.; Schmuki, P. Doped TiO₂ and TiO₂ Nanotubes: Synthesis and Applications. *Chem. Eur. J. of Chem. Phys.* **2010**, *11* (13), 2698–2713. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000276>.
- (51) Mo, S.-D.; Ching, W. Y. Electronic and Optical Properties of Three Phases of Titanium Dioxide: Rutile, Anatase, and Brookite. *Phys. Rev. B* **1995**, *51* (19), 13023–13032. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13023>.
- (52) González-Burciaga, L. A.; Núñez-Núñez, C. M.; Morones-Esquivel, M. M.; Avila-Santos, M.; Lemus-Santana, A.; Proal-Nájera, J. B. Characterization and Comparative Performance of TiO₂ Photocatalysts on 6-Mercaptopurine Degradation by Solar Heterogeneous Photocatalysis. *Catalysts* **2020**, *10* (1), 118. <https://doi.org/10.3390/catal10010118>.
- (53) Reyes-Coronado, D.; Rodríguez-Gattorno, G.; Espinosa-Pesqueira, M. E.; Cab, C.; de Coss, R.; Oskam, G. Phase-Pure TiO₂ Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile. *Nanotechnology* **2008**, *19* (14), 145605. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.
- (54) Haggerty, J. E. S.; Schelhas, L. T.; Kitchaev, D. A.; Mangum, J. S.; Garten, L. M.; Sun, W.; Stone, K. H.; Perkins, J. D.; Toney, M. F.; Ceder, G.; Ginley, D. S.; Gorman, B. P.; Tate, J. High-Fraction Brookite Films from Amorphous Precursors. *Sci Rep* **2017**, *7* (1), 15232. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-15364-y>.
- (55) Serpone, N.; Maruthamuthu, P.; Pichat, P.; Pelizzetti, E.; Hidaka, H. Exploiting the Interparticle Electron Transfer Process in the Photocatalysed Oxidation of Phenol, 2-Chlorophenol and Pentachlorophenol: Chemical Evidence for Electron and Hole Transfer between Coupled Semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1995**, *85* (3), 247–255. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(94\)03906-B](https://doi.org/10.1016/1010-6030(94)03906-B).

- (56) Youssef, Z. Dye-Sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis_ Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dyes and Pigments* **2018**.
- (57) Ji, Y.; Luo, Y. New Mechanism for Photocatalytic Reduction of CO₂ on the Anatase TiO₂ (101) Surface: The Essential Role of Oxygen Vacancy. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (49), 15896–15902. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05695>.
- (58) Chen, W.-T.; Chan, A.; Al-Azri, Z. H. N.; Dosado, A. G.; Nadeem, M. A.; Sun-Waterhouse, D.; Idriss, H.; Waterhouse, G. I. N. Effect of TiO₂ Polymorph and Alcohol Sacrificial Agent on the Activity of Au/TiO₂ Photocatalysts for H₂ Production in Alcohol–Water Mixtures. *Journal of Catalysis* **2015**, *329*, 499–513. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.014>.
- (59) Marchal, C.; Cottineau, T.; Méndez-Medrano, M. G.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Keller, V. Au/TiO₂-GC₃N₄ Nanocomposites for Enhanced Photocatalytic H₂ Production from Water under Visible Light Irradiation with Very Low Quantities of Sacrificial Agents. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (14), 1702142. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702142>.
- (60) Kar, P.; Zeng, S.; Zhang, Y.; Vahidzadeh, E.; Manuel, A.; Kisslinger, R.; Alam, K. M.; Thakur, U. K.; Mahdi, N.; Kumar, P.; Shankar, K. High Rate CO₂ Photoreduction Using Flame Annealed TiO₂ Nanotubes. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *243*, 522–536. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.002>.
- (61) Wu, J.; Feng, Y.; Li, D.; Han, X.; Liu, J. Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction by P–O Linked g-C₃N₄/TiO₂-Nanotubes Z-Scheme Composites. *Energy* **2019**, *178*, 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.04.168>.
- (62) Zhang, H.; Lv, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Li, J. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. *ACS Nano* **2010**, *4* (1), 380–386. <https://doi.org/10.1021/nn901221k>.
- (63) Anpo, M.; Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Ehar, S. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Various Titanium Oxide Catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, No. 396, 21–26.
- (64) Yamashita, H.; Fujii, Y.; Ichihashi, Y.; Zhang, S. G.; Ikeue, K.; Park, D. R.; Koyano, K.; Tatsumi, T.; Anpo, M. Selective Formation of CH₃OH in the Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Highly Dispersed within Zeolites and Mesoporous Molecular Sieves. *Catalysis Today* **1998**, *45* (1–4), 221–227. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00219-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00219-3).
- (65) Anpo, M.; Yamashita, H.; Ichihashi, Y.; Fujii, Y.; Honda, M. Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Titanium Oxides Anchored within Micropores of Zeolites: Effects of the Structure of the Active Sites and the Addition of Pt. 5.
- (66) Arstad, B.; Fjellvåg, H.; Kongshaug, K. O.; Swang, O.; Blom, R. Amine Functionalised Metal Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents for Carbon Dioxide. *Adsorption* **2008**, *14* (6), 755–762. <https://doi.org/10.1007/s10450-008-9137-6>.
- (67) Li, Y.; Xu, H.; Ouyang, S.; Ye, J. Metal–Organic Frameworks for Photocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (11), 7563–7572. <https://doi.org/10.1039/C5CP05885F>.
- (68) Wang, J.-L.; Wang, C.; Lin, W. Metal–Organic Frameworks for Light Harvesting and Photocatalysis. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2630–2640.
- (69) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; García, H. Metal–Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (18), 5414–5445. <https://doi.org/10.1002/anie.201505581>.
- (70) Yap, M. H.; Fow, K. L.; Chen, G. Z. Synthesis and Applications of MOF-Derived Porous Nanostructures. *Green Energy & Environment* **2017**, *2* (3), 218–245. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2017.05.003>.

- (71) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés i Xamena, F. X.; Garcia, H. Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF). *Chem. Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5106–5112. <https://doi.org/10.1002/chem.200601003>.
- (72) Fateeva, A.; Chater, P. A.; Ireland, C. P.; Tahir, A. A.; Khimyak, Y. Z.; Wiper, P. V.; Darwent, J. R.; Rosseinsky, M. J. A Water-Stable Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Active for Visible-Light Photocatalysis. *Angew. Chem.* **2012**, *124* (30), 7558–7562. <https://doi.org/10.1002/ange.201202471>.
- (73) Wade, C. R.; Dincă, M. Investigation of the Synthesis, Activation, and Isothermic Heats of CO₂ Adsorption of the Isostructural Series of Metal–Organic Frameworks M₃(BTC)₂ (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Trans.* **2012**, *41* (26), 7931. <https://doi.org/10.1039/c2dt30372h>.
- (74) Nandi, S.; Maity, R.; Chakraborty, D.; Ballav, H.; Vaidhyanathan, R. Preferential Adsorption of CO₂ in an Ultramicroporous MOF with Cavities Lined by Basic Groups and Open-Metal Sites. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (9), 5267–5272. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00304>.
- (75) Qiu, Y.-L.; Zhong, H.-X.; Zhang, T.-T.; Xu, W.-B.; Su, P.-P.; Li, X.-F.; Zhang, H.-M. Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Cu Based Metal Organic Framework for CO₂ Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (3), 2480–2489. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15255>.
- (76) Hu, J.; Ding, J.; Zhong, Q. In Situ Fabrication of Amorphous TiO₂/NH₂-MIL-125(Ti) for Enhanced Photocatalytic CO₂ into CH₄ with H₂O under Visible-Light Irradiation. *Journal of Colloid and Interface Science* **2020**, *560*, 857–865. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.11.003>.
- (77) Gao, W.; Ngo, H. T.; Niu, Z.; Zhang, W.; Pan, Y.; Yang, Z.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B.; Aguila, B.; Ma, S. A Mixed-Metal Porphyrinic Framework Promoting Gas-Phase CO₂ Photoreduction without Organic Sacrificial Agents. *ChemSusChem* **2020**, *13*, 202001610. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001610>.
- (78) Jin, J. Highly Stable and Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by Zirconium–Metalloporphyrin PCN-222 via Dual Catalytic Routes. *Reaction Kinetics* **2020**, *12*, 202001610.
- (79) Guo, S.-H.; Qi, X.-J.; Zhou, H.-M.; Zhou, J.; Wang, X.-H.; Dong, M.; Zhao, X.; Sun, C.-Y.; Wang, X.-L.; Su, Z.-M. A Bimetallic-MOF Catalyst for Efficient CO₂ Photoreduction from Simulated Flue Gas to Value-Added Formate. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (23), 11712–11718. <https://doi.org/10.1039/D0TA00205D>.
- (80) Fang, Z.-B.; Liu, T.-T.; Liu, J.; Jin, S.; Wu, X.-P.; Gong, X.-Q.; Wang, K.; Yin, Q.; Liu, T.-F.; Cao, R.; Zhou, H.-C. Boosting Interfacial Charge-Transfer Kinetics for Efficient Overall CO₂ Photoreduction via Rational Design of Coordination Spheres on Metal–Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (28), 12515–12523. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05530>.
- (81) Gascon, J.; Hernández-Alonso, M. D.; Almeida, A. R.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F.; Mul, G. Isostructural MOFs as Efficient Photocatalysts with Tunable Band Gap: An Operando FTIR Study of the Photoinduced Oxidation of Propylene. *ChemSusChem* **2008**, *1* (12), 981–983. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800203>.
- (82) Olowoyo, J. O.; Saini, U.; Kumar, M.; Valdés, H.; Singh, H.; Omorogie, M. O.; Babalola, J. O.; Vorontsov, A. V.; Kumar, U.; Smirniotis, P. G. Reduced Graphene Oxide/NH₂-MIL-125(Ti) Composite: Selective CO₂ Photoreduction to Methanol under Visible Light and Computational Insights into Charge Separation. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, *42*, 101300. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101300>.

- (83) Zhang, T.; Lin, W. Metal–Organic Frameworks for Artificial Photosynthesis and Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *12*.
- (84) Li, J.; Xu, X.; Liu, X.; Qin, W.; Wang, M.; Pan, L. Metal–Organic Frameworks Derived Cake-like Anatase/Rutile Mixed Phase TiO₂ for Highly Efficient Photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *690*, 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.176>.
- (85) Khaletskaya, K.; Pougin, A.; Medishetty, R.; Rösler, C.; Wiktor, C.; Strunk, J.; Fischer, R. A. Fabrication of Gold/Titania Photocatalyst for CO₂ Reduction Based on Pyrolytic Conversion of the Metal–Organic Framework NH₂-MIL-125(Ti) Loaded with Gold Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (21), 7248–7257. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03017>.
- (86) Duma, Z. G.; Moma, J.; Langmi, H. W.; Louis, B.; Parkhomenko, K.; Musyoka, N. M. Towards High CO₂ Conversions Using Cu/Zn Catalysts Supported on Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework for Methanol Synthesis. *Catalysts* **2022**, *12* (10), 1104. <https://doi.org/10.3390/catal12101104>.
- (87) Liu, Q.; Low, Z.-X.; Li, L.; Razmjou, A.; Wang, K.; Yao, J.; Wang, H. ZIF-8/Zn₂GeO₄ Nanorods with an Enhanced CO₂ Adsorption Property in an Aqueous Medium for Photocatalytic Synthesis of Liquid Fuel. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (38), 11563. <https://doi.org/10.1039/c3ta12433a>.
- (88) Ren, J.-T.; Zheng, Y.-L.; Yuan, K.; Zhou, L.; Wu, K.; Zhang, Y.-W. Self-Templated Synthesis of Co₃O₄ Hierarchical Nanosheets from a Metal–Organic Framework for Efficient Visible-Light Photocatalytic CO₂ Reduction. *Nanoscale* **2020**, *12* (2), 755–762. <https://doi.org/10.1039/C9NR08669B>.
- (89) Han, Z.; Fu, Y.; Zhang, Y.; Zhang, X.; Meng, X.; Zhou, Z.; Su, Z. Metal–Organic Framework (MOF) Composite Materials for Photocatalytic CO₂ Reduction under Visible Light. *Dalton Trans.* **2021**, *50* (9), 3186–3192. <https://doi.org/10.1039/D1DT00128K>.
- (90) Zhou, A.; Dou, Y.; Zhao, C.; Zhou, J.; Wu, X.-Q.; Li, J.-R. A Leaf-Branch TiO₂/Carbon@MOF Composite for Selective CO₂ Photoreduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *264*, 118519. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118519>.
- (91) Yan, S.; Ouyang, S.; Xu, H.; Zhao, M.; Zhang, X.; Ye, J. Co-ZIF-9/TiO₂ Nanostructure for Superior CO₂ Photoreduction Activity. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (39), 15126–15133. <https://doi.org/10.1039/C6TA04620G>.
- (92) Cardoso, J. C.; Stulp, S.; de Brito, J. F.; Flor, J. B. S.; Frem, R. C. G.; Zanoni, M. V. B. MOFs Based on ZIF-8 Deposited on TiO₂ Nanotubes Increase the Surface Adsorption of CO₂ and Its Photoelectrocatalytic Reduction to Alcohols in Aqueous Media. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *225*, 563–573. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.12.013>.
- (93) Irikura, K.; Perini, J. A. L.; Flor, J. B. S.; Frem, R. C. G.; Zanoni, M. V. B. Direct Synthesis of Ru₃(BTC)₂ Metal–Organic Framework on a Ti/TiO₂NT Platform for Improved Performance in the Photoelectroreduction of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization* **2021**, *43*, 101364. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101364>.
- (94) Guo, S. Construction of MOF/TiO₂ Nanocomposites with Efficient Visible-Light-Driven Photocathodic Protection. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2021**, *11*.
- (95) Jiang, Z.; Xu, X.; Ma, Y.; Cho, H. S.; Ding, D.; Wang, C.; Wu, J.; Oleynikov, P.; Jia, M.; Cheng, J.; Zhou, Y.; Terasaki, O.; Peng, T.; Zan, L.; Deng, H. Filling Metal–Organic Framework Mesopores with TiO₂ for CO₂ Photoreduction. *Nature* **2020**, *586* (7830), 549–554. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2738-2>.

- (96) Li, X.; Pi, Y.; Hou, Q.; Yu, H.; Li, Z.; Li, Y.; Xiao, J. Amorphous TiO₂@_NH₂-MIL-125(Ti) Homologous MOF Encapsulated Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 1917–1920. <https://doi.org/10.1039/C7CC09072B>.
- (97) Li, R.; Hu, J.; Deng, M.; Wang, H.; Wang, X.; Hu, Y.; Jiang, H.-L.; Jiang, J.; Zhang, Q.; Xie, Y.; Xiong, Y. Integration of an Inorganic Semiconductor with a Metal-Organic Framework: A Platform for Enhanced Gaseous Photocatalytic Reactions. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (28), 4783–4788. <https://doi.org/10.1002/adma.201400428>.
- (98) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- (99) Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; Ye, L.; Wang, C.; Liu, J.; Mu, B. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20* (2), 1347–1362. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955>.
- (100) Cai, S.; Li, W.; Xu, P.; Xia, X.; Yu, H.; Zhang, S.; Li, X. In-Situ Construction of Metal–Organic Framework (MOF) UiO-66 Film on Parylene-Patterned Resonant Microcantilever for Trace Organophosphorus Molecules Detection. *Analyst* **2019**, *144*, 3729–3735. <https://doi.org/10.1039/C8AN02508H>.
- (101) Lee, Y.; Kim, S.; Kang, J. K.; Cohen, S. M. Photocatalytic CO₂ Reduction by a Mixed Metal (Zr/Ti), Mixed Ligand Metal–Organic Framework under Visible Light Irradiation. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (26), 5735–5738. <https://doi.org/10.1039/C5CC00686D>.
- (102) Valenzano, L.; Civaleri, B.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Nilsen, M. H.; Jakobsen, S.; Lillerud, K. P.; Lamberti, C. Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (7), 1700–1718. <https://doi.org/10.1021/cm1022882>.
- (103) Sun, D.; Fu, Y.; Liu, W.; Ye, L.; Wang, D.; Yang, L.; Fu, X.; Li, Z. Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-UiO-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal-Organic Frameworks. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (42), 14279–14285. <https://doi.org/10.1002/chem.201301728>.
- (104) Garibay, S. J.; Cohen, S. M. Isorecticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (41), 7700. <https://doi.org/10.1039/c0cc02990d>.
- (105) Sun, D.; Liu, W.; Qiu, M.; Zhang, Y.; Li, Z. Introduction of a Mediator for Enhancing Photocatalytic Performance via Post-Synthetic Metal Exchange in Metal–Organic Frameworks (MOFs). *Chem. Commun.* **2015**, *51* (11), 2056–2059. <https://doi.org/10.1039/C4CC09407G>.
- (106) Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Guillerm, V.; Serre, C.; Maurin, G. Functionalizing Porous Zirconium Terephthalate UiO-66(Zr) for Natural Gas Upgrading: A Computational Exploration. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (34), 9603. <https://doi.org/10.1039/c1cc13543k>.
- (107) Kim, M.; Cohen, S. M. Discovery, Development, and Functionalization of Zr(IV)-Based Metal–Organic Frameworks. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4095–4104. <https://doi.org/10.1039/c2ce06461j>.
- (108) Miyamoto, M.; Kohmura, S.; Iwatsuka, H.; Oumi, Y.; Uemiya, S. In Situ Solvothermal Growth of Highly Oriented Zr- Based Metal Organic Framework UiO-66 Film with Monocrystalline Layer. **2015**, *17*, 3422–3425.

- (109) Sun, D.; Li, Z. Robust Ti- and Zr-Based Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis. *Chin. J. Chem.* **2017**.
- (110) Xu, F.; Zhang, Q.; An, R.; Li, L.; Zhou, L. Facile Fabrication of Flower-like NH₂-UiO-66/BiOCl Z-Scheme Heterojunctions with Largely Improved Photocatalytic Performance for Removal of Tetracycline under Solar Irradiation. *Journal of Alloys and Compounds* **2022**, 899, 163324. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163324>.
- (111) Zou, L.; Feng, D.; Liu, T.-F.; Chen, Y.-P.; Yuan, S.; Wang, K.; Wang, X.; Fordham, S.; Zhou, H.-C. A Versatile Synthetic Route for the Preparation of Titanium Metal–Organic Frameworks. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (2), 1063–1069. <https://doi.org/10.1039/C5SC03620H>.
- (112) Crake, A.; Christoforidis, K. C.; Gregg, A.; Moss, B.; Kafizas, A.; Petit, C. The Effect of Materials Architecture in TiO₂/MOF Composites on CO₂ Photoreduction and Charge Transfer. *Small* **2019**, 15 (11), 1805473. <https://doi.org/10.1002/sml.201805473>.
- (113) Crake, A.; Christoforidis, K. C.; Kafizas, A.; Zafeiratos, S.; Petit, C. CO₂ Capture and Photocatalytic Reduction Using Bifunctional TiO₂/MOF Nanocomposites under UV–Vis Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, 210, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.039>.
- (114) Ma, Y.; Tang, Q.; Sun, W.-Y.; Yao, Z.-Y.; Zhu, W.; Li, T.; Wang, J. Assembling Ultrafine TiO₂ Nanoparticles on UiO-66 Octahedrons to Promote Selective Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄ at a Low Concentration. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 270, 118856. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118856>.
- (115) Chen, X.; Li, Q.; Li, J.; Chen, J.; Jia, H. Modulating Charge Separation via in Situ Hydrothermal Assembly of Low Content Bi₂S₃ into UiO-66 for Efficient Photothermocatalytic CO₂ Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 270, 118915.
- (116) Kandiah, M.; Nilsen, M. H.; Usseglio, S.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Tilset, M.; Larabi, C.; Quadrelli, E. A.; Bonino, F.; Lillerud, K. P. Synthesis and Stability of Tagged UiO-66 Zr-MOFs.
- (117) Melillo, A.; Cabrero-Antonino, M.; Navalón, S.; Álvaro, M.; Ferrer, B.; García, H. Enhancing Visible-Light Photocatalytic Activity for Overall Water Splitting in UiO-66 by Controlling Metal Node Composition. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, 278, 119345. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119345>.
- (118) Jin, Z.; Zhang, Y.; Ma, Q. Orthorhombic WP Co-Catalyst Coupled with Electron Transfer Bridge UiO-66 for Efficient Visible-Light-Driven H₂ Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, 556, 689–703. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.107>.
- (119) Aghajanzadeh, M.; Zamani, M.; Molavi, H.; Khieri Manjili, H.; Danafar, H.; Shojaei, A. Preparation of Metal–Organic Frameworks UiO-66 for Adsorptive Removal of Methotrexate from Aqueous Solution. *J Inorg Organomet Polym* **2018**, 28 (1), 177–186. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0709-3>.
- (120) Zhu, Y.; Zheng, J.; Ye, J.; Cui, Y.; Koh, K.; Kovarik, L.; Camaioni, D. M.; Fulton, J. L.; Truhlar, D. G.; Neurock, M.; Cramer, C. J.; Gutiérrez, O. Y.; Lercher, J. A. Copper-Zirconia Interfaces in UiO-66 Enable Selective Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol. *Nat Commun* **2020**, 11 (1), 5849. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19438-w>.
- (121) Sun, Y.; Sun, Q.; Huang, H.; Aguila, B.; Niu, Z.; Jason A., P.; Shengqian, M. Molecular-Level Superhydrophobic External-Surface to Improve the Stability of Metal-Organic Frameworks. *J. Mater. Chem. A* **2017**.
- (122) Zhang, X.; Lv, X.; Shi, X.; Yang, Y.; Yang, Y. Enhanced Hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) Metal-Organic Framework with High Capacity and Selectivity for Toluene

- Capture from High Humid Air. *Journal of Colloid and Interface Science* **2019**, *539*, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.12.056>.
- (123) Fei, H.; Sampson, M. D.; Lee, Y.; Kubiak, C. P.; Cohen, S. M. Photocatalytic CO₂ Reduction to Formate Using a Mn(I) Molecular Catalyst in a Robust Metal–Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (14), 6821–6828. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00752>.
- (124) Melillo, A.; García-Aboal, R.; Navalón, S.; Atienzar, P.; Ferrer, B.; Álvaro, M.; García, H. Photoactive Zr and Ti Metal-Organic-Frameworks for Solid-State Solar Cells. *ChemPhysChem* **2021**, *22* (9), 842–848. <https://doi.org/10.1002/cphc.202100083>.
- (125) Chambers, M. B.; Wang, X.; Elgrishi, N.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Bonnefoy, J.; Canivet, Jø.; Quadrelli, E. A.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Fontecave, M. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodiumbased Catalysts in Solution and Heterogenized within MetalOrganic Frameworks.
- (126) Molavi, H.; Eskandari, A.; Shojaei, A.; Mousavi, S. A. Enhancing CO₂/N₂ Adsorption Selectivity via Post-Synthetic Modification of NH₂-UiO-66(Zr). *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *257*, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.043>.
- (127) Koutsianos, A.; Kazimierska, E.; Barron, A. R.; Taddei, M.; Andreoli, E. A New Approach to Enhancing the CO₂ Capture Performance of Defective UiO-66 via Post-Synthetic Defect Exchange; preprint; 2019. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv.7087538.v2>.
- (128) Shearer, G. C.; Vitillo, J. G.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. Functionalizing the Defects: Postsynthetic Ligand Exchange in the Metal Organic Framework UiO-66. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (20), 7190–7193. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02749>.
- (129) Xie, X.; Dao, X.; Guo, F.; Zhang, X.; Wang, F.; Sun, W. Synergistic Effect of CdS and NH₂-UiO-66 on Photocatalytic Reduction of CO₂ under Visible Light Irradiation. *ChemistrySelect* **2020**, *5* (13), 4001–4007. <https://doi.org/10.1002/slct.202000290>.
- (130) Vellingiri, K.; Deep, A.; Kim, K.-H.; Boukhvalov, D. W.; Kumar, P.; Yao, Q. The Sensitive Detection of Formaldehyde in Aqueous Media Using Zirconium-Based Metal Organic Frameworks. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *241*, 938–948. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.017>.
- (131) Wang, Y. L.; Zhang, S.; Zhao, Y. F.; Bedia, J.; Rodriguez, J. J.; Belver, C. UiO-66-Based Metal Organic Frameworks for the Photodegradation of Acetaminophen under Simulated Solar Irradiation. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (5), 106087. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106087>.
- (132) Gomes Silva, C.; Luz, I.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; García, H. Water Stable Zr-Benzenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (36), 11133–11138. <https://doi.org/10.1002/chem.200903526>.
- (133) Zhang, F.-M.; Sheng, J.-L.; Yang, Z.-D.; Sun, X.-J.; Tang, H.-L.; Lu, M.; Dong, H.; Shen, F.-C.; Liu, J.; Lan, Y.-Q. Rational Design of MOF/COF Hybrid Materials for Photocatalytic H₂ Evolution in the Presence of Sacrificial Electron Donors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (37), 12106–12110. <https://doi.org/10.1002/anie.201806862>.
- (134) Huang, C.-W.; Nguyen, V.-H.; Zhou, S.-R.; Hsu, S.-Y.; Tan, J.-X.; Wu, K. C.-W. Metal–Organic Frameworks: Preparation and Applications in Highly Efficient Heterogeneous Photocatalysis. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4* (2), 504–521. <https://doi.org/10.1039/C9SE00972H>.

- (135) Nasalevich, M. A.; Hendon, C. H.; Santaclara, J. G.; Svane, K.; van der Linden, B.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Houtepen, A. J.; van der Veen, M. A.; Kapteijn, F.; Walsh, A.; Gascon, J. Electronic Origins of Photocatalytic Activity in D0 Metal Organic Frameworks. *Sci Rep* **2016**, *6* (1), 23676. <https://doi.org/10.1038/srep23676>.
- (136) Chen, T.-F.; Han, S.-Y.; Wang, Z.-P.; Gao, H.; Wang, L.-Y.; Deng, Y.-H.; Wan, C.-Q.; Tian, Y.; Wang, Q.; Wang, G.; Li, G.-S. Modified UiO-66 Frameworks with Methylthio, Thiol and Sulfonic Acid Function Groups: The Structure and Visible-Light-Driven Photocatalytic Property Study. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *259*, 118047. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118047>.
- (137) Wang, Y.; Yang, Q.; Yi, F.; Lu, R.; Chen, Y.; Liu, C.; Li, X.; Wang, C.; Yan, H. NH₂-UiO-66 Coated with Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks: High Stability and Photocatalytic Activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (25), 29916–29925. <https://doi.org/10.1021/acscami.1c06008>.
- (138) Wang, C.-C.; Wang, X.; Liu, W. The Synthesis Strategies and Photocatalytic Performances of TiO₂/MOFs Composites: A State-of-the-Art Review. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *391*, 123601. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123601>.
- (139) Trickett, C. A.; Helal, A.; Al-Maythaly, B. A.; Yamani, Z. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. The Chemistry of Metal–Organic Frameworks for CO₂ Capture, Regeneration and Conversion. *Nat Rev Mater* **2017**, *2* (8), 17045. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.45>.
- (140) Wang, C.-C.; Zhang, Y.-Q.; Li, J.; Wang, P. Photocatalytic CO₂ Reduction in Metal–Organic Frameworks: A Mini Review. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 127–136. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2014.11.036>.
- (141) Torrisi, A.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C. Functionalized MOFs for Enhanced CO₂ Capture. *Crystal Growth & Design* **2010**, *10* (7), 2839–2841. <https://doi.org/10.1021/cg100646e>.
- (142) Torrisi, A.; Mellot-Draznieks, C.; Bell, R. G. Impact of Ligands on CO₂ Adsorption in Metal–Organic Frameworks: First Principles Study of the Interaction of CO₂ with Functionalized Benzenes. II. Effect of Polar and Acidic Substituents. *J. Chem. Phys.* **2014**, *14*.
- (143) Vaidhyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K. H.; Boyd, P. G.; Alavi, S.; Woo, T. K. Direct Observation and Quantification of CO₂ Binding Within an Amine-Functionalized Nanoporous Solid. *Science* **2010**, *330* (6004), 650–653. <https://doi.org/10.1126/science.1194237>.
- (144) Flaig, R. W.; Osborn Popp, T. M.; Fracaroli, A. M.; Kapustin, E. A.; Kalmutzki, M. J.; Altamimi, R. M.; Fathieh, F.; Reimer, J. A.; Yaghi, O. M. The Chemistry of CO₂ Capture in an Amine-Functionalized Metal–Organic Framework under Dry and Humid Conditions. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (35), 12125–12128. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b06382>.
- (145) Lin, Y.; Kong, C.; Chen, L. Amine-Functionalized Metal–Organic Frameworks: Structure, Synthesis and Applications. *RSC Adv.* **2016**, *6* (39), 32598–32614. <https://doi.org/10.1039/C6RA01536K>.
- (146) Molavi, H.; Shojaei, A. Mixed-Matrix Composite Membranes Based on UiO-66-Derived MOFs for CO₂ Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (9), 9448–9461. <https://doi.org/10.1021/acscami.8b20869>.
- (147) Cao, Y.; Zhang, H.; Song, F.; Huang, T.; Ji, J.; Zhong, Q.; Chu, W.; Xu, Q. UiO-66-NH₂/GO Composite: Synthesis, Characterization and CO₂ Adsorption Performance. *Materials* **2018**, *11* (4), 589. <https://doi.org/10.3390/ma11040589>.

- (148) Long, J.; Wang, S.; Ding, Z.; Wang, S.; Zhou, Y.; Huang, L.; Wang, X. Amine-Functionalized Zirconium Metal–Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Aerobic Organic Transformations. *Chem. Commun.* **2012**, 48 (95), 11656. <https://doi.org/10.1039/c2cc34620f>.
- (149) Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M. Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (39), 20848–20853. <https://doi.org/10.1021/jp3046005>.
- (150) Tian, P.; He, X.; Li, W.; Zhao, L.; Fang, W.; Chen, H.; Zhang, F.; Zhang, W.; Wang, W. Zr-MOFs Based on Keggin-Type Polyoxometalates for Photocatalytic Hydrogen Production. *J Mater Sci* **2018**, 53 (17), 12016–12029. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2476-0>.
- (151) Wang, X.; Zhao, X.; Zhang, D.; Li, G.; Li, H. Microwave Irradiation Induced UiO-66-NH₂ Anchored on Graphene with High Activity for Photocatalytic Reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, 228, 47–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.066>.
- (152) Wang, S.-Q.; Gu, X.; Wang, X.; Zhang, X.-Y.; Dao, X.-Y.; Cheng, X.-M.; Ma, J.; Sun, W.-Y. Defect-Engineering of Zr(IV)-Based Metal-Organic Frameworks for Regulating CO₂ Photoreduction. *Chemical Engineering Journal* **2022**, 429, 132157. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132157>.
- (153) Wan, S.; Ou, M.; Zhong, Q.; Wang, X. Perovskite-Type CsPbBr₃ Quantum Dots/UiO-66(NH₂) Nanojunction as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst for CO₂ Reduction. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 358, 1287–1295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.120>.
- (154) Mansouri, M.; Sadeghian, S.; Mansouri, G.; Setareshenas, N. Enhanced Photocatalytic Performance of UiO-66-NH₂/TiO₂ Composite for Dye Degradation. *Environ Sci Pollut Res* **2021**, 28 (20), 25552–25565. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-12098-9>.
- (155) Zhang, J.; Hu, Y.; Qin, J.; Yang, Z.; Fu, M. TiO₂-UiO-66-NH₂ Nanocomposites as Efficient Photocatalysts for the Oxidation of VOCs. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 385, 123814. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123814>.
- (156) Yao, P.; Liu, H.; Wang, D.; Chen, J.; Li, G.; An, T. Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity to Volatile Organic Compounds Degradation and Deactivation Resistance Mechanism of Titania Confined inside a Metal-Organic Framework. *Journal of Colloid and Interface Science* **2018**, 522, 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.075>.
- (157) Wu, J.; Fang, X.; Zhu, Y.; Ma, N.; Dai, W. Well-Designed TiO₂@UiO-66-NH₂ Nanocomposite with Superior Photocatalytic Activity for Tetracycline under Restricted Space. *Energy Fuels* **2020**, 34 (10), 12911–12917. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02485>.
- (158) Santiago Portillo, A.; Baldoví, H. G.; García Fernández, M. T.; Navalón, S.; Atienzar, P.; Ferrer, B.; Alvaro, M.; Garcia, H.; Li, Z. Ti as Mediator in the Photoinduced Electron Transfer of Mixed-Metal NH₂-UiO-66(Zr/Ti): Transient Absorption Spectroscopy Study and Application in Photovoltaic Cell. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (12), 7015–7024. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b13068>.
- (159) Jrad, A.; Hmadeh, M.; Abu Tarboush, B. J.; Awada, G.; Ahmad, M. Structural Engineering of Zr-Based Metal-Organic Framework Catalysts for Optimized Biofuel Additives Production. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 382, 122793. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122793>.

- (160) Ali-Ahmad, A.; Hamieh, T.; Roques-Carmes, T.; Hmadeh, M.; Toufaily, J. Effect of Modulation and Functionalization of UiO-66 Type MOFs on Their Surface Thermodynamic Properties and Lewis Acid–Base Behavior. *Catalysts* **2023**, *13* (1), 205. <https://doi.org/10.3390/catal13010205>.
- (161) Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.* **2016**.
- (162) Ezendam, S.; Herran, M.; Nan, L.; Gruber, C.; Kang, Y.; Gröbmeyer, F.; Lin, R.; Gargiulo, J.; Sousa-Castillo, A.; Cortés, E. Hybrid Plasmonic Nanomaterials for Hydrogen Generation and Carbon Dioxide Reduction. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7* (2), 778–815. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.1c02241>.
- (163) Bardey, S.; Bonduelle-Skrzypczak, A.; Fécant, A.; Cui, Z.; Colbeau-Justin, C.; Caps, V.; Keller, V. Plasmonic Photocatalysis Applied to Solar Fuels. *Faraday Discuss.* **2019**, *214*, 417–439. <https://doi.org/10.1039/C8FD00144H>.
- (164) Maslova, V.; Quadrelli, E. A.; Gaval, P.; Fasolini, A.; Albonetti, S.; Basile, F. Highly-Dispersed Ultrafine Pt Nanoparticles on Microemulsion-Mediated TiO₂ for Production of Hydrogen and Valuable Chemicals via Oxidative Photo-Dehydrogenation of Glycerol. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2021**, *9* (2), 105070. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105070>.
- (165) Dong, C.; Hu, S.; Xing, M.; Zhang, J. Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction to CH₄ over Separated Dual Co-Catalysts Au and RuO₂. *Nanotechnology* **2018**, *29* (15), 154005. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaad44>.
- (166) Jiménez-Calvo, P.; Caps, V.; Ghazzal, M. N.; Colbeau-Justin, C.; Keller, V. Au/TiO₂(P25)-GC3N₄ Composites with Low GC3N₄ Content Enhance TiO₂ Sensitization for Remarkable H₂ Production from Water under Visible-Light Irradiation. *Nano Energy* **2020**, *75*, 104888. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104888>.
- (167) Reichert, R.; Jusys, Z.; Behm, R. J. Au/TiO₂ Photo(Electro)Catalysis: The Role of the Au Cocatalyst in Photoelectrochemical Water Splitting and Photocatalytic H₂ Evolution. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (44), 24750–24759. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08428>.
- (168) Jiménez-Calvo, P.; Marchal, C.; Cottineau, T.; Caps, V.; Keller, V. Influence of the Gas Atmosphere during the Synthesis of G-C₃N₄ for Enhanced Photocatalytic H₂ Production from Water on Au/g-C₃N₄ Composites. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (24), 14849–14863. <https://doi.org/10.1039/C9TA01734H>.
- (169) Verma, R.; Belgamwar, R.; Polshettiwar, V. Plasmonic Photocatalysis for CO₂ Conversion to Chemicals and Fuels. *ACS Materials Lett.* **2021**, *3* (5), 574–598. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.1c00081>.
- (170) Aubry, A.; Lei, D. Y.; Fernández-Domínguez, A. I.; Sonnefraud, Y.; Maier, S. A.; Pendry, J. B. Plasmonic Light-Harvesting Devices over the Whole Visible Spectrum. *Nano Lett.* **2010**, *10* (7), 2574–2579. <https://doi.org/10.1021/nl101235d>.
- (171) Inoue, D.; Miura, A.; Nomura, T.; Fujikawa, H.; Sato, K.; Ikeda, N.; Tsuya, D.; Sugimoto, Y.; Koide, Y. Polarization Independent Visible Color Filter Comprising an Aluminum Film with Surface-Plasmon Enhanced Transmission through a Subwavelength Array of Holes. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98* (9), 093113. <https://doi.org/10.1063/1.3560467>.
- (172) Jia, C.; Li, X.; Xin, N.; Gong, Y.; Guan, J.; Meng, L.; Meng, S.; Guo, X. Interface-Engineered Plasmonics in Metal/Semiconductor Heterostructures. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (17), 1600431. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600431>.

- (173) Kim, M.; Lin, M.; Son, J.; Xu, H.; Nam, J.-M. Hot-Electron-Mediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges. *Advanced Optical Materials* **2017**, *5* (15), 1700004. <https://doi.org/10.1002/adom.201700004>.
- (174) Manjavacas, A.; Liu, J. G.; Kulkarni, V.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carriers in Metallic Nanoparticles. *ACS Nano* **2014**, *8* (8), 7630–7638. <https://doi.org/10.1021/nn502445f>.
- (175) Brongersma, M. L.; Halas, N. J.; Nordlander, P. Plasmon-Induced Hot Carrier Science and Technology. *Nature Nanotech* **2015**, *10* (1), 25–34. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>.
- (176) Kawamura, G.; Matsuda, A. Synthesis of Plasmonic Photocatalysts for Water Splitting. **2019**.
- (177) Stanley, J. N. G.; García-García, I.; Perfrement, T.; Lovell, E. C.; Schmidt, T. W.; Scott, J.; Amal, R. Plasmonic Effects on CO₂ Reduction over Bimetallic Ni-Au Catalysts. *Chemical Engineering Science* **2019**, *194*, 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.04.003>.
- (178) Cushing, S. K.; Li, J.; Bright, J.; Yost, B. T.; Zheng, P.; Bristow, A. D.; Wu, N. Controlling Plasmon-Induced Resonance Energy Transfer and Hot Electron Injection Processes in Metal@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (28), 16239–16244. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03955>.
- (179) Li, H. J. W.; Zhou, H.; Chen, K.; Liu, K.; Li, S.; Jiang, K.; Zhang, W.; Xie, Y.; Cao, Z.; Li, H.; Liu, H.; Xu, X.; Pan, H.; Hu, J.; Tang, D.; Qiu, X.; Fu, J.; Liu, M. Metallic MoO₂-Modified Graphitic Carbon Nitride Boosting Photocatalytic CO₂ Reduction via Schottky Junction. *Sol. RRL* **2020**, *4* (8), 1900416. <https://doi.org/10.1002/solr.201900416>.
- (180) Rayalu, S. S.; Jose, D.; Joshi, M. V.; Mangrulkar, P. A.; Shrestha, K.; Klabunde, K. Photocatalytic Water Splitting on Au/TiO₂ Nanocomposites Synthesized through Various Routes: Enhancement in Photocatalytic Activity Due to SPR Effect. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *142–143*, 684–693. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.057>.
- (181) Mei, B.; Wiktor, C.; Turner, S.; Pougin, A.; van Tendeloo, G.; Fischer, R. A.; Muhler, M.; Strunk, J. Evidence for Metal–Support Interactions in Au Modified TiO_x/SBA-15 Materials Prepared by Photodeposition. *ACS Catal.* **2013**, *3* (12), 3041–3049. <https://doi.org/10.1021/cs400964k>.
- (182) Marchal, C.; Piquet, A.; Behr, M.; Cottineau, T.; Papaefthimiou, V.; Keller, V.; Caps, V. Activation of Solid Grinding-Derived Au/TiO₂ Photocatalysts for Solar H₂ Production from Water-Methanol Mixtures with Low Alcohol Content. *Journal of Catalysis* **2017**, *352*, 22–34. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.035>.
- (183) Hammoud, L.; Strebler, C.; Toufaily, J.; Hamieh, T.; Keller, V.; Caps, V. The Role of the Gold–Platinum Interface in AuPt/TiO₂-Catalyzed Plasmon-Induced Reduction of CO₂ with Water. *Faraday Discuss.* **2023**, *242*, 443–463. <https://doi.org/10.1039/D2FD00094F>.
- (184) Peterson, A. A.; Abild-Pedersen, F.; Studt, F.; Rossmeisl, J.; Nørskov, J. K. How Copper Catalyzes the Electroreduction of Carbon Dioxide into Hydrocarbon Fuels. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3* (9), 1311. <https://doi.org/10.1039/c0ee00071j>.
- (185) Kar, P.; Farsinezhad, S.; Mahdi, N.; Zhang, Y.; Obuekwe, U.; Sharma, H.; Shen, J.; Semagina, N.; Shankar, K. Enhanced CH₄ Yield by Photocatalytic CO₂ Reduction Using TiO₂ Nanotube Arrays Grafted with Au, Ru, and ZnPd Nanoparticles. *Nano Res.* **2016**, *9* (11), 3478–3493. <https://doi.org/10.1007/s12274-016-1225-4>.

- (186) Mei, B.; Pougin, A.; Strunk, J. Influence of Photodeposited Gold Nanoparticles on the Photocatalytic Activity of Titanate Species in the Reduction of CO₂ to Hydrocarbons. *Journal of Catalysis* **2013**, *306*, 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.06.027>.
- (187) Bahdori, E.; Tripodi, A.; Villa, A.; Pirola, C.; Prati, L.; Ramis, G.; Dimitratos, N.; Wang, D.; Rossetti, I. High Pressure CO₂ Photoreduction Using Au/TiO₂: Unravelling the Effect of the Co-Catalyst and of the Titania Polymorph.
- (188) Tada, H.; Mitsui, T.; Kiyonaga, T.; Akita, T.; Tanaka, K. All-Solid-State Z-Scheme in CdS–Au–TiO₂ Three-Component Nanojunction System. *Nature Mater* **2006**, *5* (10), 782–786. <https://doi.org/10.1038/nmat1734>.
- (189) Sun, D.; Liu, W.; Fu, Y.; Fang, Z.; Sun, F.; Fu, X.; Zhang, Y.; Li, Z. Noble Metals Can Have Different Effects on Photocatalysis Over Metal–Organic Frameworks (MOFs): A Case Study on M/NH₂–MIL-125(Ti) (M=Pt and Au). *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (16), 4780–4788. <https://doi.org/10.1002/chem.201304067>.
- (190) Subudhi, S.; Mansingh, S.; Tripathy, S. P.; Mohanty, A.; Mohapatra, P.; Rath, D.; Parida, K. The Fabrication of Au/Pd Plasmonic Alloys on UiO-66-NH₂: An Efficient Visible Light-Induced Photocatalyst towards the Suzuki Miyaura Coupling Reaction under Ambient Conditions. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9* (23), 6585–6597. <https://doi.org/10.1039/C9CY01431D>.
- (191) Shen, L.; Wu, W.; Liang, R.; Lin, R.; Wu, L. Highly Dispersed Palladium Nanoparticles Anchored on UiO-66(NH₂) Metal–Organic Framework as a Reusable and Dual Functional Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Nanoscale* **2013**, *5* (19), 9374. <https://doi.org/10.1039/c3nr03153e>.
- (192) Zhang, J.; Bai, T.; Huang, H.; Yu, M.; Fan, X.; Chang, Z.; Bu, X. Metal–Organic-Framework-Based Photocatalysts Optimized by Spatially Separated Cocatalysts for Overall Water Splitting. *Adv. Mater.* **2020**, 2004747. <https://doi.org/10.1002/adma.202004747>.
- (193) Sun, K.; Liu, M.; Pei, J.; Li, D.; Ding, C.; Wu, K.; Jiang, H. Incorporating Transition-Metal Phosphides Into Metal–Organic Frameworks for Enhanced Photocatalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (50), 22749–22755. <https://doi.org/10.1002/anie.202011614>.
- (194) Luan, Y.; Qi, Y.; Gao, H.; Zheng, N.; Wang, G. Synthesis of an Amino-Functionalized Metal–Organic Framework at a Nanoscale Level for Gold Nanoparticle Deposition and Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (48), 20588–20596. <https://doi.org/10.1039/C4TA04311A>.
- (195) Sun, D.; Li, Z. Double-Solvent Method to Pd Nanoclusters Encapsulated inside the Cavity of NH₂–Uio-66(Zr) for Efficient Visible-Light-Promoted Suzuki Coupling Reaction. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (35), 19744–19750. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06710>.
- (196) Aijaz, A.; Karkamkar, A.; Choi, Y. J.; Tsumori, N.; Rönnebro, E.; Autrey, T.; Shioyama, H.; Xu, Q. Immobilizing Highly Catalytically Active Pt Nanoparticles inside the Pores of Metal–Organic Framework: A Double Solvents Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (34), 13926–13929. <https://doi.org/10.1021/ja3043905>.
- (197) Zhu, Q.-L.; Li, J.; Xu, Q. Immobilizing Metal Nanoparticles to Metal–Organic Frameworks with Size and Location Control for Optimizing Catalytic Performance. *J. AM. CHEM. SOC* **2013**, *135*, 10210–10213. <https://doi.org/dx.doi.org/10.1021/ja403330m>.
- (198) Jiang, D.; Zhou, Y.; Zhang, Q.; Song, Q.; Zhou, C.; Shi, X.; Li, D. Synergistic Integration of AuCu Co-Catalyst with Oxygen Vacancies on TiO₂ for Efficient Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (39), 46772–46782. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14371>.

- (199) Ragon, F.; Horcajada, P.; Chevreau, H.; Hwang, Y. K.; Lee, U.-H.; Miller, S. R.; Devic, T.; Chang, J.-S.; Serre, C. In Situ Energy-Dispersive X-ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. **2014**, *53*, 2491–2500.
- (200) Wu, R.; Qian, X.; Zhou, K.; Liu, H.; Yadian, B.; Wei, J.; Zhu, H.; Huang, Y. Highly Dispersed Au Nanoparticles Immobilized on Zr-Based Metal–Organic Frameworks as Heterostructured Catalyst for CO Oxidation. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (45), 14294. <https://doi.org/10.1039/c3ta13114a>.
- (201) Fang, X.; Wu, S.; Wu, Y.; Yang, W.; Li, Y.; He, J.; Hong, P.; Nie, M.; Xie, C.; Wu, Z.; Zhang, K.; Kong, L.; Liu, J. High-Efficiency Adsorption of Norfloxacin Using Octahedral UiO-66-NH₂ Nanomaterials: Dynamics, Thermodynamics, and Mechanisms. *Applied Surface Science* **2020**, *518*, 146226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146226>.
- (202) Fu, Y.; Wu, J.; Du, R.; Guo, K.; Ma, R.; Zhang, F.; Zhu, W.; Fan, M. Temperature Modulation of Defects in NH₂-UiO-66(Zr) for Photocatalytic CO₂ Reduction. *RSC Adv.* **2019**, *9* (65), 37733–37738. <https://doi.org/10.1039/C9RA08097J>.
- (203) Hamieh, T. Surface Thermodynamics and Lewis Acid-Base Properties of Metal-Organic Framework Crystals by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution. *Journal of Chromatography A*.
- (204) Zhu, H.; Huang, J.; Zhou, Q.; Lv, Z.; Li, C.; Hu, G. Enhanced Luminescence of NH₂-UiO-66 for Selectively Sensing Fluoride Anion in Water Medium. *Journal of Luminescence* **2019**, *208*, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.12.007>.
- (205) Wang, Y.; Li, L.; Dai, P.; Yan, L.; Cao, L.; Gu, X.; Zhao, X. Missing-Node Directed Synthesis of Hierarchical Pores on a Zirconium Metal–Organic Framework with Tunable Porosity and Enhanced Surface Acidity via a Microdroplet Flow Reaction. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (42), 22372–22379. <https://doi.org/10.1039/C7TA06060B>.
- (206) Crake, A.; Christoforidis, K. C.; Godin, R.; Moss, B.; Kafizas, A.; Zafeirotos, S.; Durrant, J. R.; Petit, C. Titanium Dioxide/Carbon Nitride Nanosheet Nanocomposites for Gas Phase CO₂ Photoreduction under UV-Visible Irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *242*, 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.023>.
- (207) Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M. Postsynthetic Ligand and Cation Exchange in Robust Metal–Organic Frameworks. *J. AM. CHEM. SOC* **2012**, *134*, 18082–18088.
- (208) Zhang, L.; Wang, J.; Wang, H.; Zhang, W.; Zhu, W.; Du, T.; Ni, Y.; Xie, X.; Sun, J.; Wang, J. Rational Design of Smart Adsorbent Equipped with a Sensitive Indicator via Ligand Exchange: A Hierarchical Porous Mixed-Ligand MOF for Simultaneous Removal and Detection of Hg²⁺. *Nano Res.* **2021**, *14* (5), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-3211-0>.
- (209) Gumy, D.; Morais, C.; Bowen, P.; Pulgarin, C.; Giraldo, S.; Hajdu, R.; Kiwi, J. Catalytic Activity of Commercial TiO₂ Powders for the Abatement of the Bacteria (E. Coli) under Solar Simulated Light: Influence of the Isoelectric Point. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *63* (1–2), 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.013>.
- (210) Ibrahim, A. H.; El-Mehalmey, W. A.; Haikal, R. R.; Safy, M. E. A.; Amin, M.; Shatla, H. R.; Karakalos, S. G.; Alkordi, M. H. Tuning the Chemical Environment within the UiO-66-NH₂ Nanocages for Charge-Dependent Contaminant Uptake and Selectivity. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15078–15087. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01611>.

- (211) Han, Y.-F.; Zhong, Z.; Ramesh, K.; Chen, F.; Chen, L. Effects of Different Types of γ -Al₂O₃ on the Activity of Gold Nanoparticles for CO Oxidation at Low-Temperatures. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3163–3170.
- (212) Lignier, P.; Comotti, M.; Schüth, F.; Rousset, J.-L.; Caps, V. Effect of the Titania Morphology on the Au/TiO₂-Catalyzed Aerobic Epoxidation of Stilbene. *Catalysis Today* **2009**, *141* (3–4), 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.032>.
- (213) Galarneau, A.; Villemot, F.; Rodriguez, J.; Fajula, F.; Coasne, B. Validity of the T-plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir* **2014**, *30*, 13266–13274.

Composites de type MOF/TiO₂/Au pour la photo-réduction du CO₂ en phase gazeuse

Résumé

La capture et la conversion du dioxyde de carbone (CO₂) en carburants propres sont devenus un enjeu majeur ces dernières années. Dans un contexte écologique, en vue de ralentir le réchauffement climatique, et énergétique considérant les ressources naturelles (énergies fossiles) qui continuent de diminuer, notre société est aujourd'hui obligée de trouver d'autres moyens pour répondre à l'incessante augmentation des besoins énergétiques. Face à cette problématique, la réduction du CO₂ par photocatalyse est une solution prometteuse pour produire des carburants tels que le méthane CH₄ en utilisant uniquement l'énergie solaire.

Cette thèse vise à coupler les propriétés photo-réductrices du dioxyde de titane (TiO₂), couramment utilisé comme semi-conducteur, avec la grande capacité à capturer le CO₂ du MOF NH₂-UiO-66. Des nanoparticules d'or (NP d'Or) ont également été déposées sur ces composites pour créer des jonctions MOF/TiO₂/Au et augmenter ainsi leurs capacités photocatalytiques, ceci afin d'obtenir des catalyseurs capables de réduire le CO₂ en phase gazeuse, en conditions humides et sous irradiation solaire.

Mots-clés : photocatalyse, réduction du CO₂, MOF, TiO₂, nanoparticules d'Or

Abstract

The capture and conversion of carbon dioxide (CO₂) into clean fuels has become a major issue in the recent years. In an ecological context, in order to slow down global warming, and in an energy context considering the diminution of natural resources (fossil fuels), our society is today forced to find other pathways to respond to the ever-increasing energy demand. To this problem, CO₂ reduction by photocatalysis is a promising solution to produce fuels such as methane CH₄ using only solar energy.

This thesis aims to couple the photo-reductive properties of titanium dioxide (TiO₂), commonly used as a semiconductor, with the high CO₂ uptake ability of the MOF NH₂-UiO-66. Gold nanoparticles (Au NPs) were also deposited on these composites to create MOF/TiO₂/Au junctions and increase their photocatalytic capacities, in order to obtain catalysts able of reducing CO₂ in gas phase, in humid conditions and under solar irradiation.

Keywords: photocatalysis, CO₂ reduction, MOF, TiO₂, Au nanoparticles