Composites à base de metal-organic frameworks pour la capture du CO2

Mégane Muschi

▶ **To cite this version:**

Mégane Muschi. Composites à base de metal-organic frameworks pour la capture du CO2. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2019. Français. NNT : 2019PSLET063 . tel-03003433

HAL Id: tel-03003433
https://pastel.hal.science/tel-03003433

Submitted on 13 Nov 2020

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.

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'école supérieure de physique et chimie industrielles de Paris

Composites à base de metal-organic frameworks pour la capture du CO_2

Soutenue par
Mégane MUSCHI
Le 8 novembre 2019

Ecole doctorale n° 397
Physique et chimie des matériaux

Spécialité
Chimie des matériaux

Composition du jury :

Philippe, POULIN Directeur de recherche, Université de Bordeaux	*Président*
Talal, MALLAH Professeur, Université Paris-Sud	*Rapporteur*
Jérôme, CANIVET Chargé de recherche, Université Claude Bernard Lyon 1	*Rapporteur*
Nathalie, STEUNOU Professeur, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines	*Examinatrice*
Nicolas, BREMOND Maître de conférences, école supérieure de physique et chimie industrielles de Paris	*Examinateur*
Christian, SERRE Directeur de recherche, école supérieure de physique et chimie industrielles de Paris, école normale supérieure	*Directeur de thèse*

ESPCI PARIS | PSL

Abréviations

AA : acide acétique

AB : alcool benzylique

ATG : analyse thermogravimétrique

BDC : acide benzène-1,4-dicarboxylique

BET : Brunauer-Emett-Teller

BTC : acide benzène-1,3,5-tricarboxylique

CCS : carbon capture and storage

DNP : dynamic nuclear polarization

DMF : diméthylformamide

DRX : diffraction des rayons-X

EM : électromagnétique

FIB : focused ion beam

GO : oxyde de graphène

HAADF : high-angle annular dark-field imaging

IR : infrarouge

IAST : ideal adsorbed solution theory

IRMOF : isoreticular metal-organic framework

MEB : microscope électronique à balayage

MET : microscope électronique à transmission

MIL : matériaux Institut Lavoisier

MOF : metal-organic framework

NDC : acide naphtalènedicarboxylique

NP : nanoparticule

PDF : pair distribution function

PSA : pressure swing adsorption

PVB : poly(butyral vinylique)

rGO : oxyde de graphène réduit

RMN : résonnance magnétique nucléaire

STEM : scanning transmission electron microscope

STP : standard temperature and pressure

TA : temperature ambiante

TSA : temperature swing adsorption

UiO : university of Oslo

ZIF : zeolitic imidazolate framework

XPS : x-ray photoelectron spectroscopy

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I : La capture du CO_2 et les composites metal-organic framework/oxyde de graphène : état de l'art 3

I. Le dioxyde de carbone 3

1. Les procédés de capture et séquestration du CO_2 3
2. La capture du CO_2 4
3. Les adsorbants solides poreux 7
4. La désorption du CO_2 17

II. Les composites MOF/GO 22

1. Synthèse *in situ* 25
2. Post-synthèse 30
3. Autres méthodes de synthèse 31
4. Discussion 32

III. Description du projet européen Gramofon 36

1. Objectifs du projet et de la thèse 36
2. Les MOFs sélectionnés 39

IV. Conclusion 45

Références 47

Chapitre II : Synthèse et caractérisation de composites MOF/Oxyde de graphène 56

I. Introduction 56

II. Les solides de départ 57

III. Les composites MOF/GO 63

1. Synthèse : généralités 63
2. Exemples types 66
3. MIL-69/GO 76
4. Mise en évidence des différences entre composites post-synthèse et *in situ*. 83

IV. Adsorption CO_2 et permittivité des composites 106

V. Conclusion 119
Références 122

Chapitre III : Mise à l'échelle et mise en forme des matériaux 124
I. Introduction 124
II. Synthèse à l'échelle 128
III. Tests d'adsorption/désorption 147
1. Prototype résonateur micro-onde 147
2. Le cas du MIL-91(Ti) 148
3. Le cas du UiO-66-btc(Zr) 151
IV. Synthèse à plus grande échelle 153
V. Conclusion 156
Références 157

Chapitre IV : Structures cœur-coquilles pour la capture du CO_2 159
I. Introduction 159
II. Synthèse et caractérisation 167
1. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@MIL-69 169
2. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 172
3. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 183
III. Conclusion 189
Références 191

Conclusion générale 193

Annexe 1 197
Annexe 2 208
Annexe 3 227
Annexe 4 253
Annexe 5 263
Annexe 6 267

Introduction générale

Il est communément admis que le réchauffement climatique est intimement lié aux émissions de gaz à effet de serre anthropogéniques, dont principalement le CO_2. La grande majorité des scénarios décrivent les conséquences négatives irréversibles à court et long termes de la hausse globale des températures. Cela a récemment conduit à une prise de conscience de l'urgence d'agir afin de limiter les effets liés au réchauffement climatique. Une grande partie de l'énergie mondiale reste en effet encore issue de la combustion des énergies fossiles. Cela conduit au relargage de différents éléments dont principalement N_2, CO_2 et H_2O lors des procédés dits de post-combustion. En parallèle des efforts entrepris pour développer des énergies renouvelables et réduire les émissions, il devient indispensable de capturer le CO_2 émis pour pouvoir limiter la hausse des températures.

Les amines ont déjà démontré leur efficacité pour piéger le CO_2 à l'échelle industrielle (Canada, Etats-Unis, Norvège etc.) mais présentent des limitations importantes (coût, régénération etc.). Les matériaux poreux représentent une alternative intéressante. Parmi ceux-ci, les metal-organic frameworks (MOFs), solides hybrides dont la composition et la structure peuvent être facilement modulées, possèdent une structure cristalline poreuse permettant de capturer efficacement le CO_2 en conditions proches des procédés industriels. Une fois le CO_2 piégé, il est nécessaire de régénérer le matériau en désorbant le gaz le plus efficacement possible pour rendre le procédé économiquement viable. Cela s'effectue généralement en chauffant le matériau poreux, mais cette étape est lente et nécessite un chauffage électrique coûteux en énergie, les MOFs n'étant généralement pas de bons conducteurs thermiques.

Il faut donc trouver de nouveaux matériaux poreux capables de capturer efficacement le CO_2 et d'être régénérés plus rapidement, sans que cela impacte leurs propriétés. Il a été démontré que les irradiations micro-ondes permettent d'atteindre les températures de désorption bien plus rapidement que le chauffage conventionnel. L'irradiation micro-onde apparait donc comme une solution pour diminuer le temps requis à l'étape de désorption. Néanmoins, les MOFs ne sont généralement pas de bons absorbants des micro-ondes. Il est donc nécessaire de les coupler à des matériaux pouvant les absorber. Or, les composés carbonés comme le graphène ou l'oxyde de graphène (GO) ont montré pouvoir absorber les micro-ondes et relarguer l'énergie absorbée sous forme de chaleur. L'oxyde de graphène est un matériau 2D qui se compose de feuillets de carbone qui portent des groupements oxygénés comme des acides carboxyliques, des epoxydes et des hydroxyles, qui permettent d'envisager des fonctionnalisations covalentes ou non covalentes avec d'autres matériaux, comme les MOFs.

Les composites MOF/oxyde de graphène ont été étudiés depuis une dizaine d'années pour diverses applications, particulièrement en séparation et catalyse. Il a été démontré que les effets synergiques entre les deux composés pouvaient conduire à l'amélioration de certaines propriétés

par rapport aux composés parents. En revanche, la caractérisation avancée de ces matériaux est complexe et leur microstructure restait peu comprise.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre du projet européen H2020 Gramofon, a eu pour but de développer de nouveaux composites à base de MOFs et d'oxyde de graphène pour capturer le CO_2 et absorber efficacement les micro-ondes dans une gamme relativement restreinte pour assurer un chauffage efficace et homogène dans la colonne de séparation permettant de désorber plus rapidement le CO_2. Les composites ont été construits à partir de MOFs connus pour leurs propriétés de capture du CO_2 qui ont été couplés par différentes méthodes au GO. La mise à l'échelle et la mise en forme des meilleurs composites ont ensuite été entreprises afin de pouvoir démontrer l'efficacité du procédé sur un pilote de laboratoire. Enfin, la caractérisation avancée des interfaces MOFs-GO a été réalisée en combinant différentes techniques.

Finalement, les MOFs utilisés pour capturer le CO_2 étant généralement hydrophiles, de par la présence de groupements fonctionnels polaires, la présence de vapeur d'eau lors des procédés de capture post-combustion entraine une forte diminution de la capacité d'adsorption du CO_2, l'eau étant adsorbée préférentiellement. C'est l'une des limites à l'utilisation de MOFs pour cette application. Une solution permettant de diminuer fortement l'impact négatif des vapeurs d'eau sur les performances de capture de ces matériaux a été ici de préparer des cœur-coquilles MOF@MOF possédant une coquille hydrophobe, tout en conservant une bonne affinité pour le CO_2.

Chapitre I

La capture du CO_2 et les composites metal-organic framework/oxyde de graphène : état de l'art

Table des matières

I. Le dioxyde de carbone 3

1. Les procédés de capture et séquestration du CO_2 3

2. La capture du CO_2 4

a. Par absorption 4

b. Par adsorption 4

3. Les adsorbants solides poreux 7

a. Les charbons actifs 7

b. Les zéolithes 7

c. Les silices mésoporeuses 7

d. Les metal-organic frameworks 8

i. Synthèse et construction 8

ii. Historique 11

iii. La capture du CO_2 13

4. La désorption du CO_2 17

II. Les composites MOF/GO 22

1. Synthèse *in situ* 25

2. Post-synthèse 30

3. Autres méthodes de synthèse 31

4. Discussion 32

III. Description du projet européen Gramofon 36

1. Objectifs du projet et de la thèse 36

2. Les MOFs sélectionnés 39

IV. Conclusion 45

Références 47

I. Le dioxyde de carbone

1. Les procédés de capture et séquestration du CO_2

Depuis la fin de la révolution industrielle (19ème siècle), le réchauffement climatique est décrit comme étant essentiellement dû aux activités humaines à cause de l'augmentation continue des émissions de gaz à effet de serre dont le dioxyde de carbone.[1] Cela se traduit par une hausse des températures qui impacte notre écosystème et pourrait remettre en question les conditions de vie des futures générations. Si une prise de conscience récente s'est affirmée, le réchauffement climatique reste un problème actuel majeur.[2] A ce jour, des solutions ont été proposées pour y faire face (transition énergétique, réglementation des émissions…) mais la plupart ne sont pas encore suffisamment développées et/ou ne contrebalancent pas les effets de l'industrialisation toujours croissante sur les émissions anthropiques de CO_2. De ce fait, les procédés de *Carbon Capture and Sequestration* (CCS) apparaissent comme une solution attractive.[3] Les CCS comprennent quatre étapes (i) la capture du CO_2 (ii) sa compression (iii) son transport (iv) son stockage et/ou sa réutilisation.

Il existe plusieurs procédés de capture du CO_2 dont les principaux sont la pré-combustion et la post-combustion (Fig. 1).[3, 4] Dans le premier cas, adapté par exemple aux centrales électriques, le charbon est d'abord gazéifié, conduisant à un gaz à haute pression (environ 10 bar) et proche de 150 °C composé de H_2 (55 %), CO_2 (38 %), N_2 (4 %), CO (2 %) et de traces d'autres espèces. L'hydrogène peut ensuite être utilisé pour obtenir de l'électricité. Dans le cas de la post-combustion, le CO_2 est capturé après la combustion de l'énergie fossile, laquelle forme un gaz à pression et température proches de l'ambiante, constitué de N_2 (75 %), CO_2 (15 %), H_2O (5 à 10 %) ainsi que des traces d'impuretés comme des sulfites.[3] Tandis que les procédés de type pré-combustion ne sont pas encore utilisés sur le plan industriel, il existe déjà des installations à grande échelle de capture de type post-combustion (ex : la centrale à charbon Petra Nova au Texas qui est équipée d'un procédé de capture par absorption permettant de capturer environ 90 % du CO_2 émis).[5] Bien que plus simple d'installation et de mise en œuvre que la pré-combustion, la post-combustion reste non triviale, en raison notamment de la relativement faible teneur en CO_2 dans le gaz.

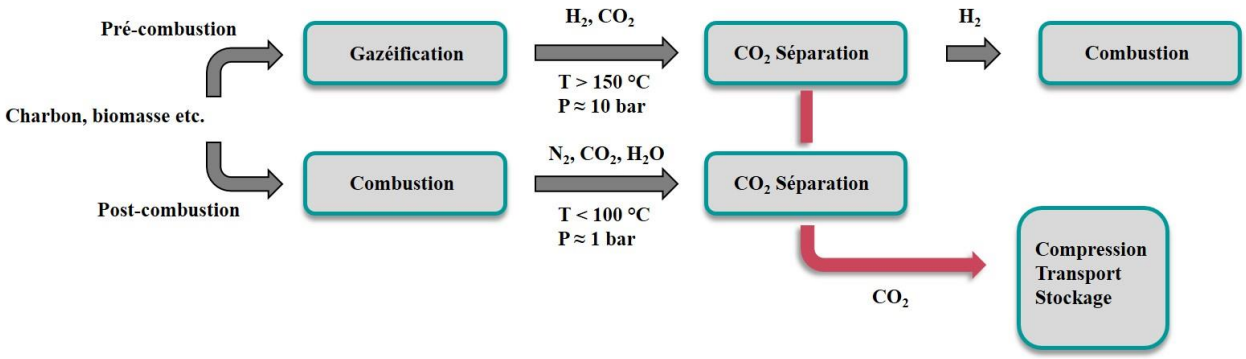


Figure 1. Schéma simplifié des différentes étapes de la pré- et de la post-combustion.

La capture du CO_2 peut s'effectuer par absorption (chimique et/ou physique) et/ou par adsorption (chimisorption et/ou physisorption). L'adsorption est un phénomène surfacique, contrairement à l'absorption. L'adsorption chimique implique la création de liaisons covalentes entre l'adsorbat et l'adsorbant tandis que la physisorption implique des interactions faibles (hydrogène, Van der Waals etc.). Parmi les matériaux prometteurs pour la capture du CO_2, on trouve les amines ainsi que les matériaux poreux.

2. La capture du CO_2

a. Par absorption

Les **amines** peuvent absorber (chimiquement et physiquement) le CO_2 et ainsi former des carbamates suivant l'équation (1). En pratique, une solution aqueuse d'amine est placée dans une colonne de séparation située après la turbine où a lieu la combustion de l'énergie fossile. Une fois le CO_2 capturé, le bain d'amine est transféré dans une seconde unité où elles sont régénérées grâce à un flux de vapeur d'eau à « haute » température (110-130 °C). Bien que majoritairement utilisées, les amines présentent de nombreux inconvénients comme une régénération difficile à cause d'une forte enthalpie d'absorption (≈ -80 kJ/mol pour la monoethanolamine par exemple).[3, 6] En effet, étant donné que l'absorption implique la création de liaisons covalentes entre l'amine et le CO_2, leur régénération requiert une énergie importante. En outre, il a été démontré que la présence, même faible, de contaminants peut conduire à la formation d'un grand nombre de produits secondaires difficiles à éliminer et dont certains sont corrosifs.[7]

$$R\text{-}NH_2 + CO_2 \leftrightarrow R\text{-}NH\text{-}COO^- + NH_3^+ \qquad \text{(Eq. 1)}$$

b. Par adsorption

Contrairement à l'absorption, l'adsorption physique (c.a.d. mettant en jeu des interactions faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant) implique des enthalpies inférieures à -70 kJ/mol. De ce fait, les

solides poreux ont également été étudiés pour la capture du CO_2 étant donné la régénération plus simple de ces derniers. Ces solides peuvent être macroporeux (taille de pore supérieure à 50 nm), mésoporeux (taille de pore entre 2 et 50 nm) ou microporeux (taille de pore inférieure à 2 nm). Afin d'envisager un adsorbant comme adéquat, plusieurs critères doivent être pris en compte :

- La capacité de travail (*working capacity* en anglais) se définit selon l'équation (2) comme la différence entre la quantité adsorbée à la pression ou la température d'adsorption q_{ads} et à la pression ou la température de désorption q_{des}. Cela représente donc la capacité d'un matériau à adsorber une espèce au cours d'un processus d'adsorption/désorption.[8]

$$WC = q_{ads} - q_{des} \quad \text{(Eq. 2)}$$

- La **sélectivité** pour le CO_2 est un autre critère important. Elle se définit comme le ratio entre la quantité adsorbée d'une espèce *i* et la quantité adsorbée d'une espèce *j* aux pressions partielles des gaz et à température fixe (Equation (3)). Plus la sélectivité est élevée, plus la séparation des composés *i* et *j* est importante.

$$S_{i/j} = \frac{q_i/q_j}{p_i/p_j} \quad \text{(Eq. 3)}$$

où q est la quantité molaire adsorbée et p la pression partielle. Cette sélectivité peut être basée sur les interactions entre le matériau et le gaz et/ou sur la taille des pores. Par exemple, les solides microporeux sont généralement plus adaptés à la post-combustion en raison de la petite taille de leurs pores. Ainsi, le N_2 étant de plus grande dimension (3.64 Å) que le CO_2 (3.30 Å), ce dernier peut rentrer plus facilement dans les pores (Table 1). Il est également possible d'augmenter la sélectivité pour le CO_2 via la présence de groupements pouvant interagir avec le moment quadrupolaire de celui-ci. En effet, bien que les molécules de N_2 et CO_2 soient toutes deux apolaires, elles possèdent un moment quadrupolaire. Or, celui du CO_2 est supérieur à celui de N_2 (Table 1). De ce fait, la présence de molécules polaires pouvant interagir plus fortement avec le CO_2 permet d'augmenter la sélectivité de l'adsorbant.

La sélectivité peut être estimée de deux manières : soit calculée à partir des isothermes des corps purs, soit mesurée grâce à des expériences de co-adsorption où les deux gaz sont mis en contact avec l'adsorbant simultanément. Cette dernière méthode est bien évidemment plus précise mais requiert des appareils spécifiques. Certains modèles, dont l'IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory), permettent de prédire mathématiquement les isothermes de co-adsorption et la sélectivité à partir des isothermes des corps purs.[9] Ce modèle est, comme son nom l'indique, basé sur l'hypothèse que l'adsorbat se conduit comme une phase idéale en équilibre avec la phase

gazeuse. Bien que non réaliste, l'IAST a prouvé donner des résultats théoriques le plus souvent en accord avec l'expérience.[10, 11]

Table 1. Diamètre et moment quadrupolaire des molécules de N_2 et de CO_2

	Diamètre cinétique (Å)	**Moment quadrupolaire ($esu^{-1}.cm^{-1}$)**
N_2	3.64	$15.2.10^{-27}$
CO_2	3.30	43.10^{-27}

- La **cinétique de diffusion** est également cruciale, surtout quand des applications à grande échelle sont envisagées.[12] En effet, lors des processus de séparation, le gaz « d'intérêt » doit avoir plus d'interactions avec l'adsorbant que les autres gaz. Sa diffusion est donc plus lente. Cependant, pour des applications industrielles, il est nécessaire d'avoir des cinétiques de diffusion suffisamment rapides (pendant la phase d'adsorption pour les gaz neutres et pendant la désorption du gaz piégé). Pour estimer l'intérêt de certains adsorbants, il faut donc connaître non seulement la partie thermodynamique du procédé, mais également le volet cinétique. Il existe deux types de diffusion : la *self-diffusivity* qui décrit la diffusion de molécules isolées, individuellement, et la diffusion collective. Les paramètres de diffusion du gaz peuvent être déterminé de plusieurs manières. Pour la *self-diffusivity*, par diffusion inélastique des neutrons, parfois combiné à de la dynamique moléculaire. Pour la diffusion collective, par acquisition d'une courbe de Percée (concentration de l'adsorbat en fonction du temps) combiné à un modèle mathématique, ou par dynamique moléculaire.[13] La diffusion reste encore peu étudiée dans le cas de mélange gazeux binaires.[14-16]

- La **stabilité thermique et chimique** du matériau. Comme expliqué précédemment, la pré-combustion implique des conditions de haute pression et de température. Les matériaux employés doivent donc être stables thermiquement et mécaniquement pour ces conditions. Dans le cas de la post-combustion, bien que les conditions d'adsorption soient plus douces (pression et température proches de l'ambiante), la désorption implique généralement des températures plus élevées (de l'ordre d'une centaine de degrés). De plus, le gaz issu de la post-combustion des énergies fossiles présente une quantité relativement importante d'eau (entre 5 et 10 %), ainsi que des traces d'impuretés parfois corrosives comme du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre.[3] Les adsorbants utilisés doivent donc être stables chimiquement vis-à-vis de l'eau et de ces impuretés.

3. Les adsorbants solides poreux

Parmi les matériaux répondant à la plupart des critères ci-dessus, on peut trouver les charbons actifs, les zéolithes, les polymères de coordination poreux, dont les metal-organic frameworks, les silices poreuses, le ciment etc.. Nous présentons ici les adsorbants les plus communément étudiés.

a. Les charbons actifs

Le **charbon actif** est un solide poreux amorphe généralement obtenu à partir de matières premières d'origine naturelle (ex : résidus végétaux). Son faible coût le rend très attractif, notamment pour des applications à grande échelle. Sa synthèse implique le traitement thermique des matières premières autour de 500 °C sous atmosphère inerte. Le départ des composants les plus volatils conduit à la création d'une porosité désordonnée (mésopores et macropores). Cependant, son activation requiert des température élevées (de l'ordre de 1000 °C).
La grande surface spécifique des charbons actifs, typiquement entre 500 et 3000 m^2/g, les rend très attractifs notamment pour de la capture à haute pression (et donc pour de la capture pré-combustion).[3] En revanche leur sélectivité généralement faible pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 rend ce type d'adsorbant peu adapté à la post-combustion.[17] De plus il a été démontré que la présence d'eau impacte négativement les propriétés d'adsorption du CO_2 car les molécules d'H_2O s'adsorbent également.[18]

b. Les zéolithes

Les **zéolithes** sont des matériaux cristallins microporeux naturels ou synthétiques. Elles sont constituées de tétraèdres de TO_4 (T = Al ou Si) reliés par des atomes d'oxygène, avec des cations de compensation de charge au sein de leurs pores, et sont stables thermiquement dans les conditions de pré et post-combustion. De par la taille adaptée de leurs pores et leur caractère acido-basique, les zéolithes ont montré des résultats très encourageants vis-à-vis de la capture du CO_2. En revanche, à cause de leur nature très hydrophile, il a été démontré que l'eau présente dans la post-combustion a un impact très négatif sur l'adsorption du CO_2 (l'eau étant préférentiellement adsorbée).[19] De plus, les zéolithes requièrent une température de régénération relativement élevée (> 150 °C), ce qui rend le processus coûteux en énergie.[17, 20]

c. Les silices mésoporeuses

Grâce à leur plus grande taille de pores, les **silices mésoporeuses** possèdent des volumes poreux plus élevés, généralement supérieurs à 1 cm^3/g, et sont facilement fonctionnalisables par greffage post-synthèse de groupements fonctionnels (ex : amines) sur les groupements silanols qui décorent la surface des mésopores. De ce fait, les silices mésoporeuses ont été notamment étudiées pour la

capture de certains gaz, dont le CO_2. Elles sont généralement synthétisées par hydrolyse et condensation d'une source de silice en présence d'un agent structurant qui est par la suite retiré par calcination ou lavage. Le diamètre des pores peut également être modulé selon le surfactant utilisé.[21] Les silices poreuses dénommées MCM-41 et SBA-15 ont été les plus étudiées pour la capture du CO_2 avec une adsorption de ~0.75 mmol/g et de ~0.6 mmol/g, respectivement, à température ambiante, 1 bar.[22] La sélectivité de ces solides poreux est relativement faible mais il est possible de l'améliorer et de capturer efficacement le CO_2 par greffage d'amines, ce qui conduit également à une bonne capacité de travail, proche de quelques mmol/g de CO_2 pour la post-combustion, même en présence d'eau.[23, 24]

d. Les metal-organic frameworks

Les **polymères de coordination** sont des solides hybrides construits à partir de briques inorganiques reliées entre elles par des ligands organiques (espaceurs), formant des structures 1D, 2D ou 3D. Les **Metal-Organic Frameworks** (MOFs) sont des polymères de coordination cristallins poreux possédant une structure infinie dans deux ou trois directions de l'espace. Il n'existe malheureusement pas de nomenclature universelle pour les MOFs. Certains sont désignés d'après leur type structural, par exemple ZIF pour Zeolitic Imidazolate Frameworks, car ils possèdent une topologie similaire à celle des zéolithes. D'autres MOFs sont nommés avec les initiales de l'université/institut où ils ont été synthétisés pour la première fois (MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier, UiO pour University of Oslo, HKUST pour Hong-Kong University of Science and Technology etc.). Cela conduit parfois à plusieurs appellations pour un même MOF (par exemple le MIL-127[25], le PCN-250[26] et le Soc-MOF(Fe)[27] sont en fait le même matériau).
Nous allons tenter ici de présenter succinctement les différentes possibilités de synthèse et d'assemblage des MOFs ainsi que leur utilisation pour la capture du CO_2.

i. Synthèse et construction

Les MOFs sont donc constitués d'une partie inorganique et d'une partie organique. La première peut être issue des métaux 3p comme l'aluminium, des métaux de transition, des terres rares ou encore des alcalino-terreux comme le magnésium. La réactivité chimique de la partie inorganique peut donc être très différente selon l'élément choisi. Ainsi, la brique inorganique peut s'assembler de différentes manières en présence des ligands (Fig. 2).

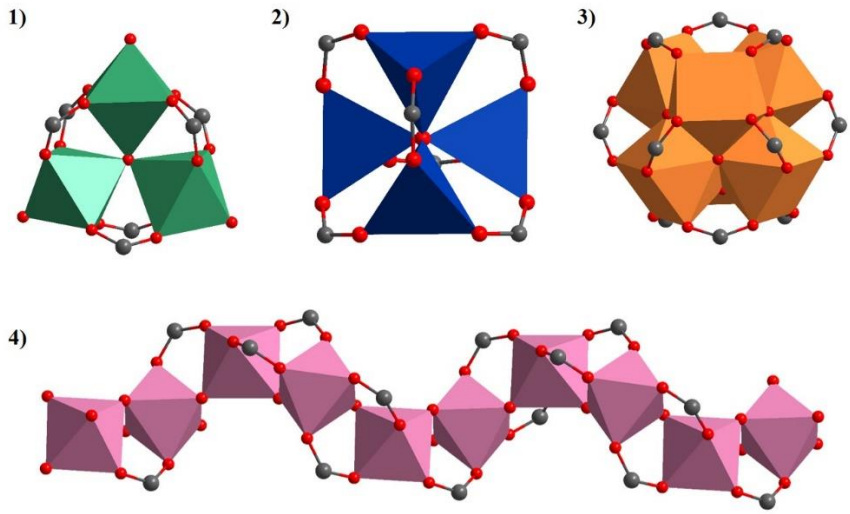


Figure 2. Représentation de différentes briques inorganiques possibles 1) trimère 2) tétramère 3) hexamère 4) chaine d'octaèdres.

Outre la partie minérale, la partie organique est également très diversifiée. Etant donné que la présence de groupements pouvant se complexer au métal est un paramètre fixe, le reste du ligand (espaceur) peut être choisi/modifié de manière presque infinie. Ainsi, on trouve dans les MOFs répertoriés un très grand nombre de ligands dont quelques-uns sont représentés en figure 3. Jusqu'à présent, les groupements d'ancrage au métal utilisés ont majoritairement été des acides carboxyliques, phosphoniques, des imidazoles/triazoles/pyrazoles ou d'autres groupements électrodonneurs comme la pyridine ou les sulfonates. Le nombre et la position de ces groupements d'ancrage peuvent également être très variés (typiquement entre 2 et 4 groupements complexants par espaceur) avec par exemple les ligands acide benzène-1,4-dicarboxylique (**BDC**), acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (**BTC**), acide benzène-1,2,4-tricarboxylique, acide benzène-1,2,4,5-tetracarboxylique (**BTEC**) etc.. La plupart de ces ligands sont composés de cycles aromatiques, ce qui confère une rigidité et donc une stabilité à la structure.

En considérant que la chimie organique est la seule « limitation » au nombre de ligands potentiels, l'un des avantages des MOFs est donc leur versatilité structurale et chimique supérieure à celle des autres solides poreux.

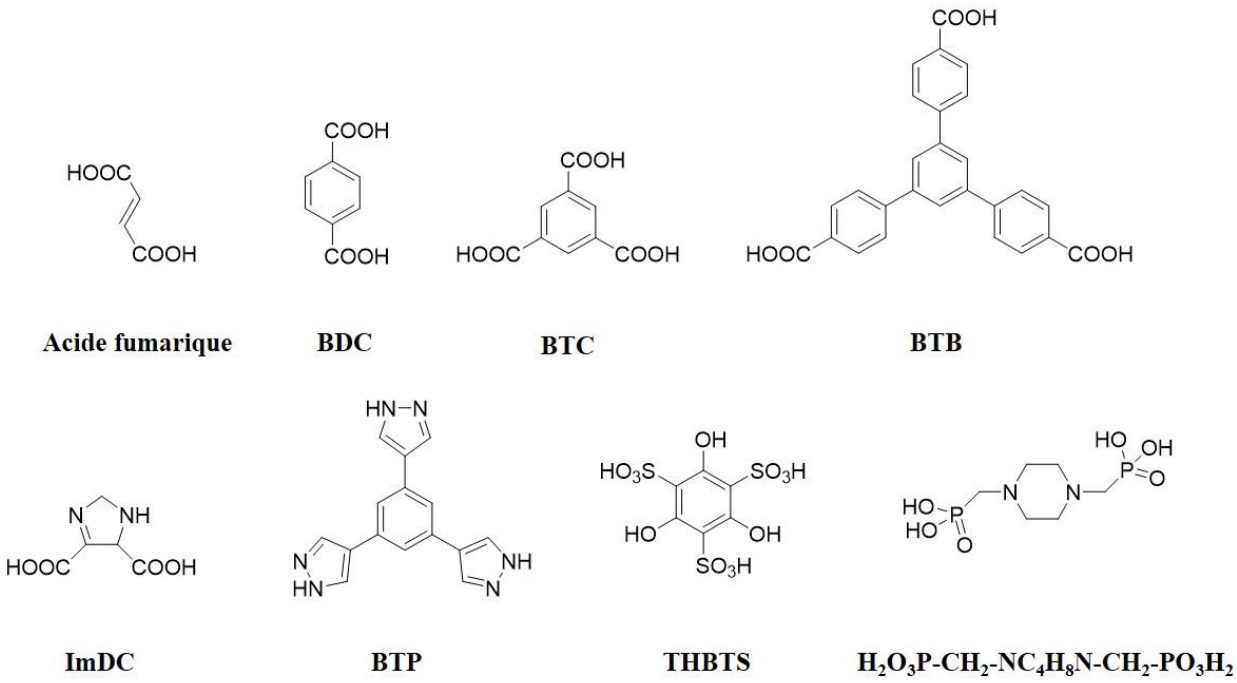


Figure 3. Représentation de certains ligands utilisés pour les MOFs.

Cette grande diversité conduit à des milliers de composés avec des propriétés/structures diverses. Il est par exemple possible de faire varier la porosité des MOFs de manière contrôlée. Cela a été effectué en particulier pour les MOFs à base de ligands dicarboxyliques aromatiques conduisant aux séries IRMOFs, MIL-88s, MIL-100/101s, UiO-66s : en augmentant la taille de l'espaceur, on peut contrôler la taille des pores et donc la surface spécifique du matériau (Fig. 4). On peut ainsi obtenir des MOFs micro et mésoporeux possédant des types structuraux similaires.

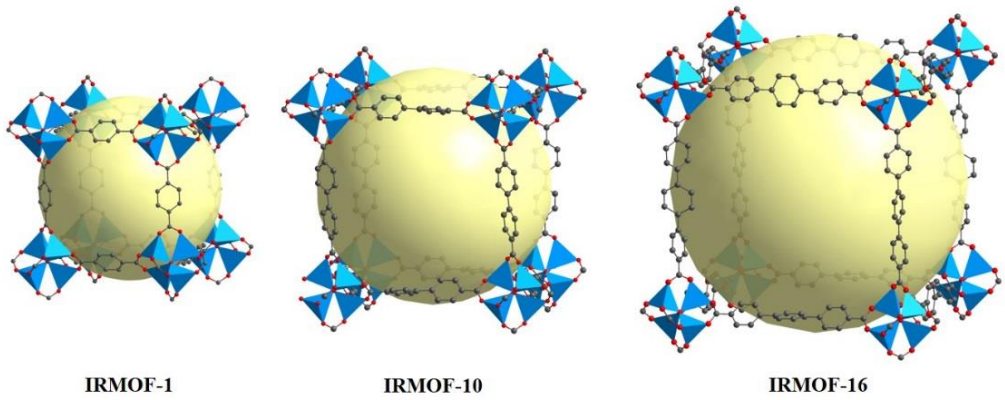


Figure 4. Représentation de l'IRMOF-1 (ligand : BDC), IRMOF-10 (ligand = BPDC Acide biphenyl-4,4′-dicarboxylique) et IRMOF-16 (ligand = TPDC Acide terphenyl-4,4′′-dicarboxylique). Le volume poreux est représenté par une boule jaune.

Ces structures peuvent être synthétisées de différentes manières. Les plus communes sont la synthèse hydro/solvothermale, à pression ambiante ou en utilisant des irradiations micro-ondes. Néanmoins, il existe d'autres méthodes comme la mécanosynthèse, la synthèse par ultrasons ou la synthèse par voie électrochimique.[28]

ii. Historique

L'objectif ici n'est pas de décrire en détail tout l'historique des MOFs mais seulement de rappeler les étapes marquantes de leur découverte et en particulier l'émergence des MOFs de « référence ».

Les polymères de coordination ont été étudiés à partir des années 1960 mais ce n'est qu'au début des années 90, avec les travaux de Hoskins et Robson[29, 30] que débuta un réel intérêt pour ce qui sera appelé quelques années plus tard « MOF ». En effet, en 1995, O. Yaghi publie pour la première fois la synthèse et la caractérisation d'un polymère de coordination poreux.[31, 32] En 1998, les isothermes d'adsorption de N_2, CH_4 et O_2 de différents polymères de coordinations poreux sont reportés par S. Kitagawa.[33] En 1999, deux MOFs 3D « de référence » sont publiés : le MOF-5[34], microporeux, constitué de tétramères de zinc et du ligand BDC, et le HKUST-1[35], microporeux, constitué de dimères de cuivre et du ligand BTC. En 2002, Serre *et al.* rapportent pour la première fois un MOF flexible, c.a.d. dont la taille des pores change sous l'effet de stimuli, le MIL-53(Cr)[36]. Ce solide est constitué de chaines d'octaèdres reliées entre elles par le ligand BDC, ce qui délimite des pores en forme de losange. Les propriétés de flexibilité des MOFs seront abordées par la suite. La même année, le concept de MOF isoréticulaire c.a.d. de même topologie, est introduite par Eddaoudi *et al.* avec les IRMOFs, isoréticulaires du MOF-5.[37] En remplaçant par exemple le ligand BDC du MOF-5 par le ligand de plus grande dimension TPDC (acide terphenyl-4,4"-dicarboxylique), la topologie est conservée mais le volume poreux augmente de façon conséquente (Fig. 4). Enfin, des MOFs possédant une topologie inspirée de celle des zéolithes ont également été publiés à partir cette année-là. On peut citer parmi ceux-ci les MOFs mésoporeux MIL-100[38] et MIL-101[39] ainsi que les Z-MOFs et ZIFs [40] [41, 42]. La famille des ZIFs fut ensuite étendue et largement étudiée. L'année 2002 fut donc une année charnière dans le domaine des MOFs. Par la suite, le nombre de nouvelles structures publiées augmenta fortement.

Il existe aujourd'hui plus de 20 000 structures répertoriées. Parmi celles-ci, les MOFs de « référence » comprennent donc les matériaux décrits ci-dessus, mais aussi l'UiO-66 (Fig. 5).

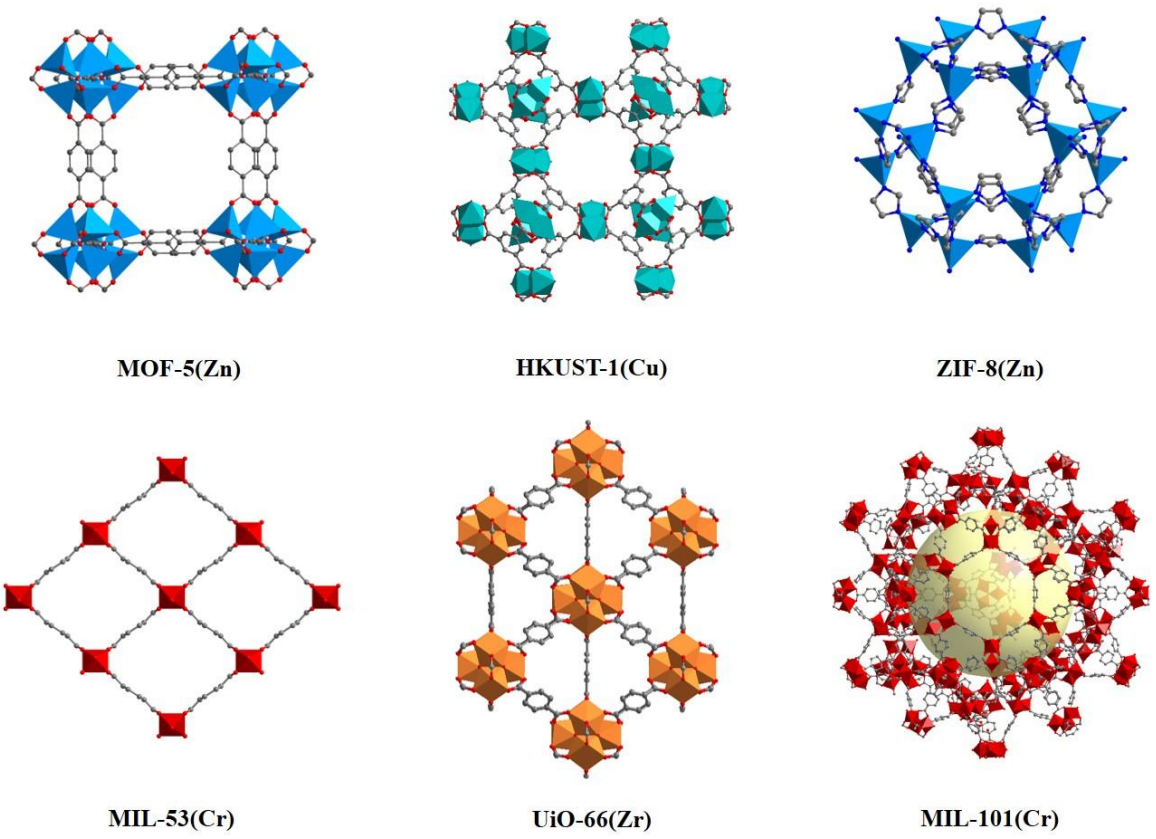


Figure 5. Représentation de la structure de six MOFs de « référence ». La porosité du MIL-101(Cr) est représentée par une boule jaune pour plus de clarté. Les polyèdres de zinc sont représentés en bleu, cuivre en turquoise, chrome en rouge et zirconium en orange. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les azotes en bleu et les oxygènes en rouge.

Pendant de nombreuses années les MOFs ont été critiqués notamment vis-à-vis de leur stabilité thermique et chimique insuffisantes. Par exemple, le MOF-5(Zn) et à un degré moindre le MOF-74(Mg) ne sont pas stables en présence d'eau. En effet, en présence d'humidité ces deux MOFs perdent leur cristallinité et leur surface spécifique chute drastiquement.[43, 44] C'est le cas pour l'essentiel des MOFs construits à partir de cations mono ou divalents, hormis certains constitués de ligands très basiques (ex : imidazoles, pyrazoles…). Depuis, il a été démontré que l'utilisation de cations fortement chargés permet d'accéder le plus souvent à des solides stables à l'eau, en relation avec des liaisons de coordination plus fortes, et donc moins facilement hydrolysables.[45] Ainsi, à ce jour, l'effort de recherche s'est recentré sur des systèmes conduisant généralement à des MOFs avec une stabilité chimique suffisante pour la plupart des applications envisagées. La sélection de métaux et ligands appropriés pour obtenir des structures stables est donc devenu un critère primordial.[46-49] Les MOFs à base de Fe(III), Al(III), Ln(III), Zr(VI) ou Ti(IV) ont ainsi fait l'objet d'une attention croissante.

iii. La capture du CO_2

Grâce à leur extraordinaire versatilité structurale et chimique, les MOFs ont été étudiés pour diverses applications potentielles dans différents domaines tels que la détection[50], la catalyse[51], la biomédecine[52], le stockage d'énergie[53], la capture/séparation de gaz[11] etc..

La capture du CO_2 a fait l'objet d'un effort particulièrement intensif qui ne s'est pas tari depuis. De fait, un très grand nombre de revues portent sur ce domaine.[3, 4, 6, 11, 12, 17, 54-61] Les MOFs ont pour la première fois été étudiés pour la capture du CO_2 en 2000 par Eddaoudi *et al*.[62] Les auteurs ont mesuré les isothermes d'adsorption pour les MOF-2, MOF-3, MOF-4 et MOF-5 de différents gaz, incluant le CO_2. En 2005, Millward et Yaghi ont mesuré les isothermes d'adsorption du CO_2 à température ambiante entre 0 et 45 bar de neuf familles de MOFs dont le MOF-2, MOF-5, MOF-74, MOF-177 ainsi que certains IRMOFs.[63] Toutes les isothermes obtenues sont de type I, en accord avec le caractère microporeux des MOFs étudiés. Le MOF-177(Zn) (constitué de clusters de zinc $Zn_4O(CO_2)_6$ reliés par le ligand BTB) est apparu comme particulièrement prometteur, surtout à haute pression, puisque sa capacité d'adsorption à 35 bar est de 33.5 mmol/g (donc supérieure à des matériaux dits « standards » comme la zéolithe 13X dont la capacité d'adsorption est de 7.4 mmol/g dans les mêmes conditions de pression et température). La même année, Bourrelly *et al*. ont étudié l'adsorption du CH_4 et CO_2 par les MOFs flexibles MIL-53(Al) et MIL-53(Cr). Le MIL-47(V), isostructural du MIL-53, mais non flexible, a également été étudié.[64] Suite à ces études pionnières, l'effort a essentiellement porté sur une rationalisation des performances des MOFs : comment rationaliser l'adsorption du CO_2 et prédire la meilleure structure pour obtenir une capacité d'adsorption et une sélectivité pour le CO_2 élevées ?

- Sites de coordination insaturés

La présence pour certains MOFs de sites métalliques acides possédant une molécule de solvant terminale permet la création de sites de coordination insaturés accessibles, une fois le solvant évacué. Ces sites métalliques sont fortement polarisés, ce qui est favorable pour interagir préférentiellement avec le CO_2 vis-à-vis de l'azote (moment quadupolaire plus faible).[58] Parmi les MOFs possédant des sites de coordination insaturés on peut citer par exemple le HKUST-1[35], le MIL-100(Cr)[65], le MIL-101(Cr)[65] ou encore le MOF-74[66]. Une fois l'accessibilité des sites métalliques mise en évidence, ces MOFs ont été étudiés pour de l'adsorption de molécules de gaz (ex : H_2, CH_4 ou CO_2). Il a été démontré que les MOFs mésoporeux MIL-100(Cr) et MIL-101(Cr) possèdent, à 298 K, une enthalpie d'adsorption entre -43 et -63 kJ/mol, mais aussi une capacité d'adsorption du CO_2 élevée à haute pression (> 5 bar) par rapport à d'autres MOFs répertoriés, avec 18 mmol/g et 40 mmol/g, respectivement.[67] De même, le MOF microporeux MOF-74(M) (M = Mg, Ni, Co, Zn, Mn) adsorbe plus de CO_2 à basse pression que la plupart des MOFs répertoriés comme le MOF-177 (1 bar, 298 K) grâce à la présence de ces sites de coordination instaurés.[8]

- Flexibilité

Parmi le très grand nombre de MOFs existants, certains ont montré une propriété remarquable; Sous l'effet d'un stimulus comme l'adsorption de molécules ou un changement des conditions de pression et température, la configuration de la porosité change.

Ces MOFs flexibles peuvent donc passer d'une forme dite ouverte à une forme dite fermée et réciproquement. Cette propriété les rend particulièrement intéressants pour la séparation d'espèces gazeuses car elle permet une sélectivité basée à la fois sur les interactions mais aussi sur la taille des molécules gazeuses.[68-70] Les MOFs 3D flexibles ayant plus particulièrement attiré l'attention sont le MIL-53, le MIL-88 et plus récemment le MIL-69. Le MIL-53, de par la modularité de son caractère flexible, qui dépend à la fois de la nature du métal et des groupements fonctionnels du ligand, a été le sujet de nombreuses études.[71] Lors de l'adsorption du CO_2, la présence de ponts hydroxy au sein de la structure qui interagissent avec les molécules de gaz selon des interactions de type donneur-accepteur, conduit à une contraction de la structure quel que soit le métal (Cr, Al, Fe). En revanche, il a été démontré que la forme activée (sans molécules hôtes) du MIL-53(M) (M= Al, Cr, Ga) est la forme ouverte, tandis que celle du MIL-53(Fe) et du NH_2-MIL-53(Al) est la forme fermée (Fig. 6).[70, 72, 73] De ce fait, le NH_2-MIL-53(Al) possède une plus grande sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 en condition post-combustion (la valeur n'a pas été reportée pour le MIL-53(Fe)).[74] Cet aspect sera développé pour le NH_2-MIL-53(Al) dans la partie III.

De même, les solides MIL-88A (ligand : acide fumarique), MIL-88B (ligand : BDC), MIL-88C (ligand : acide 2,6-naphtalènedicarboxylique, 2,6-NDC) et MIL-88D (ligand : acide biphenyl-4,4′-dicarboxylique, BPDC), tous isoréticulaires, possèdent également une charpente flexible (métal = Fe ou Cr).[75, 76] Il a par ailleurs été démontré que le MIL-88D peut subir une expansion/contraction des paramètres de maille d'une amplitude jusqu'à 10 Å tout en préservant sa cristallinité.[76] Cette flexibilité est rendue possible grâce à la rotation des ligands autour de l'axe [001].

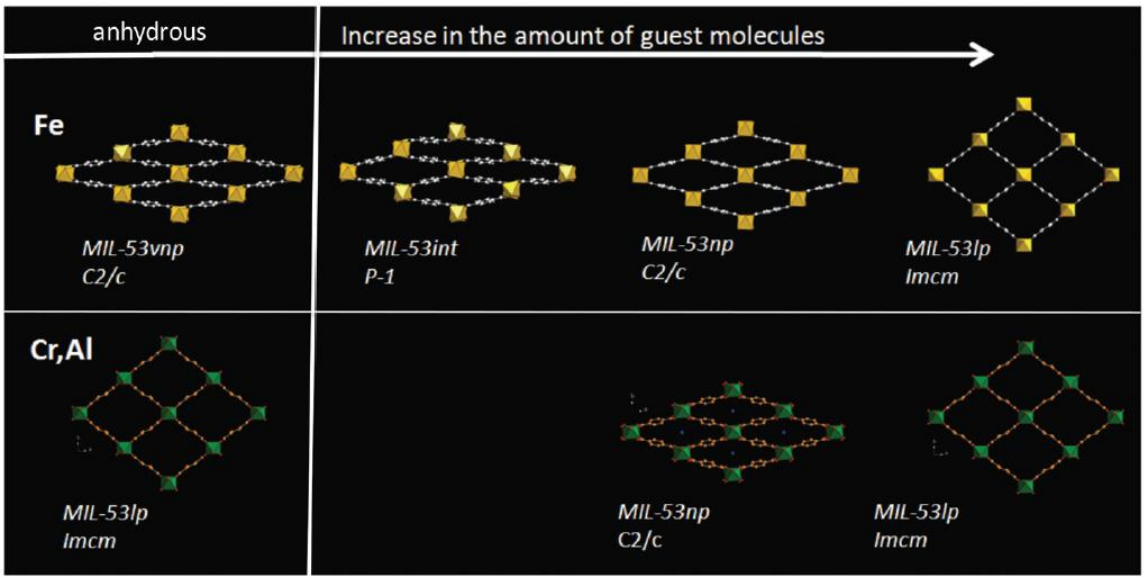


Figure 6. Evolution des paramètres structuraux de différents MIL-53(M) en fonction du métal et de la quantité de molécules adsorbées (vnp = very narrow pore, np = narrow pore, lp = large pore).[69]

- Fonctionnalisation du ligand/présence d'hétéroatomes

Comme expliqué précédemment, le CO_2 possède un moment quadrupolaire de 43.10^{-27} $esu^{-1}.cm^{-1}$, supérieur à celui de l'azote ($15.2 .10^{-27}$ $esu^{-1}.cm^{-1}$).[59] De ce fait, les groupements polaires tels que OH, CN ou halogénures interagissent plus fortement avec le CO_2 que le N_2. La fonctionnalisation des ligands par un/des groupement(s) polaire(s) est donc une stratégie intéressante pour optimiser la capture du CO_2. L'effet de la fonctionnalisation du ligand sur les propriétés d'adsorption a donc été le sujet de nombreuses études.

Parmi celles-ci, un grand nombre de fonctionnalisations ont été effectuées sur les ZIFs.[77] En se concentrant sur des ZIFs de même topologie, Banerjee *et al.* ont montré que la présence d'un groupement nitro sur le ligand benzimidazolate du ZIF-68 conduit à une plus forte adsorption du CO_2 comparée aux groupements cyano (ZIF-82), chlorure (ZIF-69) ou bromure (ZIF-81). Ceci est dû à la plus forte polarité du groupement nitro.[78]

Le MIL-47(V) et l'UiO-66(Zr) ont également été modifiés par différents groupements.[79-82] On peut constater que l'adsorption du CO_2 ne suit pas forcément la même tendance que la polarité du groupement, comme par exemple avec les MIL-47(V) fonctionnalisés (Fig. 7). En effet, la taille des pores et les effets de confinement sont également à prendre en compte.[79]

Une étude analogue a été réalisée sur des MOFs flexibles ; en 2010 par Devic *et al*. sur le MIL-53(Fe) et en 2011 sur le MIL-53(Al) par le groupe de N. Stock.[71, 83] Le ligand BDC a été fonctionnalisé par différents groupements tels que Br, Cl, $(OH)_2$, NO_2, CH_3 etc. De même, l'impact de la fonctionnalisation du ligand du MIL-88 a été étudié.[84] Dans ces trois derniers cas, plus complexes, il est difficile d'extraire des conclusions car le groupement fonctionnel impacte non

seulement les interactions entre le MOF et le CO_2, mais aussi sa flexibilité.[85] Dans le cas du MIL-53(Cr), il a également été démontré que la présence de 4 groupements méthyl sur le ligand induit une rotation qui limite considérablement l'adsorption de molécules de gaz à cause d'une gêne stérique trop importante.[86]

Outre la fonctionnalisation du ligand, il est également possible d'utiliser des ligands possédant des hétéroatomes afin d'augmenter la capacité d'adsorption du MOF.[3] Ceci a été particulièrement démontré avec des groupements azotés. Par exemple, les bio-MOFs, constitués d'adénine et de ligands carboxyliques, et principalement le bio-MOF-11, ont montré une capacité d'adsorption et une sélectivité pour le CO_2 intéressantes.[87] Ceci a été attribué aux interactions entre les azotes de l'adénine et le CO_2.[88]

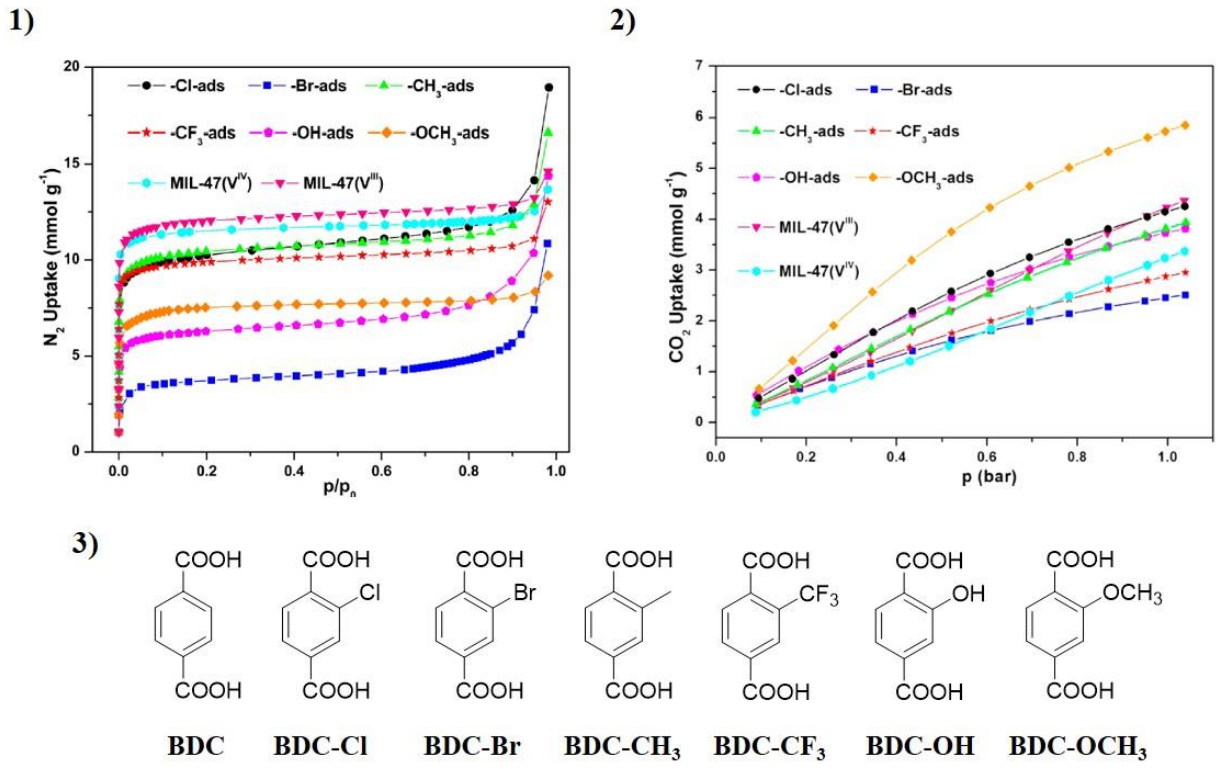


Figure 7. 1) Isothermes de N_2 à 77 K 2) isothermes de CO_2 à 273 K du MIL-47 et ses dérivés.[79] 3) Représentation des différents ligands utilisés.

- Choix du métal

L'effet du métal sur les propriétés d'adsorption a également été étudié. Comme décrit précédemment, le MOF-74 ou le MOF-53 peuvent être synthétisés avec différents métaux. Caskey *et al.* ont par exemple comparé l'adsorption de N_2 et du CO_2 par différents MOF-47(M) (M = Mg, Ni, Co, Zn).[66] Le MOF-74(Mg) est celui possédant la plus grande capacité d'adsorption. Cela a été attribué à la plus forte interaction entre les atomes de Mg et les oxygènes du CO_2 par rapport aux

autres métaux. Cette étude a été étendue à d'autres métaux en 2014 par Queen *et al*. qui ont expérimentalement et par des simulations démontré l'effet du métal sur l'adsorption.[89]
Nous avons également vu précédemment que le choix du métal dans le MIL-53 impacte fortement ses propriétés de flexibilité. Si l'on compare les MIL-53(M) (M = Cr, Al, Fe, Ga), étant donné que seul le MIL-53(Fe) est, à température ambiante, dans la forme fermée quand il est activé, il est probable que ce soit celui qui possède la plus grande sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 mais la valeur n'a, à notre connaissance, pas été reportée.

Les MOFs présentent donc un grand potentiel pour la capture du CO_2. Leur grande versatilité permet d'obtenir des structures ayant une forte sélectivité pour le CO_2, notamment grâce aux différents critères énoncés ci-dessus. Durant ces dernières années, de nombreux MOFs thermiquement et chimiquement stables dans des conditions de pré- et post-combustion ont été répertoriés. Parmi ceux-ci, les MOFs microporeux peuvent séparer le CO_2 du N_2 en jouant à la fois sur les interactions, mais aussi sur la sélectivité de taille. Ces matériaux ont donc fait l'objet de nombreuses études et montrent des perspectives prometteuses quant à leur possible utilisation dans l'industrie.[11]

4. La désorption du CO_2

Une fois le CO_2 capturé, il est nécessaire de régénérer le matériau afin de pouvoir effectuer plusieurs cycles d'adsorption/désorption et rendre le procédé économiquement viable. Les deux procédés les plus utilisés sont: *l'Adsorption à Pression Modulée* APM (ou *Pressure Swing Adsorption* PSA, en anglais) et *l'Adsorption à Température Modulée* ATM (ou *Temperature Swing Adsorption* TSA, en anglais). La première consiste à diminuer la pression dans la colonne de séparation tandis que la seconde consiste à chauffer la colonne de séparation afin de permettre la désorption du CO_2.[3, 6] Ces deux méthodes impliquent une perte d'énergie importante avec un risque de dégradation de l'adsorbant dans certains cas.[3] En effet, cette énergie additionnelle peut contrebalancer le gain apporté par la capture du CO_2 avec un bilan énergétique final défavorable. Ceci est notamment dû au transport de l'électricité jusqu'à l'unité de désorption pour pouvoir chauffer la colonne dans le cas de la TSA.[90] Cependant, la TSA est la méthode la plus adaptée aux conditions post-combustion, qui impliquent une température et pression proches de l'ambiante.

Cette étape de désorption/régénération est la plus coûteuse du procédé sur le plan énergétique mais aussi la plus délicate au niveau de la cinétique de désorption et/ou du maintien de l'intégrité du matériau. Ces problématiques des procédés de *CCS* constituent un frein à leur développement.[91] En effet, bien que peu étudié, il a été démontré sur quelques MOFs que la désorption par chauffage électrique du CO_2 prend environ quelques minutes (de l'ordre d'une trentaine de minutes si le MOF

est fonctionnalisé par des amines (chimisorption) [92, 93] et d'environ 6 minutes dans le cas du MIL-101(Cr) mésoporeux[94]) (Fig. 8). De plus, le processus nécessite un temps de refroidissement de la colonne avant de pouvoir à nouveau injecter le mélange gazeux. A cela s'ajoute le problème de la faible conductivité thermique des MOFs, ce qui, avec l'inertie de la colonne, rend le procédé relativement long (et donc coûteux). Ajouté aux pertes énergétiques mentionnées ci-dessus, la TSA présente donc de nombreux désavantages qui limitent sa viabilité économique.

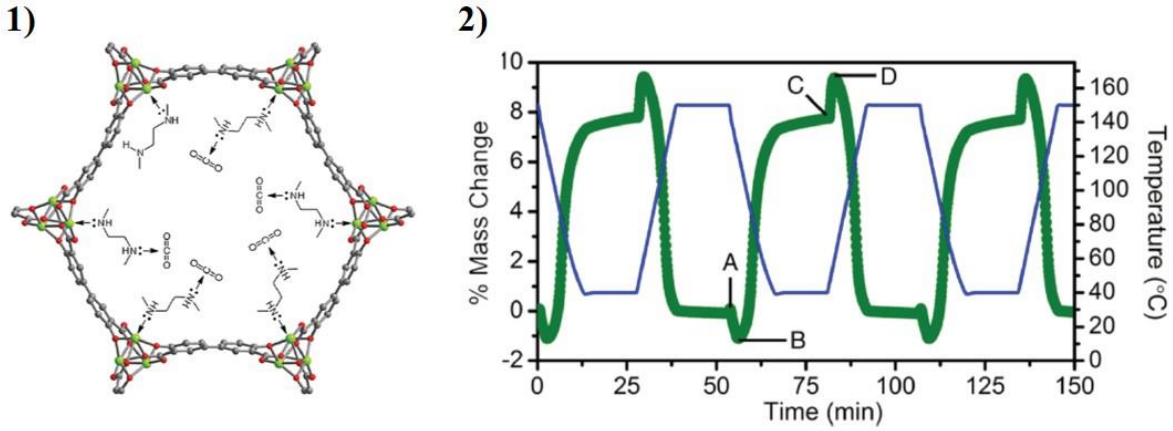


Figure 8. 1) Représentation de la structure d'un MOF fonctionnalisé par des amines et 2) Trois cycles d'adsorption/désorption en fonction du temps effectué sur celui-ci. Le changement de masse du MOF est représenté par les points verts et l'évolution de la température est représentée par la courbe bleue. La branche d'adsorption (15% CO_2, 313 K) est comprise entre les points B et C. Après le point C, la colonne est purgée via l'introduction de CO_2 pur. La désorption est comprise entre les points D et A (100% CO_2, 423 K).[93]

D'autres méthodes de désorption permettant de régénérer l'adsorbant ont récemment été découvertes. En effet, grâce à l'application de stimuli extérieurs comme l'irradiation laser ou l'application d'un champ magnétique, il a été démontré que le CO_2 pouvait être relargué et ce, dans des temps relativement courts.[95]

Li *et al*. ont par exemple synthétisé des composites MOF-74(Mg)/Fe_3O_4 et ont ainsi pu désorber le CO_2 grâce à l'application d'un champ magnétique extérieur (Magnetic Induction Swing Adsorption, MISA).[96] Grâce à l'absorption des ondes magnétiques par les nanoparticules d'oxyde de fer superparamagnétiques, un chauffage local permet de libérer le CO_2 piégé dans les pores du MOF-74(Mg) (Fig. 9). La cinétique de désorption dépend de la quantité de nanoparticules dans le composite (donc de la température atteinte). A une concentration (massique) en nanoparticules d'oxyde de fer d'environ 3 %, les auteurs ont pu libérer environ 50 % du CO_2 piégé en 18 minutes en appliquant un champ de 81 mT à 0.95 bar. Le profil en température en fonction du temps du matériau sous l'effet de ce champ a été tracé ; en partant de 298 K, la température atteint environ 333 K après 14 minutes. Il apparait alors logique que tout le CO_2 ne soit pas désorbé. En effet, de par la présence de sites de coordination insaturés, le MOF-74(Mg) requiert une température de

désorption généralement supérieure à 353 K (enthalpie d'adsorption : - 47 kJ/mol[8]). Des essais de désorption par TSA ont également été réalisés sur ce même MOF mais dans des conditions différentes. La co-adsorption de CO_2/CH_4 50/50 à 308 K de 0 à 1 bar a été étudiée sur un cycle adsorption/désorption par Remy *et al*..[97] Une fois l'adsorption terminée, le matériau a été purgé par de l'hélium à 353 K. Les auteurs ont alors pu entièrement désorber le CO_2 et le CH_4 au bout de 16 minutes. Si l'on compare les résultats par TSA avec ceux obtenus par MISA, bien que les conditions soient différentes, il apparait nécessaire d'optimiser cette méthode pour pouvoir l'envisager comme une alternative possible à la TSA. En outre, il faudrait comparer le surcoût lié à la synthèse (et mise en forme) des composites MOFs-oxydes de fer par rapport au MOF seul.

Le même principe a été appliqué avec des particules de $MgFe_2O_4$ et l'UiO-66(Zr).[98] Avec un champ de 42 mT et 4 % en masse de nanoparticules par rapport au MOF, les auteurs ont pu désorber 100 % du CO_2 en moins de 5 minutes (conditions d'adsorption : 100 % CO_2 injecté, 0-1 bar, 300 K). Des études en température ont montré que dans ces conditions, le composite atteint une température proche de 403 K, ce qui explique les bonnes performances de désorption observées. Il n'existe à notre connaissance pas d'études de régénération de l'UiO-66(Zr) par TSA permettant de comparer les résultats obtenus par les auteurs.

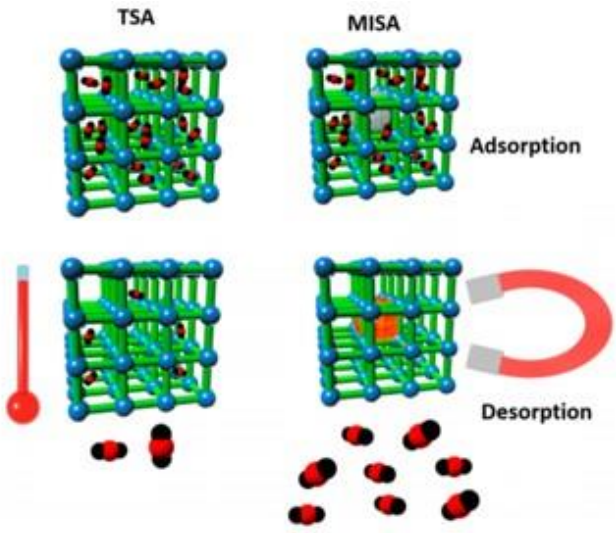


Figure 9. Illustration des procédés de désorption par TSA et MISA[96]

Des essais de désorption ont également été réalisés via l'utilisation de la lumière (UV-visible) comme stimulus extérieur (Light Induced Swing Adsorption, LISA).[95, 99-101] Le principe est d'utiliser un ligand possédant un groupement photochrome qui subit une isomerisation *cis-trans* sous l'effet d'une irradiation laser (Fig. 10). Les composés à base d'azobenzene polycarboxylique ont pour l'instant majoritairement été étudiés (le groupement peut être compris « dans » la structure du ligand ou fonctionnalisé sur celui-ci). Li *et al.* ont appliqué ce principe sur le MIL-127(Fe) (ou

PCN-250) et ont pu désorber environ 63 % du CO_2 piégé en 5 minutes (conditions d'adsorption : 100 % CO_2 injecté, 0-1 bar, 298 K).[101] L'étude du mécanisme de désorption a mis en évidence que la désorption n'est pas causée par une hausse de la température. En effet, les auteurs ont montré que suite à l'irradiation UV, une hausse de température de seulement quelques degrés se produit. Cette faible hausse ne peut expliquer la désorption observée. Il a donc été proposé que le mécanisme responsable du relargage du CO_2 serait la rupture des liaisons entre le ligand azobenzene et le métal du MOF provoquée par la transition *cis-trans*. Les diffractogrammes RX du composé avant et après irradiation étant similaires, les auteurs en ont conclu que les liaisons métal – ligand se reforment instantanément après l'irradiation. Ce changement structural conduit à une augmentation de l'énergie de surface du MOF et donc à la désorption du CO_2. Des mesures ont également montré que le matériau récupère 100 % de sa capacité d'adsorption même après plusieurs cycles adsorption/désorption prouvant que la LISA n'altère pas le MOF.

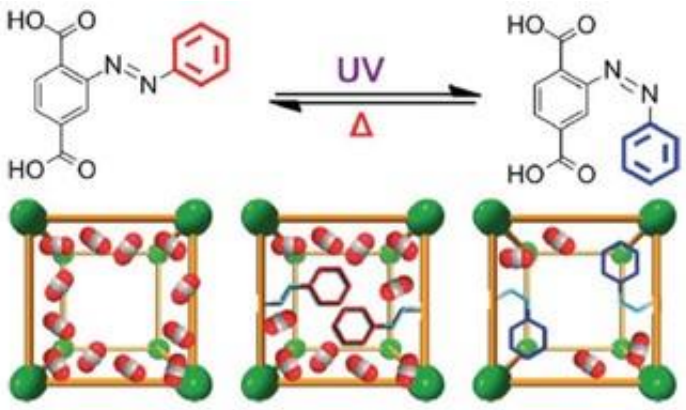


Figure 10. Illustration du procédé de désorption par LISA[102]

Les procédés de désorption par LISA et MISA semblent donc prometteurs mais présentent des limites empêchant leur mise en œuvre à grande échelle. En effet, les MOFs sont des matériaux opaques. Il est donc difficile de considérer l'utilisation de la LISA à grande échelle car seules les particules proches de la source lumineuse seront capables d'absorber la lumière. Dans le cas de la MISA, les résultats obtenus semblent inférieurs à ceux obtenus par TSA en termes de performance de désorption.

Les mêmes auteurs ont également montré qu'une combinaison des deux procédés (lumière et magnétisme, MaLISA) était possible (Fig. 11).[103] La combinaison de stimuli lumineux et magnétique a été testée sur le composite MIL-127/Fe_3O_4. Avec la plus grande quantité de particules d'oxyde de fer (7.3 % massique), les auteurs estiment avoir pu désorber 96.8 % du CO_2 en moins de 10 minutes à 1 bar (conditions d'adsorption : CO_2 100 %, 298 K, 0-1 bar). Les caractérisations montrent que le MOF subit à la fois un échauffement local, atteignant 393 K en 8 minutes, et le

processus de photo-isomérisation, permettant donc d'obtenir une meilleure désorption (30 % de CO_2 désorbé par LISA et 89 % par MISA contre 96.8 % par MaLISA). La combinaison de ces deux techniques de désorption montre donc de meilleurs résultats mais son application à grande échelle resterait un véritable challenge.

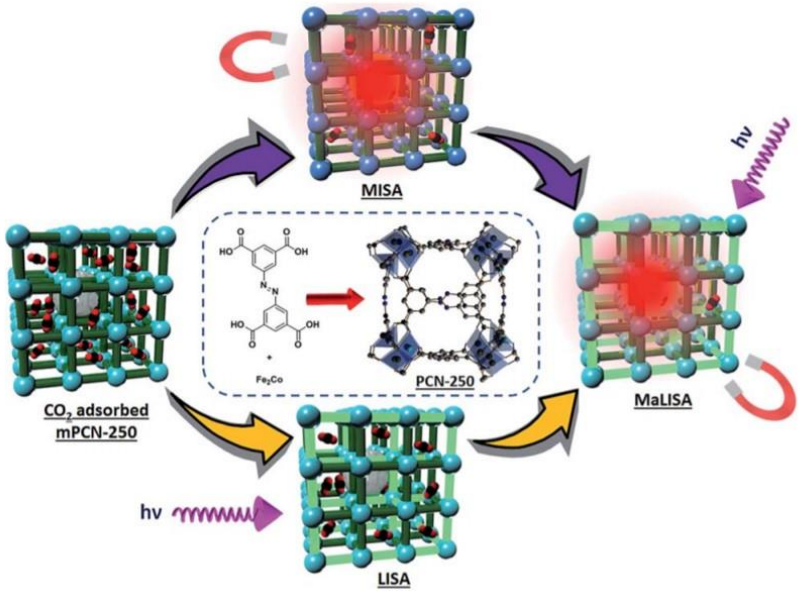


Figure 11 Illustration du procédé de désorption par MaLISA[103]

L'utilisation de micro-ondes permettant de chauffer l'ensemble de la colonne de séparation apparait également comme une alternative possible à la TSA.[104, 105] Cette technique de désorption devrait être plus rapide et conduire à un chauffage plus homogène, comme récemment démontré sur des amines[105, 106] et du charbon actif[104].

L'interaction entre une onde électromagnétique (EM) et un matériau est décrit par sa permittivité (ou fonction diélectrique) ε qui se compose d'une partie réelle ε' et d'une partie imaginaire ε'' suivant l'équation (4). Cette permittivité décrit l'effet de l'onde électromagnétique sur l'organisation des charges du matériau.

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad \text{(Eq. 4)}$$

La partie réelle est souvent attribuée à la capacité de stockage du matériau car ce terme représente l'aptitude du matériau à « conserver » les charges. La partie imaginaire elle, représente la capacité du matériau à dissiper l'énergie absorbée.[107] Elle est décrite comme la contribution de la relaxation des dipôles et de la conductivité électrique. D'après le modèle de Debye (un seul temps de relaxation par dipôle, pas d'interactions entre les dipôles) utilisé pour la description de l'absorption des ondes EM, les parties réelle et imaginaire sont définies selon les équations (5) et (6)

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \text{(Eq. 5)}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} \quad \text{(Eq. 6)}$$

où ε_∞ est la permittivité à haute fréquence, ε_S est la permittivité statique, ω la pulsation, τ le temps de relaxation, ε_0 la permittivité du vide et σ la conductivité électrique.

Ainsi, la permittivité dépend de la polarisabilité (électrique, ionique dipolaire, interfaciale) du matériau mais aussi de sa conductivité électrique. Dans le cadre d'une utilisation des micro-ondes pour désorber le CO_2 il faut donc que le matériau étudié possède une partie imaginaire élevée. En effet, l'énergie absorbée va se dissiper sous forme de chaleur (pertes diélectriques), conduisant donc à une augmentation de la température et ainsi à la désorption des molécules de gaz. Comprendre, notamment au niveau microscopique, l'interaction entre les micro-ondes et le matériau reste très complexe. Ceci est d'autant plus vrai lorsque des composites sont utilisés car cela implique de prendre en compte non seulement les deux matériaux en jeu, mais également leur interface. En ce qui concerne les MOFs, quelques études ont été menées sur leur capacité à absorber les micro-ondes. La littérature décrit notamment leur pyrolyse, permettant d'augmenter leur conductivité électrique, et leur application comme absorbant d'ondes EM.[108-113] Il a récemment été montré que la dissipation énergétique au sein de matériaux poreux dépend entre autres, de la forme et de la taille des pores (Fig. 12).[114] La rationalisation de leur comportement vis-à-vis d'ondes EM reste cependant non triviale.

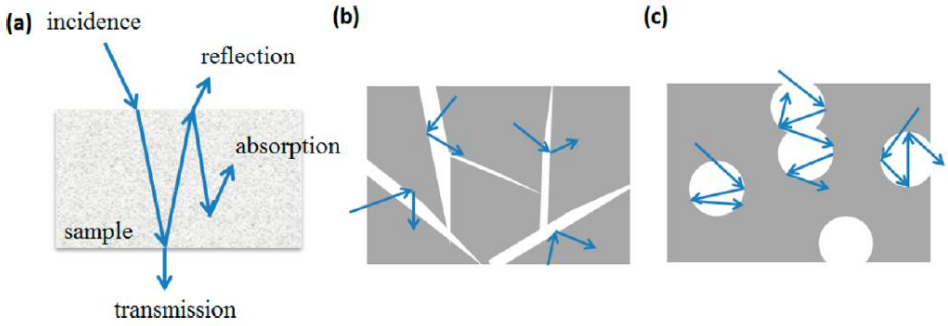


Figure 12. Illustration de a) une onde sur un matériau carboné poreux b) les chemins de dissipation de l'onde sur des pores en forme de fentes c) de forme sphérique.[114]

II. Les composites MOF/GO

Malgré les nombreux avantages des MOFs, ces derniers présentent encore des limitations telles que leur généralement faible conductivité électronique (vers 10^{-10} S/cm pour la plupart des MOFs 3D) ou leur stabilité chimique et mécanique parfois limitées. Afin d'améliorer leurs propriétés, de

nombreuses stratégies ont été étudiées. Parmi celles-ci, on peut citer la modification post-synthèse, [115, 116] la fonctionnalisation des ligands [71, 83, 117-119] ou encore la réalisation de composites à base de MOFs.[120, 121] Il est actuellement possible de former des composites avec des MOFs et de nombreux types de matériaux : nanoparticules, oxydes, polymères, quantum dots, matériaux carbonés etc.. Les composites MOF/oxyde de graphène ont notamment fait l'objet d'un intérêt croissant ces 10 dernières années. Quelques revues relativement récentes décrivent ces systèmes en se concentrant particulièrement sur leurs applications potentielles.[122, 123] Grâce aux effets synergiques entre les deux matériaux, les propriétés du composite surpassent généralement celles des matériaux purs. Ainsi, les composites MOF/oxyde de graphène et MOF/oxyde de graphène réduit montrent des résultats prometteurs dans l'adsorption de gaz, les capteurs, les batteries et les supercapaciteurs ou encore en catalyse.

En 1859 B. C. Brodie proposa pour la première fois une méthode d'oxydation du graphite, un allotrope du carbone, en utilisant du chlorate de potassium et de l'acide nitrique, menant à l'obtention d'oxyde de graphite.[124] Ce n'est qu'un siècle plus tard que W. S. Hummers améliora le procédé d'oxydation et estima la quantité d'oxygène présent en surface.[125] Depuis, le graphite et ses dérivés c.a.d. oxyde de graphène, oxyde de graphène réduit etc. sont le sujet d'une grande attention de la part des chercheurs. Le prix Nobel de 2010 a confirmé le grand potentiel ainsi que l'intérêt porté à ces matériaux carbonés 2D. Aujourd'hui, un grand nombre de dérivées de la méthode de Hummers peuvent être trouvées dans la littérature. L'oxyde de graphène (GO) est généralement obtenu à partir de graphite en milieu oxydant et exfoliant. Sa caractérisation est relativement récente étant donné la nécessité de techniques d'analyse avancées pour pouvoir déterminer précisément sa structure. Lors de l'oxydation du graphène (feuillets constitutifs du graphite), des groupements oxygénés se forment à la surface ainsi qu'aux bords des feuillets. On trouve sur la surface majoritairement des groupements hydroxy et epoxy, et au niveau des bords des groupements acides carboxyliques.[126, 127] Les feuillets peuvent également présenter des trous causés par la méthode de synthèse relativement agressive (Fig. 13). Cette oxydation diminue donc fortement le nombre de carbone sp^2 présents dans les feuillets. De ce fait, l'oxyde de graphène, contrairement au graphène, est un matériau décrit comme isolant. Cependant, sa réduction (thermique ou chimique) en oxyde de graphène réduit (rGO) permet d'augmenter sa conductivité électrique.[107] L'oxyde de graphène, grâce à la présence des groupements oxygénés, offre de nombreuses possibilités de modifications, notamment via des fonctionnalisations ou couplages avec d'autres espèces chimiques. Sa caractérisation demeure non triviale et certaines conclusions font toujours débat. L'oxydation est généralement confirmée par mesures Raman, analyse thermogravimétrique, XPS, diffraction des rayons-X et spectroscopie infrarouge.

L'oxyde de graphène a principalement été étudié pour ses propriétés optiques, de perméabilité ou encore comme capteur. Par exemple, la fluorescence intrinsèque du GO le rend attractif pour des applications en biologie notamment.[127] De plus, il a été démontré que grâce à sa grande stabilité dans l'eau et sa perméabilité, l'oxyde de graphène montre des résultats encourageants, une fois mis en forme, comme membrane.[128-130] Le GO, grâce à ses groupements oxygénés a également fait l'objet d'un certain nombre d'études notamment en tant que capteur de métaux lourds ou de gaz.[131] Que ce soit pur, fonctionnalisé par des amines ou autres, comme composite ou encore sous la forme d'hydrogel ou aérogel, l'oxyde de graphène montre des résultats prometteurs pour l'adsorption du CO_2.[132]

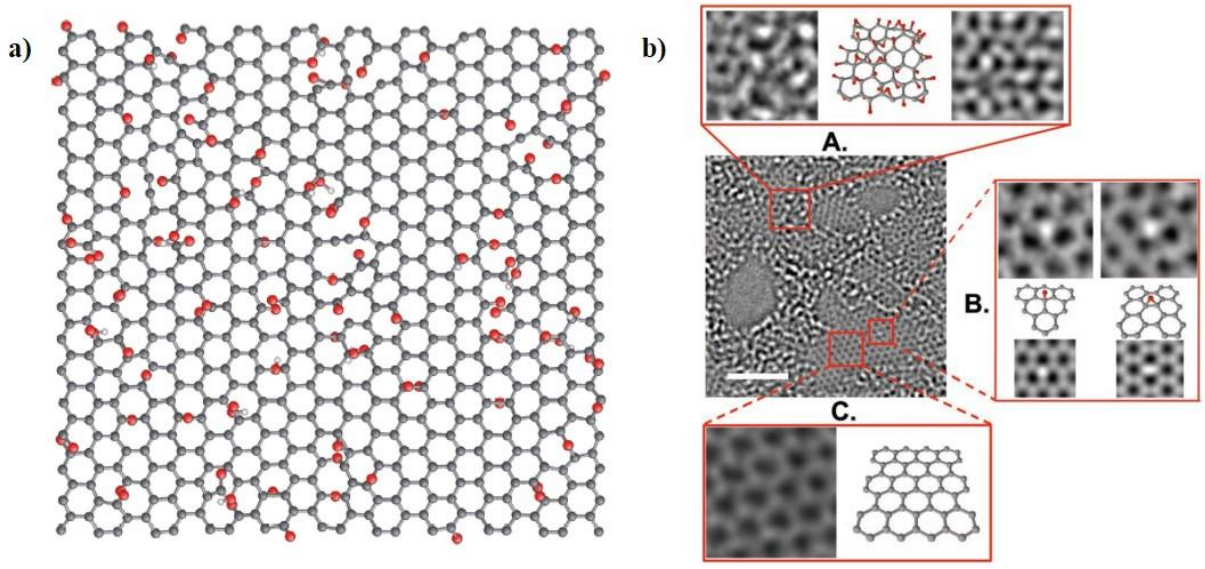


Figure 13. a) Structure d'un feuillet d'oxyde de graphène. Les atomes de carbone sont représentés en gris et les oxygènes en rouge [133] b) Image MET haute résolution d'un feuillet d'oxyde de graphène montrant des zones distinctes avec la structure associée A. et B. zones sp3 C. zones sp2[126]

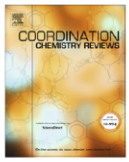
Associer ce matériau aux MOFs ouvre donc la voie à une amélioration possible des propriétés de chacun des deux composés grâce aux effets synergiques entre eux, voire à la création de nouvelles propriétés. Nous avons publié en février 2019 une revue intitulée « Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites » qui se focalise sur cet aspect ainsi que sur les différentes méthodes de synthèse des composites MOF/GO et des études réalisées sur les composés obtenus après leur calcination. Ce papier a été réorganisé et traduit ci-dessous (version publiée en annexe 1). Certaines parties ont volontairement été omises afin de ne pas trop s'éloigner du sujet de cette introduction.

Coordination Chemistry Reviews 387 (2019) 262–272

Contents lists available at ScienceDirect

Coordination Chemistry Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ccr



Review

Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites

Mégane Muschi, Christian Serre *

Institut des Matériaux Poreux de Paris, UMR 8004 CNRS, Ecole Normale Supérieure, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, PSL University, 75005 Paris, France

Les conditions de synthèse des composites MOF/GO peuvent fortement impacter la nature des interactions entre les deux matériaux et donc les propriétés finales. Or, différentes synthèses ont été répertoriées dans la littérature. Le composé carboné initial est généralement le GO. Cependant, il a été démontré que le GO se réduit quand il est soumis à une température supérieure ou égale à 100 °C.[134, 135] Les composites sont généralement écrits comme MOF/GO*x*%, où *x* est la quantité massique de GO dans le composite, basée sur le rendement du MOF pur.

1. Synthèse *in situ*

La synthèse *in situ* consiste à synthétiser le MOF en présence de l'oxyde de graphène. La voie la plus simple et la plus communément utilisée est de mélanger les précurseurs du MOF (métal et ligand) avec l'oxyde de graphène dans un solvant à température ambiante puis d'appliquer les conditions de synthèse requises pour le MOF (reflux ou hydro/solvothermale généralement). La grande majorité des systèmes MOF/GO reportés dans la littérature ont été synthétisés suivant cette procédure étant donné sa facilité de mise en œuvre.[136-152] C. Petit et T. J. Bandsz furent les premières à utiliser cette méthode de synthèse pour former différents composites MOF/GO : MIL-100/GO, HKUST-1/GO et MOF-5/GO.[141, 153] Il a été mis en évidence de manière indirecte que les groupements oxygénés à la surface des feuillets de GO servent de points de nucléation pour la croissance des MOFs.[154] En effet, les auteures ont observé qu'il était possible d'obtenir des composites HKUST-1/GO et MOF-5/GO avec une bonne cristallinité. En revanche, le composite MIL-100/GO montre une très mauvaise cristallinité, ce qui suggère que le MOF n'a pu se former sur une grande périodicité. Les auteures ont attribué cette observation à (i) l'existence de liaisons de coordination entre les métaux du MOF et les oxygènes du GO (ii) les structures respectives des différents MOFs étudiés ; Le MOF-5 et HKUST-1 possèdent tous deux une structure cubique, ils peuvent croître perpendiculairement ou parallèlement aux feuillets de GO. En revanche, la formation du MIL-100 est empêchée par les feuillets dû à un mécanisme de croissance plus complexe que dans le cas des deux autres MOFs étudiés (Fig. 14).

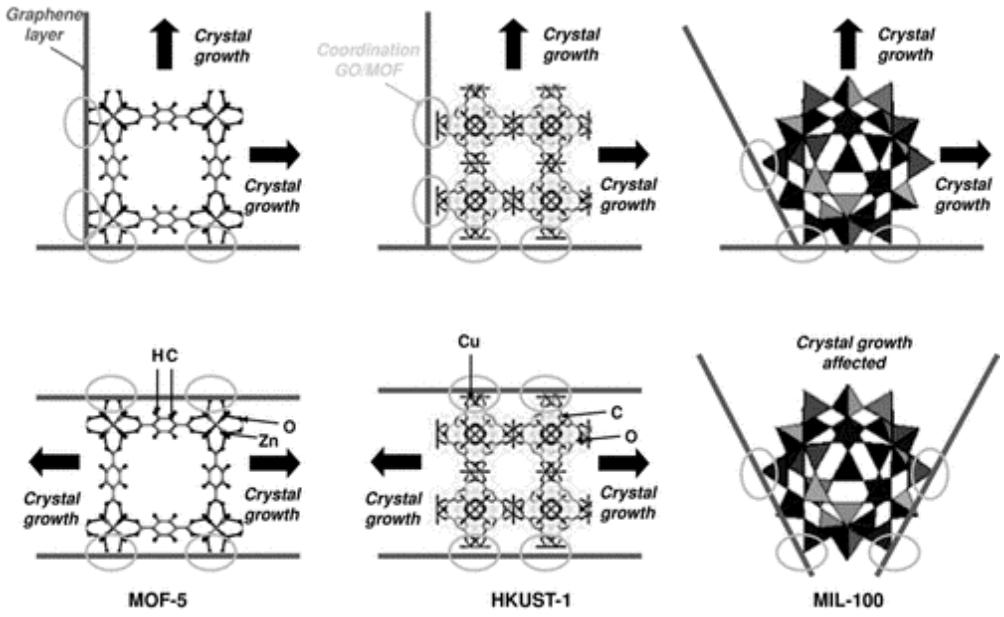


Figure 14. Illustration de la croissance des cristaux de MOF-5, HKUST-1 et MIL-100 en présence de feuillets d'oxyde de graphène.[141]

La caractérisation des composites obtenus par cette méthode de synthèse montre généralement une augmentation de la surface spécifique par rapport au MOF pur. Cela a été attribué à la création d'extra-porosité (micro ou méso selon le MOF utilisé) à l'interface des deux matériaux.[138, 142, 143, 145, 152] La quantité optimale de GO permettant d'obtenir le composite avec la plus grande adsorption possible dépend de la nature du MOF. En effet, il a par exemple été publié que dans le cas de mesures d'adsorption du CO_2, 5 % de GO permettent d'obtenir la plus forte adsorption pour le composite UiO-66/GO[142] alors que 10 % de GO donne les meilleurs résultats dans le cas du composite ZIF-8/GO[155]. La création d'extra-porosité a été associée à une faible distance entre les matériaux, suggérant des interactions fortes, ce qui vient conforter l'hypothèse que les groupements oxygénés du GO sont des points de nucléation pour le MOF.

Cependant, il existe une compétition entre les oxygènes du GO et le ligand du MOF vis-à-vis de la complexation du métal. Il y a donc possiblement formation de MOF libre (c.a.d. non coordinné au GO), ce qui diminue l'homogénéité du composite. De plus, cette compétition peut amener à diminuer la densité de MOF décorant les feuillets de GO et donc impacter les effets synergiques entre les deux matériaux ainsi que les propriétés du composite. Pour pallier à cet effet, Qiu *et al.* ont synthétisé différents composites en utilisant une synthèse *in situ* en « 2 » étapes ; Le cation métallique est réagi avec le GO dans le solvant pendant 8 heures sous ultrasons avant que le ligand ne soit ajouté. Théoriquement, cette procédure doit donc favoriser la coordination du métal aux oxygènes du GO.[156] Pour illustrer ce concept, les auteurs ont synthétisé deux composites, le MOF-253(Al)/GO et le MIL-101(Cr)/GO selon la méthode en une étape et selon la méthode en

deux étapes (GO prétraité par le métal). Les images de microscope électronique à balayage (MEB) illustrent clairement que les composites obtenus selon la méthode en deux étapes montrent une plus grande densité de MOF décorant les feuillets mais également que les particules de MOFs n'ont pas la même morphologie comparée à la synthèse sans prétraitement (particules de morphologie identique à celle du MOF pur dans ce dernier cas) (Fig. 15). Pour mieux comprendre les mécanismes de nucléation/croissance en jeu, les auteurs ont caractérisé les différents mélanges métal/GO par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (à savoir directement après introduction du métal à la suspension de GO et après 8 heures sous ultrasons). Ils ont conclu que le métal interagit avec les groupements epoxy et hydroxy du GO pour les deux synthèses étudiées. En revanche, ils ont constaté que le décalage en nombre d'onde de ces groupements était plus important dans le cas du composite avec le prétraitement du GO par le métal, ce qui suggère un plus grand nombre de métaux complexés. Cette plus grande densité de nucléi induit une gêne stérique conduisant à l'obtention de particules de morphologie et taille différentes par rapport au MOF pur et au composite obtenu par la synthèse *in situ* en une étape.

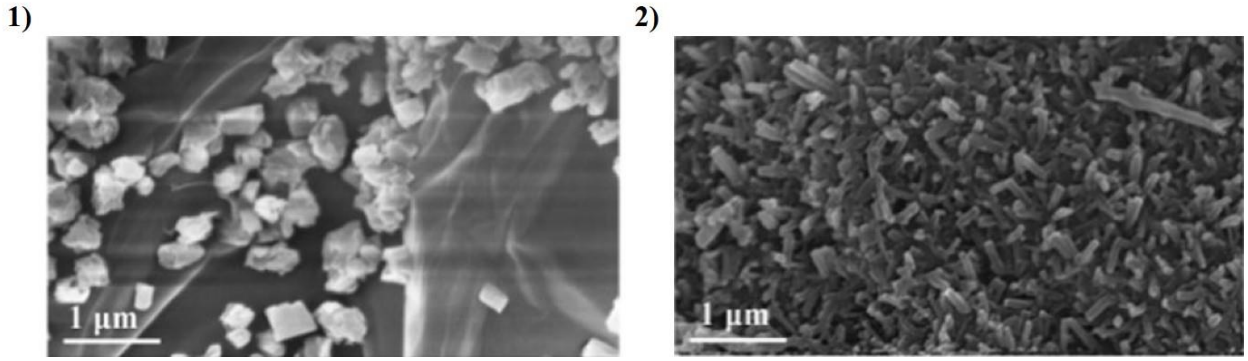


Figure 15. Images MEB du composite MOF-253(Al)/GO obtenu par synthèse *in situ* 1) en une étape 2) en deux étapes dont le prétraitement du GO par le metal.[156]

L'effet du prétraitement sur les propriétés finales du composite a également été étudié via des tests catalytiques d'oxydation de l'éthylbenzène sur les composites MIL-101(Cr)/GO calcinés à 900 °C. Les deux composites montrent une meilleure activité catalytique comparée au MOF pur mais surtout, le composite réalisé avec la synthèse en deux étapes montre la plus grande activité. Les auteurs ont attribué ces résultats à la plus petite taille des particules de MOFs obtenues dans ce dernier cas. En effet, plus les particules sont petites, plus les sites actifs sont exposés. De plus, la densité de particules décorant les feuillets de GO est plus importante pour le composite avec prétraitement, ce qui explique également les meilleurs résultats observés.

Cet exemple illustre donc l'importance de l'ordre d'ajout des réactifs sur la morphologie et les propriétés du composite. Cet aspect sera abordé plus en détails dans la partie discussion. Malheureusement, à notre connaissance, il n'existe pas d'autres publications comparant différentes

méthodes de synthèse *in situ*. De plus, bien qu'un certain nombre de papiers utilisent également cette synthèse en deux étapes, les auteurs n'abordent pas les bénéfices ou les effets de leur choix de synthèse.[157-159]

Une autre stratégie de synthèse *in situ* consiste à faire une première étape d'ancrage du ligand sur les feuillets de GO. [160-163]

Jahan *et al.* ont par exemple fonctionnalisé de manière covalente un dérivé de l'acide benzoïque (nommé BFG) sur le GO. Les auteurs ont ensuite montré que cette fonctionnalisation joue un rôle clé dans la croissance du MOF-5.[163] En effet, le BFG qui a été greffé sur les feuillets de GO sert de ligand au MOF. Du fait qu'il soit immobilisé sur le GO, le BFG induit une distorsion par rapport à la maille du MOF pur, ce qui conduit à l'obtention de nanofils de MOF-5 (dont la forme est normalement cubique). Il a été mis en évidence par diffraction électronique que les nanofils de MOF/BFG5% croissent selon la direction [220] (Fig. 16). La pré-fonctionnalisation du GO par le ligand a donc induit une croissance épitaxiale. Ce changement de morphologie est particulièrement intéressant étant donné que cela peut conduire à l'amélioration, voire l'apparition, de nouvelles propriétés par rapport aux composés purs.[164-166]

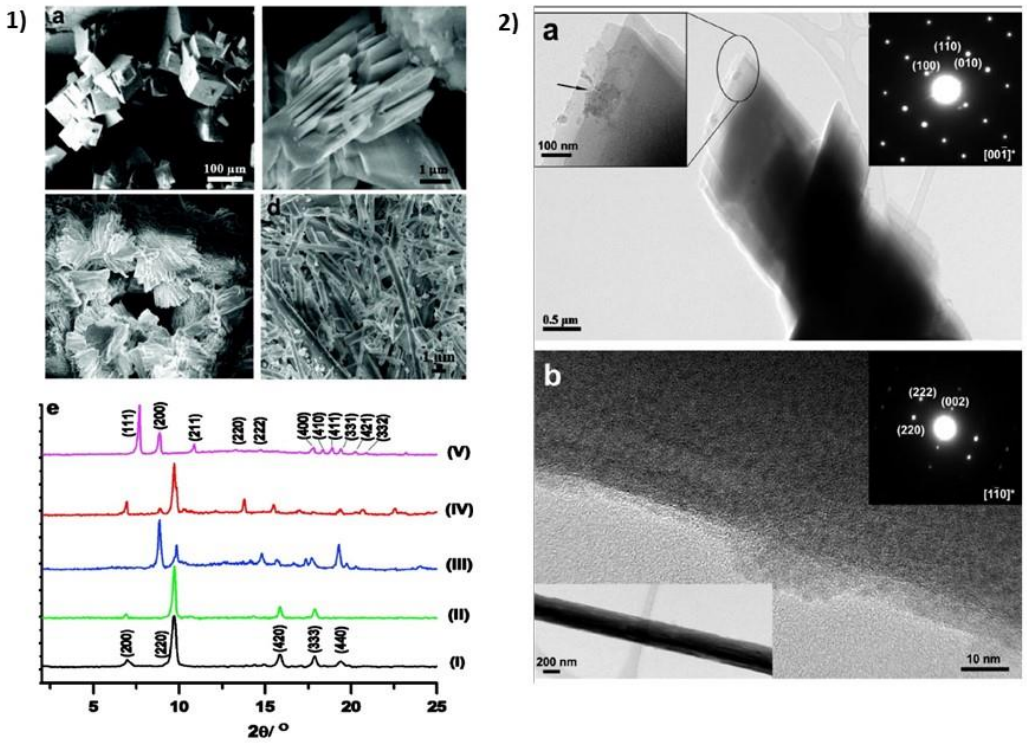


Figure 16. 1) Images MEB de a) MOF-5 b) MOF/BFG1% c) MOF/BFG4% d) MOF/BFG5% e) Diffractogrammes RX du (I) MOF-5 (II) MOF/GO5% (III) MOF/BFG1% (IV) MOF/BFG4% (V) MOF/BFG5% 2) a) Image MET et diffraction électronique du composite MOF/BFG1% b) Images MET haute-résolution et diffraction électronique du composite MOF/BFG5%.[163]

Différents systèmes MOF/GO ont par la suite été synthétisés selon cette approche. Tous ont montré de meilleurs résultats vis-à-vis des propriétés étudiées que les composés purs.[162, 167] Par exemple, Lee *et al.* ont fonctionnalisé des feuillets de rGO par un acide azobenzoïque, préalablement à l'addition des précurseurs du MOF ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$ et l'acide 4,4′-Stilbenedicarboxylique). Les images de microscopies électroniques montrent un changement de morphologie des particules de rectangulaire pour le MOF pur à triangulaire quand la quantité de GO dans le composite augmente (de 0 % à 5 %). Ce changement de morphologie est également visible dans les diffractogrammes RX des différents composites avec un changement d'intensité relative des différents pics de diffraction.[167] Les auteurs ont testé leur composite MOF/GO5% ainsi que le MOF pur pour la détection d'agent explosif. La détection de TNT et de DNT induit une extinction de fluorescence du MOF que ce soit dans le cas du MOF pur et du composite. En revanche, le rendement de fluorescence est plus élevé dans le cas du composite. Cette observation a été attribuée à un meilleur transfert de charge, grâce à la présence du GO. Cependant, l'effet du changement de morphologie sur les propriétés n'a pas été clairement étudié ici.

D'autres études décrivent la fonctionnalisation non covalente des feuillets de GO par le ligand du MOF. [160, 161] L'utilisation de ligands possédant des cycles aromatiques permet des interactions π-π avec la partie sp^2 des feuillets de GO. Une structure dite « sandwich » a été obtenue en suivant cette approche : des molécules de pyrène ont été mises en présence du GO pendant 30 minutes pour garantir des interactions entre les deux espèces. Ensuite, le ligand BDC-NH_2 a été ajouté. Des interactions électrostatiques entre le pyrène et le ligand permettent d'obtenir une structure relativement compacte. Le métal a ensuite été ajouté puis la suspension a été placée dans les conditions hydrothermales requises pour synthétiser le MOF.[160] Les propriétés photocatalatiques du composite obtenu ont été testées et comparées au composite synthétisé dans les mêmes conditions mais sans pyrène. L'oxydation d'alcools aromatiques a ainsi été étudiée sous irradiation UV. Un plus haut taux de conversion de l'alcool benzylique a été observé pour le composite MOF/GO1% par rapport au MOF pur et au composite synthétisé sans pyrène. Ces résultats ont été attribués au fait que le composite « sandwich » est un meilleur photoconducteur que les autres matériaux étudiés. L'oxyde de graphène, qui a ici été réduit pendant la synthèse hydrothermale à 120 °C, permet une meilleure séparation des charges que le MOF pur. De plus, sa plus grande proximité avec le MOF dans le cas du composite avec pyrène comparé au composite sans pyrène permet également un meilleur transfert et une meilleure séparation des charges. Les conclusions des auteurs restent néanmoins théoriques.

Cette approche par interactions non covalentes semble donc conduire à une organisation différente entre le MOF et le GO par rapport à l'approche covalente. Cependant, il n'existe pas à notre connaissance d'autres publications comparant ces deux approches pour un MOF donné. De ce fait, l'impact de la méthode de fonctionnalisation sur les propriétés du composite reste peu compris.

2. Post-synthèse

Afin de synthétiser des composites MOF/GO, une approche « post-synthèse » a également été développée.[168, 169] Elle consiste à mélanger le MOF préalablement synthétisé et le GO à température ambiante dans de l'eau tout en contrôlant le pH. Lorsque les deux matériaux ont des charges de surface opposées, cela doit théoriquement mener à un processus d'auto-assemblage.

Récemment, Li *et al*. ont étudié les interactions à différents pH entre différents MOFs à base de Zr et du GO.[170] Quand les deux matériaux ont des charges de surface opposées, le processus est gouverné par des interactions électrostatiques. Quand ils ont la même charge de surface, bien qu'il y ait répulsion électrostatique, les auteurs ont tout de même observé la formation de composite (par analyse UV-visible du surnageant après 24 heures car le GO augmente la dispersion du MOF). Ils ont donc suggéré que des interactions tel que du π-π stacking ainsi que des interactions acide-base pouvaient vaincre la répulsion électrostatique. De plus, il a été démontré que ce processus de formation des composites est « partiellement irréversible ». Ceci a été attribué au réarrangement des feuillets de GO dans le composite comme l'illustre la figure 17.

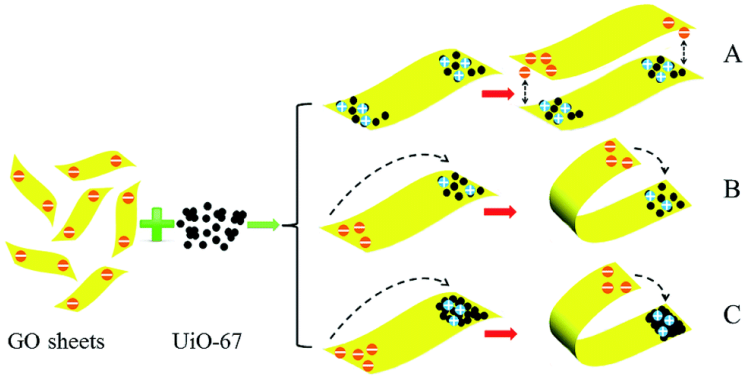


Figure 17. Illustration de différents arrangements adoptés par le MOF et les feuillets de GO selon l'organisation des deux matériaux.[170]

Liang *et al*. ont décrit la synthèse du MIL-53(Fe)/rGO selon deux méthodes; en mélangeant le MOF préalablement synthétisé avec le GO à un pH pour lequel les deux matériaux ont des charges de surface opposées, et par la méthode *in situ* c.a.d. en mélangeant les précurseurs du MOF avec le GO avant d'utiliser les conditions solvothermales requises pour synthétiser le MOF.[171] D'après les images MET ainsi que les spectres XPS, le composite obtenu par assemblage électrostatique montre « plus » d'interactions entre les deux matériaux que dans le composite obtenu par synthèse *in situ* (plus grande densité de MOF sur les feuillets et décalage des pics XPS plus important). Les auteurs ont attribué cette observation au fait que la méthode post-synthèse permet une plus grande surface de contact entre les deux matériaux. Ainsi, le MOF est complètement enroulé dans les feuillets de GO dans ce cas, alors qu'il est aléatoirement distribué sur les feuillets de GO dans le

cas du composite *in situ*. Les auteurs prennent également en compte la présence de particules de MOF libres (sans interactions avec le GO). En effet, les tests photocatalytiques de réduction du Cr(VI) montrent de meilleurs résultats pour le composite post-synthèse MOF/rGO0.5% comparé au composite *in situ* pour une même quantité de rGO. En revanche, la tendance s'inverse avec 5% de rGO c.a.d. le composite *in situ* est plus actif que le composite post-synthèse. Ce résultat a été attribué à la présence de particules de MOF libres dont les sites actifs sont tous exposés dans le cas du composite *in situ* et qui participe donc à l'activité photocatalytique de l'échantillon. Les auteurs en concluent donc que le composite *in situ* est plus hétérogène que le composite post-synthèse qui lui, ne semble pas posséder de particules de MOF libres.

Malgré les résultats prometteurs de cette méthode post-synthèse, elle reste peu utilisée pour synthétiser des composites MOF/GO. Théoriquement, cette méthode conduit à des composites avec des interactions plus faibles entre les deux matériaux en jeu que la synthèse *in situ*. Cependant, d'après les publications, l'arrangement entre les deux matériaux est différent selon la synthèse utilisée, ce qui peut également influencer les propriétés finales du composite.

3. Autres méthodes de synthèse

Il existe dans la littérature d'autres méthodes de synthèse, moins fréquentes, pour obtenir des composites MOF/GO. Bian *et al* ont par exemple décrit la synthèse de $Cu_3(BTC)_2$/GO par émulsion de Pickering (Fig. 18).[172] La grande surface interfaciale des gouttelettes permet d'optimiser la surface de contact entre les deux matériaux et donc théoriquement d'augmenter les effets synergiques. Pour illustrer ce concept, les auteurs ont étudié l'adsorption de CO_2 en condition humide de deux composites de $Cu_3(BTC)_2$/GO ; le premier obtenu par émulsion de Pickering, et le second obtenu par post-synthèse (avec charges de surface opposées). Dans le cas du composite obtenu par émulsion, les feuillets de GO sont mieux exfoliés et ont donc une plus grande affinité pour l'eau que le GO « massif ». De par cette affinité, les molécules d'eau sont préférentiellement adsorbées en surface du GO plutôt que dans les pores du MOF. En revanche, dans le cas du composite post-synthèse, les molécules d'eau et de CO_2 sont adsorbées par le MOF. Ainsi, ce dernier montre une adsorption pour le CO_2 plus faible que le composite obtenu par émulsion dans ces conditions. Cette méthode de synthèse par émulsion a également été utilisée par Zhang *et al.* pour la synthèse de Zr-BDC-NO_2/GO.[173]

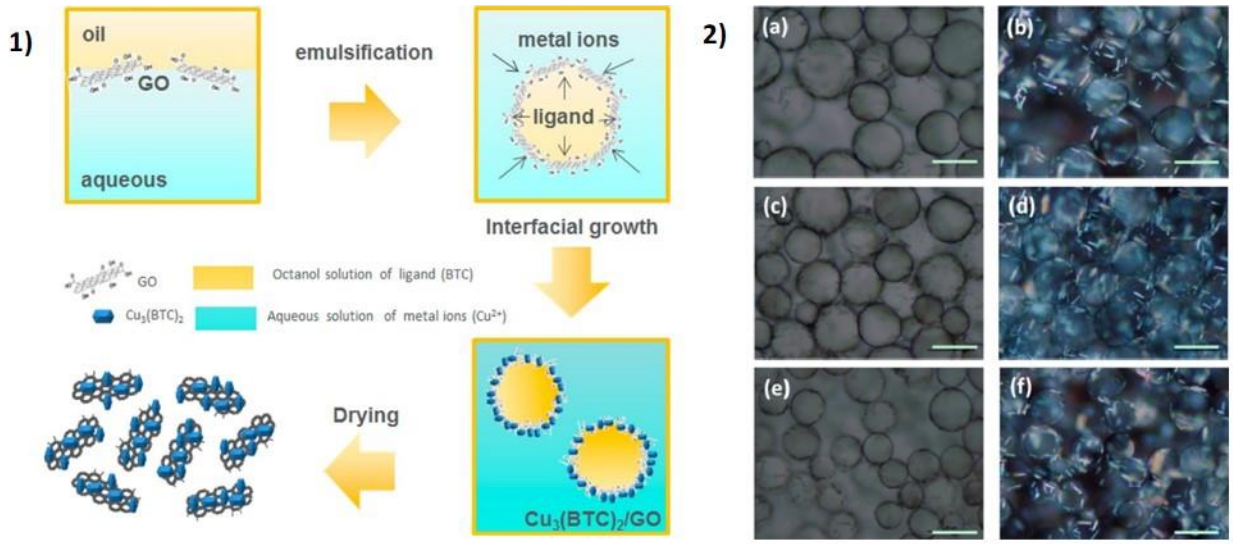


Figure 18. 1) Illustration de la synthèse de $Cu_3(BTC)_2$/GO par émulsion 2) a)c)e) Images par microscope optique et b)d)f) microscope optique polarisé de $Cu_3(BTC)_2$/GO avec différentes quantités de GO.[172]

Pour fonctionnaliser de manière covalente le MOF aux feuillets de GO, Meng *et al.* ont quant à eux utilisé un carbodiimide pour former des amides entre les acides carboxyliques des feuillets de GO et le groupement amino des ligands des MOFs MIL-88B-NH_2 et MIL-101-NH_2 qui ont été préalablement synthétisés.[174] Bien que cette méthode permette effectivement d'obtenir des liaisons covalentes entre les feuillets et le MOF; et donc théoriquement de favoriser les effets synergiques entre les deux matériaux, les auteurs n'abordent pas le fait que l'oxyde de graphène présente généralement un nombre limité de groupements acides. La densité de MOF sur les feuillets doit donc être relativement faible.

4. Discussion

Le GO et rGO ont été le sujet d'une grande attention de la part des chercheurs ces dernières années. Cependant, malgré leur grand potentiel, la caractérisation de ces matériaux reste non triviale. En effet, la détermination de leur structure n'a été possible que grâce à des techniques de caractérisation avancées comme le MET et l'XPS.[126, 175] Ajouté à cela, il est connu que les MOFs sont des matériaux relativement fragiles, facilement dégradables sous des faisceaux d'électrons. La caractérisation des composites MOF/GO n'est donc pas évidente. Dans la plupart des cas, les techniques usuelles comme la diffraction des rayons-X sur poudre, la spectroscopie infrarouge, les microscopies électroniques MEB et MET ainsi que les analyses thermogravimétriques (ATG) permettent uniquement de confirmer que la structure du MOF est conservée au sein du composite. Quelques cas dans la littérature montrent néanmoins des diffractogrammes présentant un pic correspondant au plan (001) du GO, légèrement décalé par rapport au GO pur, ce qui suggère une plus grande distance interfeuillets et donc une possible intercalation du MOF.[158, 173] En ce qui

concerne l'ATG, il est important de rappeler que lorsqu'il est traité thermiquement, le GO relargue du CO et du CO_2 (dû à la décomposition de certains groupements oxygénés). L'expansion thermique qui en résulte peut apparaitre sous la forme d'une importante perte de masse autour de 200 °C.[176] Cependant, cette perte est en fait due à l'éjection du matériau hors du porte échantillon de l'instrument. Les ATG des composites MOF/GO ne doivent donc pas être opérées à des rampes de température supérieure à 5 °C/min pour fournir des résultats fiables. De plus, la littérature décrit généralement des composites MOF/GO avec des faibles quantités de GO. La résolution de l'instrument doit donc être prise en compte.

La porosimétrie d'adsorption d'azote est une technique largement utilisée pour caractériser les matériaux poreux. Petit *et al.* ont été les premières à observer une augmentation de la surface spécifique pour le composite MOF-5/GO10% par rapport au MOF pur. Cette augmentation a été attribuée à la création de porosité à l'interface des matériaux, suggérant une forte proximité entre les deux composés, comme expliqué précedemment.[153] La quantité de GO dans le composite permettant d'atteindre l'adsorption maximale dépend du système. Il semble que dans la majorité des cas, 10% de GO dans le composite donne la plus grande surface spécifique. Au-dessus de 10%, le GO induit une baisse de la surface spécifique à cause de sa porosité négligeable. De plus, les feuillets peuvent bloquer la porosité du MOF. Ceci est particulièrement vrai pour les MOFs microporeux possédant donc des fenêtres relativement petites. Ce phénomène a d'ailleurs été observé pour le MIL-125(Ti)/GO10% pour lequel la surface spécifique obtenue est inférieure de 60 % comparée à celle du MOF pur (contre une baisse attendue d'environ 10 %).[177]

Les microscopies électroniques (MEB et MET) peuvent permettre d'obtenir des informations quant à l'arrangement et l'organisation (enroulement, intercalation etc.) des deux matériaux. La cartographie chimique permet également de vérifier la dispersion du MOF ainsi que l'homogénéité de l'échantillon. Cependant, à notre connaissance, la présence de particules libres (ou de feuillets libres) n'est pratiquement jamais abordée dans les publications alors que cela peut fortement impacter les propriétés du composite.

L'effet du GO sur la croissance du MOF a également été étudié par microscopie électronique. Il est intéressant de noter que pour des synthèses *in situ*, le GO peut fortement affecter la taille mais aussi la morphologie des particules au sein du composite (par rapport au MOF pur) et même dans certains cas, bloquer la formation du MOF.[145, 150, 154, 155] Ceci a été attribué aux interactions entre les groupements oxygénés du GO et les cations métalliques du MOF. En effet, de par la présence d'un grand nombre de ces groupements oxygénés, les points de nucléation du MOF sont spatialement très rapprochés. Cela peut conduire à l'obtention de particules plus petites, voire à un changement de morphologie, au sein du composite par rapport au MOF pur. La morphologie du MOF peut également être modifiée via la fonctionnalisation des feuillets de GO. Ce dernier agit

alors comme un « template ». Cette observation est d'un grand intérêt puisqu'il a été démontré que les propriétés des MOFs dépendent notamment de la taille et de la morphologie des particules.

La spectroscopie Raman est une autre méthode permettant de caractériser le graphène et ses dérivés et donc les composites MOF/GO.[178, 179] Cependant, la bonne utilisation de cette technique pour la caractérisation de l'oxyde de graphène fait toujours débat. Généralement, le ratio de l'intensité de la bande D, associée aux défauts, et de la bande G, associée au système sp^2, est utilisé pour quantifier les défauts au sein de la structure. Cependant, quelques publications ont souligné le fait que ces deux bandes sont en fait constituées d'une superposition de plusieurs bandes. De ce fait, l'intensité ne peut être utilisée directement pour estimer le désordre et donc caractériser la fonctionnalisation des feuillets de GO (Fig. 19).[180, 181]

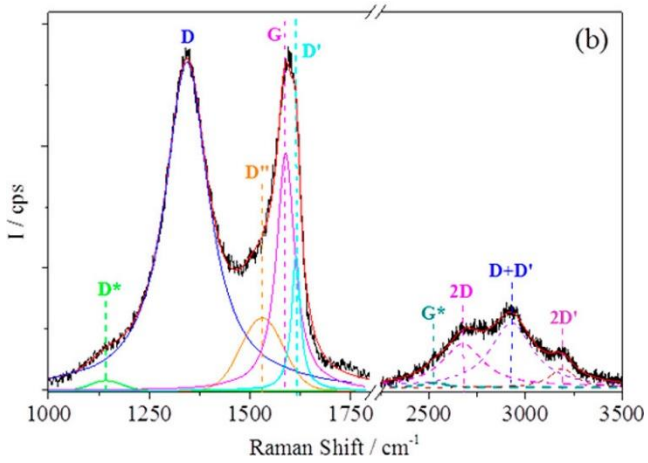


Figure 19. Déconvolution du spectre Raman d'oxyde de graphène obtenu par oxydation de graphite pyrolytique.[181]

Parmi les méthodes utilisées pour caractériser les composites MOF/GO, l'XPS semble particulièrement appropriée pour mettre en évidence les interactions entre les deux matériaux.[182] En effet, un décalage en énergie des bandes du métal du MOF ou des oxygènes du GO par rapport à la position de ces mêmes bandes dans les matériaux purs peut être observé pour certains systèmes MOF/GO (Fig. 20).[136, 160]

Ce décalage en énergie met en évidence que l'environnement local d'un matériau est modifié par le second matériau. En revanche, les spectres XPS des composites obtenus par synthèse *in situ* ou post-synthèse n'ont, à notre connaissance, pas été comparés. Il est donc difficile de statuer quant à l'effet de la force des interactions en jeu sur le décalage en énergie. Enfin, l'XPS permet également de sonder l'homogénéité du composite.

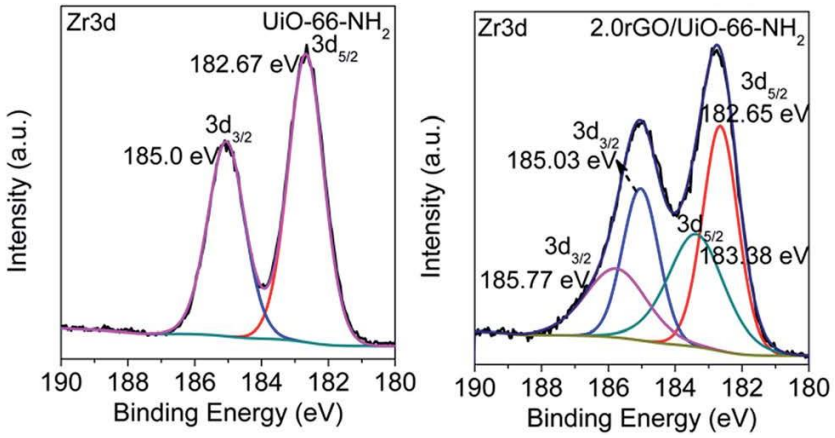


Figure 20. Spectres XPS Zr3d de l'UiO-66-NH_2 et du composite UiO-66-NH2/rGO2%.[160]

En combinant plusieurs techniques de caractérisation, des informations sur la nature des interactions, la taille, la morphologique ou l'organisation des particules peuvent être obtenues. Cependant certains aspects ne sont jamais soulevés dans la littérature comme (i) l'effet de la qualité de la dispersion du GO sur la structure du composite (ii) la quantification expérimentale du GO dans le composite.

Les publications décrivant la synthèse du GO pour *in fine* faire des composites MOF/GO utilisent de nombreuses variantes de la méthode de Hummers. Le degré d'oxydation du GO ainsi que la qualité de la dispersion varient donc d'un papier à l'autre. Il a été démontré que la répulsion électrostatique entre les feuillets de GO, ainsi que l'intercalation de molécules d'eau, permettent d'obtenir des suspensions colloïdales de monofeuillets bien dispersées en milieu aqueux.[176, 183]

Cependant, la méthode d'exfoliation (et le temps) variant fortement d'une synthèse à l'autre, il est possible que la qualité de la dispersion des feuillets de GO affecte l'arrangement des particules de MOFs au sein du composite. De plus, si le GO est réduit pendant la synthèse du composite, le rGO est lui moins hydrophile et peut donc s'agglomérer plus facilement dans l'eau.[184] La qualité de l'exfoliation est donc un paramètre important à prendre en compte. Cela est d'autant plus vrai quand on considère des milieux non-aqueux. En effet, il a été démontré que le GO peut s'agglomérer de différentes manières, plus ou moins compactes ; par auto-assemblage dans des milieux organiques par exemple.[185, 186]

De plus, les méthodes de synthèse reportées dans la littérature décrivent généralement l'addition d'une quantité massique de GO qui est basée sur le rendement du MOF pur. Or, ce rendement est probablement modifié par la présence des feuillets. La quantité expérimentale de GO dans le composite diffère donc probablement de la quantité théorique. Aucune mesure permettant de quantifier précisément le GO n'a cependant été reportée à ce jour. Mais, étant donné les très faibles quantités de GO ainsi que les atomes que ce matériau contient, sa quantification apparait effectivement complexe.

Les composites MOF/GO montrent donc des propriétés améliorées, notamment vis à vis de l'adsorption de gaz, la catalyse, la stabilité mécanique etc. par rapport aux matériaux parents. De nombreuses méthodes de synthèse ont été reportées à ce jour. Cependant, bien qu'il soit admis que la méthode de synthèse affecte plusieurs paramètres comme la nature des interactions entre les deux matériaux, la taille, voire la forme des particules du MOF, ainsi que l'homogénéité de la distribution des particules sur les feuillets, certains aspects restent à comprendre. Très peu de papiers comparent différentes méthodes de synthèse ou caractérisent précisément l'interface des matériaux. La microstructure de ces composites reste relativement peu abordée. L'impact des différents paramètres mentionnés ci-dessus sur les propriétés finales du composite est également peu mentionné.
Récemment, il a été montré que la combinaison de méthodes théoriques et de techniques de caractérisation avancées permet d'obtenir une meilleure compréhension, notamment de l'interface des matériaux. En effet, le ZIF-8/GO a été décrit par le groupe de G. Maurin par DFT et par dynamique moléculaire. Ainsi, les auteurs ont pu prédire la distribution des particules de MOF sur les feuillets ainsi que la tendance de la force à la rupture des composites obtenus. Leurs simulations ont ensuite été confirmées par des caractérisations expérimentales.[187]

Les composites MOF/GO apparaissent comme une plateforme facilement modifiable. La très grande versatilité des MOFs ainsi que la modification aisée de la surface du GO laissent à penser qu'il reste beaucoup à explorer dans ce domaine.

III. Description du projet européen Gramofon

1. Objectifs du projet et de la thèse

L'objectif du projet européen H2020 Gramofon est la mise en place d'un système innovant permettant l'adsorption et la désorption du CO_2 dans des conditions de capture post-combustion c.a.d. 0 à 1 bar et proche de la température ambiante. Comme expliqué précédemment, de nombreuses études ont déjà été menées sur l'adsorption et il a été démontré que les MOFs ont un grand potentiel dans la capture du CO_2. En revanche, l'étape de désorption reste la partie limitante du procédé. Pour pallier à cela, le projet Gramofon a pour objectif d'utiliser les radiations micro-ondes pour désorber plus rapidement le CO_2. Cependant, pour qu'un matériau absorbe efficacement ces radiations (et dissipe cette énergie sous forme de chaleur), il doit avoir une certaine conductivité électrique. Hors, la majorité des MOFs intéressants pour la capture post-combustion du CO_2 sont isolants avec une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-10} S/cm.[188] De ce fait, il est nécessaire de coupler les MOFs avec un matériau possédant une meilleure conductivité électrique. Néanmoins,

l'absorption ne doit pas être trop importante afin d'éviter un sur-chauffage du matériau et une absorption hétérogène au sein de la colonne de séparation. Il a été démontré que les matériaux carbonés comme l'oxyde de graphène ou l'oxyde de graphène réduit peuvent efficacement absorber les micro-ondes et relarguer l'énergie absorbée sous forme de chaleur.[189-191] Le projet Gramofon a donc pour but de synthétiser des nouveaux matériaux composites MOF/oxyde de graphène permettant d'adsorber et de désorber efficacement le CO_2 sous irradiations micro-ondes. Une représentation simplifiée du procédé est présentée en figure 21.

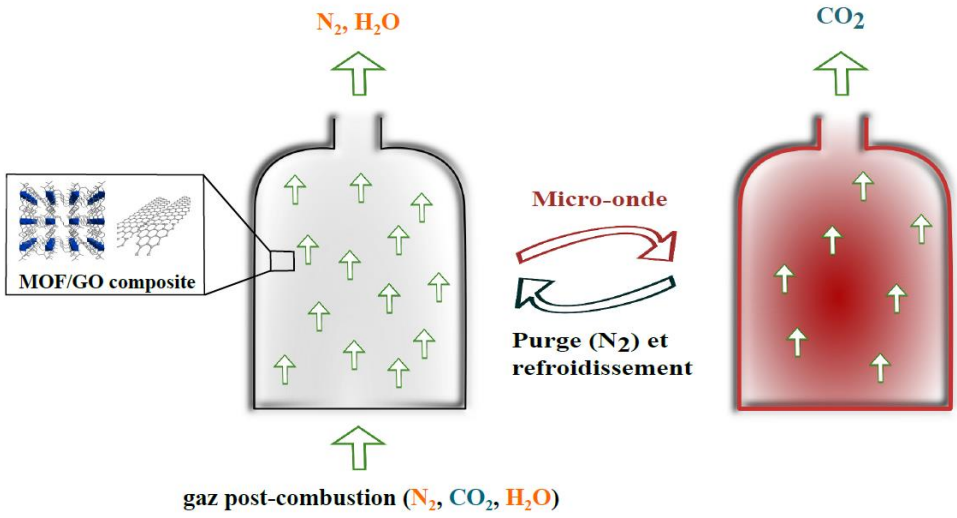


Figure 21. Illustration du procédé proposé par le projet Européen. La colonne de séparation est placée dans une cavité micro-onde non représentée sur le schéma.

Le projet est constitué de six *work packages* (WP), chacun ayant plusieurs objectifs définis et une thématique générale (Fig. 22). Chaque WP est mené par un *work package leader* qui est responsable de l'animation scientifique au sein du WP entre les différents partenaires ainsi que des rapports à soumettre au coordinateur européen.

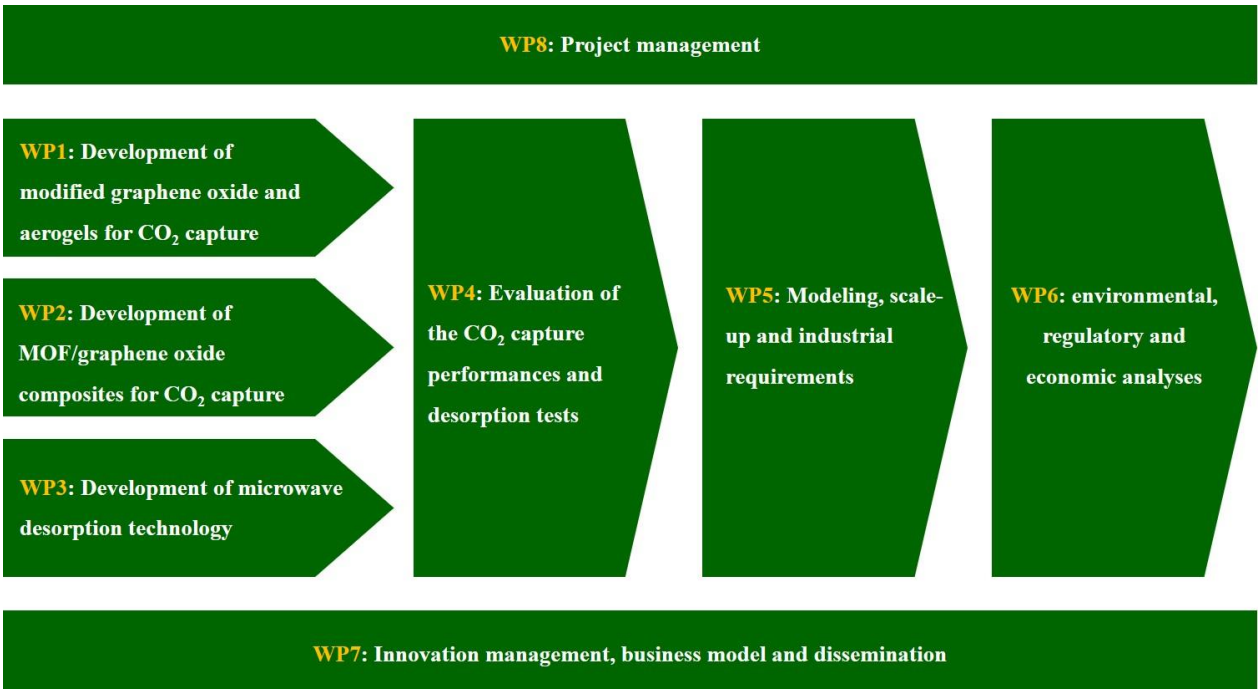


Figure 22. Les differents work packages du projet Gramofon.

Cette thèse s'inscrit donc essentiellement dans le *work package* 2 « Development of MOF/graphene oxide composites for CO_2 capture » mais aussi dans le *work package* 5 « Modeling, scale-up and industrial requirements » pour la partie mise à l'échelle. Les différents objectifs de ces WP sont :

(i) La synthèse et la caractérisation de six MOFs et composites MOF/GO ayant une bonne sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 (post-combustion), une bonne stabilité chimique (eau), faciles à mettre à l'échelle, ainsi qu'une absorption micro-ondes suffisante pour l'application envisagée.

(ii) La mise à l'échelle et la mise en forme à 30 g des composites MOF/GO montrant les meilleures performances en termes d'adsorption du CO_2 et d'absorption micro-ondes (ainsi que des MOFs purs pour souligner l'apport du GO). Les tests de co-adsorption CO_2/N_2 et désorption sur un prototype de colonne de séparation sous irradiations micro-ondes et par TSA seront réalisés en collaboration avec le WP3 et le WP4.

(iii) La mise à l'échelle et la mise en forme à 200 g du meilleure composite MOF/GO (et du MOF pur) dont la sélection sera basée sur les tests préliminaires d'adsorption et désorption du CO_2 par micro-ondes réalisés pour l'objectif précédent.

Outre ces différents objectifs, cette thèse a également pour but d'apporter de nouvelles connaissances, plus fondamentales, sur ces nouveaux composites MOF/GO. Ainsi, un effort particulier sera porté sur leur caractérisation afin de mieux comprendre et sonder les interactions

mises en jeu entre le MOF et les feuillets de GO selon la méthode de synthèse utilisée (Chapitre II). Le chapitre III sera consacré à la mise à l'échelle et la mise en forme des matériaux sélectionnés. Enfin, le chapitre IV se concentrera sur un aspect non abordé par le projet européen ; l'effet négatif des vapeurs d'eau sur l'adsorption du CO_2 ainsi qu'une solution possible pour diminuer cet effet grâce à des systèmes cœur-coquille MOF@MOF.

2. Les MOFs sélectionnés

Six MOFs ont été sélectionnés pour le projet : MIL-91(Ti), NH_2-MIL-53(Al), MIL-69(Al), UiO-66(Zr)-COOH, MIL-96(Al) et Al-pda. Différents critères ont été pris en compte pour leur sélection (i) taille des pores (ii) capacité d'adsorption du CO_2 (iii) sélectivité CO_2/N_2 (iv) synthétisable au reflux (v) synthèse et activation en conditions si possible vertes (vi) stabilité chimique et thermique. En ce qui concerne les trois premiers critères ci-dessus, la taille des pores ainsi que la présence de groupements fonctionnels pouvant interagir avec le CO_2 ont été primordiales. En effet, les six MOFs sélectionnés sont microporeux. Ils possèdent des pores d'environ 4 Å, excepté pour l'Al-pda qui présente des pores légèrement plus grands (environ 7 Å). De plus, tous ces MOFs possèdent des groupements polaires libres c.a.d. non complexés au cation métallique. Or il a été démontré que ces groupements polaires (NH, OH etc.) interagissent préférentiellement avec le moment quadripolaire du CO_2, permettant donc une plus grande affinité pour le CO_2 que pour N_2, comme expliqué dans la section I.[58] Le critère (v) n'est cependant pas rempli pour tous les MOFs sélectionnés mais ce point sera pris en compte par la suite.

- MIL-91(Ti)

Le MOF $TiO(HO_3P\text{-}CH_2\text{-}NC_4H_8N\text{-}CH_2\text{-}PO_3H)$, appelé MIL-91(Ti), est constitué d'octaèdres de titane reliés par des ponts oxo Ti-O-Ti, formant ainsi des chaines (Fig. 23). La taille des pores est de 0.35x0.4 nm² et le MOF possède une surface spécifique autour de 400 m²/g.[192, 193] Sa capacité d'adsorption pour le CO_2 à 0.15 bar, température ambiante, est de 1.1 mmol/g, et sa sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 est de 90.[192] Ces paramètres en font donc un très bon candidat comme adsorbant pour la capture du CO_2 dans les conditions post-combustion. Le MIL-91(Ti) est le seul MOF poreux 3D au titane répertorié possédant un ligand biphosphonate, reliant les chaines d'octaèdres. Or, les ligands phosphonates forment des liaisons plus fortes que les carboxylates avec le métal, conduisant donc à des matériaux plus stables chimiquement. Il a été démontré que deux des trois groupements P-O interagissent avec le cation métallique. Le troisième groupement, P-OH, peut donc interagir avec le CO_2, ce qui, ajouté à la petite taille des pores, explique la bonne sélectivité de ce MOF pour le CO_2.[194] Pillai *et al*. ont mené des études de diffusion sur le MIL-91(Ti), mettant en évidence une cinétique de diffusion suffisamment rapide pour envisager une

application industrielle (10^{-9} m²/s pour le CO_2).[14] Les auteurs ont démontré que la taille des pores ne bloque pas la diffusion du N_2 (10^{-10} m²/s) et que, de par l'affinité entre les pores et le CO_2, le CO_2 diffuse donc moins vite que ce dernier. La synthèse a d'abord été décrite par voie hydrothermale en présence d'acide fluorique[193] puis récemment au reflux en conditions vertes[192]. En revanche, la mise à l'échelle de ce MOF n'a pas été reportée.

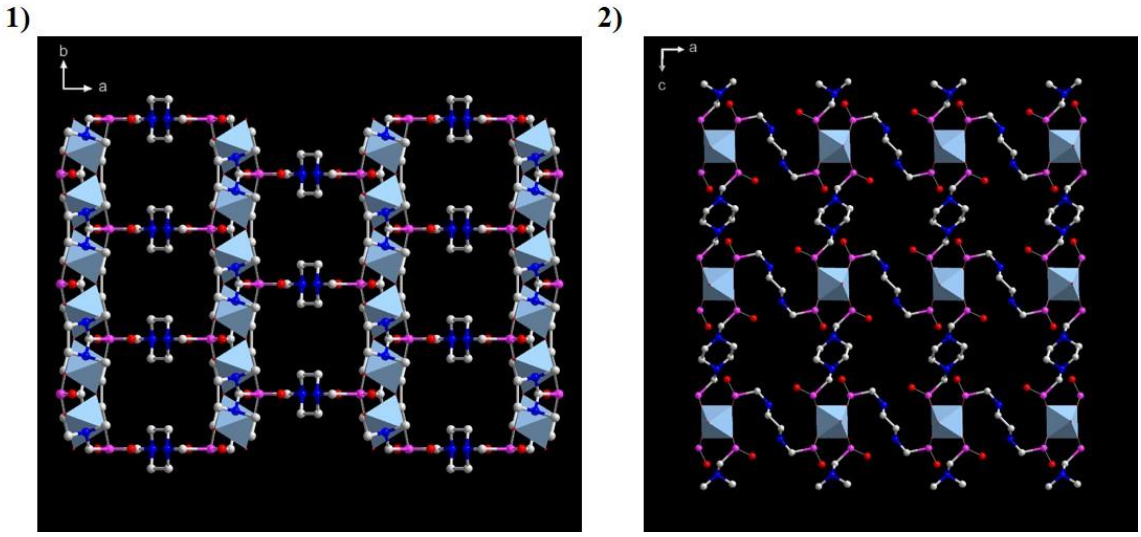


Figure 23. Structure du MIL-91(Ti) selon 1) l'axe c 2) l'axe b. Les polyèdres de titane sont représentés en bleu, les atomes de carbone en gris, azote en bleu foncé, phosphore en rose et oxygène en rouge.

- NH_2-MIL-53(Al)

Le MOF NH_2-MIL-53(Al), de formule $Al(OH)(H_2N\text{-}C_8O_4H_3)$, a attiré beaucoup d'attention notamment dû à sa flexibilité, qui le rend très attractif pour des applications en séparation de gaz.[72, 74, 195-197] En effet, la configuration des pores de ce MOF change selon la température, la pression ou la présence d'hôtes dans la porosité. Ce MOF est constitué d'octaèdres $AlO_4(OH)_2$ formants des chaines 1D, lesquelles sont reliées par le ligand acide 2-aminobenzène-1,4-dicarboxylique (NH_2-BDC) (Fig. 24).

Ce MOF possède une très grande sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de N_2 (de l'ordre de 1000 d'après des calculs IAST à 1 bar, température ambiante), plus élevée que celle du MIL-53(Al) (15 à 1 bar, température ambiante[72]). Cela a tout d'abord été attribuée à la formation de carbamate grâce à la présence du groupement amine.[198] Il a ensuite été démontré que la formation de carbamate n'a pas lieu mais que la présence de l'amine augmente effectivement la sélectivité grâce à des liaisons hydrogènes entre les groupements amines et hydroxy (des ponts hydroxo reliant les atomes d'aluminium) maintenant ainsi plus facilement le solide dans une forme fermée, la plus sélective pour le CO_2, à basse pression.[196] En l'absence d'hôtes, le NH_2-MIL-53(Al) adopte une configuration dite « very narrow pore », thermodynamiquement plus stable, alors que son parent,

le MIL-53(Al) adopte une configuration ouverte. Lors de l'adsorption de CO_2 à basse pression (entre 0 et 1 bar), le NH_2-MIL-53(Al) passe de cette configuration très fermée à une configuration un peu moins fermée « narrow pore ». Ceci explique donc sa très grande sélectivité pour le CO_2 par rapport au N_2. Sa capacité d'adsorption du CO_2 à 0.15 bar et 298 K est par ailleurs importante, 1.3 mmol/g, rendant d'autant plus intéressant ce solide pour la post-combustion.

Aucun protocole décrivant la synthèse du NH_2-MIL-53(Al) au reflux n'a été publié à ce jour. Cependant, cette synthèse a été mise au point par le groupe de J. Gascon pour le projet européen M4CO2. La mise à l'échelle n'a, à notre connaissance, jamais été reportée.

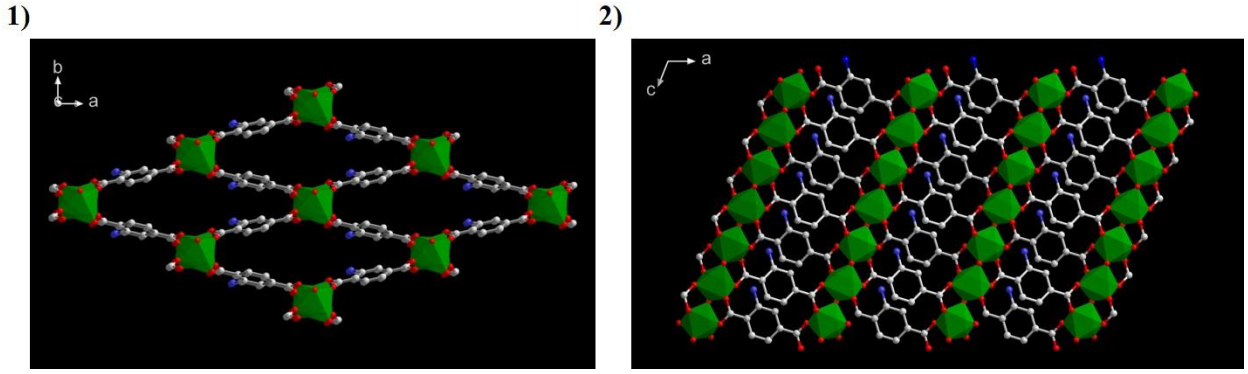


Figure 24. Structure du NH_2-MIL-53(Al) selon 1) l'axe c 2) l'axe b. Les polyèdres d'aluminium sont représentés en vert, les atomes de carbone en gris, azote en bleu foncé et oxygène en rouge.

- MIL-69(Al)

MIL-69(Al), de formule $Al(OH)(C_{12}H_6O_4)$, soit Al(OH)(2,6-naptalenedicarboxylate), est également un MOF flexible possédant des chaines d'octaèdres à base d'aluminium (Fig. 25). Il fut publié pour la première fois en 2005 par Loiseau *et al.*[199] La forme fermée de ce MOF possède un volume un peu inférieur à celui du MIL-53(Al) grâce à des interactions π-π plus fortes entre les ligands naphtalènes.[11] De plus, ces interactions π-π rendent la flexibilité du MIL-69(Al) beaucoup plus limitée que dans le cas du MIL-53(Al). Le MIL-69(Al) possède une très grande sélectivité pour le CO_2 par rapport à l'azote entre 0 et 1 bar grâce à cette flexibilité réduite.[11]
Ce MOF a été étudié dans le projet européen M4CO2 et la sélectivité expérimentale varie entre 100 et 300 selon la qualité de l'échantillon, la valeur théorique excédant 2000, avec une capacité d'adsorption en conditions post-combustion inférieure à celle de son analogue NH_2-MIL-53(Al) (0.3 mmol/g contre 1.3 mmol/g à 0.15 bar). Ce MOF peut être synthétisé au reflux, comme récemment décrit par Sabetghadam *et al.*.[200] En revanche, la formation de ce MOF nécessite la présence de DMF. La synthèse n'est donc pas verte. Ceci sera pris en compte lors de l'avancement du projet.

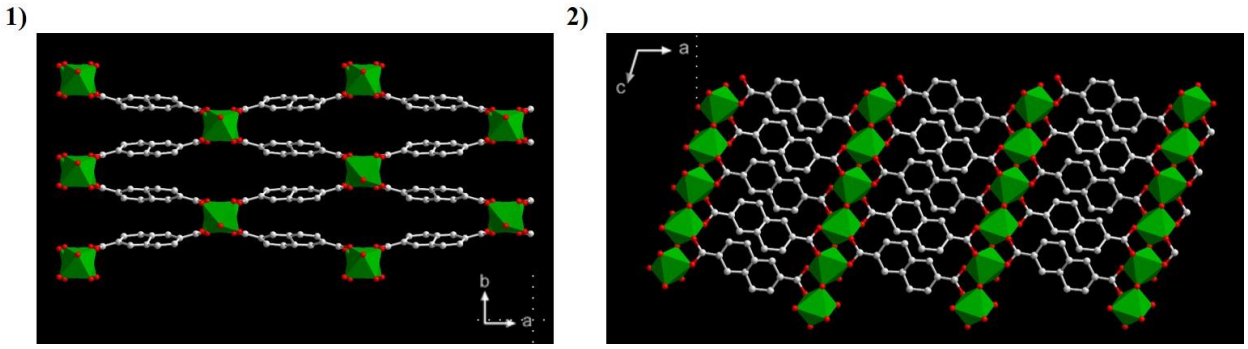


Figure 25. Structure du MIL-69(Al) selon 1) l'axe c 2) l'axe b. Les polyèdres d'aluminium sont représentés en vert, les atomes de carbone en gris et les oxygènes en rouge.

- UiO-66(Zr)-COOH

Le MOF UiO-66(Zr) a attiré beaucoup d'attention notamment grâce à sa très bonne stabilité chimique et thermique et à la possibilité de le fonctionnaliser.[81] Ce MOF est constitué d'oxoclusters de 6 polyèdres de zirconium. Les clusters sont reliés entre eux par 12 ligands BDC, formant ainsi une structure cubique avec des pores microporeux octaédriques et tétraédriques (Fig. 26).[201] De plus, la possibilité de fonctionnaliser le ligand permet de moduler les propriétés de ces composés.[80, 202-205] Parmi ces derniers, l'UiO-66(Zr)-$(COOH)_2$ a montré des résultats prometteurs pour la capture du CO_2, notamment grâce à la présence de deux groupements carboxyliques libres. Cependant, la transformation progressive, au-delà de 50 °C, de ces fonctions acides carboxyliques libres en anhydrides entrainent une diminution de la sélectivité du matériau.[206] Ce phénomène est également vrai pour l'UiO-66(Zr)-COOH mais la quantité d'anhydrides formés est moindre. Bien que les propriétés de capture post-combustion du CO_2 n'aient pas été publiées pour l'UiO-66(Zr)-COOH, il a été démontré que sa surface spécifique est plus grande que celle de son parent UiO-66(Zr)-$(COOH)_2$.[207] De plus, la présence d'un groupement COOH libre devrait permettre d'avoir des interactions spécifiques avec le moment quadrupolaire du CO_2 et donc d'obtenir une bonne capacité d'adsorption ainsi qu'une bonne sélectivité pour le CO_2 par rapport à l'azote. Grâce à la possibilité de former ce MOF dans l'eau au reflux, sa mise à l'échelle peut être envisagée. L'UiO-66(Zr)-$(COOH)_2$ ayant déjà été synthétisé à l'échelle de 40 g[208], un résultat similaire est attendu pour l'UiO-66(Zr)-COOH.

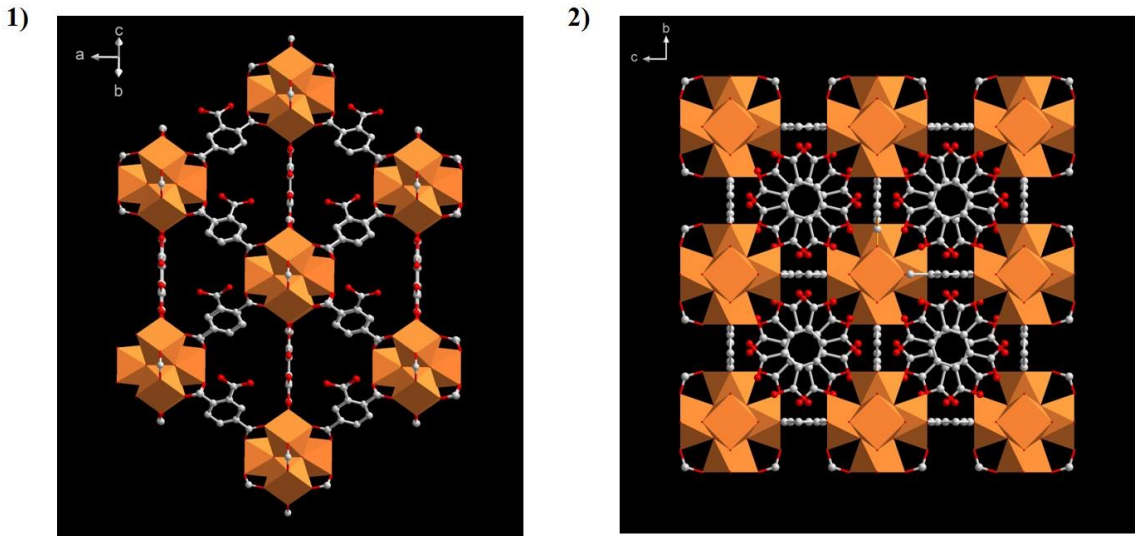


Figure 26. Structure de l'UiO-66(Zr)-COOH selon 1) l'axe [011] 2) l'axe a. Les clusters de zirconium sont représentés en orange, les atomes de carbone en gris et les oxygènes en rouge.

- MIL-96(Al)

En 2006, Loiseau *et al*. ont décrit pour la première fois la synthèse, la structure ainsi que les propriétés d'adsorption d'un nouveau MOF de formule $Al_{12}O(OH)_{18}(H_2O)_3(Al_2(OH)_4)[btc]_6$, nommé MIL-96(Al) (Fig. 27).[209] Il a par le suite été démontré que la structure présentée était incorrecte. En effet, Benzaqui *et al.* ont donné une description plus précise de la structure de ce MOF, notamment grâce à des mesures de RMN solide, démontrant la présence de trois différents sites d'aluminium, au lieu de 4 publiés initialement. Les auteurs décrivent également les trois différentes cavités présentes dans le MOF, nommées A, B et C, ainsi que leurs connexions. Les fenêtres reliant les différentes cavités entre elles sont relativement petites ; de l'ordre 1 Å entre les cavités A et C, et d'environ 4 Å entre les cavités C et B. Différentes synthèses ont été décrites pour la préparation de ce MOF, conduisant à des tailles et des morphologies de particules variées. Les synthèses au reflux en milieu H_2O et H_2O/DMF conduisent à l'obtention de nanoparticules dont la taille peut être modifiée en fonction de la concentration dans le deuxième cas. D'après les résultats d'anciens membres du groupe, la mise à l'échelle de la synthèse en milieu H_2O n'a pu être réalisée dû à des conditions trop diluées. En revanche, en milieu H_2O/DMF, la concentration utilisée rend envisageable une mise à l'échelle. La surface spécifique obtenue pour ce MOF est de 600 m^2/g avec une sélectivité CO_2/N_2 de 40 entre 0 et 1 bar à température ambiante.[210]

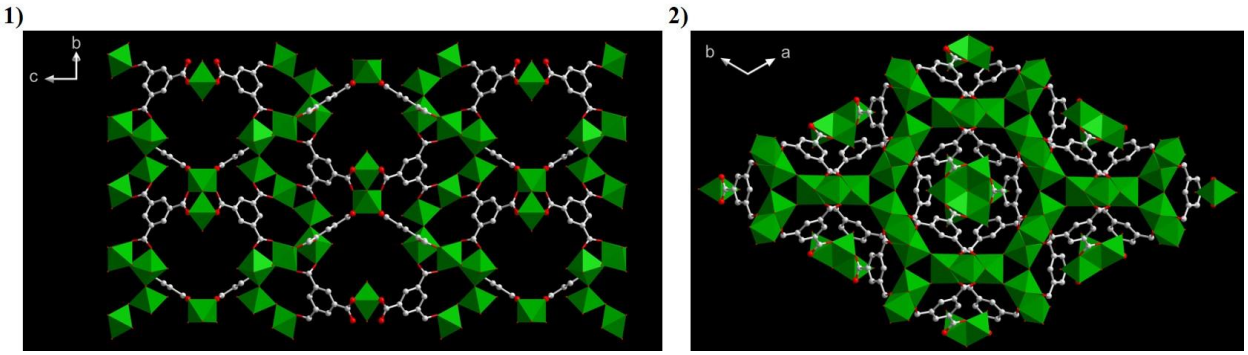


Figure 27. Structure du MIL-96(Al) selon 1) l'axe a 2) l'axe c. Les polyèdres d'aluminium sont représentés en vert, les atomes de carbone en gris et les oxygènes en rouge.

- Al-pda

L'Al-pda est un MOF synthétisé à partir d'un sel d'aluminium et de l'acide 1H-pyrazole-3,5-carboxylique (Fig. 28). Sa synthèse en condition hydrothermale ainsi que qu'une structure proposée ont été publiées en 2018, avec le « MOF-303(Al) ».[211] Notre groupe avait également découvert ce MOF (brevet déposé en 2016[212]), ainsi que la possibilité de le synthétiser en reflux dans l'eau. Une étude structurale combinant caractérisations et modélisation est actuellement en cours au sein du laboratoire pour résoudre la structure de ce solide afin de confirmer celle publiée.

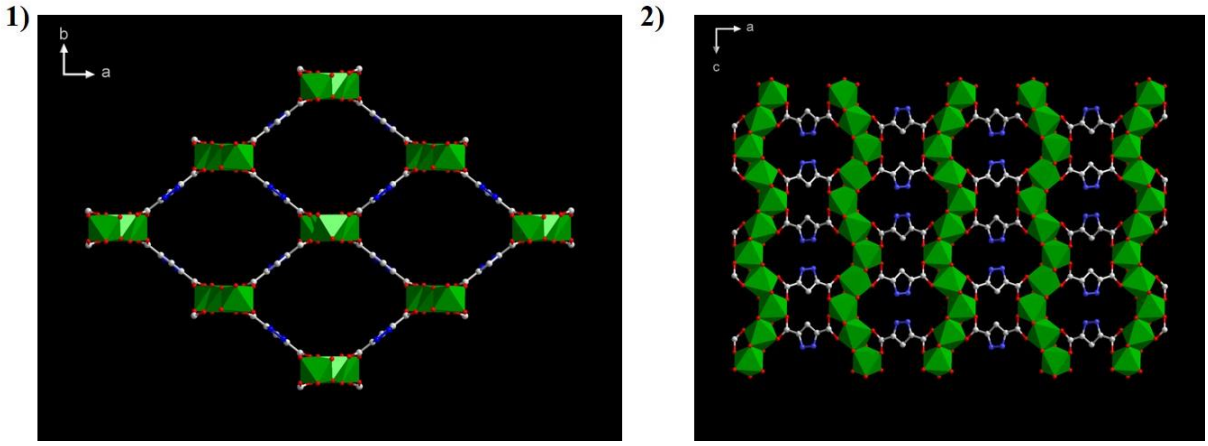


Figure 28. Structure théorique possible de l'Al-pda selon 1) l'axe c 2) l'axe b. Les polyèdres d'aluminium sont représentés en vert, les atomes de carbone en gris, l'azote en bleu foncé et oxygène en rouge.

Les valeurs connues pour l'adsorption du CO_2 dans les conditions de type post-combustion sont résumées pour chacun des six MOFs dans la Table 2. Le solvant de synthèse y est également répertorié étant donné que cela aura un rôle important dans le choix des MOF/GO sélectionnés pour la mise à l'échelle.

Table 2. Résumé des différents MOFs du projet avec leur formule, la valeur de l'adsorption et de la sélectivité du CO_2 à 0.15 bar, température ambiante, et le solvant utilisé pour la synthèse au reflux.

Nom	Formule	Adsorption CO_2 0.15 bar, TA (mmol/g)	Séléctivité CO_2/N_2, 0-1 bar, TA	Solvant de synthèse	Ref
MIL-91(Ti)	$TiO(HO_3P\text{-}CH_2\text{-}NC_4H_{10}N\text{-}CH_2\text{-}PO_3H)$	1.1	90	H_2O	[192]
NH_2-MIL-53(Al)	$Al(OH)(H_2N\text{-}C_8O_4H_3)$	1.3	1000 (IAST)	H_2O	M4CO2
MIL-69(Al)	$Al(OH)(C_{12}H_6O_4)$	0.3	100 - 300	H_2O/DMF	[200, 11]
UiO-66(Zr)-COOH	$Zr_6O_4(OH)_4(C_9H_3O_6)_6$	Non publié	Non publié	H_2O	
MIL-96(Al)	$Al_{12}O(OH)_{18}(H_2O)_3(Al_2(OH)_4)(C_9H_3O_6)_6$	0.7	40	H_2O/DMF	[164, 210]
Al-pda (MOF-303)	$Al_2(OH)_4(C_5N_2H_3O_4)$	Non publié	Non publié	H_2O	

Parmi ces six MOFs, cinq ont été étudiés dans le cadre de cette thèse : MIL-91(Ti), NH_2-MIL-53(Al), MIL-69(Al), UiO-66(Zr)-COOH et MIL-96(Al). Les résultats obtenus avec l'Al-pda ne seront pas présentés dans ce manuscrit car l'étude de ce matériau a été effectuée par Saad Sene au cours de son post-doctorat.

IV. Conclusion

Nous avons vu dans la première partie que les MOFs apparaissent comme des candidats prometteurs vis-à-vis de la capture du CO_2 dans des conditions type post-combustion. En effet, la plupart de ces solides (i) ont des enthalpies d'adsorption permettant une régénération du matériaux (désorption) impliquant des températures inférieures à 100 °C, (ii) sont thermiquement stables dans les conditions requises, (iii) possèdent une bonne sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de l'azote (supérieure à 30 pour la plupart des MOFs microporeux) et (iv) ont une capacité d'adsorption pour le CO_2 suffisante pour l'application étudiée. En revanche, leur faible conductivité thermique rend la désorption par TSA lente et coûteuse en énergie. De ce fait, des moyens alternatifs de désorption

au chauffage conventionnel (four) commencent à être reportés. On peut citer l'utilisation de stimuli externes comme la lumière ou les champs magnétiques. L'utilisation de radiations micro-ondes pour augmenter rapidement la température du milieu et ainsi permettre la désorption efficace du CO_2 apparait également comme une solution possible et a montré des résultats encourageants, notamment sur des bains d'amine. Cette technique nécessite néanmoins des composés possédant une composante imaginaire de la permittivité (perte diélectrique) non nulle, et donc une conductivité électrique supérieure à celle de la majorité des MOFs. Il est donc nécessaire de coupler les MOFs à des matériaux ayant une meilleure absorption pour pouvoir envisager ce procédé.

Dans une seconde partie, les composites MOF/GO ont été présentés. Ces composites sont étudiés depuis une dizaine d'années et il a été démontré que les effets synergiques entre les deux matériaux peuvent conduire à une amélioration des propriétés par rapport aux composés purs. De nombreuses synthèses ont été décrites dans la littérature mais la microstructure des composites n'est que peu étudiée. A ce jour, il est donc difficile de statuer quant à l'effet de la méthode de synthèse sur les interactions mises en jeu à l'interface et comment celles-ci influent sur la microstructure et donc les propriétés du composite. La caractérisation poussée de ces systèmes est néanmoins difficile. En outre, le GO est uniquement constitué d'atomes légers qui sont également présents dans la structure des MOFs. De nombreux aspects de ces matériaux restent donc à comprendre.

Enfin, le projet Européen Gramofon dans lequel s'inscrit cette thèse a été décrit. Outre les objectifs de celui-ci, à savoir la synthèse, la mise à l'échelle et la mise en forme de nouveaux composites MOF/GO pour l'adsorption et la désorption sous irradiation micro-ondes du CO_2, nous avons également eu pour but de mieux comprendre l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés des composites. De plus, nous nous sommes intéressés à un critère peu abordé dans le projet, à savoir l'impact de la vapeur d'eau sur les propriétés d'adsorption du CO_2, en prenant pour exemple le NH_2-MIL-53.

.

Références

1. F. A. Rahman, M. M. A. Aziz, R. Saidur, W. A. W. A. Bakar, M. R. Hainin, R. Putrajaya and N. A. Hassan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **71**, 112-126.
2. J. Rogelj, M. den Elzen, N. Höhne, T. Fransen, H. Fekete, H. Winkler, R. Schaeffer, F. Sha, K. Riahi and M. Meinshausen, *Nature*, 2016, **534**, 631-639.
3. K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T.-H. Bae and J. R. Long, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 724-781.
4. S. D. Kenarsari, D. Yang, G. Jiang, S. Zhang, J. Wang, A. G. Russell, Q. Wei and M. Fan, *RSC Advances*, 2013, **3**, 22739-22773.
5. M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I. S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E. S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox and N. Mac Dowell, *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**, 1062-1176.
6. Z. Zhang, Z.-Z. Yao, S. Xiang and B. Chen, *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**, 2868-2899.
7. L. Dumée, C. Scholes, G. Stevens and S. Kentish, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2012, **10**, 443-455.
8. J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna and J. R. Long, *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**, 3030-3040.
9. A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE Journal*, 1965, **11**, 121-127.
10. P. Billemont, N. Heymans, P. Normand and G. De Weireld, *Adsorption*, 2017, **23**, 225-237.
11. K. Adil, Y. Belmabkhout, R. S. Pillai, A. Cadiau, P. M. Bhatt, A. H. Assen, G. Maurin and M. Eddaoudi, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 3402-3430.
12. S. Keskin, T. M. van Heest and D. S. Sholl, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 879-891.
13. R. Krishna, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 3099-3118.
14. R. S. Pillai, H. Jobic, M. M. Koza, F. Nouar, C. Serre, G. Maurin and N. A. Ramsahye, *ChemPhysChem*, 2017, **18**, 2739 – 2746.
15. F. Salles, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, C. Serre, M. M. Koza, G. Ferey and G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 11275-11284.
16. R. Krishna and J. R. Long, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 12941-12950.
17. D. M. D'Alessandro, B. Smit and J. R. Long, *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**, 6058-6082.
18. Y. Wang, Y. Zhou, C. Liu and L. Zhou, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, **322**, 14-18.
19. Y.-S. Bae and R. Q. Snurr, *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, **50**, 11586-11596.
20. J. Merel, M. Clausse and F. Meunier, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, **47**, 209-215.
21. L. T. Gibson, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 5163-5172.
22. B. Yuan, X. Wu, Y. Chen, J. Huang, H. Luo and S. Deng, *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**, 5474-5480.
23. N. Rao, M. Wang, Z. Shang, Y. Hou, G. Fan and J. Li, *Energy & Fuels*, 2018, **32**, 670-677.

24. G. Zhang, P. Zhao and Y. Xu, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, **54**, 59-68.
25. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Chevreau, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre and H. Garcia, *Catalysis Science & Technology*, 2012, **2**, 324-330.
26. D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y.-P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T.-F. Liu, S. Fordham, D. Yuan, M. A. Omary, M. Haranczyk, B. Smit and H.-C. Zhou, *Nature Communications*, 2014, **5**, 5723.
27. M. Pang, A. J. Cairns, Y. Liu, Y. Belmabkhout, H. C. Zeng and M. Eddaoudi, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 10234-10237.
28. N. Stock and S. Biswas, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 933-969.
29. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins and R. Robson, *Journal of the American Chemical Society*, 1991, **113**, 3606-3607.
30. B. F. Hoskins and R. Robson, *Journal of the American Chemical Society*, 1989, **111**, 5962-5964.
31. O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703-706.
32. O. M. Yaghi and H. Li, *Journal of the American Chemical Society*, 1995, **117**, 10401-10402.
33. K. Susumu and K. Mitsuru, 1998, **71**, 1739-1753.
34. H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276.
35. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science*, 1999, **283**, 1148-1150.
36. C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, **124**, 13519-13526.
37. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469-472.
38. G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, **43**, 6296-6301.
39. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040-2042.
40. Y.-Q. Tian, C.-X. Cai, Y. Ji, X.-Z. You, S.-M. Peng and G.-H. Lee, *Angewandte Chemie*, 2002, **114**, 1442-1444.
41. X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang and X.-M. Chen, *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**, 1557-1559.
42. Y. Liu, V. C. Kravtsov, R. Larsen and M. Eddaoudi, *Chemical Communications*, 2006, 1488-1490.
43. S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**, 14176-14177.
44. P. M. Schoenecker, C. G. Carson, H. Jasuja, C. J. J. Flemming and K. S. Walton, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, **51**, 6513-6519.
45. J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 15834-15842.
46. A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Nature Reviews Materials*, 2016, **1**, 15018.
47. N. C. Burtch, H. Jasuja and K. S. Walton, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 10575-10612.
48. S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li and H.-C. Zhou, *Advanced Materials*, 2018, **30**, 1704303.

49. T. Devic and C. Serre, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 6097-6115.
50. W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li and S. K. Ghosh, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 3242-3285.
51. Y.-B. Huang, J. Liang, X.-S. Wang and R. Cao, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 126-157.
52. M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre and P. Horcajada, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **307**, 342-360.
53. L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **307**, 361-381.
54. G. D. Pirngruber, L. Hamon, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, E. Lenoir, V. Guillerm, C. Serre and T. Devic, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 762-776.
55. A. Schoedel, Z. Ji and O. M. Yaghi, *Nature Energy*, 2016, **1**, 16034.
56. C. A. Trickett, A. Helal, B. A. Al-Maythalony, Z. H. Yamani, K. E. Cordova and O. M. Yaghi, *Nature Reviews Materials*, 2017, **2**, 17045.
57. Z. Hu, Y. Wang, B. B. Shah and D. Zhao, *Advanced Sustainable Systems*, 2019, **3**, 1800080.
58. Z. Zhang, Y. Zhao, Q. Gong, Z. Li and J. Li, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 653-661.
59. Q. Wang, J. Bai, Z. Lu, Y. Pan and X. You, *Chemical Communications*, 2016, **52**, 443-452.
60. J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1477-1504.
61. J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena and H.-C. Zhou, *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, **255**, 1791-1823.
62. M. Eddaoudi, H. Li and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2000, **122**, 1391-1397.
63. A. R. Millward and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 17998-17999.
64. S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**, 13519-13521.
65. A. Vimont, J.-M. Goupil, J.-C. Lavalley, M. Daturi, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, G. Férey and N. Audebrand, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 3218-3227.
66. S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 10870-10871.
67. P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jhung and G. Férey, *Langmuir*, 2008, **24**, 7245-7250.
68. A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel and R. A. Fischer, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 6062-6096.
69. G. Férey, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 4073-4089.
70. G. Férey and C. Serre, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1380-1399.
71. T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 1127-1136.
72. P. Serra-Crespo, E. Gobechiya, E. V. Ramos-Fernandez, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, E. Stavitski, C. E. A. Kirschhock, J. A. Martens, F. Kapteijn and J. Gascon, *Langmuir*, 2012, **28**, 12916-12922.
73. F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chemical Communications*, 2008, DOI: 10.1039/B809419E, 4732-4734.

74. S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock, P. Serra-Crespo, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 740-750.
75. S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange and G. Férey, *Chemical Communications*, 2006, 284-286.
76. C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk and G. Férey, *Science*, 2007, **315**, 1828-1831.
77. A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, 2010, **43**, 58-67.
78. R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 3875-3877.
79. S. Biswas, D. E. P. Vanpoucke, T. Verstraelen, M. Vandichel, S. Couck, K. Leus, Y.-Y. Liu, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, J. F. M. Denayer and P. Van Der Voort, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 22784-22796.
80. G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606-15613.
81. S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer and P. Van Der Voort, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 4730-4737.
82. Z. Hu, Y. Wang, S. Farooq and D. Zhao, 2017, **63**, 4103-4114.
83. S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 9518-9526.
84. P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekel, G. Férey and C. Serre, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 17839-17847.
85. T. Devic, F. Salles, S. Bourrelly, B. Moulin, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, A. Vimont, J.-C. Lavalley, H. Leclerc, G. Clet, M. Daturi, P. L. Llewellyn, Y. Filinchuk and G. Férey, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 10266-10273.
86. C. Serre, F. Millange, T. Devic, N. Audebrand and W. Van Beek, *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**, 1550-1557.
87. J. An, S. J. Geib and N. L. Rosi, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 38-39.
88. Y. Chen and J. Jiang, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 982-988.
89. W. L. Queen, M. R. Hudson, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. I. Gonzalez, J. S. Lee, D. Gygi, J. D. Howe, K. Lee, T. A. Darwish, M. James, V. K. Peterson, S. J. Teat, B. Smit, J. B. Neaton, J. R. Long and C. M. Brown, *Chemical Science*, 2014, **5**, 4569-4581.
90. S. D. Supekar and S. J. Skerlos, *Environmental Science & Technology*, 2015, **49**, 12576-12584.
91. J. Yu, L.-H. Xie, J.-R. Li, Y. Ma, J. M. Seminario and P. B. Balbuena, *Chemical Reviews*, 2017, **117**, 9674-9754.
92. A. Demessence, D. M. D'Alessandro, M. L. Foo and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 8784-8786.
93. T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 7056-7065.
94. S. Ye, X. Jiang, L.-W. Ruan, B. Liu, Y.-M. Wang, J.-F. Zhu and L.-G. Qiu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **179**, 191-197.
95. H. Li and M. R. Hill, *Accounts of Chemical Research*, 2017, **50**, 778-786.
96. H. Li, M. M. Sadiq, K. Suzuki, R. Ricco, C. Doblin, A. J. Hill, S. Lim, P. Falcaro and M. R. Hill, *Advanced Materials*, 2016, **28**, 1839-1844.

97. T. Remy, S. A. Peter, S. Van der Perre, P. Valvekens, D. E. De Vos, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 9301-9310.
98. M. M. Sadiq, H. Li, A. J. Hill, P. Falcaro, M. R. Hill and K. Suzuki, *Chemistry of Materials*, 2016, **28**, 6219-6226.
99. F. Luo, C. B. Fan, M. B. Luo, X. L. Wu, Y. Zhu, S. Z. Pu, W.-Y. Xu and G.-C. Guo, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 9298-9301.
100. R. Lyndon, K. Konstas, B. P. Ladewig, P. D. Southon, P. C. J. Kepert and M. R. Hill, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 3695-3698.
101. H. Li, M. R. Martinez, Z. Perry, H.-C. Zhou, P. Falcaro, C. Doblin, S. Lim, A. J. Hill, B. Halstead and M. R. Hill, *Chemistry – A European Journal*, 2016, **22**, 11176-11179.
102. J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**, 99-102.
103. H. Li, M. M. Sadiq, K. Suzuki, C. Doblin, S. Lim, P. Falcaro, A. J. Hill and M. R. Hill, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 18757-18762.
104. T. Chronopoulos, Y. Fernandez-Diez, M. M. Maroto-Valer, R. Ocone and D. A. Reay, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, **197**, 288-290.
105. S. J. McGurk, C. F. Martín, S. Brandani, M. B. Sweatman and X. Fan, *Applied Energy*, 2017, **192**, 126-133.
106. J. Yang, H. Y. Tan, Q. X. Low, B. P. Binks and J. M. Chin, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 6440-6446.
107. B. Kuang, W. Song, M. Ning, J. Li, Z. Zhao, D. Guo, M. Cao and H. Jin, *Carbon*, 2018, **127**, 209-217.
108. K. Wang, Y. Chen, R. Tian, H. Li, Y. Zhou, H. Duan and H. Liu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b00965.
109. K. Zhang, F. Wu, A. Xie, M. Sun and W. Dong, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 33041-33048.
110. X. Liang, B. Quan, G. Ji, W. Liu, H. Zhao, S. Dai, J. Lv and Y. Du, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**, 10570-10579.
111. R. Qiang, Y. Du, H. Zhao, Y. Wang, C. Tian, Z. Li, X. Han and P. Xu, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 13426-13434.
112. W. Liu, L. Liu, G. Ji, D. Li, Y. Zhang, J. Ma and Y. Du, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **5**, 7961-7971.
113. H. Wang, L. Xiang, W. Wei, J. An, J. He, C. Gong and Y. Hou, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 42102-42110.
114. Y. Huang, Y. Wang, Z. Li, Z. Yang, C. Shen and C. He, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, **118**, 26027-26032.
115. Z. Wang and S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1315-1329.
116. Y. Ye, W. Guo, L. Wang, Z. Li, Z. Song, J. Chen, Z. Zhang, S. Xiang and B. Chen, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 15604-15607.
117. M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino and K. P. Lillerud, *Chemistry of Materials*, 2010, **22**, 6632-6640.
118. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 1304-1315.
119. L. N. McHugh, M. J. McPherson, L. J. McCormick, S. A. Morris, P. S. Wheatley, S. J. Teat, D. McKay, D. M. Dawson, C. E. F. Sansome, S. E. Ashbrook, C. A. Stone, M. W. Smith and R. E. Morris, *Nature Chemistry*, 2018, **10**, 1096-1102.
120. Q.-L. Zhu and Q. Xu, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 5468-5512.

121. S. Li and F. Huo, *Nanoscale*, 2015, **7**, 7482-7501.
122. X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu and S.-D. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 3584-3616.
123. Y. Zheng, S. Zheng, H. Xue and H. Pang, *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**, 1804950.
124. B. C. Brodie, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1859, **149**.
125. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *Journal of the American Chemical Society*, 1958, **80**, 1339-1339.
126. K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett and A. Zettl, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 4467-4472.
127. K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda and M. Chhowalla, *Nat Chem*, 2010, **2**, 1015-1024.
128. J. Abraham, K. S. Vasu, C. D. Williams, K. Gopinadhan, Y. Su, C. T. Cherian, J. Dix, E. Prestat, S. J. Haigh, I. V. Grigorieva, P. Carbone, A. K. Geim and R. R. Nair, *Nature Nanotechnology*, 2017, **12**, 546.
129. C.-N. Yeh, K. Raidongia, J. Shao, Q.-H. Yang and J. Huang, *Nature Chemistry*, 2015, **7**, 166.
130. Z. P. Smith and B. D. Freeman, *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**, 10286-10288.
131. C. Anichini, W. Czepa, D. Pakulski, A. Aliprandi, A. Ciesielski and P. Samorì, *Chemical Society Reviews*, 2018, **47**, 4860-4908.
132. R. Balasubramanian and S. Chowdhury, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 21968-21989.
133. A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla and V. B. Shenoy, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 581.
134. M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R. M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho and Y. Chabal, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 19761-19781.
135. W. Chen and L. Yan, *Nanoscale*, 2010, **2**, 559-563.
136. N. Liu, W. Huang, X. Zhang, L. Tang, L. Wang, Y. Wang and M. Wu, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**, 119-128.
137. Y. Hu, J. Wei, Y. Liang, H. Zhang, X. Zhang, W. Shen and H. Wang, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**, 2048-2052.
138. X. Zhou, W. Huang, J. Liu, H. Wang and Z. Li, *Chemical Engineering Science*, 2017, **167**, 98-104.
139. Y. Zhang, G. Li, H. Lu, Q. Lv and Z. Sun, *RSC Advances*, 2014, **4**, 7594-7600.
140. N. A. Travlou, K. Singh, E. Rodriguez-Castellon and T. J. Bandosz, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 11417-11429.
141. C. Petit and T. J. Bandosz, *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**, 2108-2117.
142. Y. Cao, Y. Zhao, Z. Lv, F. Song and Q. Zhong, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **27**, 102-107.
143. S. Liu, L. Sun, F. Xu, J. Zhang, C. Jiao, F. Li, Z. Li, S. Wang, Z. Wang, X. Jiang, H. Zhou, L. Yang and C. Schick, *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**, 818-823.
144. Y. Shen, Z. Li, L. Wang, Y. Ye, Q. Liu, X. Ma, Q. Chen, Z. Zhang and S. Xiang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 593-599.
145. R. Kumar, K. Jayaramulu, T. K. Maji and C. N. R. Rao, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 4947-4949.
146. Y. Wang, W. Zhang, X. Wu, C. Luo, T. Liang and G. Yan, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, **416**, 226-230.

147. P. C. Banerjee, D. E. Lobo, R. Middag, W. K. Ng, M. E. Shaibani and M. Majumder, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 3655-3664.
148. J. Yang, F. Zhao and B. Zeng, *RSC Advances*, 2015, **5**, 22060-22065.
149. Z. Guo, M. V. Reddy, B. M. Goh, A. K. P. San, Q. Bao and K. P. Loh, *RSC Advances*, 2013, **3**, 19051-19056.
150. M. Jahan, Z. Liu and K. P. Loh, *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**, 5363-5372.
151. X. Zhou, W. Huang, J. Shi, Z. Zhao, Q. Xia, Y. Li, H. Wang and Z. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 4722-4730.
152. K. Jayaramulu, K. K. R. Datta, C. Rösler, M. Petr, M. Otyepka, R. Zboril and R. A. Fischer, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**, 1178-1182.
153. C. Petit and T. J. Bandosz, *Advanced Materials*, 2009, **21**, 4753-4757.
154. C. Petit and T. J. Bandosz, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **447**, 139-151.
155. B. Chen, Y. Zhu and Y. Xia, *RSC Advances*, 2015, **5**, 30464-30471.
156. X. Qiu, X. Wang and Y. Li, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 3874-3877.
157. D. Kim, D. W. Kim, W. G. Hong and A. Coskun, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 7710-7717.
158. G. Yu, J. Xia, F. Zhang and Z. Wang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017, **801**, 496-502.
159. K. Zhang, A. Xie, M. Sun, W. Jiang, F. Wu and W. Dong, *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **199**, 340-347.
160. J. Xu, S. He, H. Zhang, J. Huang, H. Lin, X. Wang and J. Long, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 24261-24271.
161. S. He, Z. Li, L. Ma, J. Wang and S. Yang, *New Journal of Chemistry*, 2017, **41**, 14209-14216.
162. R. Kumar, D. Raut, U. Ramamurty and C. N. R. Rao, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**, 7857-7861.
163. M. Jahan, Q. Bao, J.-X. Yang and K. P. Loh, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 14487-14495.
164. M. Benzaqui, R. S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcos, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou and C. Serre, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 10326-10338.
165. X. Cheng, A. Zhang, K. Hou, M. Liu, Y. Wang, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 13698-13705.
166. B. Seoane, S. Castellanos, A. Dikhtiarenko, F. Kapteijn and J. Gascon, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **307**, 147-187.
167. J. H. Lee, J. Jaworski and J. H. Jung, *Nanoscale*, 2013, **5**, 8533-8540.
168. L. Shen, L. Huang, S. Liang, R. Liang, N. Qin and L. Wu, *RSC Advances*, 2014, **4**, 2546-2549.
169. J. Cai, J.-Y. Lu, Q.-Y. Chen, L.-L. Qu, Y.-Q. Lu and G.-F. Gao, *New Journal of Chemistry*, 2017, **41**, 3882-3886.
170. J. Li, Q. Wu, X. Wang, Z. Chai, W. Shi, J. Hou, T. Hayat, A. Alsaedi and X. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 20398-20406.
171. R. Liang, L. Shen, F. Jing, N. Qin and L. Wu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 9507-9515.
172. Z. Bian, J. Xu, S. Zhang, X. Zhu, H. Liu and J. Hu, *Langmuir*, 2015, **31**, 7410-7417.

173. F. Zhang, L. Liu, X. Tan, X. Sang, J. Zhang, C. Liu, B. Zhang, B. Han and G. Yang, *Soft Matter*, 2017, **13**, 7365-7370.
174. J. Meng, X. Chen, Y. Tian, Z. Li and Q. Zheng, *Chemistry – A European Journal*, 2017, **23**, 17521-17530.
175. C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern and U. Kaiser, *Nano Letters*, 2010, **10**, 1144-1148.
176. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, **45**, 1558-1565.
177. X. Li, Z. Le, X. Chen, Z. Li, W. Wang, X. Liu, A. Wu, P. Xu and D. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **236**, 501-508.
178. M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus and R. Saito, *Nano Letters*, 2010, **10**, 751-758.
179. G. Bottari, M. Á. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Pérez, D. M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza and T. Torres, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 4464-4500.
180. S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M. M. Velázquez, A. Cornet and A. Cirera, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 10123-10129.
181. D. López-Díaz, M. López Holgado, J. L. García-Fierro and M. M. Velázquez, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**, 20489-20497.
182. Y. Wei, Z. Hao, F. Zhang and H. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 14779-14785.
183. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 101.
184. O. C. Compton and S. T. Nguyen, *Small*, 2010, **6**, 711-723.
185. B. Tang, Z. Xiong, X. Yun and X. Wang, *Nanoscale*, 2018, **10**, 4113-4122.
186. J.-J. Shao, W. Lv and Q.-H. Yang, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 5586-5612.
187. S. Bonakala, A. Lalitha, J. E. Shin, F. Moghadam, R. Semino, H. B. Park and G. Maurin, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 33619-33629.
188. L. Sun, M. G. Campbell and M. Dincă, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**, 3566-3579.
189. Z. Li, Y. Yao, Z. Lin, K.-S. Moon, W. Lin and C. Wong, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 4781-4783.
190. Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2010, **48**, 2118-2122.
191. A. M. Schwenke, S. Hoeppener and U. S. Schubert, *Advanced Materials*, 2015, **27**, 4113-4141.
192. V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billemont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 1383-1389.
193. C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle and G. Férey, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 1451-1457.
194. P. L. Llewellyn, M. Garcia-Rates, L. Gaberová, S. R. Miller, T. Devic, J.-C. Lavalley, S. Bourrelly, E. Bloch, Y. Filinchuk, P. A. Wright, C. Serre, A. Vimont and G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 4208-4216.
195. A. Zarate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sanchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, E. Gonzalez-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Advances*, 2016, **6**, 9978-9983.

196. E. Stavitski, E. A. Pidko, S. Couck, T. Remy, E. J. M. Hensen, B. M. Weckhuysen, J. Denayer, J. Gascon and F. Kapteijn, *Langmuir*, 2011, **27**, 3970-3976.
197. M. Mihaylov, K. Chakarova, S. Andonova, N. Drenchev, E. Ivanova, A. Sabetghadam, B. Seoane, J. Gascon, F. Kapteijn and K. Hadjiivanov, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**, 23584-23595.
198. B. Arstad, H. Fjellvåg, K. O. Kongshaug, O. Swang and R. Blom, *Adsorption*, 2008, **14**, 755-762.
199. T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas and F. Taulelle, *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8**, 765-772.
200. A. Sabetghadam, X. Liu, M. Benzaqui, E. Gkaniatsou, A. Orsi, M. M. Lozinska, C. Sicard, T. Johnson, N. Steunou, P. A. Wright, C. Serre, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chemistry – A European Journal*, 2018, **24**, 7949-7956.
201. Q. Yang, A. D. Wiersum, P. L. Llewellyn, V. Guillerm, C. Serre and G. Maurin, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 9603-9605.
202. Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian and D. Zhao, *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**, 4862-4868.
203. Z. Hu, A. Nalaparaju, Y. Peng, J. Jiang and D. Zhao, *Inorganic Chemistry*, 2016, **55**, 1134-1141.
204. S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre, P. Horcajada, D. Paula da Cunha, V. Guillerm, E. de Souza Costa, F. Taulelle and C. Martineau, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 2168-2177.
205. S. Biswas and P. Van Der Voort, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **2013**, 2154-2160.
206. F. Ragon, B. Campo, Q. Yang, C. Martineau, A. D. Wiersum, A. Lago, V. Guillerm, C. Hemsley, J. F. Eubank, M. Vishnuvarthan, F. Taulelle, P. Horcajada, A. Vimont, P. L. Llewellyn, M. Daturi, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre, T. Devic and G. Clet, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 3294-3309.
207. Z. Hu and D. Zhao, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 19018-19040.
208. Q. Yang, S. Vaesen, F. Ragon, A. D. Wiersum, D. Wu, A. Lago, T. Devic, C. Martineau, F. Taulelle, P. L. Llewellyn, H. Jobic, C. Zhong, C. Serre, G. De Weireld and G. Maurin, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 10316-10320.
209. T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn and M. Latroche, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 10223-10230.
210. V. Benoit, N. Chanut, R. S. Pillai, M. Benzaqui, I. Beurroies, S. Devautour-Vinot, C. Serre, N. Steunou, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**, 2081-2090.
211. F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang and O. M. Yaghi, *Science Advances*, 2018, **4**, 3198.
212. J. S. Chang, U. H. Lee, Y. K. Hwang, C. Serre, T. Devic, A. Cadiau, N. Stock, N. Reimer and M. T. Wharmby, WO2016186454A1, 2016.

Chapitre II

Synthèse et caractérisation de composites
MOF/Oxyde de graphène

Table des matières

I. Introduction 56
II. Les solides de départ 57
1. Les MOFs 57
2. Le GO 60
III. Les composites MOF/GO 63
1. Synthèse : généralités 63
2. Exemples types 66
a. UiO-66-btc/GO 66
b. MIL-96(Al) et NH_2-MIL-53(Al) 72
3. MIL-69/GO 76
4. Mise en évidence des différences entre composites post-synthèse et *in situ*. 83
a. MIL-91/GO 83
b. MIL-91/rGO 99
IV. Adsorption CO_2 et permittivité des composites 106
1. MIL-91/GO 108
2. UiO-66-btc/GO 110
3. MIL-69/GO 112
4. NH_2-MIL-53/GO 114
5. MIL-96/GO 115
6. Récapitulatif 117
V. Conclusion 119
Références 122

I. Introduction

Cinq MOFs déjà connus pour leurs propriétés intéressantes de capture du CO_2 ont été étudiés pendant cette thèse dans le but de réaliser des composites MOF/GO : MIL-91(Ti), MIL-69(Al), MIL-96(Al), UiO-66-btc(Zr) et NH_2-MIL-53(Al). Ils ont dans un premier temps été synthétisés et caractérisés selon des procédures reportées dans la littérature sauf pour le MIL-91(Ti) et l'UiO-66-btc(Zr) dont les protocoles ont été modifiés. Les composites MOF/GO ont ensuite été élaborés selon deux méthodes de synthèse : *in situ* et post-synthèse, présentées au chapitre I. Pour chacune de ces méthodes, différentes quantités d'oxyde de graphène ont été utilisées afin d'optimiser à la fois l'adsorption du CO_2, mais aussi l'absorption des micro-ondes.

La première partie de ce chapitre se focalise sur les différentes synthèses et caractérisations de trois composites MOF/GO par DRX, spectroscopie IR, ATG, microscopies électroniques et porosimétrie à l'azote. Nous verrons que les caractérisations des composites à base d'UiO-66-btc(Zr), de NH_2-MIL-53(Al) et de MIL-96(Al) ont donné lieu à des tendances similaires. En effet, les analyses par DRX et IR ont confirmé l'obtention du MOF au sein du composite *in situ* mais ne nous ont pas apporté d'informations quant aux différences structurales entre les composites post-synthèse et *in situ*, et ne permettent pas de discerner de signature caractéristique du GO au sein des composites. Néanmoins, grâce à la microscopie électronique nous avons pu observer l'effet de la quantité du GO sur la taille des particules de MOF ainsi que l'arrangement entre les feuillets et celles-ci. En outre, les résultats d'adsorption suggèrent des microstructures différentes selon la synthèse employée.

La seconde partie porte sur l'analyse d'un cas particulier : les composites MIL-69/GO. Il a été observé qu'en présence de GO, un changement de morphologie des particules de MOF se produit. Les différentes caractérisations ont démontré que les particules ont une croissance épitaxiale notamment grâce à des interactions spécifiques entre le ligand du MOF et les feuillets de GO. Cette partie se présentera sous la forme d'une publication en cours de révision.

Les composites MIL-91/GO sont présentés dans une troisième partie car la synthèse *in situ* a dû être optimisée (*in situ*') afin d'éviter la présence d'une quantité importante de ligand libre. Ces composites ont été étudiés pour mettre en évidence, notamment grâce à l'XPS et au MET haute-résolution, des différences structurales notables entre les composites *in situ'* et post-synthèse. Afin d'illustrer l'effet de la synthèse sur l'organisation des matériaux au sein des composites et donc leurs propriétés, la conductivité électronique avant et après calcination sera présentée. Nous verrons que les composites *in situ'* et post-synthèse ont des comportements électriques bien différents.

Enfin, la dernière partie présente les résultats d'adsorption du CO_2 et d'absorption des micro-ondes pour tous les composites. Les mesures de permittivité ont été réalisées par un partenaire du projet Européen, Rudolf Emmerich du Fraunhofer Institute à Karlsruhe (Allemagne). L'ensemble de ces données nous a permis de sélectionner les trois meilleurs candidats pour l'application étudiée. Ceux-ci ont ensuite été synthétisés et mis en forme à l'échelle de 30 g puis de 200 g (chapitre III).

II. Les solides de départ

1. Les MOFs

Les cinq MOFs étudiés au cours de cette thèse ont tous été publiés durant les deux dernières décades. Les premiers protocoles reportés décrivent leur synthèse en conditions hydro- ou solvothermales (autoclave), peu adaptées à l'obtention de larges quantités telles que demandées dans le cadre de ce projet. De ce fait, des méthodes de synthèse au reflux ont été utilisées pour cette thèse, ce qui nous a permis par la suite d'utiliser des réacteurs double enveloppe (chapitre III). Les protocoles de synthèse détaillés sont donnés en annexe 2.

Pour le **MIL-69(Al)**, la synthèse décrite par Sabetghadam *et al.* a été utilisée sans modifications.[1] Elle implique la dissolution du ligand 2,6-NDC en présence de base et de la source métallique pour un ratio 2,6-NDC/$Al(NO_3)_3$/NaOH 1/2/2 dans un milieu H_2O/DMF 50/50. Le produit est ensuite lavé trois fois dans l'éthanol au reflux pendant 2 heures afin d'éliminer le ligand libre et le DMF. Les caractérisations obtenues sont en accord avec les résultats publiés.

Le **NH_2-MIL-53(Al)** a été synthétisé en utilisant les résultats issus d'un projet européen précédent (M_4CO_2), à savoir au reflux pendant 16 heures, avec un sel d'aluminium et le ligand dans l'eau en présence de base. Le ligand libre est ensuite éliminé par lavage dans le DMF pendant 16 heures, puis le DMF est remplacé soit par du méthanol soit par de l'éthanol grâce à trois lavages successifs au reflux pendant 2 heures.

Pour le **MIL-96(Al)**, différentes synthèses au reflux ont été décrites dans la littérature par Benzaqui *et al*.[2] Nous avons vu au chapitre I que la synthèse dans l'eau n'a pu être mise à l'échelle à cause de conditions très diluées. De ce fait, la synthèse en milieu H_2O/ DMF a été sélectionnée. Celle-ci implique un ratio BTC/$Al(NO_3)_3$/acide acétique de 1/1/2.5. Différentes concentrations ont été utilisées au cours de cette thèse afin de faire varier la taille des particules et d'étudier l'effet de ce paramètre sur les interactions entre les particules et les feuillets de GO. Les résultats obtenus en termes de taille sont légèrement différents par rapport à ce qui a été reporté et sont donc détaillés ici. La première concentration utilisée est de 40 mmol/L et la seconde est de 160 mmol/L (du

précurseur métallique, en conservant le même ratio par rapport au ligand et à l'acide acétique). Ces deux synthèses permettent l'obtention du MIL-96(Al) avec une bonne cristallinité (Annexe 2 Fig. 1). A 40 mmol/L de source métallique, les particules de MIL-96 ont un diamètre moyen de 118 ± 11 nm (Fig. 1.1)) tandis qu'à 160 mmol/L, elles ont un diamètre moyen de 1220 ± 117 nm (Fig. 1.2)). Afin de les distinguer dans ce chapitre, les matériaux obtenus via la synthèse la moins concentrée seront annotées « NPs ». La taille moyenne a été obtenue en mesurant une centaine de particules.

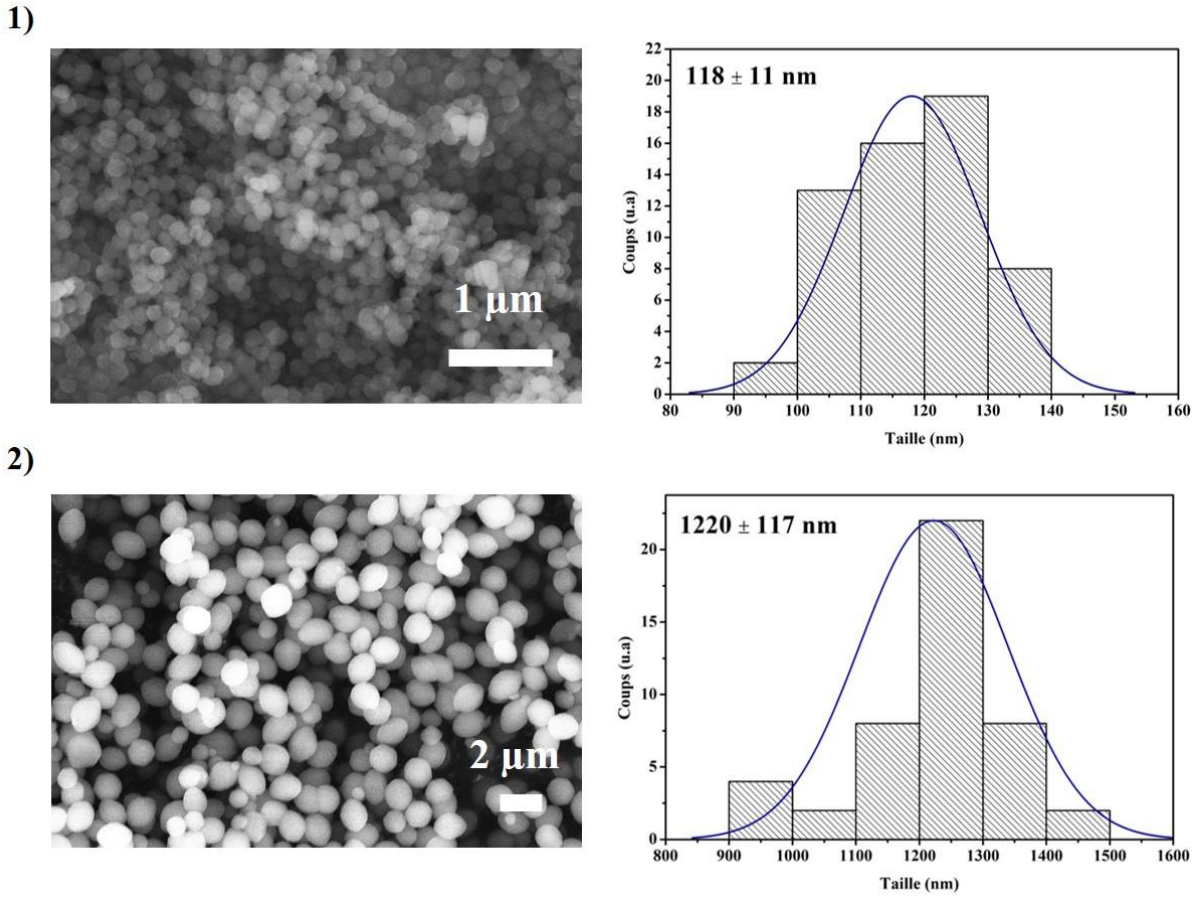


Figure 1. Images MEB et histogrammes de distribution en taille du 1) MIL-96 « NPs » synthétisé à partir de la solution à 40 mmol/g d'$Al(NO_3)_3$ 2) MIL-96 synthétisé à partir de la solution à 160 mmol/g d'$Al(NO_3)_3$.

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K ont été mesurées afin de contrôler l'effet de la taille des particules sur la surface spécifique BET. Comme illustré par la figure 2, les particules micrométriques ont une surface spécifique BET légèrement supérieure à celle des nanoparticules avec 730 ± 10 m^2/g contre 650 ± 20 m^2/g, respectivement (les écarts types des surfaces spécifiques sont donnés quand plusieurs échantillons issus d'un même protocole ont été synthétisés et comprennent donc les incertitudes liées à la mesure et la reproductibilité de l'échantillon).

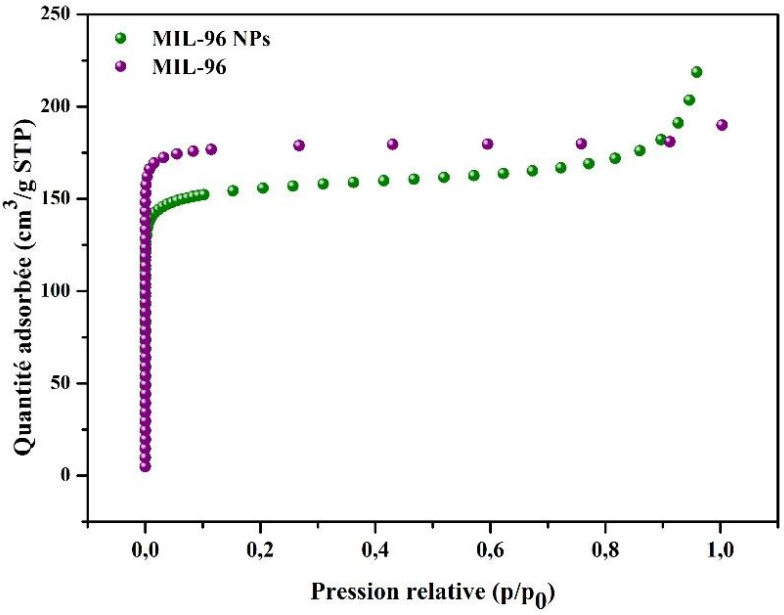


Figure 2. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-96 NPs et du MIL-96.

La synthèse du **MIL-91(Ti)** a été modifiée par rapport à celle décrite par Benoit *et al.*[3] En effet, la procédure reportée implique l'utilisation d'une base pour déprotoner partiellement le ligand avec un ratio ligand/métal/NaOH de 1/1/0.5. Cependant, nous avons rencontré des problèmes de reproductibilité. Or, sans ajout de base, le MIL-91(Ti) a également pu être obtenu. Les caractérisations (DRX, IR, ATG, porosimétrie, microscopies électroniques) sont en accord avec les résultats publiés et démontrent que l'absence de base n'a pas conduit à des modifications dans le matériau final.

Enfin, l'**UiO-66-btc(Zr)** a tout d'abord été synthétisé selon une procédure publiée.[4] En revanche, comme nous le verrons pas la suite, les composites UiO-66-btc/GO *in situ* n'ont pu être obtenus en suivant ce protocole. Celui-ci a donc été modifié : 10 équivalents d'acide acétique (par rapport au métal) ont été ajoutés aux réactifs. Le composite a ainsi pu être synthétisé avec une bonne cristallinité. De ce fait, le MOF pur a également été produit selon cette procédure. Le diffractogramme RX de ce dernier est en accord avec le matériau synthétisé sans acide acétique (Annexe 2 Fig. 2). On observe néanmoins que les pics de diffraction sont légèrement plus fins, suggérant la formation de cristallites plus grands. Ceci est probablement dû à la présence de l'acide acétique comme modulateur qui permet de ralentir la réaction via la complexation du métal. Des particules de diamètre moyen de 300 ± 60 nm ont été obtenues, plus grandes que celles formées sans acide acétique dans la littérature (environ 200 nm). Enfin, les surfaces spécifiques BET des produits obtenus avec et sans acide acétique sont relativement proches avec 650 ± 60 m²/g et 720 ± 40 m²/g, respectivement.

2. Le GO

Le GO utilisé pendant cette thèse a été fourni par le partenaire du projet Européen Graphenea (Saint-Sébastien, Espagne) sous la forme d'une suspension à 3wt% dans l'eau. Afin de réaliser les différentes caractérisations sans réduire le GO, cette suspension a été séchée à 50 °C sous vide. Tous les composites ont été synthétisés avec du GO préalablement dispersé grâce à une pointe à ultrasons. De ce fait, les caractérisations ont été effectuées sur la suspension séchée directement et sur la suspension préalablement dispersée par ultrasons puis séchée. Sur la gamme angulaire étudiée, le diffractogramme RX du GO non dispersé montre un pic à 10.3 ° qui correspond au plan [001] et est relatif à la distance interfeuillets (ici 8.5 Å). En revanche, quand le GO a été dispersé, aucun pic n'est visible, démontrant la perte de périodicité de la distance entre les feuillets (Fig. 3).

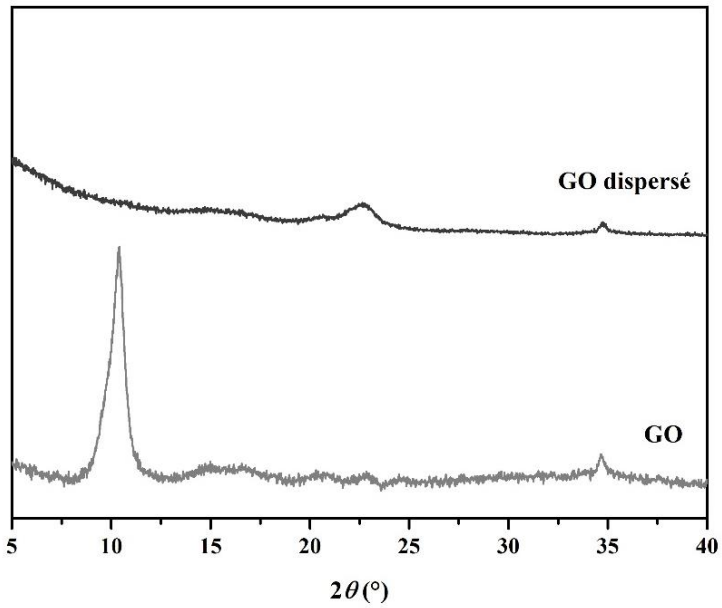


Figure 3. Diffractogrammes RX de feuillets de GO obtenus directement après séchage et des feuillets obtenus après dispersion par ultrasons puis séchage. Les pics à 22° et 34.7° proviennent du porte échantillon.

Du fait des différents groupements oxygénés du GO, sa courbe ATG se décompose en plusieurs étapes même si celles-ci restent encore à débattre (Fig. 4).[5-7] En outre, il a été démontré que la stabilité thermique de certains groupements dépend de leur position sur les feuillets ainsi que de leurs groupements voisins. L'attribution rigoureuse des pertes de masse à un type de groupement n'a donc pu être faite.

(i) Entre 25 et environ 120 °C la perte correspond à de l'eau physisorbée.

(ii) Entre 120 et 180 °C les espèces oxygénées les plus labiles se décomposent, probablement les acides carboxyliques et certains groupements hydroxy. Ceux-ci forment du CO_2, du CO et de l'eau.

(iii) Entre 180 et 270 °C on observe un changement de pente indiquant une autre décomposition.

(iv) A partir de 270 °C, les groupements moins labiles commencent à se décomposer.

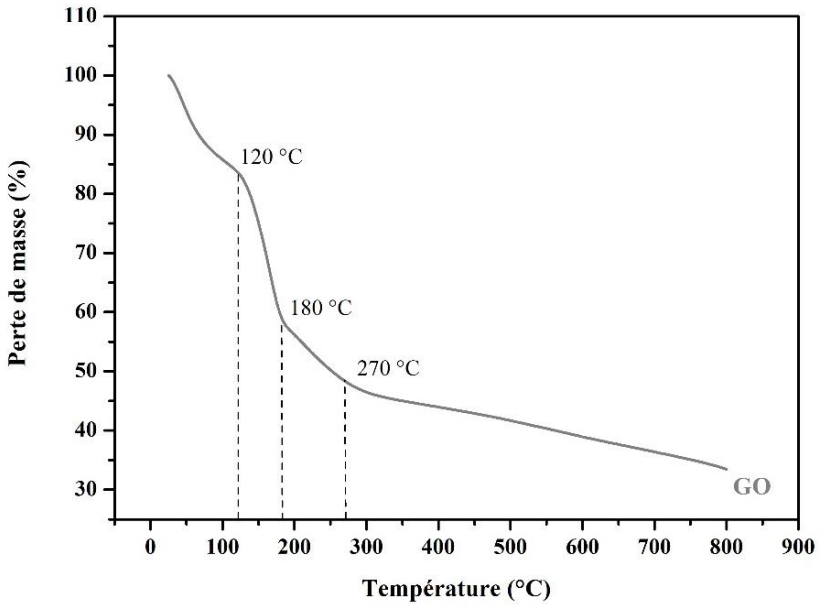
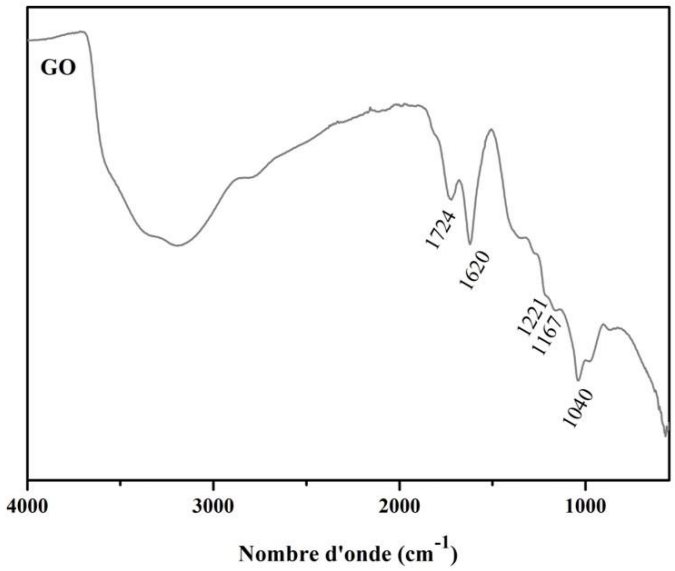


Figure 4. Courbe ATG sous N_2 à 3 °C/min du GO.

Le spectre IR a également été mesuré et montre les bandes caractéristiques du GO à savoir les différentes liaisons relatives aux groupements oxygénés (hydroxy, époxy, carbonyl et carboxyl) (Fig. 5). Sur le spectre Raman du GO dispersé, les bandes D et G sont visibles respectivement à 1350 et 1601 cm^{-1} ce qui est en accord avec les spectres Raman des différents oxydes de graphène reportés dans la littérature (Annexe 2 Fig. 3).[8-10]



Nombre d'onde (cm^{-1})	attribution
1040	ν(C-O)
1167	ν(C-O)
1221	ν(C-O)
1620	ν(C=C)
1724	ν(C=O)
3150 - 3600	ν(O-H)

Figure 5. Spectre IR et attribution des bandes du GO.

Afin d'estimer la taille des feuillets après la dispersion par ultrasons qui seront utilisés pour les différents composites, le GO dispersé a été analysé par MET (collaboration : Dr. Gilles Patriarche, C2N, Paris Saclay). La taille des feuillets varie de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres (Fig. 6).

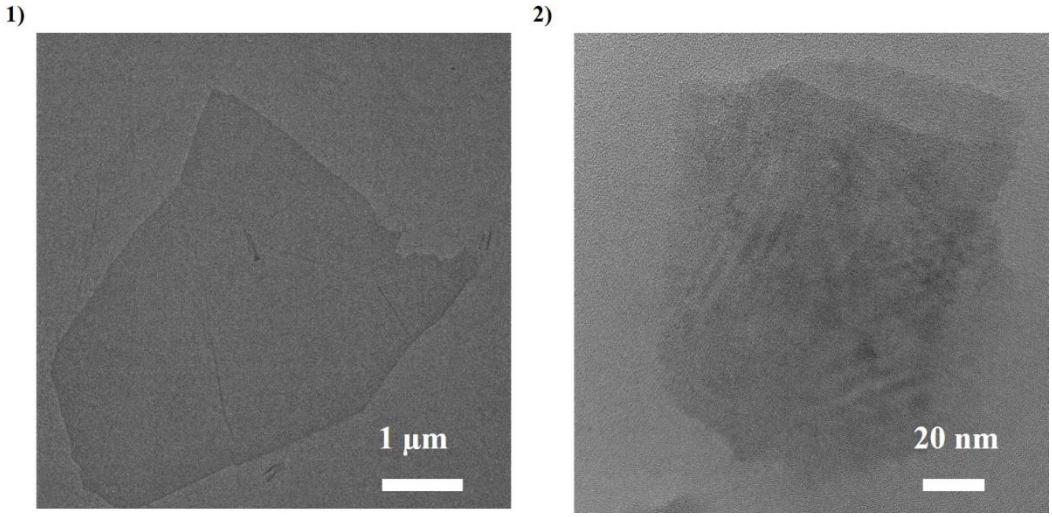


Figure 6. 1)2) Images MET de feuillets de GO après dispersion par ultrasons.

Enfin, le GO est non poreux à l'azote à 77 K, comme démontré par l'isotherme d'adsorption correspondante (Annexe 2 Fig. 4). Une surface externe relativement faible, d'environ 1 m^2/g a été mesurée. Il a néanmoins été démontré que la surface externe expérimentale est fortement sous-

évaluée par rapport à la surface externe réelle car les molécules d'azote ne parviennent pas à s'infiltrer entre les feuillets.[11] En effet, le séchage (par activation) entraine l'agglomération de ces derniers.

III. Les composites MOF/GO

1. Synthèse : généralités

Comme décrit dans le chapitre I, il existe plusieurs méthodes pour synthétiser les composites MOF/GO. Selon celle-ci, le composite final ne possède pas les mêmes propriétés et ce, entre autres, à cause d'interactions différentes entre le MOF et le GO. De ce fait, nous avons choisi d'étudier les composites élaborés selon deux types de synthèse, tout en gardant en mémoire que la simplicité de la synthèse reste un critère déterminant pour une mise à l'échelle :

(i) Synthèse *in situ*
(ii) Post-synthèse

La première méthode consiste à mélanger les précurseurs du MOF avec le GO préalablement dispersé par ultrasons avant d'utiliser les conditions de reflux requises pour la synthèse du MOF pur. La seconde consiste à former le MOF seul dans une première étape, puis de le faire réagir dans l'eau à température ambiante (TA) avec le GO à un pH pour lequel les deux matériaux ont des charges de surface opposées. On s'attend donc dans le premier cas à créer des liaisons de coordination entre le métal du MOF et les oxygènes du GO, et dans le second cas à créer des interactions électrostatiques entre le MOF chargé positivement et le GO chargé négativement.

Afin que les composites soient dans la bonne gamme d'absorption micro-onde (ε″), différentes quantités de GO ont été utilisées pour les deux voies de synthèse (Table 1 pour les composites *in situ*, Table 2 pour les composites post-synthèse). Les composites sont dénotés comme MOF/GO*x*wt% avec *x* la quantité théorique massique de GO, calculée par rapport au rendement du MOF pur.

Dans le cas de l'UiO-66-btc(Zr), le composite *in situ* n'a pu être obtenu qu'avec l'ajout d'acide acétique à la réaction, c'est pourquoi le MOF pur a également été synthétisé avec ce modulateur. Sans acide acétique, un composé amorphe a été obtenu. On peut avancer l'hypothèse que la présence des oxygènes du GO conduit à une croissance « trop » rapide menant à l'obtention d'un matériau constitué de nombreux défauts et donc non cristallin. La croissance une fois ralentie grâce à l'acide acétique, permet d'obtenir un composé plus ordonné et donc cristallin. Tous les résultats présentés concernant ce MOF ont donc été obtenus via la synthèse en présence d'acide acétique.

Table 1. Récapitulatif des composites synthétisés selon la méthode *in situ*.

MOF	Wt% GO
MIL-91(Ti)	5 ; 10 ; 20
MIL-96(Al)	2 ; 5 ; 10 ; 20
NH_2-MIL-53(Al)	5 ; 10 ; 20
MIL-69(Al)	5 ; 10 ; 20
UiO-66-btc(Zr)	5 ; 10 ; 20

Pour les composites post-synthèse, afin de déterminer une gamme de pH adéquate pour avoir des interactions électrostatiques attractives entre les deux matériaux, le potentiel zêta des cinq MOFs purs ainsi que du GO a été mesuré dans l'eau à température ambiante (Fig. 7). On constate un comportement en fonction du pH assez similaire pour les MOFs les plus hydrophiles (MIL-96, NH_2-MIL-53, UiO-66-btc et MIL-91) avec un basculement vers les charges négatives entre un pH de 2 et 5 tandis que le MOF le plus hydrophobe (MIL-69) reste positivement chargé sur toute la gamme étudiée. Cela est sans doute dû à la présence d'espèces différentes en surface des particules (ligand ou espèces minérales). Le GO reste quant à lui, hormis en milieu très acide, négativement chargé sur la gamme étudiée.

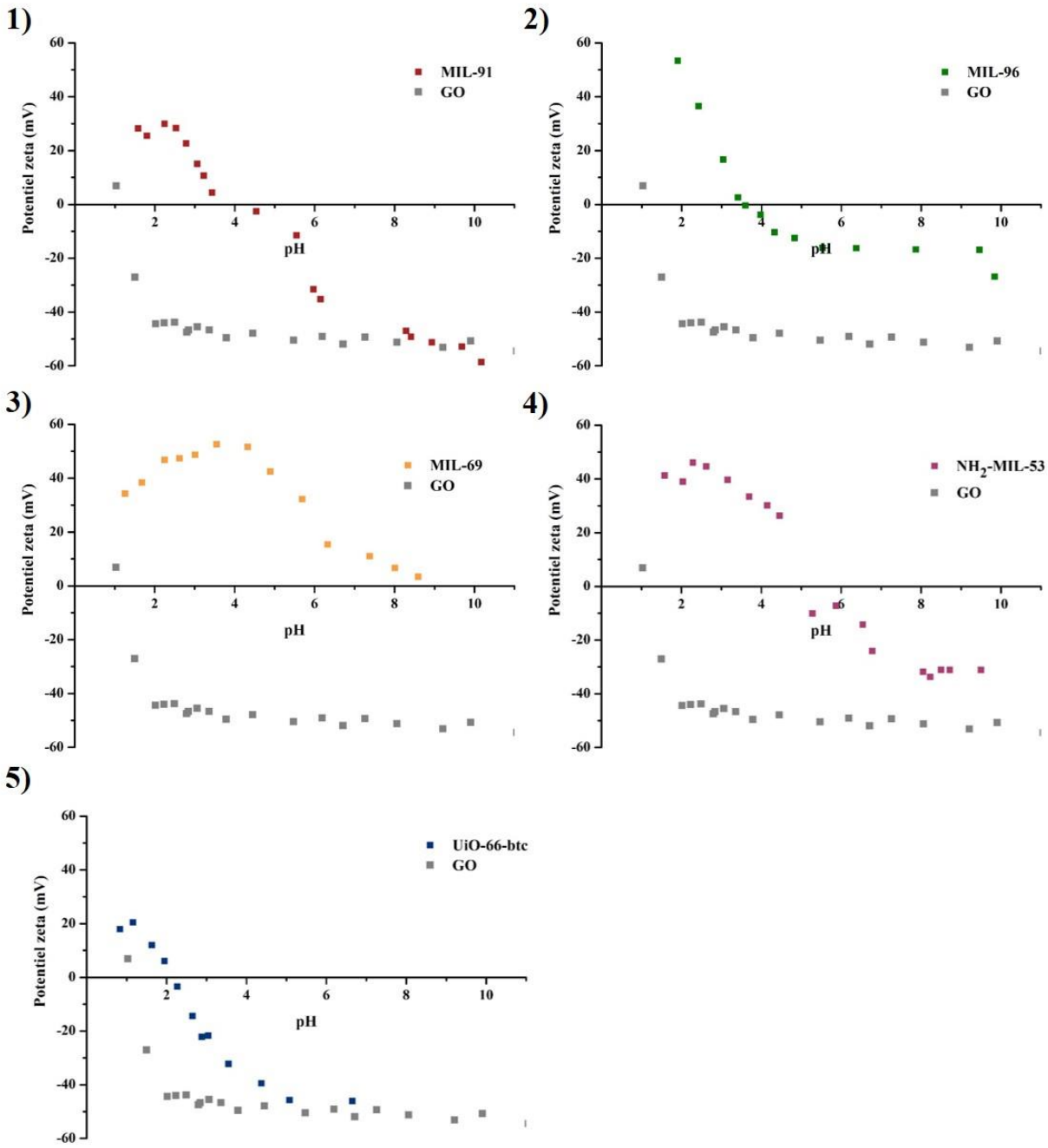


Figure 7. Potentiel zêta en fonction du pH du GO et de 1) MIL-91 2) MIL-96 3) MIL-69 4) NH_2-MIL-53 5) UiO-66-btc.

Une fois la gamme de pH établie, différents composites post-synthèse MOF/GO ont donc été synthétisés (Table 2).

Table 2. Récapitulatif des composites synthétisés selon la méthode post-synthèse.

MOF	Wt% GO	pH
MIL-91(Ti)	5	2.9
	20	2.8
MIL-96(Al)	5	3
NH_2-MIL-53(Al)	5	3.8
	10	2.8
MIL-69(Al)	5	4.7
	10	4.1
UiO-66-btc(Zr)	5	1.5
	10	1.4

2. Exemples types

Parmi les cinq MOFs étudiés, trois ont conduit à des conclusions similaires pour la plupart des techniques de caractérisation : UiO-66-btc, MIL-96 et NH_2-MIL-53. En effet, l'étude de leurs composites par DRX, IR, microscopies électroniques et ATG révèlent des tendances types. Pour la porosimétrie en revanche, le MIL-96 a donné des résultats particuliers. Dans un premier temps, le détail des caractérisations sera explicité pour les composites à base d'UiO-66-btc. Puis, les composites à base de MIL-96 et NH_2-MIL-53 seront regroupés dans une même sous partie et seront présentés plus brièvement du fait des similitudes entre les conclusions de ces matériaux avec ceux à base d'UiO-66-btc.

a. UiO-66-btc/GO

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il a été mis en évidence que certains MOFs ne peuvent se former avec une bonne cristallinité en présence d'oxyde de graphène. Cela a été attribué à une forte interaction entre les feuillets de GO et les espèces métalliques, perturbant la cristallisation du MOF. Afin de confirmer que l'UiO-66-btc(Zr) a bien été obtenu, en présence d'acide acétique et de GO, et que sa cristallinité au sein du composite *in situ* est similaire à celle du MOF pur, les différents composites ont été caractérisés par DRX et comparés au diffractogramme RX du MOF pur. Comme illustré par la figure 8, la cristallinité de l'UiO-66-btc(Zr) au sein des composites est similaire à celle du MOF pur. Aucun pic correspondant au GO n'est visible même dans le cas du composite avec 20wt% GO, démontrant que la présence du MOF

n'a pas conduit à une reconstitution de la périodicité de la distance entre les feuillets et ce, pour les deux types de composites étudiés. Ceci suggère, contrairement à ce qui a été observé dans certaines publications, que ces composites ne s'organisent pas en empilement ordonné de type « sandwich ».

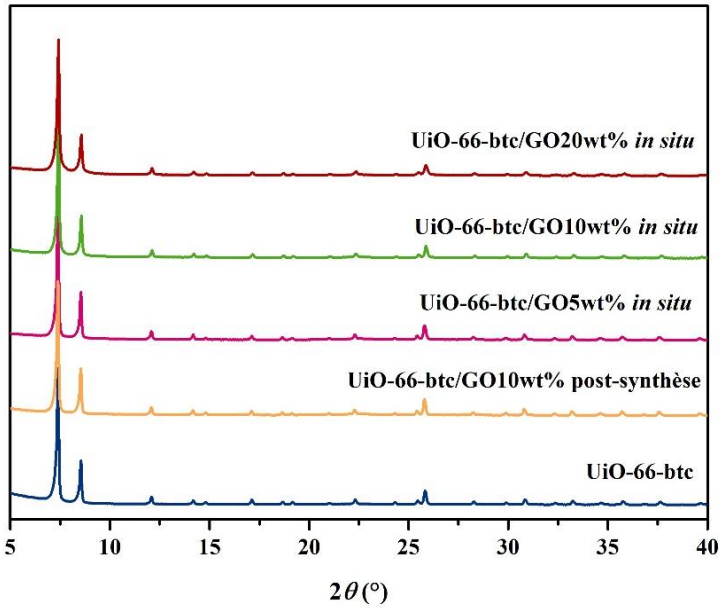


Figure 8. Diffractogrammes RX de l'UiO-66-btc pur ainsi que les différents composites UiO-66-btc/GO.

Le MOF pur ainsi que les différents composites ont également été caractérisés par spectroscopie IR (Fig. 9). L'une des zones d'intérêt en IR pour les MOFs est la zone des carboxylates, ou autres groupements d'ancrage, qui permet de vérifier la coordination du ligand au métal. Comme expliqué dans le chapitre I, l'UiO-66-btc présente deux groupements carboxylates complexés au métal et un groupement COOH libre. Ainsi, l'élongation symétrique C=O du ligand BTC, à 1686 cm^{-1} est visible dans les spectres du MOF pur et des composites. Une bande, plus intense, à 1593 cm^{-1} est également présente et correspond aux groupements carboxylates complexés au zirconium.

Les différents composites MOF/GO montrent un spectre identique à celui du MOF pur, ce qui confirme la formation du MOF au sein des composites *in situ*. En revanche, les bandes du GO ne sont pas visibles dans les spectres des composites dû à des superpositions entre ces bandes et celles du MOF pur.

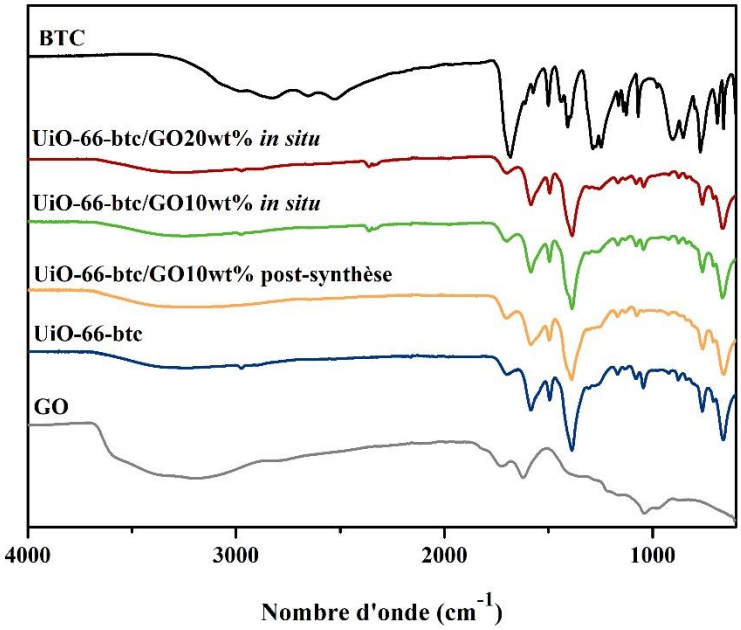


Figure 9. Spectres IR du GO pur, UiO-66-btc pur, du ligand BTC et des différents composites UiO-66-btc/GO.

Afin d'éviter une expansion thermique trop violente du GO qui pourrait conduire à l'expulsion du matériau hors du porte échantillon[9], les ATG des différents composites ont été opérées sous azote avec une rampe en température faible de 3 °C/min. Pour pouvoir les comparer, les mesures du MOF pur ont été effectuées dans les mêmes conditions. L'ATG de ce dernier est composée d'une perte de masse à basse température (< 150 °C) due à l'eau physisorbée. La perte de masse importante à partir de 400 °C est due à la décomposition de la partie organique. La figure 10.1) compare les différents composites *in situ* au MOF pur et au GO et la figure 10.2) compare les deux types de composites pour un même taux de GO. Les composites montrent tous une stabilité thermique proche de celle du MOF. Dans le cas du composite post-synthèse avec 10wt% GO, la courbe obtenue est en accord avec la combinaison linéaire de la contribution du GO et du MOF. Par exemple à 800 °C, on a une masse résiduelle expérimentale de 39.3% et la combinaison linéaire donne : 0.9 x 40 + 0 .1 x 33.4 = 39.3%. En revanche, ce n'est pas le cas pour les composites *in situ*, dont les masses résiduelles à 800 °C sont plus élevées que celle du MOF pur (alors que le GO est moins stable que le MOF). Ceci pourrait s'expliquer par une teneur finale en oxyde métallique plus importante à haute température pour les composites *in situ* dû à la présence des oxygènes apportés par le GO et d'une complexation initiale par les espèces métalliques avant toute formation du MOF.

Nous avions initialement envisagé la possibilité de confirmer la quantité de GO au sein de ces composites par cette méthode de caractérisation. Néanmoins, l'analyse de ces courbes est relativement complexe. En effet, plusieurs phénomènes sont mis en jeu : outre la présence de

l'oxyde de graphène, il est possible que la « qualité » du MOF (défauts) ne soit pas la même dans les composites *in situ* comparée à celle du MOF pur. De plus, comme nous l'avons vu, la teneur en oxyde métallique peut être différente au sein des composites. Il est donc impossible de calculer la quantité expérimentale de GO par cette méthode.

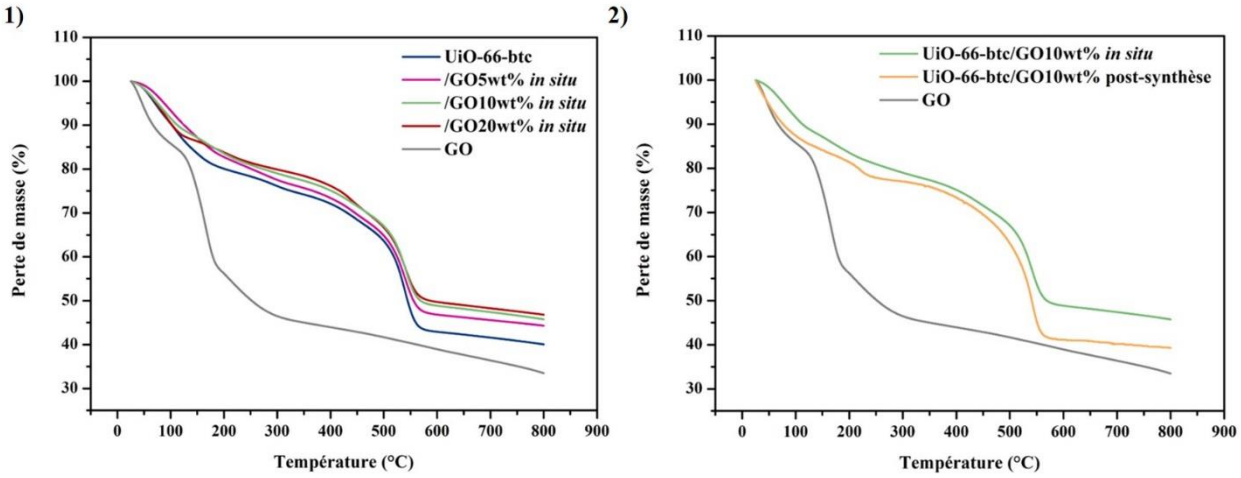


Figure 10. Courbes ATG sous N_2 à 3 °C/min de 1) le GO, l'UiO-66-btc et les différents composites *in situ* 2) le GO pur est les deux types de composite avec 10wt% GO.

Comme mentionné dans le chapitre I, la plupart des systèmes MOF/GO reportés dans la littérature montrent une plus grande surface spécifique que le MOF pur jusqu'à une certaine quantité de GO. Au-dessus de cette d'une quantité seuil (généralement 10wt%), la surface spécifique diminue due à la porosité négligeable du GO. Ce phénomène a également été observé pour les composites UiO-66-btc/GO (Fig. 11). La surface spécifique BET obtenue pour l'UiO-66-btc est de 650 m²/g, en accord avec la littérature.[12] Les surfaces spécifiques BET des composites UiO-66-btc/GO5wt% *in situ* et UiO-66-btc/GO10wt% *in situ* sont respectivement de 710 et 780 m²/g. Les publications attribuent cette augmentation à la création d'une microporosité supplémentaire à l'interface des matériaux grâce à la formation de liaisons entre le métal du MOF et les oxygènes du GO ce qui permet de maintenir une interface dans la gamme de quelques Å (micropores) suffisante pour laisser passer les molécules d'azote. Le composite UiO-66-btc/GO20wt% *in situ* montre une surface spécifique BET plus faible que les autres composites avec 660 m²/g. Cela reste donc proche de la valeur moyenne du MOF pur mais on observe une diminution par rapport au composite *in situ* avec 10wt% GO. Cette baisse est probablement due au fait qu'avec 20wt% GO, la création d'extra porosité ne suffit plus à « contre balancer » l'apport d'un matériau non poreux au sein du composite (la surface spécifique BET étant établie par rapport à la masse totale de l'échantillon). L'isotherme du composite UiO-66-btc/GO5wt% post-synthèse a également été comparée à celle de l'UiO-66-btc/GO5wt% *in situ.* La surface spécifique BET

obtenue est de 780 m²/g, légèrement supérieure donc à celle du composite *in situ* pour un même taux de GO. Il est possible que la porosité créée à l'interface des deux matériaux soit différente selon la voie de synthèse et, dans ce cas précis, supérieure pour le composite post-synthèse. Cela reste cependant à confirmer étant donné qu'il est difficile de distinguer les micropores du MOF et ceux créés par l'arrangement entre le MOF et le GO.

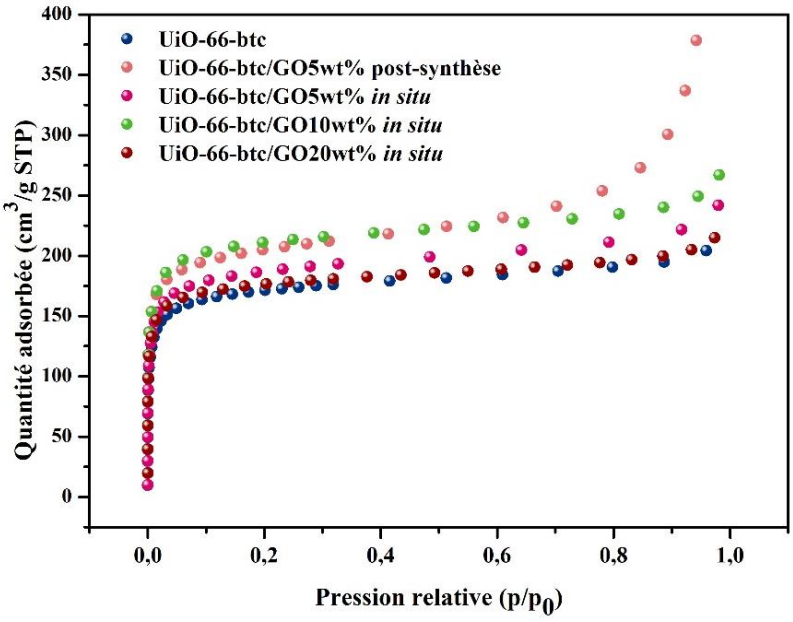


Figure 11. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de l'UiO-66-btc pur et de différents composites UiO-66-btc/GO.

Les différents composites *in situ* ont également été caractérisés par MET (Fig. 12). La taille des particules diminue quand la quantité de GO augmente comme le montre les histogrammes de distribution en taille de la figure 12. Elle passe de 300 nm pour le MOF pur à 255 et 218 nm pour les composites UiO-66-btc/GO5% *in situ* et UiO-66-btc/GO10% *in situ*. Cette tendance pourrait s'expliquer par la présence de points de nucléation (groupements oxygénés) sur la surface des feuillets du GO qui augmenteraient le nombre de nucléi par rapport à la synthèse du MOF pur et donc conduirait à des particules plus petites. On peut également envisager une possible inhibition de la croissance du MOF par les feuillets. En effet, plus il y a de feuillets de GO, plus la probabilité que la croissance des particules soit bloquée par ceux-ci augmente. La polydispersité augmente également avec la quantité de GO, comme le montre les différents écarts types, probablement à cause d'une hétérogénéité (i) de distribution des groupements oxygénés sur les feuillets de GO et (ii) de taille des feuillets de GO. Les images de microscopie électronique à transmission montrent également la présence de quelques particules (minoritaires) de MOF non connectées aux feuillets de GO.

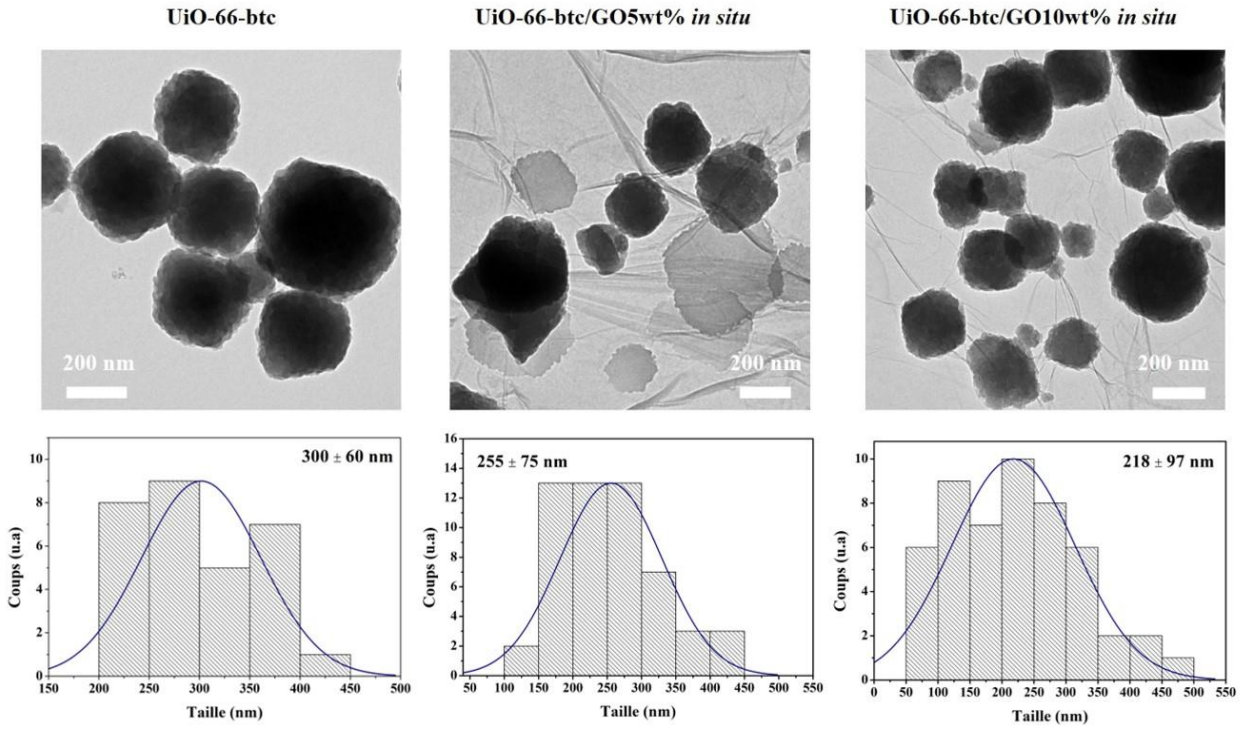


Figure 12. Images MET et histogrammes de distribution en taille de UiO-66-btc pur, UiO-66-btc /GO5wt% et UiO-66-btc /GO10wt% *in situ*.

Le composite UiO-66-btc/GO10wt% post-synthèse a été caractérisé par MEB afin de pouvoir observer l'arrangement des particules par rapport aux feuillets (Fig. 13). Il faut prendre en compte que l'échantillon a été séché pour faire ces images et donc que l'organisation d'un matériau par rapport à l'autre peut être modifiée par rapport à leur arrangement en suspension (tout comme pour l'analyse par MET). Néanmoins, l'échantillon s'avère relativement homogène avec une majorité de particules « piégées » dans les feuillets et quelques particules libres, similairement aux composites *in situ*.

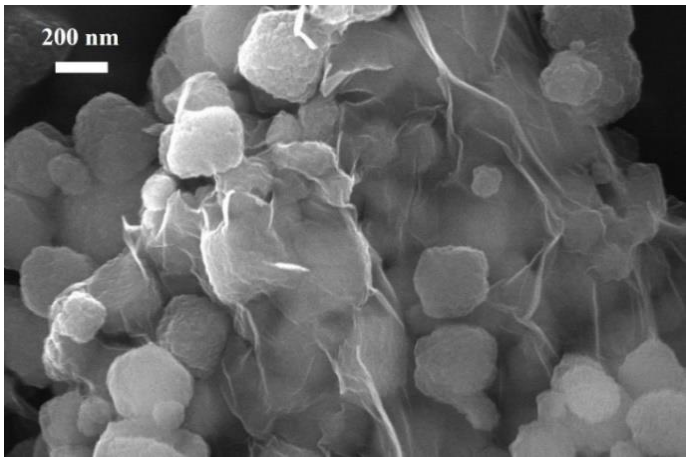


Figure 13. Image MEB du composite UiO-66-btc/GO10wt% post-synthèse.

Nous avons vu que les analyses par DRX et IR confirment la formation du MOF au sein des composites *in situ* mais ne nous apportent pas d'informations quant à la structure des composites ou les différences entre les composites post-synthèse et *in situ*. Les caractérisations par ATG ont montré que les composites *in situ* sont à peu près aussi stables que le MOF pur mais ne nous ont pas permis de déterminer la quantité expérimentale de GO. Enfin, la microscopie électronique a mis en évidence l'impact de la quantité de GO sur la taille des particules du MOF au sein des différents composites *in situ*. La diminution de la taille de ces dernières avec l'augmentation de la quantité de GO avait déjà été observée pour différents systèmes UiO-66/GO et avait été attribuée à la coordination des cations Zr^{4+} aux oxygènes du GO permettant ainsi une meilleure dispersion des nucléi.[13] Enfin l'analyse par porosimétrie montre une augmentation de la surface spécifique BET jusqu'à une certaine quantité de GO grâce la probable création de microporosité entre les feuillets et les particules.

b. MIL-96(Al) et NH_2-MIL-53(Al)

Les diffractogrammes RX des composites MIL-96/GO sont identiques à celui du MIL-96 NPs pur (Annexe 2 Fig. 5), tout comme pour les composites NH_2-MIL-53(Al)/GO et le MOF pur (Annexe 2 Fig. 6). Dans les deux cas, le MOF a donc été obtenu en présence du GO sans perte apparente de cristallinité.

De même, les spectres IR des composites sont identiques à celui du MOF correspondant (Annexe 2 Fig. 7 et Fig. 8), confirmant l'obtention du MOF au sein des composites *in situ*. En revanche, comme pour les composites UIO-66-btc/GO, les bandes relatives au GO ne sont pas visibles dans les spectres des composites.

Les ATG des différents composites montrent la même tendance que ce qui a été observé pour les systèmes à base d'UiO-66-btc. En effet, les différents composites *in situ* sont comparativement aussi stables que le MOF pur avec des masses résiduelles légèrement plus élevées à haute température (Annexe 2 fig. 9 et 10).

Il a été observé dans la littérature que la présence des feuillets de GO peut faire drastiquement chuter la surface spécifique de certain MOFs. Etant donné que les MOFs étudiés sont tous microporeux, le risque était ici que les feuillets de GO bloquent la microporosité. C'est ce qui a été observé pour le MIL-96 (Fig. 14). En effet, le MOF pur ainsi que le composite MIL-96/GO2wt% *in situ* ont une surface spécifique BET d'environ 650 m^2/g. En revanche, lorsque 5wt% de GO sont ajoutés à la suspension des précurseurs du MIL-96 NPs, le matériau obtenu est non poreux à l'azote à 77 K. Cela est également vrai pour les composites *in situ* avec 10wt% et 20wt% GO à base de MIL-96 « micrométriques ». Parmi les MOFs étudiés, seul le MIL-96 a conduit à ce résultat. Il a donc été envisagé que les feuillets de GO bloquent l'entrée de la porosité du MIL-96 aux molécules de N_2 à basse température, étant donné la très petite taille des fenêtres des pores de celui-ci. En revanche, avec la même quantité de GO *i.e.* 5wt%, le composite post-synthèse possède une surface spécifique BET similaire à celle du MOF pur. Cela suggère, une fois encore, que l'arrangement entre les deux matériaux dépend fortement de la voie de synthèse utilisée.

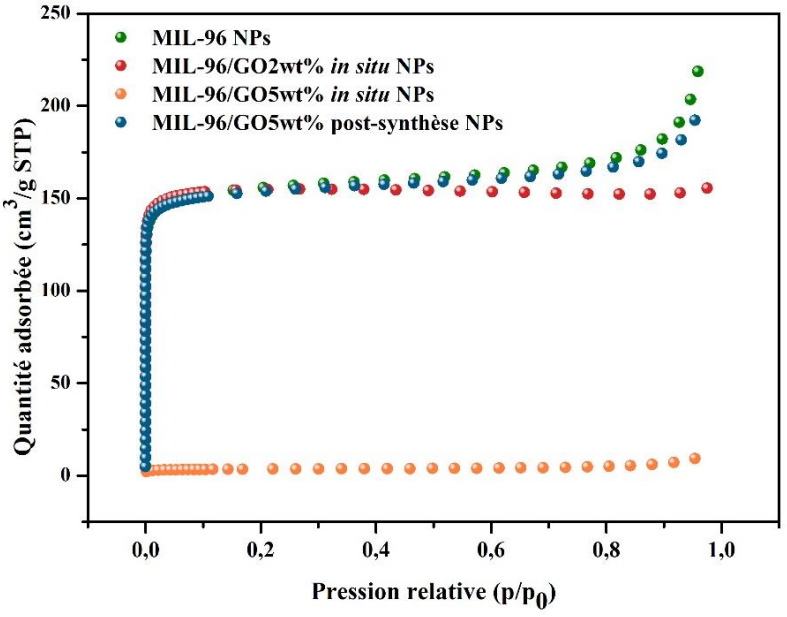


Figure 14. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du MIL-96 pur et de différents composites MIL-96/GO.

Le cas des composites NH_2-MIL-53/GO est un cas particulier étant donné le caractère flexible de ce MOF. L'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de ce dernier est rarement explicitée dans les publications car la forme de l'isotherme dépend fortement des conditions d'activation (température, temps d'équilibre) qui déterminent la configuration initiale des pores. De plus, on peut envisager que la présence des feuillets de GO puisse impacter le comportement flexible de ce MOF. Ici, bien que les diffractogrammes RX montrent une forme fermée du MOF (Annexe 2 Fig. 6), il se peut que d'un échantillon à l'autre, cette configuration ne soit pas complètement identique. On peut par exemple observer la présence d'une faible quantité de pores plus ouverts par DRX pour le composite à 20wt% GO (Annexe 2 Fig. 6). Des isothermes de type I ont été obtenues pour les composites *in situ* avec 10 et 20wt% GO alors que les autres composites montrent des isothermes de forme similaire à celle du MOF pur, en accord avec l'ouverture de la configuration dite « très fermée » à « fermée » (Annexe 2 Fig. 11). De ce fait, les surfaces spécifiques BET n'ont pas été comparées.

Enfin, tout comme pour les composites UiO-66-btc/GO, une diminution de la taille des particules avec la quantité de GO a été observée pour les systèmes à base de MIL-96 NPs (Fig. 15) et de NH_2-MIL-53 (Annexe 2 Fig. 12). En revanche, les particules sont relativement monodisperses pour les trois quantités de GO étudiées, comme le montre les différents écarts types. Dans les deux cas, les particules de MOF semblent avoir une bonne affinité avec le GO étant donné leur distribution relativement homogène sur les feuillets de GO.

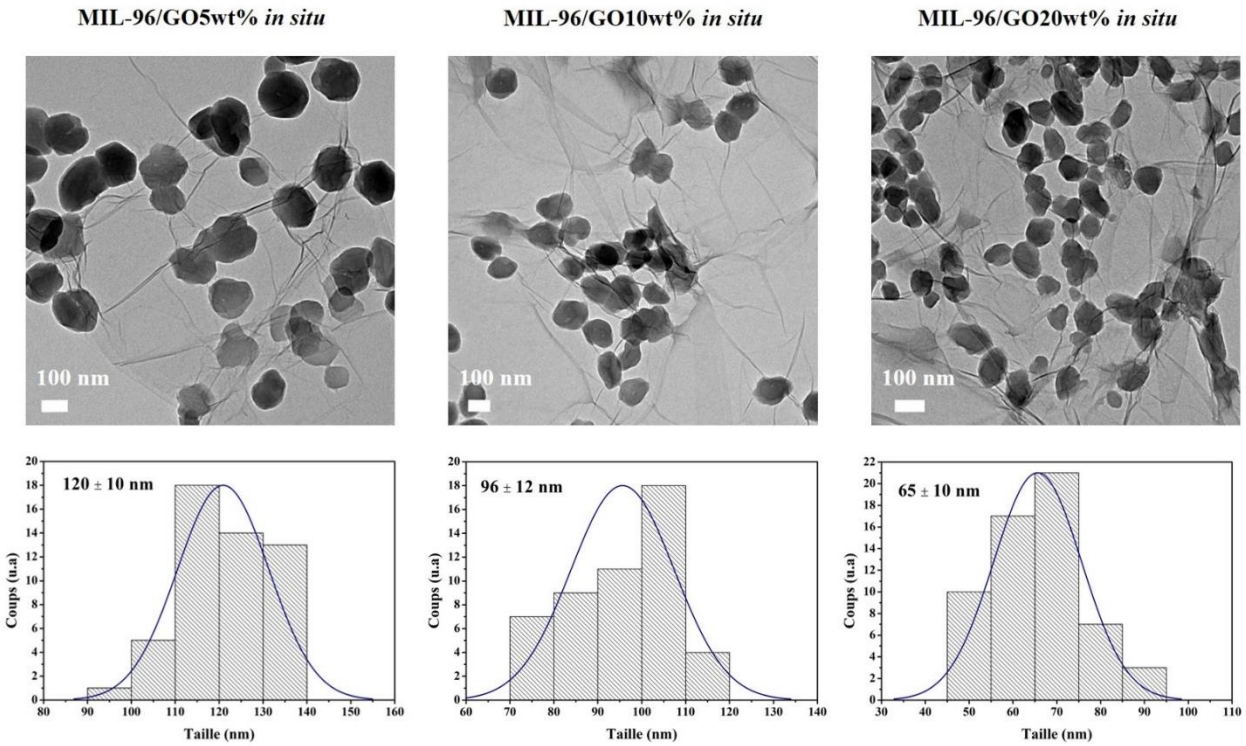


Figure 15. Images MET et histogrammes de distribution en taille de MIL-96/GO5wt%, MIL-96/GO10wt% et MIL-96/GO20wt% *in situ*.

Le composite MIL-96/GO5wt% post-synthèse NPs a également été caractérisé par MEB afin de pouvoir observer l'arrangement entre les feuillets et les particules. Comme illustré par la figure 16, les particules apparaissent enroulées dans les feuillets.

Pour les deux types de composites à base de MIL-96 NPs, les particules semblent donc avoir une forte affinité pour les feuillets de GO avec cependant des propriétés d'adsorption d'azote différentes à 77 K.

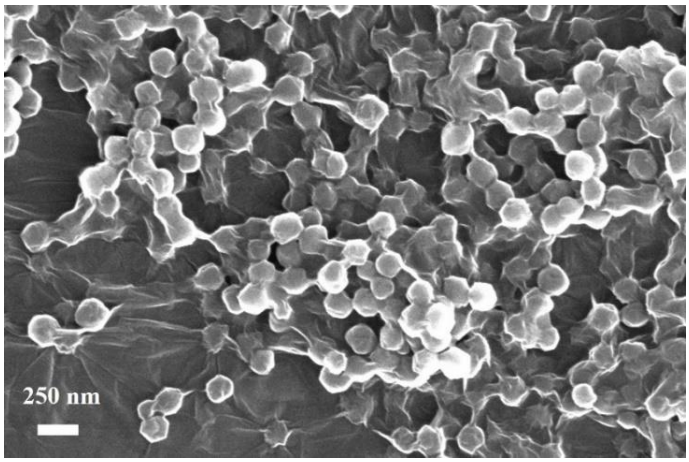


Figure 16. Image MEB du composite MIL-96/GO5wt% post-synthèse NPs.

Les conclusions des caractérisations par DRX, IR, ATG et microscopies électroniques des différents composites à base de MIL-96 et de NH_2-MIL-53 sont donc proches de celles des composites UiO-66-btc/GO. En effet, les composites *in situ* ont bien été obtenus sans altération de la cristallinité du MOF. Les particules au sein de ces composites possèdent une taille inférieure à celles du MOF pur dû à la présence des feuillets de GO. En ce qui concerne la porosimétrie (N_2, 77K), nous avons vu que les composites MIL-96/GO *in situ* avec une quantité supérieure ou égale à 5wt% GO sont tous non poreux à l'azote à 77 K. Cela démontre un blocage des pores du MOF par les feuillets de GO. En revanche, le composite post-synthèse avec le même taux de GO est microporeux. On peut donc envisager que les interactions entre les deux matériaux sont plus fortes dans le cas des composites *in situ* par rapport aux composites post-synthèse. Cela corroborerait la présence de liaisons de coordination entre le métal du MOF et les oxygènes du GO dans le cas des composites *in situ* mais pas pour les composites post-synthèse. Le cas du NH_2-MIL-53 est plus complexe à cause de son caractère flexible. Il est donc difficile de conclure quant à l'effet du GO sur la porosité de ce MOF.

3. MIL-69/GO

Cette partie se présente sous la forme d'une publication qui est en cours de révision. La partie 'supporting information' est reportée en annexe 3.

Au lancement du projet européen, l'étude des différents MOFs du projet Gramofon a été répartie entre le Dr. Saad Sene, post-doctorant au sein du laboratoire, et moi-même. Saad Sene travaillait, entre autres, sur le MIL-69 et ses composites. Peu avant la fin de son contrat, il a observé par microscopie électronique une morphologie particulière, différente du MIL-69 pur, des particules au sein des composites *in situ*. Il a effectué les synthèses du MOF pur ainsi que des différents composites, incluant les prélèvements qui nous ont permis par la suite de réaliser une étude cinétique. A la fin de son contrat, j'ai repris cette étude et caractérisé les différents échantillons par DRX, IR, porosimétrie et ATG au laboratoire ainsi que par spectroscopie Raman avec le Dr. Olivier Beyssac (Sorbonne université, Paris). Afin de rationaliser ce changement de morphologie, les échantillons ont été observés par microscopie électronique MET/STEM en collaboration avec le prof. Nicolas Menguy (Sorbonne université, Paris) et par MEB avec Imène Esteve (Sorbonne université, Paris). Suite à ces observations, un mécanisme de formation a été proposé en étroite collaboration avec la prof. Nathalie Steunou (ILV, Versailles).
Les mesures XPS ont été effectuées en collaboration avec les Dr. Damien Aureau et Mathieu Fregnaux (ILV, Versailles). Anusha Lalitha et le prof. Guillaume Maurin (ICGM, Montpellier) ont

quant à eux réalisé les simulations. Enfin, le Dr. Sabine Devautour-Vinot (ICGM, Montpellier) a effectué les mesures de conductivité électrique des différents échantillons.

Il est à noter que pour cet article, les ratios MOF/GO donnés ne sont pas les mêmes que dans le reste du manuscrit. En effet, n'ayant pas pu déterminer la quantité expérimentale de GO au sein des composites, il a été décidé ici d'utiliser le ratio massique précurseur métallique/GO c.a.d. $Al(NO_3)_3.9H_2O$/GO afin d'avoir un ratio expérimental et non théorique. De ce fait, les différents ratios ainsi que leur correspondance dans la notation du reste du manuscrit sont donnés ci-dessous :

- MIL-69/GO-4.5 est le composite pour lequel le GO a été ajouté tel que 20wt% GO soit obtenu dans le composite (MIL-69/GO20wt% *in situ*)
- MIL-69/GO-9 est le composite pour lequel le GO a été ajouté tel que 10wt% GO soit obtenu dans le composite (MIL-69/GO10wt% *in situ*)
- MIL-69/GO-18 est le composite pour lequel le GO a été ajouté tel que 5wt% GO soit obtenu dans le composite (MIL-69/GO5wt% *in situ*)

Formation of Single Crystal Aluminum MOF Nanowire with Graphene Oxide Nanoscrolls as Structure-Directing Agents

Mégane Muschi,[‡] Anusha Lalitha,[‖] Saad Sene,[‡,†] Damien Aureau,[ϕ] Mathieu Fregnaux,[ϕ] Imène Esteve,[Δ] Olivier Beyssac,[Δ] Naseem Ramsahye, [‖] Sabine Devautour-Vinot,[‖] Clémence Sicard,[ϕ] Nicolas Menguy,[Δ] Christian Serre,[‡] Guillaume Maurin,[‖,*] Nathalie Steunou. [ϕ,‡,*]

[‡]Institut des Matériaux Poreux de Paris, UMR CNRS 8004 -ENS-ESPCI, PSL research university, 75005 Paris, France.

[‖] Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR CNRS 5253, Université de Montpellier, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France.

[ϕ]Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St Quentin en Yvelines, Université Paris Saclay, 45 avenue des Etats-Unis 78035 Versailles Cedex, France.

[Δ]Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, MNHN, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 4 place jussieu, 75005 Paris, France.

Supporting Information

ABSTRACT: Here we propose an innovative strategy to synthesize single-crystal nanowires (NWs) of the Al^{3+} dicarboxylate MIL-69(Al) MOF by using graphene oxide nanoscrolls as structure directing agents. MIL-69(Al) NWs with an average diameter of 70 nm and lengths up to 2 µm were found to preferentially grow along the [001] crystallographic direction. Advanced characterization tools (electron diffraction, TEM, STEM-HAADF, SEM, XPS) and molecular modelling unraveled the mechanism of formation of MIL-69(Al) NWs involving size-confinement and surface directing effects. The formation of MIL-69(Al) seeds and the self-scroll of GO sheets followed by the anisotropic growth of MIL-69(Al) crystals are mediated by specific GO sheets/MOF interactions. This study delivers an unprecedented approach to control the design of 1D MOF nanostructures and superstructures.

MOFs have attracted a tremendous interest over the last decades in material science since this family of porous solids offers a unique opportunity to design a wide range of architectures with modulated porosities and chemical functionality.[1,2] These materials constructed through the assembly of metal ions and organic polydentate ligands present crystalline hybrid porous structures[3,4] of interest for a wide range of applications including gas storage/separation, catalysis, sensing, electronics, biomedicine etc.[1] Most of the works on MOFs have been devoted to the discovery of novel structures, properties testing and composites processing.[1-11] The control over the crystal size, morphology, and multiscale porosity of MOFs as well as the shape of their crystal aggregates has been much less explored so far and this was mainly achieved by using polymers, proteins, or metal oxides.[12-16] In particular, low-symmetry nano-crystals (NCs), which exhibit high energy facets are of interest in the fields of catalysis, sensing or electronics.[17,18] However, to date only very few one-dimensional (1D) anisotropic MOF nanostructures has been discovered since MOF nanoparticles (NPs) are mostly obtained as polycrystalline powders or spherical NCs.[19-24] The rare existing 1D MOF architectures in the forms of nanowires (NW), nanotubes and nanorods were synthesized through a bottom-up solution route or hydrothermal process eventually templated by polymer or inorganic 1D nanostructures.[19-24] Furthermore, the nucleation and growth processes of 1D MOFs are far to be understood similarly to a wide range of anisotropic oxide and metal nanostructures.[17,25,26,27]

Therefore, this situation calls for the development of novel strategies to control the formation of 1D MOF NCs and to gain insight into the corresponding mechanism, i.e. a crucial-prerequisite towards the development of rationale synthesis protocols. In this context herein, we report the synthesis of single-crystal Al^{3+} dicarboxylate MOF (i.e. MIL-69(Al) MIL, Material of Institut Lavoisier) NW by using graphene oxide (GO) nanoscrolls as structure-directing agents. GO nanoscrolls are 1D carbon materials formed by rolling GO sheets from one side or from the corner into Archimedean-type spirals.[28] They present open structures at both ends and interlayer galleries that can be easily intercalated. Recently, the assembly of GO sheets with preformed oxide or metal NPs led to the formation of GO nanoscrolls decorated by NPs.[28,29,30,31] Inspired by these findings, we have exploited the potential rolling of GO to control the formation of single-crystal MOF NWs. The growth of these MOFs NWs was further scrutinized by combining multimodal *ex situ* advanced characterization techniques (electron diffraction, TEM, STEM-HAADF, SEM, XPS) and molecular modelling, thereby allowing us to propose a mechanism of formation. To the best of our knowledge, this is the first work reporting the synthesis of single-crystal MOF NW under the structure directing influence of GO nanscrolls.

For that purpose, the microporous Al 2,6 naphtalene dicarboxylate (2,6 ndc) based MOF, denoted MIL-69(Al) was considered as a typical example.[32] This network which is structurally analog with the terephtalate-based MIL-53, is built up from the connection of infinite chains of corner- sharing octahedral $AlO_4(OH)_2$ units with 2,6 ndc ligand. Its hydrated form presents one-dimensional narrow rhombic channels with a window size around 2.7 x 13.6 Å.[33,34]

The synthesis of MIL-69(Al) NWs was conducted *in-situ* with GO as a co-reactant with a mixture of Al^{3+} salts, NaOH and 2,6 ndc in DMF/H_2O solution heated under reflux. Note that the same reactants without GO led to MIL-69(Al) NPs (see SI for details).[35] TEM images reveal that the pure MIL-69(Al) NPs are polydisperse in size and morphology with diameters ranging from 20 to 90 nm (Figures 1(a) and S1). Varying the GO content and the heating time led to different nanostructured composites. These materials are denoted MIL69/GO-X-Y with X and Y corresponding respectively to the initial Al/GO weight ratio (calculated from the amount of $Al(NO_3)_3.9H_2O$ precursor) and the reflux time. The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of MIL-69/GO-X-24 composites display the characteristic Bragg peaks of MIL-69(Al)

narrow pore structure, however they are much sharper and intense for X=4.5 & 9 than for X= 18 and MIL-69(Al) NPs (see Figure S2). MIL-69(Al) NWs were typically obtained for X= 4.5 and after a reflux of 24 hours. As shown by N_2 porosimetry, TGA, FT-IR, Raman and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies (see SI for details), MIL-69/GO-4.5-24 is a microporous composite combining GO and MIL-69(Al) with a GO content of 30 wt% (Figures S3-S8). Both TEM Bright field (TEM-BF) and Scanning TEM using the High Angle Annular Dark Field mode (STEM-HAADF) images evidence that MIL-69/GO-4.5-24 is composed of intergrown MIL-69(Al) NWs and GO sheets (Figure 1b-e). MIL-69(Al) NWs present an average diameter of 70 ± 20 nm, lengths up to 2 µm and aspect ratio up to 20, as evaluated from 50 NWs randomly selected from TEM images (Figures S9-S10). Note that the morphology of MIL-69(Al) NWs is completely different than nano- or micrometer sized MIL-69(Al) particles (see Figure S1). Selected area electron diffraction (SAED) analyses were performed at low voltage (60 kV) on a series of isolated NWs, showing that each NW corresponds to a single crystal of MIL-69(Al) (Figure 1f and Figure S9). From the SAED indexation, it can be inferred that NW grows along the [001] direction which is parallel to the chain axis of the corner-sharing Al^{3+} octahedra in the structure of MIL-69(Al).[32]

MIL-69/GO composites were also prepared with a higher Al content. MIL-69/GO-9-24 consists of bundles of MIL-69(Al) 1D tubular nanostructures interwoven with GO sheets as shown by STEM-HAADF (Figures 2 and S11). TEM and SAED experiments evidence analogous single crystal NWs than those of MIL-69/GO-4.5-24 with a [001] growth direction. Remarkably, STEM-HAADF and SEM images show that MIL-69/GO-9-24 contains a high amount of GO nanoscrolls with a diameter ranging between 70 and 100 nm (Figures 2 b-d and S11-S12). Their archimedean-type nanoscrolls morphology is reminiscent to that previously reported for maghemite/graphene composites.[28] Upon increasing X to 18, both TEM and STEM-HAADF images reveal the co-existence of GO sheets and bundles of 1D GO nanoscrolls. (Figure S13) with only MIL-69(Al) as NPs. This observation emphasizes that Al/GO content needs to be critically controlled to ensure the formation of MIL-69(Al) NWs.

A series of samples was collected at different stages of the reflux and further characterized by TEM, STEM-HAADF and PXRD (Figures S14-S16) in order to follow the GO-assisted formation of MIL-69(Al) NWs. Here, MIL-69/GO-9 was considered to emphasize the interplay between the formation of GO nanoscrolls and of MIL-69(Al) NWs. After a reflux of 2 hours, the sample consists of individual GO sheets and aggregates of a few 100 nm in size (Figures S14 and S15). These aggregates result presumably from the assembly of GO sheets and MIL-69(Al) nanoparticles as shown by PXRD and FT-IR (Figure S16). The progressive crystallization and growth of MIL-69(Al) NWs starts to be observed after a reflux of 4 hours. For a reflux of 12 hours, bundles of almost parallel GO nanoscrolls and MIL-69(Al) NWs emerge from the aggregates (Figures S14e and S15 d). This suggests that these aggregates act as anchors for the initial formation of MIL-69(Al) seeds, followed by their further outward growth, gradually forming the 1D GO nanoscrolls and MIL-69(Al) NWs (see Figure S16 for more details).

An atomistic model of the interface formed between the GO sheet and the MIL-69(Al) surface was constructed and further analyzed by applying our recently developed computational strategy.[36,37] A GO model integrating both basal functions, i.e., epoxy and hydroxyl groups and edged carboxylic acid groups, was brought into contact with two distinct 3D MIL-69(Al) slab models that represent its crystallographic (010) and (001) surfaces and the resulting composites were geometry optimized by Molecular Dynamics simulations (see SI for details). The plot of the normalized atomic density along the z axis for the optimized MIL-69(010)/GO (Figure 3a) and MIL-69(001)/GO models (Figure S22a) respectively emphasizes the formation of an interfacial zone denoted A with a z-length of 4.5 Å where the GO termination penetrates the pore pocket of the MIL-69(Al) surfaces. This observation confirms the good affinity observed experimentally between the two components. The radial distribution functions (RDFs) plotted for diverse MOF/GO pairs evidenced (Figure 3b and Figure S24a) that the interactions imply the OH groups present along the chain of MIL-69(Al) and the oxygen atoms of –hydroxyl, -epoxy and –carboxylic acid functions of GO with characteristic interacting distances of ~2 Å, the latter contribution

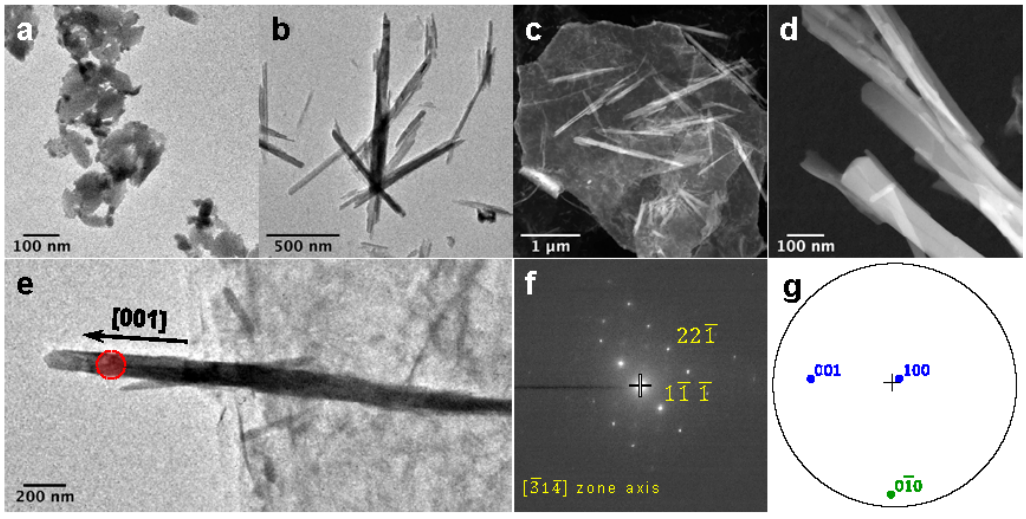


Figure 1. (a) TEM-BF image of MIL-69 NPs; (b, e) TEM-BF, (c,d) STEM-HAADF images of MIL-69/GO-4.5-24 (f) SAED of the area highlighted by the red circle in (e).The SAED indexation is given with respect to the MIL-69(Al) structure.[32] The stereographic projection (g) - related to the crystallographic orientation deduced from (f) - indicates that the crystal growth proceeds along the [001] direction.

showing the higher intensity. The most prominent interaction between the edged carboxylic acid functions and the OH groups of MIL-69(Al) (Figure 3c) leads to a significant twisting of the GO-layer in direct contact with the MOF as also suggested by the analysis of the dihedral angle distribution plotted for GO (Figure S23).

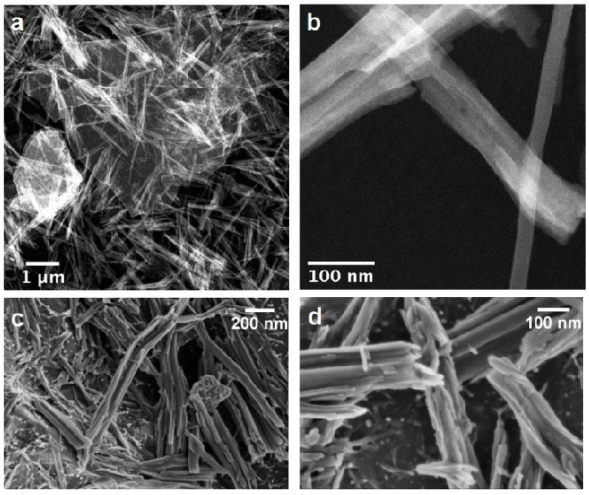


Figure 2. (a,b) STEM-HAADF and (c, d) SEM images of MIL-69/GO-9-24.

Such predicted high degree of distortion for the first GO layers is expected to act as a driving force for the scrolling of GO evidenced experimentally. Interestingly, the intensity of the RDF peaks for all MOF/GO pairs is four times higher for MIL-69(010)/GO (Figure 3b) than for MIL-69(001)/GO (Figure S24a). This reveals that GO more strongly interacts with MIL-69(010) than MIL-69(001). We further disclosed that GO arranges at the MIL-69(Al) (010) surface in such a way to establish π-π like-stacking interactions where the naphthalene linker lies parallel to the aromatic ring of GO (Figure 3d). Besides reinforcing the affinity between the two components, such π-π like-stacking interactions may limit the relative crystal growth of the MIL-69(010) surface. This prediction is fully consistent with the experimental observation of an anisotropic growth of MIL-69(Al) NW along the [001] direction. The key role of the π-π stacking interactions through the naphthalene ring of MIL-69(Al) in the formation of NWs is also supported experimentally with the absence of NWs when we considered the *in situ* formation of the isostructural MIL-53(Al)-NH_2 in the presence of GO (see Figures S25 of SI for more details).

The combination of *ex situ* experiments and molecular modelling not only revealed the GO-assisted formation of MIL-69(Al) NWs but also grasped a series of evidences that led us to propose the mechanism of formation summarized in Scheme 1. The first step implies a coordination of Al^{3+} cations to both the basal plane hydroxyl groups and edged carboxylate functions of GO which is favored by the attractive electrostatic interactions between the negatively charged GO sheets (i.e., negative zeta potential of GO in aqueous solution) and Al^{3+} cations. This most probably initiates the assembly of GO sheets and the nucleation of MIL-69(Al) NPs (Scheme 1a), as previously mentioned for the MOF-253/GO composite.[38] Indeed for the three MIL-69/GO-X-24 composites, the surface of GO sheets is coated by MIL-69(Al) NPs with a diameter up to 50 nm as revealed by combining STEM-HAADF and STEM-XEDS elemental mapping (Figures S11-S12). Moreover, MIL-69(Al) nanorods up to 100 nm in length were also observed at the surface of GO for X=4.5 (Figure S9d). Molecular modelling supports an anisotropic growth of MIL-69(Al) nanostructures along the [001] direction (Scheme1a). The following step is the rolling up of GO sheets into nanoscrolls (Scheme 1b) that is favoured by relative strong interactions between GO sheets and MIL-69(Al) surfaces.

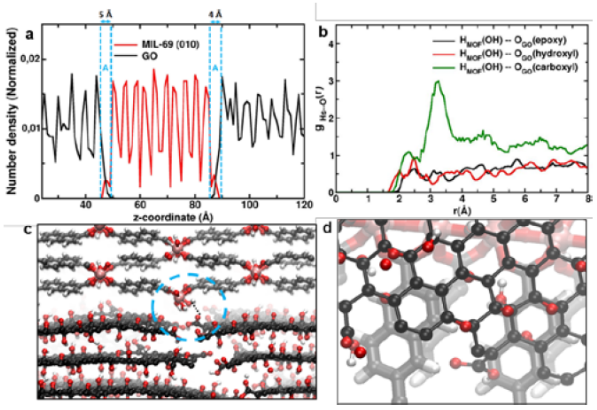
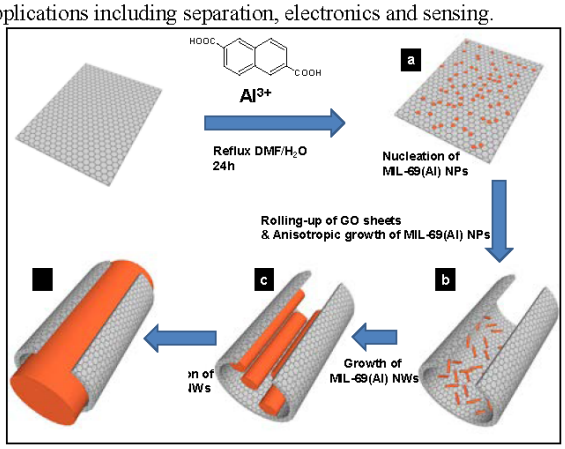


Figure 3. MIL-69(Al)(010)/GO model a) Representation of the normalized atomic density showing the interfacial region denoted A. (b) Radial Distribution Functions calculated between H_{OH} of MIL-69(Al) and the different O atoms of the functional groups of GO (c) Illustrative snapshot showing the main interactions between the edge carboxylic acid groups of GO and H_{OH} of MIL-69(Al). (d) Snapshot showing preferential π—π like interactions at the MIL-69(Al)(010)/GO interface. Color schemes are GO layers: C-black; O-red, H-white; MIL-69(010): C-gray, Al-pink, O-red and H-white.

In particular, MIL-69(Al) NPs located at the edges of the bended part of GO sheets may be attracted by the inner part of GO. Moreover, the spontaneous scrolling of GO sheets can occur in the presence of DMF due to the inhomogeneous distribution of hydrophilic groups (hydroxy, epoxide and carboxylic acid) of GO and surface tension, as previously shown.[39] Finally, the growth of MIL-69(Al) NWs presumably takes place in the inner part of the GO nanoscrolls (Scheme 1c) based on the electrical data recorded on the composites (see Figure S26). Indeed, despite the introduction of insulating MIL-69(Al), the semi-conducting behavior of GO is maintained for MIL69/GO-X-24, meaning that the homogeneous distribution of the MOF inside the GO nanoscrolls does not disrupt the carrier traveling through the extended conjugated network in the GO sheets and sheet-to-sheet junctions. Since the internal surface of GO nanoscrolls is decorated by numerous MIL-69(Al) nanorods and NPs, their further growth may proceed from the GO surface inward, gradually forming primary smaller NWs (scheme 1c) whose lateral aggregation or crystallite fusion can lead to one single crystalline NW (Scheme 1d) as previously reported for V_2O_5 nanobelts.[18,40]

In summary, GO nanoscrolls were demonstrated to act as structure-directing agents to form 1D MOF NWs. The interplay between multimodal characterization techniques and molecular modelling unravels their mechanism of formation. The self-scrolling of GO sheets and the subsequent anisotropic growth of MIL-69(Al) NWs in the inner cavity of GO nanoscrolls are most probably driven by the covalent bonding between MIL-69(Al) NPs and the hydroxyl and carboxylic acid functions of GO that restrict the crystal growth on certain facets. Considering the chemical tunability of MOFs and the possible functionalization of

GO, this strategy appears as a viable route to design other MOF nanostructures and opens up a new avenue for fabricating hierarchical and nanostructured MOF-GO composites for different applications including separation, electronics and sensing.



Scheme 1. Mechanistic scheme summarizing the main stages of the MIL-69(Al) NWs formation.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website.

Protocol for the synthesis of MIL-69(Al) NPs, MIL-69(Al) microparticles, MIL-69/GO and NH_2-MIL-53/GO composites, experimental details for the characterization of MOF/GO composites, complete characterization of MIL-69/GO composites including PXRD, electron diffraction, TEM, STEM-HAADF, N_2 porosimetry, TGA, FT-IR, Raman and XPS spectroscopies, details of the molecular modelling of MIL-69/GO interfaces and electrical conductivity data of MIL-69/GO composites.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*nathalie.steunou@uvsq.fr
* Guillaume.Maurin1@umontpellier.fr

ORCID

Christian Serre: 0000-0003-3040-2564
Guillaume Maurin: 0000-0002-2096-0450
Nathalie Steunou: 0000-0002-7049-7388

Present Addresses

†Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR CNRS 5253, Université de Montpellier, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France.

ACKNOWLEDGMENT

This article is dedicated to the memory of Prof. François Couty. The authors would like to acknowledge the European Community Horizon 2020 Program (H2020/2014-2020) for funding the research presented in this article under Grant Agreement No. 727619 (project Gramofon). The authors would like to acknowledge B. Alonso, A. Ortega from Graphenea S. A. (www.graphenea.com) for providing the graphene oxide.

REFERENCES

(1) Themed issue, *Chem. Soc. Rev.* **2017**,*46*, 3104-3481.
(2) Zhao, D.; Thallapally, P. K.; Petit, C.; Gascon, J. Advanced Porous Materials: Design, Synthesis, and Applications in Sustainability. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7997-7998.
(3) O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Deconstructing the Crystal Structures of Metal Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 675–702.
(4) Muldoon, P. F. ; Liu, C. ; Miller, C. C.; Koby, S. B. ; Jarvi, A. G. ; Luo, T.-Y. ; Saxena, S. ; O'Keeffe, M. ; Rosi, N. L. Programmable Topology in New Families of Heterobimetallic Metal- Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**,140, 6194-6198.
(5) Huang, A.; Liu, Q.; Wang, N.; Zhu, Y.; Caro, J. Bicontinuous Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8@GO Membrane with Enhanced Hydrogen Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 42, 14686-14689.
(6) Hu, Y.; Wei, J.; Liang, Y.; Zhang, H.; Zhang, X.; Shen, W.; Wang, H. Zeolitic Imidazolate Framework/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets as Seeds for the Growth of Ultrathin Molecular Sieving Membranes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55,* 2048-2052.
(7) Kim, D.; Woo Kim, D.; Hong, W. G.; Coskun, A. Graphene/ZIF-8 Composites with Tunable Hierarchical Porosity and Electrical Conductivity. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 7710-7717.
(8) Wang, J.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Uliana, A.; Zhu, J.; Liu, J.; Van der Bruggen, B. Zeolitic Imidazolate Framework/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets Functionalized Thin Film Nanocomposite Membrane for Enhanced Antimicrobial Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 25508-25519.
(9)Wei, J.; Hu, Y.; Liang, Y.; Kong, B.; Zheng, Z.; Zhang, J.; Ping Jiang, S.; Zhao, Y.; Wang, H. Graphene Oxide/Core–Shell Structured Metal–Organic Framework Nano-Sandwiches and Their Derived Cobalt/N-doped Carbon Nanosheets for Oxygen Reduction Reactions. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 10182-10189.
(10) Muschi, M.; Serre, C. Progress and Challenges of Graphene Oxide/Metal-Organic Composites. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, 387, 262-272.
(11) Hu, Y.; Wu, Y.; Devendran, C.; Wei, J.; Liang, Y.; Matsukata, M.; Shen, W.; Neild, A.; Huang, H.; Wang, H. Preparation of Nanoporous Graphene Oxide by Nanocrystal-masked Etching: Toward a Nacre-mimetic Metal–Organic Framework Molecular Sieving Membrane. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 16255-16262.
(12) Pang, M.; Cairns, A. J.; Liu, Y.; Belmabkhout,Y.; Zeng, H. C.; Eddaoudi, M. Synthesis and Integration of Fe-soc-MOF Cubes into Colloidosomes via a Single-Step Emulsion-Based Approach. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10234–10237.
(13) Huo, J.; Marcello, M.; Garai, A.; Bradshaw, D. MOF-Polymer Composite Microcapsules Derived from Pickering Emulsions. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 2717–2722.
(14) Bradshaw, D.; El-Hankari, S.; Lupica-Spagnolo, L. Supramolecular Templating of Hierarchically Porous Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5431-5443.
(15) Hwang, J.; Heil, T.; Antonietti, M.; Schmidt, B. V. K. J. Morphogenesis of Metal−Organic Mesocrystals Mediated by Double Hydrophilic Block Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 2947-2956.
(16) Ayala, S. Jr.; Bentz, K. C.; Cohen, S. M. Block Co-polyMOFs: Morphology Control of Polymer–MOF Hybrid Materials. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1746–1753.
(17) Pan, L.; Gao, P.; Tervoort, E.; Tartakovsky, A. M.; Niederberger, M. Surface Energy-Driven Ex Situ Hierarchical Assembly of Low-Dimensional Nanomaterials on Graphene Aerogels: a Versatile Strategy. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 18551–18560.

(18) Steunou, N.; Livage, J. Rational Design of One-Dimensional Vanadium (V) Oxide Nanocrystals: an Insight into the Physico-chemical Parameters Controlling the Crystal Structure, Morphology and Size of Particles. *CrystEngComm.* **2015**, *17*, 6780–6795.
(19) Jahan, M.; Ban, Q.; Yang, J. –X.; Loh, K. P. Structure-Directing Role of Graphene in the Synthesis of Metal-Organic Framework Nanowire. J. *Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14487-14495.
(20) Dao, X.; Ni, Y. Al-Based Coordination Polymer Nanotubes: Simple Preparation, Post-modification and Application in Fe^{3+} Ions Sensing. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 5373–5383.
(21) Arbulu, R. C.; Jiang, Y.-B.; Peterson, E. J.; Qin, Y. Metal–Organic Framework (MOF) Nanorods, Nanotubes, and Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5813 –5817.
(22) Zou, L.; Hou, C.-C.; Liu, Z.; Pang, H.; Xu, Q. Superlong Single-Crystal Metal−Organic Framework Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15393−15401.
(23) He, T.; Chen, S.; Ni, B.; Gong, Y.; Wu, Z.; Song, L.; Gu, L.; Hu, W.; Wang, X. Zirconium–Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Hollow Nanotubes for Immobilization of Noble-Metal Single Atoms. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3493 –3498.
(24) Shi, J.; Zhang, J.; Tan, D.; Cheng, X.; Tan, X.; Zhang, B.; Han, B.; Liu, L.; Zhang, F.; Liu, M.; Xiang, J. Rapid, Room-Temperature and Template-Free Synthesis of Metal-Organic Framework Nanowires in Alcohol. *ChemCatChem* **2019**, *11*, 2058-2062.
(25) Chandrappa, G. T.; Steunou, N.; Cassaignon, S.; Bauvais, C.; Livage, J. Hydrothermal Synthesis of Vanadium Oxide Nanotubes from V_2O_5 Gels. *Catal. Today* **2003**, *78*, 85−89.
(26) Jaber, M.; Ribot, F.; Binet, L.; Briois, V.; Cassaignon, S.; Rao, K. J.; Livage, J.; Steunou, N. Ex Situ X-ray Diffraction, X-ray Absorption Near Edge Structure,Electron Spin Resonance, and Transmission Electron Microscopy Study of the Hydrothermal Crystallization of Vanadium Oxide Nanotubes: An Insight into the Mechanism of Formation. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 25126-25136.
(27) Deshmukh, R.; Niederberger, M. Mechanistic Aspects in the Formation, Growth and Surface Functionalization of Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents. *Chem. Eur.J.* **2017**, *23*, 8542 -8570.
(28) Sharifi, T.; Gracia-Espino, E.; Reza Barzegar, H.; Jia, X.; Nitze, F.; Hu, G.; Nordblad, P.; Tai, C.-W.; Wågberg, T. Formation of Nitrogen-Doped Graphene Nanoscrolls by Adsorption of Magnetic γ-Fe_2O_3 Nanoparticles. *Nature Comm.* **2013**, *4*, 2319.
(29) Pang, H.; Lu, Q.; Gao, F. Graphene Oxide Induced Growth of One-Dimensional Fusiform Zirconia Nanostructures for Highly Selective Capture of Phosphopeptides.*Chem. Commun*. **2011**, *47*, 11772-11774.
(30)Wang, X.; Yang, D.-P.; Huang, G.; Huang, P.; Shen, G.; Guo, S.; Mei, Y.; Cui. D. Rolling up Graphene Oxide Sheets into Micro/Nanoscrolls by Nanoparticle Aggregation. J. *Mater. Chem.* **2012**, *22*, 17441–17444.
(31)Yan, M.; Wang, F.; Han, C.; Ma, X.; Xu, X.; An, Q.; Xu, L.; Niu, C.; Zhao, Y.; Tian, X.; Hu, P.; Wu, H.; Mai, L. Nanowire Templated Semi-hollow Bicontinuous Graphene Scrolls: Designed Construction, Mechanism, and Enhanced Energy Storage Performance. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18176−18182.
(32) Loiseau, T. ; Mellot-Draznieks, C.; Muguerra, H.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Three-Dimensional Aluminum-Organic Framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), Al(OH)(ndc)·H_2O. *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 765–772.
(33) Senkovska, I. ; Hoffmann, F.; Fröba, M.; Getzschmann, J.; Böhlmann, W.; Kaskel, S. New Highly Porous Aluminium Based Metal-Organic Frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc = 2,6-Naphthalene Dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc = 4,4' -Biphenyl Dicarboxylate). *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *122*, 93–98.
(34) Feng, P. L.; Leong, K.; Allendorf, M. D. Charge-Transfer Guest Interactions in Luminescent MOFs: Implications for Solid-state Temperature and Environmental Sensing. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8869–8877.
(35) Sabetghadam, A.; Liu, X.; Benzaqui, M.; Gkaniatsou, E.; Orsi, A.; Lozinska, M. M.; Sicard, C.; Johnson, T.; Steunou, N.; Wright, P. A.; Serre, C.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Influence of Filler Pore Structure and Polymer on the Performance of MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for CO_2 Capture. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7949-7956.
(36) Semino R.; Ramsahye, N. A.; Ghoufi, A.; Maurin G. Microscopic Model of the Metal-Organic Framework/Polymer Interface: A First Step Toward Understanding the Compatibility in Mixed Matrix Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016,** *8,* 809-819.
(37) Bonakala, S.; Lalitha, A.; Shin, J. E.; Moghadam, F.; Semino, R.; Park, H. B.; Maurin, G. Understanding of the Graphene Oxide/Metal-Organic Framework Interface at the Atomistic Scale. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 33619−33629.
(38) Qiu, X.; Wang, X.; Li, Y. Controlled Growth of Dense and Ordered Metal–Organic Framework Nanoparticles on Graphene Oxide. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3874-3877.
(39) Tang, B.; Xiong, Z.; Yun, X.; Wang, X. Rolling up Graphene Oxide Sheets Through Solvent-induced Self-Assembly in Dispersions. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4113-4122.
(40) Li, M.; Kong, F.; Wang, H.; Li, G. Synthesis of Vanadium Pentoxide (V_2O_5) Ultralong Nanobelts via an Oriented Attachment Growth Mechanism. *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 5317-5320.

4. Mise en évidence des différences entre composites post-synthèse et *in situ*.

Malgré l'intérêt croissant porté aux systèmes MOF/GO, nous avons vu dans le chapitre I que l'effet de la synthèse sur l'organisation, la structure et les propriétés des composites restent mal compris. Dans certaines publications, on observe des composites post-synthèse semblant plus homogènes, sans la présence de particules ou feuillets libres. De plus, certains auteurs affirment que ce type de composite conduit à des effets synergiques entre le MOF et le GO plus importants que pour les composites *in situ* alors que, théoriquement, l'opposé devrait être observé car ces derniers impliquent possiblement la formation de liaisons chimiques directes entre feuillets de GO et particules de MOF. Enfin, la plupart des études utilisent des méthodes de synthèse *in situ* mais ne sondent pas l'interface des matériaux pour mettre en évidence les interactions mises en jeu à l'échelle microscopique. La synthèse des MOFs du projet et des composites *in situ* conduit à des pH acides entre 2 et 4. Or dans cette gamme de pH, nous avons vu que tous ces MOFs sont chargés positivement et les feuillets de GO négativement. On ne peut donc pas établir avec certitude la formation de liaisons de coordination sans sonder l'interface. Les effets bénéfiques attribués aux interactions MOF-GO de ces composites peuvent être, théoriquement, uniquement dus à des interactions électrostatiques entre les particules et les feuillets. Enfin, nous avons vu que les publications comparant les deux voies de synthèse mettent en avant des performances relativement différentes. Néanmoins, des explications satisfaisantes à ces différences restent à trouver.

Afin de mieux comprendre l'interface entre les particules de MOF et les feuillets de GO selon la voie de synthèse utilisée, nous nous sommes focalisés sur les systèmes MIL-91/GO. Les composites *in situ* basés sur ce MOF sont un cas particulier parmi les composites de cette thèse car la synthèse a dû être optimisée. Néanmoins, les caractérisations par DRX, IR, ATG et porosimétrie sur ces composites conduisent à des conclusions similaires à celles des autres composites *in situ*. De ce fait, il a été décidé d'aller plus loin dans la caractérisation des composites MIL-91/GO grâce à la microscopie électronique à transmission haute-résolution et l'XPS pour mieux appréhender les différences structurales entre les deux types de composites. Des mesures de conductivité électrique avant et après calcination des composites ont finalement été réalisées pour compléter cette étude.

a. MIL-91/GO

Lorsque la synthèse *in situ* a été réalisée, le matériau final présentait une grande quantité de ligand libre malgré les différents lavages (H_2O) comme démontré par DRX (Annexe 2 Fig. 13). Cela s'explique sans doute en partie par la compétition entre les oxygènes du GO et ceux du ligand bisphosphonique du MOF, dû à la forte réactivité du Ti^{IV}. Le protocole de synthèse a donc été modifié pour pouvoir obtenir des composites nommés MIL-91/GO*x*wt% *in situ'*. La procédure retenue (basée sur la simplicité de mise en œuvre, la reproductibilité et les caractérisations du

composite) consiste à faire réagir les précurseurs du MOF au reflux dans l'eau pendant 6 heures puis d'ajouter la suspension de GO préalablement dispersée par ultrasons. D'après une étude cinétique réalisée pour le MOF seul, il faut entre 9 heures et 16 heures de réaction pour pouvoir observer un solide cristallin. La réaction est donc laissée au reflux pendant une nuit supplémentaire à partir de l'ajout du GO.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX (Fig. 17). Les composites montrent des diffractogrammes RX similaires à celui du MOF pur, sans présence de ligand libre, ce qui a été confirmé par IR. En augmentant la quantité de GO au sein du composite, on observe cependant un élargissement des raies, suggérant une diminution de la taille des cristallites. Ceci a été confirmé par MET dont les images montrent que les particules au sein du composite MIL-91/GO20wt% *in situ'* ont une largeur moyenne de 68 ± 33 nm contre une centaine de nm pour le MOF pur (Annexe 2 Fig.14, mesure réalisée sur une centaine de particules).

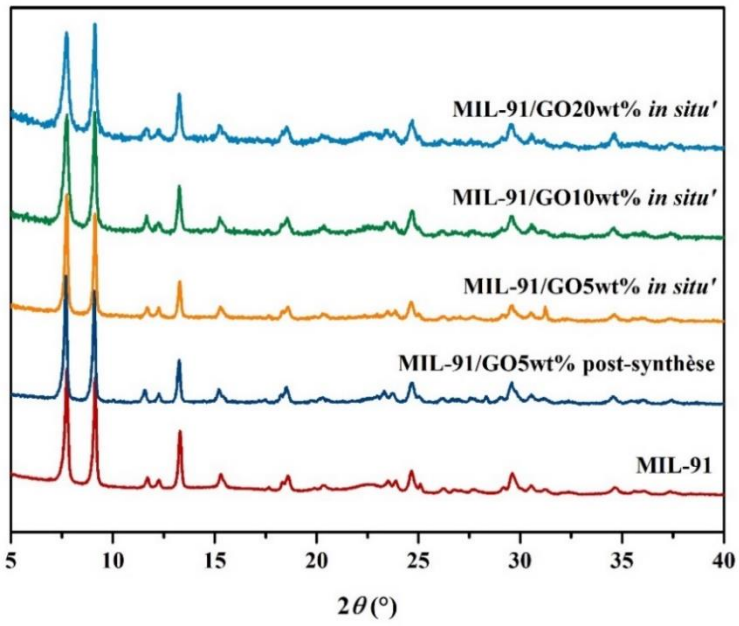


Figure 17. Diffractogrammes RX du GO pur, du MIL-91 pur ainsi que des différents composites MIL-91/GO.

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K des différents composites sont présentées en Fig. 18. Dans un premier temps nous avons comparé l'effet de la quantité de GO pour un seul type de composite, l'*in situ'*. Comme le montre la figure 18.1) la surface spécifique BET du composite MIL-91/GO5wt% *in situ'* est légèrement supérieure à celle du MIL-91 pur avec 400 ± 10 m²/g contre 370 ± 20 m²/g. En revanche avec 10 et 20wt% on observe une chute de la surface spécifique par rapport au MOF pur. Les conclusions sont donc proches de celles de l'UiO-66-btc, c'est à dire qu'à partir d'une certaine quantité de GO, la création de microporosité supplémentaire à l'interface

ne contre balance plus la présence du GO non poreux. De plus, la différence observée est supérieure à la quantité de GO au sein du composite. En effet, on s'attendrait à observer une diminution de la surface spécifique BET de 20 % par rapport au MOF pur dans le cas du composite MIL-91/GO20wt% *in situ'.* Or cette diminution est d'environ 40 %, ce qui suggère ici un blocage partiel des pores du MOF par les feuillets de GO. Les isothermes montrent également des allures différentes selon la quantité de GO. En effet, plus celle-ci est importante, moins la courbe présente un plateau entre $p/p_0 = 0.01$ et $p/p_0 = 0.8$. Ceci peut être dû à l'augmentation de la surface externe apportée par le GO au sein du composite. La table 3 résume le volume microporeux et la surface externe des composites *in situ*' MIL-91/GO avec 5 et 20wt% GO. On observe bien une diminution du volume microporeux accessible quand la quantité de GO augmente et parallèlement, une augmentation de la surface externe. Néanmoins, cela pourrait également provenir de la porosité interparticulaire entre les feuillets de GO et/ou entre ceux-ci et les particules de MOF.

Table 3. Volume microporeux et surface externe des composites MIL-91/GO5wt% et MIL-91/GO20wt% *in situ*'.

	MIL-91/GO5wt% *in situ*'	MIL-91/GO20wt% *in situ*'
Volume microporeux (m^2/g)	380	170
Surface externe (m^2/g)	20	60

Nous avons ensuite comparé les deux voies de synthèse (*in situ'* et post-synthèse) pour une même quantité de GO. La figure 18.2) montre donc les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K des composites *in situ'* et post-synthèse avec 5 et 20wt% GO. Avec 5wt% GO, les surfaces spécifiques BET obtenues sont similaires. En revanche, avec 20wt% GO, la surface spécifique BET obtenue pour le composite post-synthèse est supérieure à celle obtenue pour le composite *in situ'* (345 m^2/g contre 230 m^2/g). Dans le cas du composite post-synthèse, la surface spécifique BET obtenue est même supérieure à celle attendue, suggérant la création de microporosité sans blocage partiel des pores par les feuillets. Les différences observées pour la surface spécifique BET entre les deux types de composites confirment que l'organisation des feuillets par rapport aux particules de MOF est différente selon la voie de synthèse utilisée, conformément à ce qui a été observé pour les composites à base d'UiO-66-btc et de MIL-96.

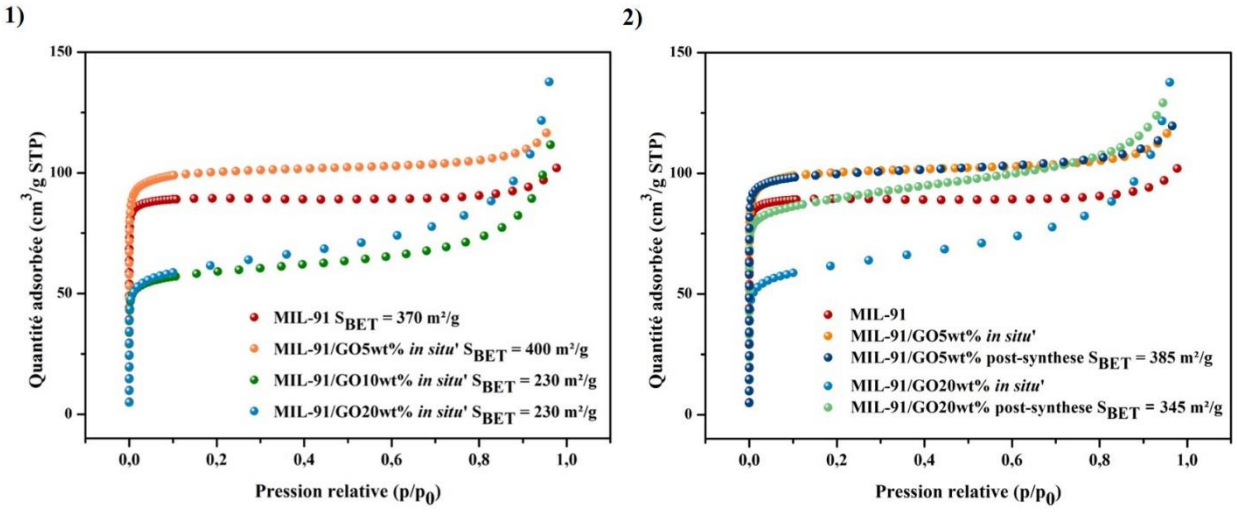


Figure 18. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K de 1) MIL-91 pur et différents composites MIL-91/GO *in situ'* 2) MIL-91 pur et différents composites *in situ'* et post-synthèse.

Les deux composites avec 20wt% GO ont également été caractérisés par ATG (Fig. 19). Dans le cas du composite *in situ'*, les différentes étapes de décomposition du GO ne sont pas visibles, ce qui suggère qu'elles sont probablement confondues avec la décomposition du ligand du MOF, vers 300 °C. Ceci serait en accord avec une complexation du métal du MOF sur les groupements oxygénés du GO, les rendant ainsi thermiquement plus stables. En revanche, les pertes propres au GO sont visibles sur la courbe du composite post-synthèse avec un décalage de ces étapes de décomposition vers les plus hautes températures par rapport au GO pur. Ceci serait en accord avec des interactions électrostatiques entre les feuillets de GO et la surface externe des particules de MOF. Ainsi, la décomposition à 120 °C du GO pur est décalé à 180 °C pour le composite post-synthèse.

Les courbes ATG des deux composites avec 5wt% GO ont également été mesurées, néanmoins la quantité de GO étant relativement faible, il est difficile de conclure étant donné les imprécisions expérimentales.

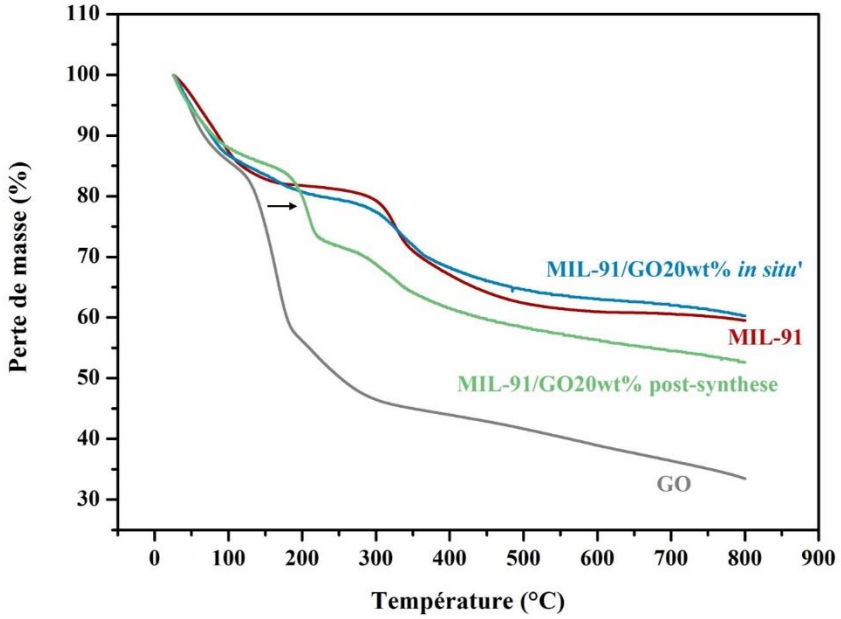


Figure 19. Courbes ATG sous N_2 à 3 °C/min du GO pur, MIL-91 pur et des composites *in situ'* et post-synthèse avec 20wt% GO.

Nous avons décidé d'étudier plus en détail ces systèmes MIL-91/GO pour mieux comprendre les différences en termes de structure et de propriété entre les composites *in situ'* (et plus généralement *in situ*) et les composites post-synthèse. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur les composites avec 5wt% GO. Le MOF pur, le GO pur ainsi que les deux composites MIL-91/GO5wt% *in situ'* et MIL-91/GO5wt% post-synthèse ont été caractérisés par MET/STEM et EDX, en collaboration avec le Dr. Gilles Patriarche du C2N, Saclay.

Différentes images STEM du composite post-synthèse, ainsi que la distribution en taille du diamètre des particules sont présentées en figure 20. Les cristaux observés sont ici identiques (dimensions) à ceux du MOF pur (Annexe 2 Fig. 15). La polydispersité, relativement élevée des particules est sans doute due à la faible solubilité du ligand dans l'eau conduisant à des étapes de nucléation et croissance simultanées. Le contraste observé par microscopie électronique pour l'oxyde de graphène n'est pas très élevé à cause de la faible dose utilisée, mais on peut tout de même observer que la grande majorité des particules du MOF sont en contact direct avec des feuillets, ce qui reflète une très bonne affinité entre les deux matériaux ainsi qu'une bonne homogénéité. L'EDX montre par ailleurs une répartition homogène du titane et du phosphore au niveau des cristaux de MOF (Fig. 20.4)) avec un ratio Ti/P = 0.6 en accord avec la structure du MOF.

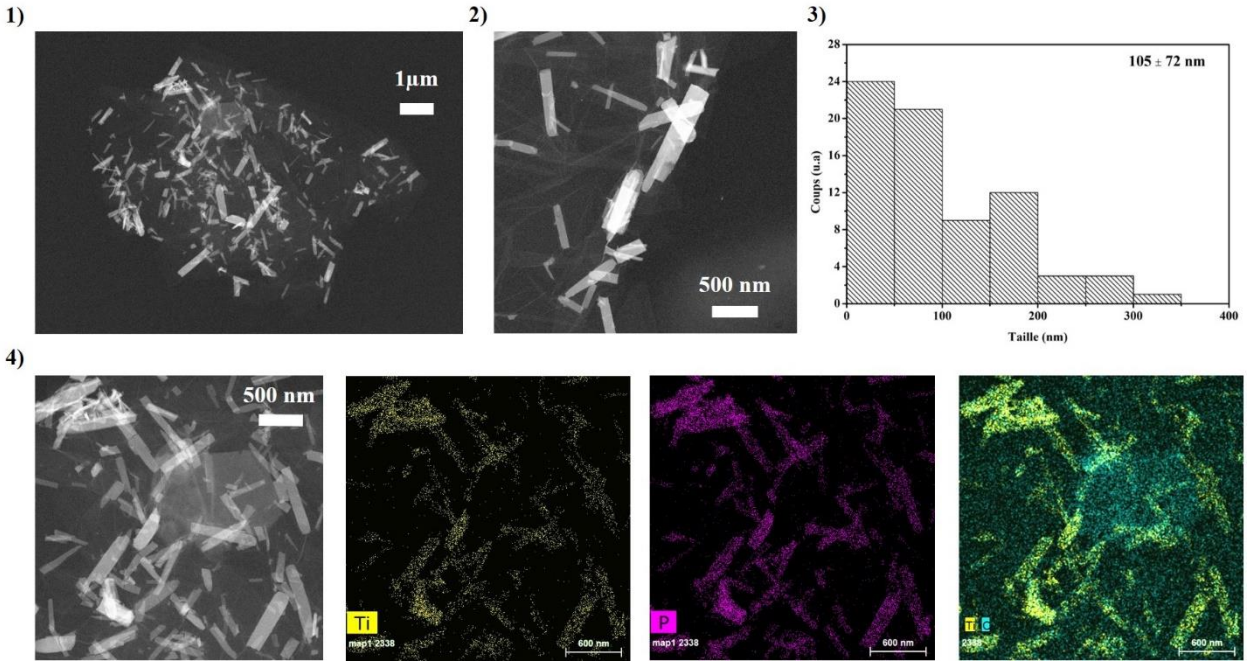


Figure 20. 1) et 2) Images STEM-HAADF du MIL-91/GO5wt% post-synthèse et 3) Histogramme de distribution en taille 4) Image MET et cartographies du titane (jaune), phosphore (rose) et superposition du titane et carbone (cyan).

Les particules de MIL-91 au sein du composite MIL-91/GO5wt% *in situ'* montrent par contre une polydispersité et un diamètre moyen plus grands que ceux des particules de MIL-91 pur, et ce malgré des conditions de synthèse deux fois plus diluées (Fig. 21).

La grande polydispersité peut provenir de différents facteurs : (i) la présence de la suspension de GO qui conduit à un milieu réactionnel dense, empêchant un mélange optimal des réactifs (barreau aimanté bloqué pendant plusieurs heures), (ii) la dilution et/ou (iii) la compétition de complexation du titane entre les groupements oxygénés du GO et les groupements phosphoniques du ligand rendant ainsi plus hétérogène la croissance du MOF.

Afin de déterminer si l'augmentation de taille est due à la présence du GO ou à l'effet de la dilution, le MIL-91 pur a été synthétisé dans le même volume que le composite (à savoir dans 30 mL à t = 0 min puis ajout de 30 mL d'eau après 6 heures). Le solide blanc obtenu est amorphe, ce qui implique que dans ces conditions, le MIL-91 ne se forme pas. Cela suggère que la présence des groupements oxygénés du GO favorise la formation du MIL-91 au sein du composite et démontrerait que ces groupements servent de point de nucléation pour la croissance du MOF. L'analyse EDX va confirmer par la suite cette hypothèse.

Contrairement aux autres composites étudiés, l'ajout de GO a donc permis d'obtenir le MIL-91 dans des conditions pour lesquelles le MOF pur ne se forme pas et a conduit *in fine* à des particules de plus grande dimension.

Plus remarquable encore, la cartographie chimique montre que les feuillets de GO sont recouverts de titane et de phosphore (Fig. 21.4)). Cela confirme donc que les oxygènes en surface des feuillets servent de point d'ancrage aux atomes métalliques, en premier lieu des cations Ti^{4+}, afin de permettre la nucléation des particules de MOF, comme suggéré notamment par les résultats d'adsorption (et similairement à ce qui a été observé pour le MIL-69 en partie II). Bien que ce point soit affirmé dans de nombreuses publications, c'est à notre connaissance la première fois qu'une telle cartographie est établie, en accord avec le processus de nucléation impliquant les oxygènes du GO. Certains servent de point de départ pour la croissance de cristaux de MOFs tandis que d'autres restent sans doute au stade de complexes métalliques constitués d'ions titane entourés d'oxygènes du GO et de groupements phosphonates du ligand. Le ratio Ti/P obtenu est également de 0.6, en accord avec le MOF pur.

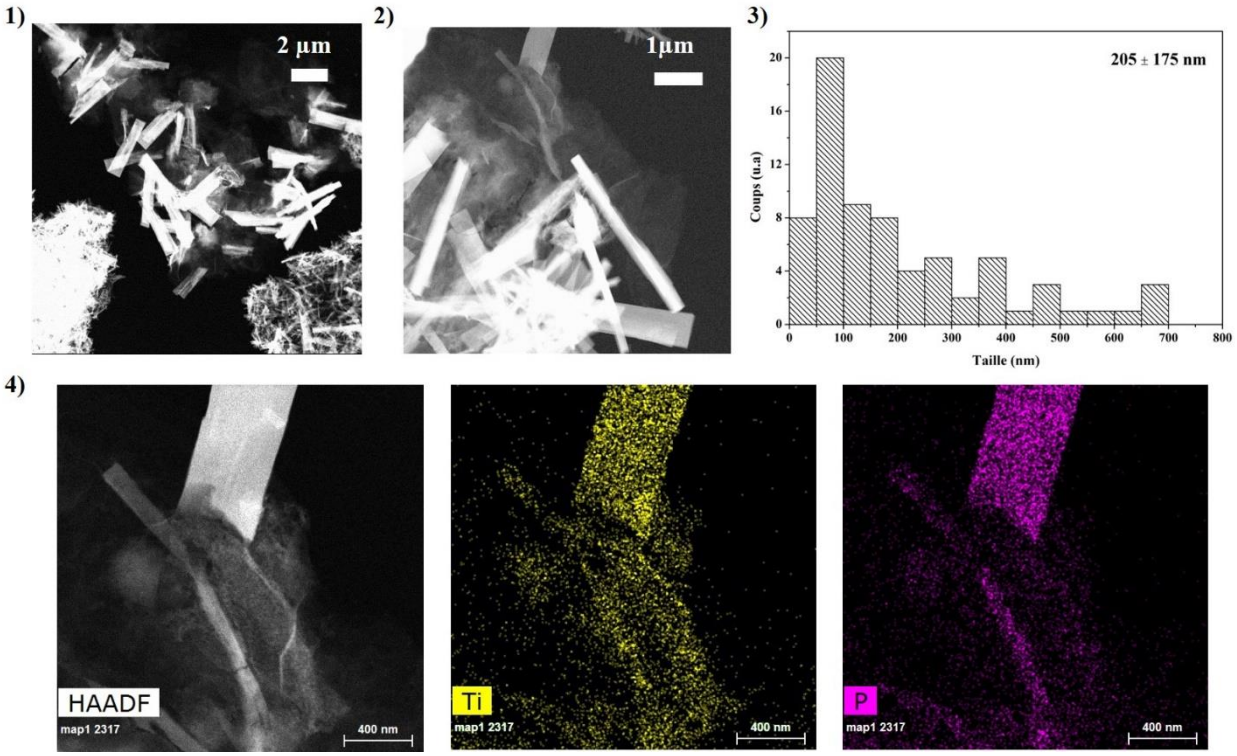


Figure 21. 1) et 2) Images STEM-HAADF du MIL-91/GO5wt% *in situ'* 3) Histogramme de distribution en taille et 4) Image STEM-HAADF et cartographies du titane (jaune) et du phosphore (rose).

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation de ce composite, une étude cinétique par MET, STEM et DRX a été réalisée sur le composite *in situ*'. Des prélèvements ont été effectués après 6 heures (avant ajout du GO), 7 heures (soit 1 heure après l'ajout du GO aux précurseurs du MOF), 8 heures et 9 heures de réaction.

D'après la DRX, les échantillons sont tous amorphes, démontrant que, similairement à la synthèse du MOF pur, le MIL-91 requiert plus de 9 heures pour devenir cristallin. Après 6 heures de réaction, aucune particule n'est visible, mais les images révèlent la présence de gros agrégats (Annexe 2 Fig. 16). La cartographie chimique de ces amorphes révèle une distribution homogène de titane, phosphore et oxygène avec un ratio Ti/P = 0.8 (Annexe 2 Fig. 17). L'échantillon a été caractérisé par IR (Annexe 2 Fig. 18). Le spectre obtenu se rapproche de celui du ligand pur avec le début de pics caractéristiques d'un phosphonate métallique. La courbe ATG sous O_2 qui montre une décomposition débutant vers 260 °C (Annexe 2 Fig. 19), suggérant que ce matériau est un phosphonate de titane amorphe, bien que l'on ne puisse exclure la présence d'une quantité résiduelle d'oxyde de titane et/ou de ligand phosphonique amorphe.

A partir de 7 heures, les images montrent des particules qui croissent à partir des points de nucléation des feuillets de GO. De plus, les gros agrégats ne sont plus visibles. Après 9 heures, certains cristaux montrent des diamètres atteignant la centaine de nm (Fig. 22). Les cartographies chimiques à 7 heures et 9 heures montrent que les feuillets de GO sont recouverts de titane et de phosphore, similairement aux échantillons après 24 h avec une concentration en titane et phosphore plus importante au niveau des particules (Annexe 2 Fig. 20 et Fig. 21).

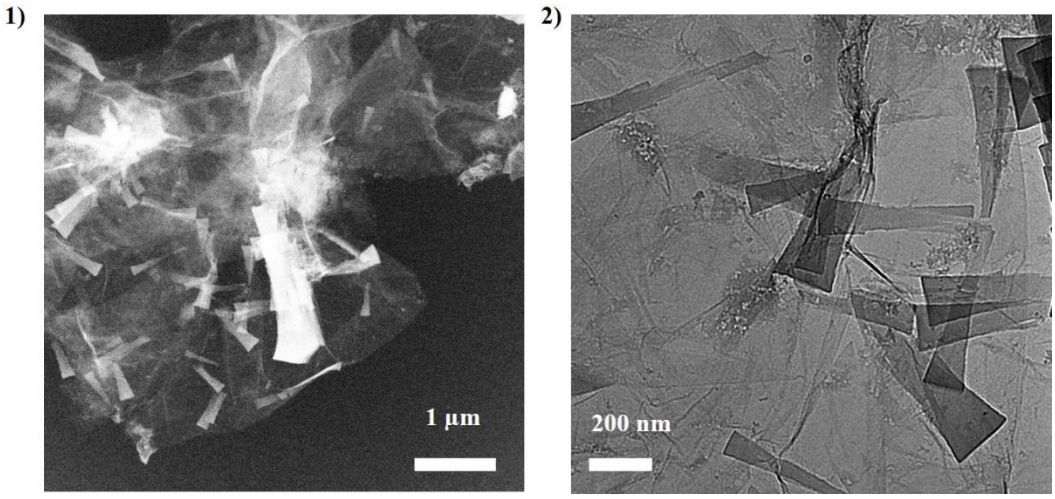


Figure 22. Image 1) STEM-HAADF et 2) MET de l'échantillon MIL-91/GO5wt% *in situ* après 9h de réaction.

Un mécanisme de formation basé sur ces observations est proposé : dans un premier temps un phosphonate de titane amorphe se forme puis se dissout. Suite à l'ajout du GO, les oxygènes des feuillets sont rapidement complexés par les atomes de titane, sur lesquels le ligand du MOF vient s'accrocher. A partir de ces points de nucléation, les cristaux de MIL-91 croissent. Une fois commencée, la croissance est favorisée par rapport à la formation de nouveaux cristaux (sur les feuillets de GO ou en en solution), d'où un diamètre moyen supérieur comparé au MOF pur. Au

bout d'un certain temps, parallèlement, d'autres points de nucléation commencent à former des particules. Notons cependant qu'à ce stade, aucun solide cristallin n'est observé par DRX. On peut donc envisager qu'il s'agit d'une phase contenant une quantité importante de défauts ne permettant pas la présence d'un ordre à longue distance. Une étude supplémentaire par diffraction électronique serait nécessaire pour savoir si les particules obtenues après 9 heures de réaction correspondent bien au MIL-91.

La microscopie électronique nous a donc permis de mettre en évidence certaines différences entre le composite post-synthèse et le composite *in situ'*. En effet, nous avons notamment vu que les feuillets d'oxyde de graphène sont recouverts de titane et de phosphore dans le cas de la synthèse *in situ'* ce qui constitue une preuve directe de l'existence de liaisons de coordination entre le titane du MOF et les oxygènes du GO.

Pour sonder les différentes interactions entre le MOF et le GO, les deux composites ainsi que le MOF pur et le GO ont été caractérisés par XPS, en collaboration avec les Dr. Damien Aureau et Mathieu Fregnaux (ILV, Versailles). Le spectre C1s du GO a été mesuré et est présenté en figure 23. La déconvolution de celui-ci montre plusieurs composantes, dont les attributions ont été effectuées en se basant sur la littérature.[7, 14] L'oxyde de graphène utilisé présente une faible contribution de carbones sp^2 qui n'ont pas été oxydés ainsi que des contributions provenant des carbones liés à des oxygènes par simple et double liaison et des carbones sp^3 reliés à d'autres carbones. La contribution des C=O est relativement faible, en accord avec la littérature. Les groupements majoritairement présents sont donc des hydroxy et des époxy. L'intégration des spectres du carbone et de l'oxygène donne un ratio C/O = 2 qui est cohérent avec les oxydes de graphène reportés dans la littérature.

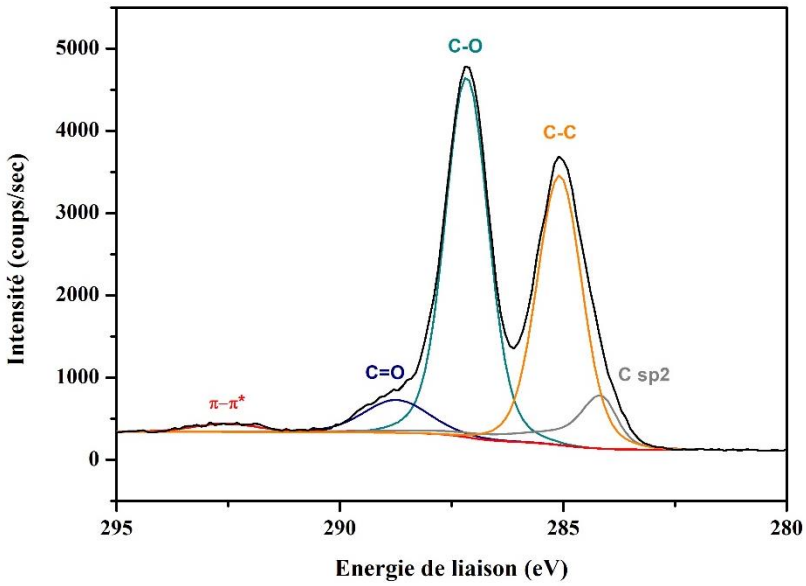


Figure 23. Spectre XPS du carbone du GO.

Les spectres des oxygènes des constituants purs *i.e* MIL-91 et GO ainsi que ceux des deux composites avec 5wt% GO ont été comparés (Fig. 24). Un décalage d'environ 0.4 eV vers les plus hautes énergies des maxima a été observé pour les deux composites par rapport au MOF pur, ce qui suggère un impact de l'environnement sur ces atomes. De plus, les spectres des deux composites présentent des formes relativement différentes. En effet, tandis que le spectre O1s du composite *in situ'* se rapproche d'une gaussienne, celui du composite post-synthèse comporte plusieurs contributions. La déconvolution de ces deux spectres a donc été effectuée et les positions des maxima des différentes composantes sont reportées dans la Table 4. Pour cela, la courbe du composé post-synthèse a été modélisée en imposant au logiciel au moins deux contributions. Une de ces contributions a été déterminée à 532.9 eV, soit l'énergie de liaison des oxygènes du GO pur. La deuxième contribution se trouve à 531.4 eV. Elle a été attribuée aux oxygènes du GO qui interagissent avec le MOF et aux oxygènes de la surface du MOF, donc à l'interface des deux matériaux, ainsi qu'aux oxygènes présents dans la structure du MOF. Dans le cas du composite *in situ'*, une contribution correspondant aux oxygènes du GO pur a également été trouvée. Néanmoins cette contribution est bien plus faible que dans le composite post-synthèse ce qui démontre une moins bonne homogénéité de ce dernier (présence de plus de GO libre). Il faut cependant prendre en compte la présence éventuelle de molécules d'eau dont la contribution apparait vers 533 eV et qui peuvent donc impacter l'intensité des pics. On peut tout de même affirmer que le composite *in situ'* est plus homogène, avec une composante hybride très majoritaire. La deuxième contribution, à 531.2 eV, a, comme pour le composite post-synthèse, été attribuée aux oxygènes du GO en interaction avec le MOF, à ceux de la surface et au sein de la structure du MOF.

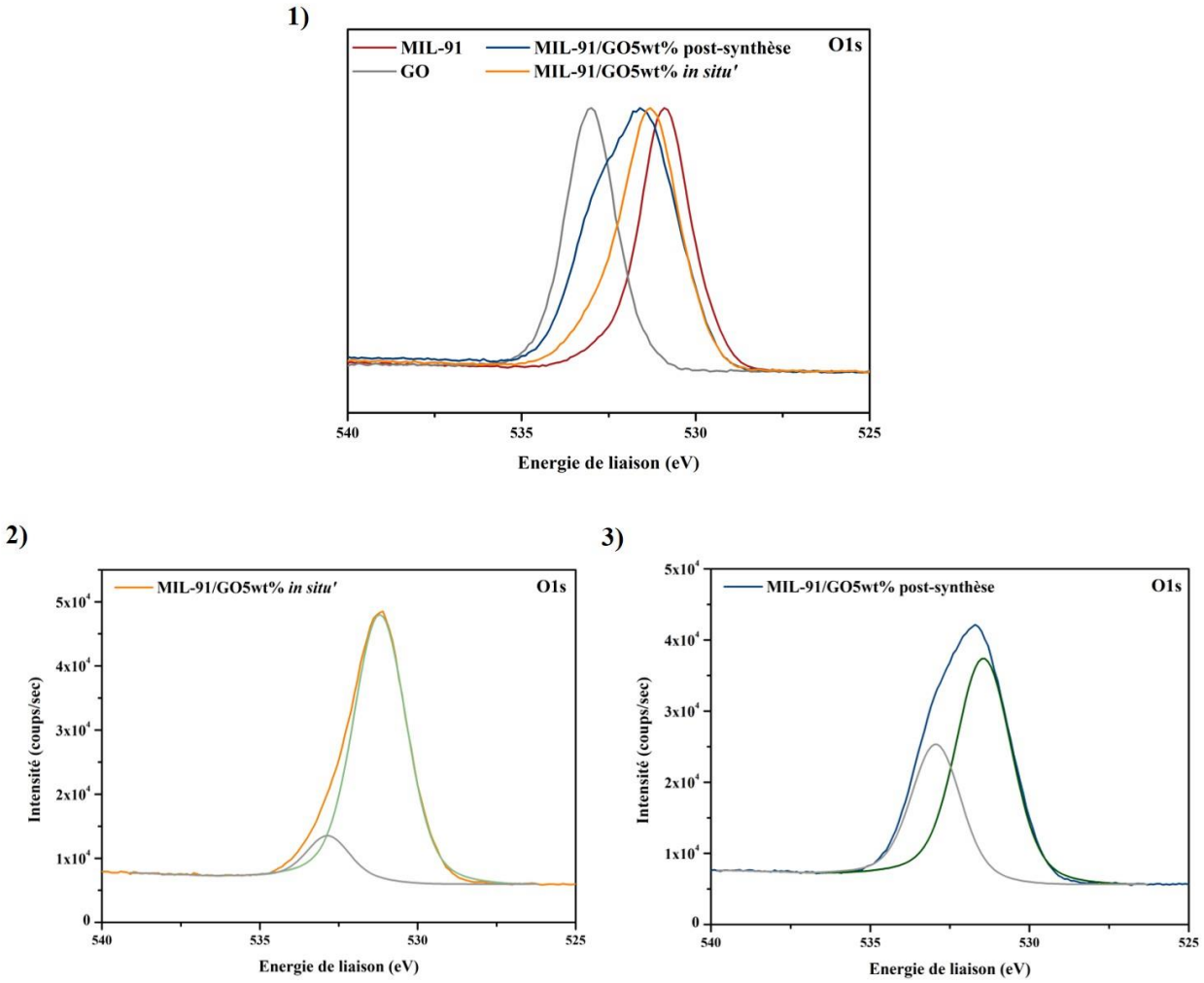


Figure 24. Spectres XPS de l'oxygène de 1) MIL-91 pur, GO pur et MIL-91/GO5wt% *in situ'* et post-synthèse 2) déconvolution du spectre O1s de MIL-91/GO5wt% *in situ'* 3) déconvolution du spectre O1s de MIL-91/GO5wt% post-synthèse.

Table 4. Position en énergie des différents pics observés sur les spectres O1s.

	Position (eV)	Contributions (eV)
MIL-91	530.9	
MIL-91/GO5wt% *in situ'*	531.3	531.2 532.9
MIL-91/GO5wt% post-synthèse	531.6	531.4 532.9
GO	532.9	

Nous avons choisi ici de reconstruire les spectres des composites avec deux contributions. Les oxygènes à l'interface provenant des deux matériaux ainsi que les oxygènes dans le MOF sont donc compris dans la composante majoritaire dans les deux cas. Les spectres décomposés en trois composantes sont également proposés en annexe 2 Fig. 22. Pour cela, les énergies de liaison de la composante des oxygènes du GO libre et des oxygènes au sein du MOF ont été imposés (532.9 eV et 530.9 eV, respectivement).

Afin de démontrer que la composante hybride du composite post-synthèse n'est pas un effet lié au séchage mais bien des interactions électrostatiques entre les particules et les feuillets, les échantillons ont été placés dans l'eau et le pH ajusté à 6.7. A cette valeur, les deux matériaux sont chargés négativement. Or, tandis que les composantes du spectre O1s du composite *in situ'* ne sont que légèrement modifiées, on observe un changement important des contributions du composite post-synthèse (Fig. 25). Pour ce dernier, l'intensité de la composante du GO a diminuée. Ce résultat a été attribué à la perte d'une partie du GO lors de la centrifugation. En effet, si les feuillets se repoussent à la fois entre eux et avec les particules de MOF, ils sont isolés et restent donc en suspension pendant la centrifugation. Cette expérience confirme donc d'une part qu'il existe des liaisons de coordination entre le MOF et le GO dans le composite *in situ'* qui n'ont pas été affectées par le changement de pH, et d'autre part que les attractions électrostatiques du composite post-synthèse conduisent bien à une affinité entre les deux matériaux.

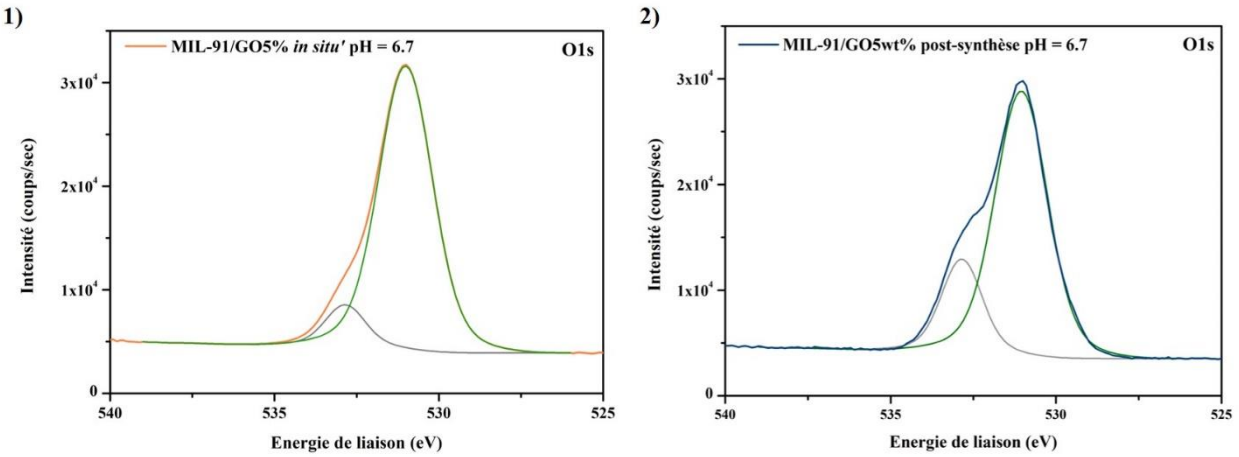


Figure 25. Spectre XPS O1s déconvolué de 1) MIL-91/GO5wt% *in situ'* après dispersion dans l'eau à pH = 6.7 2) MIL-91/GO5wt% post-synthèse synthétisé à pH = 6.7.

Les spectres du titane du MOF pur et des composites ont ensuite été comparés (Fig. 26). Les spectres présentent deux pics dus à la levée de dégénérescence causée par le couplage spin-orbite ($2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$). On observe ici encore un décalage vers les plus hautes énergies des spectres des composites par rapport à celui du MOF pur. Il existe également une légère différence entre la

forme du spectre du composite *in situ'* et celui du composite post-synthèse. En effet, ce premier apparait plus large. En revanche, bien que légèrement décalé en énergie, le spectre du composite post-synthèse possède une largeur similaire à celui du MOF pur. Ceci est en accord avec les interactions mises en jeu entre le MOF et les feuillets de GO au sein des composites. En effet, dans le cas du post-synthèse, c'est la surface du MOF, et donc a priori majoritairement des groupements phosphoniques (ou phosphonates selon le pH) du ligand, qui interagissent avec les feuillets. En revanche, dans le cas du composite *in situ'*, les images de cartographie EDX ont prouvé que le titane est lié de manière covalente aux feuillets. On s'attend donc à observer des environnements différents pour le titane entre les deux composites. Néanmoins, l'XPS est une technique de surface et les données sont moyennées sur une zone de 400 µm. Il apparait alors cohérent que les différences observées ne soient pas plus importantes étant donné que c'est le MOF qui est majoritairement sondé, et non l'interface MOF-GO.

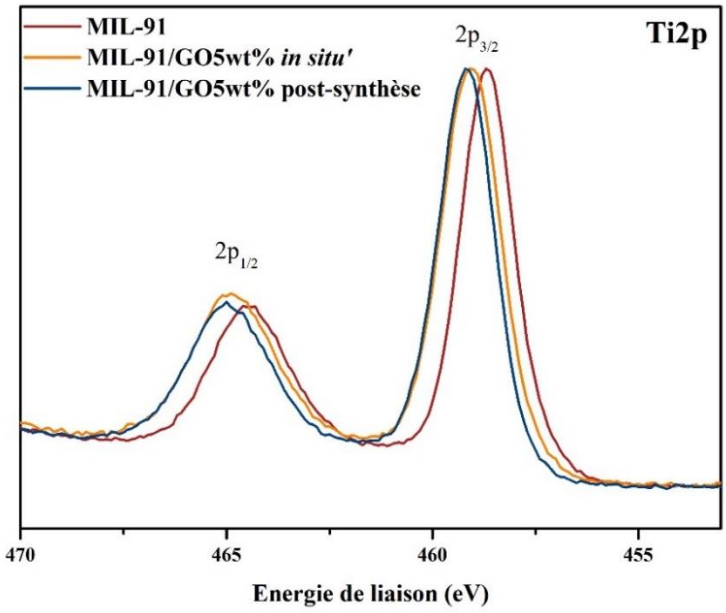


Figure 26. Spectres XPS du titane du MIL-91, MIL-91/GO5wt% *in situ'* et post-synthèse.

Pour mieux comprendre les différences observées, les spectres ont été déconvolués, en commençant par le MOF pur (Annexe 2 Fig. 23) et le composite post-synthèse (Fig. 27.1)). Un fit acceptable a été déterminé pour les deux cas avec une seule contribution (en rose sur les figures). Les paramètres de fit obtenus ont ensuite été imposés au spectre du composite *in situ'*. Néanmoins, il est apparu qu'une deuxième contribution était nécessaire pour être en accord avec le spectre expérimental (Fig. 27.2)). Ceci confirme donc que le titane possède deux environnements distincts au sein du composite *in situ',* le premier, correspondant au Ti au sein du MOF, et un second qui correspondrait aux atomes de titane liés au GO.

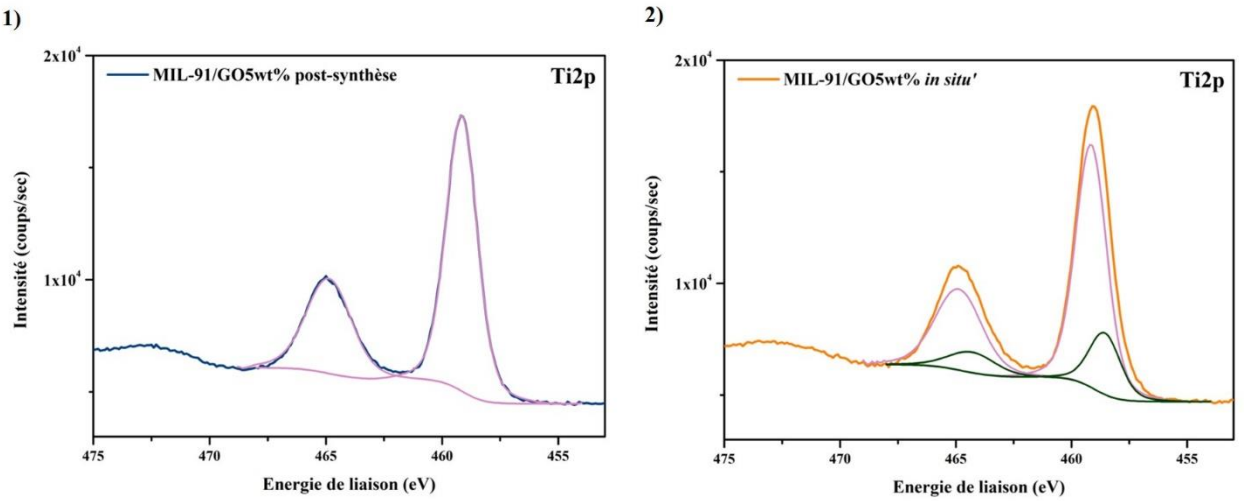


Figure 27. Déconvolution du spectre du titane de 1) MIL-91/GO5wt% post-synthèse 2) MIL-91/GO5wt% *in situ'*.

L'XPS du titane et la microscopie électronique confirment donc les interactions mises en jeu entre le MOF et le GO. De plus, ces deux techniques ont permis de sonder l'homogénéité des différents composites.

Enfin, l'analyse par XPS du carbone a permis de mettre en évidence un autre phénomène. En effet, le spectre C1s du composite *in situ'* présente un pic à 284.5 eV (Fig. 28.1)). Or cette énergie de liaison correspond à des carbones sp^2. Cela suggère donc une réduction partielle du GO pendant la synthèse de ce composite. Il a effectivement été démontré qu'à une température donnée, la réduction du GO est plus efficace dans un solvant polaire comme l'eau ou le DMF, que dans l'air.[15] Ceci a été attribué aux interactions dipolaires entre le solvant et les oxygènes du GO qui diminuent l'énergie nécessaire requise à la migration des espèces oxygénées (car affaiblit les liaisons C-O du GO). Pour confirmer que le pic à 284.5 eV du composite *in situ'* provient bien du GO, des feuillets ont été placés dans des conditions identiques c.a.d. dans l'eau au reflux pendant 16 h. Le spectre XPS révèle que le pic observé à 284.5 eV provient bien d'une réduction du GO pendant la synthèse au reflux (Fig. 28.2)). Le rapport C/O de ce GO est de 2.4. La réduction a également été confirmée par ATG (Annexe 2 Fig. 24).

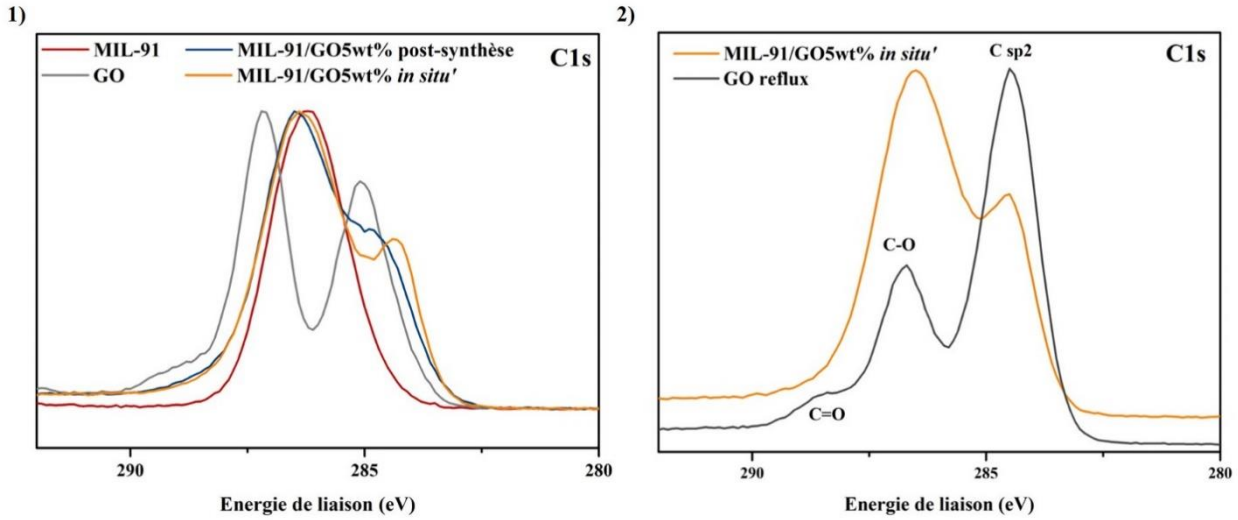


Figure 28. Spectres XPS du carbone de 1) MIL-91 pur, GO pur et MIL-91/GO5wt% *in situ'* et post-synthèse 2) MIL-91/GO5wt% *in situ'* et GO après une nuit au reflux dans l'eau.

Afin d'illustrer l'impact des différences de structure entre les deux composites, la conductivité électrique des différents matériaux a été mesurée par spectroscopie d'impédance complexe entre 0.1 et 10^6 Hz (mesures réalisées par le Dr. Sabine Devautour-Vinot, ICGM, Montpellier). Ces mesures donnent, entre autres, accès à la conductivité AC réelle qui se définit comme la somme de la conductivité DC, des charges d'espace Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) et de la polarisation dipolaire selon l'équation (1)

$$\sigma'_{AC} = \sigma_{DC} + \sigma_{MSW} + \sigma_{pol} \quad (1)$$

La conductivité DC, indépendante de la fréquence, correspond à la diffusion des porteurs de charge, électriques et ioniques. Les charges d'espace MWS sont causées par l'accumulation des charges aux interfaces. Enfin la polarisation dipolaire provient de la réorganisation des dipôles sous l'effet du champ électrique. Ces deux dernières sont donc dépendantes de la fréquence.

Comme illustré par la figure 29, le MIL-91 est isolant ($\sigma_{DC} = 0$) tandis que le GO est de type semi-conducteur avec une conductivité électrique de $10^{-4.8}$ S/cm. Les deux types de composites montrent des résultats très différents. En effet, les composites post-synthèse, que ce soit avec 5wt% ou 20wt% GO sont isolants, alors que le composite MIL-91/GO5wt% *in situ'* est semi-conducteur. La conductivité électrique de ce dernier, de 10^{-5} S/cm, est proche de celle du GO pur et ce malgré la faible quantité de GO au sein du composite. Nous avons vu que la synthèse du composite *in situ*' implique une réduction partielle du GO, ce qui pourrait expliquer le comportement électrique du composite. Pour le vérifier, la conductivité électrique de l'oxyde de graphène pur traité une nuit dans l'eau au reflux a également été mesurée. Celle-ci est de $10^{-4.4}$

S/cm sur toute la gamme de fréquence étudiée, ce qui confirme que le GO subit une très légère réduction au cours du reflux. La conductivité électrique de ce « GO reflux » est donc proche de celle du MIL-91/GO5wt% *in situ'*. Néanmoins, il faut prendre en compte que le degré de réduction entre le GO pur traité au reflux et celui du composite est différent. Ce point sera discuté par la suite.

Afin de démontrer que les différences de conductivité électrique observées entre les deux types de composite ne sont pas uniquement causées par la faible réduction du GO au cours du reflux, le composite MIL-91/GO5wt% post-synthèse a été mis au reflux pendant une nuit. Cet échantillon a été nommé "MIL-91/GO5wt% post-synthèse reflux". En se basant sur les courbes ATG des composites avec 20wt% GO ainsi que sur les résultats précédents, nous avons émis l'hypothèse que la réduction du GO est plus efficace dans le cas du composite post-synthèse par rapport au composite *in situ*'. En effet, nous avons vu que les liaisons de coordination Ti_{MOF}-O_{GO} dans le composite *in situ'* semblent mieux stabiliser thermiquement les groupements oxygénés du GO par rapport aux interactions électrostatiques du composite post-synthèse. Du fait des différences entre les deux types de composites, on ne peut pas quantitativement comparer leur réduction, néanmoins cela nous donne une idée de l'influence de la réduction causée par le reflux sur les propriétés électriques des composites.

La conductivité de l'échantillon "MIL-91/GO5wt% post-synthèse reflux" varie en fonction de la fréquence. En effet, entre 0.1 et 1 Hz, un plateau est obtenu, démontrant qu'il s'agit d'une conductivité relative au transport des porteurs de charges (σ_{DC}). En revanche, entre 1 et 10^6 Hz, la courbe augmente avec la fréquence, ce qui implique que sur cette gamme de fréquence, les phénomènes mis en jeu correspondent à de la relaxation dipolaire. Bien que cet échantillon présente une conductivité électrique plus élevée qu'avant reflux, elle reste inférieure à celle du composite *in situ'* ce qui démontre que le caractère semi-conducteur de ce dernier ne provient pas uniquement de la réduction partielle du GO lors de la synthèse. Cela est d'autant plus vrai si l'on considère, comme expliqué précédemment, que la réduction est plus efficace sur les composites post-synthèse que sur les composites *in situ*'.

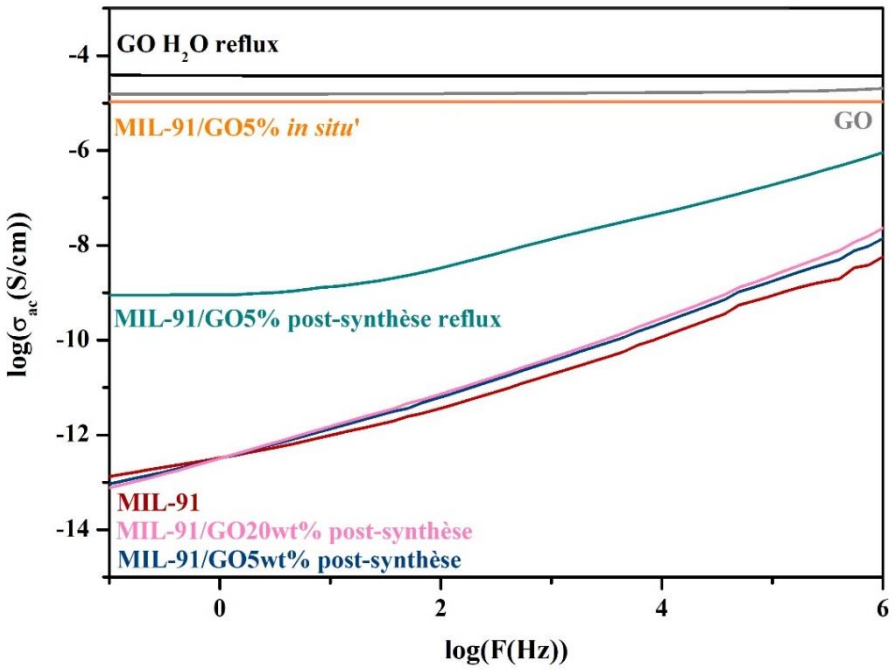


Figure 29. Conductivité AC réelle en fonction de la fréquence à T = 90°C du MIL-91 pur, du GO pur, du GO traité au reflux dans l'eau pendant 16 heures, des composites *in situ*' et post-synthèse et du composite MIL-91/GO5wt% post-synthèse mis au reflux pendant 16 heures.

Il a été démontré que la conductivité du GO provient de sauts d'électrons entre les différentes zones sp^2 d'un même feuillet et entre des feuillets voisins.[16-18] Le composite MIL-91/GO5wt% *in situ*' possède une conductivité électrique proche de celle du GO et du GO traité au reflux. Cela implique donc que pour ce composite, les particules isolantes de MOF ne perturbent que très légèrement le passage des électrons. Nous avons émis l'hypothèse que cela est rendu possible grâce à l'existence des liaisons de coordination MOF-GO qui favorise un arrangement localisé des particules sur les zones sp^3 des feuillets, et non sur les zones sp^2, ce qui permet de maintenir une conductivité électrique proche de celle du GO pur.

En revanche, les composites post-synthèse sont tous isolants. Dans ce cas, les cristaux de MOF qui sont aléatoirement distribuées entre les feuillets bloquent donc le passage des électrons au travers des zones sp^2 des feuillets du GO.

b. MIL-91/rGO

La réduction thermique ou chimique du GO conduit à une reformation des carbones sp^2 qui avaient été oxydés. De ce fait, l'oxyde de graphène réduit est meilleur conducteur que l'oxyde de graphène.[17, 19] Ses propriétés électriques, bien qu'en deçà de celles du graphène pur, ont été le sujet de nombreuses études, notamment dû au fait qu'il est plus simple d'obtenir du GO en grande quantité que du graphène. L'oxyde de graphène réduit serait donc un bon compromis vers un

matériau conducteur possible à obtenir en quantité industrielle. Les mécanismes mis en jeu lors de sa réduction thermique, à différentes températures, ont été publiés.[7, 20-23] Cependant, la plupart des articles se contredisent quant à l'ordre de décomposition des groupements. En outre, il a été démontré que la stabilité des différents groupements dépend fortement de leur position sur les feuillets ainsi que du taux d'oxygène initial dans le GO.[21] Comprendre la réduction du GO au niveau microscopique reste donc non trivial. Néanmoins, il est acquis que le taux de réduction contrôle le band gap de matériau. Il est donc possible de faire varier la conductivité électrique en fonction du traitement thermique appliqué.

Les différents composites ont été réduits à 200 °C pendant 2 h sous vide pour conduire à des matériaux MIL-91/rGO afin d'étudier l'effet de cette réduction sur leurs propriétés électriques. Le GO pur a subi le même traitement et a été caractérisé par ATG et XPS (Fig. 30). La courbe ATG obtenue prouve la réduction du GO : les groupements les plus labiles ont été décomposés pendant la réduction thermique et donc les pertes de masse correspondantes, entre 120 °C et 200 °C, n'apparaissent pas sur la courbe du rGO. Le spectre XPS C1s de l'oxyde graphène réduit met en évidence une augmentation du taux de carbones sp^2 par rapport au GO. Le léger décalage vers les basses énergies entre les deux spectres est dû à leur conductivité électrique respective. En intégrant les spectres du carbone et de l'oxygène, on obtient un ratio C/O de 3.5 (le rapport C/O du GO étant de 2). L'ATG et l'XPS confirment donc la réduction thermique du GO en rGO.

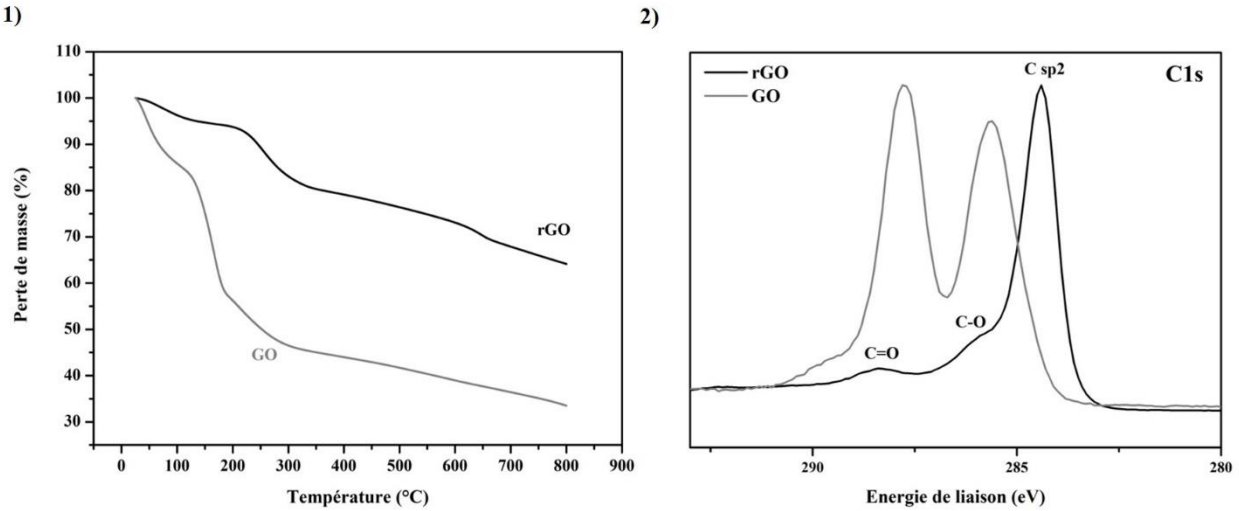


Figure 30. 1) Courbes ATG sous N_2 à 3°C/min et 2) Spectres XPS du carbone du GO et du GO réduit à 200 °C pendant 2 h sous vide.

Le même traitement thermique a été appliqué aux différents composites post-synthèse et *in situ'* avec 5 wt% GO ainsi qu'au MOF pur. Ce dernier passe de blanc à marron clair, suggérant une altération de sa structure. Les différents diffractogrammes RX, particulièrement ceux du MOF pur

et du composé post-synthèse, suggèrent une perte de cristallinité (Fig. 31.1)). En effet, le ratio signal/bruit est plus faible qu'avant la réduction et on remarque un pic large à 22° provenant du porte échantillon qui n'était pas (ou moins) visible avant la réduction. Les différents matériaux ont également été caractérisés par porosimétrie d'adsorption d'azote à 77 K (Fig. 31.2)). Une baisse d'environ 8 % de la surface spécifique BET a été observée pour le composite *in situ'* avec une valeur finale de 370 m²/g. En revanche, une baisse plus importante, d'environ 40 %, a été causée par la calcination pour le MOF pur et le composite post-synthèse, passant de 370 m²/g à 220 m²/g, et de 385 m²/g à 260 m²/g, respectivement. Ceci confirme la formation de produit(s) amorphe(s) non poreux suite au traitement thermique. Ces résultats démontrent que seules les conditions de synthèse *in situ'* permettent d'obtenir un matériau qui maintient presque intégralement sa porosité après calcination dans les conditions étudiées. Nous avons attribué cette observation à une stabilisation du MOF par le GO, rendue possible grâce aux liaisons de coordination entre les deux matériaux. Néanmoins, confirmer cette hypothèse est délicat étant donné qu'il semble que l'amorphisation du MOF se déroule majoritairement à masse constante dans ces conditions de pression et température. Des mesures par DSC sous vide à rampe très faible pourraient être réalisées pour valider ce point.

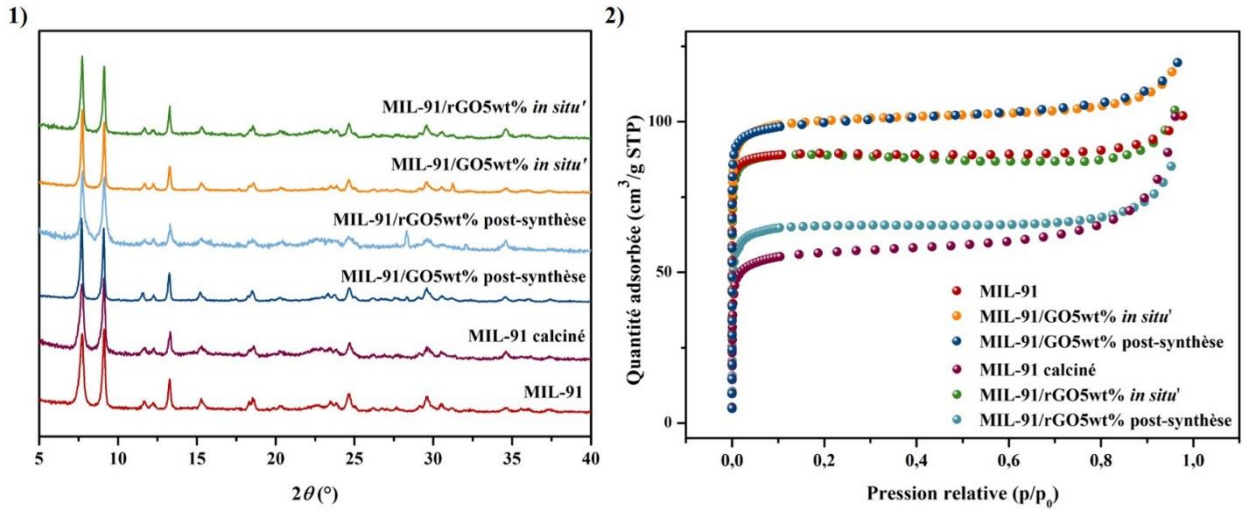


Figure 31. 1) Diffractogrammes RX et 2) isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du MOF pur et des composites après calcination à 200 °C sous vide pendant 2 h.

Ces composites ont également été caractérisés par XPS. Comme le montre la figure 32.1), les spectres du titane ne présentent pas les mêmes différences par rapport à celles observées avant réduction. Nous avions attribué, dans le cas du composite *in situ'*, l'élargissement des pics à l'existence de deux environnements distincts : les atomes de Ti au sein du MOF et les atomes de Ti coordinés aux feuillets de GO. La largeur des raies des deux composites réduits est similaire à

celle du composite *in situ'* avant réduction. Cela suggère que dans les deux cas, il existe deux environnements pour le titane. La réduction n'a donc pas affecté les liaisons de coordination entre le titane et les oxygènes du GO dans le cas du composite *in situ'*. Pour le composite post-synthèse, il semblerait que la calcination ait conduit à la complexation des atomes de titane aux oxygènes du GO, similairement à la structure du composite *in situ*'.

De même, les spectres XPS O1s des deux composites calcinés sont relativement similaires (Fig. 32.2)), ce qui corrobore l'hypothèse de la complexation des atomes de titane pour le composite post-synthèse. En effet, sans la présence de ces liaisons de coordination, on s'attend à une réduction « plus efficace » dans le cas du composé post-synthèse par rapport au composite *in situ'* pour lequel les groupements oxygénés sont stabilisés par la présence des titanes complexés. La similitude des deux spectres O1s implique donc que la complexation a lieu avant ou préférentiellement à la réduction, ce qui conduit à un matériau final structurellement proche du composite *in situ'*.

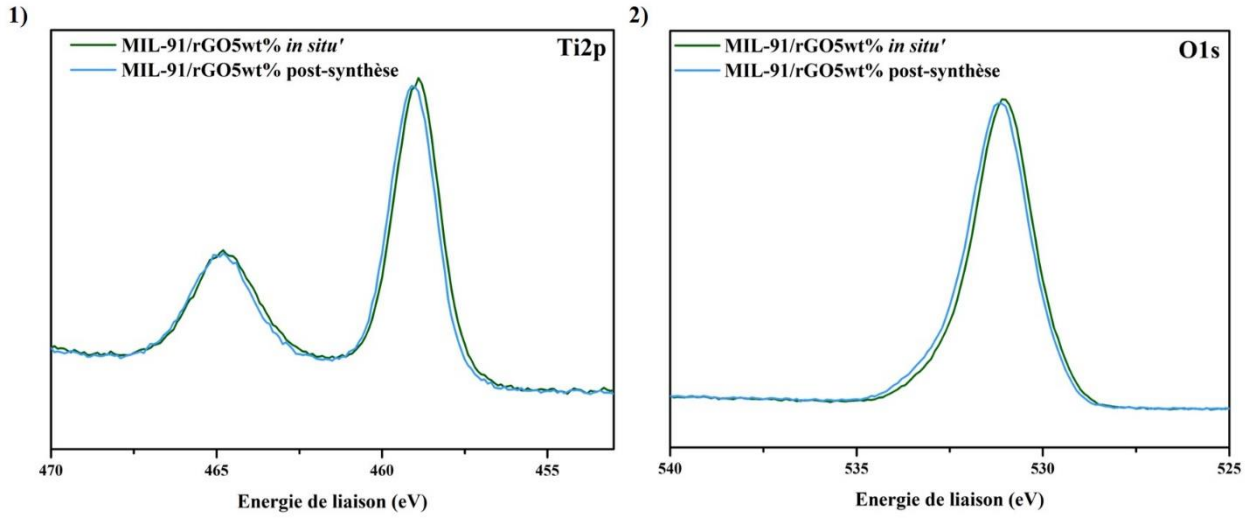


Figure 32. Spectres XPS du 1) titane 2) oxygène de MIL-91/rGO5wt% *in situ'* et post-synthèse.

Enfin, les spectres C1s des deux composites sont similaires (Fig. 33). Le pic correspondant au Csp^2 du GO à 284.5 eV est visible. Celui-ci est légèrement plus intense dans le cas du composite *in situ*', ce qui suggère la création de doubles liaisons C=C plus nombreuses pour ce matériau par rapport au composite post-synthèse.

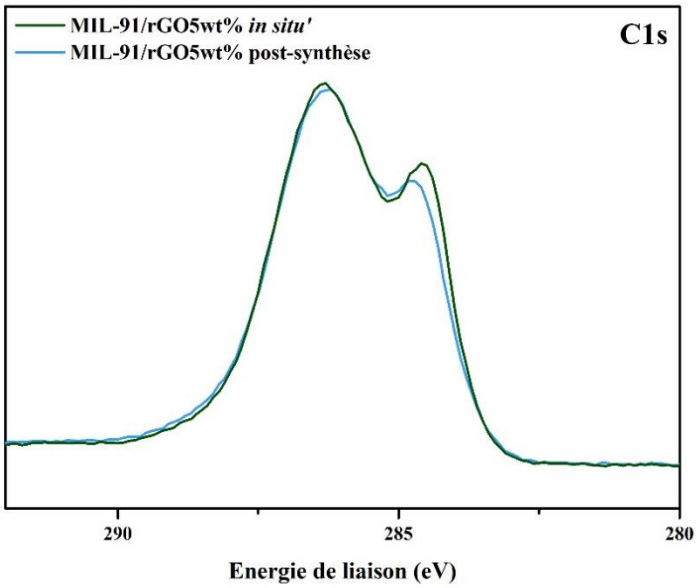


Figure 33. Spectres XPS du C1s du MIL-91/rGO5wt% *in situ*' et post-synthèse.

En se basant sur les résultats XPS, nous avons envisagé certaines hypothèses quant aux mécanismes mis en jeu lors de la réduction. Dans le cas du composite *in situ'*, nous avons vu que certains groupements oxygénés du GO, probablement les acides carboxyliques et hydroxy, sont complexés par des atomes de titane du MOF. Ceux-ci ne sont pas affectés par la réduction. En revanche, certains groupements oxygénés du GO qui ne sont pas complexés par du titane sont réduits, ce qui permet de reformer des doubles liaisons C=C. Dans le cas du composite post-synthèse, nous avons vu qu'avant réduction, il n'existe pas de liaisons chimiques entre le MOF et les feuillets. La calcination semble conduire à une complexation d'atomes de titane sur certains groupements oxygénés du GO, créant ainsi des liaisons de coordination C_{GO}-O_{GO}-Ti_{MOF}, d'où des spectres O1s et Ti2p similaires à ceux du composite *in situ'*. Cette complexation semble favorisée par rapport à la réduction étant donné que le nombre de Csp^2 est moindre comparé au composé *in situ*'. Nous n'avons malheureusement pas trouvé de publication appuyant cette hypothèse.

Des mesures de conductivité électrique ont ensuite été opérées sur ces différents échantillons réduits. De plus, un troisième échantillon a également été étudié, le MIL-91/rGO_i5% *in situ'* pour lequel le rGO a été utilisé comme composé carboné initial et ajouté aux précurseurs du MOF. Pour ce dernier, on s'attend donc à avoir peu de liaisons de coordination entre les particules de MOF et les feuillets étant donné que certains des groupements oxygénés ont été éliminés par la réduction. La synthèse conduit à une suspension très hétérogène, notamment dû à la mauvaise dispersion du rGO dans l'eau (Figure 34). Après séchage, la poudre obtenue est grise claire avec des parties

noires de rGO visibles. Le solide est donc bien moins homogène que celui obtenu pour le MIL-91/GO5wt% *in situ*', que ce soit avant ou après réduction.

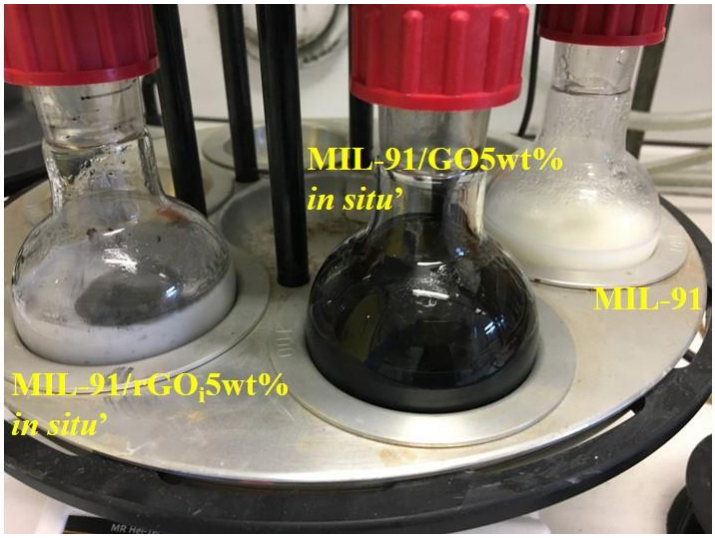


Figure 34. Photographie des réactions de synthèse du MIL-91, MIL-91/GO5wt% *in situ*' et MIL-91/rGO$_i$5wt *in situ*'.

Comme attendu, la réduction thermique du GO en rGO a permis d'augmenter sa conductivité électrique (Fig. 35). De même, le composite post-synthèse réduit est devenu semi-conducteur avec une conductivité électrique de $10^{-3.2} = 6.10^{-4}$ S/cm. La conductivité électrique du composé *in situ'* avec 5wt% GO a également augmentée après calcination, passant de 10^{-5} S/cm à $10^{-2.3} = 5.10^{-3}$ S/cm. Bien que la conductivité du MIL-91/rGO5wt% post-synthèse reste inférieure à celle du MIL-91/rGO5wt% *in situ'*, la réduction thermique a conduit à une augmentation plus importante que celle du composite *in situ*'. Or, nous avons vu que la quantité de carbone sp^2 est légèrement moindre dans le composite post-synthèse par rapport au composite *in situ'*. La formation de système conjugué ne peut donc entièrement expliquer l'augmentation de la conductivité électrique observée pour le composite post-synthèse. Il est probable que la complexation des atomes de titane aux oxygènes du GO causée par la réduction a induit une réorganisation au sein du composite, similairement à ce qui avait été observé pour le composite *in situ'* c.a.d. que les particules de MOF n'empêchent pas les électrons de passer de feuillets en feuillets car elles sont majoritairement localisées au niveau des carbones sp^3 du GO. Nous avons donc plusieurs phénomènes mis en jeu :

- Pour le composite post-synthèse : amorphisation d'une partie du MOF + complexation des atomes de titane aux oxygènes du GO + réduction de certains groupements oxygénés « libres ».

- Pour le composite *in situ*' : réduction des groupements oxygénés « libres ». Celle-ci est légèrement plus importante que dans le cas du composite post-synthèse comme démontré par l'étude XPS, d'où une meilleure conductivité électrique.

La présence du produit amorphe dans le composite post-synthèse pourrait également impacter sa conductivité électrique. La conductivité électrique du MIL-91 pur après le traitement thermique a donc été mesurée pour comprendre si cet amorphe à un effet quelconque sur la conductivité électrique de l'échantillon. La conductivité obtenue est identique à celle du MIL-91 avant calcination (Annexe 2 Fig. 25), ce qui démontre que l'amorphisation du MOF pendant le processus ne modifie pas la conductivité électrique.

Enfin le composite obtenu par voie *in situ'* en mélangeant les précurseurs du MOF à du rGO est isolant. Ce résultat suggère donc que malgré la présence du rGO, des liaisons de coordination entre le MOF et les zones sp^3 des feuillets sont nécessaires pour structurer le composite afin de le rendre semi-conducteur. En effet, cet échantillon a un comportement électrique similaire au composite post-synthèse avant réduction, ce qui impliquerait donc une distribution aléatoire des particules de MOF entre les feuillets, empêchant les électrons de « sauter » de feuillets en feuillets au travers des zones sp^2. Pour le vérifier, une étude par TEM/EDX sera conduite prochainement afin de confirmer que la majorité des atomes de titane ne sont pas complexés aux feuillets de GO dans cet échantillon.

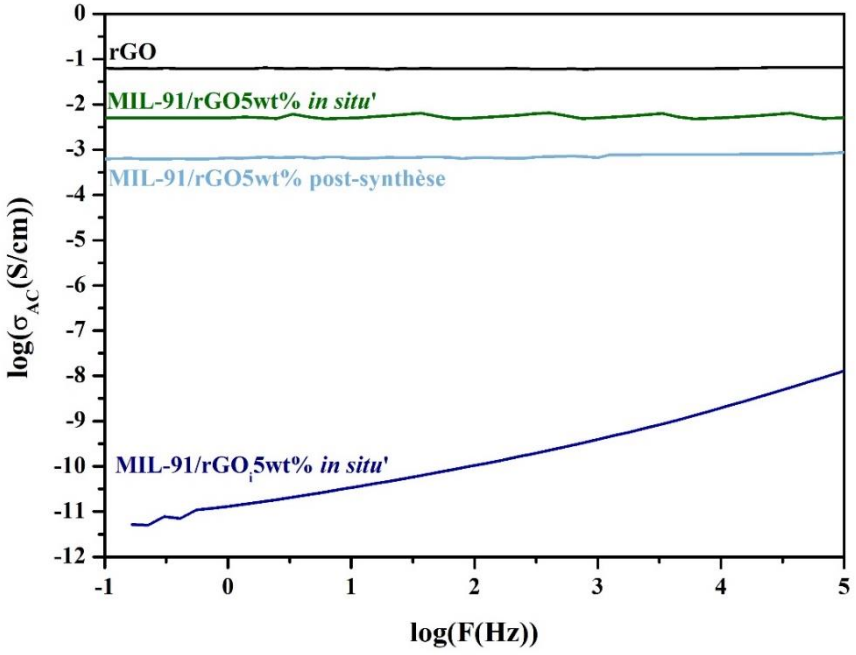


Figure 35. Conductivité AC réelle en fonction de la fréquence à T = 90 °C des composites *in situ*' et post-synthèse après calcination à 200 °C pendant 2 heures sous vide et du MIL-91/rGOi5% *in situ'*.

Les composites réduits présentent donc des conductivités électriques relativement intéressantes, bien supérieures à la grande majorité des MOFs et/ou composites associés reportés à ce jour. De plus, dans le cas du composite MIL-91/rGO5wt% *in situ'* la réduction n'a que peu affecté la porosité du matériau. Ce dernier apparait donc comme un composé semi-conducteur microporeux.

Enfin, afin de voir si l'apport du GO au sein du MOF pour améliorer la conductivité électrique est spécifique parmi les matériaux carbonés, un mélange mécanique entre du MIL-91 et 5wt% de noir de carbone a été préparé et sa conductivité électrique mesurée. Le noir de carbone est en effet un matériau carboné conducteur de référence qui permet, entre autres, d'augmenter la conductivité électrique des matériaux pour les batteries. La conductivité électrique obtenue, de $10^{-3.9}$ S/cm, est inférieure à celles des différents composites réduits. Cela démontre l'intérêt des composites MOF/GO *in situ*' afin de préparer des matériaux poreux semi-conducteurs, ce qui pourrait conduire ultérieurement à des applications dans différents domaines tels que les batteries, la détection ou la catalyse, entre autres.

IV. Adsorption CO_2 et permittivité des composites

Pour pouvoir sélectionner les meilleurs candidats qui seront synthétisés par la suite à l'échelle de 30 g puis de 200 g pour être testés sur un prototype de colonne de séparation dotée d'une cavité micro-onde, les différents MOFs ainsi que tous les composites synthétisés ont été caractérisés par adsorption de CO_2 entre 0 et 1 bar à 303 K. De plus, dans le cadre du projet Européen, les échantillons ont été envoyés à Rudolf Emmerich qui a mesuré la composante imaginaire de leur permittivité (Annexe 2 II).

Tout comme les mesures de porosimétrie à l'azote à 77 K, les isothermes de CO_2 requièrent une activation préalable. Nous avons vu précédemment que le GO se réduit thermiquement à partir d'environ 100 °C. Afin d'activer efficacement les échantillons tout en minimisant la réduction du GO, deux températures d'activation sur le GO pur ont été testées (50 et 100 °C) (Annexe 2 Fig. 26). Après activation à 50 °C, le GO ne subit théoriquement aucune réduction. Cependant, sa capacité d'adsorption est extrêmement faible, de l'ordre de 0.02 mmol/g à 1 bar, suggérant que des molécules d'eau sont encore physisorbées à sa surface. Après activation à 100 °C, on obtient une meilleure capacité d'adsorption (0.18 mmol/g à 1 bar), révélant que la majorité des molécules d'eau ont été désorbées pendant l'activation. Ici encore, nous avons donc choisit d'activer à 100 °C afin de minimiser les effets de la réduction du GO tout en activant au mieux les échantillons.

En ce qui concerne la permittivité, notre partenaire du projet européen a estimé que la valeur de ε″ devait être comprise entre 0.5 et 0.7 afin d'absorber suffisamment les micro-ondes tout en assurant une absorption homogène au sein de la colonne de séparation.

Dans un premier temps, les ε″ des cinq MOFs purs et du GO ont été mesurées à une fréquence de 2.45 GHz entre 25 et 120 °C (Fig. 36). Chaque échantillon a été activé puis les valeurs de ε″ mesurées sur un cycle de chauffage de 25 à 120 °C et de refroidissement de 120 à 25 °C pour vérifier que les données se superposent. Par soucis de clarté, une seule des courbes sera présentée. Dans le cas d'une non superposition des courbes, cela sera précisé et les différents cycles chauffage/refroidissement seront présentés en annexe.

Dans le cas du GO, il faut prendre en compte que non seulement l'augmentation de la température liée au chauffage électrique (four) mais aussi l'application des micro-ondes conduisent à sa réduction.[24, 25] Cette réduction explique l'augmentation de la valeur de ε″ quand la température augmente. En effet, quand le GO se réduit, sa conductivité électrique augmente ce qui conduit à de plus grandes valeurs de ε″. Cependant, des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés pour cette mesure, suggérant que l'eau n'a probablement pas été complètement désorbée. A notre connaissance, les propriétés diélectriques de feuillets de GO pur n'ont pas été publiées. Il nous a donc été impossible de nous situer par rapport à la littérature.

En ce qui concerne les différents MOFs, ils montrent tous une absorption relativement faible (< 0.3). Le MIL-69 ainsi que le NH_2-MIL-53, composés isoréticulaires, ont tous deux une absorption quasi nulle. Le MIL-96 montre une absorption légèrement plus élevée avec des valeurs comprises entre 0.1 et 0.2 sur la gamme de température étudiée. Enfin, le MIL-91 et l'UiO-66-btc montrent la plus forte absorption avec des valeurs comprises entre 0.2 et 0.26. A ce jour, il ne nous est pas possible d'expliquer les différences observées entre les MOFs. Dans tous les cas, ces valeurs restent faibles ce qui s'explique par leur caractère isolant. En effet, la conductivité électrique des MOFs présentés est comprise entre environ 10^{-14} et 10^{-12} S/cm (Annexe 2 Fig. 27). Or nous avons vu dans le chapitre I que ε″ comprend les pertes énergétiques liées à la relaxation des dipôles et à la conductivité électrique.

On observe donc que les valeurs du GO pur sont trop élevées par rapport à la gamme visée dans ce projet (0.5 à 0.7), tandis que l'absorption des MOFs purs est trop faible. En variant la quantité de GO au sein du composite, il est donc théoriquement possible d'obtenir des matériaux avec des valeurs de ε″ comprises dans la gamme souhaitée. Les échantillons ont été caractérisés par DRX et porosimétrie après les mesures. Aucune différence n'a été observée suggérant que le MOF n'est pas impacté par la montée en température ni par les radiations micro-ondes.

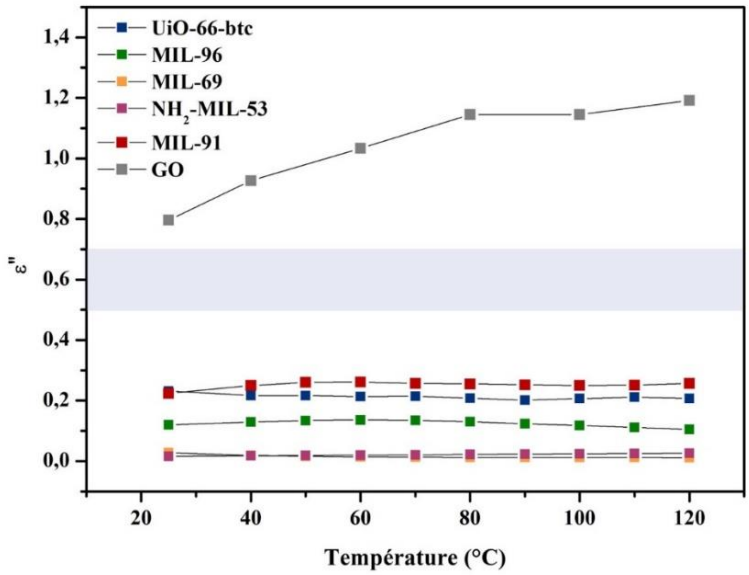


Figure 36. Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz du GO et des cinq MOFs purs. La gamme visée est grisée.

1. MIL-91/GO

La composante imaginaire de la permittivité des composites post-synthèse (PS) et *in situ'* avec 5wt% GO a été mesurée. Comme l'illustre la figure 37, Le composite *in situ'* absorbe mieux les micro-ondes que le composite post-synthèse. Or, nous avons vu précédemment que leur conductivité électrique est très différente. Le composite *in situ'* étant semi-conducteur, les pertes liées à la conductivité sont donc elles aussi plus importantes, d'où des valeurs d'ε″ plus élevées. Il est cependant à prendre en compte que les fréquences utilisées pour mesurer la conductivité électrique (0.1 à 10^6 Hz) et la permittivité ($2.45.10^9$ Hz) sont différentes. De ce fait, les phénomènes mis en jeu ne sont pas identiques. Cependant nous avons tout de même observé une certaine corrélation entre la tendance de ε″ et celle de la conductivité électrique, comme nous le verrons par la suite. Ainsi, les composés post-synthèse, tous isolants, absorbent très peu les micro-ondes (similaire au MOF pur), tandis que les composés *in situ* semi-conducteurs, absorbent mieux. On peut également observer que les courbes du MIL-91 pur et du composite post-synthèse sont relativement plates alors que celle du composite *in situ'* augmente avec la température. Néanmoins, nous n'avons pas été en mesure d'expliquer cette observation.

Le composite *in situ'* absorbe dans la gamme souhaitée *i.e.* de 0.5 à 0.7 sur presque toute la zone de température étudiée, ce qui en fait, du point de vue des micro-ondes, un très bon candidat pour la suite du projet.

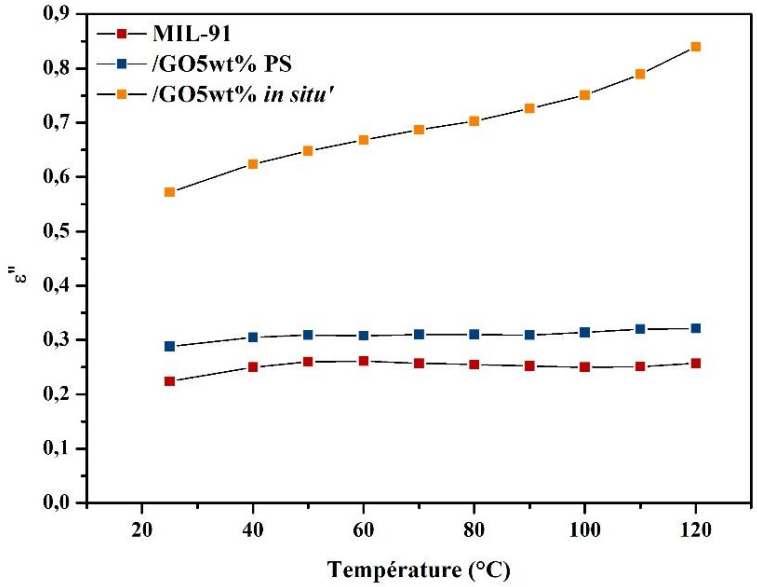


Figure 37. Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz du MIL-91 et des composites *in situ'* et post-synthèse avec 5wt% GO.

Les deux composites ainsi que le MOF pur ont ensuite été étudiés par adsorption de CO_2 à 303 K. Comme illustré par la figure 38, le MOF pur ainsi que les composites sont légèrement flexibles au CO_2, d'où une marche à p ≈ 0.2 bar, en accord avec une réorganisation des groupements fonctionnels au sein des pores comme démontré pour le MIL-91(Al).[26] A cette même pression, les adsorptions des trois échantillons sont identiques. En revanche, à plus haute pression, le composite *in situ'* adsorbe plus que le MOF pur et le composite post-synthèse. Le GO permet donc d'augmenter à la fois la surface spécifique BET et la capacité d'adsorption du CO_2 par rapport au MOF pur dans le cas du composite *in situ'*. La désorption a également été effectuée (Annexe 2 Fig. 27). Les trois composés montrent tous une faible hystérèse sans doute liée à la flexibilité structurale du MIL-91(Ti).

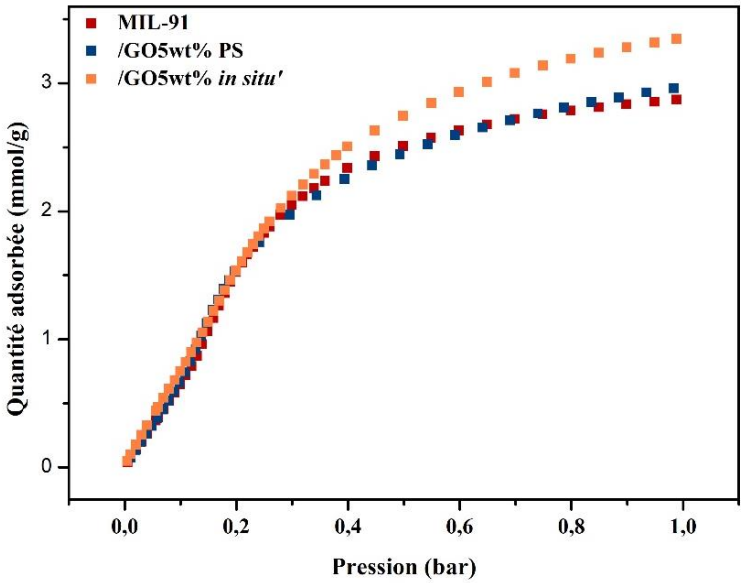


Figure 38. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-91 et des composites *in situ'* et post-synthèse avec 5wt% GO.

2. UiO-66-btc/GO

Dans le cas de l'UiO-66-btc, les propriétés diélectriques du MOF pur ainsi que des composites *in situ* et post-synthèse avec différents taux de GO ont été étudiées. De plus, un échantillon appelé « UiO-66-btc/GO10wt% mélange » a également été envoyé au partenaire du projet européen afin de confirmer que les effets synergiques apportés par les interactions entre le MOF et le GO permettent bien d'augmenter l'absorption des micro-ondes. Il consiste en un mélange mécanique entre de la poudre d'UiO-66-btc et le GO. La figure 39.1) montre que les composites *in situ* absorbent plus les micro-ondes que les composites post-synthèse pour les différentes quantités de GO étudiées. Cette absorption augmente avec la quantité de GO, le maximum étant obtenu avec le composite UiO-66-btc/GO20wt%, en accord avec les mesures de conductivité (Fig. 39.2)). On remarque que la différence entre les composites UiO-66-btc/GO5wt% et 10wt% *in situ* est très faible pour la composante imaginaire de la permittivité alors qu'elle est similaire à la différence entre les composites avec 10 et 20wt% GO pour la conductivité. Outre le fait que les phénomènes mis en jeu ne sont pas les mêmes, on peut également expliquer ce type de différence par la nature de la mesure. En effet, bien que ces deux mesures soient macroscopiques, les mesures de conductivité prennent en compte l'ensemble de l'échantillon, incluant les joints de grains etc. tandis que les mesures des composantes de la permittivité donnent une analyse plus locale du mouvement des porteurs de charge. La comparaison reste donc purement qualitative et non quantitative.

On peut également observer que le composite issu du mélange mécanique entre le MOF et le GO présente des valeurs de ε″ similaires à celles des composites post-synthèse. Cela suggère donc que les interactions électrostatiques attractives entre les deux matériaux ne permettent pas d'augmenter les propriétés d'absorption du composite par rapport aux matériaux parents. Il n'y a, dans ce cas-là, et pour cette propriété, pas d'effet synergique positif entre le MOF et le GO.

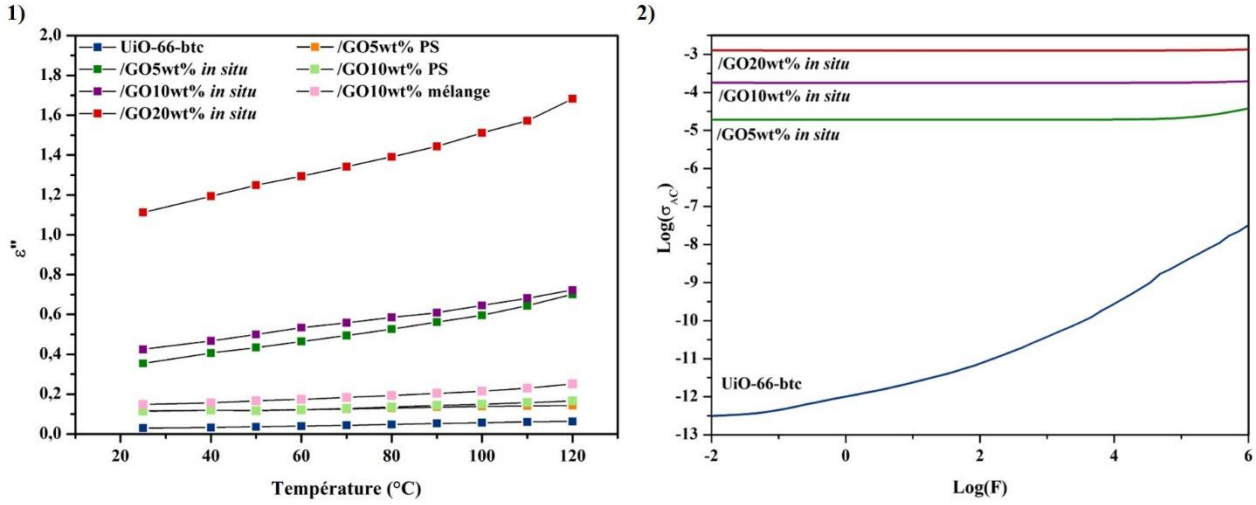


Figure 39. 1) Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz de l'UiO-66-btc et de différents composites UiO-66-btc/GO 2) Conductivité électrique AC en fonction de la fréquence à T = 90 °C de l'UiO-66-btc et des composites UiO-66-btc/GO *in situ*.

Les isothermes de CO_2 du MOF pur ainsi que des différents composites *in situ* ont été mesurées (303 K, 0 à 1 bar) (Fig. 40). Seule la branche d'adsorption a été représentée ici car les courbes ne montrent pas d'hystérèse. Une tendance relativement similaire aux surfaces spécifiques BET obtenues peut être observée : le MOF pur ainsi que son composite avec 5wt% *in situ* montrent des isothermes similaires. Le composite avec 10wt% GO est celui qui adsorbe le plus (et celui avec la plus grande surface spécifique). Avec 20wt% GO, l'adsorption diminue très légèrement dû à l'apport en masse du GO non poreux qui contrebalance la création d'extra-porosité. Ici encore, le GO permet donc, pour une quantité donnée, d'augmenter la capacité d'adsorption du CO_2 par rapport au MOF pur, ce qui est prometteur pour l'application étudiée.

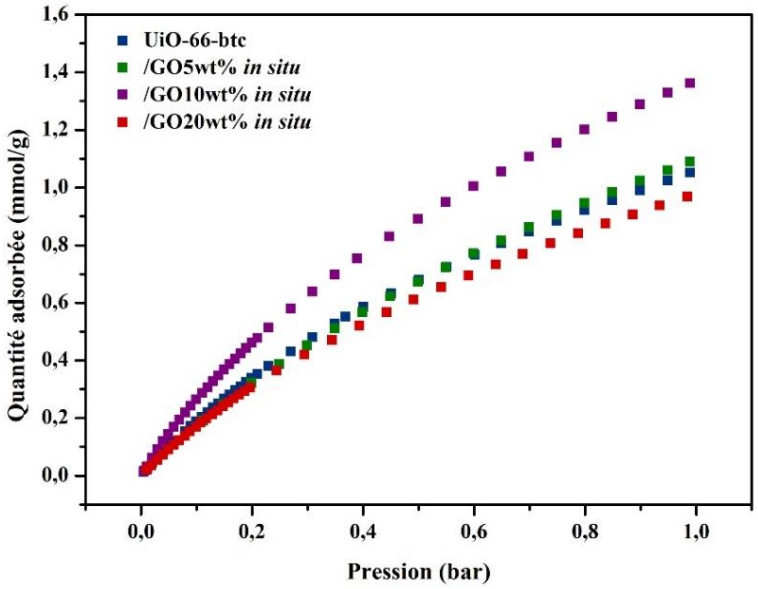


Figure 40. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K de l'UiO-66-btc et des composites UiO-66-btc/GO *in situ*.

3. MIL-69/GO

Comme pour les cas précédents, les composites MIL-69/GO post-synthèse montrent des propriétés d'absorption des micro-ondes proches de celles du MOF pur (Fig. 41.1)). Etonnamment, bien que meilleur conducteur électrique que le MIL-69, le composite MIL-69/GO5wt% *in situ* montre des valeurs de ε″ similaires, de l'ordre de 0.1 sur la gamme de température étudiée. En revanche, les composites *in situ* composés de 10 et 20wt% GO montrent des absorptions plus élevées, en accord avec leurs meilleures conductivités électriques (Fig. 41.2)). Le fait qu'une telle différence soit observée entre le composite MIL-69/GO5wt% *in situ* et les deux autres composites *in situ* peut être attribuée à plusieurs facteurs, comme nous l'avons vu précédemment.

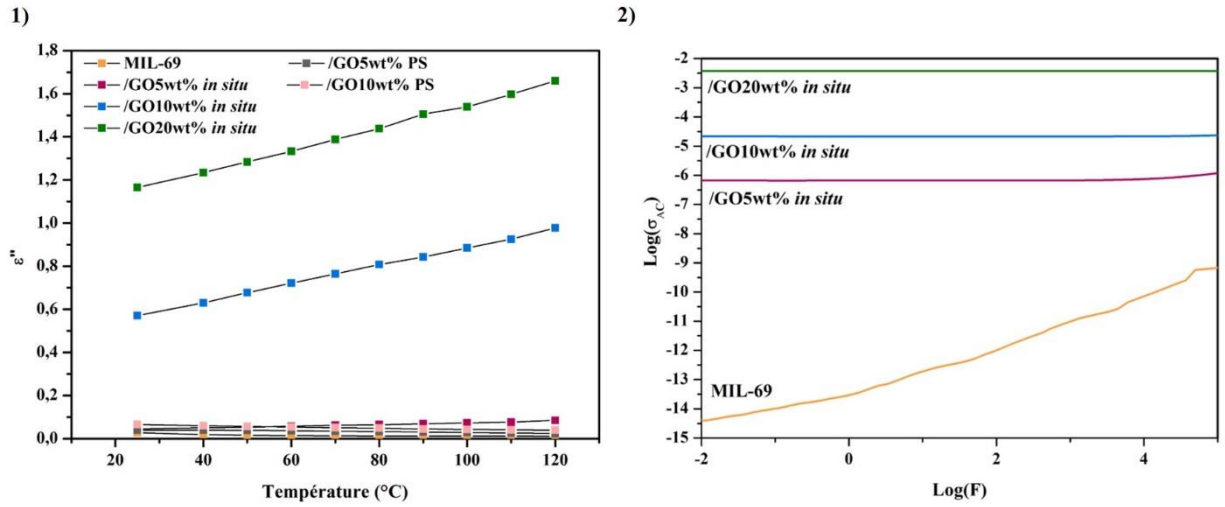


Figure 41. 1) Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz du MIL-69 et de différents composites MIL-69/GO 2) Conductivité électrique AC en fonction de la fréquence à T = 90 °C du MIL-69 et des composites MIL-69/GO *in situ*.

Les isothermes d'adsorption du CO_2 du MOF pur ainsi que des composites *in situ* ont été mesurées (Fig. 42). Tous les composites présentent une adsorption légèrement supérieure au MOF pur. Le composite avec 5wt% GO est celui montrant la plus forte adsorption.

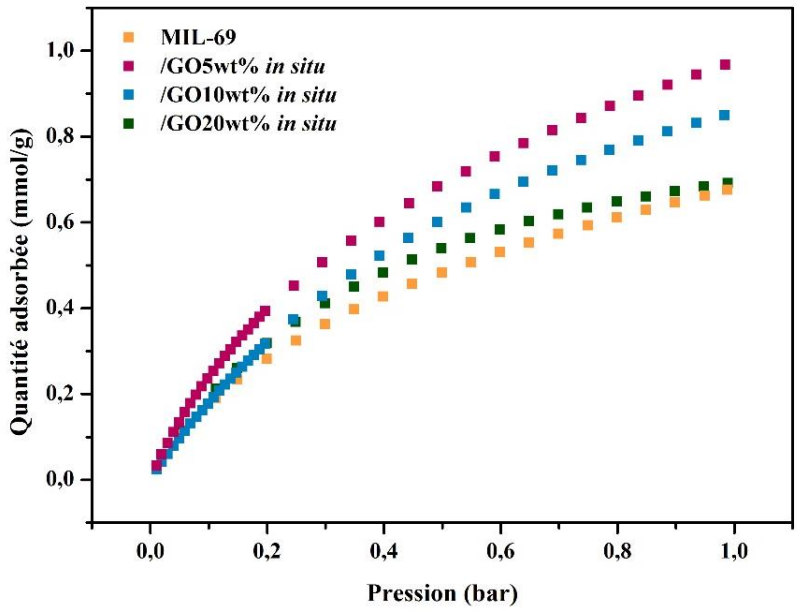


Figure 42. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-69 et des composites MIL-69/GO *in situ*.

4. NH_2-MIL-53/GO

Similairement aux autres systèmes étudiés, le NH_2-MIL-53/GO5wt% post-synthèse n'absorbe quasiment pas les micro-ondes (Fig. 43.1)). En revanche, les composites *in situ* absorbent plus que la gamme visée. En effet, une différence importante par rapport au MOF pur apparait, même avec seulement 5wt% GO. Etrangement, la courbe du composite NH_2-MIL-53/GO20 wt% *in situ* décroit avec l'augmentation de la température, ce qui pourrait être due une déshydratation continue pendant l'expérience. Cependant, la branche de refroidissement (de 120 °C à 25 °C) se superpose parfaitement à la courbe de chauffage représentée. Il est donc probable que d'autres mécanismes soient responsables de la décroissance observée. Malheureusement, cette mesure n'a pu être à nouveau effectuée pour vérifier sa reproductibilité.

En accord avec les surfaces spécifiques BET obtenues, le composite NH_2-MIL-53/GO5wt% *in situ* présente une adsorption du CO_2 similaire à celle du MOF pur (Fig. 43.2)). En revanche, avec 10 et 20wt% GO, une baisse de l'adsorption a été observée. La surface spécifique BET pour ces deux composites, respectivement de 430 et 320 m^2/g était supérieure à celle du MOF pur (300 m^2/g) et du composite *in situ* avec 5wt% GO (260 m^2/g) sans doute dû à une configuration de pore un peu plus ouverte, comme suggéré par DRX (Annexe 2 Fig. 6). De ce fait, l'effet de confinement et donc les interactions entre les pores du MOF et le CO_2 sont moindres, d'où des adsorptions plus faibles.

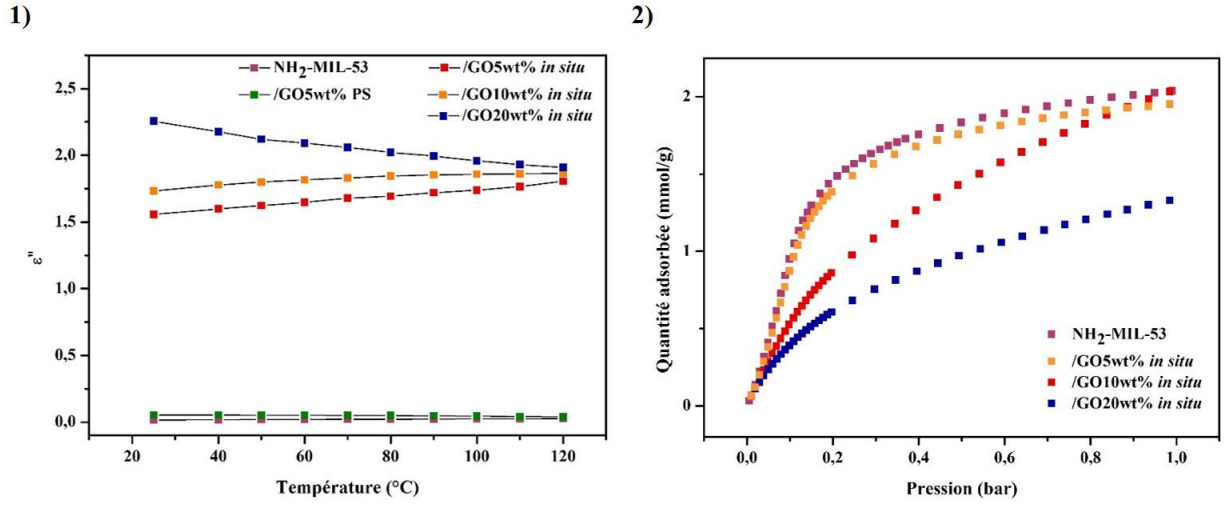


Figure 43. 1) Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz du NH_2-MIL-53 et de différents composites NH_2-MIL-53/GO 2) Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du NH_2-MIL-53 et de différents composites NH_2-MIL-53/GO *in situ*.

5. MIL-96/GO

Comme expliqué précédemment, différentes concentrations ont été utilisées pour la synthèse du MIL-96 et ses composites. Dans un premier temps, la réaction la plus diluée a été utilisée pour obtenir des particules de diamètres moyen d'environ 120 nm pour le MOF pur, afin de maximiser les sites d'interactions entre le MOF et le GO. Le MIL-96 ainsi que les composites MIL-96/GO5wt% post-synthèse, MIL-96/GO5, 10 et 20wt% *in situ* ont été obtenus via ces conditions de synthèse et sont donc annotés NPs. Par la suite, le MIL-96 ainsi que le composite MIL-96/GO2wt% *in situ* ont été synthétisés dans des conditions 4 fois plus concentrées, dans l'éventualité d'une mise à l'échelle, conduisant à l'obtention de particules d'environ 1.2 µm. Les propriétés diélectriques de ces différents échantillons ont été étudiées (Fig. 44.1). Le MIL-96, qu'il soit obtenu en condition diluée ou non, présente des valeurs de ε″ très similaires. Tout comme pour les autres systèmes, l'augmentation de la quantité de GO au sein du composite conduit à une forte hausse de l'absorption des micro-ondes. Le matériau MIL-96/GO2wt% *in situ* possède des valeurs de ε" proche de la gamme souhaitée. Enfin, le MOF pur et le composé post-synthèse sont isolants, tandis que les composites *in situ* présentent des valeurs σ_{DC} non nulles, similairement à ce qui a été obtenu pour les composites à base de MIL-91 (Fig. 44.2).

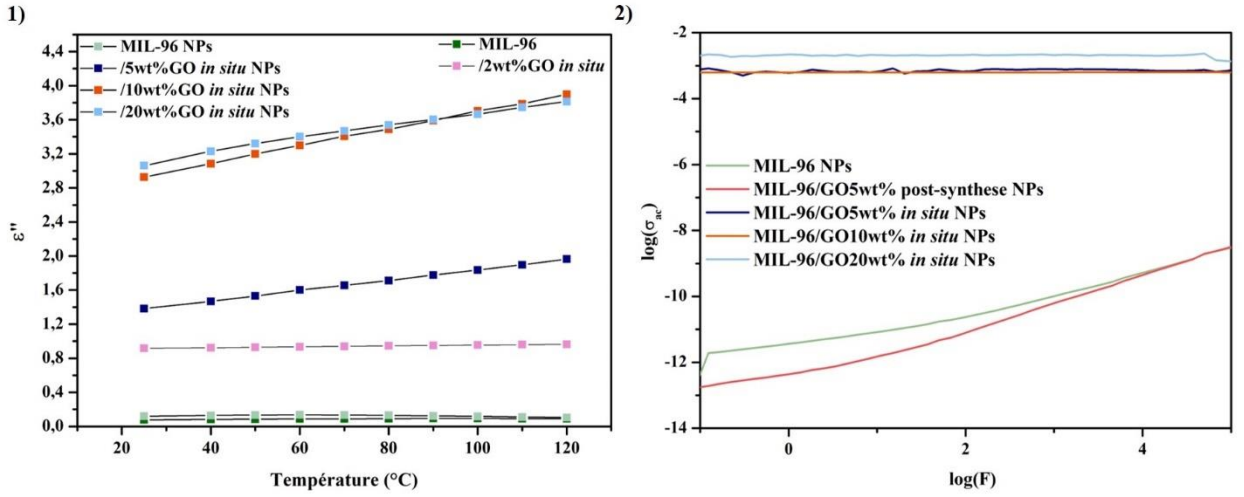


Figure 44.1) Composante imaginaire de la permittivité imaginaire en fonction de la température à 2.45 GHz et 2) Conductivité électrique AC en fonction de la fréquence à T = 90 °C du MIL-96 et des différents composites MIL-96/GO. Les échantillons notés « NPS » ont été synthétisés selon la méthode dite diluée.

Les isothermes d'adsorption des composites et du MOF pur ont ensuite été mesurées (Fig. 45). Les différents matériaux ne présentent pas d'hystérèse donc seules les branches d'adsorption ont été représentées pour plus de clarté. Nous avions vu que les composites *in situ* possédant 5wt%, et plus, d'oxyde de graphène sont non poreux à l'azote à 77 K. Or, bien que présentant des adsorptions

plus faibles que les autres échantillons, ces composites sont poreux au CO_2 à 303 K. Le composite MIL-96/GO2wt% *in situ* montre la plus forte adsorption.

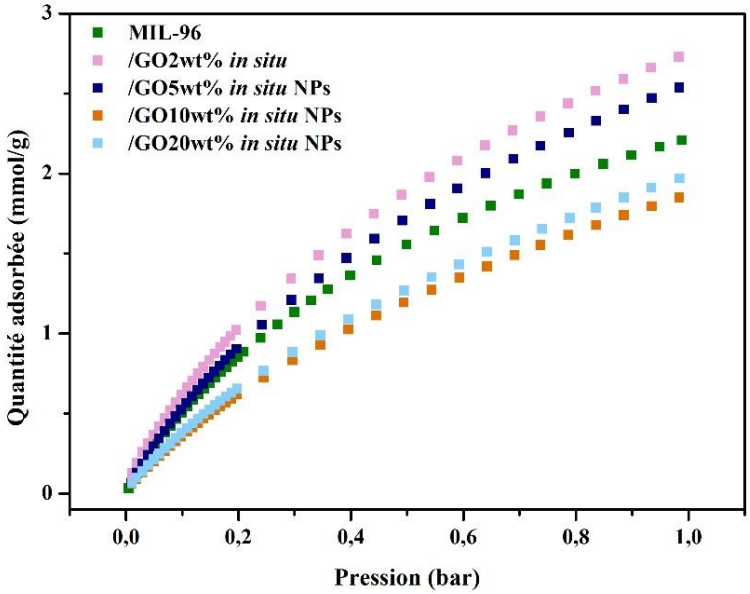


Figure 45. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-96 et des différent composites MIL-96/GO *in situ*.

Ces résultats sont prometteurs vis-à-vis d'une augmentation de la sélectivité CO_2/N_2 de ces matériaux. En effet, si les feuillets de GO conduisent à un blocage ne permettant pas à l'azote d'atteindre la porosité mais n'affectent que peu les propriétés d'adsorption du CO_2, on peut s'attendre à une augmentation importante de la sélectivité CO_2/N_2 pour les composites par rapport au MOF pur. L'adsorption de N_2 à 303 K a donc été étudiée (Fig. 46). On observe une très légère diminution de l'adsorption des composites *in situ* par rapport au MOF pur. Pour confirmer une éventuelle augmentation de la performance de séparation CO_2/N_2, des mesures de co-adsorption permettant de calculer la sélectivité seraient donc nécessaires.

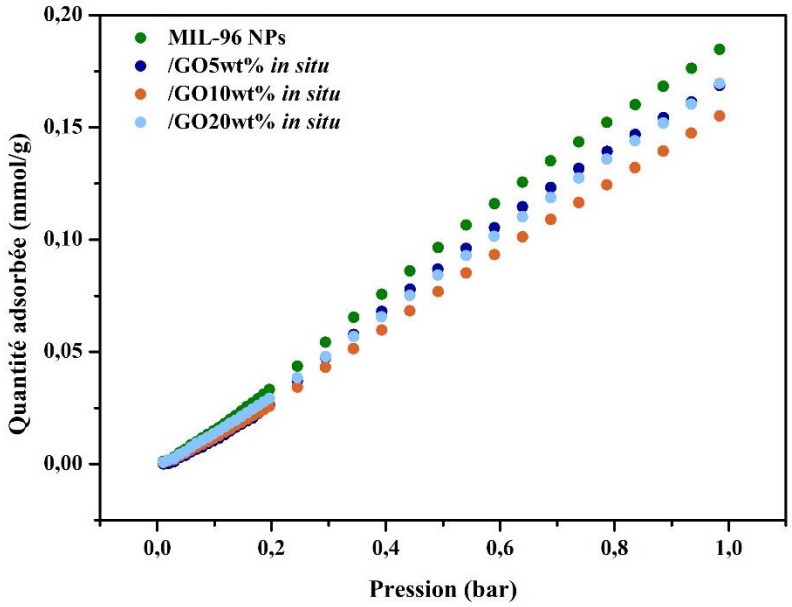


Figure 46. Isothermes d'adsorption du N_2 à 303 K du MIL-96 NPs et des composites MIL-96/GO5wt% *in situ*, MIL-96/GO10wt% *in situ* et MIL-96/GO20wt% *in situ*.

6. Récapitulatif

Les cinq MOFs purs ainsi que les différents composites *in situ* et post-synthèse montrent donc des propriétés d'absorption micro-ondes très variables. Il est vite apparu que les composites post-synthèse ne présentaient pas des valeurs de ε″ suffisantes pour l'application étudiée. Cela peut s'expliquer, en partie, par la conductivité électrique des échantillons. En effet, comme démontré sur le MIL-91(Ti) et le MIL-96(Al), les composites *in situ* sont semi-conducteurs tandis que les composites post-synthèses sont isolants.

Les isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K des MOFs purs et composites *in situ* ont été mesurées. Comme expliqué précédemment, la présence d'un faible taux de GO permet, dans la plupart des cas, d'augmenter l'adsorption. En revanche, une quantité « trop » importante de GO conduit à une diminution de cette adsorption.

Afin de sélectionner les candidats qui seront synthétisés à une échelle supérieure ou égale à la trentaine de grammes, mis en forme et testés sur un prototype de colonne de séparation, différents critères ont été pris en compte (i) valeur de ε″ (ii) adsorption du CO_2 (iii) conditions de synthèse et d'activation (iv) rendement. La sélectivité, bien que non calculée jusque-là, a également été prise en compte. Les isothermes de N_2 à 303 K ont été mesurées pour les composites et sont similaires à celles des MOFs purs. Cela reste qualitatif mais cela suggère que les sélectivités des composites sont proches de celles des MOFs purs. La table 5 regroupe certains des critères ci-

dessus. Le NH_2-MIL-53 n'y figure pas car aucun des composites synthétisés n'a montré des valeurs de ε″ proches de celles attendues. De plus, l'activation de ce MOF, relativement complexe, requiert du DMF pour éliminer le ligand libre, puis du méthanol pour échanger le DMF, tous deux toxiques. Des essais d'activation en conditions vertes ont été tentés, notamment par calcination (mais qui provoquerait une réduction du GO dans le cas des composites) et par lavage dans un solvant autre que le DMF (isopropanol, THF, éthanol etc.) mais le ligand libre n'a pu être complètement retiré dans ces conditions. Le NH_2-MIL-53 n'a donc pas été retenu pour la suite du projet.

Table 5. Récapitulatif des différents composites obtenus avec une valeur de ε" proche de la gamme souhaitée

MOF	Quantité GO (wt%)	ε″ (303 K)	CO_2 ads. (0.15bar, 303 K)	CO_2/N_2 selectivité (MOF pur)	Synthèse et activation vertes
MIL-91	5	0.6	1 mmol/g	90	Oui
MIL-96	2	0.9	0.85 mmol/g	40	Non
UiO-66-btc	10	0.5	0.35 mmol/g	50	Oui
MIL-69	10	0.7	0.40 mmol/g	100-300	Non

Chacun des quatre autres MOFs présente un composite *in situ* présentant une absorption micro-onde adaptée à notre étude. Le MIL-96/GO2wt% *in situ* est légèrement au-dessus de la gamme choisie (0.9 pour une gamme de 0.5 à 0.7). Cependant il possède une forte adsorption pour le CO_2. Le MIL-91/GO5wt% *in situ*' regroupe tous les critères, synthèse en condition verte, bonne adsorption du CO_2 etc. L'UiO-66-btc/GO10wt% *in situ* présente la plus faible adsorption parmi les candidats. Néanmoins, ce composite est le plus simple à synthétiser et ne requiert pas d'activation. Enfin, le MIL-69/GO10wt% *in situ* montre une adsorption relativement similaire à celle de l'UiO-66-btc/GO10wt% mais possiblement une bien meilleure sélectivité. Néanmoins la synthèse de ce composite nécessite du DMF et, tout comme le NH_2-MIL-53, son activation est fastidieuse. En se basant sur ces remarques, trois composites et leur MOF pur correspondant ont été sélectionnés pour la suite du projet (synthèse et mise en forme de ≥ 30 g) parmi les candidats initiaux :

- MIL-91 et MIL-91/GO5wt% *in situ'*
- UiO-66-btc et UiO-66-btc/GO10wt% *in situ*
- MIL-96 et MIL-96/GO2wt% *in situ*

V. Conclusion

Les cinq MOFs purs ainsi que les composites avec différents taux de GO ont été synthétisés selon deux voies de synthèse. Leurs caractérisations démontrent que le MOF se forme pour les composites *in situ* et que les feuillets n'ont donc pas empêché la croissance des particules. Les caractérisations par DRX et microscopie électronique montrent qu'en augmentant la quantité de GO dans les composites *in situ*, une diminution de la taille des particules se produit. Les analyses par MET et MEB ont également mis en évidence une bonne homogénéité des composites, que ce soit *in situ* ou post-synthèse. Nous avons également observé un effet de la synthèse sur la porosité finale du composite. En effet, à partir d'une certaine quantité de GO, on observe un blocage partiel de la porosité de certains MOFs dans le cas des composites *in situ*, voire, pour le MIL-96, un blocage total (à 77 K) pour des quantités de GO supérieure ou égale à 5 wt%. En revanche, les composites post-synthèse étudiés possèdent des surfaces spécifiques différentes, ce qui suggère que l'organisation microscopique dépend fortement de la méthode de synthèse utilisée. Les mesures d'adsorption (CO_2, 303 K) ont révélé que pour certaines quantités de GO, il est possible d'obtenir un composite possédant une meilleure capacité d'adsorption que le MOF pur grâce à la création de porosité à l'interface des matériaux, ce qui est prometteur pour l'application étudiée.

Nous avons vu dans une seconde partie que le GO a un effet de structuration sur le MIL-69 grâce à des interactions π- π spécifiques entre les cycles aromatiques du GO et ceux du ligand 2,6-NDC du MIL-69. Ainsi, la présence du GO conduit à l'obtention de bâtonnets du MOF. Le mécanisme de formation de ces particules implique la présence de points de nucléation sur les feuillets de GO et l'enroulement de ces derniers, ce qui conduit à une croissance épitaxiale des particules. Cet exemple démontre que la présence du GO pourrait permettre de contrôler la morphologie et les propriétés de certains solides poreux.

Les études menées sur les composites MIL-91/GO nous ont permis de mettre en évidence par preuves directes les différentes interactions en jeu entre les particules et le GO. Nous avons également vu que les propriétés électriques des composites dépendent fortement de la synthèse. En effet, même avec 20wt% GO, le composite post-synthèse est isolant tandis que le composite MIL-91/GO5wt% *in situ'* est semi-conducteur. Cette différence vient en partie de la réduction partielle du GO lors de la synthèse à reflux du composite *in situ'*. Néanmoins, ce n'est pas le seul mécanisme en jeu. L'arrangement des particules par rapport aux feuillets affecte peu le passage des électrons dans le cas des composites *in situ*. En revanche, les particules de MOF bloquent le transport des électrons dans les composites post-synthèse. Cette observation souligne l'effet de la microstructure des composites sur leurs propriétés électriques.

Enfin, en se basant notamment sur les résultats de permittivité et d'adsorption du CO_2, trois composites *in situ* et leur MOF pur correspondant ont été sélectionnés pour être synthétisés à l'échelle d'une trentaine de gramme : le MIL-91/GO5wt%, l'UiO-66-btc/GO10wt% et le MIL-96/GO2wt%. Certaines mesures de permittivité semblent incohérentes, la reproductibilité de celles-ci devra donc être vérifiée.

La synthèse de composites MOF/GO est relativement récente avec de nombreux points restant incompris. Nous avons pu ici grâce à l'étude de cinq systèmes MOF/GO répondre à certaines de ces questions, notamment au niveau de la structure des composites post-synthèse et *in situ*. Néanmoins, ces matériaux sont très sensibles à leur environnement. Or les différentes caractérisations effectuées impliquent l'utilisation de la forme sèche des composites. Il serait donc intéressant d'étudier l'organisation des matériaux au sein des deux types de composites en suspension, par exemple par cryoTEM. Une étude plus poussée de la complexation du métal aux oxygènes du GO permettrait également de déterminer si les différents types de groupements oxygénés sont impliqués dans des liaisons de coordination avec le MOF. On peut penser par exemple à la PDF (pair distribution function) ou à la RMN du solide avec l'enrichissement isotopique et/ou la RMN du solide utilisant la DNP (dynamic nuclear polarization).

Un des problèmes majeurs rencontré dans la littérature et que nous n'avons également pas pu résoudre est la quantification expérimentale du GO au sein des composites *in situ*. En effet, le pourcentage massique de GO ajouté est basé sur le rendement du MOF pur. Or, il est probable que ce rendement soit modifié par la présence du GO. La quantité réelle de GO dans ces composites doit donc être légèrement différente par rapport à la quantité théorique. Néanmoins la quantification n'est pas triviale compte tenu du fait que les mêmes atomes sont présents dans les deux composés et qu'il s'agit d'éléments légers. En faisait l'hypothèse que le MOF au sein du composite est identique au MOF pur, on pourrait envisager de caractériser dans un premier temps les différents composés purs puis dans un second temps les composites par spectroscopie de fluorescence X à dispersion de longueur d'onde. Ceci devrait permettre de remonter à la quantité expérimentale de GO au sein du composite.

Enfin, nous avons obtenu différents matériaux microporeux et semi-conducteurs et ce, avec une réduction thermique relativement courte. Il serait donc intéressant d'étudier leurs propriétés pour d'autres applications. Par exemple, le composé MIL-91/rGO5wt% *in situ*' a conservé son volume poreux accessible malgré la calcination et présente une conductivité électrique de 5.10^{-3} S/cm. Ce composé microporeux serait potentiellement intéressant pour des batteries lithium-souffre. Les composites *in situ* à base de MIL-96 et MIL-69 présentent des conductivités même supérieures au GO pur et seraient donc également de potentiels candidats pour ce type d'application. Néanmoins,

il reste encore beaucoup à comprendre sur la conductivité, notamment au niveau des mécanismes de transfert des électrons ainsi que de l'effet des particules de MOF. Pour cela, des simulations poussées peuvent être envisagées.

Références

1. A. Sabetghadam, X. Liu, M. Benzaqui, E. Gkaniatsou, A. Orsi, M. M. Lozinska, C. Sicard, T. Johnson, N. Steunou, P. A. Wright, C. Serre, J. Gascon and F. Kapteijn, *Chemistry – A European Journal*, 2018, **24**, 7949-7956.
2. M. Benzaqui, R. S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcos, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou and C. Serre, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 10326-10338.
3. V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billemont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 1383-1389.
4. M. A. Andrés, C. Sicard, C. Serre, O. Roubeau and I. Gascón, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2019, **10**, 654-665.
5. J. Shen, Y. Hu, M. Shi, X. Lu, C. Qin, C. Li and M. Ye, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 3514-3520.
6. W. Chen and L. Yan, *Nanoscale*, 2010, **2**, 559-563.
7. A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou and J. Hamilton, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 17009-17019.
8. U. N. Maiti, J. Lim, K. E. Lee, W. J. Lee and S. O. Kim, *Advanced Materials*, 2014, **26**, 615-619.
9. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, **45**, 1558-1565.
10. G. Eda and M. Chhowalla, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 2392-2415.
11. T. Szabó, E. Tombácz, E. Illés and I. Dékány, *Carbon*, 2006, **44**, 537-545.
12. F. Ragon, B. Campo, Q. Yang, C. Martineau, A. D. Wiersum, A. Lago, V. Guillerm, C. Hemsley, J. F. Eubank, M. Vishnuvarthan, F. Taulelle, P. Horcajada, A. Vimont, P. L. Llewellyn, M. Daturi, S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre, T. Devic and G. Clet, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 3294-3309.
13. Y. Cao, Y. Zhao, Z. Lv, F. Song and Q. Zhong, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, **27**, 102-107.
14. K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun and S. J. Kim, *Carbon*, 2013, **53**, 38-49.
15. Z. Lin, Y. Yao, Z. Li, Y. Liu, Z. Li and C.-P. Wong, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**, 14819-14825.
16. C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard and K. Kern, *Nano Letters*, 2007, **7**, 3499-3503.
17. G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim and M. Chhowalla, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**, 15768-15771.
18. C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel and M. Chhowalla, *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**, 2577-2583.
19. I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner and R. S. Ruoff, *Nano Letters*, 2008, **8**, 4283-4287.
20. C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern and U. Kaiser, *Nano Letters*, 2010, **10**, 1144-1148.

21. M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R. M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho and Y. Chabal, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 19761-19781.
22. A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. J. Chabal, M. Chhowalla and V. B. Shenoy, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 581.
23. K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett and A. Zettl, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 4467-4472.
24. W. Chen, L. Yan and P. R. Bangal, *Carbon*, 2010, **48**, 1146-1152.
25. D. Voiry, J. Yang, J. Kupferberg, R. Fullon, C. Lee, H. Y. Jeong, H. S. Shin and M. Chhowalla, *Science*, 2016, **353**, 1413-1416.
26. P. L. Llewellyn, M. Garcia-Rates, L. Gaberová, S. R. Miller, T. Devic, J.-C. Lavalley, S. Bourrelly, E. Bloch, Y. Filinchuk, P. A. Wright, C. Serre, A. Vimont and G. Maurin, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119**, 4208-4216.

Chapitre III

Mise à l’échelle et mise en forme des matériaux

Table des matières

I. Introduction 124
1. Mise à l'échelle 124
2. Mise en forme 125
3. Objectifs du chapitre 127
II. Synthèse à l'échelle 128
1. Le cas du MIL-91(Ti) 128
a. MIL-91(Ti) 128
b. MIL-91/GO5wt% 134
2. Le cas du UiO-66-btc(Zr) 136
a. UiO-66-btc(Zr) 136
b. UiO-66-btc/GO10wt% 137
3. Le cas du MIL-96(Al) 139
a. MIL-96(Al) 139
b. MIL-96/GO2wt% 140
c. Essais de synthèses vertes 141
III. Tests d'adsorption/désorption 147
1. Prototype résonateur micro-onde 147
2. Le cas du MIL-91(Ti) 148
a. MIL-91 148
b. MIL-91/GO5wt% 150
3. Le cas du UiO-66-btc(Zr) 151
a. UiO-66-btc 151
b. UiO-66-btc/GO10wt% 152
IV. Synthèse à plus grande échelle 153
1. MIL-91 153
2. MIL-91/GO5wt% 155
V. Conclusion 156

Références 157

I. Introduction

1. Mise à l'échelle

Depuis plusieurs années les chercheurs étudient au plus près les applications potentielles des MOFs et s'intéressent aux conditions nécessaires pour une éventuelle industrialisation. Cela concerne entre autres leur synthèse à grande échelle et leur mise en forme.[1]

Si la mise à l'échelle des MOFs attire de plus en plus l'attention, elle reste généralement encore loin d'être optimale. Lors de la découverte d'un nouveau MOF, les conditions de synthèse impliquent encore souvent l'utilisation de conditions hydro- ou solvothermales, de solvants toxiques comme du DMF ou d'additifs corrosifs (HF, HNO_3…), ce qui est un frein à leur production à plus grande échelle. De ce fait, il est souvent nécessaire de revisiter et d'optimiser les conditions de synthèse à petite échelle afin d'envisager la production de ces solides en conditions vertes et économiquement viables. Cette étape d'optimisation peut être fastidieuse et très incertaine, ce qui limite encore actuellement le nombre de MOFs réalisables à grande échelle.[2]

Il existe différents outils de production pour obtenir de grandes quantités de MOFs. Parmi ceux-ci, on peut citer (i) la synthèse à pression ambiante (réacteur au reflux) (ii) la (thermo)mécanosynthèse et (iii) la synthèse en flux continu. Cette dernière méthode peut être réalisée à l'aide d'un réacteur classique ou d'un réacteur micro-onde. Les micro-ondes permettent d'obtenir le produit dans des temps relativement courts avec une taille de particules contrôlée. Ainsi, l'UiO-66(Zr), le MIL-53(Al) ou encore le HKUST-1(Cu) ont été obtenus grâce à ce procédé avec un taux de production de 14.4 g/h, 7.1 g/h et 79.4 g/h, respectivement.[3] Les rendements sont similaires à ceux de la petite échelle. Cependant, pour les plus grandes échelles, le rendement seul ne suffit pas à déterminer l'efficacité du procédé. En effet, il faut également calculer le rendement espace-temps, qui dépend du rendement mais aussi de la vitesse de formation du produit et de la concentration de la réaction. Celui-ci est de 7204 kg/jour.m^{-3} pour l'UiO-66, de 3618 kg/jour.m^{-3} pour le MIL-53(Al) et de 64800 kg/jour.m^{-3} pour le HKUST-1. Bien que l'UiO-66 et le HKUST-1 aient des rendements similaires (94 et 96% respectivement), leur rendement espace-temps est très différent.

L'UiO-66 ainsi que certains MOFs à base de zirconium ont également été obtenus par mécanosynthèse.[4-6] Cette méthode permet, au moyen d'instruments adaptés (moulins à billes, *ball mill* en anglais), de synthétiser des grandes quantités de MOFs, avec ou sans la présence de solvant, par force mécanique. Il faut néanmoins dans certains cas, utiliser un solvant pour purifier le produit obtenu.

Par ailleurs, il est possible pour les synthèses à pression ambiante en ballon (reflux) d'obtenir des grandes quantités de matériau. Ainsi, 40 g d'UiO-66-btec(Zr) ont été obtenus en ballon avec

500 mL d'H_2O pour un rendement espace-temps de 96 kg/jour.m^{-3}.[7] Le MIL-127(Fe) a également été obtenu après optimisation du protocole de synthèse, qui impliquait initialement l'utilisation de HF et des conditions solvothermales toxiques (DMF), en conditions vertes (alcool) et au reflux. Cette synthèse optimisée a mené à un rendement espace-temps de 115 kg/jour.m^{-3}. Plus récemment, différents MOFs ont été synthétisés à l'échelle de quelques centaines de g jusqu'au kg au sein de notre groupe dans des réacteurs à double enveloppe (5 et 30 L).[8]

Pour cette dernière méthode de synthèse, il faut prendre en compte qu'au changement d'échelle entre la synthèse en ballon et en réacteur, de nombreux paramètres tels que la température, le transfert de chaleur ou l'efficacité de l'agitation (mécanique pour les réacteurs) sont généralement modifiés. L'obtention d'un matériau possédant les mêmes propriétés intrinsèques que son parent obtenu à petite échelle n'est donc pas garanti systématiquement.

2. Mise en forme

Toute utilisation d'un solide pour une application industrielle donnée nécessite une mise en forme afin d'en faire un 'matériau'. C'est donc le cas pour les MOFs. En effet, l'utilisation de poudres, dont la taille des particules est typiquement autour de quelques centaines de nm à quelques microns, n'est pas adaptée notamment dans le cadre d'applications comme la capture de gaz à cause de problème de diffusion (pertes de charge). Lors de l'injection du/des gaz dans la colonne de séparation, une poudre compacte empêche en effet le gaz de diffuser facilement avec pour conséquence une pression de sortie plus faible que la pression d'entrée. De plus, l'utilisation d'une poudre fine nanométrique peut présenter des risques en termes de toxicité. De ce fait, il est nécessaire de mettre en forme les MOFs pour obtenir des objets macroscopiques tels que des billes, des pastilles, extrudas, mousses etc. (Fig. 1).[9-11]

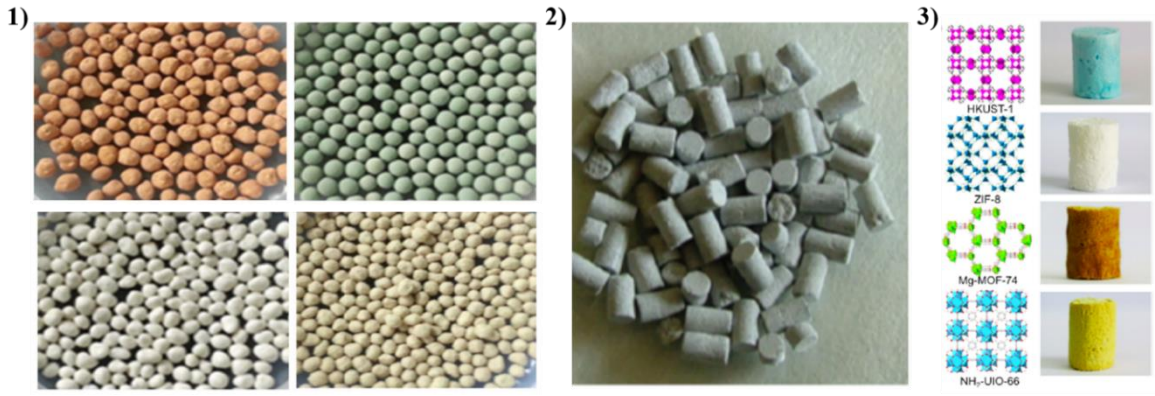


Figure 1. 1) Exemples de billes obtenues par granulation humide avec différents MOFs [12] 2) extrudas obtenus à partir de MOF [13] 3) mousses obtenues à partir de différents MOFs.[14]

En pratique, cette mise en forme peut s'effectuer soit par granulation sèche ou humide (billes), soit par extrusion (extrudas) ou par compression pour les pastilles. La densification des matériaux permet également d'augmenter leur stabilité mécanique.[10]

La mise en forme par granulation humide consiste à mélanger la poudre de MOF, généralement broyée, à un liant (polymérique ou inorganique) préalablement solubilisé dans un solvant (eau, alcool…). Ce dernier permet de créer des ponts liquides entre les différents grains. Le mélange assure ensuite une consolidation qui permet, après séchage, de maintenir la cohésion de la poudre en billes. Généralement les liants polymériques permettent d'avoir une meilleure stabilité mécanique, parfois au détriment de la stabilité thermique voire conduire dans certains cas à un bouchage partiel des pores du MOF. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la stabilité mécanique des billes et l'accessibilité des pores.

L'extrusion quant à elle, permet de former des extrudas via un procédé au départ similaire à la granulation humide. La poudre de MOF est mélangée à de l'eau, à laquelle peut être ajoutée un liant si nécessaire. L'extrudeuse mélange la poudre et le liquide afin d'obtenir une pâte qui est entrainée vers un mandrin pour obtenir la forme macroscopique souhaitée.

Les pastilles sont quant à elles obtenues par pressurisation. Ce dernier cas requiert des MOFs avec une meilleure stabilité mécanique ; en effet l'application de la pression nécessaire pour former des pastilles peut conduire dans certains cas à une dégradation partielle de la charpente du MOF et ainsi entraîner une chute de la surface spécifique.[15]
Cette diminution peut également être observée dans les procédés de granulation et d'extrusion si le liant pénètre dans les pores du MOF ou simplement bloque l'accès à la porosité. De ce fait, on observe parfois une diminution de la surface spécifique bien supérieure à la quantité de liant ajoutée. Ainsi, un MOF au zirconium mis en forme par granulation avec du saccharose a vu sa surface spécifique après mise en forme chuter d'un facteur 2 par rapport au MOF sous forme de poudre, alors que seulement 10 % (massique) de saccharose ont été utilisés.[16] Cela s'explique ici par un blocage de la porosité par le saccharose.

Pour pallier à cet effet, le groupe de Jong-San Chang (Krict, Daejon, Corée du Sud) a récemment utilisé un nouveau type de liant pour la mise en forme des MOFs : de l'alumine mésoporeuse (Fig. 2).[12] Grâce à sa porosité intrinsèque, la probabilité de blocage des pores du MOF diminue fortement. Cette approche a été validée avec plusieurs MOFs de référence : MIL-100(Fe), MIL-101(Cr), UiO-66(Zr), et l'UiO-66(Zr)-NH_2. Tous les solides mis en forme conservent leur surface spécifique BET inchangée après granulation, une fois celle-ci normalisée par rapport à la quantité de MOF.

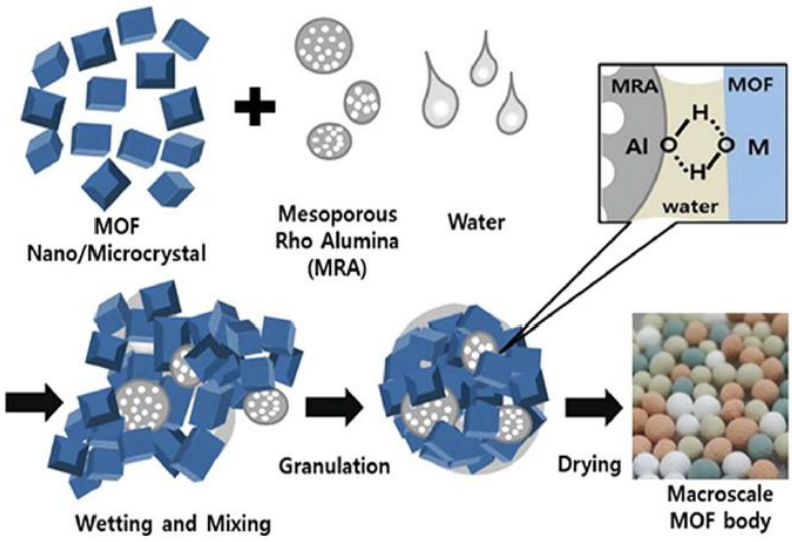


Figure 2. Illustration de mise en forme par granulation humide avec de l'alumine mésoporeuse comme liant. [12]

Comme expliqué plus haut, le liant peut être soit polymérique (PVA *polyvinyl alcohol*, PAA *polyacrylic acid* etc.) soit inorganique (silice, alumine etc.). Le choix des meilleurs liants pour une structure poreuse n'est pas aisé. En effet, à ce jour, il n'existe malheureusement pas de règles établies pour prédire l'efficacité d'un liant vis-à-vis d'un solide donné. Certains paramètres sont à prendre en compte comme la tension de surface, les liaisons hydrogènes entre le liant et la surface du solide poreux etc. mais ne permettent pas actuellement de prédire quel liant peut conduire à des particules mises en forme avec une tenue mécanique adéquate sans pour autant altérer les propriétés d'adsorption du MOF.

3. Objectifs du chapitre

Nous avons vu à la fin du chapitre II que 3 composites MOF/GO ont été sélectionnés, en utilisant comme critères de choix leurs propriétés d'adsorption du CO_2 ainsi que l'absorption des micro-ondes : MIL-91/GO5wt% *in situ*, UiO-66-btc/GO10wt% *in situ* et MIL-96/GO2wt% *in situ*. Dans ce chapitre, la synthèse de ces composites et des MOFs purs a été dans un premier temps été réalisée à une échelle comprise entre 30 et 100 g. Pour y parvenir, un réacteur en verre double enveloppe de 5 L a été utilisé. Les produits obtenus ont notamment été caractérisés par DRX, porosimétrie à l'azote à 77 K ainsi que par adsorption du CO_2 à 303 K afin de vérifier que les propriétés d'adsorption sont les mêmes que celles de la poudre synthétisée à l'échelle du gramme. Parallèlement, des tentatives d'optimisation de synthèse du MIL-96 ont été réalisées pour obtenir ce matériau dans des conditions moins toxiques (c.a.d. sans DMF).

Les poudres obtenues ont ensuite été mises en forme par granulation humide pour obtenir des billes comprises entre 1 et 2 mm. Nous verrons ultérieurement que l'obtention de billes présentant à la fois une stabilité mécanique acceptable et une porosité en accord avec celle du MOF n'est pas trivial.

Les matériaux mis en forme ont été envoyés à Guy de Weireld et Nicolas Heymans (UMons, Belgique) pour être testés sur un prototype de colonne de séparation entourée d'une cavité micro-onde afin de valider le concept de désorption par micro-ondes. Les résultats de co-adsorption ainsi que les différents cycles adsorption/désorption par micro-ondes seront présentés et comparés aux résultats obtenus par méthode classique, c.a.d. par voie TSA.

Parmi les matériaux étudiés, il a été décidé de sélectionner l'un des composites, ainsi que le MOF pur, pour les synthétiser et les mettre en forme à l'échelle de 200 g afin d'évaluer les performances de ces solides sur un plus grand prototype de colonne de séparation permettant de se rapprocher des conditions de capture « réelles ».

Par souci de simplification, le terme « *in situ* » ne sera plus précisé dans ce chapitre car, comme nous l'avons vu, seul les composites *in situ* ont été sélectionnés à la fin du chapitre II.

II. Synthèse à l'échelle

1. Le cas du MIL-91(Ti)

a. MIL-91(Ti)

Comme expliqué dans le chapitre précédent, la synthèse du MIL-91 avait été initialement réalisée dans des conditions vertes par Benoit *et al*.[17] Cette synthèse a été légèrement modifiée et une voie de synthèse sans ajout de base a été obtenue. La synthèse du MIL-91 consiste donc à mélanger les précurseurs du MOF dans l'eau, au reflux, sans ajout d'autres réactifs. La synthèse en ballon (30 mL) permet d'obtenir environ 1.3 g avec un rendement de 90 % (Annexe 2).

Pour la production à plus grande échelle de ce MOF, deux étapes ont été effectuées (i) synthèse d'une vingtaine de grammes afin de vérifier le transfert d'échelle (ii) synthèse d'une centaine de grammes afin d'avoir suffisamment de poudre pour la mise en forme. Dans les deux cas, les mêmes conditions de synthèse que pour la petite échelle ont été utilisées. Dans un premier temps, 180 g de ligand ont été synthétisés et caractérisés (Annexe 2). Ensuite, pour la synthèse du MOF, un réacteur de 5 L double enveloppe a été utilisé.

Synthèse à l'échelle de 20 g. La première tentative de mise à l'échelle a donc été effectuée pour obtenir une vingtaine de grammes de produit. La procédure détaillée est donnée en annexe 4. 26 g de produit ont été obtenus à partir d'une solution de 750 mL, avec un rendement de 84 % et un

rendement espace-temps de 52 kg/jour.m^{-3}. Le produit a été caractérisé par DRX (Fig. 3.1)) et porosimétrie à l'azote à 77 K (Fig. 3.2)). Le MIL-91 a été obtenu avec une bonne cristallinité et une porosité en accord avec ce qui avait été obtenu à plus petite échelle, ce qui valide la faisabilité du procédé.

Synthèse à l'échelle de 100 g. Toujours dans le réacteur de 5 L, mais cette fois avec 2.6 L d'eau, 115 g de produit ont été obtenus pour un rendement de 94 % et un rendement espace-temps de 66 kg/jour.m^{-3} (procédure en annexe 4). Le diffractogramme RX est en accord avec la structure du MIL-91 (Fig. 3.1)). La surface spécifique BET, de 460 m²/g, est supérieure à celles des synthèses à 1 g et 26 g (370 m²/g) (Fig. 3.2)). Cette valeur dépasse même la valeur théorique maximale du MIL-91 reporté par Benoit *et al*[18] (400 m²/g), ce qui indique soit que le matériau obtenu possède plus de défauts (ligands « manquants ») que celui à petite échelle, soit que la surface théorique, qui considère ici un modèle rigide (maille, structure), sous-estime la surface spécifique du MOF. Il est possible également que les synthèses à plus petite échelle, du fait d'une agitation un peu moins homogène, conduisent à la formation d'un peu de solide amorphe non poreux (MOF ou oxyde de titane) réduisant ainsi la surface spécifique du solide.

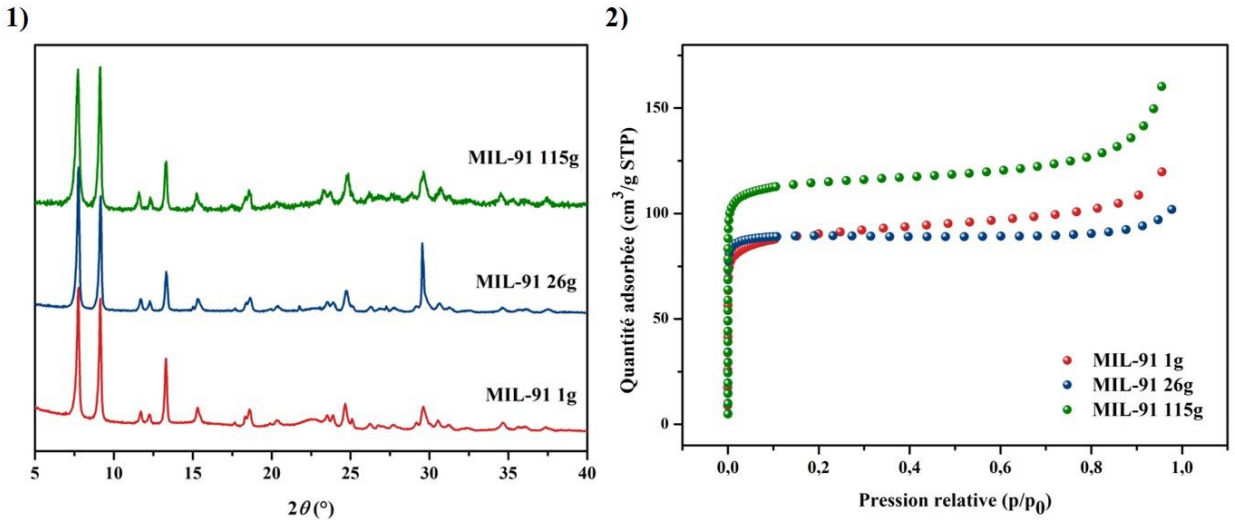


Figure 3. 1) Diffractogrammes RX et 2) isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K du MIL-91 synthétisé à l'échelle du gramme, à 26 g et à 115 g.

Les courbes ATG de la petite (1 g) et de la plus grande échelle ont été comparées (Fig. 4). Entre 300 °C et 700 °C, on observe une perte de 23.6 % pour la synthèse à l'échelle du gramme et une perte de 25.6 % pour le produit obtenu à 115 g. Les résultats sont donc relativement similaires. Il faudrait pour vérifier si ce faible écart est reproductible, réaliser plusieurs fois ces mesures. On peut néanmoins envisager que la plus grande surface spécifique BET obtenue pour l'échantillon

synthétisé à 115 g pourrait être due à une quantité plus faible de solide amorphe dense présent par rapport à l'échantillon obtenu à l'échelle du gramme, probablement de l'oxyde de titane.

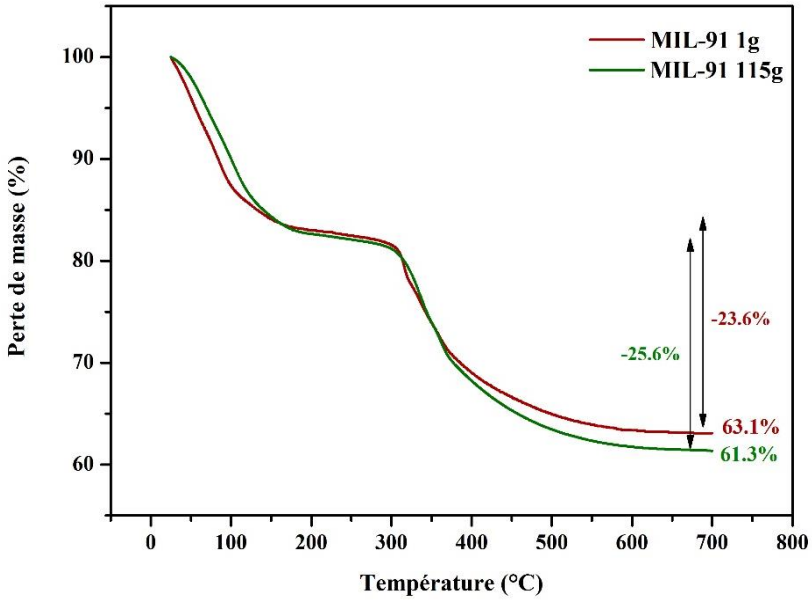


Figure 4. Courbes ATG sous N_2 à 3°C/min du MIL-91 synthétisé à l'échelle du gramme et à 115 g.

Ces résultats illustrent l'impact du procédé sur les propriétés du matériau. En effet, l'agitation étant mécanique et non magnétique, et le chauffage étant plus homogène que dans les ballons, on peut s'attendre à ce que le solide final présente des propriétés légèrement différentes. Entre le MIL-91 obtenu à 26 g et celui obtenu à 115 g, les différences en termes d'adsorption peuvent s'expliquer par le volume de la réaction. Bien que le même réacteur ait été utilisé dans ces deux cas, le volume utilisé pour la synthèse à 26 g est relativement faible par rapport à la contenance du réacteur, ce qui n'a probablement pas permis une agitation aussi efficace que dans le cas du plus grand volume.

Le produit obtenu à 115 g a ensuite été utilisé pour la mise en forme et a donc été caractérisé plus en détails. Les images MEB montrent que les particules obtenues ont une forme et une taille similaires aux particules obtenues à petite échelle (Annexe 4 Fig.1). L'adsorption du CO_2 à 303 K entre 0 et 1 bar est supérieure à celle du MIL-91 obtenu à petite échelle, en accord avec sa plus grande surface spécifique (Fig. 5).

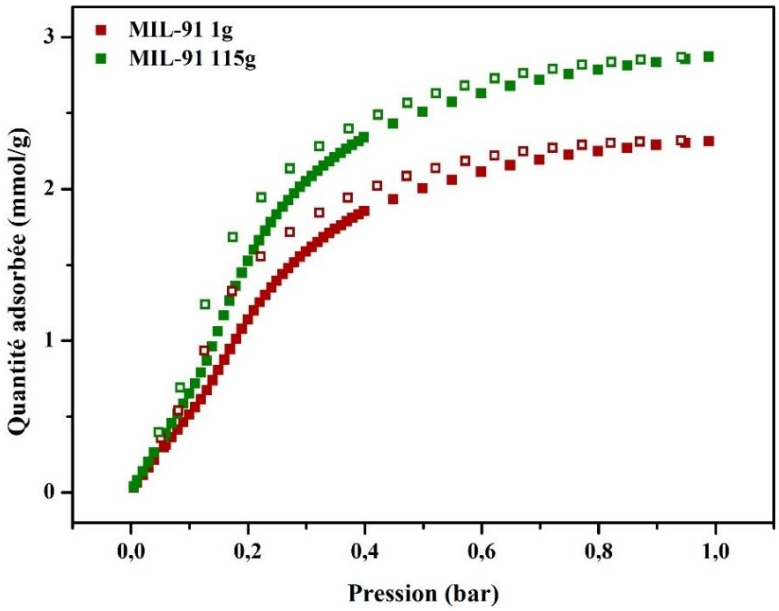


Figure 5. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du MIL-91 synthétisé à l'échelle du gramme et à 115 g.

Avec une partie du produit obtenu, la mise en forme par granulation humide a donc été effectuée. Comme expliqué en introduction, cela consiste à mélanger la poudre avec un liant, préalablement solubilisé dans un solvant. Pour trouver un liant permettant d'obtenir des billes possédant une bonne résistance mécanique sans bloquer la porosité du MOF, plusieurs tests ont été effectués. Pour cela, une certaine quantité massique de liant a été dissout dans de l'eau ou de l'éthanol (selon la solubilité) et ajouté goutte à goutte à 3 g de poudre de MIL-91. Les billes ont été obtenues manuellement en mélangeant la poudre et la solution de liant dans un récipient sphérique. Une fois celles-ci formées, les billes ont été tamisées pour pouvoir conserver celles comprises entre 1 et 2 mm. Les autres ont été broyées et l'opération a été répétée pour obtenir un maximum de sphères comprises dans cette gamme de taille. Pour chaque liant, la force à la rupture a d'abord été mesurée grâce à un texturomètre. Si celle-ci était suffisante (> 1 N), la surface spécifique BET a été déterminée (Table 1).

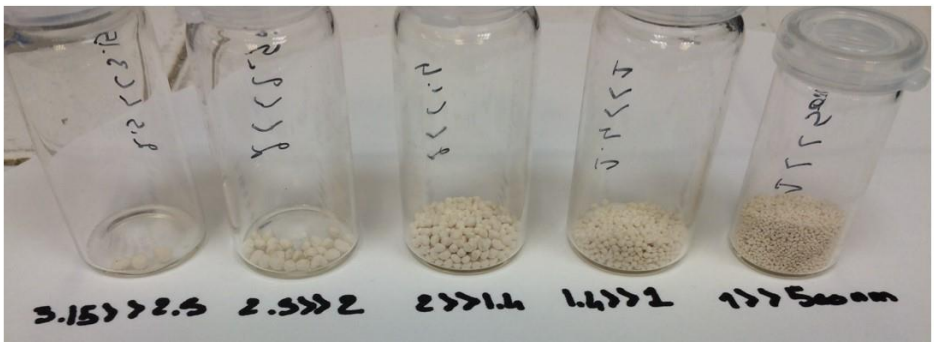
Table 1. Récapitulatif des différents liants utilisés pour former des billes, la force à la rupture des billes obtenues et leur surface spécifique BET.

Liant	Pourcentage massique de liant (théorique)	Force à la rupture (N)	Surface spécifique BET (m^2/g)
Polyacétate de vinyle	10	< 1	
Alcool polyvinylique	5	1.2	140
Acide polyacrylique	10	1.8	140
Acide polyacrylique	5	1.1	260
Cellulose	10	< 1	
Bentonite	10	< 1	
Alumine	10	< 1	
Silice	10	< 1	

La plupart des billes obtenues ne présentaient donc pas une résistance mécanique suffisante. Pour les autres, les surfaces spécifiques BET expérimentales sont plus faibles que ce qui était attendu. Cela suggère que le liant a pu rentrer dans les pores du MOF ou bloquer l'accès à la porosité. En effet, les liants polymériques utilisés sont linéaires et relativement petits et peuvent donc occuper les pores du MOF, tout au moins ceux en surface des particules.

N'ayant pas obtenu des billes à la fois mécaniquement stables et présentant une porosité expérimentale proche de la porosité théorique, de nouveaux tests de mise en forme ont été réalisés au KRICT, Corée du Sud, avec l'aide du groupe du Dr Jong-San Chang (Fig. 6.1)). Des billes ont pu être obtenues en utilisant un autre liant polymérique, le poly(butyral vinylique) (PVB), qui présente, entre autre, l'avantage d'être plus volumineux que les liants testés précédemment (Fig. 6.2)). Différentes quantités de liant ont été testées : 3, 5 et 10wt%.

1)



2)

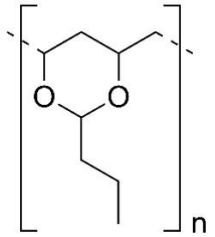


Figure 6. 1) Photographie des billes de MIL-91 obtenues avec 3wt% de poly(butyral vinylique) 2) Structure du poly(butyral vinylique).

Les différentes billes ainsi obtenues présentent des surfaces spécifiques BET proches des valeurs théoriques c.a.d celle du MOF pur moins la masse de liant compris dans l'échantillon. Les billes montrant la plus grande porosité sont celles obtenues avec la plus faible quantité de liant c.a.d 3wt%. Leur surface spécifique BET, de 425 m^2/g, est relativement en accord avec ce qui était attendu (460 m^2/g pour le MOF pur). Ces billes possèdent une force à la rupture moyenne de 1.6 ± 0.1 N (mesure effectuée sur 3 billes), ce qui est suffisant pour leur utilisation dans une colonne de séparation. Enfin, l'adsorption du CO_2 a été mesurée et comparée à celle de la poudre obtenue à l'échelle du gramme et à celle de la centaine de grammes (Fig. 7). La même hystérèse a été observée sur les trois courbes donc seule la partie adsorption est présentée ici. Les courbes avant et après mise en forme sont quasiment identiques, démontrant que le liant n'affecte pas la capacité d'adsorption du CO_2 du MOF.

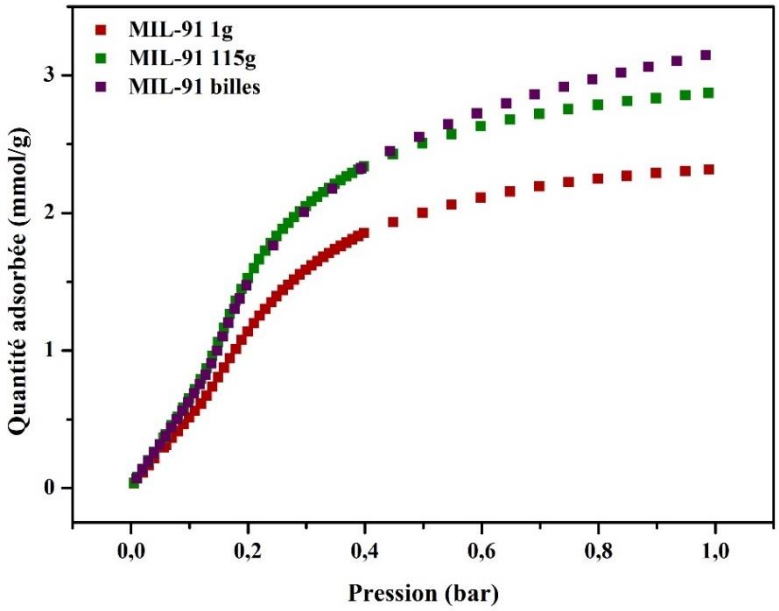


Figure 7. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-91 synthétisé à l'échelle du gramme, à 115 g et les billes obtenues par granulation humide.

b. MIL-91/GO5wt%

Le composite MIL-91/GO5wt% a été synthétisé à l'échelle de 30 g en suivant le même protocole que celui utilisé pour la synthèse en ballon (procédure détaillée en annexe 4). Les rendements de synthèse des composites ne sont pas fournis ici étant donné l'impossibilité de déterminer la quantité expérimentale de GO au sein du composite (Chapitre II). 34 g de poudre ont été obtenues à partir d'une solution de 1.36 L. Le solide a été caractérisé par DRX (Fig. 8.1)), porosimétrie à l'azote à 77 K, ATG (Annexe 4 Fig. 2) et MEB (Annexe 4 Fig. 3). Le diffractogramme RX, similaire à celui du composite synthétisé à l'échelle du gramme, confirme que le MIL-91 a bien été obtenu. En revanche, la surface spécifique BET, de 350 m^2/g, est inférieure à celle du composite synthétisé à l'échelle du gramme (400 m^2/g, chapitre II). De même, l'isotherme d'adsorption du CO_2 est différente (Figure 8.2)). Le composite synthétisé via le réacteur adsorbe moins de CO_2 que le composite synthétisé en ballon sur la gamme de pression étudiée. Les courbes ATG des deux composites ne se superposent pas parfaitement mais les différences observées sont trop faibles pour mener à une conclusion (Annexe 4 Fig. 2). L'hypothèse est que ces résultats pourraient être dus à la différence de qualité de la dispersion des feuillets de GO au sein de la suspension. En effet, lors de la synthèse à petite échelle, la suspension de GO est dispersée par ultra-sons. Cela implique un volume de 30 mL. En revanche, lors de la synthèse en réacteur, bien que la concentration de la suspension de GO soit identique, le volume dispersé est de 680 mL. Dans les deux cas, la source ultra-sons utilisée est une pointe, dont la puissance est plus élevée que

les bains à ultra-sons mais qui a un effet plus local. De ce fait, il est probable que dans 680 mL, les feuillets de GO aient été moins bien dispersés que dans 30 mL, et ce, malgré les précautions prises (ajout de 30 minutes d'agitation avant ultra-sons et augmentation de la puissance des ultra-sons par rapport à la petite échelle). Les feuillets de GO seraient donc empilés de manière plus compacte lors de la synthèse à plus grande échelle, ce qui modifierait l'arrangement entre les particules de MOF et ces derniers, d'où la baisse d'adsorption observée.

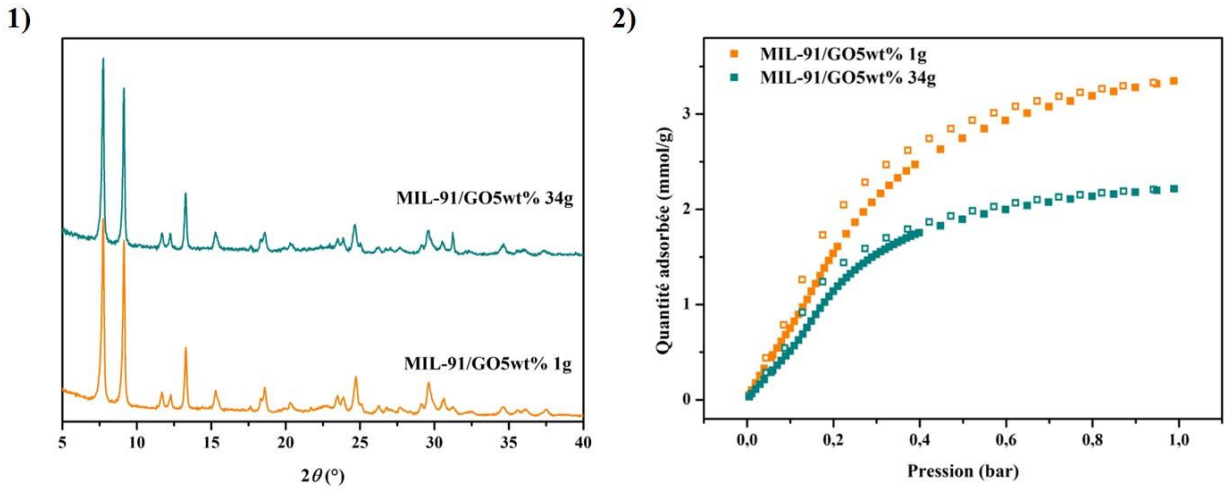


Figure 8. 1) Diffractogrammes RX et 2) Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du MIL-91/GO5wt% synthétisé à l'échelle du gramme et à 34 g.

Néanmoins, la mise en forme a été effectuée à partir de cette poudre. Etant donné que le PVB a montré son efficacité pour le MIL-91 pur, le même liant a été utilisé pour le composite. Des billes ont donc été formées par ajout de 3wt% de ce liant et tamisées. La force à la rupture obtenue est de 2 ± °0.2 N et la surface spécifique BET de 320 m²/g (contre 350 m²/g avant mise en forme). Le liant bloque donc possiblement très légèrement la porosité du MOF pour l'azote à 77 K. En revanche, l'isotherme d'adsorption du CO_2 est légèrement supérieure à celle du composite avant mise en forme, mettant en évidence que malgré un blocage partiel des pores par le liant, les molécules de CO_2 peuvent tout de même atteindre la porosité du MOF (Annexe 4 Fig. 4).

A chaque étape (mise à l'échelle puis mise en forme), le composé a été envoyé à Rudolf Emmerich afin de mesurer les propriétés d'absorption micro-ondes de ces solides. Comme le montre la figure 9, le composite obtenu à 34 g absorbe moins que celui obtenu à l'échelle du gramme. Ajouté à la diminution de l'adsorption CO_2, cela confirme que l'augmentation du volume de la réaction a effectivement conduit à une légère perte de qualité du matériau final. Après l'étape de mise en forme, la courbe obtenue est similaire à celle de l'échantillon avant mis en forme. On peut donc en conclure que la mise en forme n'affecte pas les propriétés d'absorption des micro-ondes du

composite. Malgré la diminution observée, les valeurs de ε" des billes restent tout de même dans la gamme adéquate pour le projet (0.5 à 0.7).

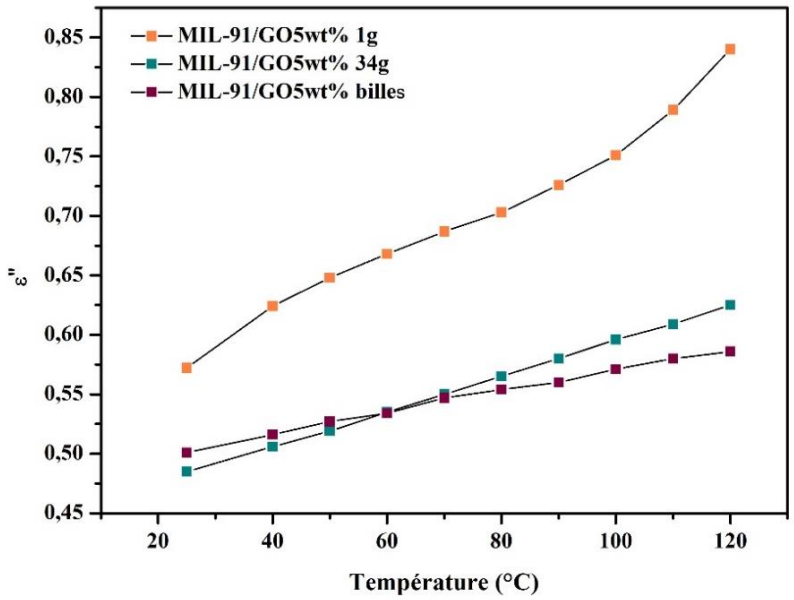


Figure 9. Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz du MIL-91/GO5wt% synthétisé à l'échelle du gramme, à 34 g et des billes obtenues par granulation humide.

2. Le cas du UiO-66-btc(Zr)

a. UiO-66-btc(Zr)

72 g d'UiO-66-btc ont été obtenus à partir d'une solution de précurseurs du MOF et d'acide acétique dans 1.2 L d'eau. La procédure suivie est identique à celle utilisée pour la petite échelle (procédure en annexe 4). Les caractérisations effectuées (DRX, porosimétrie, microscopie électronique) montrent que le composé est identique à celui réalisé à l'échelle du gramme (Fig. 10, Annexe 4 Fig. 5). La poudre a ensuite été mise en forme selon le même procédé que pour le MIL-91 c.a.d avec 3wt% de PVB. La figure 10.2) met en évidence que ni la mise à l'échelle, ni la mise en forme n'ont affecté de manière significative les propriétés d'adsorption du CO_2 du MOF.

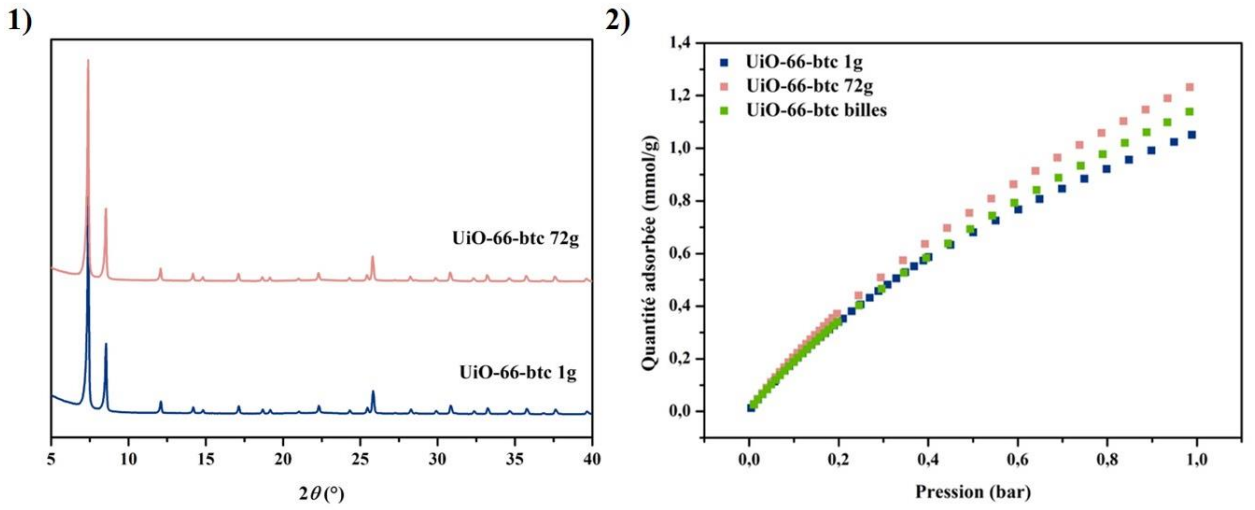


Figure 10. 1) Diffractogrammes RX et 2) isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K de l'UiO-66-btc synthétisé à l'échelle du gramme, à 72 g et des billes obtenues par granulation humide.

b. UiO-66-btc/GO10wt%

Le composite a été synthétisé dans le réacteur de 5 L en suivant la même procédure que celle en ballon. A partir de 1.2 L de suspension, 81 g de produit ont été obtenus (procédure en Annexe 4). Après vérification par DRX (Fig. 11.1)), IR et ATG, nous avons observé que l'UiO-66-btc a bien été obtenu. Les isothermes d'adsorption du CO_2 ont été mesurées (Fig. 11.2)). Bien que les surfaces spécifiques BET des échantillons à 1 g et à 81 g soient identiques (780 m^2/g), on observe une légère augmentation de l'adsorption du CO_2 après mise à l'échelle.

Après mise en forme, une baisse significative de la surface spécifique BET (680 m^2/g) et de l'adsorption du CO_2 sont observées (Fig. 11.2)). Cela pourrait provenir d'un blocage partiel des pores par le liant dans le cas du composite, la présence du GO modifiant sans doute l'arrangement du polymère lors de la mise en forme.

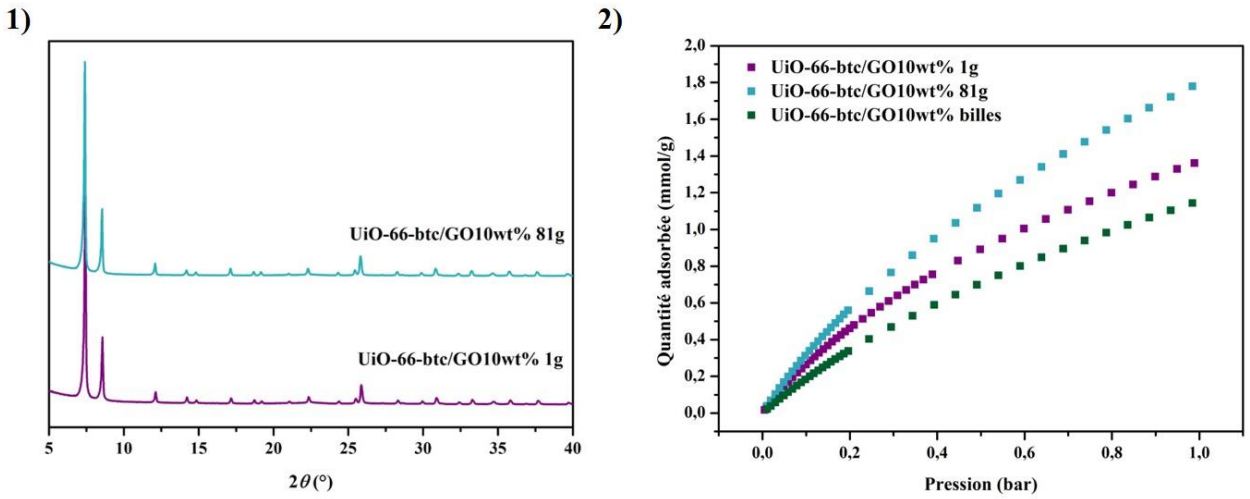


Figure 11. 1) Diffractogrammes RX et 2) isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K de l'UiO-66-btc/GO10wt% synthétisé à l'échelle du gramme, à 81 g et des billes obtenues par granulation humide.

Malgré cette baisse de capacité d'adsorption, nous avons décidé de poursuivre l'étude de ce composite. Les différents échantillons, poudre et billes, ont donc été envoyés à notre partenaire pour déterminer ε″. Comme le montre la figure 12, une baisse de l'absorption micro-ondes après mise à l'échelle et mise en forme a été observée. Des mesures de conductivité électrique (collaboration : Sabine Devautour-Vinot) ont montré que la poudre synthétisée à 81 g conduit un peu moins que la poudre synthétisée en ballon ($10^{-4.3}$ S/cm contre $10^{-3.7}$ S/cm), ce qui pourrait expliquer la baisse d'absorption observée pour le solide réalisé en plus grande quantité. De plus, les mesures d'absorption micro-ondes ont été effectuées après activation à 50 °C. Il faut donc prendre en compte la présence non négligeable d'eau pouvant absorber les micro-ondes. En outre, les UiO-66 comportant des groupements COOH libres sont connus pour former des anhydrides lorsque la température augmente, ce phénomène étant réversible en présence d'eau, ce qui pourrait ici impacter la reproductibilité des mesures.

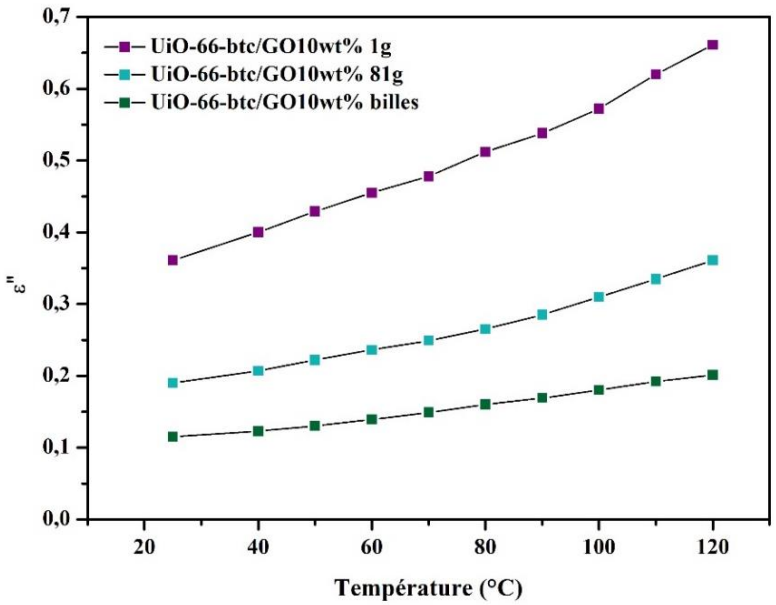


Figure 12. Composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz de l'UiO-66-btc/GO10wt% synthétisé à l'échelle du gramme, à 81 g et des billes obtenues par granulation humide.

3. Le cas du MIL-96(Al)

Nous avons vu au chapitre II que malgré la présence de DMF dans la synthèse, le MIL-96/GO2wt% présente de bonnes propriétés pour l'application étudiée et a donc été choisi pour être synthétisé à l'échelle de la trentaine de grammes. Cependant, étant donné la présence de ce solvant cancérigène, il a été établi qu'une mise à l'échelle supérieure ne serait effectuée que dans le cas où des conditions de synthèse moins toxiques seraient déterminées. De ce fait, en parallèle de la mise à l'échelle, des tentatives de synthèse et activation en conditions « vertes » ont été réalisées.

a. MIL-96(Al)

Les précurseurs du MOF et l'acide acétique ont été solubilisés dans une solution de 1.2 L (H_2O/DMF : 50/50). Après trois lavages successifs dans 1.4 L d'éthanol (3 h, reflux) et séchage, 25.5 g de produit ont été obtenus (procédure détaillée en annexe 4). Le rendement, de 82 %, est similaire à celui obtenu en ballon et le rendement espace-temps est de 57 kg/jour.m^{-3}. Le diffractogramme RX est identique à celui du MIL-96 (annexe 4 Fig.6.1)). La surface spécifique BET, de 670 m^2/g, est similaire à celle du MIL-96 synthétisé en ballon (environ 650 m^2/g). De même, les isothermes d'adsorption du CO_2 sont quasiment identiques (Annexe 4 Fig. 6.2)).

Après mise en forme par granulation humide avec 3wt% de PVB, l'adsorption du CO_2 n'est que très légèrement diminuée, en accord avec la présence du liant non poreux (Annexe 4 Fig. 6.2)).

b. MIL-96/GO2wt%

Le composite a été synthétisé à partir d'une solution de 1.3 L (H_2O/DMF : 50/50), des précurseurs du MOF, d'acide acétique et de GO (procédure en annexe 4). 32 g de produit ont été obtenus après deux lavages dans l'éthanol (1.4 L, 3 h, reflux). Le diffractogramme RX confirme la formation du MIL-96 au sein du composite. La surface spécifique, de 740 m^2/g, est supérieure à celle obtenue pour le composite synthétisé en ballon (650 m^2/g). En revanche, l'adsorption du CO_2 est un peu plus faible (Fig. 13.1)). Nous avons attribué ces résultats à une hétérogénéité de l'échantillon. En effet, nous n'avons pas utilisé le même prélèvement de la poudre pour mesurer l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K et celle du CO_2. De manière similaire aux composites à base de MIL-91 et d'UiO-66-btc, il est difficile de rationaliser les résultats d'adsorption étant donné que plusieurs phénomènes peuvent être impliqués (i) l'échantillon peut être hétérogène (ii) la quantité de GO peut être différente au sein du composite obtenu à grande échelle par rapport à la petite échelle (iii) le rendement et la pureté du MOF peuvent être modifiés par la mise à l'échelle (iv) l'arrangement des feuillets par rapport aux particules peut être modifié par la mise à l'échelle. Après mise en forme de cette poudre, l'isotherme d'adsorption du CO_2 obtenue est similaire (Fig. 13.1).

La permittivité est modifiée par la mise à l'échelle et la mise en forme (Fig. 13.2)). En effet, une baisse conséquente de ε'' a lieu après chacune de ces étapes, de manière identique à ce qui a été observé pour l'UiO-66-btc/GO10wt%. L'arrangement tridimensionnel (ou la quantité) des feuillets de GO doit être légèrement affecté par ces étapes, impactant ainsi le transport des charges et donc l'absorption micro-ondes. Les billes obtenues ne présentent pas des valeurs se trouvant dans la gamme adéquate à notre étude (0.5 à 0.7). Ajouté au fait que la synthèse requiert du DMF et à la pénibilité de cette réaction par rapport aux deux autres composites (filtration plus lente, lavages, problèmes de dispersion etc.), ce composite n'a pas été mis en forme dans les quantités nécessaires pour être testé dans la colonne de séparation et n'a donc pas été retenu pour la suite du projet. Néanmoins, étant donné les caractéristiques prometteuses de ce MOF pour la capture du CO_2, des tests d'optimisation de synthèse ont été effectués.

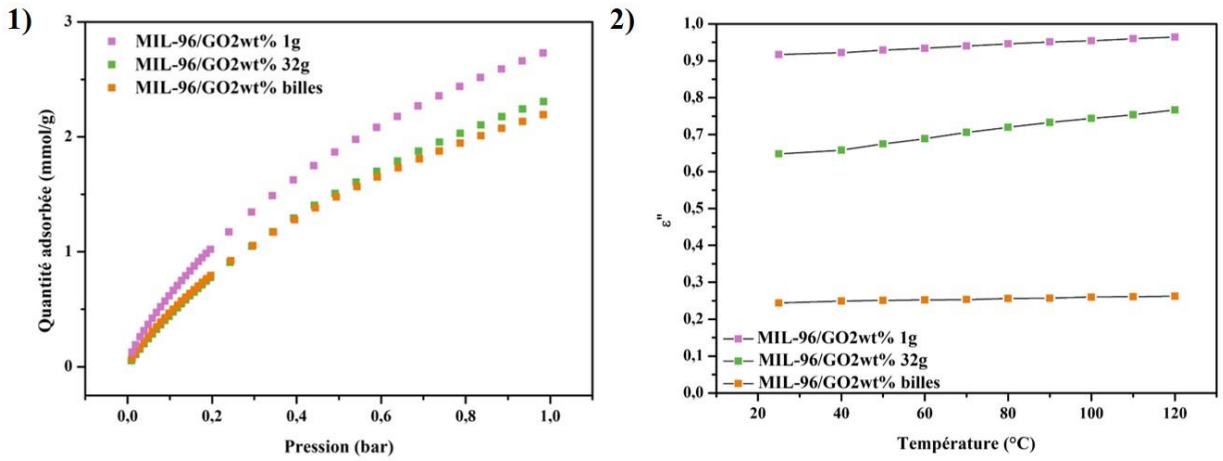


Figure 13.1) Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K et 2) composante imaginaire de la permittivité en fonction de la température à 2.45 GHz du MIL-96/GO2wt% synthétisé à l'échelle du gramme, à 32 g et des billes obtenues par granulation humide.

c. Essais de synthèses vertes

Différents solvants ont été testés pour remplacer le DMF par un solvant moins toxique. La liste des solvants utilisés est résumée dans la table 2. Pour chaque solvant testé, les mêmes conditions que celles reportées (reflux, ratio métal/ligand/acide acétique etc.) ont été utilisées. De plus, une seconde réaction, réalisée dans les mêmes conditions mais sans acide acétique, a été tentée pour chacun des solvants. Parmi les différentes conditions utilisées, seul le mélange alcool benzylique (AB)/H_2O 50/50 sans ajout d'acide acétique a permis d'obtenir le MIL-96. L'alcool benzylique n'est généralement pas décrit comme un solvant vert, contrairement aux autres alcools testés. Il est tout de même admis que ce solvant est bien moins toxique que le DMF (noté 2/10 contre 9/10 pour le DMF vis-à-vis des risques pour la santé). [19, 20]

Table 2. Liste des solvants utilisés pour synthétiser le MIL-96.

Solvant	Acide acétique	Produit
Alcool benzylique/H_2O 50/50	Oui	Amorphe
	Non	**MIL-96**
Alcool benzylique/H_2O 20/80	Non	Amorphe
Ethylène glycol/H_2O 50/50	Oui	Amorphe
	Non	Amorphe
Isopropanol/H_2O 50/50	Oui	Amorphe
	Non	Amorphe

Ethanol/H_2O 50/50	Oui	Amorphe
	Non	Amorphe

Le diffractogramme RX obtenu est en accord avec la structure du MIL-96. Néanmoins, un pic large entre 10° et 11.7° est visible et le rapport signal/bruit est plus faible que pour le MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O probablement dû à la présence de produit(s) secondaire(s) amorphe(s) (Fig. 14). De plus, les spectres ^{1}H RMN (Annexe 4 Fig. 7) et IR (Annexe 4 Fig. 8) révèlent la présence d'une quantité importante d'alcool benzylique au sein du solide.

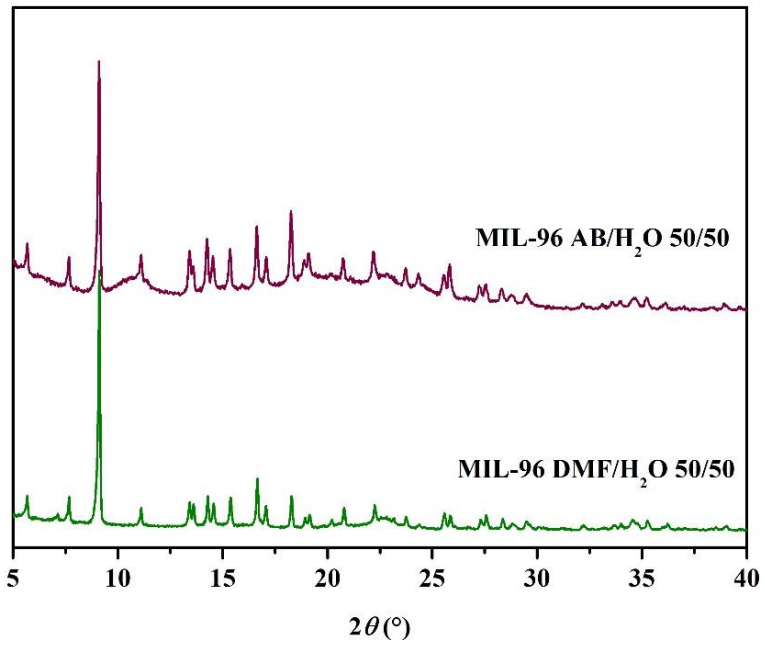


Figure 14. Diffractogrammes RX du MIL-96 synthétisé en milieu DMF/H_2O 50/50 et du matériau obtenu en milieu AB/H_2O 50/50.

Pour éliminer l'excès d'alcool benzylique ainsi que le(s) produit(s) secondaire(s), le matériau a été lavé deux fois dans l'éthanol pendant 2 h au reflux, de la même façon que pour le MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O. Le spectre ^{1}H RMN montre qu'une grande partie de l'alcool benzylique a été retiré pendant les lavages avec un ratio final BTC/AB de 1/0.15. Cependant, le diffractogramme RX obtenu est identique à celui avant l'étape de lavage, incluant donc les pics larges. La courbe ATG montre une seule perte de masse vers 350 °C, presque 100 °C de moins que pour le MIL-96 obtenu en mélange DMF/H_2O et lavé dans les mêmes conditions (Annexe 4 Fig. 9). Une explication possible serait la suivante : des molécules d'alcool benzylique seraient piégées au sein de la structure, sans doute en remplacement de groupements terminaux OH et donc coordonnées fortement avec des centres acides Al^{3+}. Leur départ vers 300°C entraînerait sans doute la

dégradation de la structure rendant ainsi ce solide moins stable thermiquement que celui reporté dans la littérature. Cela est conforté par l'analyse par porosimétrie qui révèle que le MIL-96 obtenu est non poreux à l'azote à 77 K, sans doute à cause d'un blocage de la porosité par des molécules d'alcool benzylique résiduelles (Table 3).

Afin d'éliminer plus efficacement l'alcool benzylique et les produits amorphes, d'autres conditions de lavage ont été testées (Table 3). Les matériaux obtenus ont été caractérisés par ^{1}H RMN afin de déterminer la quantité d'alcool benzylique encore présente. Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K ont également été mesurées.

Table 3. Liste des solvants utilisés pour laver le MIL-96 obtenu en milieu AB/H_2O, la quantité d'AB normalisée pour 1 ligand BTC déterminée par ^{1}H RMN et la surface spécifique BET.

Solvant de lavage	Quantité AB (pour 1 BTC)	S_{BET} (m^2/g)
H_2O (2 lavages au reflux 2h)	0.15	0
Méthanol (1 lavage au reflux 16h)	0.13	20
Ethanol/H_2O 30/70 (2 lavages au reflux 2h)	0.08	35

D'après les diffractogrammes RX, seul le lavage par EtOH/H_2O 30/70 permet d'éliminer les produits secondaires qui étaient visibles pas DRX (Fig. 15).

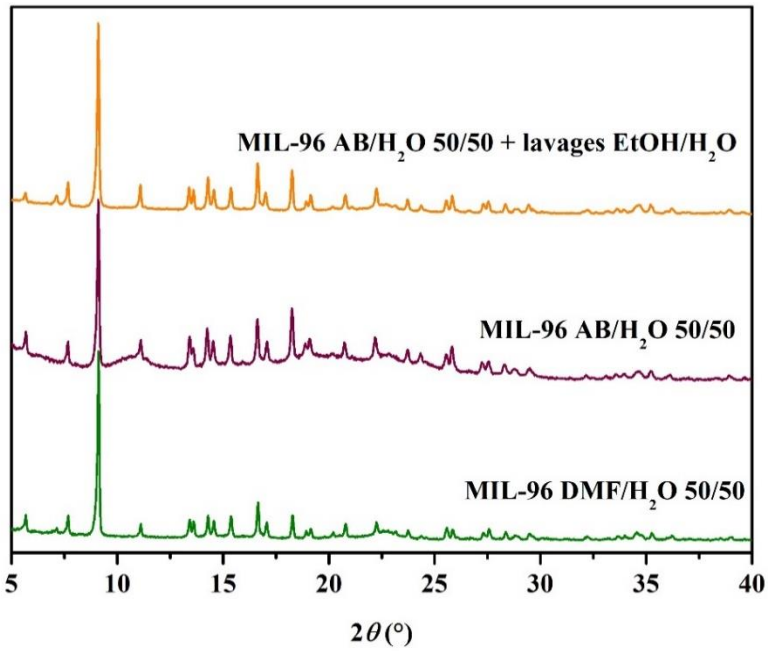


Figure 15. Diffractogrammes RX du MIL-96 synthétisé en milieu DMF/H_2O 50/50 et lavé dans EtOH et du matériau obtenu en milieu AB/H_2O 50/50 avant et après lavage dans EtOH/H_2O.

Le spectre ^{1}H RMN du MIL-96 synthétisé en milieu DMF/H_2O n'ayant jamais été reporté, celui-ci a été mesuré pour être comparé à notre produit (Fig. 16). Le singulet correspondant au ligand BTC est bien visible à 8.06 ppm. En revanche, deux singulets non attendus, à 1.84 ppm et 8.11 ppm, sont également présents. Vers 8 ppm, on trouve les protons aromatiques et aldéhydes. Le pic à 8.11 ppm a donc été attribué à du formiate, produit d'hydrolyse provenant de la dégradation *in situ* du solvant DMF. Le pic à 1.84 ppm a quant à lui été attribué à de l'acétate (acide acétique utilisé pendant la synthèse). La présence de ces composés malgré les différents lavages suggère que ces deux molécules sont complexées à l'aluminium. Pour le vérifier, l'échantillon a été activé à 200 °C sous vide pendant 12 h. Le spectre ^{1}H RMN obtenu est identique, démontrant la forte interaction de ses espèces avec la charpente du MOF. Cela corrobore la présence de sites de coordination forts (cations Al^{3+}) interagissant avec des molécules de solvants ou des acides monocarboxyliques au sein de ce solide.

Le produit obtenu en milieu AB/H_2O après lavage dans EtOH/H_2O révèle bien la présence des pics du ligand BTC et de l'alcool benzylique en plus faible quantités qu'avant lavage. Le spectre révèle également que des impuretés sont encore présentes, notamment entre 1.5 et 3 ppm. Dans cette même gamme de déplacement chimique, on trouve également des pics dans le spectre du MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O, mais en moins grande quantité. Il est donc difficile de conclure quant à la nature de ces impuretés et si elles sont dues aux conditions de synthèse AB/H_2O ou plus généralement à la synthèse du MOF.

Le léger décalage en déplacement chimique observé entre les spectres des deux MIL-96 est dû à la différence de pH entre les solvants utilisés (D_2O + KOH).

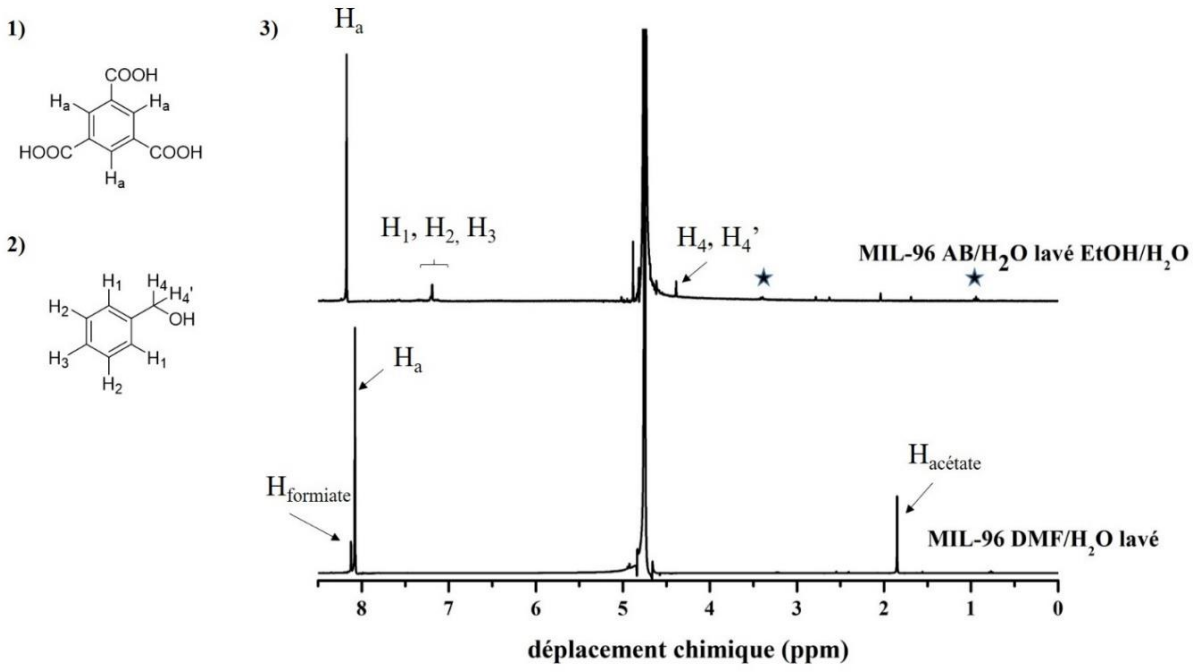


Figure 16. 1) Représentation du ligand BTC et de 2) l'alcool benzylique 3) spectres ^{1}H RMN du MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O et du MIL-96 obtenu en milieu AB/H_2O après lavages (solvant : D_2O + KOH). Les pics de l'éthanol sont signalés par des étoiles.

Les particules obtenues ont été analysées par MEB et ont une taille moyenne de 0.95 ± 0.14 µm, donc plus petites que celles obtenues avec le mélange DMF/H_2O (1.22 ± 0.12 µm). Des particules de forme ovales sont visibles, très proches de celles observées pour le MIL-96 reporté dans la littérature, mais des particules sans forme définie ont également été observées (Fig. 17).

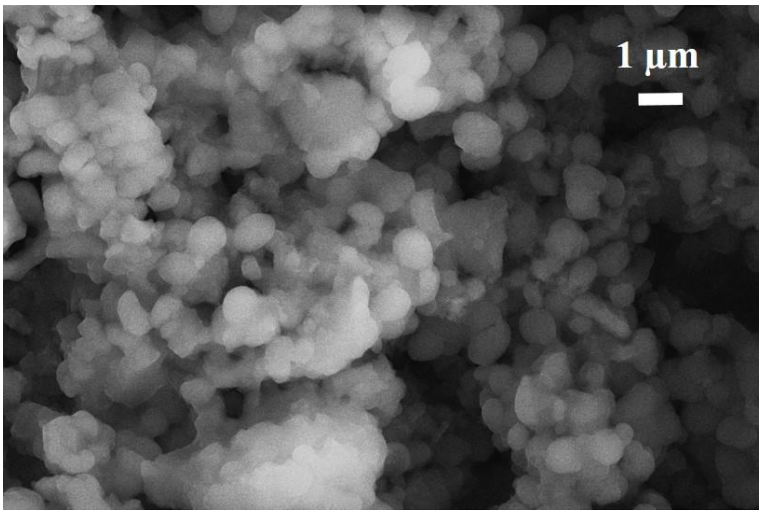


Figure 17. Image MEB du MIL-96 AB/H_2O après lavages dans un mélange EtOH/H_2O.

Outre les produits secondaires, ce sont ces conditions qui ont également permis de retirer le plus d'alcool benzylique parmi les différents lavages étudiés. Pourtant la surface spécifique BET du matériau reste encore très faible (Table 3). Ceci peut s'expliquer par la structure du MOF. En effet, l'alcool benzylique est une molécule qui a pour dimensions 5.24 Å x 3.97 Å. Or, les différentes cavités du MIL-96 sont reliées par des fenêtres très étroites dont l'une fait 1.9 Å x 1.2 Å et la seconde 4.5 Å x 3.6 Å (Annexe 4 Fig. 10).[21] L'alcool benzylique piégé dans la structure pourrait donc uniquement passer par la seconde fenêtre et ce, dans une seule direction. De ce fait, même si la quantité d'alcool benzylique est relativement faible, ces molécules peuvent aisément bloquer l'entrée des pores du MIL-96. Cela est d'autant plus probable si, comme nous l'avons envisagé, une partie de cet alcool remplace des groupements OH terminaux présents dans la structure initiale du MIL-96. Cette hypothèse nécessiterait tout de même plus de caractérisations afin de la confirmer mais serait en accord avec la présence de formiates/acétates accrochées à la charpente du MIL-96 réalisé en présence de DMF.

L'isotherme d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-96 obtenu après lavages EtOH/H_2O 30/70 a été mesurée et comparée au MIL-96 synthétisé en milieu DMF/H_2O 50/50 puis lavé à l'éthanol. Aucune hystérèse n'a été observée donc uniquement les branches d'adsorption sont présentées. Comme illustré par la figure 18, l'adsorption du CO_2 est un peu plus faible que celle du MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O, avec 0.6 mmol/g contre 0.7 mmol/g, respectivement, à P = 0.15 bar. Si l'on compare avec les autres MOFs du projet, les valeurs d'adsorption obtenues sont tout de même supérieures à celles de l'UiO-66-btc et du MIL-69. Par manque de temps, l'optimisation de cette étape de purification n'a pu être terminée. Néanmoins les résultats sont prometteurs car il est possible d'obtenir le MIL-96 en conditions plus « vertes » avec cependant une capacité d'adsorption un peu plus faible que pour le solide obtenu en milieu DMF/H_2O. En outre, le produit

obtenu dans l'alcool n'adsorbant quasiment pas d'azote (à 77K) il est possible que la sélectivité CO_2/N_2 du MIL-96 obtenu en milieu AB/H_2O soit beaucoup plus élevée que celle du MIL-96 reporté dans la littérature. Afin de le vérifier, des mesures de sélectivité CO_2/N_2 à 303 K seront effectuées ultérieurement.

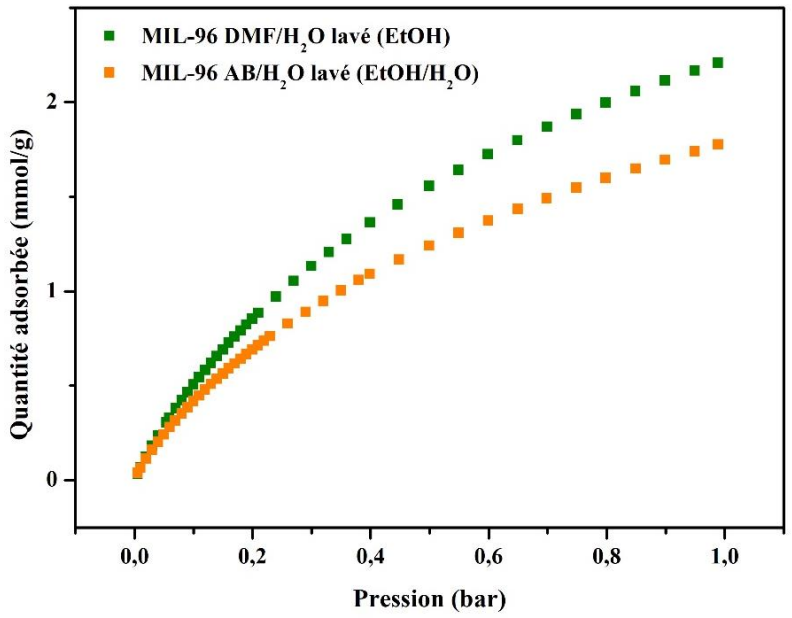


Figure 18. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-96 obtenu par synthèse en milieu DMF/H_2O après lavages dans l'éthanol et du MIL-96 obtenu en milieu AB/H_2O après lavages dans $EtOH/H_2O$.

III. Tests d'adsorption/désorption

Les différents échantillons mis en forme, UiO-66-btc/GO10wt% et MIL-91/GO5wt% ainsi que les deux MOFs purs correspondants, ont été testés sur différents cycles adsorption/désorption dans un premier temps par TSA, puis sous irradiation micro-ondes. Les MOFs purs servent ici de référence afin de confirmer que le GO permet bien d'augmenter l'absorption micro-ondes et donc de conduire à un chauffage et une désorption plus rapide. Les résultats présentés dans cette partie ont été réalisés à l'université de Mons en collaboration avec Nicolas Heymans, Guy de Weireld et Rudolf Emmerich.

1. Prototype résonateur micro-onde

Un prototype de cavité micro-onde a été assemblé afin de pouvoir y placer la colonne de séparation. Celle-ci, remplie avec le MIL-91/GO5wt% mis en forme, ainsi que le résonateur micro-onde utilisé sont présentés en figure 19. La température a été mesurée via une sonde infra-rouge. Il est important de noter que cette température est celle de la paroi de la colonne de séparation, et non

de l'échantillon. En effet, le prototype ne nous permettait pas de placer une sonde de température à l'intérieure de la colonne.

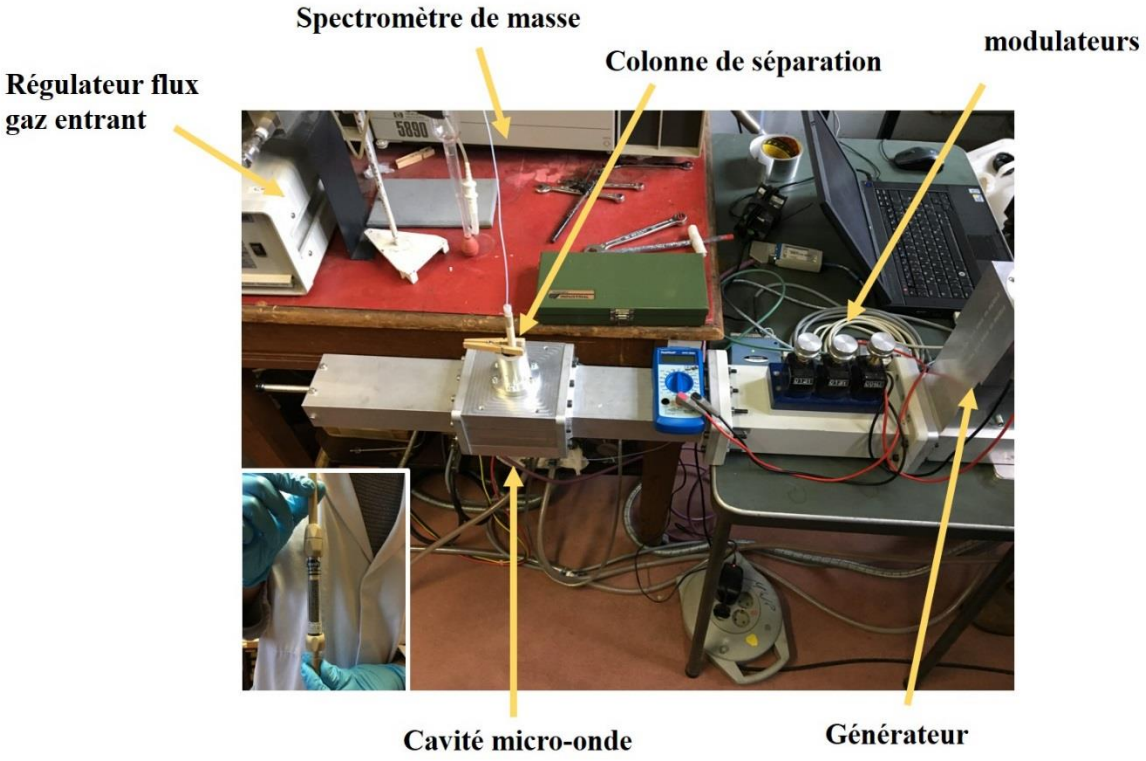


Figure 19. Photographie de la cavité micro-onde utilisée pour faire les désorptions par micro-onde. La colonne de séparation remplie par les billes de MIL-91/GO5wt% est en insert.

2. Le cas du MIL-91(Ti)

a. MIL-91

Dans un premier temps, différents cycles d'adsorption/désorption par TSA ont été effectués sur le MIL-91 pur mis en forme (mélanges N_2/CO_2 85/15). On obtient ainsi des courbes de Percée, c.a.d la concentration en gaz en fonction du temps. La colonne est tout d'abord pressurisée à l'azote puis le mélange N_2/CO_2 85/15 est injecté à 30 °C. Après un certain temps, appelé temps de Percée, l'adsorbant est saturé. La concentration détectée est alors la même que celle injectée. Suite à ce premier cycle d'adsorption, la colonne est chauffée thermiquement par un four à 50 °C, permettant ainsi la désorption. Afin de s'assurer de la stabilité des matériaux lors de ces procédés d'adsorption/désorption, 4 cycles successifs ont été réalisés.

Comme illustrer par la figure 20, les différents cycles sont reproductibles. Le matériau conserve donc sa capacité d'adsorption au cours des cycles successifs. Il faut environ 290 secondes pour désorber le CO_2 par TSA à 50 °C.

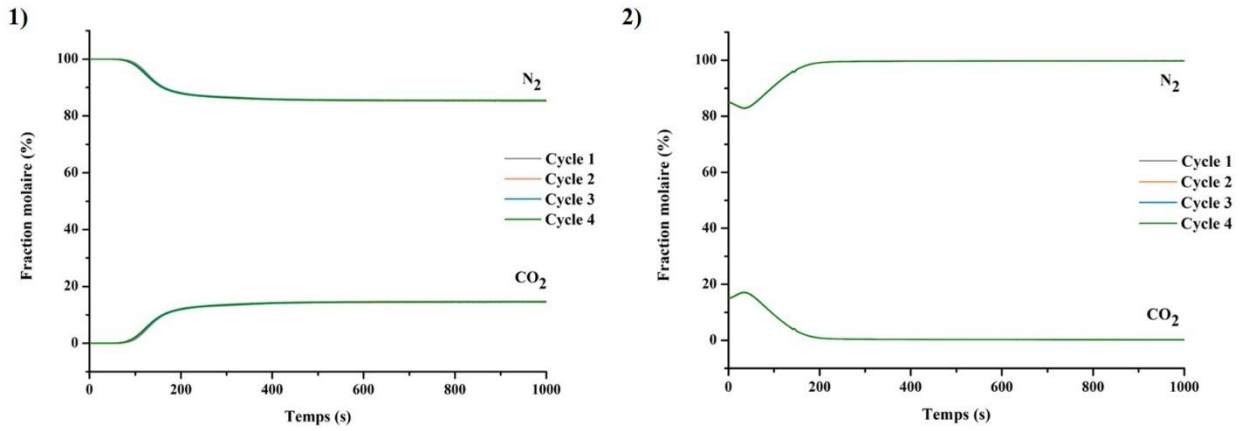


Figure 20. 1) Co-adsorption à 30 °C et 2) Désorption par TSA à 50 °C d'un mélange N_2/CO_2 85/15 avec le MIL-91.

Des tests de désorption par micro-onde ont ensuite été réalisés. Afin de fixer la température à 50 °C, une puissance continue de 250 W a été appliquée (Annexe 4 Fig. 11 pour suivi en température). Des essais de désorption préliminaires par micro-ondes à 80 °C avaient également été réalisés mais ont conduit à la détérioration du matériau (perte importante de cristallinité et de surface spécifique), démontrant la création de points chauds avec une température bien supérieure à celle de la paroi de la colonne. A 50 °C, l'irradiation micro-ondes a permis de désorber le CO_2 en ≈ 135 secondes, soit moins de la moitié du temps requis par TSA à la même température (Fig. 21). Là encore, différents cycles ont été effectués. Les courbes se superposent et les caractérisations ne révèlent pas de détérioration apparente de l'échantillon (cristallinité maintenue et même surface spécifique BET).

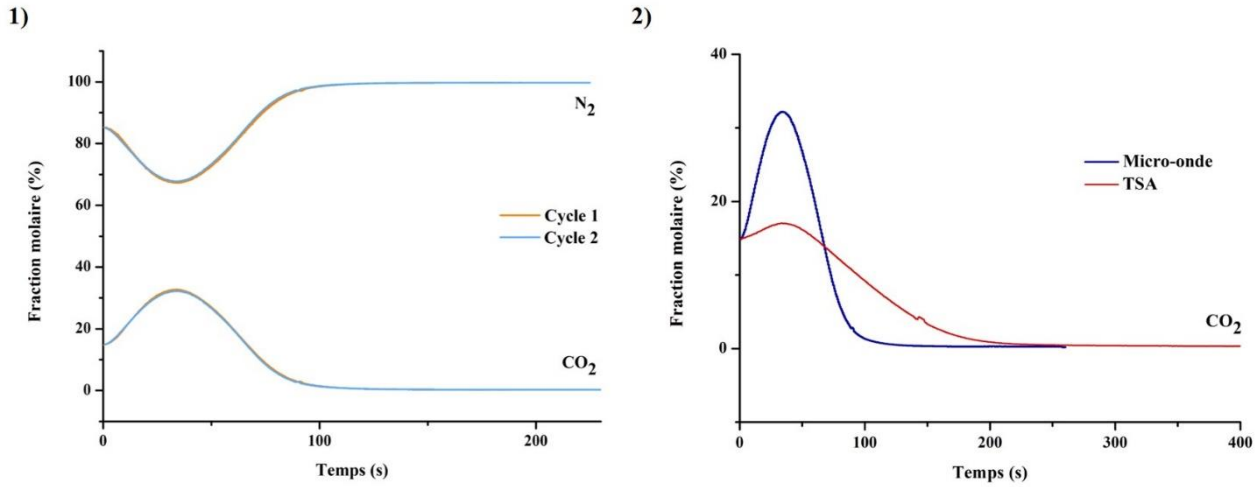


Figure 21. 1) Désorption par micro-onde sur 2 cycles successifs 2) Comparaison de la désorption du CO_2 par TSA et par irradiation micro-ondes à 50 °C pour le MIL-91.

b. MIL-91/GO5wt%

Les mêmes mesures ont été effectuées sur le MIL-91/GO5wt%. Comme pour le MOF pur, les différents cycles adsorption/désorption par TSA sont reproductibles (adsorption : 30 °C, désorption : 50 °C) (Fig. 22). Le même temps est requis pour atteindre la température de désorption pour le composite et pour le MOF pur (Annexe 4 Fig. 12). Le temps de désorption est estimé à 240 secondes, soit moins que pour le MOF pur, ce qui est en accord avec la quantité de CO_2 adsorbée par chacun des matériaux (1.05 mmol/g pour le MIL-91 et 0.87 mmol/g pour le composite).

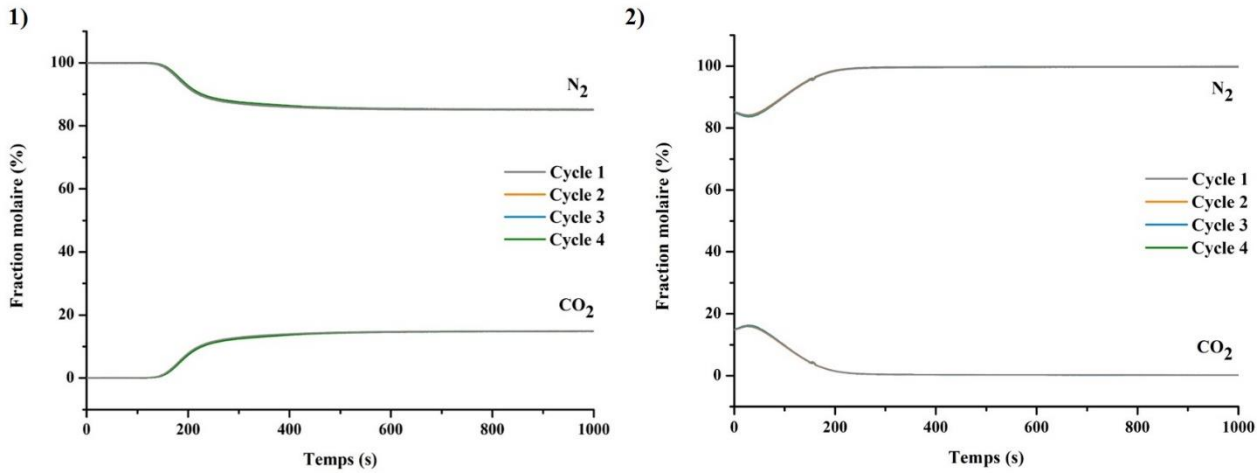


Figure 22. 1) Co-adsorption à 30 °C et 2) Désorption par TSA à 50 °C d'un mélange N_2/CO_2 85/15 pour le MIL-91/GO5wt%.

La désorption sous micro-ondes a ensuite été effectuée. Pour stabiliser la colonne à 50 °C, une puissance continue de 170 W, soit 80 W de moins que pour le MIL-91 pur, a été employée. Le temps que met la colonne à atteindre 50 °C, d'environ 50 secondes, est plus court que celui nécessaire pour atteindre cette même température pour le MIL-91 pur (environ 80 secondes) (Annexe 4 Fig. 11). Ceci est en accord avec la plus forte absorption du composite par rapport au MOF pur. Deux cycles successifs adsorption/désorption ont été effectués (Fig. 23.1)). Un léger décalage a été observé, dû au fait que les courbes en température sont également décalées (entre 1 et 2 °C d'écart pour un temps fixe) à cause des incertitudes expérimentales. Pour le « cycle 2 », il a fallu 165 secondes pour désorber tout le CO_2. Là encore, la désorption par micro-ondes est donc plus rapide que la désorption par TSA pour une même température (Fig. 23.2)). En revanche, si l'on compare les temps de désorption par micro-ondes du MIL-91 pur et du MIL-91/GO5wt%, respectivement de 135 et 165 secondes, l'apport du GO peut être remis en question. Néanmoins, il a été décidé de fixer la température à 50 °C plutôt que de fixer la puissance des micro-ondes. Or, la puissance utilisée pour le composite est plus faible (170 W) que celle utilisée pour le MOF pur (250 W) et le temps requis pour atteindre la température de désorption est plus court pour le

composite. Le GO permet donc bien de diminuer l'énergie requise pour le procédé de désorption du CO_2 par rapport à la TSA.

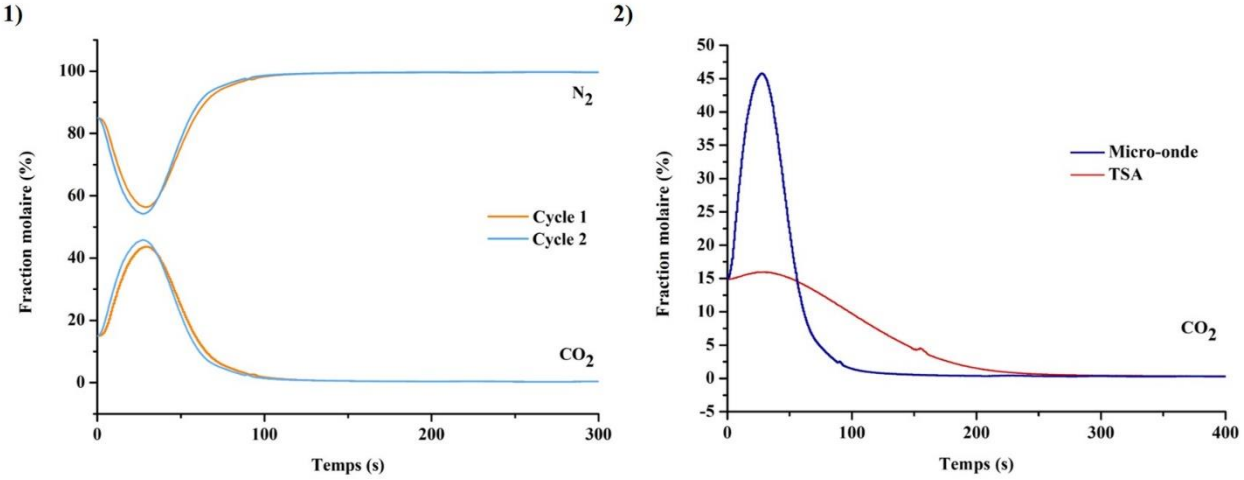


Figure 23. 1) Désorption par micro-ondes sur 2 cycles successifs 2) Comparaison de la désorption du CO_2 par TSA et par irradiation micro-ondes à 50 °C pour le MIL-91/GO5wt%.

3. Le cas du UiO-66-btc(Zr)

a. UiO-66-btc

Des mesures de co-adsorption à 30 °C (Fig. 24.1)) et de désorption par TSA à 50 °C (Fig. 24.2)) ont été effectuées sur l'UiO-66-btc. Le CO_2 est désorbé en approximativement 180 secondes. Les mesures de désorption par micro-ondes n'ont pas encore été réalisées sur ce MOF pur.

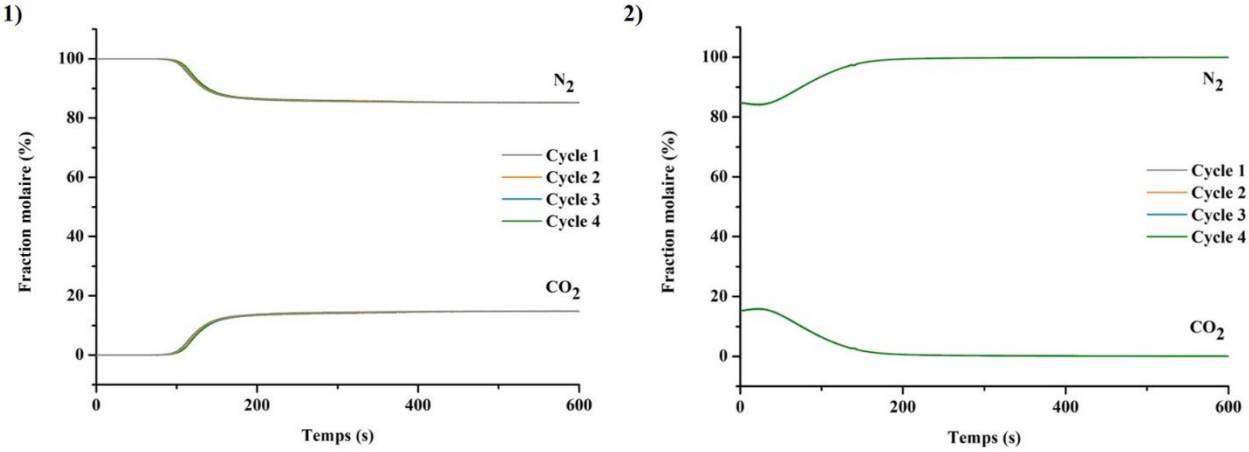


Figure 24. 1) Adsorption à 30 °C et 2) Désorption par TSA à 50 °C d'un mélange N_2/CO_2 85/15 pour l'UiO-66-btc.

b. UiO-66-btc/GO10wt%

Comme pour les autres matériaux, 4 cycles successifs adsorption/désorption par TSA ont été effectués sur l'UiO-66-btc/GO10wt% (adsorption : 30 °C, désorption : 50 °C) et démontrent la reproductibilité de la mesure (Fig. 25). Le temps de désorption a été estimé à environ 180 secondes, en accord avec les résultats obtenus pour l'UiO-66-btc pur.

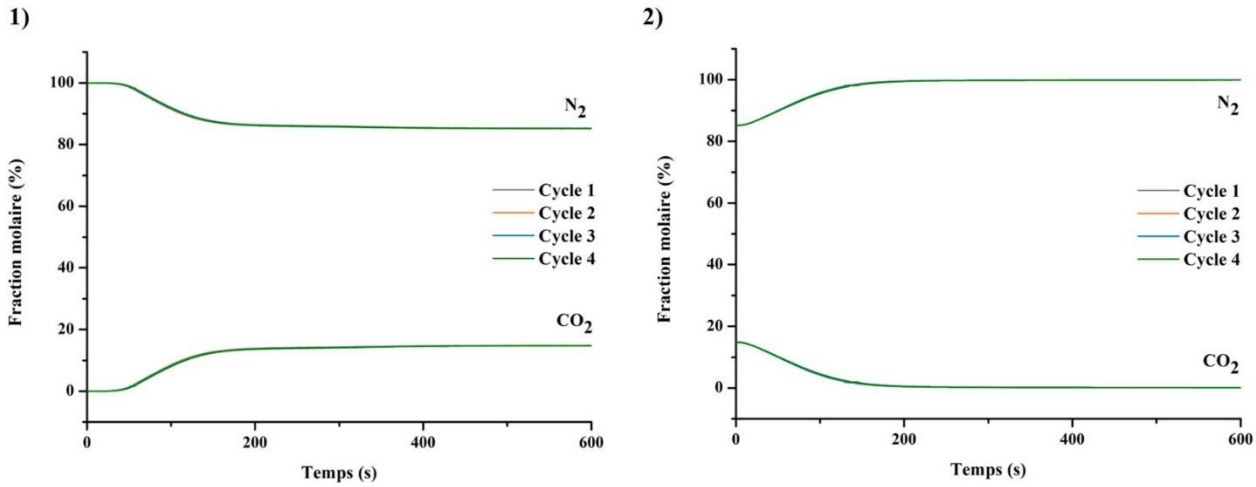


Figure 25. 1) Adsorption à 30 °C et 2) Désorption par TSA à 50 °C d'un mélange N_2/CO_2 85/15 pour l'UiO-66-btc/GO10wt%.

Les essais de désorption par micro-ondes ont ensuite été réalisés. Afin de rester sous la barre des 50 °C, une puissance de 390 W a été appliquée, plus élevée donc que pour le MIL-91 et son composite. Ceci est en accord avec les plus hautes valeurs de ε" de ces derniers par rapport à l'UiO-66-btc/GO10wt%. D'après les mesures de relevés de température, la paroi de la colonne a atteint environ 42 °C (Annexe 4 Fig.13). Cette valeur est donc plus basse que celle appliquée pour la désorption par TSA. Comme le montre la figure 26.1), les deux cycles de désorption sont similaires. D'après ces résultats, il est possible de désorber intégralement le CO_2 en 95 secondes, soit presque moitié moins que le temps requis pour la TSA, et ce à une température plus basse. La figure 26.2) compare les temps de désorption du CO_2 par TSA et par irradiation micro-onde.

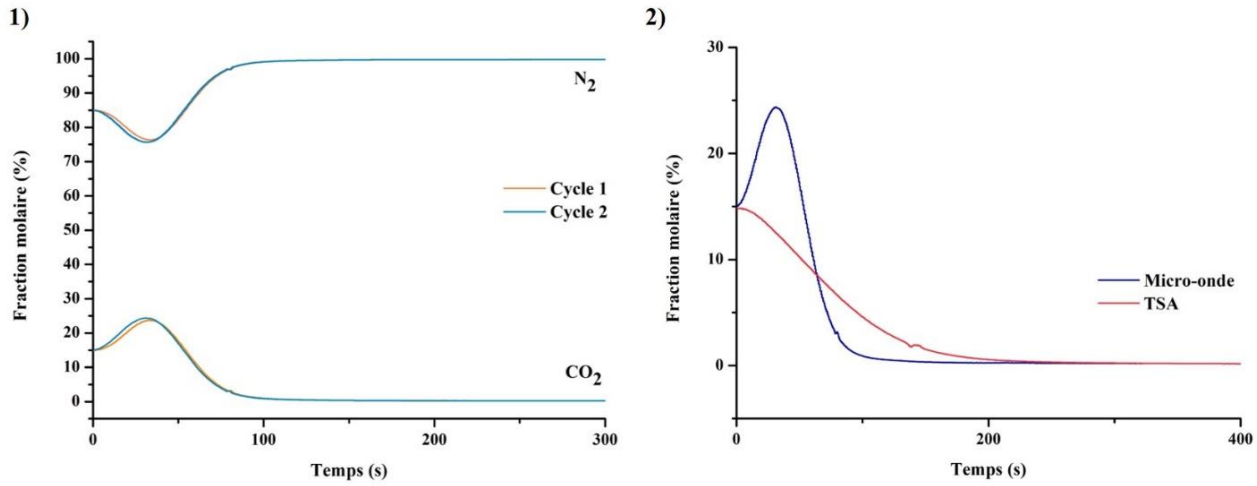


Figure 26. 1) Désorption par micro-ondes sur 2 cycles successifs 2) Comparaison de la désorption du CO_2 par TSA à 50 °C et par irradiation micro-ondes à 42 °C pour l'UiO-66-btc/GO10wt%.

IV. Synthèse à plus grande échelle

1. MIL-91

Afin de pouvoir *in fine* obtenir 200 g de MOF mis en forme, le MIL-91 a été synthétisé à plus grande échelle, soit environ 500 g de poudre. Pour cela, les réactifs ont été dispersés dans 13 L d'eau dans un réacteur de 30 L (Annexe 4 pour procédure détaillée) (Fig. 27). Après filtration, lavage et séchage à 120 °C sous vide pendant 3 jours, 550 g de produit ont été obtenus.

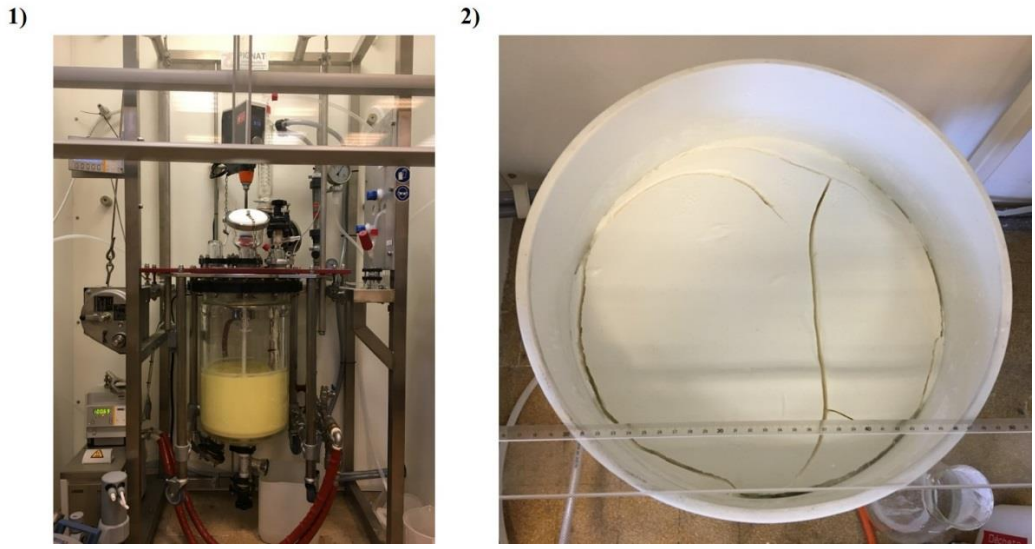


Figure 27. 1) Réacteur de 30 L après introduction des réactifs 2) Buchner pendant la filtration.

Le diffractogramme RX est en accord avec ceux obtenus précédemment pour le MIL-91 (Fig 28.1)). La surface spécifique BET obtenue, de 430 m^2/g est similaire à celle obtenue pour la synthèse des 115 g et donc supérieure à celle de l'échelle du gramme. L'isotherme d'adsorption du CO_2 à 303 K est également proche de celle obtenue pour les 115 g à $p < 0.2$ bar et supérieure à celle-ci pour $p > 0.2$ bar (Fig. 28.2)).

Afin de comprendre cette augmentation de l'adsorption par rapport au produit obtenu à l'échelle du gramme, la courbe ATG a été mesurée (Annexe 4 Fig. 14). Entre 300 et 600 °C, une perte de 22.4 % de la masse a été observée pour l'échantillon obtenu à 550 g contre 23.5 % pour celui synthétisé à l'échelle du gramme. La différence est donc relativement faible. Elle pourrait être due à la présence de défauts tels que les ligands manquants ou à un meilleur lavage dans le cas de la grande quantité, mais la reproductibilité de la mesure devra être vérifiée.

Enfin, les particules ont été observées par MEB et sont similaires à celles obtenues à petite échelle (Annexe 4 Fig 15).

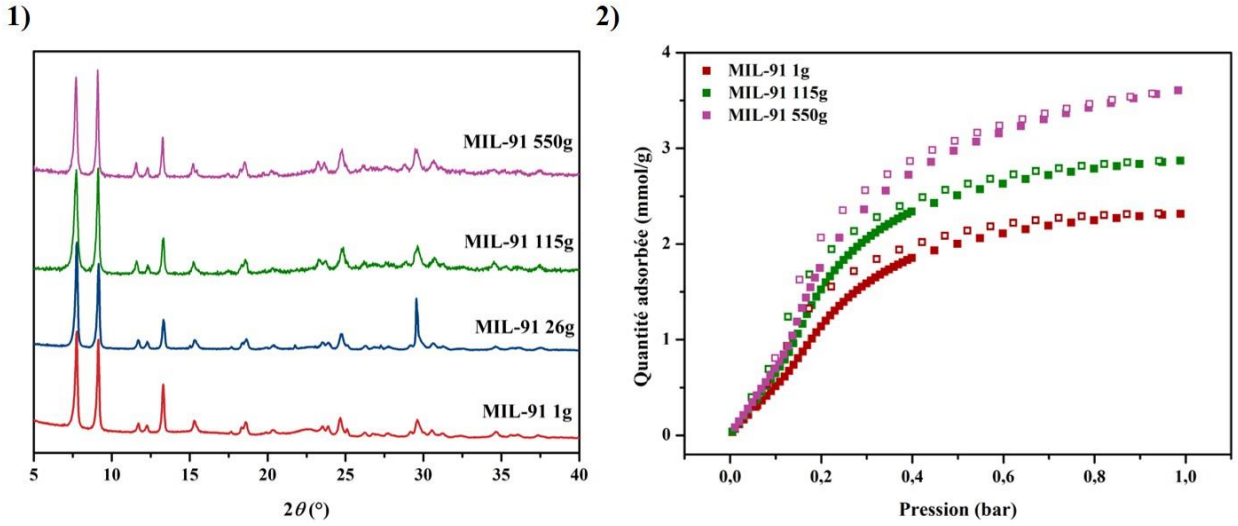


Figure 28. 1) Diffractogrammes RX et 2) Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du MIL-91 synthétisé à l'échelle du gramme et des différentes mises à l'échelle.

Le MIL-91 a dont été obtenu pour la première fois à l'échelle de 500 g. Le matériau montre des propriétés, notamment d'adsorption, assez proches de celles du produit obtenu à petite échelle. La poudre a été envoyée au groupe du Dr. Jong-San Chang pour être mise en forme grâce à un granulateur. Les billes obtenues seront ensuite testées sur un nouveau prototype de colonne de séparation équipée d'une cavité micro-onde.

2. MIL-91/GO5wt%

Le MIL-91/GO5wt% a également été synthétisé dans un réacteur double enveloppe de 30 L. Nous avons vu précédemment que lors de la synthèse de la trentaine de grammes de ce composite, les propriétés d'adsorption de la poudre étaient inférieures à celles du matériau obtenu à petite échelle. Nous avions attribué cette observation à une moins bonne dispersion des feuillets de GO au sein de la suspension. Afin de pallier à cet effet, la suspension utilisée pour cette synthèse a été préparée et dispersée par l'entreprise Graphenea (Espagne) qui dispose d'équipements appropriés pour les grands volumes.

Le composite a été synthétisé à partir d'un volume de 10 L de solution. Après filtration, lavage et séchage (80 °C sous vide, 3 jours), 260 g de poudre grise ont été obtenus (Annexe 4 Fig. 16). Le composite obtenu a été caractérisé par DRX (Fig. 29.1)) et adsorption du CO_2 à 303 K (Fig. 29.2)). Le diffractogramme RX obtenu est en accord avec les composites obtenus à plus petites échelles et confirme donc la formation du MIL-91. La capacité d'adsorption du CO_2 est supérieure à celle du MOF pur, en accord avec ce qui avait été obtenu à l'échelle du gramme. De plus, elle est bien supérieure à celle mesurée pour le composite synthétisé à 34 g, ce qui démontre que la dispersion du GO est un paramètre primordial dans l'arrangement structural des composites.

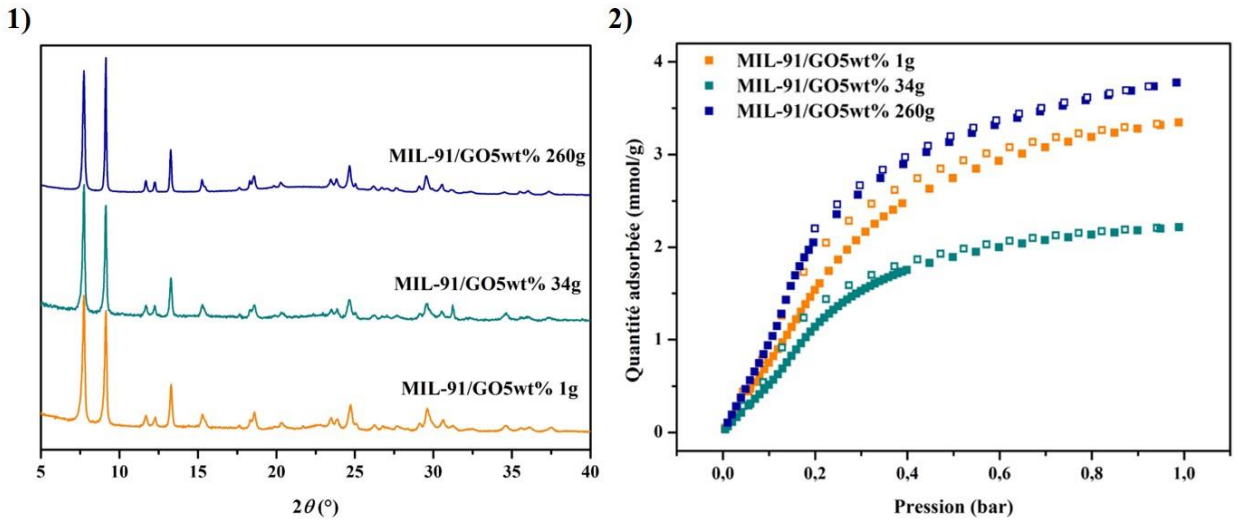


Figure 29. 1) Diffractogrammes RX et 2) Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du MIL-91/GO5wt% synthétisé à l'échelle du gramme et des différentes mises à l'échelle.

Comme pour le MIL-91 pur, la poudre a été envoyée au groupe du Dr. Jong-San Chang pour être mise en forme. Les billes obtenues seront ultérieurement testées sur le prototype de colonne de séparation.

V. Conclusion

Les trois MOFs et composites sélectionnés au chapitre précédent ont donc été synthétisés pour la première fois à plus grande échelle, entre 20 et 300 g (> 500 g pour le MIL-91 pur).

A partir de la poudre obtenue, la mise en forme des matériaux a été effectuée par granulation humide pour obtenir des billes. Nous avons évalué les propriétés d'adsorption de gaz et d'absorption des micro-ondes pour voir si celles-ci étaient impactées par la mise à l'échelle et/ou la mise en forme. Cette étude a mis en évidence l'importance de la dispersion des feuillets de GO sur les propriétés d'adsorption, notamment dans le cas du MIL-91/GO5wt% et probablement du MIL-96/GO2wt%.
Les billes de MIL-91, MIL-91/GO5wt%, UiO-66-btc et UiO-66-btc/GO10wt% ont été obtenues avec une adsorption du CO_2 suffisante pour l'application étudiée. Néanmoins, une baisse de l'absorption des micro-ondes après mise à l'échelle et mise en forme a été observée pour l'UiO-66-btc/GO10wt% et le MIL-96/GO2wt%. Cette baisse pourrait s'expliquer par un arrangement différent entre les feuillets et les particules par rapport à ce qui a été obtenu en poudre à l'échelle du gramme. Néanmoins, d'autres facteurs pourraient également être impliqués comme la quantité de GO.

En parallèle, de nouvelles conditions de synthèse, moins toxiques, ont pour la première fois été mises au point pour obtenir le MIL-96 avec cependant la présence de molécules de solvant piégées dans la structure, impactant sa capacité d'adsorption pour le CO_2 mais augmentant possiblement sa sélectivité CO_2/N_2. Des mesures de co-adsorption seront réalisées ultérieurement pour le vérifier.

De ce fait, parmi les trois composites, seul le MIL-91/GO5wt% et l'UiO-66-btc/GO10wt% ont été testés pour la co-adsorption N_2/CO_2 puis par désorption par TSA et sous irradiations micro-ondes. Pour les deux composites et le MIL-91 pur, une désorption plus rapide (environ de moitié) a été obtenue par micro-ondes par rapport à la TSA.
Pour le MIL-91, la présence du GO dans le composite, en augmentant la capacité d'absorption des micro-ondes par rapport au MOF pur, a permis de diminuer significativement la puissance utilisée pour atteindre la température de désorption.
Ces premiers essais valident donc pleinement l'objectif du projet européen. Un dépôt de brevet est en cours de rédaction avec les partenaires concernés.

Finalement, pour se rapprocher des conditions réelles, la synthèse en grande quantité de plus de 200 g et la mise en forme du MIL-91 et du composite MIL-91/GO5wt% ont été initiées afin de réaliser des tests sur un plus grand prototype de colonne de séparation.

Références

1. M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A. W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoch and M. R. Hill, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 3453-3480.
2. S. B. Peh, Y. Wang and D. Zhao, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**, 3647-3670.
3. M. Taddei, D. A. Steitz, J. A. van Bokhoven and M. Ranocchiari, *Chemistry – A European Journal*, 2016, **22**, 3245-3249.
4. B. Karadeniz, A. J. Howarth, T. Stolar, T. Islamoglu, I. Dejanović, M. Tireli, M. C. Wasson, S.-Y. Moon, O. K. Farha, T. Friščić and K. Užarević, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, **6**, 15841-15849.
5. A. M. Fidelli, B. Karadeniz, A. J. Howarth, I. Huskić, L. S. Germann, I. Halasz, M. Etter, S.-Y. Moon, R. E. Dinnebier, V. Stilinović, O. K. Farha, T. Friščić and K. Užarević, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 6999-7002.
6. K. Užarević, T. C. Wang, S.-Y. Moon, A. M. Fidelli, J. T. Hupp, O. K. Farha and T. Friščić, *Chemical Communications*, 2016, **52**, 2133-2136.
7. Q. Yang, S. Vaesen, F. Ragon, A. D. Wiersum, D. Wu, A. Lago, T. Devic, C. Martineau, F. Taulelle, P. L. Llewellyn, H. Jobic, C. Zhong, C. Serre, G. De Weireld and G. Maurin, *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**, 10316-10320.
8. S. Cui, M. Qin, A. Marandi, V. Steggles, S. Wang, X. Feng, F. Nouar and C. Serre, *Scientific Reports*, 2018, **8**, 15284.
9. A. Mallick, G. Mouchaham, P. M. Bhatt, W. Liang, Y. Belmabkhout, K. Adil, A. Jamal and M. Eddaoudi, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57**, 16897-16902.
10. M. I. Nandasiri, S. R. Jambovane, B. P. McGrail, H. T. Schaef and S. K. Nune, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **311**, 38-52.
11. S. Furukawa, J. Reboul, S. Diring, K. Sumida and S. Kitagawa, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 5700-5734.
12. A. H. Valekar, K.-H. Cho, U. H. Lee, J. S. Lee, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, S. G. Lee, S. J. Cho and J.-S. Chang, *RSC Advances*, 2017, **7**, 55767-55777.
13. M. A. Moreira, J. C. Santos, A. F. P. Ferreira, J. M. Loureiro, F. Ragon, P. Horcajada, K.-E. Shim, Y.-K. Hwang, U. H. Lee, J.-S. Chang, C. Serre and A. E. Rodrigues, *Langmuir*, 2012, **28**, 5715-5723.
14. Y. Chen, X. Huang, S. Zhang, S. Li, S. Cao, X. Pei, J. Zhou, X. Feng and B. Wang, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**, 10810-10813.
15. G. W. Peterson, J. B. DeCoste, T. G. Glover, Y. Huang, H. Jasuja and K. S. Walton, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, **179**, 48-53.
16. J. Ren, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, A. Swartbooi, B. C. North and M. Mathe, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40**, 4617-4622.
17. V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billemont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**, 1383-1389.
18. V. Benoit, N. Chanut, R. S. Pillai, M. Benzaqui, I. Beurroies, S. Devautour-Vinot, C. Serre, N. Steunou, G. Maurin and P. L. Llewellyn, *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**, 2081-2090.
19. D. Prat, J. Hayler and A. Wells, *Green Chemistry*, 2014, **16**, 4546-4551.

20. D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C. R. McElroy, S. Abou-Shehada and P. J. Dunn, *Green Chemistry*, 2016, **18**, 288-296.
21. M. Benzaqui, R. S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcos, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou and C. Serre, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 10326-10338.

Chapitre IV

Structures cœur-coquilles pour la capture du CO_2

Table des matières

I. Introduction 159

1. Les cœur-coquilles MOF@MOF 159

a. Synthèse par ajout des réactifs de la coquille 159

b. Synthèse par échange de ligands 162

c. Synthèse en une étape 163

2. Effet de l'eau sur l'adsorption du CO_2 164

3. Objectifs du chapitre 166

II. Synthèse et caractérisation 167

1. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@MIL-69 169

2. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 172

a. Le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) pur 172

b. (NH_2)-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 177

3. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 183

a. Le $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) pur 183

b. (NH_2)-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 185

III. Conclusion 189

Références 191

I. Introduction

1. Les cœur-coquilles MOF@MOF

Les systèmes cœur-coquilles ont depuis longtemps suscité de nombreuses études, notamment pour les particules d'oxydes métalliques, car cela permet d'accéder à des matériaux multifonctionnels.

Les premiers cœur-coquilles constitués uniquement de MOF ont été obtenus via des modifications post-synthèse telles que l'échange de ligands ou la transmetallation.[1-3] L'objectif était alors d'obtenir des structures présentant de manière homogène plusieurs ligands ou plusieurs métaux pour une propriété particulière (ex : séparation), et non des cœur-coquilles. Néanmoins, il a été proposé en 2017 par Boissonnault *et al.* que lors d'un processus d'échange de ligands, si le deuxième ligand possède une diffusion lente et un taux d'échange rapide en surface, la structure obtenue sera un cœur-coquille plutôt qu'une structure avec deux ligands distribués de façon homogène au sein du MOF (Fig. 1).[4]

Figure 1. Représentation schématique de deux modèles d'incorporation d'un deuxième ligand (représenté en vert): distribution homogène au sein de la structure du MOF, associée à une diffusion rapide (gauche) et structure cœur-coquille, associée à une diffusion lente (droite) du second ligand.[4]

Depuis moins d'une dizaine d'années, les recherches ont porté sur la synthèse et la caractérisation de cœur-coquilles MOF@MOF, permettant de combiner les avantages des deux composants et de pallier à certaines de leurs limitations. Pour obtenir ces structures, trois types de synthèses ont été utilisées dans la littérature (i) synthèse par ajout des réactifs et croissance du MOF de la coquille sur les particules préformées du MOF du cœur (ii) Synthèse du MOF de la coquille par échange de ligands avec les particules préformées du MOF du cœur (iii) synthèse du cœur et de la coquille en une étape.

a. Synthèse par ajout des réactifs de la coquille

La majorité des systèmes MOF@MOF reportés dans la littérature ont été obtenus par ajout des réactifs du MOF de la coquille, suivi de sa synthèse, aux particules préformées du MOF de cœur.

Cela a été effectué avec des ZIFs pour lesquels le MOF « de cœur » est donc synthétisé dans un premier temps, puis dispersé dans un solvant avant l'ajout des précurseurs du MOF de la coquille. Des cœur-coquilles ZIF-8(Zn)@ZIF-67(Co) (coeur@coquille) ont ainsi été obtenus et étudiés comme précurseurs de nanoparticules d'oxydes et matériaux carbonés pour des applications en énergie (Fig. 2).[5, 6] Cela a permis de combiner les avantages du ZIF-8 (surface spécifique BET élevée etc.) et ceux du ZIF-67 (conductivité électrique, stabilité etc.). De même, le ZIF-67@ZIF-8 a été calciné pour obtenir une structure poreuse à base de Co/Zn.[7] Dans le cas présent, les deux solides possèdent la même topologie et le même ligand méthylimidazole. Seul le métal change, ce qui permet non seulement d'accéder plus facilement à un cœur-coquille mais aussi facilite la caractérisation des particules, notamment par cartographie EDX.

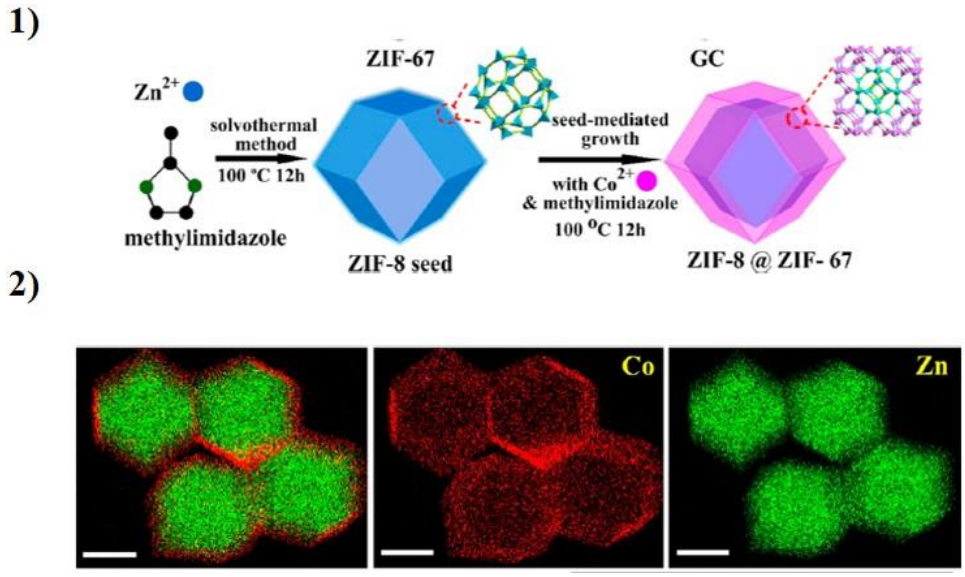


Figure 2.1) Illustration de la synthèse de ZIF-8@ZIF-67 2) cartographie EDX des particules de ZIF-8@ZIF-67.[5]

La synthèse de cœur-coquilles à base d'un même MOF mais présentant des groupements fonctionnels différents a également été reportée, par exemple les systèmes MIL-68@MIL-68-NH_2 et MIL-68@MIL-68-NO_2.[8] Ces matériaux ont également été obtenus par ajout des précurseurs du MOF de la coquille aux particules préformées du MOF de cœur. L'utilisation de cristaux de MIL-68 comme points de nucléation a permis ici d'obtenir le MIL-68-NH_2 et le MIL-68-NO_2 avec une meilleure cristallinité que lorsqu'ils sont synthétisés purs, conduisant à des surfaces spécifiques plus élevées. L'utilisation d'un MOF comme template pour la synthèse de cœur-coquille semble donc permettre d'améliorer certaines propriétés par rapport à la synthèse du matériau pur.

Des cœur-coquilles à base des MOFs isoréticulaires IRMOF-3 (ligand : **NH_2-BDC** acide 2-aminobenzène-1,4-dicarboxylique) et MOF-5 (ou IRMOF-1, ligand : **BDC** acide benzène-1,4-

dicarboxylique) ont également été synthétisés en mélangeant le MOF du cœur (IRMOF-3) aux réactifs du MOF de la coquille (MOF-5), suivi d'une synthèse solvothermale.[9] Les auteurs ont notamment montré que grâce à la présence de l'IRMOF-3, il était possible d'obtenir le MOF-5 avec une meilleure pureté (et une surface spécifique plus élevée) que lorsqu'il est synthétisé pur dans le DMF. Ceci illustre à nouveau que les systèmes cœur-coquilles peuvent permettre d'accéder à de nouvelles voies de synthèse conduisant à des matériaux présentant des caractéristiques différentes.

En 2013, un système bio-MOF-11@bio-MOF-14 a été obtenu où, là encore, le MOF de cœur et de la coquille sont isoréticulaires.[10] Néanmoins, les auteurs ont constaté que le bio-MOF-14 ne croît pas sur le bio-MOF-11 pur, probablement dû au fait que ces deux MOFs ont des paramètres de maille légèrement différents. En effet, le bio-MOF-11 est synthétisé à partir d'acétate de cobalt et du ligand adénine tandis que le bio-MOF-14 est synthétisé à partir de valérate de cobalt et d'adénine. L'acétate et le valérate participent à la structure du bio-MOF-11 et du bio-MOF-14, respectivement, d'où des paramètres de maille légèrement différents. Afin d'obtenir une structure cœur-coquille, le bio-MOF-11 a été dopé avec du valérate de cobalt ce qui a permis par la suite de former le bio-MOF-14 sur ce cœur. Il avait été démontré que le bio-MOF-14 adsorbe moins de N_2 et de CO_2 que le bio-MOF-11.[11] Le matériau obtenu présente une meilleure adsorption pour le CO_2 que le bio-MOF-14 pur, grâce au cœur à base de bio-MOF-11, mais également une moins bonne adsorption du N_2 que le bio-MOF-11, grâce à la présence de la coquille qui ne laisse pas passer l'azote. De ce fait, le système obtenu présente une meilleure sélectivité CO_2/N_2 que le bio-MOF-11 et une meilleure capacité d'adsorption pour le CO_2 que le bio-MOF-14. Enfin, il a également été démontré que le bio-MOF-14 est plus stable à l'eau que le bio-MOF-11. Grâce à la coquille, la structure possède une stabilité à l'eau similaire à ce premier, et donc meilleure que celle du bio-MOF-11 pur. Cet exemple démontre bien que les systèmes cœur-coquilles peuvent combiner les avantages des deux matériaux. Cela montre également que leur synthèse, si les paramètres de maille des constituants sont différents, est moins aisée.

Néanmoins, quelques cœur-coquilles basés sur des MOFs présentant des structures différentes ont été reportés.

Cela a été effectué pour un système MIL-68@MOF-NDC (**NDC** pour le ligand acide 1,4-naphtalènedicarboxylique).[12] Les auteurs ont également synthétisé le MIL-68@MIL-68-Br. Ils ont montré pour ce second système que la croissance de la coquille est isotrope par rapport au MOF de cœur car elle possède une structure cristallographique identique à ce-dernier. En revanche, le MOF-NDC croit de manière anisotrope sur le MIL-68. Les particules des deux cœur-coquilles obtenues sont visiblement différentes : tandis que la croissance du MIL-68-Br sur le MIL-68 a conduit à des bâtonnets à facettes hexagonales (Fig. 3.1)), similaires à ceux du MIL-68 pur, la croissance du

MOF-NDC sur le MIL-68 a conduit à l'obtention de bâtonnets partiellement creux à facettes carrées ou rectangulaires (Fig. 3.2) et 3.3)). Cette croissance anisotrope a été attribuée à l'impossibilité pour le MOF-NDC de croître sur l'une des facettes du MIL-68, à cause de à leur structure cristalline respective.

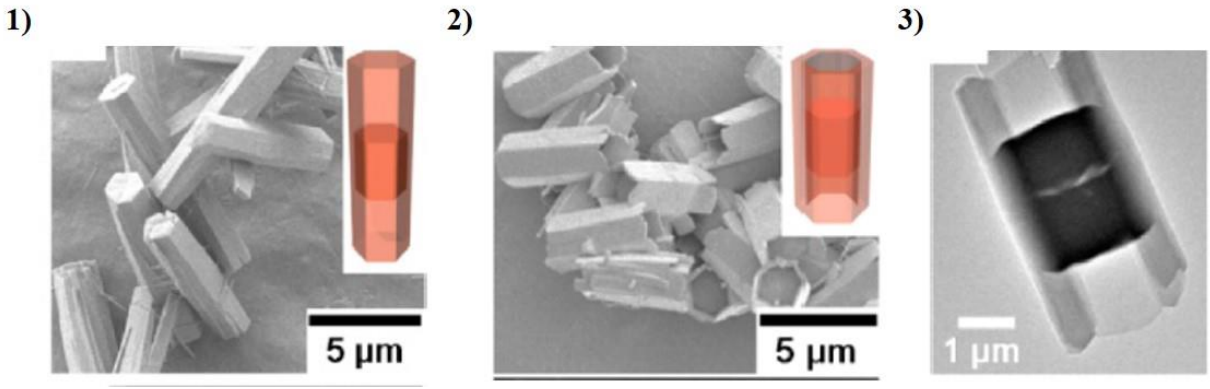


Figure 3. 1) Image MEB du MIL-68@MIL-68-Br 2) Image MEB et 3) TEM du MIL-68@MOF-NDC.[12]

De la même manière, le MIL-88A(Fe) (ligand : acide fumarique) a été synthétisé sur le MIL-88B(Fe) (ligand : BDC).[13] Ces deux MOFs possèdent un paramètre de maille **a** assez proche mais un paramètre **c** relativement différent (26% plus grand pour le MIL-88B). Une croissance anisotrope du MIL-88A sur le MIL-88B a été observée. Les auteurs ont également démontré que le rendement du MIL-88A était plus élevée en présence de particules de MIL-88B pré-formées.

b. Synthèse par échange de ligands

Des cœur-coquilles peuvent également être obtenus par échange de ligands. Ainsi, des cœur-coquilles ZIF-8@ZIF-7 ont été synthétisés selon cette méthode.[14] Le ZIF-8 est un MOF à base de zinc et de méthylimidazole tandis que le ZIF-7, également à base de zinc, est constitué de benzimidazole. Le premier cristallise dans un système cubique tandis que le second cristallise dans un système rhomboédrique. Pour la synthèse de ce système, le ligand benzimidazole a été mis en excès dans un solvant en présence du ZIF-8. De par la taille de ce ligand, sa diffusion au sein de la structure est relativement lente, ce qui a, d'après les auteurs, permis d'obtenir grâce à un contrôle cinétique de la réaction, des cœur-coquilles plutôt qu'un MOF avec les deux ligands distribués dans la structure. Le fait que le cœur et la coquille possèdent le même métal mais également un ligand avec les mêmes fonctions complexantes rend la caractérisation du cœur-coquille non triviale. La RMN ^{13}C en phase liquide montre la présence des deux ligands mais n'apporte pas d'information quant à la structure du matériau. La morphologie des particules de ZIF-8 et ZIF-7 étant très similaire, il est également délicat de conclure à partir des images de microscopie électronique. Les auteurs ont observé des résultats d'adsorption (N_2 et CO_2) en accord avec la présence des deux

constituants. Par exemple, avec 10wt% de benzimidazole, le comportement du matériau est plus proche de celui du ZIF-8. En revanche, avec 44wt% de benzimidazole, les isothermes d'adsorption de N_2 et CO_2 sont d'avantage similaires à celles du ZIF-7, ce qui a été attribué par les auteurs à un plus grand impact de la coquille, même si à ce stade la présence d'un mélange des deux MOFs purs plutôt que de cœur-coquilles ne peut être écarté. Enfin, il a été démontré que le ZIF-7 possède une meilleure affinité pour le polybenzimidazole (PBI) que le ZIF-8. Les auteurs ont synthétisé une membrane à base de PBI et de leur cœur-coquille et ont comparé les performances de séparation CO_2/H_2 de celle-ci par rapport à une membrane constituée d'un mélange mécanique de ZIF-8 et de ZIF-7 purs (avec le même ratio que celui du cœur-coquille). Ils ont observé une meilleure performance de séparation pour cette première, ce qui a été attribué à la meilleure affinité pour le PBI des cœur-coquilles.

c. Synthèse en une étape

Dans tous les exemples mentionnés précédemment, la synthèse des cœur-coquilles se fait en deux étapes : la première consiste à synthétiser le cœur qui est redispersé dans un solvant pour la seconde étape c.a.d. l'ajout du deuxième ligand (si la structure est formée uniquement par échange de ligands) ou l'ajout des réactifs du MOF constituant la coquille, suivi de sa synthèse. Récemment, le groupe de Hong-Cai Zhou a montré qu'il était possible d'obtenir ces structures en une seule étape en jouant sur les cinétiques de nucléation du cœur et de la coquille.[15] En choisissant deux ligands possédant des connectivités différentes, les auteurs ont pu obtenir différents systèmes cœur-coquilles. Ils ont pour cela choisi d'utiliser le ligand **TCPP** (tetrakis (4-carboxyphényl)porphyrine) qui possède une connectivité élevée (ligand tétradente) et le ligand **BPDC** (biphényl-4,4′-dicarboxylate) dont la connectivité et la force de complexation sont moindres (Fig. 4). Théoriquement, le **TCPP** devrait donc se complexer plus rapidement au métal pour former le cœur. Ces deux ligands ont été mélangés au métal dans du DMF. Le matériau obtenu présente clairement deux morphologies distinctes, l'une sur l'autre. Le cœur, ayant la forme d'aiguilles, est entouré d'une coquille beaucoup plus large sans forme définie, comme illustré par les images de microscopie électronique (Fig. 4). La DRX montre que les pics relatifs aux deux MOFs purs (PCN-222 pour le ligand TCPP et UiO-67-BPDC) sont présents dans le diffractogramme du matériau issu du mélange de ligands. Pour aller plus loin, le ligand BPDC a été fonctionnalisé par différents groupements (NO_2, I, OMe), voire remplacé par d'autres ligands (NDC, AZDC = azobenzene dicarboxylate). Dans tous les cas, une structure cœur-coquille a été obtenue comme démontré par les différentes caractérisations, démontrant que la vitesse de nucléation peut être utilisée pour obtenir des systèmes précis.

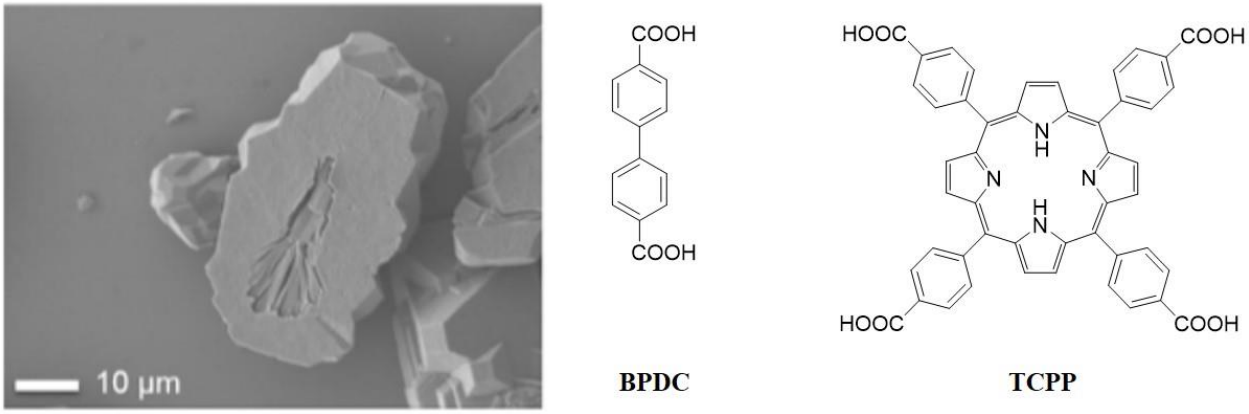


Figure 4. Image MEB du PCN-222@UiO-67-BPDC avec la représentation des ligands correspondants.[15]

Il est donc possible d'obtenir des cœur-coquilles uniquement à base de MOF, que ce soit des MOFs avec des groupements fonctionnels ou des métaux différents, ou même deux MOFs présentant des structures cristallographiques différentes.

L'étude de ces systèmes a montré que leurs propriétés étaient une combinaison de celles du matériau du cœur et du matériau de la coquille. Il est donc possible de tirer avantages des propriétés des deux constituants pour pallier à leurs limitations respectives.

2. Effet de l'eau sur l'adsorption du CO_2

Bien qu'un certain nombre de critères aient été étudiés pour la sélection des MOFs du projet Gramofon, leur capacité d'adsorption du CO_2 en présence d'eau est un point important qui n'a pas été abordé jusqu'ici. Or, les fumées issues de la post-combustion contiennent une quantité importante d'eau (entre 5 à 10%) qui peut impacter négativement la capacité d'adsorption du CO_2 de ces matériaux via deux phénomènes : l'adsorption préférentielle de l'eau par rapport au CO_2 et/ou la détérioration du MOF.

Il est généralement admis que pour ces procédés utilisant des adsorbants solides il sera nécessaire d'évacuer une partie de cette eau. Cela aura un coût sur le plan énergétique et il est donc fort probable qu'une certaine quantité d'eau (≈ 1 %) soit maintenue dans le procédé. Pour que celui-ci soit efficace, il faut donc que les matériaux utilisés ne se détériorent pas en milieu humide et qu'ils adsorbent préférentiellement le CO_2 par rapport à l'eau afin de conserver une adsorption maximale sur plusieurs cycles adsorption/désorption.

En 2017 Chanut *et al.* ont classé une série de MOFs, dont le NH_2-MIL-53(Al) et le MIL-69(Al), vis-à-vis de leur performance dans l'adsorption du CO_2 en présence de vapeur d'eau.[16] Plus précisément, cette étude implique une pré-humidification du MOF avant des mesures d'adsorption

du CO_2. Dans le cas du NH_2-MIL-53(Al), les auteurs ont observé une baisse de capacité d'adsorption du CO_2 supérieure à 50% après une humidification, autour de 8wt%, du MOF car les molécules de CO_2 ne parviennent pas à remplacer les molécules d'eau. Ceci démontre donc qu'en milieu humide, le NH_2-MIL-53(Al) voit ses propriétés d'adsorption du CO_2 fortement impactées. En revanche, le MIL-69(Al), montre une bien meilleure performance, grâce aux groupements naphtalène du ligand qui rendent ce MOF plus hydrophobe, avec une perte d'adsorption du CO_2 négligeable après humidification du MOF (jusqu'à 4wt% H_2O).

Zarate *et al.* ont quant à eux mené une étude cinétique de la co-adsorption CO_2/H_2O sur le NH_2-MIL-53(Al).[17] Pour cela, les auteurs ont d'abord introduit dans la colonne une certaine quantité de vapeur d'eau tel que le taux d'humidité relative soit de 5, 10 et 30%, puis, quand le système atteint l'équilibre (plateau d'adsorption), le CO_2 est également introduit. Une baisse drastique de l'adsorption du CO_2 a été observée quand le taux d'humidité relative passe de 5 à 10 puis 30%. L'adsorption du CO_2 est quasiment nulle à ce dernier taux, révélant que le MOF est saturé d'eau. Ceci est en accord avec l'isotherme d'adsorption d'eau de type I de ce MOF hydrophile, avec une forte adsorption à basse pression suivie d'un plateau de saturation.[18] Néanmoins, les auteurs ont démontré que la cristallinité et la surface spécifique du MOF sont maintenues après les études de co-adsorption, démontrant que ces mesures ne dégradent pas le matériau.

La capture du CO_2 en présence d'eau et plus largement la stabilité à l'eau des MOFs étant donc un paramètre important à considérer en vue d'applications potentielles, des recherches ont porté sur l'amélioration de ces propriétés. Il a par exemple été proposé qu'une modification post-synthèse de ligands amines en amides constitués de longues chaines carbonés permettait d'augmenter l'hydrophobicité du MOF.[19] Nous avons également vu que le ligand **BDC** peut être aisément fonctionnalisé par une grande variété de groupements polaires ou apolaires (halogénures, nitro, cyano etc.). Les synthèses de l'UiO-66(Zr)[20-22] et de MIL-53(Al)[23, 24] portant différents groupements ainsi que l'étude de l'influence de ces groupements sur les isothermes d'adsorption d'eau ont été reportées. Dans le cas du MIL-53(Al), le ligand **BDC** a été fonctionnalisé par les groupements Cl, Br, CH_3, NH_2, NO_2 ou $(OH)_2$. Les isothermes d'adsorption d'eau sont présentées en figure 5. Le $(OH)_2$-MIL-53(Al) est le plus hydrophile de tous les matériaux étudiés, en accord avec la présence de liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxy et les molécules d'eau au sein des pores.[25] C'est d'ailleurs le seul matériau parmi ceux présentés qui passe de sa forme fermée à sa forme ouverte lors de l'adsorption d'eau en phase vapeur (vers $p/p_0 = 0.5$). La très large hystérèse a été attribuée à la flexibilité du solide, ce dernier retrouvant une forme fermée à plus basse pression que celle du passage vers la forme ouverte lors de l'adsorption. Le matériau le plus hydrophobe est celui fonctionnalisé avec un groupement méthyl, comme démontré par l'isotherme

correspondante. Il est donc possible de moduler le caractère hydrophile/hydrophobe des MOFs grâce à la fonctionnalisation du ligand.

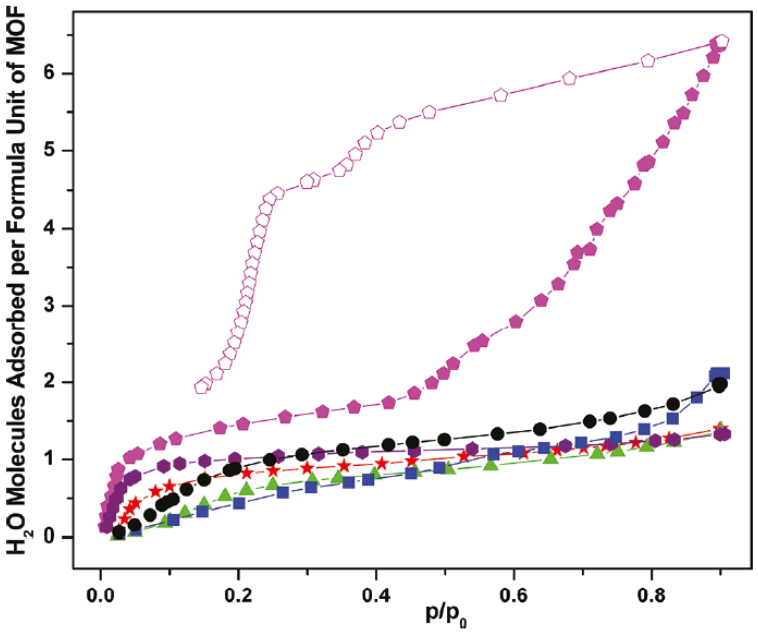
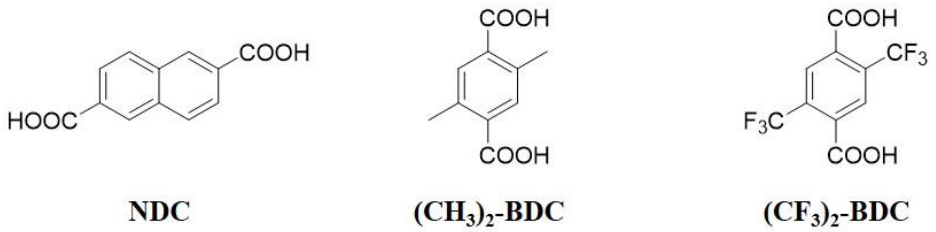


Figure 5. Adsorption (symbole plein) et désorption (symbole vide) de H_2O à 298 K du Cl-MIL-53(Al) (rond noir), Br-MIL-53(Al) (carré bleu), CH_3-MIL-53(Al) (triangle vert), NO_2-MIL-53(Al) (étoile rouge), $(OH)_2$-MIL-53(Al) (pentacle rose) et NH_2-MIL-53(Al) (hexagone violet).[23]

3. Objectifs du chapitre

Nous avons vu au chapitre II que malgré l'intérêt du NH_2-MIL-53(Al) pour la capture du CO_2, ses conditions d'activation difficiles ainsi que sa faible permittivité nous ont amené à ne pas synthétiser ce MOF en grande quantité pour ce projet. Néanmoins, sa très grande sélectivité pour le CO_2 vis-à-vis de l'azote ainsi que sa grande capacité d'adsorption en font l'un des MOFs les plus prometteurs pour la capture du CO_2.[26] L'une de ses limites majeures reste cependant la forte diminution de sa capacité d'adsorption du CO_2 en présence de molécules d'eau, celles-ci étant adsorbées préférentiellement dû au caractère hydrophile de ce MOF. L'objectif de ce chapitre est donc de synthétiser une coquille hydrophobe de MOF autour du NH_2-MIL-53(Al). De par la porosité intrinsèque du MOF de la coquille, celui-ci doit permettre de pouvoir laisser diffuser le CO_2 jusqu'au MOF de cœur tout en assurant un rôle barrière contre les molécules d'eau. L'épaisseur et la nature de la coquille ont été modulées afin donc de diminuer fortement l'impact de l'eau sur le NH_2-MIL-53(Al) tout en maintenant une sélectivité et une capacité d'adsorption les plus élevées possibles. Les systèmes cœur-coquilles ont été synthétisés selon deux méthodes : soit par échange de ligands, soit par synthèse de la coquille sur le cœur préformé de NH_2-MIL-53(Al).

Différents ligands hydrophobes ont été sélectionnés pour la coquille : le **2,6-NDC** (acide 2,6-naphtalènedicarboxylique), le **$(CH_3)_2$-BDC** (acide 2,5-dimethyl-1,4-benzenedicarboxylique), et le **$(CF_3)_2$-BDC** (acide 2,5-trifluoromethyl-1,4-benzenedicarboxylique) qui sont représentés en figure 6.



NDC **$(CH_3)_2$-BDC** **$(CF_3)_2$-BDC**

Figure 6. Illustration des ligands utilisés pour le MOF de la coquille.

Au préalable, les MOFS $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) ont été synthétisés et caractérisés. Par la suite, les cœur-coquilles ont été élaborés puis caractérisés notamment par microscopie électronique, EDX et RMN. Enfin, les isothermes d'adsorption d'eau ont été mesurées en collaboration avec le groupe de Dan Zhao (NUS, Singapour). De plus, des mesures d'adsorption du CO_2 sous différents taux d'humidité relative sont en cours afin d'étudier l'impact de la coquille sur les performances du NH_2-MIL-53(Al).

II. Synthèse et caractérisation

Dans les chapitres précédents, le NH_2-MIL-53(Al) a été obtenu par synthèse au reflux. Nous avons vu au chapitre II que cette procédure conduit à des particules relativement petites (< 50 nm). Afin de faciliter la caractérisation des cœur-coquilles, la synthèse hydrothermale en autoclave, décrite précédemment dans la littérature,[27] a été privilégiée car elle permet d'obtenir des particules plus grosses, de 140 ± 70 nm de diamètre (Fig. 7, procédure en annexe 5). Cette synthèse consiste à obtenir le MOF dans l'eau après 5 h à 150 °C. Le produit obtenu est lavé dans le DMF afin d'éliminer le ligand libre puis calciné pour retirer le solvant.

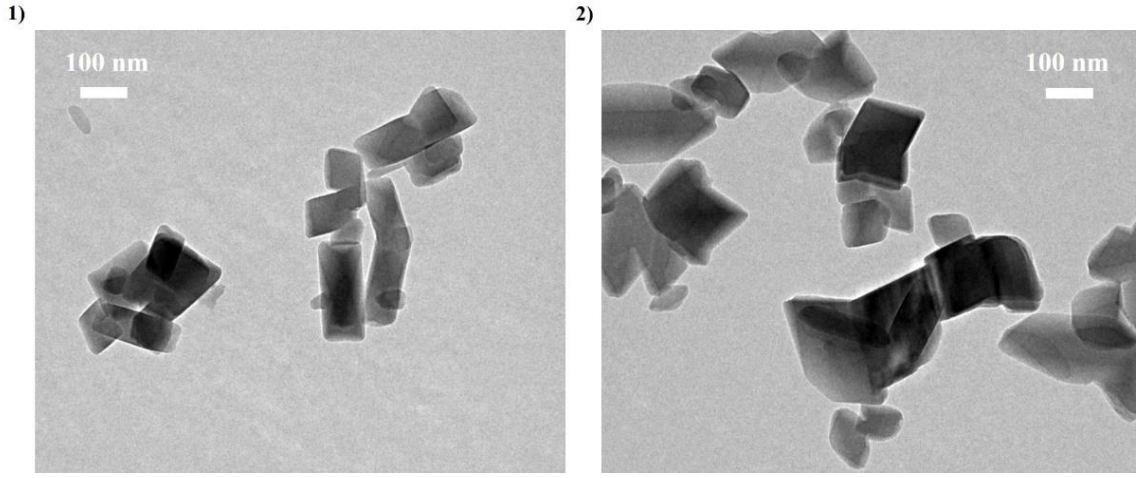


Figure 7. 1)2) Images MET du NH_2-MIL-53(Al) obtenu par voie hydrothermale.

Comme expliqué dans le chapitre I, le MIL-53(Al) et ses versions fonctionnalisées sont des MOFs flexibles. Les composés cœur-coquilles seront donc constitués de deux parties flexibles. Néanmoins, il a été démontré auparavant que la présence de groupements fonctionnels conduit à une forte modulation de cette flexibilité. La flexibilité du NH_2-MIL-53(Al) est brièvement présentée ici afin de pouvoir comprendre les résultats obtenus par la suite pour les différents cœur-coquilles.

Lors de la synthèse du NH_2-MIL-53(Al), le produit obtenu contient du ligand libre dans les pores. Il est donc lavé avec du DMF pour éliminer le ligand libre mais le solvant pénètre dans les pores conduisant à une forme « DMF » relativement ouverte. Son diffractogramme RX (Figure 8) a été indexé car les paramètres de maille et groupe d'espace décrits précédemment dans la littérature n'étaient pas en accord avec le diffractogramme RX expérimental. Les paramètres de maille sont les suivants : a = 12.538(5) ; b = 16.933(0) ; c = 6.654(7) ; groupe d'espace : Immm. Les différences observées entre diffractogrammes expérimental et simulé en termes d'intensité relative des pics sont sans doute dues à la présence de molécules de solvant dans les pores qui ne sont pas pris en compte dans le diffractogramme simulé.
L'ouverture des pores du NH_2-MIL-53(Al) est très sensible à la présence de molécules hôtes. En effet, un faible changement dans la quantité de solvant, gaz etc. entraine un changement des paramètres de maille. Une fois lavé au DMF, le produit est calciné à 150 °C pendant 24 heures puis laissé à l'air, conduisant à une forme fermée dite « hydratée ». Le diffractogramme RX expérimental correspondant à cette forme est en accord avec les paramètres de maille déterminés précédemment par le groupe de N. Stock[27] : a = 19.722(7) ; b = 7.692(3) ; c = 6.578(4) ; β = 105.1(3) ; groupe d'espace : Cc.

De par les différentes interactions entre les pores et les molécules hôtes et la forte variabilité des conditions d'exposition des solides (humidité relative, température), il est classique d'obtenir en conditions ambiantes un mélange de solides avec plusieurs configurations d'ouverture des pores.

Comme décrit précédemment avec le NH_2-MIL-53(Al), il a été reporté que le MIL-53(Al) et les différents MIL-53(Al) substitués (NO_2, Br, CH_3, $(OH)_2$, COOH, Cl) cristallisent dans un système monoclinique quand ils sont sous forme hydratée et dans un système orthorhombique quand ils sont en forme ouverte.[28]

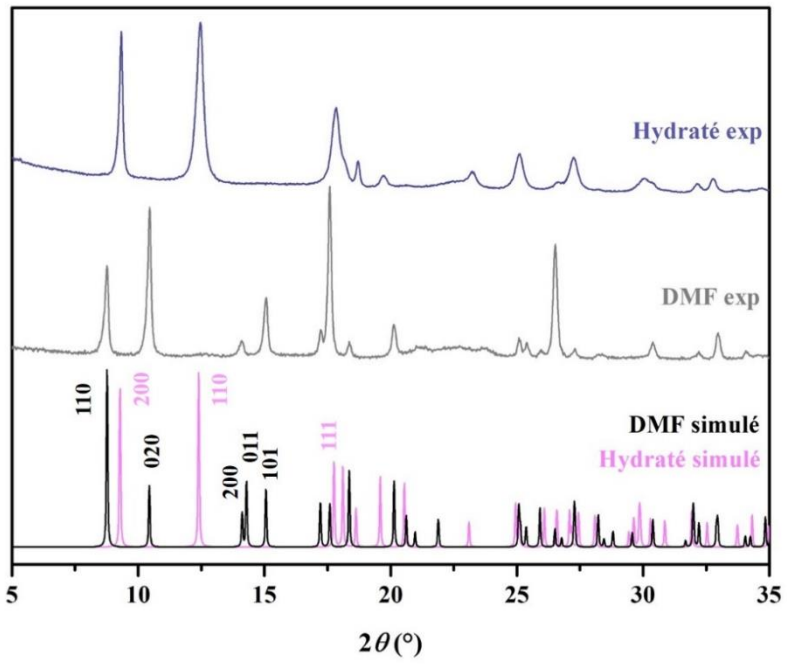


Figure 8. Diffractogrammes simulés et expérimentaux de la forme ouverte DMF et de la forme fermée hydratée du NH_2-MIL-53(Al).

1. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@MIL-69

La capacité d'adsorption du CO_2 en présence de vapeur d'eau du MIL-69(Al) ne diminue quasiment pas grâce à la présence de son ligand hydrophobe 2,6-NDC**.** En revanche, ce MOF possède une moins bonne capacité d'adsorption du CO_2 que le NH_2-MIL-53(Al). Or ces deux MOFs possèdent une structure similaire, constituée de chaines d'octaèdres d'aluminium reliées par leur ligand respectif pour former des pores en forme de losange. Ces deux MOFs cristallisent dans un système monoclinique dans leur configuration hydratée, avec cependant un paramètre de maille *a* relativement différent compte tenu de la taille respective des espaceurs organiques : a = 24.62 Å pour le MIL-69[29] et a = 19.72 Å pour le NH_2-MIL-53[28]. Nous avons vu dans la partie bibliographique qu'il est possible d'obtenir des cœur-coquilles avec des MOFs de paramètres de

maille différents. De ce fait, la synthèse de systèmes NH_2-MIL-53@MIL-69 a été tentée selon deux méthodes : par échange de ligands dans un premier temps puis par synthèse de la coquille autour du cœur dans un second temps.

Pour la synthèse par échange de ligands, le NH_2-MIL-53(Al) a été dispersé dans une solution H_2O/DMF 50/50 à laquelle a été ajoutée différentes quantités de 2,6-NDC (1 équivalent à 4 équivalents molaires par rapport au NH_2-MIL-53(Al)). La solution a été chauffée à 90 °C et des prélèvements ont été effectués de 3 h à 48 h, suivi de différents lavages dans le DMF, afin de suivre la cinétique d'échange. Même après 48 h de réaction, pour toutes les quantités de 2,6-NDC testées, le diffractogramme de la poudre isolée est identique à celui du NH_2-MIL-53(Al) pur, sans pics additionnels. De plus, la ^{1}H RMN liquide des produits ne montre pas la présence de ligand 2,6-NDC. Cela suggère donc que l'échange de ligand n'a pas eu lieu et que le 2,6-NDC libre a été retiré par les différents lavages.

Une autre stratégie de synthèse a donc été employée. Le NH_2-MIL-53(Al) a été dispersé dans une solution H_2O/DMF 50/50 avant ajout des précurseurs du MIL-69(Al) puis la réaction a été mise au reflux (procédure en annexe 5). Afin d'étudier l'effet de l'ordre des réactifs, trois synthèses ont été effectuées (i) ajout de tous les précurseurs du MIL-69(Al) simultanément « **M+L** » (ii) ajout de la source métallique puis du ligand « **M-L** » (iii) ajout du ligand puis du métal « **L-M** » tel que 20% molaire de MIL-69(Al) soit obtenu par rapport au cœur pour ces trois cas (basé sur le rendement du MIL-69(Al) pur). L'ajout du sel métallique avant le ligand pourrait conduire à une première étape de complexation vis-à-vis du ligand NH_2-BDC en surface des particules de MOF pour ensuite mener à la formation du MIL-69(Al). L'ajout du ligand avant celui du métal pourrait conduire à des interactions entre le ligand NH_2-BDC et 2,6-NDC et/ou à la complexation du ligand 2,6-NDC sur d'éventuels sites aluminium de surface. Enfin, l'ajout simultané de la source métallique et du ligand 2,6-NDC pourrait conduire aux deux effets.

Les différents produits ont été caractérisés par DRX et MET. Les diffractogrammes RX montrent que pour les synthèses **M+L** et **L-M**, le pic correspondant au plan (200) du MIL-69(Al) est visible à 7.55 ° (Fig. 9). En revanche ce pic n'est pas visible pour le produit issu de la réaction où le métal a été ajouté en premier. Les pics du NH_2-MIL-53(Al) sont également visibles avec différentes configurations de pores présentes (la configuration hydratée étant majoritaire), comme illustré sur le diffractogramme du produit « **L-M** ».

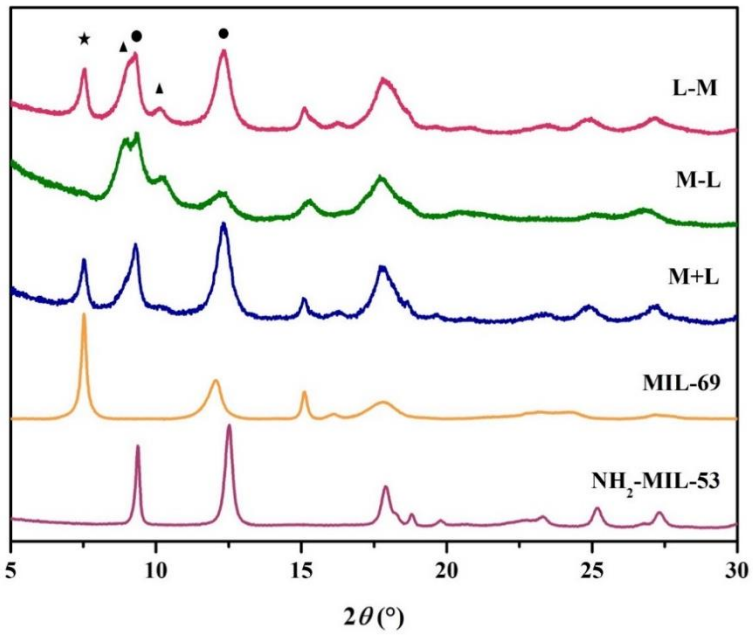


Figure 9. Diffractogrammes RX de la forme hydratée du NH_2-MIL-53(Al), de la forme fermée du MIL-69(Al) ainsi que des différents produits obtenus après ajout des précurseurs du MIL-69(Al) et reflux. Entre 2θ = 5 et 13°, le pic correspondant au MIL-69(Al) est signalé par une étoile, ceux relatifs à la forme hydratée du NH_2-MIL-53(Al) par un rond et à la forme ouverte du NH_2-MIL-53(Al) par un triangle.

Les images TEM des produits **L-M** et **M+L** sont similaires : les deux MOFs sont visibles mais ne forment pas une structure type cœur-coquille (Fig. 10). Dans les conditions d'ajout des réactifs **M+L**, le même résultat a été observé lorsque la concentration des réactifs du MIL-69 a été doublée. Des systèmes cœur-coquilles n'ont donc pu être obtenues, probablement dû à des paramètres structuraux trop différents entre le MOF de cœur et le MOF de la coquille.

Néanmoins, il a été observé que la majorité des particules de MIL-69(Al) sont collées sur celles de NH_2-MIL-53(Al), suggérant tout de même une bonne affinité entre ces deux MOFs.

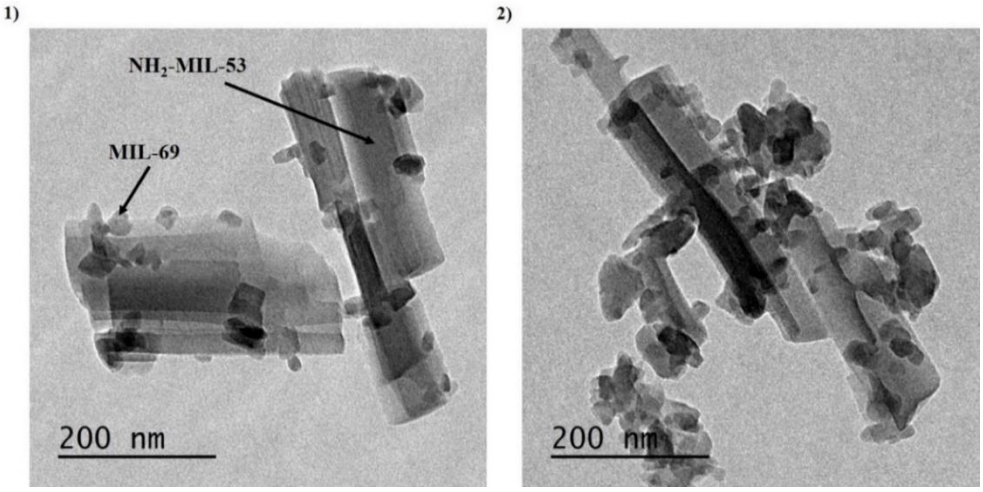


Figure 10. 1)2) Images MET du produit obtenu par ajout simultané du précurseur métallique et du ligand du MIL-69(Al) à une suspension de NH_2-MIL-53(Al).

Des particules cœur-coquilles n'ont donc pas été obtenues via échange de ligands ou par synthèse directe de la coquille. Par ailleurs, la caractérisation de ces matériaux composites est loin d'être triviale (même métal, mêmes atomes dans le ligand). Nous avons donc choisi de changer de stratégie. Afin d'obtenir des cœur-coquilles à base de NH_2-MIL-53(Al), des MIL-53(Al) portant des groupements hydrophobes ont été employés, palliant ainsi au problème des paramètres de maille trop différents, afin d'être dans des conditions plus favorables.

2. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53

a. Le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) pur

Comme présenté en introduction le (CH_3)-MIL-53(Al) a déjà été reporté par le groupe de Norbert Stock. Ce solide a montré un comportement plus hydrophobe que le NH_2-MIL-53(Al). En 2016, Munn *et al*. ont étudié la flexibilité de différents MIL-53 fonctionnalisés, y compris le monosubstitué CH_3.[28] Ils ont montré que le comportement de ce dernier est proche de celui du MIL-53 non substitué à savoir que l'activation (par déshydratation thermique) conduit à la forme ouverte du MOF, contrairement au NH_2-MIL-53(Al) qui reste dans une forme fermée lorsqu'il est soumis au même traitement thermique.

A notre connaissance, le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) n'a quant à lui jamais été reporté. Il a été synthétisé via une procédure similaire au NH_2-MIL-53(Al), c.a.d. dans l'eau au reflux en présence de base pour un ratio métal/ligand/NaOH de 1.5/1/2. Le ligand libre est ensuite éliminé par lavage dans le DMF, lui-même retiré par calcination (procédure en annexe 5). Après chaque étape, le spectre IR a été mesuré pour confirmer la coordination du ligand au métal ainsi que l'élimination

du ligand libre puis du DMF au sein des pores (Fig.11). La figure 11.2) présente la zone 500 à 2000 cm^{-1} des différents spectres. La bande d'élongation correspondant aux groupements carboxyliques libres du ligand se trouve à 1664 cm^{-1}. Cette bande est présente sur le spectre du produit « As », c'est-à-dire obtenu après synthèse. Une bande à 1590 cm^{-1} est également visible. Celle-ci correspond aux fonctions carboxylates complexées aux atomes d'aluminium. Ceci démontre la bonne formation du MOF et la présence initiale d'une grande quantité de ligand libre. Après lavage dans le DMF, la bande correspondant au ligand libre n'est plus visible, en revanche celle du DMF est présente vers 1667 cm^{-1}. Enfin, après activation, cette dernière n'est plus présente, démontrant l'élimination totale de ce solvant.

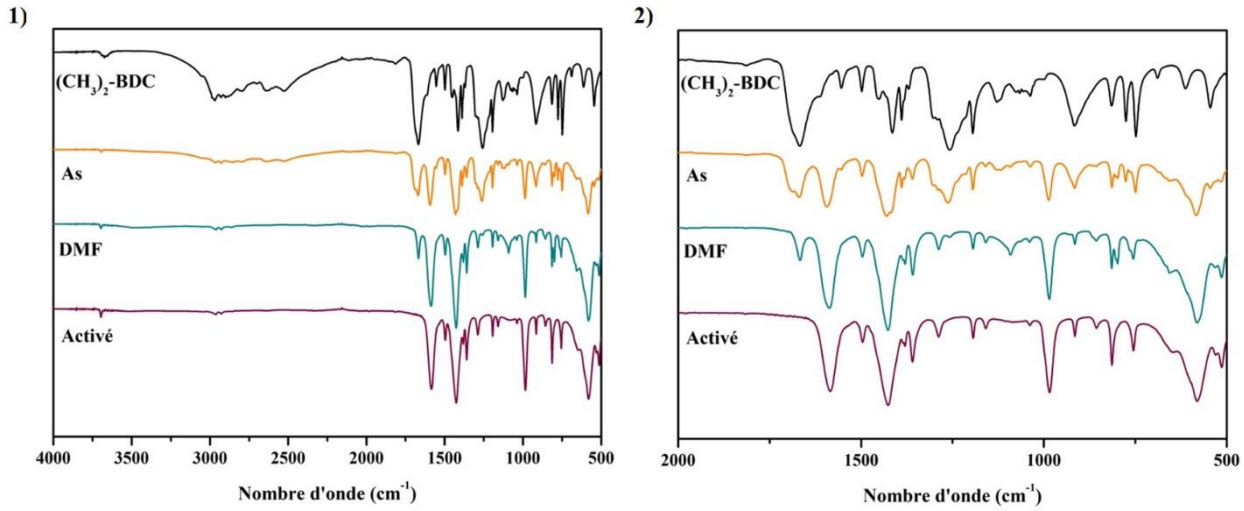


Figure 11. Spectre IR de 1) 500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} et 2) de 500 cm^{-1} à 2000 cm^{-1} du ligand $(CH_3)_2$-BDC, du $(CH_3)_2$-MIL-53 « as-synthesized », après lavage dans le DMF et après activation à 150 °C sous vide pendant 24 h.

De même, les diffractogrammes RX du produit après la synthèse « As », après lavage au DMF et après calcination du solvant ont été mesurés (Fig. 12). Les résultats confirment que le ligand libre a bien été retiré par lavage dans le DMF et que celui-ci a été évacué pendant l'activation. De plus, on constate que le pic le plus intense se décale vers les hauts angles après activation et réhydratation à l'air, ce qui est en accord avec une contraction de la structure et donc le passage d'une forme ouverte à une forme fermée.

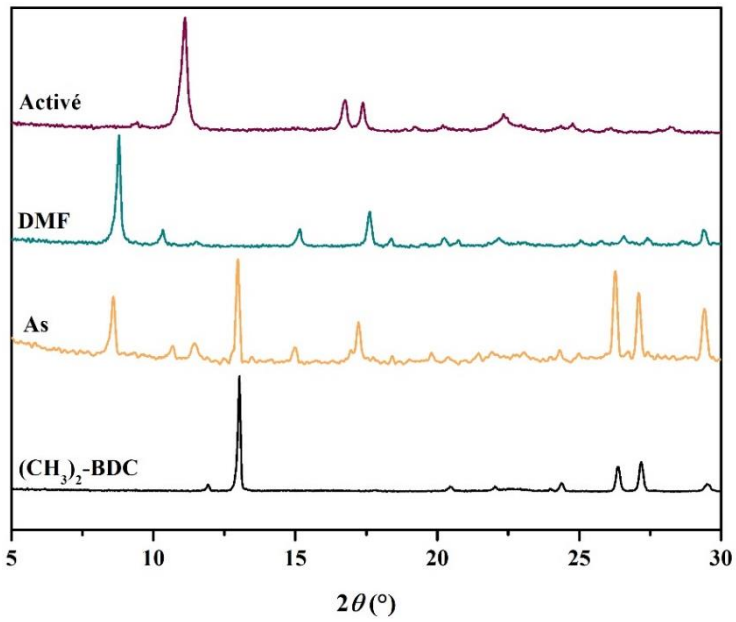


Figure 12. Diffractogrammes RX du ligand $(CH_3)_2$-BDC, du $(CH_3)_2$-MIL-53 « as-synthesized », après lavage dans le DMF et après séchage à 150 °C pendant 24 h.

La forme dite « Activée » puis laissée à l'air humide présente un peu d'eau dans les pores. Généralement, la forme hydratée des MIL-53(Al) substitués est la forme fermée. Afin de vérifier que c'est également le cas pour le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al), le diffractogramme RX a été indexé afin de déterminer les paramètres de maille et de vérifier le groupe d'espace (Fig. 13). Ceux-ci ont été comparés aux paramètres du (CH_3)-MIL-53(Al) hydraté reporté dans la littérature (Table 1).

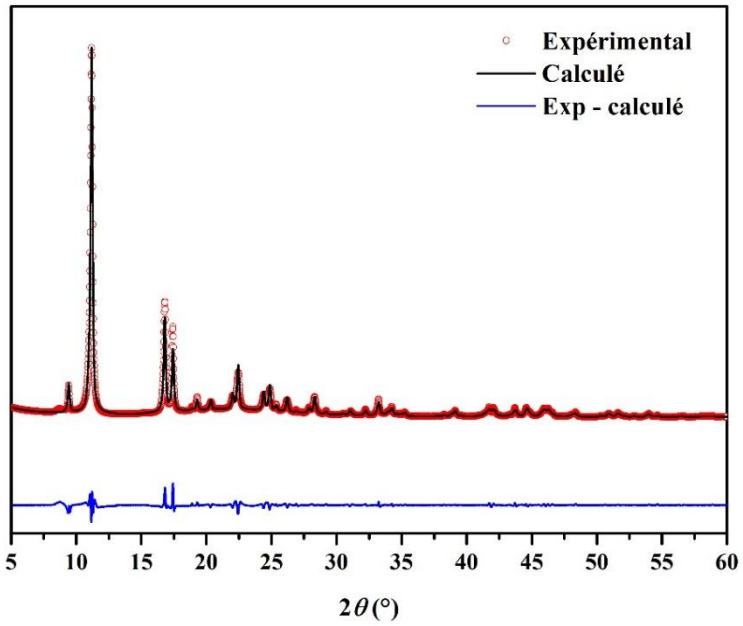


Figure 13. Affinement Rietveld du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) hydraté.

Table 1. Paramètres de maille et groupe d'espace obtenu par affinement Rietveld pour la forme hydratée du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) en comparaison avec ceux reportés dans la littérature pour le (CH_3)-MIL-53(Al) hydraté.

	$(CH_3)_2$-MIL-53(Al)	(CH_3)-MIL-53(Al)[23]
Paramètres de maille	a = 18.8042(8) Å b = 8.7388(6) Å c = 6.6267(6) Å β = 90 ° V = 1088.96(2) Å^3	a = 19.700(17) Å b = 7.999(7) Å c = 6.603(5) Å β = 106.40(5) ° V = 998.1(19) Å^3
Groupe d'espace	Pmcn	Non reporté

Les résultats obtenus sont cohérents avec la structure attendue. En effet, la présence d'un deuxième groupement méthyl implique une ouverture plus grande des pores et donc un paramètre de maille *b* plus grand, à cause de l'encombrement stérique plus important par rapport au solide mono-substitué (Fig. 14). De ce fait, le paramètre de maille *a* est quant à lui un peu plus petit. On obtient un volume de maille plus grand que pour le MIL-53(Al) monosubstitué, ce qui est cohérent avec la présence de deux groupements méthyls au lieu d'un seul.

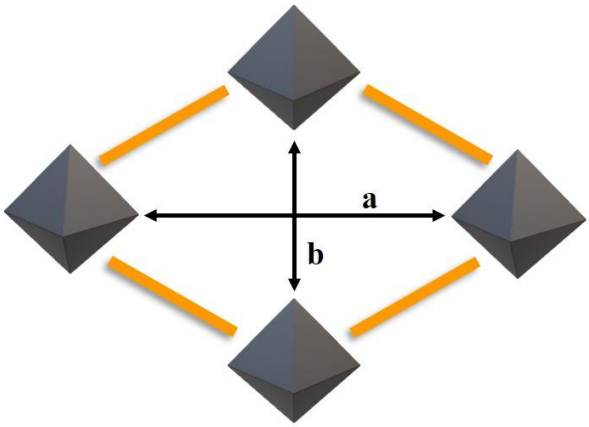


Figure 14. Représentation simplifiée d'un pore du MIL-53(Al). Les angles n'ont pas été pris en compte.

La courbe ATG sous oxygène révèle que la décomposition de la structure débute aux alentours de 350 °C (Annexe 5 Fig. 1). La perte de masse correspondant à la partie organique, de 78.3% est légèrement inférieure à la perte théorique (81.5 %), ce qui pourrait être due à la présence de défauts, à savoir des ligands manquants. Enfin, le MOF a été caractérisé par MET (Fig. 15). Les particules

montrent une taille (155 ± 50 nm) et une forme similaire au NH_2-MIL-53(Al) obtenu par synthèse hydrothermale.

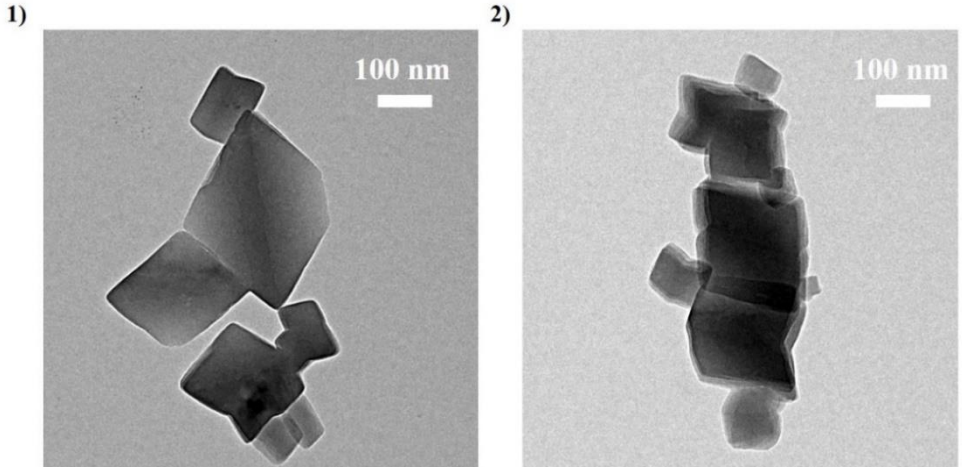


Figure 15. 1)2) Images MET du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al)

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77 K est de type I, en accord avec le caractère microporeux attendu (Fig. 16.1)). La surface spécifique BET, de 290 m^2/g, est similaire à celle d'autres MIL-53(Al) fonctionnalisés. Par contre, sa capacité d'adsorption du CO_2 à basse pression (< 1 bar, 303 K) est beaucoup plus faible que celle du NH_2-MIL-53. Cela pourrait être dû à un effet de confinement plus faible (Fig.16.2)). En effet, comme nous l'avons vu, la présence du groupement amino permet de maintenir une forme très fermée qui augmente les interactions entre les molécules de CO_2 avec la charpente du MOF. La présence de deux groupements méthyls relativement volumineux doit d'une part augmenter la taille des pores initiale du solide, ce qui permet plus facilement aux molécules de gaz de diffuser, et d'autre part, doit perturber l'organisation à longue distance des interactions donneur-accepteurs entre les molécules de CO_2 (quadrupolaire) et la charpente du MOF, diminuant ainsi considérablement l'affinité du CO_2 pour ce solide. Il faudrait pour vérifier cela effectuer une étude combinant analyse DRX *in situ*, approche structurale utilisant la modélisation moléculaire et/ou spectroscopie IR *in situ*, comme reporté précédemment avec d'autres solides MIL-53.[30, 31]

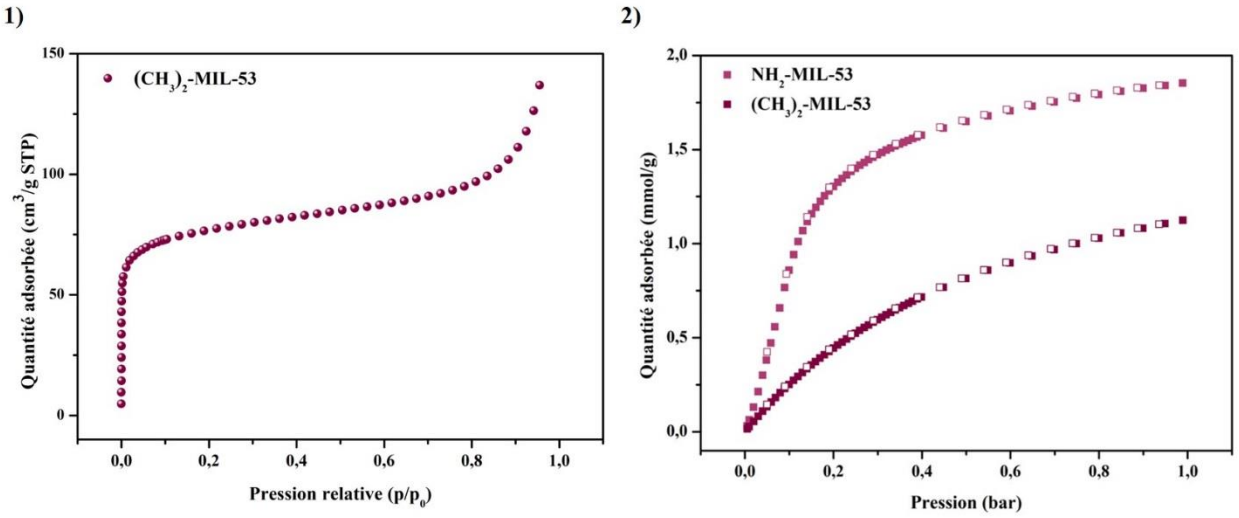


Figure 16. 1) Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K et 2) isotherme d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et du NH_2-MIL-53(Al).

b. (NH_2)-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53

Une fois la synthèse du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) établie, la formation des cœur-coquilles a été effectuée par dispersion du NH_2-MIL-53(Al) dans l'eau puis ajout simultané des réactifs nécessaires à la synthèse du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al).

Deux synthèses ont été effectuées afin d'étudier l'effet de l'épaisseur de la coquille sur les propriétés du matériau. Pour ce faire, les réactifs du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) ont été ajoutés tel que les quantités molaires soient NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 **1:0.15**, et NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 **1:0.30** (procédure détaillée en annexe 5). Les deux matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX. Comme illustré par la figure 17, les pics relatifs aux deux MOFs sont présents dans les diffractogrammes RX des deux échantillons, confirmant la formation du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al). En outre, les pics relatifs à ce dernier sont larges, démontrant la présence de cristallites de petite taille, ce qui est en accord avec la formation d'une coquille relativement fine autour du NH_2-MIL-53(Al). Enfin, l'intensité du pic vers 11.1° relatif au $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) est plus intense pour l'échantillon pour lequel les réactifs ont été ajoutés tel que le ratio cœur:coquille soit de 1:0.30 par rapport au composite correspondant au cœur:coquille 1:0.15. L'intensité relative des pics suit donc l'augmentation attendue de la quantité de $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) au sein de l'échantillon. La formation de ce dernier a également été confirmée par IR (Annexe 5 Fig. 2).

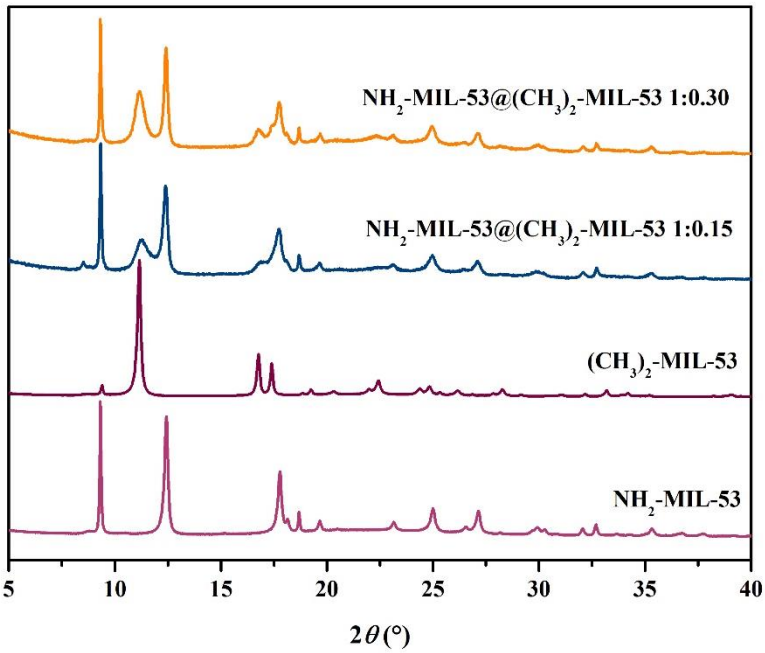


Figure 17. Diffractogrammes RX de la forme hydratée du NH_2-MIL-53(Al), du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et des produits obtenus avec un ratio théorique NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.15 et NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.30.

Afin d'estimer la quantité expérimentale du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) par rapport au NH_2-MIL-53(Al), les deux matériaux ont été caractérisés par ^{1}H RMN et leurs spectres ont été comparés à ceux des MOFs purs. La figure 18 montre la présence des deux ligands, et ce, pour les deux systèmes NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.15, et NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.30. Afin de déterminer le ratio expérimental, les différents pics ont été assignés. Malheureusement, la superposition du signal relatif à un des protons aromatiques du NH_2-BDC et à ceux du $(CH_3)_2$-BDC empêche une comparaison entre les intégrations de ces derniers. Or, il est plus rigoureux de comparer des protons similaires c.a.d. aromatique avec aromatique ou aliphatique avec aliphatique. En effet, la largeur des raies dépend du temps de relaxation des protons, qui diffère selon leur nature. Le ratio de l'intégration entre les protons aromatiques du NH_2-BDC et les protons aliphatiques du $(CH_3)_2$-BDC a donc été réalisé mais ne permet pas de donner une valeur expérimentale rigoureuse. Les ratios expérimentaux, respectivement de NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 **1:0.50** et NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 **1:0.75** sont relativement différents des ratios théoriques de NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.15 et NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.30. On peut donc envisager que malgré les incertitudes dues aux paramètres mentionnés ci-dessus, il est probable qu'un échange partiel de ligand se produise en parallèle à la formation de la coquille. Le fait que du $(CH_3)_2$-BDC remplace partiellement du NH_2-BDC expliquerait que les ratios expérimentaux soient plus élevés que les ratios théoriques.

Grâce à ces ratios expérimentaux, en faisant l'hypothèse que le recouvrement du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) est homogène sur toutes les faces du NH_2-MIL-53(Al) et qu'on assimile ce dernier à des particules de forme cubique, on peut estimer l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la coquille. On trouve ainsi une épaisseur d'environ 10 nm pour le ratio NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 et une épaisseur d'environ 15 nm pour le ratio NH_2-MIL-53:$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.75.
Enfin, la différence observée entre les déplacements chimiques de signaux relatifs au même proton entre les différents spectres est due aux différents pH. En effet, la quantité de KOH utilisée pour dissoudre les MOFs diffère légèrement d'un échantillon à l'autre. Des mesures par ^{13}C RMN solide sont en cours (collaboration : Charlotte Martineau-Corcos, ILV, Versailles) afin de valider les ratios obtenus. Des mesures préliminaires semblent confirmer les résultats.

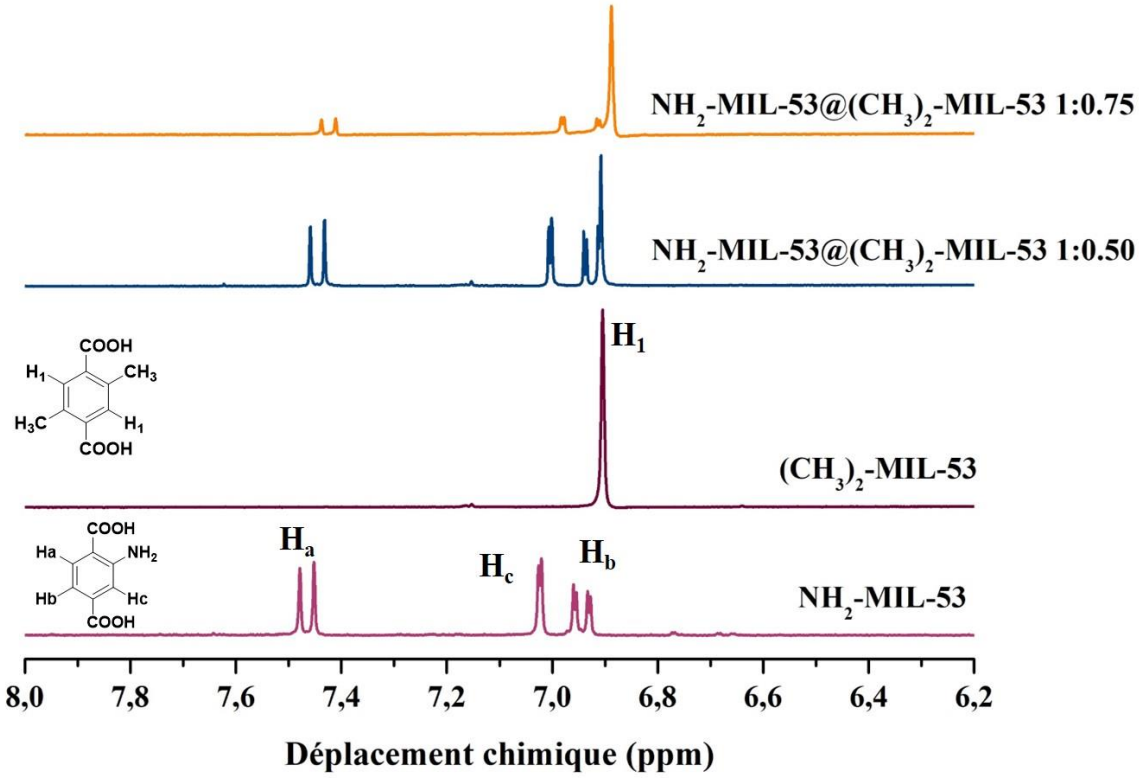


Figure 18. Spectre ^1H RMN liquide entre 6.2 et 8 ppm du NH_2-MIL-53(Al), du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et des produits obtenus avec un ratio théorique de NH_2-MIL-53(Al)@$(CH_3)_2$-MIL-53(Al) 1:0.15 et 1:0.30. Solvant : D_2O + KOH.

Les caractérisations nous ont donc permis jusqu'ici d'affirmer que le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) a bien été formé. Néanmoins, la possibilité d'avoir formé ce dernier pur reste possible. Afin de s'assurer que la croissance a eu lieu sur le NH_2-MIL-53(Al), les échantillons ont dans un premier temps été analysés par MET au sein du laboratoire, puis par cartographie chimique, en collaboration avec Gilles Patriarche (C2N, Saclay) (Fig 19). Les images, comparées à celle du NH_2-MIL-53(Al),

montrent des particules présentant des bords différents, moins lisses, qui sont signalés par des flèches jaunes. En effet, bien que la taille soit similaire au MOF pur, la présence de ces bords suggère la formation du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) autour du NH_2-MIL-53(Al). Ceci a été confirmé par cartographie chimique. La figure 19.3) montre une superposition des éléments carbone et azote pour le composé NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.75. On observe bien la présence d'une fine couche sans azote, ce qui confirme l'obtention de système cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53. L'épaisseur mesurée de la coquille, d'environ une vingtaine de nanomètres, est du même ordre de grandeur que l'épaisseur calculée à partir des données RMN. De plus, il semble qu'une grande majorité des particules de NH_2-MIL-53(Al) sont bien recouvertes de $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et donc que l'échantillon est relativement homogène.

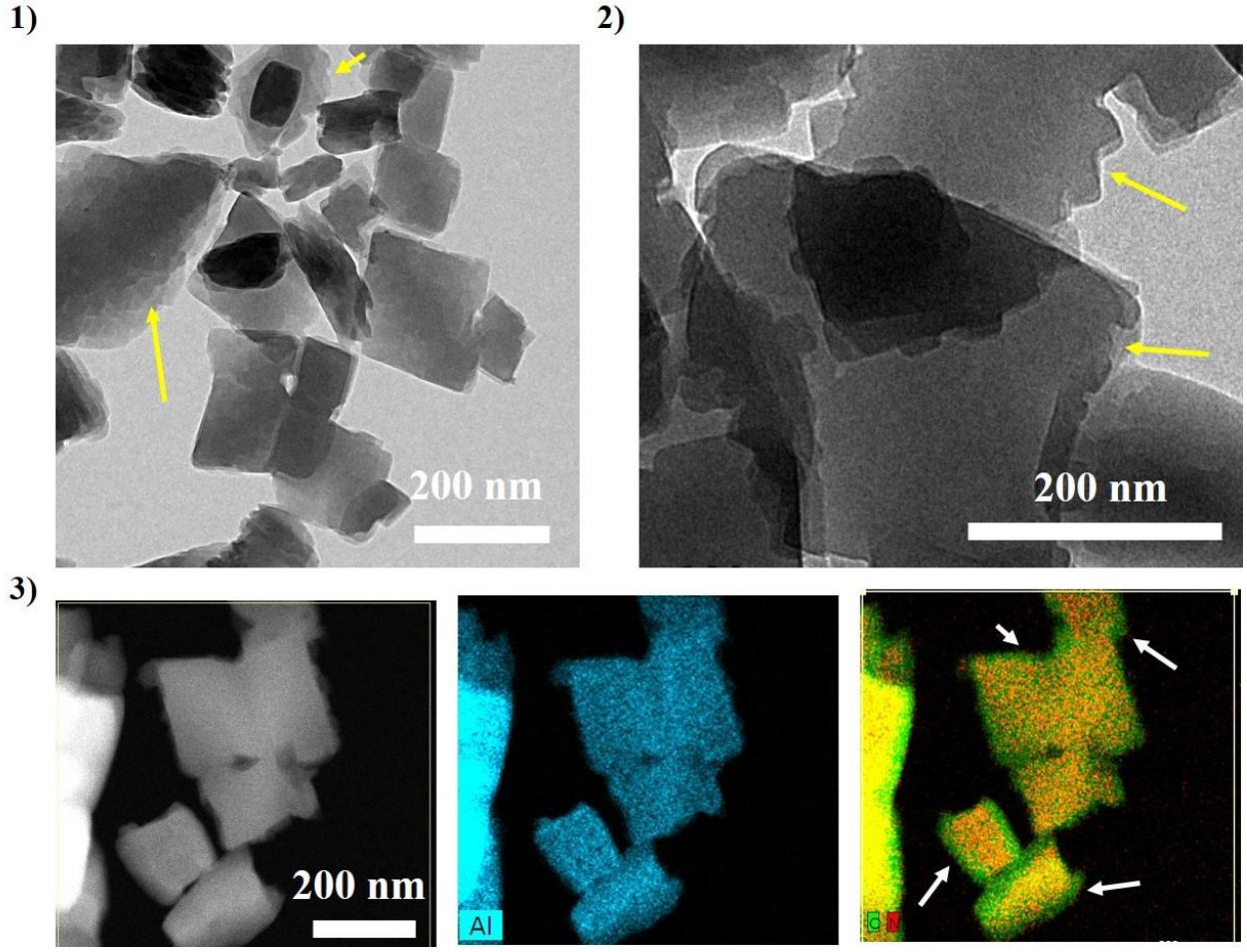


Figure 19. Image MET de 1) NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 2) NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.75 3) Image STEM-HAADF et cartographie EDX du NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.75. L'aluminium est représenté en bleu, le carbone en vert et l'azote en rouge. Les flèches blanches signalent la présence d'une couche de MOF sans azote visible.

Les isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K ont ensuite été mesurées (Fig. 20). On constate que l'adsorption du matériau NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 est similaire à celle du NH_2-MIL-53(Al) pur, démontrant que la coquille est relativement fine et affecte peu l'adsorption du MOF du cœur. Au ratio 1:0.75, une faible diminution de l'adsorption par rapport au NH_2-MIL-53(Al) pur a été observée, en accord avec la présence d'une coquille plus large pour ce système. Néanmoins les différences d'adsorption restent faibles, notamment à basse pression ($p < 0.11$ bar). La présence de la coquille n'affecte donc que légèrement la capacité d'adsorption du NH_2-MIL-53(Al) et celle-ci reste acceptable pour l'application étudiée. Si l'on considère les propriétés d'adsorption des deux composés purs, l'adsorption des cœur-coquilles est même supérieure à ce qui était attendu. Cela peut être dû au fait que la ^{1}H RMN sous-estime la quantité de NH_2-MIL-53(Al) ou que les propriétés d'adsorption des deux composés sont modifiées au sein de la structure cœur-coquille par rapport aux composés purs. Ce dernier point pourra être vérifié ultérieurement par mesure d'adsorption d'un mélange mécanique des deux matériaux purs, une fois les quantités de chacun dans les systèmes cœur-coquilles validées.

Tout comme pour les deux composés purs, aucune hystérèse n'a été observée, seules les branches d'adsorption sont donc présentées ici.

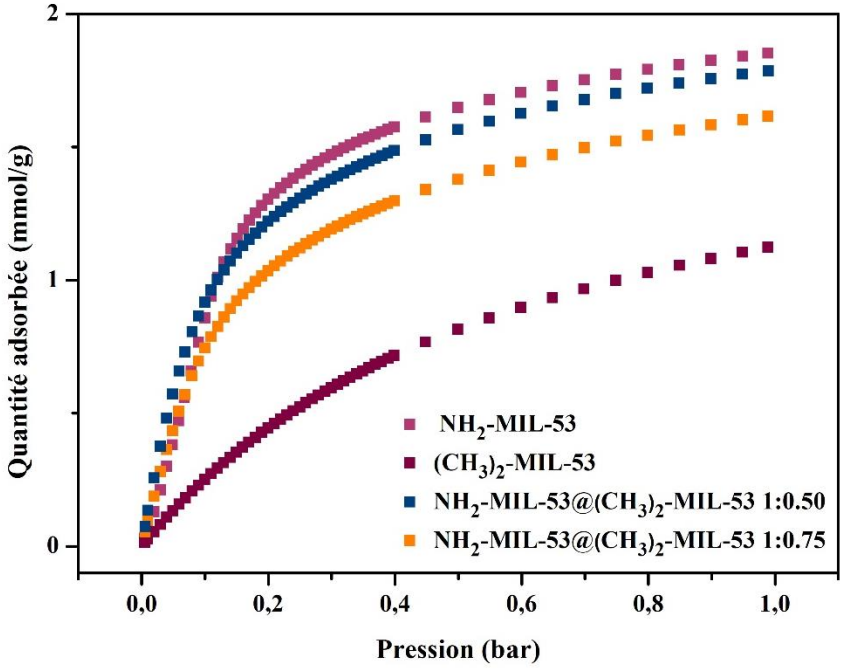


Figure 20. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du NH_2-MIL-53(Al), du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et des NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 et 1:0.75.

Afin de comparer l'hydrophobicité des cœur-coquilles par rapport au NH_2-MIL-53(Al), les isothermes d'adsorption d'eau des composés purs et cœur-coquilles ont été mesurées par le groupe

de Dan Zhao (NUS, Singapour). La figure 21 illustre que le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) est plus hydrophobe que le NH_2-MIL-53(Al), comme attendu. Ce dernier atteint la saturation à une pression partielle inférieur à 0.1, en accord avec la littérature.[18, 32] L'adsorption correspond alors à une molécule d'eau par centre métallique. En revanche, le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) atteint la saturation (1 molécule d'eau par aluminium également) à une pression partielle plus élevée, d'environ 0.75.

En ce qui concerne les cœur-coquilles, ils présentent tous deux un comportement similaire. A faible pression partielle, les deux matériaux adsorbent environ 40 cm^3 d'eau par gramme de MOF (soit environ 0.4 molécule d'eau par aluminium), ce qui suggère que la coquille n'est probablement pas homogène sur toute la surface de NH_2-MIL-53(Al) et donc que des molécules d'eau diffusent partiellement au sein de la structure et atteignent la porosité de celui-ci. Néanmoins, l'adsorption étant plus faible que celle du NH_2-MIL-53(Al), on peut considérer que la coquille hydrophobe « protège » efficacement certaines particules. Les données étant moyennées sur tout l'échantillon, on obtient une adsorption comprise entre celle du NH_2-MIL-53(Al) pur et celle du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) pur.

Le fait que le cœur-coquille possédant le plus de $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) est le moins hydrophobe des deux composés a été attribué aux incertitudes expérimentales sans doute à cause de l'utilisation d'une masse trop faible d'échantillon. Malheureusement, par manque de temps, les synthèses n'ont pu être répétées pour fournir plus de matériaux et améliorer la précision de la mesure.

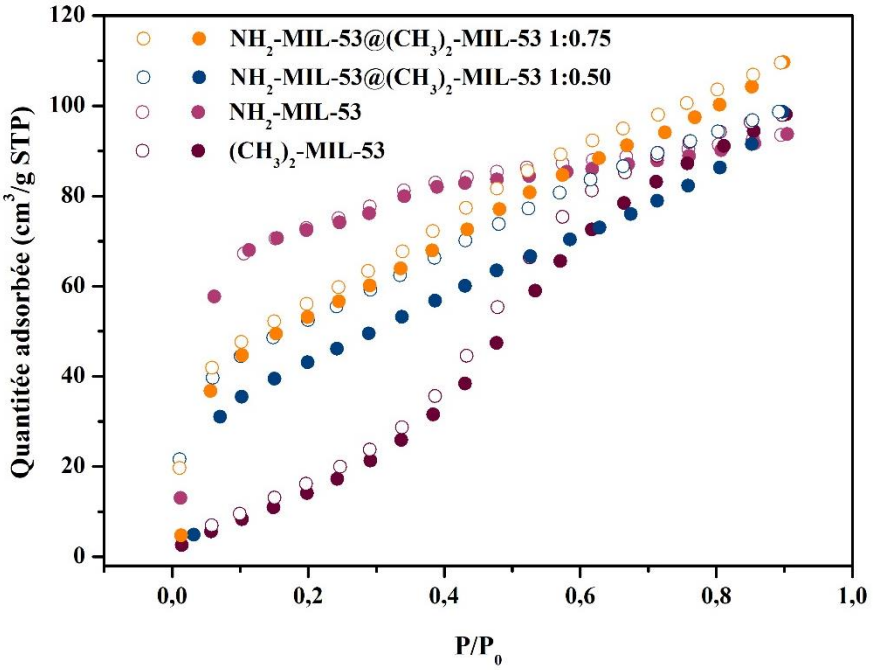


Figure 21. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) d'eau à 298 K du NH_2-MIL-53(Al), du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et des NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 et 1:0.75.

Le nombre d'échantillons pouvant être caractérisés par adsorption du CO_2 en présence d'humidité étant limités, nous avons dû choisir un seul des deux cœur-coquilles pour ces tests. En se basant sur les isothermes de CO_2 à 303 K et sur les isothermes d'eau, le matériau NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 a été sélectionné. Les mesures sont actuellement en cours.

3. Cœur-coquille NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53

a. Le $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) pur

Le $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) a pour la première fois été synthétisé via une procédure similaire à celle du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al), c.a.d. dans l'eau, au reflux, avec un ratio métal/ligand/NaOH de 1.5/1/2. Le produit obtenu a été lavé dans le DMF puis calciné à 150 °C sous vide pendant 24 heures. L'analyse par IR confirme la coordination du ligand au métal avec un décalage de la bande relatif aux groupements carboxylate de 1704 cm^{-1} à 1620 cm^{-1} (Annexe 5 Fig 3).

Après chaque étape (synthèse, lavage au DMF, activation sous vide), le diffractogramme RX obtenu est identique, suggérant une flexibilité très limitée probablement dû à l'encombrement stérique important des groupements CF_3. Le diffractogramme RX obtenu après évaporation du DMF est présenté en figure 22. Malheureusement, l'indexation des pics de Bragg n'a pu être effectuée pendant cette thèse. Les paramètres de maille et le groupe d'espace restent donc inconnus mais des études sont en cours au sein du laboratoire dans le cadre d'un autre projet.

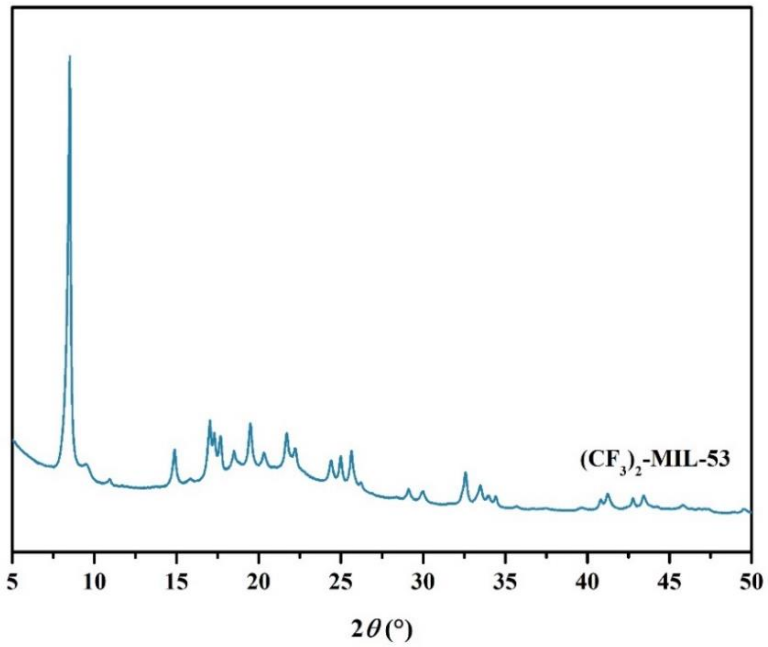


Figure 22. Diffractogramme RX du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al).

Les particules possèdent une taille et une forme similaire au $(CH_3)_2$-MIL-53, plus ou moins rectangulaire (Fig. 23).

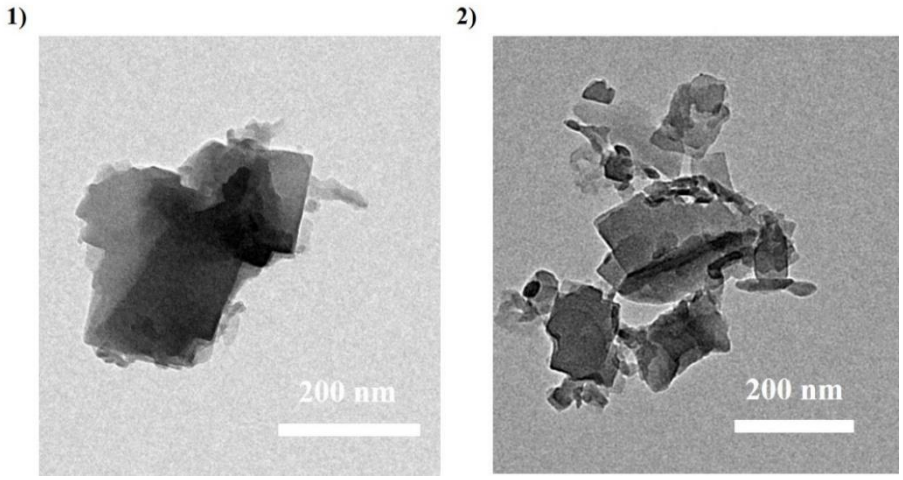


Figure 23. 1)2) Images MET du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al).

La surface spécifique BET obtenue, autour de 115 m^2/g, est inférieure à celles des autres MIL-53(Al) fonctionnalisés étudiés dans la littérature (Fig. 24.1)). Les isothermes d'adsorption et de désorption du CO_2 à 303 K, présentées en figure 24.2) montrent que l'adsorption de ce MOF est bien plus faible que celle du NH_2-MIL-53(Al) (et que celle du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al)). Le fait que la surface spécifique ainsi que la capacité d'adsorption du CO_2 soient plus faibles pour ce MOF reste à comprendre. On peut néanmoins estimer que les problèmes d'encombrement stérique déjà observés pour le solide avec deux groupements CH_3 sont encore plus importants ici. Cela peut se traduire, comme reporté précédemment par Devic *et al*. à propos du $(CF_3)_2$-MIL-53(Fe), par une rotation du cycle aromatique, ce qui écranterait les sites forts d'adsorption du CO_2 au sein de cette structure.[30] Comme pour le solide $(CH_3)_2$-MIL-53(Al), une étude plus poussée sera nécessaire afin de mieux comprendre ce comportement.

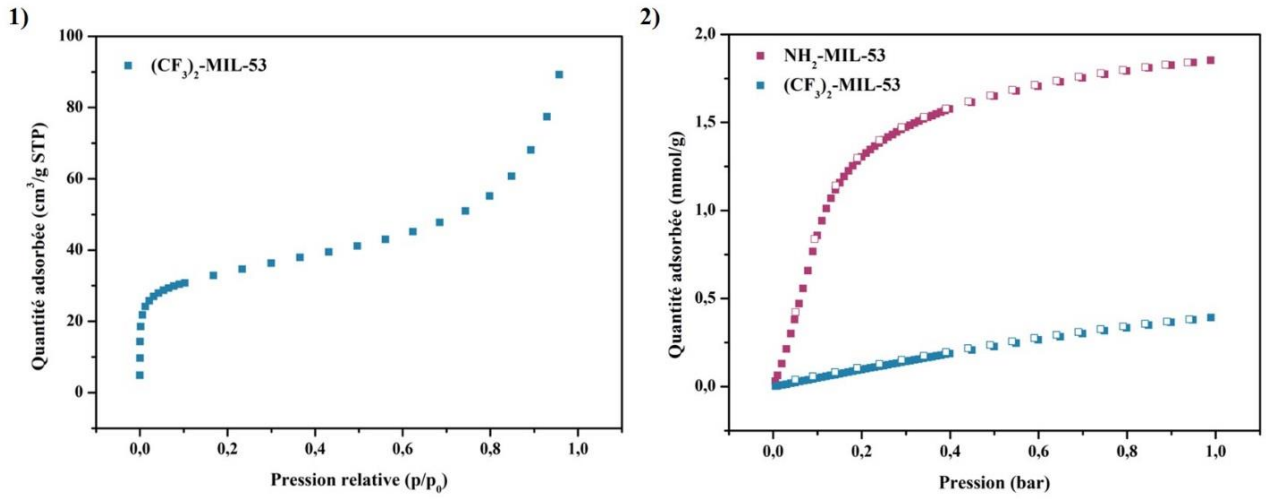


Figure 24. 1) Isothermes d'adsorption de N_2 à 77 K et 2) isotherme d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) et du NH_2-MIL-53(Al).

b. (NH_2)-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53

De la même manière que pour les cœur-coquilles NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53, la synthèse a été effectuée en introduisant les réactifs du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) à une suspension de NH_2-MIL-53(Al). Deux quantités molaires ont été utilisés : NH_2-MIL-53:$(CF_3)_2$-MIL-53 **1:0.15**, et NH_2-MIL-53:$(CF_3)_2$-MIL-53 **1:0.30**. Les deux matériaux obtenus ont été caractérisés par DRX (Fig 25) et IR (Annexe 5 fig. 4), ce qui a confirmé la formation du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al).

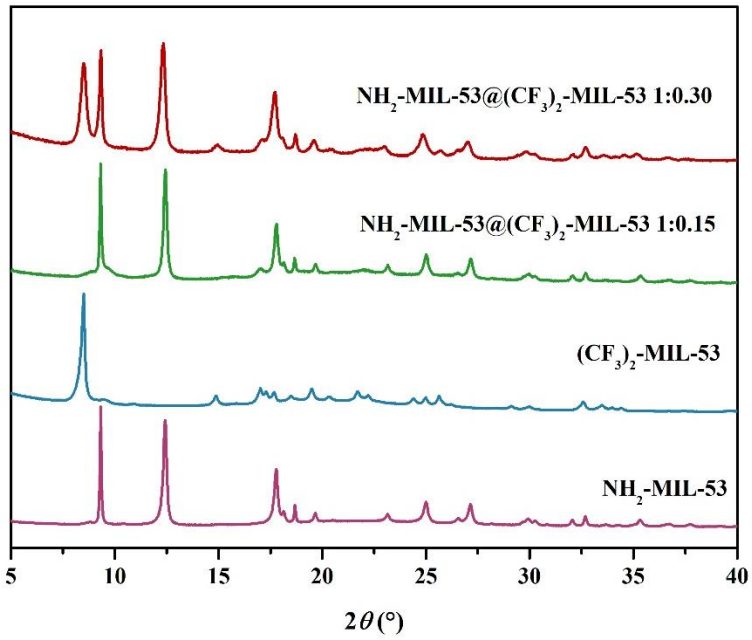


Figure 25. Diffractogrammes RX de la forme hydratée du NH_2-MIL-53(Al), du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) et des produits obtenus avec un ratio théorique 1:0.15 et 1:0.30.

La quantité expérimentale cœur:coquille a été estimée par ^{1}H RMN. Comme illustré par la figure 26, les protons aromatiques des deux ligands ne se superposent pas, permettant la comparaison de l'intégration de ces signaux. Un ratio NH_2-MIL-53:$(CF_3)_2$-MIL-53 de 1:0.20 a ainsi été trouvé pour le ratio théorique de 1:0.15 et un ratio de 1:0.40 a été obtenu pour le ratio théorique de 1:0.30. Pour ces cœur-coquilles, les ratios expérimentaux et théoriques sont donc relativement proches.
Avec les ratios expérimentaux, l'épaisseur de la coquille a été estimée à environ 4 nm pour le ratio 1:0.20 et à environ 8 nm pour le ratio 1:0.40.

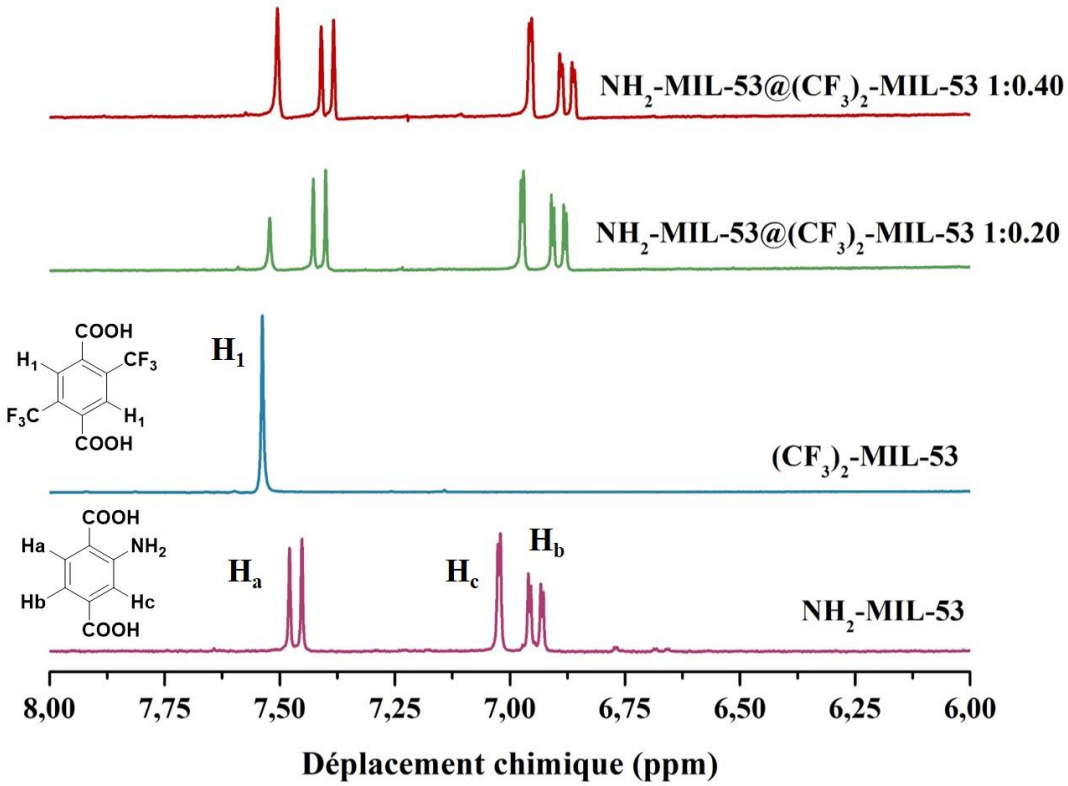


Figure 26. Spectres ^{1}H RMN liquide entre 6 et 8 ppm du NH_2-MIL-53(Al), du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) et des produits obtenus avec un ratio théorique de NH_2-MIL-53(Al)@$(CH_3)_2$-MIL-53(Al) 1:0.15 et 1:0.30. Solvant : D_2O + KOH.

La microscopie électronique a permis de confirmer que les matériaux synthétisés sont bien des systèmes type cœur-coquille.
Les images TEM ne semblent pas montrer de différences particulières avec les particules de NH_2-MIL-53(Al) pur, avec une forme similaire et une taille moyenne d'environ 150 nm pour les deux ratios (Annexe 5 Fig. 5), en accord avec les épaisseurs de coquille estimées par RMN. La cartographie chimique du composé NH_2-MIL-53:$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.20 a mis en évidence la présence de systèmes cœur-coquilles avec une couche riche en fluor, d'environ 10 nm, en surface

des particules (Fig. 27). L'échantillon semble homogène avec la présence d'une coquille fine autour de chaque particule.

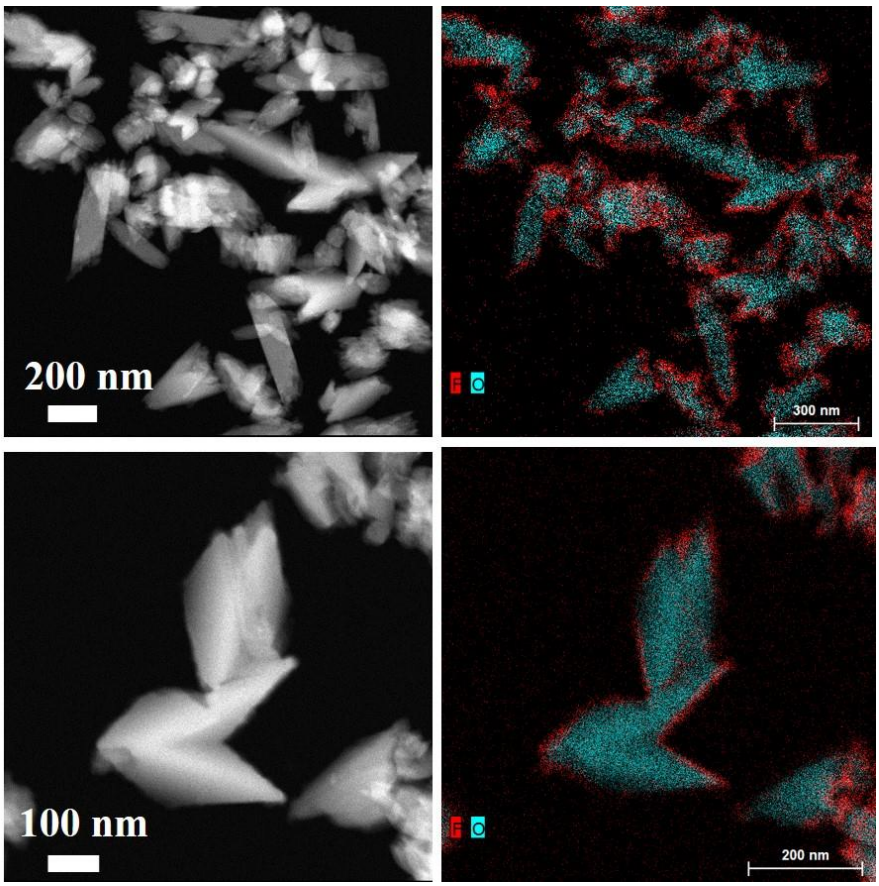


Figure 27. Image STEM-HAADF et cartographie du NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.20. Le fluor est représenté en rouge et l'oxygène en bleu.

Les isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K ont ensuite été mesurées (Fig. 28). Les deux cœur-coquilles montrent des adsorptions très similaires, plus faible que NH_2-MIL-53(Al) pur, mais étant donné la très faible capacité d'adsorption du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al), cela était attendu. Le matériau à 1:0.40 adsorbe 0.88 mmol/g de CO_2 à 0.15 bar et le système 1:0.20 adsorbe 0.94 mmol/g à cette même pression, contre 1.3 mmol/g pour le pur NH_2-MIL-53(Al). Néanmoins, l'adsorption des cœur-coquilles reste similaire à celle des autres MOFs microporeux étudiés au cours de cette thèse. Comme pour les deux MOFs purs, aucune hystérèse n'a été observée, seules les branches d'adsorption sont donc présentées ici.

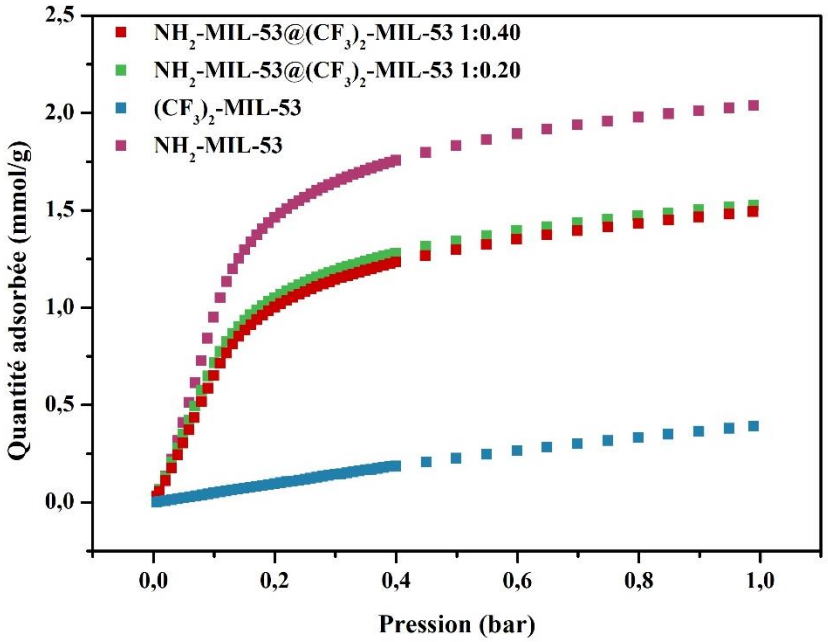


Figure 28. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du NH_2-MIL-53(Al), du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) et des NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.40 et 1:0.20.

Les isothermes d'adsorption d'eau ont ensuite été mesurées à Singapour (Fig. 29). Le $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) est, comme attendu, le matériau le plus hydrophobe avec une adsorption de 51 cm^3/g à une pression partielle de 1, ce qui correspond à environ 0.8 molécule d'eau par aluminium. Ce matériau présente également une faible hystérèse qui a été attribuée à la nature hydrophobe du MOF. En effet, une fois piégée, le relargage des molécules d'eau implique d'interagir avec les différents groupements CF_3 décorant les pores et est donc très défavorable, sans compter un possible écrantage des sites hydrophiles à cause de ces groupements fluorés.

Bien que l'adsorption du CO_2 soit similaire pour les deux ratios de coquille étudiés, le système présentant la plus grande quantité de $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) est plus hydrophobe que le matériau au ratio NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.20. De plus, on observe une hystérèse pour le composé à 1:0.40, similairement au $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) pur. Comme pour les systèmes à base de $(CH_3)_2$-MIL-53(Al), les cœur-coquilles NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 présentent une adsorption comprise entre celle du NH_2-MIL-53(Al) pur et celle du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) pur. Cela suggère que des molécules d'eau atteignent la porosité du NH_2-MIL-53(Al) et que donc, certaines particules ne sont probablement pas efficacement recouvertes de coquille hydrophobe. Néanmoins, comme l'adsorption est moyennée sur l'échantillon, celui-ci est plus hydrophobe que le NH_2-MIL-53(Al) pur, ce qui confirme que la coquille hydrophobe empêche l'eau d'atteindre la porosité de ce dernier pour certaines particules.

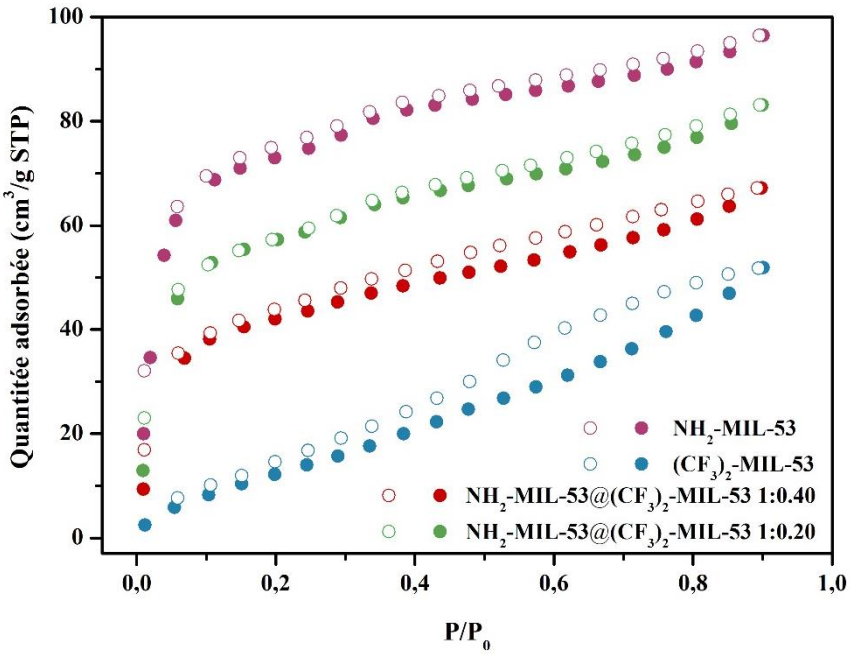


Figure 29. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) d'eau à 298 K du NH_2-MIL-53(Al), du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) et des NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.40 et 1:0.20.

Parmi les deux cœur-coquilles synthétisés, le système NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.40 a été sélectionné pour être étudié par la suite par adsorption en conditions humides à Singapour.

III. Conclusion

Des cœur-coquilles à base de MOFs flexibles MIL-53(Al) fonctionnalisés ont pour la première fois été synthétisés et caractérisés. Pour cela, deux nouveaux MOFs hydrophobes ont dans un premier temps été obtenus, le $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et le $(CF_3)_2$-MIL-53(Al). Les caractérisations du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) ont montré que celui-ci possède un comportement de flexibilité similaire à son parent mono-substitué. En effet, la gêne stérique des groupements méthyls entraine une augmentation de l'ouverture des pores de la forme fermée dans sa forme hydratée. Une étude plus complète sera cependant nécessaire afin de mieux comprendre le comportement de ce MOF. Par exemple, une caractérisation par DRX *in situ* en présence de gaz et/ou à température variable sont envisagées. En ce qui concerne le $(CF_3)_2$-MIL-53(Al), les caractérisations suggèrent un comportement assez différent des autres MIL-53(Al) substitués. Ce solide semble en effet avoir une structure assez rigide en accord avec un encombrement stérique plus important lié aux groupements perfluorés. Sa capacité d'adsorption pour le CO_2 est relativement faible, les sites d'adsorption du CO_2 étant probablement écrantés. Des recherches sont actuellement en cours au

laboratoire afin de déterminer précisément sa structure et comprendre sa flexibilité, avec ou sans gaz au sein des pores.

L'étude préliminaire des propriétés d'adsorption des cœur-coquilles a montré que la présence d'une couche de MOF avec un groupement hydrophobe en surface entraine une diminution de la capacité d'adsorption du CO_2 par rapport au NH_2-MIL-53(Al) pur. Néanmoins, l'adsorption à 0.15 bar reste supérieure ou égale à 0.9 mmol/g pour tous les systèmes étudiés, et les matériaux résultant restent des candidats prometteurs pour la capture du CO_2 dans des conditions type post-combustion. Les isothermes d'adsorption d'eau ont mis en évidence que la coquille rend le matériau plus hydrophobe que le NH_2-MIL-53(Al) même si le recouvrement ne semble pas être homogène et rend possible l'adsorption d'eau au sein de certaines particules. Parmi les quatre cœur-coquilles obtenues, le NH_2-MIL-53(Al)@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.50 et le NH_2-MIL-53(Al)@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.40 ont été sélectionnés pour être testés en séparation CO_2/H_2O à Singapour.

Ces études préliminaires ont constitué ici une preuve de concept. De nombreuses autres caractérisations sont encore nécessaires afin (i) améliorer le système, notamment l'épaisseur de la coquille pour optimiser l'effet 'barrière' du MOF hydrophobe, (ii) mieux comprendre les propriétés de ces matériaux. Il serait par exemple intéressant d'étudier la flexibilité des cœur-coquilles par DRX *in situ* pendant l'adsorption de gaz pour les comparer aux MOFs seuls. Il serait également utile de réaliser des mesures de co-adsorption CO_2/N_2, avec ou sans eau, sur les nouveaux MOFs ainsi que sur les cœur-coquilles pour estimer leur sélectivité.
Des mesures d'angle de contact pourraient également permettre d'évaluer l'hydrophobicité de ces matériaux. Enfin, nous avons estimé la quantité expérimentale de coquille uniquement par RMN, il serait donc pertinent de confirmer les valeurs obtenues par d'autres méthodes, par exemple par HPLC.

L'obtention de ces cœur-coquilles MOF@MOF ouvre de nombreuses possibilités quant à l'amélioration des propriétés des MOFs. Nous nous sommes concentrés ici sur la capture du CO_2 dans des conditions type post-combustion mais on pourrait également envisager d'améliorer la stabilité chimique de certains MOFs en greffant en surface externe un MOF plus stable dans les conditions voulues, ou par exemple envisager d'autres applications (magnétisme, optique, biologie etc.).

Références

1. P. Deria, J. E. Mondloch, O. Karagiaridi, W. Bury, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 5896-5912.
2. C. V. McGuire and R. S. Forgan, *Chemical Communications*, 2015, **51**, 5199-5217.
3. X. Song, T. K. Kim, H. Kim, D. Kim, S. Jeong, H. R. Moon and M. S. Lah, *Chemistry of Materials*, 2012, **24**, 3065-3073.
4. J. A. Boissonnault, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**, 14841-14844.
5. J. Tang, R. R. Salunkhe, J. Liu, N. L. Torad, M. Imura, S. Furukawa and Y. Yamauchi, *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**, 1572-1580.
6. J. Xu, S. Liu and Y. Liu, *RSC Advances*, 2016, **6**, 52137-52142.
7. J. Yang, F. Zhang, H. Lu, X. Hong, H. Jiang, Y. Wu and Y. Li, *Angewandte Chemie*, 2015, **127**, 11039-11043.
8. H. Ji, S. Lee, J. Park, T. Kim, S. Choi and M. Oh, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 9048-9054.
9. K. Koh, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Chemical Communications*, 2009, DOI: 10.1039/B904526K, 6162-6164.
10. T. Li, J. E. Sullivan and N. L. Rosi, *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**, 9984-9987.
11. T. Li, D.-L. Chen, J. E. Sullivan, M. T. Kozlowski, J. K. Johnson and N. L. Rosi, *Chemical Science*, 2013, **4**, 1746-1755.
12. S. Choi, T. Kim, H. Ji, H. J. Lee and M. Oh, *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**, 14434-14440.
13. D. Kim, G. Lee, S. Oh and M. Oh, *Chemical Communications*, 2019, **55**, 43-46.
14. J. Sánchez-Laínez, A. Veiga, B. Zornoza, S. R. G. Balestra, S. Hamad, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero, C. Téllez and J. Coronas, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 25601-25608.
15. X. Yang, S. Yuan, L. Zou, H. Drake, Y. Zhang, J. Qin, A. Alsalme and H.-C. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**, 3927-3932.
16. N. Chanut, S. Bourrelly, B. Kuchta, C. Serre, J.-S. Chang, P. A. Wright and P. L. Llewellyn, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 1543-1553.
17. A. Zarate, R. A. Peralta, P. A. Bayliss, R. Howie, M. Sanchez-Serratos, P. Carmona-Monroy, D. Solis-Ibarra, E. Gonzalez-Zamora and I. A. Ibarra, *RSC Advances*, 2016, **6**, 9978-9983.
18. J. Canivet, J. Bonnefoy, C. Daniel, A. Legrand, B. Coasne and D. Farrusseng, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 3102-3111.
19. J. G. Nguyen and S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 4560-4561.
20. H. Jasuja and K. S. Walton, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 7062-7068.
21. Z. Hu, A. Nalaparaju, Y. Peng, J. Jiang and D. Zhao, *Inorganic Chemistry*, 2016, **55**, 1134-1141.
22. G. E. Cmarik, M. Kim, S. M. Cohen and K. S. Walton, *Langmuir*, 2012, **28**, 15606-15613.
23. S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2011, **50**, 9518-9526.

24. S. Biswas, T. Rémy, S. Couck, D. Denysenko, G. Rampelberg, J. F. M. Denayer, D. Volkmer, C. Detavernier and P. Van Der Voort, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 3552-3561.
25. V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 19049-19056.
26. S. Couck, E. Gobechiya, C. E. A. Kirschhock, P. Serra-Crespo, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G. V. Baron and J. F. M. Denayer, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 740-750.
27. T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 3057-3064.
28. A. S. Munn, R. S. Pillai, S. Biswas, N. Stock, G. Maurin and R. I. Walton, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 4162-4168.
29. T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas and F. Taulelle, *Comptes Rendus Chimie*, 2005, **8**, 765-772.
30. T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society*, 2010, **132**, 1127-1136.
31. T. Devic, F. Salles, S. Bourrelly, B. Moulin, G. Maurin, P. Horcajada, C. Serre, A. Vimont, J.-C. Lavalley, H. Leclerc, G. Clet, M. Daturi, P. L. Llewellyn, Y. Filinchuk and G. Férey, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 10266-10273.
32. A. Shigematsu, T. Yamada and H. Kitagawa, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 2034-2036.

Conclusion générale

Parmi les différents matériaux poreux considérés à ce jour pour la capture du CO_2, certains MOFs ont montré des résultats prometteurs, notamment pour la capture post-combustion. Néanmoins, leur faible conductivité thermique rend l'étape de régénération par TSA trop coûteuse en énergie. Pour pouvoir intégrer les MOFs dans des procédés industriels de capture du CO_2, il est donc nécessaire de réduire le coût énergétique de cette étape de désorption. L'irradiation micro-ondes est une méthode connue pour augmenter rapidement la vitesse de chauffe par rapport à un chauffage conventionnel. Cependant, les MOFs, de par leur caractère isolant, ne sont pas de bons absorbants des micro-ondes. De ce fait, l'objectif principal de cette thèse était d'obtenir de nouveaux composites à base de MOFs déjà identifiés comme des bons candidats pour la capture du CO_2, avec de l'oxyde de graphène. Ce dernier pouvant permettre, en ajustant sa quantité au sein des composites, d'obtenir des matériaux pouvant à la fois capturer efficacement le CO_2, mais aussi d'absorber suffisamment les micro-ondes pour conduire à une désorption plus rapide et efficace que par le procédé classique de type TSA.

Les composites MOF/GO sont étudiés depuis près d'une dizaine d'années. Les résultats reportés à ce jour ont montré que les effets de synergie entre les deux matériaux peuvent conduire à une amélioration des propriétés, notamment d'adsorption, par rapport aux composés purs. De nombreuses méthodes de synthèse ont été reportées à ce jour, mais l'impact de celles-ci sur l'organisation et les interactions à l'interface des deux matériaux reste peu abordé dans la littérature. Or, ces paramètres ont un rôle important sur les propriétés finales des composites. Il est donc intéressant d'essayer de mieux comprendre la microstructure des composites en fonction de la méthode de préparation pour pouvoir obtenir *in fine*, les propriétés voulues. Cependant, la caractérisation de ces systèmes reste très complexe. En effet, le GO est relativement sensible au chauffage. Toute activation thermique supérieure à 100 °C le modifie (réduction). Les MOFs sont quant à eux relativement fragiles aux faisceaux électroniques par exemple. De plus, le GO est constitué d'éléments légers qui sont également présents dans les structures des MOFs (C, O). Il est donc délicat de les analyser ou de les différencier.

Au cours de cette thèse, cinq MOFs et leurs composites MOF/GO ont été étudiés : MIL-91(Ti), MIL-96(Al), MIL-69(Al), UiO-66-btc(Zr) et NH_2-MIL-53(Al). Les composites ont été produits selon deux voies de synthèse : *in situ* et post-synthèse. Nous avons vu chapitre II que tous les composites ont pu être obtenus. Ceux-ci présentent des propriétés d'adsorption (N_2, 77 K et CO_2, 303 K) qui dépendent de la quantité de GO et de la méthode de synthèse utilisée. De plus, la présence des feuillets de GO pendant la synthèse *in situ* conduit à une modification de la taille des particules de certains MOFs (UiO-66-btc, MIL-96, NH_2-MIL-53 et MIL-91). Ce résultat est une preuve indirecte des fortes interactions entre les cations métalliques du MOF et les oxygènes du GO pour ce type de composite.

Dans le cas des composites MIL-69/GO *in situ*, un changement de morphologie par rapport au MOF pur a été observé. Des monocristaux en forme de bâtonnets ont été obtenus grâce à des interactions spécifiques entre le ligand du MOF et les zones sp^2 du GO ainsi qu'à l'enroulement des feuillets. Cet exemple particulier démontre que le GO peut permettre d'obtenir des objets composites à morphologie contrôlée. Notre étude s'est concentrée sur la partie fondamentale du mécanisme de formation de ces particules. Il serait par la suite intéressant d'étudier plus en détails les propriétés des bâtonnets obtenus. Nous avons vu que ceux-ci présentent des conductivités électriques de type semi-conducteurs, ce qui, associé à la microporosité des MOFs, pourrait être intéressant pour certaines applications (par exemple dans les capteurs).

La première partie du chapitre II a donc mis en évidence de manière indirecte que les deux types de synthèse ne conduisent pas à la même microstructure. Afin de mieux comprendre l'interface, les composites MIL-91/GO ont été caractérisés par MET haute-résolution et XPS. Ces deux techniques ont démontré que lors de la synthèse *in situ*, le métal du MOF est complexé par des oxygènes du GO. Les groupements oxygénés en surface des feuillets servent donc de point de nucléation à la croissance du MOF. Nous avons également pu confirmer que les interactions électrostatiques entre le MOF et le GO pour les composites post-synthèse créent une certaine affinité entre les deux matériaux. Ces caractérisations ont donc apporté des preuves directes des interactions MOF-GO mises en jeu selon la méthode de synthèse utilisée. Par la suite, la conductivité électrique des différents composites a été mesurée. Les composés post-synthèse sont isolants, tandis que les composites *in situ'* sont semi-conducteurs. De plus, après réduction thermique, la conductivité électrique du composite post-synthèse suggère que la calcination provoque la complexation des atomes de titane sur les oxygènes du GO. De surcroît, nous avons vu qu'en utilisant du rGO comme matériau carboné initial, le composite obtenu est isolant, avec donc une moins bonne conductivité que les composés synthétisés avec du GO puis calcinés. Cela confirme la nécessité d'établir des liaisons chimiques entre le MOF et le GO pour obtenir un matériau semi-conducteur. Nous avons émis l'hypothèse que ces liaisons permettent un arrangement organisé des particules du MOF au niveau des zones sp^3 du GO, ne perturbant que légèrement le transport électronique des zones sp^2. Ces résultats illustrent l'importance du choix de la voie de synthèse sur les propriétés finales du composite. Il reste néanmoins un certain nombre de points à éclaircir. Il faudrait démontrer, par exemple en utilisant le MET et l'XPS, que la calcination du composite post-synthèse conduit bien à la formation de liaisons de coordination ainsi qu'à une réorganisation des particules de MOF au niveau des zones sp^3 des feuillets. De plus, des caractérisations supplémentaires du composé MIL-91/rGO_i5wt% seraient nécessaires afin de démontrer l'absence/la faible quantité de liaisons O_{GO}-Ti_{MOF} pour confirmer notre hypothèse. Il serait également intéressant de pouvoir caractériser l'environnement local du titane pour

déterminer les groupements oxygénés impliqués dans les liaisons de coordination, même si cela reste complexe.
Nous avons envisagé pour cela la PDF et la RMN solide (par enrichissement isotopique ou avec la voie DNP).
Une prochaine étape serait d'étudier également le composite microporeux semi-conducteur MIL-91/rGO5wt% *in situ'* pour d'autres applications potentielles, par exemple pour les batteries. En effet, ce composé présente une conductivité électrique supérieure à un grand nombre de MOFs 3D et composites reportés à ce jour. Il sera prochainement testé pour des batteries lithium-soufre au sein du laboratoire, plus précisément pour éviter la passivation de l'anode par les composés soufrés, tout en maintenant l'activité redox de ces derniers.

Le chapitre II résume donc les résultats obtenus pour les différents systèmes MOF/GO et a permis d'apporter de nouvelles informations quant à la structure et les propriétés obtenues selon deux méthodes de synthèse. Outre les différentes caractérisations complémentaires des composites MIL-91/GO, il reste un paramètre plus général que nous n'avons pas pu étudier : la quantité de GO au sein des composites *in situ*. En faisant l'approximation que la quantité de carbone du MOF au sein du composite est la même que celle du MOF pur, on pourrait estimer cette quantité par fluorescence X à dispersion de longueur d'onde.

Une fois les composites obtenus et caractérisés, la composante imaginaire de la permittivité a été mesurée par un collaborateur. En se basant sur l'ensemble des résultats obtenus, trois composites *in situ* ont été sélectionnés pour être mis à l'échelle et mis en forme. Ainsi, le MIL-91/GO5wt%, l'UiO-66-btc/GO10wt%, le MIL-96/GO2wt% et les MOFs purs ont pour la première fois été synthétisés à une échelle supérieure à 30 g. La poudre obtenue montre des propriétés légèrement différentes de celle synthétisée à petite échelle en ballon dû aux changements des conditions expérimentales (agitation, chauffage etc.) Cela est d'autant plus vrai pour les composites car le changement d'échelle semble modifier l'arrangement tridimensionnel entre les particules de MOF et les feuillets de GO. La mise à l'échelle a ainsi permis de souligner l'importance de la qualité de la dispersion des feuillets sur les propriétés des composites.
Hormis le MIL-96 et son composite, les différentes poudres ont ensuite été mises en forme par granulation humide. Les billes obtenues ont été testées en co-adsorption et désorption par TSA et micro-onde dans une colonne de séparation de 3.9 cm^3. Les résultats obtenus à ce jour sont prometteurs et démontrent que les radiations micro-onde permettent de désorber plus rapidement le CO_2 que le chauffage conventionnel. De plus, le GO permet d'augmenter l'absorption des radiations et rend donc le procédé moins coûteux en énergie en diminuant le temps nécessaire pour atteindre la température de désorption. L'objectif du projet a donc été atteint à savoir que les composites MOF/GO étudiés permettent (i) d'adsorber le CO_2 de manière similaire voire

supérieure au MOF pur (ii) de désorber le CO_2 plus rapidement qu'avec le MOF pur ou en utilisant un chauffage conventionnel. Afin de confirmer ces résultats à une échelle supérieure, le MIL-91 et le MIL-91/GO5wt% *in situ'* ont été synthétisés à une échelle supérieure à 200 g. Après mise en forme, ces deux matériaux seront testés sur une nouvelle colonne de séparation d'environ 50 cm^3, ce qui permettra de se rapprocher des conditions réelles de capture.

Enfin, le dernier chapitre aborde un autre type de système à base de MOF : les cœur-coquilles. Les MOFs étudiés sont tous relativement hydrophiles, sauf le MIL-69, et leur capacité d'adsorption du CO_2 diminue fortement en présence de vapeur d'eau. Nous avons donc voulu mettre au point un matériau conservant les bonnes performances de séparation dans les procédés type post-combustion des MOFs étudiés, tout en minimisant l'impact de l'eau sur celles-ci. Pour cela, nous avons choisi de réaliser des cœur-coquilles à base de MIL-53 fonctionnalisés. Le cœur étant composé de NH_2-MIL-53, dont la capacité d'adsorption de CO_2 chute en présence de vapeur d'eau, et la coquille, de structure MIL-53 avec un ligand hydrophobe. Nous avons ainsi pu obtenir des cœur-coquilles NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 et NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 pour lesquels les deux MOFs hydrophobes ont pour la première fois été synthétisés. L'épaisseur de la coquille a été variée pour étudier son impact sur les propriétés d'adsorption de CO_2 et d'H_2O des matériaux. Les cœur-coquilles obtenus montrent bien un caractère plus hydrophobe que le NH_2-MIL-53 pur, bien que les isothermes d'adsorption d'eau suggèrent une croissance hétérogène sur le MOF de cœur ou une épaisseur trop fine pour bloquer totalement l'adsorption de molécules d'eau.

De nombreuses caractérisations restent à réaliser sur les MOFs purs et les cœur-coquilles. La synthèse du $(CF_3)_2$-MIL-53 est à optimiser afin d'obtenir une phase pure avec une bonne cristallinité pour pouvoir résoudre sa structure. Ensuite, les comportements de flexibilité du $(CH_3)_2$-MIL-53 et du $(CF_3)_2$-MIL-53 pourront être étudiés par exemple grâce à des mesures par DRX et IR *in situ* pendant l'adsorption de gaz et à température modulée. Ces mêmes techniques pourront être opérées sur les cœur-coquilles afin de pouvoir comparer les résultats à ceux des composés purs. La quantité de MOF de la coquille n'a été estimée que par RMN (liquide) au cours de cette thèse. Il serait intéressant de confirmer les valeurs obtenues par HPLC et d'estimer son épaisseur par FIB-SEM. Enfin, des mesures de sélectivité CO_2/N_2 (actuellement en cours en collaboration) devront être finalisées pour vérifier que la présence de la coquille n'affecte pas trop les performances de séparation du NH_2-MIL-53.

Les cœur-coquilles MOF@MOF restent relativement peu développés par rapport aux cœur-coquilles d'oxydes métalliques. Nous avons ici démontré qu'il est possible de combiner les avantages de deux MOFs pour certaines propriétés. Compte tenu du nombre très important de MOFs reportés à ce jour, on peut envisager un large choix de structures et propriétés possibles avec ces systèmes.

Annexe 1

Coordination Chemistry Reviews 387 (2019) 262–272

Contents lists available at ScienceDirect

Coordination Chemistry Reviews

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ccr

Review

Progress and challenges of graphene oxide/metal-organic composites

Mégane Muschi, Christian Serre *

Institut des Matériaux Poreux de Paris, UMR 8004 CNRS, Ecole Normale Supérieure, Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, PSL University, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 10 October 2018
Received in revised form 11 February 2019
Accepted 12 February 2019

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) coupled with inorganic-organic hybrid materials, from 0D coordination complexes to 3D Metal-Organic Frameworks (MOFs) offer promising prospects. The synergic effects of these two materials can lead to enhanced or even new properties. The nature of the interactions between the carbon-based material and the hybrid one strongly depends on the synthetic method. As these composites bring more and more attention, this review aims at giving a global scope of the different synthetic routes used in the literature, as well as the characterizations and applications of such systems.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction . . . 262
2. Coordination complexes/GO (or rGO) . . . 263
3. Coordination polymers/GO (or rGO) . . . 263
4. Synthetic methods of MOF/GO and MOF/rGO . . . 263
   4.1. *In situ* . . . 263
   4.2. Post-synthesis . . . 266
   4.3. Other routes . . . 266
5. Thermal treatment of MOF/GO composites . . . 267
6. Discussion . . . 268
7. Conclusion . . . 270
   Acknowledgement . . . 270
   Appendix A. Supplementary data . . . 271
   References . . . 271

1. Introduction

Inorganic-organic hybrid materials are widely used nowadays in commercial production, such as the sol–gel process. They also remain an active topic for fundamental research due to the efficient combination of the properties exhibited by the organic and inorganic components [1,2]. Among them, zero-dimensional (0D) coordination complexes were discovered first and have been extensively studied since [3]. Molecular hybrids can also be used as building blocks for higher dimension objects such as 1D chains, 2D coordination polymers (or networks) as well as 2D and 3D metal-organic frameworks (MOFs) [4]. MOFs, also described as porous coordination polymers, are very well described in several reviews [5–8]. Among the different classes of micro/meso-porous materials, MOFs show some advantages, such as their large structural and chemical tunability, allowing to control their pore size, shape and also their selectivity toward strategic gases or vapors, to name a few. They have attracted a lot of attention over the past two decades for a wide range of potential applications [9–13]. Nevertheless, they face several important challenges such as their low electrical conductivity, and sometimes limited chemical, thermal or mechanical stability.

Abbreviations: DNP, dynamic nuclear polarization; FTIR, Fourier transformation infra-red; GO, graphene oxide; HER, hydrogen evolution reaction; MOF, metal-organic framework; OER, oxygen evolution reaction; ORR, oxygen reduction reaction; PB, Prussian blue; PXRD, powder X-ray diffraction; rGO, reduced graphene oxide; RT, room temperature; SEM, scanning electron microscopy; TEM, transmission electron microscopy; TGA, thermogravimetric analysis; XPS, X-ray photoelectron spectroscopy.

* Corresponding author.

https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.017
0010-8545/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

To address these drawbacks, research efforts have focused on different strategies including post-synthetic modifications [14,15], linker functionalization [16–20], inorganic building unit connectivity and dimensionality [21–23], MOFs-based composites etc. [24,25]. Among these latter, MOF/Graphene Oxide(GO) based composites are particularly promising due to the possibility to achieve synergic effects between the porous solid (controlled porosity, selectivity, catalytic activity etc.) and GO (conductivity, light absorption, mechanical stability etc.).

GO is generally obtained from graphite using strong oxidizing agents, based on Hummers' method [26]. The oxygenated groups (mainly hydroxyl and epoxy on the basal plane and carboxyl at the edges) that cover the GO sheets provide interesting possibilities such as covalent or metallic bindings [27]. The chemical reduction or thermal annealing conditions of GO to rGO determine its chemical composition and structure, and therefore properties [28–32]. Respectively, these two graphene derivatives show great promises for various applications [33,34]. They have been extensively investigated as well as several GO-based composites like noble metals/GO or polymers/GO and their applications that are described elsewhere [35–37].

MOF/GO and MOF/rGO composites have brought attention for a large range of applications such as CO_2 capture, gas separation, catalysis, supercapacitors etc. [38–48]. A few reviews have focused on these systems [49,50]. For instance, Liu et al. reported the syntheses, properties and applications of MOF/carbon-based materials, including the benefits of covalent or non-covalent functionalization of GO and rGO by MOFs [49]. However, to our knowledge, no paper describes the different synthetic approaches used to make such systems or the interactions occurring at the materials' interface which influence the composite properties.

Here, we propose an overview of the different synthetic strategies leading to the formation of composites, ranging from 0D coordination complexes to 3D MOFs coupled with GO or rGO by covalent and non-covalent functionalization as well as the use of MOF/GO as precursors for the formation of metal oxide/rGO composites. We also discuss the challenges related to the characterization of these systems and the need for a better understanding of the mechanisms involved at the materials' interface. Finally, we highlight the importance of the MOF/GO-based composites synthetic strategy on the final material morphology and homogeneity as well as its properties.

2. Coordination complexes/GO (or rGO)

Coordination complexes/GO (or rGO) composites have been extensively studied for a wide range of properties related to spintronic [51], sensing [52,53], catalysis [54–61], energy [62,63] or medical applications [64], to quote a few. Due to its oxygenated functional groups (hydroxyl, epoxy and carbonyl), GO can bind directly to metal cations [55]. The metal ions are then connected through metallic bonds to the oxygenated groups of GO. Several reports also described the anchoring of chemical species on GO which can coordinate to metal species in a later step [54,57,59,65–67]. The coordination complex is then covalently immobilized on the GO surface. One of the main advantages of these systems in catalysis is that the coordination complex is easily recovered after its use. Also, the grafting of the catalyst on the GO can affect its properties, sometimes leading to an improvement of the activity compared to the parent single complex. When the ligand contains aromatic cycles, it can also interact through π–π stacking with the basal plane of GO [61,62,68,69]. Reviews in this field have been published although they are still scarce [70–73]. One can nevertheless consider metal complexes/GO composites as model systems, particularly to understand the way the metal species interact with the GO when dealing with coordination polymer/GO composites.

3. Coordination polymers/GO (or rGO)

Coordination polymers are 1D, 2D or 3D inorganic–organic hybrid structures [74–76]. MOFs are a sub-class of coordination polymers with 2D or 3D porous architectures [77]. Since MOF/GO and MOF/rGO will be described in the next section, we will focus here on other types of coordination polymers.

Among them, Prussian Blue (PB)/GO (or rGO) composites have been studied to overcome some limitations or to enhance the properties of PB. For instance, it has been shown that the use of GO as a platform for PB immobilization improves the sensor stability (by preventing the PB from aggregating) and activity due to the synergetic effects between PB and GO (or rGO) [78–82]. Also, the use of GO allows for an easier recovery of PB that usually requires extensive washing steps. Others reported that PB/GO and PB/rGO systems have a better electrocatalytic activity toward H_2O_2 reduction compared to other reported PB composites or single PB [79,81,82]. It was proposed that such a phenomenon was due to the enhanced electron transfer allowed by the GO. Kong et al. studied several PB/GO systems with different PB particle sizes for H_2O_2 detection [82]. They managed to obtain PB particles of 5-nm size using an interfacial site-directed growth. More precisely, they added the iron complex very slowly to the GO suspension to promote the interactions between the iron species and the oxygenated groups of GO and therefore to favor the PB nucleation on the GO sheets. They compared the sensitivity toward H_2O_2 between PB simply mixed with GO and the PB/GO composite. Although the authors did not compare the sensitivity limit of the PB/GO systems with PB particles of different sizes, they assigned the observed higher sensitivity obtained with the site-directed growth composite to the very small 5-nm size of their PB particles. The better catalytic results of this composite compared to the PB mixed with GO was assumed to be due to the closer contact between PB particles and GO in the case of very small nanoparticles (Fig. 1).

When dealing with other types of coordination polymers/GO composites, an improvement of the catalytic activity compared to the pristine coordination polymer material was also observed. For instance, a zinc coordination polymer/GO [83] and a cobalt coordination polymer/GO [84] showed better photocatalytic properties towards the reduction of Cr(VI) and the hydrogen evolution reaction (HER), respectively. A few studies also reported the covalent grating of a ruthenium coordination polymer on rGO for photovoltaic applications [85,86].

As for coordination complexes, the coordination polymers are either reacted with GO through covalent bindings using the organic linker as connector or through metallic interaction between the metal ions and the oxygenated groups of GO. So far, these systems have mostly been studied for electrochemical applications, taking advantage of the synergetic effects between the two materials.

4. Synthetic methods of MOF/GO and MOF/rGO

Since the synthetic conditions might strongly impact the nature of the interactions between the MOFs and the GO or rGO and therefore the composite properties, different synthetic strategies have been developed. Generally, the carbon-based starting material is GO. However, it has been shown that the GO undergoes a reduction when the synthesis temperature reaches or exceeds 100 °C [87,88]. Thus, we will not separate the preparation of MOF/GO composites from MOF/rGO as one may only consider the temperature of the reaction but not the synthetic route.

4.1. In situ

The *in situ* synthesis route consists of synthesizing the MOF directly in the presence of GO. The most straightforward way is

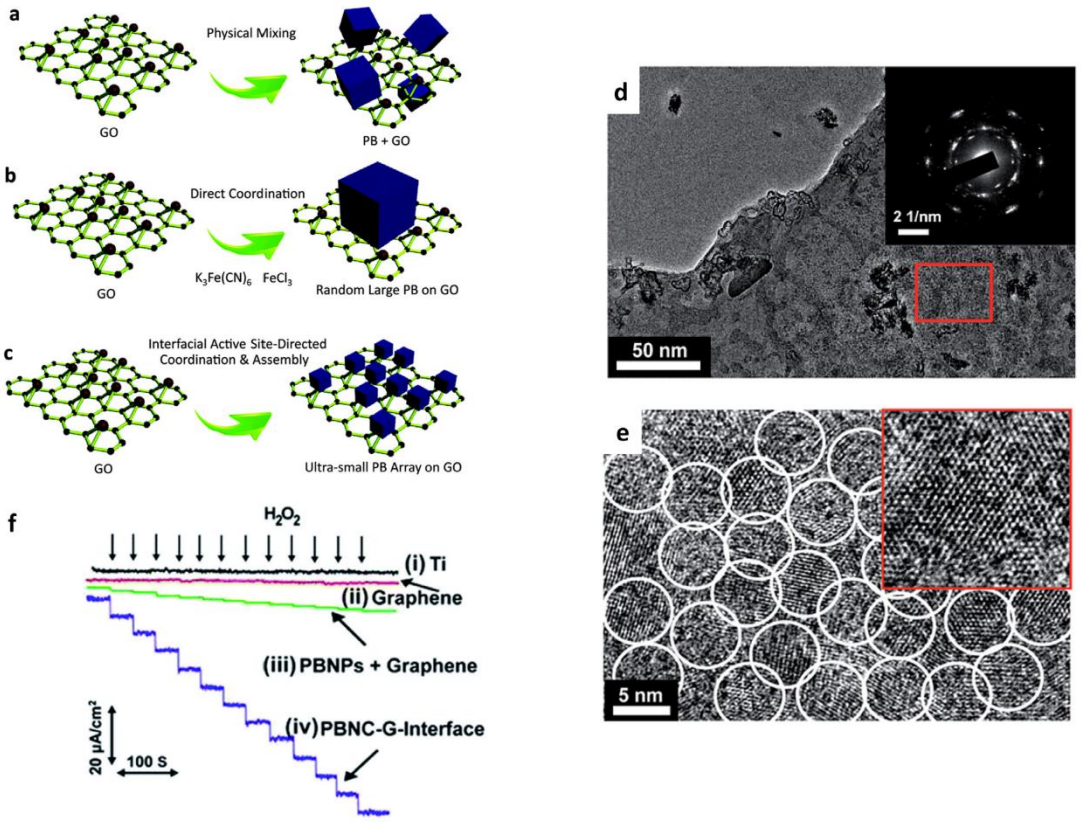


Fig. 1. Schematic illustration of PB/GO composites synthesis by a) physical mixing b) direct coordination c) interfacial directed growth d) TEM and e) HRTEM of the PB/GO composite obtained by interfacial directed growth f) Amperometric responses of Ti substrate, graphene, PB nanoparticles mixed with graphene and 5 nm PB nanocrystal + graphene. Reprinted with permission from [82].

to mix MOF precursors and GO (or rGO) together at ambient temperature, prior to heating the solution under solvothermal or reflux conditions required for the MOF synthesis. Most of reported MOF/GO and MOF/rGO syntheses follow this strategy due to its easy and fast preparation [38,40,42–45,47,48,89–97]. C. Petit and T. J. Bandosz were the first to use this procedure to make various MOF/GO composites based on MIL-100, HKUST-1 and MOF-5 [91,98]. The authors found that the oxygenated functional groups of graphite oxide can serve as nucleation points for the MOF. They highlighted the effect of GO over the directional growth of the MOF upon formation of the composites [99]. Because HKUST-1 and MOF-5 possess a cubic structure, these MOFs grow along both the parallel and perpendicular directions compared to the GO sheets. However, in the case of MIL-100, it was not possible to obtain a composite with good crystallinity. This might be due to the more complex chemistry of iron(III)-based MOFs; when growing, the GO sheets can indeed prevent the MOF from forming over a long range distance (Fig. 2).

However, another carboxylate iron-based MOF, MIL-88B(Fe) was successfully anchored on GO using this one-pot synthesis which is likely due to its faster formation kinetics compared to that of MIL-100(Fe) [100].

Regarding the composites' structural features, it was reported that extra porosity (micro and/or mesoporosity, depending on the MOF) is usually created at the interface of the two materials, enhancing gas adsorption capacity compared to the pure MOF [38,40,42,48,97]. It appears that the optimal amount of GO for gas sorption depends on the nature of the MOF. In the case of CO_2 capture, the maximum adsorption capacity was reached with only 5 wt% GO for UiO-66 [38] while 10 wt% GO was needed in the case of ZIF-8 [101]. The creation of extra porosity compared to the parent MOF is associated with the close contact between the two materials as a result of the interactions at the MOF-GO interface.

However, due to binding competition to the metal cation between the GO oxygenated groups and the oxygen atoms of the MOF ligand, the formation of a significant amount of free MOF

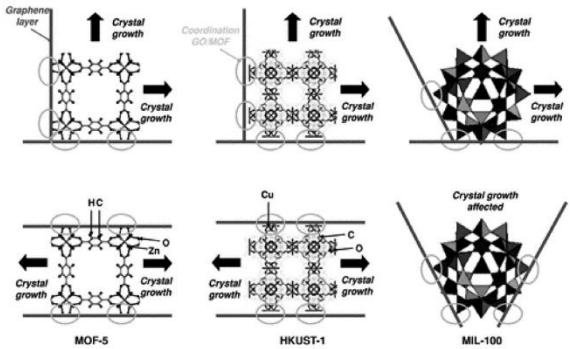


Fig. 2. Schematic of the crystal growth of MOF-5, HKUST-1 and MIL-100 on graphite oxide layers. Reprinted with permission from [91].

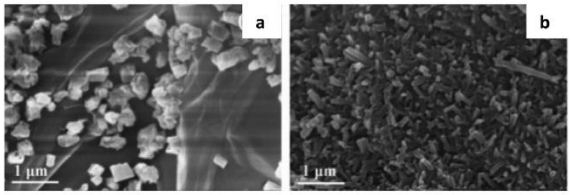


Fig. 3. SEM image of MOF-253/GO composites by a) one-pot *in situ* synthesis b) two steps *in situ* synthesis using pretreatment of GO by the metal source. Readapted with permission from [102].

particles (without GO) can lead to heterogeneous samples. This binding competition can also cause the density of MOF particles decorating the GO sheets to not be optimal, which might decrease the synergy effects between the MOF and GO and therefore the overall performances.

To face this limitation, Qiu et al. synthesized MOF/GO composites by reacting the metallic cation with GO prior to the addition of the ligand to the suspension. Theoretically, this method should promote the direct nucleation of MOF particles on the GO sheets [102]. To highlight the effect of the pretreatment of GO by the metal, the authors compared the one-pot synthesis to this two steps synthesis on MOF-253(Al) and MIL-101(Cr). Scanning electron microscopy (SEM) images clearly showed that the samples obtained with GO pretreatment have a higher density of MOF particles on the GO sheets, but also bearing a different morphology and size compared to the sample obtained without pretreatment (Fig. 3). To better understand the mechanisms of such morphology change, the authors performed Fourier Transformation Infra-Red (FTIR) spectroscopy on the samples with and without pretreatment. For MOF-253, they concluded that aluminum ions mostly interact with the epoxy and hydroxyl moieties of GO. Also, they observed a more pronounced shift of these oxygen-related bands for the sample in which GO was pretreated for 8 h by the metal salt compared to the sample without pretreatment. Therefore, the authors suggested that there were more aluminum nuclei for the MOF growth on the pretreated sample. This higher density of nuclei induced some steric hindrance that led to smaller MOF particles with changed morphology. To illustrate the impact of the pretreatment on the composite properties, they performed catalytic tests of ethylbenzene oxidation on samples obtained from pure MIL-101 and the composites with and without pretreatment after pyrolysis at 900 °C. It was observed that not only both composites showed better catalytic activity than the pure MOF, but also that the composite with pretreatment showed the highest activity. The authors attributed this result to the smaller size of particles and therefore more exposed active sites of the pretreated sample in comparison with the two other samples. They also suggested that the higher dispersion of MOF might explain the catalytic results as there are more MOF particles on GO. This example highlights the importance of the reactants order of addition on the structure of the final composite and the impact of the synthesis approach on the final composite morphology and therefore properties. This aspect will be further addressed in the discussion part. Surprisingly, to our knowledge, this is the only study that compares different *in situ* procedures to make MOF/GO composites. Although others reported similar GO pretreatment by metal salts, they did not discuss the benefits of following this synthetic strategy to produce MOF/GO composites [103–105].

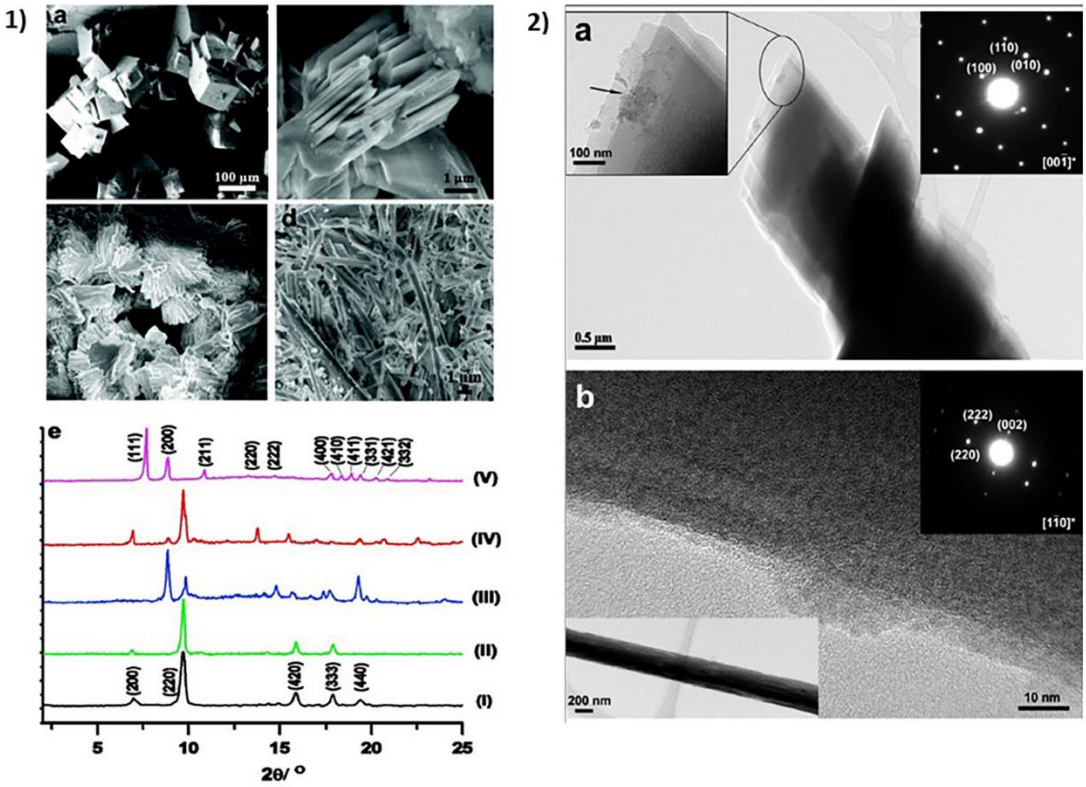


Fig. 4. 1) SEM images of a) MOF-5 b) MOF/BFG 1 wt% c) MOF/BFG 4 wt% d) MOF/BFG 5 wt% e) PXRD patterns of (I) MOF-5 (II) MOF/GO 5 wt% (III) MOF/BFG 1 wt% (IV) MOF/BFG 4 wt% (V) MOF/BFG 5 wt% 2) a) TEM images of MOF/BFG 1 wt% b) HRTEM of MOF/ BFG 5 wt%. Reprinted with permission from [108]. Copyright 2018 American Chemical Society.

Another strategy to form *in situ* composites consists of following a covalent or non-covalent pre-anchoring step of the ligand onto the GO [41,106–108].

Jahan et al. covalently functionalized GO with a benzoic acid derivative (named BFG) and showed that this pre-anchoring step plays a key role in the MOF growth [108]. They observed that such a functionalization strongly affects the structure of MOF-5 within the composite. The BFG acts as a linker for the MOF and when using 5 wt% BFG, a lattice distortion was observed leading to the formation of nanowires along the [200] axis (Fig. 4). The functionalization of GO can thus yield composites with strong interactions between the two materials but can also favor a preferred orientation for the crystal growth. This change in morphology can be of great interest for some applications since it can lead to enhanced or even new properties [109–111]. Different MOF/GO systems were synthesized following this approach and displayed better properties compared to the pure MOF [41,112]. For instance, after reduction of GO, Lee et al. considered the grafting of rGO sheets by an azobenzoic acid before the addition of the MOF precursors. They observed some lattice distortions by Powder X-Ray Diffraction (PXRD) and the SEM images revealed a change in the MOF morphology from rectangular to triangular when increasing the GO content [112]. They studied the detection of explosives and found a better sensing response for the composite compared to the parent MOF. However, at this stage it is still not clear how the morphology change affects the MOF's properties and the detailed mechanisms of the template role of GO.

Recently, the synthesis of NH_2-MIL-53/rGO composites using polystyrene (PS) spheres as template for methylene blue photocatalytic degradation was proposed [113]. It was previously shown that hollow spheres have good light absorption properties which can be used for photocatalysis. After wrapping the PS spheres with GO sheets by electrostatic interactions, the GO was further reduced using hydrazine. To ensure the MOF grafting, the rGO was functionalized by a benzoic acid derivative, prior to the solvothermal synthesis of MOF. To obtain hollow spheres the obtained material was washed with DMF, leading to an efficient removal of the polystyrene.

Other studies described the non-covalent functionalization of GO by the MOF ligand [106,107]. By introduction of ligands possessing aromatic rings, the large π system of GO allows specific π-π interactions. This template-structure method theoretically leads to minimized distances between the GO sheets and the MOF particles and therefore enhanced interactions. Following this approach, a 'sandwich-like' layered MOF/rGO was obtained using pyrene functionalized GO [106]. The pyrene interacts with GO via π-π interactions and connects the GO and the MOF. The MOF linker was added first to ensure π-π interactions with the pyrene moieties. After addition of the metal source, a solvothermal reaction was carried out to synthesize the MOF. The photocatalytic properties of the composite were studied and compared to the pure MOF and to the composite made without pyrene. A better photoresponse was observed for the composite when using pyrene, which suggests that the sandwich-like structure is partly responsible for the improved catalytic performances.

This non-covalent route appears to lead to different arrangements between the GO and the MOF compared to the covalent one. However, considering that no direct comparison between these two *in situ* procedures is available for a given MOF and GO, the effect of the functionalization method (covalent or not) on the resulting properties is still not well-understood.

4.2. Post-synthesis

To synthesize MOF/GO composites, a post-synthesis approach has also been reported in the literature [114,115]. In this case, the GO is directly mixed with the pre-formed MOF at RT. Because GO and MOF surface have different charges, the electrostatic interactions between the two materials lead to self-assembly process.

Recently, Li et al. studied the interactions of a family of Zr-MOFs with GO in water at a controlled pH value [116]. By tuning the pH, the MOFs are either positively or negatively charged, and thus cannot interact with the negatively charged GO in the same way. When both materials are oppositely charged, the process is governed by electrostatic interactions. When both have the same surface charge, although electrostatic repulsion occurs, the authors still observed adsorption of GO on the MOFs. They suggested that other types of interaction such as π-π stacking and Lewis acid-base interactions can overcome the electrostatic repulsion. Adsorption of GO on the different MOFs showed that the process is partially irreversible possibly due to a rearrangement of the GO sheets within the composites (Fig. 5).

Liang et al. described two methods for the synthesis of MIL-53 (Fe)/rGO. Firstly by mixing the positively charged MOF particles with the negatively charged GO sheets in water, and secondly by mixing the MIL-53(Fe) precursors with GO before using the solvothermal reaction required to produce the MOF [117]. According to Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analysis, the sample obtained by electrostatic assembly exhibits a closer contact compared to the *in situ* one. This is likely due to the higher interfacial contact area when a post-synthetic method is used compared to *in situ*; in the case of the post-synthetic method, the MOF appeared to be completely wrapped into the GO whereas the *in situ* synthesis led to random distribution of MOF and GO. The authors also addressed the issue of the presence of free MOF particles that can affect the overall composite properties. Indeed, they observed a better photocatalytic response toward the reduction of Cr(VI) of the post-synthesis sample compared to the *in situ* one with 0.5% rGO. However, the *in situ* composite gave slightly better results with 5% rGO. This change of trend is explained by the presence of additional bare MOF particles contributing to the photocatalytic activity for the *in situ* sample. It suggests that post-synthetic conditions lead, in that case, to more homogeneous composite.

The post-synthetic method is however not commonly used to produce MOF/GO composites. Although the interactions between the two materials are theoretically weaker compared to the direct metallic or covalent bonding in the *in situ* method, mixing the already prepared MOF particles with GO sheets seems to lead to different types of arrangement between the MOF and the GO. Comparison between these two synthesis procedures should give rise to valuable information and therefore needs further investigation.

4.3. Other routes

In addition to the *in situ* and post-synthesis strategies, less common methods have been proposed to synthesize MOF/GO

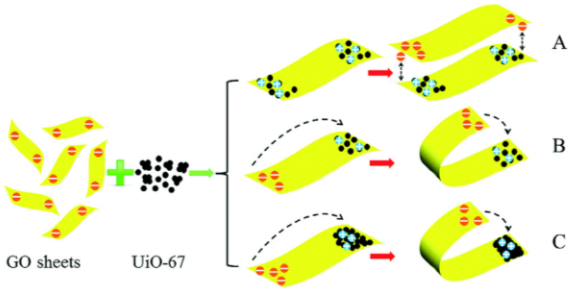


Fig. 5. Schematic illustration of possible configurations of aggregation of UiO-67 and GO sheets depending on the materials charge. Reprinted with permission from [116].

composites. Bian et al. described the synthesis of $Cu_3(BTC)_2$/GO by pickering emulsion [118]. The large interfacial area of droplets allows to optimize the surface contact between the two materials compared to the direct MOF growth on bulk GO. As a proof of concept they compared the CO_2 uptake under humid conditions of the $Cu_3(BTC)_2$/GO obtained by pickering emulsion and the one obtained by simply mixing $Cu_3(BTC)_2$ with GO. GO sheets are better exfoliated using the emulsion method and therefore have stronger affinities for water compared to bulk GO (Fig. 6). Due to this affinity, the water molecules are preferentially adsorbed on GO instead of the MOF pores. However, for the post-synthesis sample, both CO_2 and H_2O are adsorbed by the MOF. Therefore, the post-synthesis sample gave lower CO_2 uptake under humid conditions compared to the emulsion sample. Zhang et al. also used the same emulsion approach to synthesize Zr-BDC-NO_2/GO composites [119].

To ensure covalent interactions between the MOF and GO, Meng et al. used the carbodiimide, named EDC, to form amide bonds between the carboxylic acid groups of GO and the amine moieties of the MOF ligand [120]. After mixing the GO sheets with the coupling agent EDC, they added the pre-formed MIL-88B-NH_2 and MIL-101-NH_2. The two MOF/GO systems were studied for photodynamic therapy. Interestingly, after coupling these two MOFs with GO, it was observed that the stability in water was enhanced compared to the parent MOFs. Indeed, because the pure MOFs exhibit both a positive zeta-potential at low pH, their stability in water is limited when the pH increases. However, for the composites, negative zeta-potential values were measured, explaining the longer time stability in water of these MOF/GO systems.

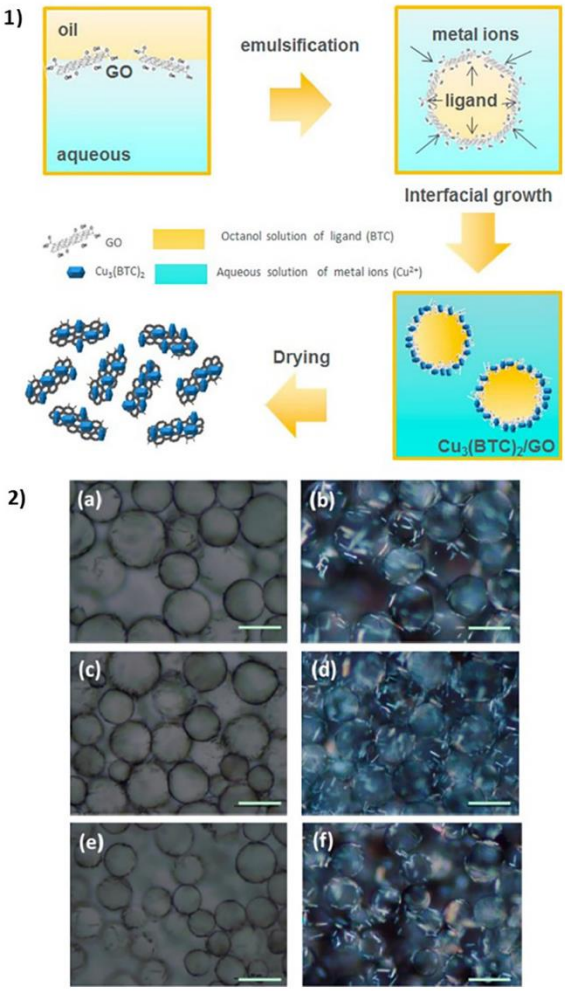


Fig. 6. 1) Schematic illustration of the emulsion synthesis of $Cu_3(BTC)_2$/GO composite 2) a) c) e) Optical micrographs and b) d) f) polarized optical micrographs of $Cu_3(BTC)_2$/GO composite with different GO amount. Reprinted with permission from [118]. Copyright 2018 American Chemical Society.

5. Thermal treatment of MOF/GO composites

Pure MOFs, as an ideal source of spatially controlled inorganic moieties embedded into an organic ligand environment, have already been studied as starting compounds to produce various types of materials through carbonization [121]. After their pyrolysis, a large variety of structures, for instance, metal or metal oxide (or nitride) nanoparticles can be obtained [122]. The same concept can be applied to MOF/GO composites. Their thermal treatment under oxygen rich atmosphere can for instance, lead to metal oxide/rGO composites. Kim et al. studied the effect of the annealing temperatures (250, 450 and 650 °C) on the particle size, CO_2 uptake and electrical conductivity of ZIF-8/rGO composites [103]. They showed that the thermal treatment of ZIF-8/GO involves the creation of additional mesopores that can be tuned with the calcination temperature. As expected, the higher the temperature the higher the conductivity due to an increase of GO reduction (Fig. 7).

The microwave absorption properties of the composites obtained from MOF/GO annealing have also been assessed [105,123]. The response of the material to electromagnetic waves is described by its permittivity and permeability. The permittivity loss ε", *i.e.* the ability of a material to convert the absorbed energy, increases after reduction due to the presence of conductive rGO that increases the conduction loss. However, high permittivity and permeability losses do not automatically lead to good electromagnetic absorption properties. Indeed, it also requires a very good impedance matching, hence close complex permittivity and complex permeability values [124]. Therefore, the annealing temperature of MOF/GO composites for electromagnetic absorption must be chosen depending on these parameters. Although the mechanisms responsible for such electromagnetic wave response are not very well understood, MOF/GO derived composites seem to offer a good alternative as microwave absorber materials.

These carbonized composites also raised a significant interest for electrochemical applications. Due to the thermal reduction of the insulating GO to the conductive rGO, MOF-derived metal oxide/rGO composites have been reported as interesting battery materials [65,125–127]. The electrical conductivity of rGO can indeed overcome the poor electrical conductivity of metal oxides and also improve the mechanical stability of the material. The use of MOFs as a self-sacrificing template for metal oxide is also believed to enhance the particles dispersion on GO and therefore maximize the reachability of the active sites. The better performances for Li-ion batteries of Co_3O_4/rGO obtained from ZIF-67(Co)/GO compared to pure Co_3O_4 and Co_3O_4/rGO obtained by direct deposition of the cobalt oxide on GO sheets were reported [127]. In addition to the good conductivity of rGO, the authors attributed these results to the well-dispersed small nanoparticles resulting from the calcination of ZIF-67 as well as shorter diffusion paths for ions.

Although most of the reported procedures described the first step of the synthesis as the production of MOF/GO composite prior to its thermal treatment, other routes can be found in the literature. For instance, the annealing of the MOF before its electrostatic reaction with GO was described [128]. Cao et al. used a post-synthesis procedure to obtain Mo-MOF wrapped into GO sheets.

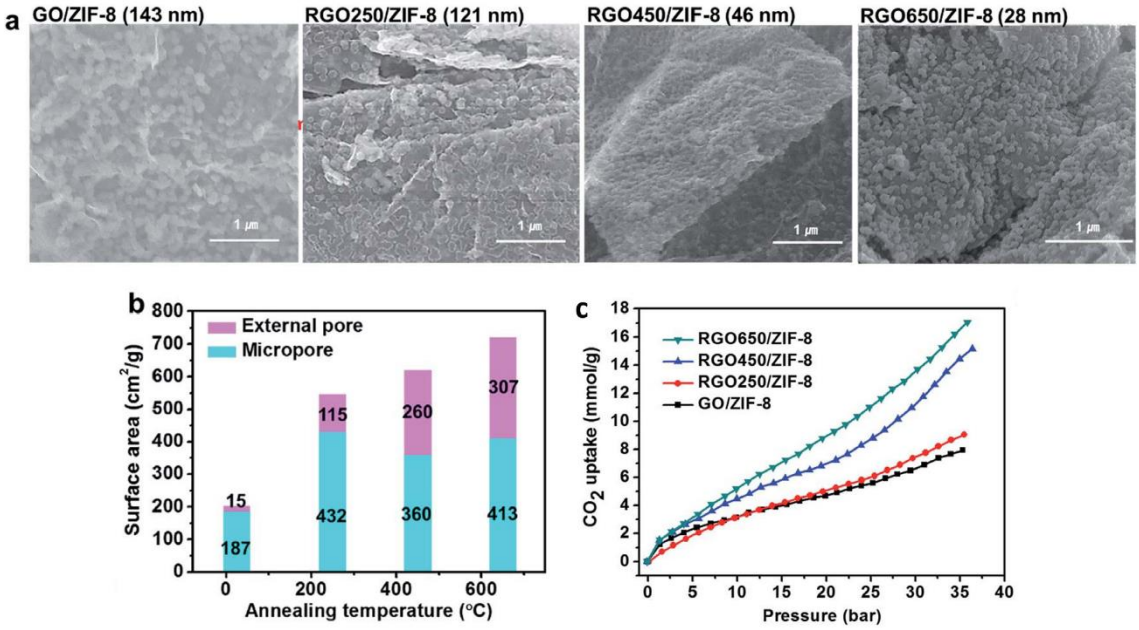


Fig. 7. a) SEM images b) BET surface area and c) CO_2 uptake isotherms of ZIF-8/GO and the corresponding composites after calcination at 250, 450 and 650 °C. Reprinted with permission from [103].

After annealing, the rGO-wrapped MoO_3 material showed a better supercapacitor performance compared to pure MoO_3 [129].

Due to the intrinsic conductive behavior of rGO and the exposed active metal sites of MOFs, MOF/GO composites have also been studied as precursors for electrocatalysis [95,130–134]. They might offer a good alternative compared to expensive Pt-based materials for hydrogen evolution reaction (HER), oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) [95,135]. MOF-74(Ni) appears particularly interesting for HER and OER due to the possibility of forming nickel sulfide or nickel phosphide after pyrolysis [130,131]. Based on previous works [134,136] Wei et al. studied the performances of ZIF-67/GO based composites for ORR applications [137]. To highlight the importance of the MOF distribution on the GO sheets over the composite properties, the authors compared the direct deposition of ZIF-67 on GO and the use of ZIF-8 seeds for the growth of ZIF-67 on GO as precursors for the preparation of cobalt nanoparticles/carbon-based composites. In agreement with previous reports [136,138], they observed that direct growth of ZIF-67 on GO sheets led to larger crystals (around 80 nm) and inhomogeneous MOF distribution on GO sheets. However, when using ZIF-8 grafted GO as seeds for ZIF-67 growth, much smaller particles were produced. After thermal treatment at 900 °C, the core–shell structure showed better catalytic performances compared to the materials obtained from ZIF-8/GO and ZIF-67/GO precursors, mostly due to a higher coverage density of MOF (and therefore cobalt active sites after annealing) (Fig. 8).

The effect of core–shell structure on the catalytic properties of Co-based MOFs was also reported [139]. It was shown that the presence of metal oxide between the metal and rGO could increase the generation of hydrogen from $NaBH_4$ due to enhanced synergistic effects at the interfaces.

The synthesis of porous carbon materials have brought lots of attention and efforts [140]. MOFs can be used as templates to create additional porosity within GO. It was reported that the controlled carbonization of ZIF-8 can lead to a narrow distribution of mesopores for the GO envelope [141].

6. Discussion

GO and rGO have attracted considerable attention in the past decades. However, as promising as these materials are in terms of potential applications, their in-depth characterization is not trivial. GO itself was discovered in 1859 by Brodie [142], but it is only at the beginning of the 21st century that this 2D material gained more interest from researchers. In 2007, Stankovich et al. proposed its chemical reduction using hydrazine [143]. The structure determination of GO and rGO was possible only through the use of advanced characterization techniques such as high-resolution XPS [144] and high-resolution TEM [27,145].

Therefore, if one considers that MOFs are (i) rather fragile materials, sensitive to beam irradiation and (ii) composed of a large amount of organic components, this makes it even more challenging to fully characterize the MOF/GO and MOF/rGO composites compared to pure GO and rGO. Indeed, in most cases, usual techniques such as PXRD, infra-red spectroscopy, electron microscopies and thermogravimetric analysis (TGA) only confirm that the MOF structure is kept within the composite. In some cases, PXRD pattern of the composites can nevertheless show the characteristic peak of GO or rGO, slightly shifted, suggesting some different interlayer distances caused by the MOF intercalation between the sheets [104,119]. If considering TGA, special care must be taken for MOF/GO composites. It is well known that upon heating, CO_2 and CO are released from GO. The resulting thermal expansion leads to a significant mass loss around 200 °C [143]. However, this loss is due to the expulsion of material during the explosive exfoliation. Therefore, TGA of MOF/GO composites should not be operated at a high heating rate (above 5 °C/min) under oxygen atmosphere to provide reliable results. In addition, so far most of the reported composites were made using a low GO (or rGO) quantity; thus the resolution limit of TGA must be taken into account when characterizing composites built up from less than 10 wt% GO.

Nitrogen porosimetry is a well-established and powerful tool to characterize porous solids. Petit et al. were the first to observe an

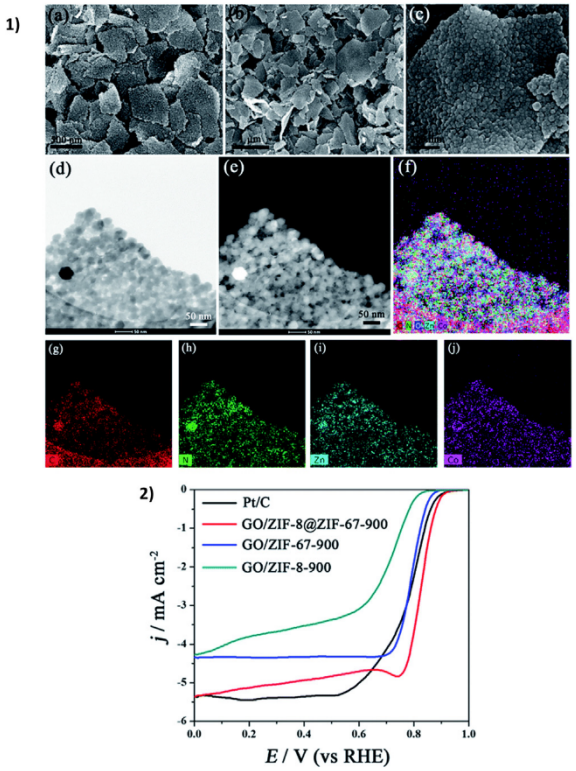


Fig. 8. 1) SEM images of a) ZIF-8/GO b) c) ZIF-8@ZIF-67/GO d-j) TEM and corresponding mapping of ZIF-8@ZIF-67/GO 2) Linear sweep voltammetry curves of Pt/C, ZIF-8/GO, ZIF-67/GO and ZIF-8@ZIF-67/GO calcinated at 900 °C. Reprinted with permission from [137].

increase of the BET surface area of MOF-5/GO10% compared to the parent MOF-5. It was suggested that this increase is due to the creation of extra porosity at the materials' interface [98]. The creation of extra porosity suggests a very close contact between the MOF and the GO sheets. The amount of GO that leads to maximum adsorption depends on the system. Generally, it appears that 10 wt% GO content leads to the highest nitrogen uptake. Above 10 wt%, further addition of this porous material with low porosity usually leads to a decrease in the BET surface area. Also, GO can partially block the MOF porosity, especially for microporous MOFs. This phenomenon was observed for MIL-125(Ti) with 10wt% GO [146]. The surface area of the composite is almost 60% lower than the one of the pure MOF.

Electron microscopies (SEM and TEM) give information on the arrangement (wrapping, intercalation etc.) between the MOF and the GO. The mapping of elements using high-resolution TEM also gives information on the MOF dispersion as well as the sample homogeneity. However, to our knowledge the presence of single components, *i.e.* free MOF particles (without GO) or free GO nanosheets (without MOF) is seldom addressed although the composite homogeneity might impact its properties.

The effect of GO or rGO on MOF crystals was also studied by electron microscopy. It is very interesting to note that for *in situ* syntheses, GO can strongly impact the size and shape of the MOF particles within the composite or even prevent its formation in some cases [40,95,99,101]. It was suggested that because of the interactions between the oxygenated groups of GO and the metal centers from the MOF, the growth of MOF particles can be

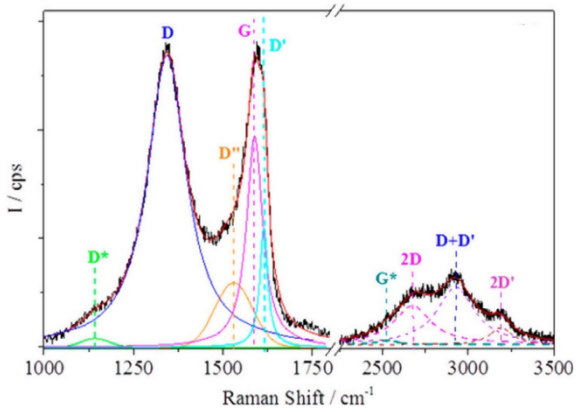


Fig. 9. Deconvolution of the Raman spectra of graphene oxide obtained by oxidation of pyrolytic graphite. Reprinted with permission from [150]. Copyright 2018 American Chemical Society.

somehow inhibited. Therefore, in presence of GO, smaller MOF particles are often observed compared to the pure parent material particularly when the GO content increases. Also, it was shown that one can tailor the MOF's morphology by selecting the composite synthetic method. Indeed, it appears that GO can act as a template for the MOF either directly by functionalization of its surface or indirectly by providing dense and close nucleation sites for the MOF growth. This is of great interest considering that the size and shape often strongly affect the final properties. By monitoring these structural features, new and/or enhanced properties can emerge.

Raman spectroscopy is another tool to characterize graphene and its derivatives [147,148], and thus MOF/GO composites. However, there are still some debates about the use of Raman for GO. Generally, the ratio of the D band over the G band intensity is used to quantify the amount of defects. However, a few papers highlighted that these two bands consist in fact of a superimposition of several bands. Therefore, the intensity ratio cannot be directly used to estimate the disorder degree and therefore the functionalization of GO (Fig. 9) [149,150].

Among all characterizations reported for MOF/GO, high-resolution XPS appears to be a very appropriate technique to analyze the interactions between these two materials, particularly to determine which oxygen group (carboxyl, hydroxyl etc.) is involved [151]. Indeed, a shift of certain bands (such as the metal or oxygen bands) compared to those of the pure MOF or pure GO can be observed (Fig. 10) [89,106]. This shift shows that the local electronic environment of one material is affected by the other, giving proofs of covalent or non-covalent interactions between the MOF and the GO. Therefore, XPS not only gives information about the nature of the interactions between the materials but also about which specific atoms are involved. Also, XPS can be used as a probe to assess the degree of homogeneity of the composite.

Surprisingly, no solid-state NMR study was reported for MOF/GO composites so far. Although, ^{13}C solid-state NMR was previously used to characterize the structure of bare GO which shed light on the nature of oxygen groups at the GO surface [152,153]. One possible explanation could be the very low content of NMR nuclei (H, C) at the MOF-GO interface which certainly makes the NMR analysis much more challenging. One possibility to overcome this issue would be to consider Dynamic Nuclear Polarization (DNP) to provide meaningful information on the MOF-GO interface. This technique can lead, through the use of radicals that diffuse within the pores, to a spectacular enhancement of the signal

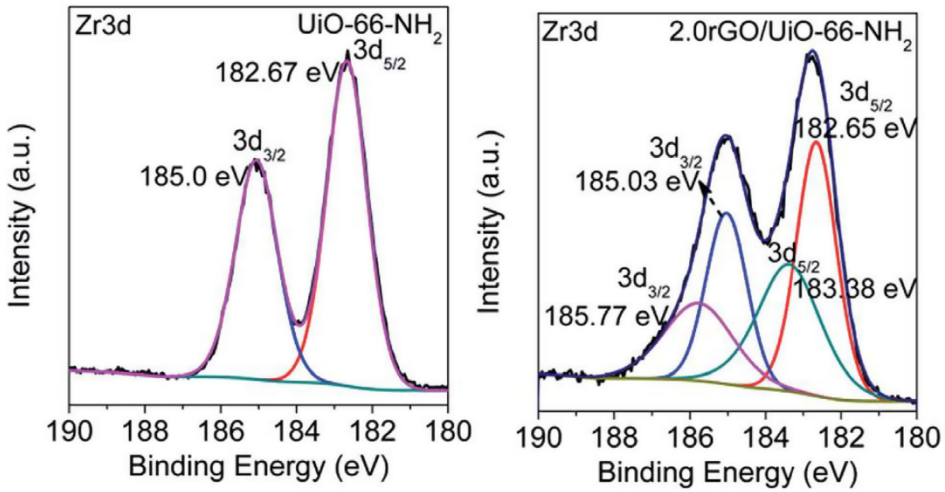


Fig. 10. Zr3d XPS spectra of UiO-66-NH_2 and UiO-66-NH_2/rGO2%. Reprinted with permission from [106].

to noise ratio of the NMR signals [154,155]. Another way to boost the sensitivity of the NMR spectra would be to enrich the composite with ^{13}C or ^{17}O species, as done recently for MOF characterization [156,157].

By combining several characterization techniques, useful information regarding the nature of interactions involved, size, shape, arrangement etc. of particles can be obtained. However, there is still a lack of understanding regarding (i) the impact of the GO or rGO dispersion on the structure of the composite (ii) the GO quantification within the composite.

When GO is produced from graphite, the exfoliation method and duration, as well as its concentration strongly affect its dispersion. Among the reports on MOF/GO synthesis, several derivatives of the Hummers' method were used, leading to different GO dispersions (and degree of oxidation). It was reported that the electrostatic repulsion between the GO sheets and intercalation of water molecules enables to obtain well-dispersed colloidal suspension of GO monolayers in aqueous media [143,158]. However, as several exfoliation methods to produce GO exist, we believe that the dispersion quality might seriously affect the arrangement of the MOF and GO particles. Also, the reduction of GO to rGO leads to a less hydrophilic material that can easily agglomerate in water [159]. The degree of exfoliation of GO or rGO is thus an important parameter to consider when producing MOF/GO composites. This is even more important when considering a non-aqueous synthetic medium as it was shown that GO can take on different shapes, more or less compact, by self-assembly depending on the treatment method [160,161].

Also, as synthetic procedures usually describe the addition of an average weight percentage of GO compared to the pure MOF, considering that the MOF yield might change due to the presence of GO, the theoretical content of GO is probably slightly different from the experimental one. In addition, as the GO content within the composites is generally low, a precise quantification would require a combination of very sensitive advanced characterization methods.

7. Conclusion

The development of advanced inorganic–organic hybrid materials/GO-based composites with promising properties has made significant progress over the past few years. From the smaller unit *i.e.* 0D coordination complexes to 3D MOFs, the addition of graphene oxide can improve several properties compared to the bare hybrid material. This has been particularly demonstrated for MOFs. Indeed, MOF/GO composites can show enhanced gas adsorption, mechanical and chemical stability, conductivity etc.. The composite properties can be easily tailored by varying the synthetic approach. It has been shown that the synthetic conditions not only affect the nature of interactions between the two materials, but also the MOF particle size, shape, homogeneity and distribution density on GO. This is of great interest as properties often depend on the MOF morphology. These composites can also be used as precursors to prepare various types of materials, depending on the reduction temperature and method. Therefore, MOF/GO-based composites appear as a versatile platform associated with enhanced properties compared to the pure materials. However, their precise characterization, particularly at the microscopic level, remains challenging. Recently, few examples have demonstrated that combining advanced experimental characterization and modelling tools can give a better understanding of the materials' interface microstructures. For instance, the ZIF-8/GO interface was described [162]. The authors shed light through density functional theory DFT and force-field-based molecular dynamics calculations, on the nature of interactions between MOF and GO and where MOF distribution is favored on GO. They showed that ZIF-8 and GO have a good affinity and were able to predict the trends in tensile strength of their composites. Their simulations were then confirmed by experimental studies. We believe that, in the near future, it will be possible to predict the suitability of a synthetic approach to reach a specific property and to understand the mechanisms that improve or create new properties compared to the parent materials. Considering the large number of existing hybrid species, as well as the tunability of GO surface, it is likely that this field has a broad potential that demands further investigations.

Acknowledgement

The authors would like to aknowledge the European Community Horizon H2020 Program for funding the research presented in this article under Grant Agreement No. 727619 (project Gramofon). The authors acknowledge Sarah McKinney for her valuable help in revising the manuscript.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.017.

References

[1] P. Judeinstein, C. Sanchez, J. Mater. Chem. 6 (1996) 511–525.
[2] A.K. Cheetham, C.N.R. Rao, R.K. Feller, Chem. Commun. (2006) 4780–4795.
[3] W.C. Zeise, Ann. Phys. Chem. 6 (1827) 632.
[4] C. Janiak, J.K. Vieth, New J. Chem. 34 (2010) 2366–2388.
[5] S.L. James, Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 276–288.
[6] A.J. Howarth, A.W. Peters, N.A. Vermeulen, T.C. Wang, J.T. Hupp, O.K. Farha, Chem. Mater. 29 (2017) 26–39.
[7] A. Kirchon, L. Feng, H.F. Drake, E.A. Joseph, H.-C. Zhou, Chem. Soc. Rev. (2018) 8611–8638.
[8] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R.A. Fischer, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 6062–6096.
[9] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science 341 (2013) 1230444.
[10] M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre, P. Horcajada, Coord. Chem. Rev. 307 (2016) 342–360.
[11] W.P. Lustig, S. Mukherjee, N.D. Rudd, A.V. Desai, J. Li, S.K. Ghosh, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3242–3285.
[12] L. Zhu, X.-Q. Liu, H.-L. Jiang, L.-B. Sun, Chem. Rev. 117 (2017) 8129–8176.
[13] K. Adil, Y. Belmabkhout, R.S. Pillai, A. Cadiau, P.M. Bhatt, A.H. Assen, G. Maurin, M. Eddaoudi, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3402–3430.
[14] Z. Wang, S.M. Cohen, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1315–1329.
[15] Y. Ye, W. Guo, L. Wang, Z. Li, Z. Song, J. Chen, Z. Zhang, S. Xiang, B. Chen, J. Am. Chem. Soc. 139 (2017) 15604–15607.
[16] M. Kandiah, M.H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E.A. Quadrelli, F. Bonino, K.P. Lillerud, Chem. Mater. 22 (2010) 6632–6640.
[17] S. Biswas, T. Ahnfeldt, N. Stock, Inorg. Chem. 50 (2011) 9518–9526.
[18] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 1304–1315.
[19] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B.L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 1127–1136.
[20] L.N. McHugh, M.J. McPherson, L.J. McCormick, S.A. Morris, P.S. Wheatley, S.J. Teat, D. McKay, D.M. Dawson, C.E.F. Sansome, S.E. Ashbrook, C.A. Stone, M.W. Smith, R.E. Morris, Nat. Chem. 10 (2018) 1096–1102.
[21] H. Wu, T. Yildirim, W. Zhou, J. Phys. Chem. Lett. 4 (2013) 925–930.
[22] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 9267–9271.
[23] D. Bradshaw, A. Garai, J. Huo, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 2344–2381.
[24] Q.-L. Zhu, Q. Xu, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5468–5512.
[25] S. Li, F. Huo, Nanoscale 7 (2015) 7482–7501.
[26] W.S. Hummers, R.E. Offeman, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339.
[27] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, Adv. Mater. 22 (2010) 4467–4472.
[28] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, M. Chhowalla, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 15768–15771.
[29] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Adv. Funct. Mater. 19 (2009) 2577–2583.
[30] K.P. Loh, Q. Bao, G. Eda, M. Chhowalla, Nat. Chem. 2 (2010) 1015–1024.
[31] I. Jung, D.A. Dikin, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Nano Lett. 8 (2008) 4283–4287.
[32] S. Pei, H.-M. Cheng, Carbon 50 (2012) 3210–3228.
[33] G. Eda, M. Chhowalla, Adv. Mater. 22 (2010) 2392–2415.
[34] M. Nurunnabi, K. Parvez, M. Nafiujjaman, V. Revuri, H.A. Khan, X. Feng, Y.-K. Lee, RSC Adv. 5 (2015) 42141–42161.
[35] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Chem. Soc. Rev. 41 (2012) 666–686.
[36] X. Gong, G. Liu, Y. Li, D.Y.W. Yu, W.Y. Teoh, Chem. Mater. 28 (2016) 8082–8118.
[37] V. Georgakilas, J.N. Tiwari, K.C. Kemp, J.A. Perman, A.B. Bourlinos, K.S. Kim, R. Zboril, Chem. Rev. 116 (2016) 5464–5519.
[38] Y. Cao, Y. Zhao, Z. Lv, F. Song, Q. Zhong, J. Ind. Eng. Chem. 27 (2015) 102–107.
[39] O. Fleker, A. Borenstein, R. Lavi, L. Benisvy, S. Ruthstein, D. Aurbach, Langmuir 32 (2016) 4935–4944.
[40] R. Kumar, K. Jayaramulu, T.K. Maji, C.N.R. Rao, Chem. Commun. 49 (2013) 4947–4949.
[41] R. Kumar, D. Raut, U. Ramamurty, C.N.R. Rao, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 7857–7861.
[42] S. Liu, L. Sun, F. Xu, J. Zhang, C. Jiao, F. Li, Z. Li, S. Wang, Z. Wang, X. Jiang, H. Zhou, L. Yang, C. Schick, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 818–823.
[43] Y. Shen, Z. Li, L. Wang, Y. Ye, Q. Liu, X. Ma, Q. Chen, Z. Zhang, S. Xiang, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 593–599.
[44] N.A. Travlou, K. Singh, E. Rodriguez-Castellon, T.J. Bandosz, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 11417–11429.
[45] Y. Wang, W. Zhang, X. Wu, C. Luo, T. Liang, G. Yan, J. Magn. Magn. Mater. 416 (2016) 226–230.
[46] X. Xu, W. Shi, P. Li, S. Ye, C. Ye, H. Ye, T. Lu, A. Zheng, J. Zhu, L. Xu, M. Zhong, X. Cao, Chem. Mater. 29 (2017) 6058–6065.
[47] Y. Zhang, G. Li, H. Lu, Q. Lv, Z. Sun, RSC Adv. 4 (2014) 7594–7600.
[48] X. Zhou, W. Huang, J. Liu, H. Wang, Z. Li, Chem. Eng. Sci. 167 (2017) 98–104.
[49] X.-W. Liu, T.-J. Sun, J.-L. Hu, S.-D. Wang, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 3584–3616.
[50] Y. Zheng, S. Zheng, H. Xue, H. Pang, Adv. Funct. Mater. 28 (2018) 1804950.
[51] Y. Murashima, M.R. Karim, N. Saigo, H. Takehira, R. Ohtani, M. Nakamura, M. Koinuma, L.F. Lindoy, K. Kuroiwa, S. Hayami, Inorg. Chem. Front. 2 (2015) 886–892.
[52] H. Li, F. Liu, S. Sun, J. Wang, Z. Li, D. Mu, B. Qiao, X. Peng, J. Mater. Chem. B 1 (2013) 4146–4151.
[53] Y. Yu, M. Zhou, W. Shen, H. Zhang, Q. Cao, H. Cui, Carbon 50 (2012) 2539–2545.
[54] X. Zhou, T. Zhang, C.W. Abney, Z. Li, W. Lin, ACS Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 18475–18479.
[55] Y. Dong, J. Li, L. Shi, J. Xu, X. Wang, Z. Guo, W. Liu, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 644–650.
[56] X. Li, Z. Hao, F. Zhang, H. Li, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 12141–12148.
[57] Q. Zhao, D. Chen, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, Nanoscale 5 (2013) 882–885.
[58] J. Han, Y.J. Sa, Y. Shim, M. Choi, N. Park, S.H. Joo, S. Park, Angew. Chem. Int. Ed. 54 (2015) 12622–12626.
[59] Q. Zhao, Y. Li, R. Liu, A. Chen, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 15039–15045.
[60] M. Latorre-Sánchez, C. Lavorato, M. Puche, V. Fornés, R. Molinari, H. Garcia, Chem.-A, Eur. J. 18 (2012) 16774–16783.
[61] S. Sabater, J.A. Mata, E. Peris, ACS Catal. 4 (2014) 2038–2047.
[62] T.-T. Meng, Z.-B. Zheng, K.-Z. Wang, Langmuir 29 (2013) 14314–14320.
[63] Z. Wang, H. Yao, F. Zhang, W. Li, Y. Yang, X. Lu, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 16476–16483.
[64] Z. Ma, B. Moulton, Coord. Chem. Rev. 255 (2011) 1623–1641.
[65] Z. Li, C. Li, X. Ge, J. Ma, Z. Zhang, Q. Li, C. Wang, L. Yin, Nano Energy 23 (2016) 15–26.
[66] H. Su, Z. Li, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, RSC Adv. 4 (2014) 9990–9996.
[67] R.H. Fath, S.J. Hoseini, H.G. Khozestan, J. Organomet. Chem. 842 (2017) 1–8.
[68] J.N. Lekitima, K.I. Ozoemena, C.J. Jafta, N. Kobayashi, Y. Song, D. Tong, S. Chen, M. Oyama, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 2821–2826.
[69] M. Zhu, Y. Dong, B. Xiao, Y. Du, P. Yang, X. Wang, J. Mater. Chem. 22 (2012) 23773–23779.
[70] J. Xu, Y. Wang, S. Hu, Microchim. Acta 184 (2017) 1–44.
[71] M.R. Axet, O. Dechy-Cabaret, J. Durand, M. Gouygou, P. Serp, Coord. Chem. Rev. 308 (2016) 236–345.
[72] S. Zheng, H. Xue, H. Pang, Coord. Chem. Rev. (2017).
[73] E. Perez-Mayoral, V. Calvino-Casilda, E. Soriano, Catal. Sci. Technol. 6 (2016) 1265–1291.
[74] C. Janiak, Dalton Trans. (2003) 2781–2804.
[75] W. Lin, W.J. Rieter, K.M.L. Taylor, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 650–658.
[76] S. Kitagawa, R. Matsuda, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 2490–2509.
[77] S. Batten, N. Champness, X.-M. Chen, J. García-Martínez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Suh, J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), Pure Appl. Chem. (2013).
[78] B. Kong, C. Selomulya, G. Zheng, D. Zhao, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7997–8018.
[79] Y. Zhang, X. Sun, L. Zhu, H. Shen, N. Jia, Electrochim. Acta 56 (2011) 1239–1245.
[80] H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, H. Yu, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 326–332.
[81] L. Cao, Y. Liu, B. Zhang, L. Lu, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 2339–2346.
[82] B. Kong, X. Sun, C. Selomulya, J. Tang, G. Zheng, Y. Wang, D. Zhao, Chem. Sci. 6 (2015) 4029–4034.
[83] G.-M. Shi, B. Zhang, X.-X. Xu, Y.-H. Fu, Dalton Trans. 44 (2015) 11155–11164.
[84] J. Balapanuru, G. Chiu, C. Su, N. Zhou, Z. Hai, Q.-H. Xu, K.P. Loh, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 880–886.
[85] R. Vinoth, S.G. Babu, V. Bharti, V. Gupta, M. Navaneethan, S.V. Bhat, C. Muthamizhchelvan, P.C. Ramamurthy, C. Sharma, D.K. Aswal, Y. Hayakawa, B. Neppolian, Sci. Rep. 7 (2017) 43133.
[86] Z. Fang, A. Ito, A.C. Stuart, H. Luo, Z. Chen, K. Vinodgopal, W. You, T.J. Meyer, D. K. Taylor, ACS Nano 7 (2013) 7992–8002.
[87] M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, A. Pirkle, R.M. Wallace, M. Chhowalla, K. Cho, Y. Chabal, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 19761–19781.
[88] W. Chen, L. Yan, Nanoscale 2 (2010) 559–563.
[89] N. Liu, W. Huang, X. Zhang, L. Tang, L. Wang, Y. Wang, M. Wu, Appl. Catal. B 221 (2018) 119–128.
[90] Y. Hu, J. Wei, Y. Liang, H. Zhang, X. Zhang, W. Shen, H. Wang, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 2048–2052.
[91] C. Petit, T.J. Bandosz, Adv. Funct. Mater. 21 (2011) 2108–2117.
[92] P.C. Banerjee, D.E. Lobo, R. Middag, W.K. Ng, M.E. Shaibani, M. Majumder, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 3655–3664.
[93] J. Yang, F. Zhao, B. Zeng, RSC Adv. 5 (2015) 22060–22065.
[94] Z. Guo, M.V. Reddy, B.M. Goh, A.K.P. San, Q. Bao, K.P. Loh, RSC Adv. 3 (2013) 19051–19056.
[95] M. Jahan, Z. Liu, K.P. Loh, Adv. Funct. Mater. 23 (2013) 5363–5372.

[96] X. Zhou, W. Huang, J. Shi, Z. Zhao, Q. Xia, Y. Li, H. Wang, Z. Li, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 4722–4730.
[97] K. Jayaramulu, K.K.R. Datta, C. Rösler, M. Petr, M. Otyepka, R. Zboril, R.A. Fischer, Angew. Chem. Int. Ed. 55 (2016) 1178–1182.
[98] C. Petit, T.J. Bandosz, Adv. Mater. 21 (2009) 4753–4757.
[99] C. Petit, T.J. Bandosz, J. Colloid Interface Sci. 447 (2015) 139–151.
[100] D.A. Islam, K. Barman, S. Jasimuddin, H. Acharya, ChemElectroChem 4 (2017) 3110–3118.
[101] B. Chen, Y. Zhu, Y. Xia, RSC Adv. 5 (2015) 30464–30471.
[102] X. Qiu, X. Wang, Y. Li, Chem. Commun. 51 (2015) 3874–3877.
[103] D. Kim, D.W. Kim, W.G. Hong, A. Coskun, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 7710–7717.
[104] G. Yu, J. Xia, F. Zhang, Z. Wang, J. Electroanal. Chem. 801 (2017) 496–502.
[105] K. Zhang, A. Xie, M. Sun, W. Jiang, F. Wu, W. Dong, Mater. Chem. Phys. 199 (2017) 340–347.
[106] J. Xu, S. He, H. Zhang, J. Huang, H. Lin, X. Wang, J. Long, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 24261–24271.
[107] S. He, Z. Li, L. Ma, J. Wang, S. Yang, New J. Chem. 41 (2017) 14209–14216.
[108] M. Jahan, Q. Bao, J.-X. Yang, K.P. Loh, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 14487–14495.
[109] M. Benzaqui, R.S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcos, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P.L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou, C. Serre, Chem. Mater. 29 (2017) 10326–10338.
[110] X. Cheng, A. Zhang, K. Hou, M. Liu, Y. Wang, C. Song, G. Zhang, X. Guo, Dalton Trans. 42 (2013) 13698–13705.
[111] B. Seoane, S. Castellanos, A. Dikhtiarenko, F. Kapteijn, J. Gascon, Coord. Chem. Rev. 307 (2016) 147–187.
[112] J.H. Lee, J. Jaworski, J.H. Jung, Nanoscale 5 (2013) 8533–8540.
[113] Y. Yang, W. Wang, H. Li, X. Jin, H. Wang, L. Zhang, Y. Zhang, Mater. Lett. 197 (2017) 17–20.
[114] L. Shen, L. Huang, S. Liang, R. Liang, N. Qin, L. Wu, RSC Adv. 4 (2014) 2546–2549.
[115] J. Cai, J.-Y. Lu, Q.-Y. Chen, L.-L. Qu, Y.-Q. Lu, G.-F. Gao, New J. Chem. 41 (2017) 3882–3886.
[116] J. Li, Q. Wu, X. Wang, Z. Chai, W. Shi, J. Hou, T. Hayat, A. Alsaedi, X. Wang, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 20398–20406.
[117] R. Liang, L. Shen, F. Jing, N. Qin, L. Wu, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 9507–9515.
[118] Z. Bian, J. Xu, S. Zhang, X. Zhu, H. Liu, J. Hu, Langmuir 31 (2015) 7410–7417.
[119] F. Zhang, L. Liu, X. Tan, X. Sang, J. Zhang, C. Liu, B. Zhang, B. Han, G. Yang, Soft Matter 13 (2017) 7365–7370.
[120] J. Meng, X. Chen, Y. Tian, Z. Li, Q. Zheng, Chem.-A, Eur. J. 23 (2017) 17521–17530.
[121] Y.V. Kaneti, J. Tang, R.R. Salunkhe, X. Jiang, A. Yu, K.C.W. Wu, Y. Yamauchi, Adv. Mater. 29 (2017) 1604898.
[122] S. Dang, Q.-L. Zhu, Q. Xu, Nat. Rev. Mater. 3 (2017) 17075.
[123] X. Liang, B. Quan, G. Ji, W. Liu, H. Zhao, S. Dai, J. Lv, Y. Du, ACS Sustainable Chem. Eng. 5 (2017) 10570–10579.
[124] R. Qiang, Y. Du, D. Chen, W. Ma, Y. Wang, P. Xu, J. Ma, H. Zhao, X. Han, J. Alloy. Compd. 681 (2016) 384–393.
[125] B. Ramaraju, C.-H. Li, S. Prakash, C.-C. Chen, Chem. Commun. 52 (2016) 946–949.
[126] X. Cao, B. Zheng, X. Rui, W. Shi, Q. Yan, H. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 1404–1409.
[127] Q. Qu, T. Gao, H. Zheng, X. Li, H. Liu, M. Shen, J. Shao, H. Zheng, Carbon 92 (2015) 119–125.
[128] J. Xu, W. Zhang, Y. Chen, H. Fan, D. Su, G. Wang, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 2797–2807.
[129] X. Cao, B. Zheng, W. Shi, J. Yang, Z. Fan, Z. Luo, X. Rui, B. Chen, Q. Yan, H. Zhang, Adv. Mater. 27 (2015) 4695–4701.
[130] L. Yan, H. Jiang, Y. Xing, Y. Wang, D. Liu, X. Gu, P. Dai, L. Li, X. Zhao, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 1682–1691.
[131] K. Jayaramulu, J. Masa, O. Tomanec, D. Peeters, V. Ranc, A. Schneemann, R. Zboril, W. Schuhmann, R.A. Fischer, Adv. Funct. Mater. 27 (2017), 1700451-n/a.
[132] X. Fang, L. Jiao, R. Zhang, H.-L. Jiang, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 23852–23858.
[133] L. Jiao, Y.-X. Zhou, H.-L. Jiang, Chem. Sci. 7 (2016) 1690–1695.
[134] J. Wei, Y. Hu, Y. Liang, B. Kong, J. Zhang, J. Song, Q. Bao, G.P. Simon, S.P. Jiang, H. Wang, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 5768–5777.
[135] Q. Niu, J. Guo, Y. Tang, X. Guo, J. Nie, G. Ma, Electrochim. Acta 255 (2017) 72–82.
[136] H.x. Zhong, J. Wang, Y.w. Zhang, W.l. Xu, W. Xing, D. Xu, Y.f. Zhang, X.b. Zhang, Angew. Chem. Int. Ed. 53 (2014) 14235–14239.
[137] J. Wei, Y. Hu, Y. Liang, B. Kong, Z. Zheng, J. Zhang, S.P. Jiang, Y. Zhao, H. Wang, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 10182–10189.
[138] Y. Hou, Z. Wen, S. Cui, S. Ci, S. Mao, J. Chen, Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 872–882.
[139] C. Xing, Y. Liu, Y. Su, Y. Chen, S. Hao, X. Wu, X. Wang, H. Cao, B. Li, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 15430–15438.
[140] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, Adv. Mater. 18 (2006) 2073–2094.
[141] F.J. Martín-Jimeno, F. Suárez-García, J.I. Paredes, M. Enterría, M.F.R. Pereira, J.I. Martins, J.L. Figueiredo, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 44740–44755.
[142] B.C. Brodie, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 149 (1859).
[143] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Carbon 45 (2007) 1558–1565.
[144] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 17009–17019.
[145] C. Gómez-Navarro, J.C. Meyer, R.S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, Nano Lett. 10 (2010) 1144–1148.
[146] X. Li, Z. Le, X. Chen, Z. Li, W. Wang, X. Liu, A. Wu, P. Xu, D. Zhang, Appl. Catal. B 236 (2018) 501–508.
[147] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Nano Lett. 10 (2010) 751–758.
[148] G. Bottari, M.Á. Herranz, L. Wibmer, M. Volland, L. Rodríguez-Pérez, D.M. Guldi, A. Hirsch, N. Martín, F. D'Souza, T. Torres, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 4464–4500.
[149] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 10123–10129.
[150] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 20489–20497.
[151] Y. Wei, Z. Hao, F. Zhang, H. Li, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 14779–14785.
[152] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S.J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen, R.S. Ruoff, Science 321 (2008) 1815–1817.
[153] L.B. Casabianca, M.A. Shaibat, W.W. Cai, S. Park, R. Piner, R.S. Ruoff, Y. Ishii, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 5672–5676.
[154] E. Pump, J. Viger-Gravel, E. Abou-Hamad, M.K. Samantaray, B. Hamzaoui, A. Gurinov, D.H. Anjum, D. Gajan, A. Lesage, A. Bendjeriou-Sedjerari, L. Emsley, J.-M. Basset, Chem. Sci. 8 (2017) 284–290.
[155] W.-C. Liao, B. Ghaffari, C.P. Gordon, J. Xu, C. Copéret, Curr. Opin. Colloid Interface Sci. 33 (2018) 63–71.
[156] P. He, J. Xu, V.V. Terskikh, A. Sutrisno, H.-Y. Nie, Y. Huang, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 16953–16960.
[157] G.P.M. Bignami, Z.H. Davis, D.M. Dawson, S.A. Morris, S.E. Russell, D. McKay, R.E. Parke, D. Iuga, R.E. Morris, S.E. Ashbrook, Chem. Sci. 9 (2018) 850–859.
[158] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 101.
[159] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Small 6 (2010) 711–723.
[160] B. Tang, Z. Xiong, X. Yun, X. Wang, Nanoscale 10 (2018) 4113–4122.
[161] J.-J. Shao, W. Lv, Q.-H. Yang, Adv. Mater. 26 (2014) 5586–5612.
[162] S. Bonakala, A. Lalitha, J.E. Shin, F. Moghadam, R. Semino, H.B. Park, G. Maurin, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 (2018) 33619–33629.

Annexe 2

I. Synthèse et caractérisation

1. Protocoles de synthèse

MOFs purs et ligand.

Acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique). Dans un réacteur de 5 L sont introduits : piperazine (103 g, 1.2 mol), acide phosphoreux (196 g, 2.4 mol), 600 mL d'H_2O et une solution de 600 mL d'HCl à 18 %. Du formaldéhyde (389 g) est ensuite ajouté au goutte à goutte et la réaction est placée à 120 °C pendant 3h30. Le solide blanc est récupéré par filtration et séché à 100 °C sous vide (180 g, 0.7 mol, 58 %).

MIL-91(Ti). L'acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique) (1.14 g, 4.2 mmol) est dissout dans 30 mL d'H_2O. La solution est agitée et placée à 70 °C pendant 15 minutes. Le $TiO(acac)_2$ (1.09 g, 4.2 mmol) est ajouté et la réaction est mis au reflux pendant 16 heures. Le solide blanc est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide à 120 °C (1.3 g, 3.8 mmol, 90 %).

MIL-96(Al) NPs. Dans un ballon de 500 mL sont introduits : acide trimesique (2.5 g, 11.9 mmol), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (4.5 g, 12 mmol), 150 mL H_2O et 150 mL DMF. La réaction est placée sous agitation puis de l'acide acétique (1.68 mL, 30 mmol) est ajouté. La solution est placée au reflux pendant 16 heures. Le solide est récupéré par centrifugation et lavé trois fois dans de l'éthanol à 80°C afin de retirer l'excès de $Al(NO_3)_3$ et le DMF. La poudre blanche est collectée et séchée sous vide à 120 °C (1.7 g, 10.4 mmol, 87 %).

MIL-96(Al). Dans un ballon de 250 mL sont introduits : acide trimesique (3.3 g, 15.7 mmol), $Al(NO_3))_3.9H_2O$ (6 g, 16 mmol), 50 mL H_2O et 50 mL DMF. La réaction est placée sous agitation puis de l'acide acétique (2.24 mL, 40 mmol) est ajouté. La solution est placée au reflux pendant 16 heures. Le solide est récupéré par filtration et lavé trois fois dans de l'éthanol à 80°C afin de retirer l'excès de $Al(NO_3)_3$ et le DMF. La poudre blanche est collectée et séchée sous vide à 120 °C.

NH_2-MIL-53(Al). $AlCl_3.6H_2O$ (3.9 g, 16 mmol) est dissout dans 7.5 mL d'H_2O. Parallèlement, le ligand acide 2-amino-benzène-1,4-diarboxylique (1.9 g, 10.5 mmol) est dissout dans 7.5 mL d'H_2O et 10.5 mL d'une solution de NaOH à 2 M. La solution de métal est ajoutée à la solution de ligand et le tout est mis au reflux pendant 16 heures. Le solide jaune est récupéré par centrifugation, redispersé dans 150 mL de DMF et mis au reflux pendant 16 heures pour retirer le ligand libre. Le solide est de nouveau centrifugé et lavé dans de l'éthanol à 80 °C trois fois. La poudre jaune est séchée sous vide à 150 °C (1.2 g, 5.4 mmol, 34 %).

MIL-69(Al). Dans un ballon de 100 mL sont introduits : $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (2.3 g, 6.1 mmol), acide 2-6-naphtalenedicarboxylique (0.65 g, 3 mmol), 0.3 g NaOH, 15 mL d'H_2O et 15 mL de DMF. La

réaction est placée au reflux pendant 5 heures. Le solide est centrifugé et lavé trois fois dans de l'éthanol à 80 °C puis séché sous vide à 120 °C (495 mg, 1.9 mmol, 31 %).

UiO-66-btc(Zr). Dans un ballon de 100 mL sont introduits : $ZrCl_4$ (2.4 g, 10.3 mmol), acide benzène-1,3,5-tricarboxylique (4.2 g, 20 mmol), 60 mL d'H_2O et 6 mL d'acide acétique. La solution est mise au reflux pendant 24 heures puis filtrée. Le solide blanc est séché à 50 °C sous vide. Le rendement n'est pas calculé dû à la présence d'eau après séchage et à la difficulté d'estimer la température finale de désorption de l'eau sur la courbe ATG.

Composites

Post-synthèse. Pour les composites post-synthèse, une quantité massique (5, 10 ou 20wt% par rapport à la masse de MOF) de GO est dispersé par ultrasons dans 40 mL d'H_2O. Le MOF pur est ensuite ajouté et le pH est ajusté si nécessaire. La suspension est agitée pendant 4h30 puis filtrée ou centrifugée.

In situ. Les composites *in situ* sont synthétisés selon la même procédure que celle du MOF pur. Une suspension de GO (massique, calculée par rapport au rendement du MOF pur), préalablement dispersée par ultrasons, est ajoutée aux précurseurs du MOF puis la réaction est mise au reflux. Cette méthode est appliquée pour tous les MOFs, excepté le MIL-91.

In situ'. Pour les composites MIL-91/GO*x*wt% *in situ'*, le ligand (1.14 g, 4.2 mmol) est dissout dans 30 mL d'H_2O et la solution est agitée et placée à 70 °C pendant 15 minutes. $TiO(acac)_2$ (1.09 g, 4.2 mmol) est ajouté et la réaction est mise au reflux pendant 6 heures. La suspension de GO, préalablement dispersée dans 30 mL d'eau est alors ajoutée. La réaction est laissée sous reflux pour 16 heures à partir de cet ajout.

2. Caractérisations

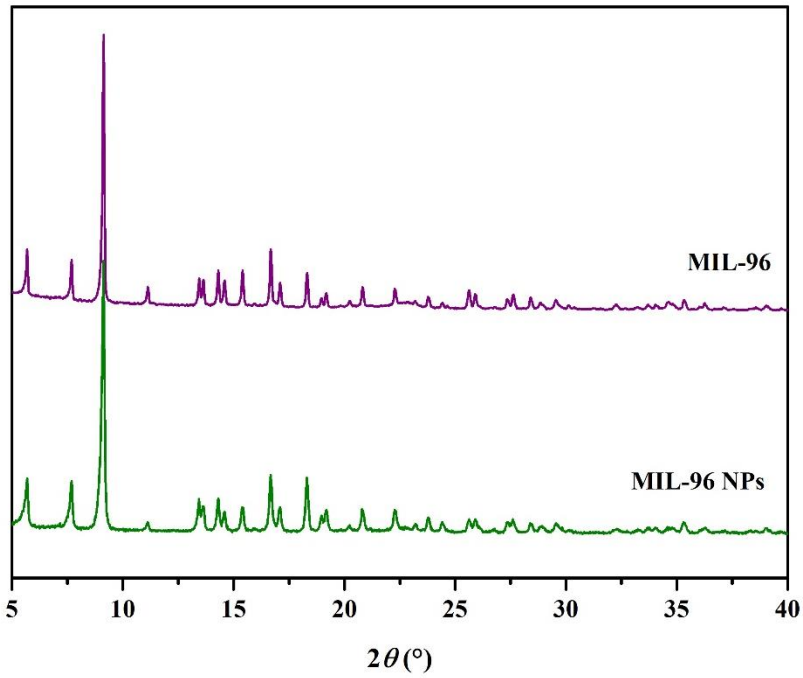


Figure 1. Diffractogrammes RX du MIL-96 NPs et du MIL-96.

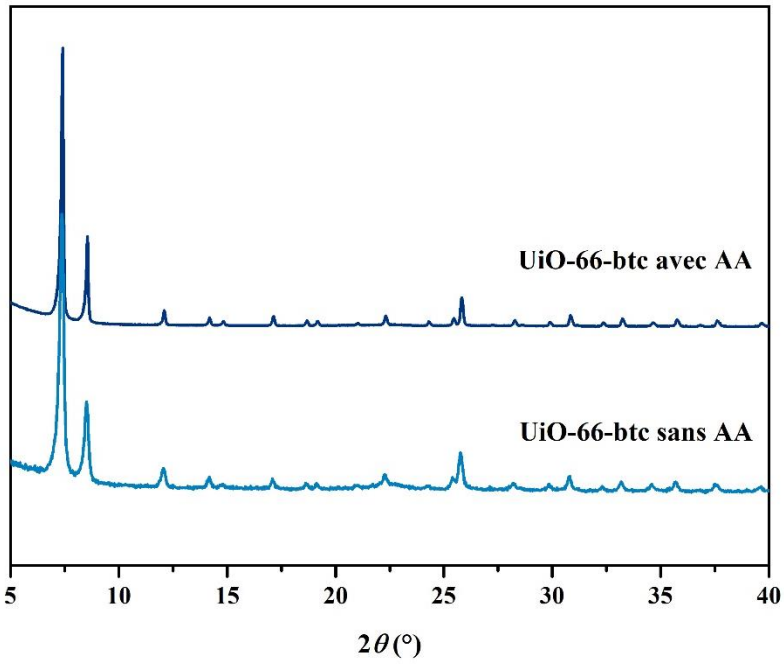
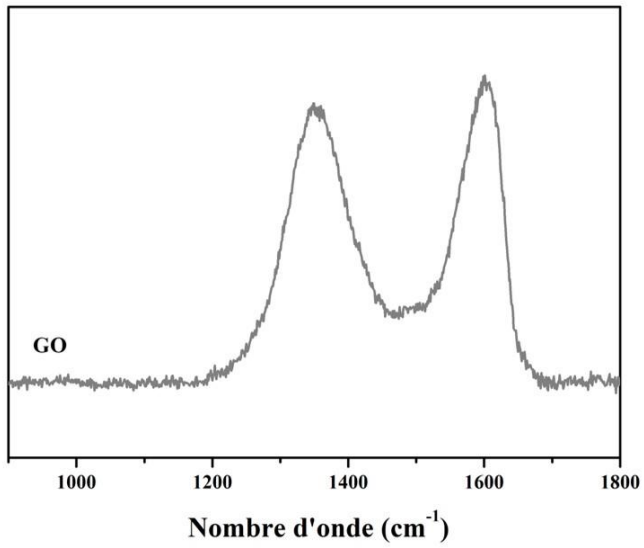


Figure 2. Diffractogrammes RX de l'UiO-66-btc pur obtenu sans acide acétique (AA) et avec AA.



Nombre d'onde (cm^{-1})	attribution
1350	Bande D
1601	Bande G

Figure 3. Spectre Raman à 532 nm du GO avec attribution des bandes.

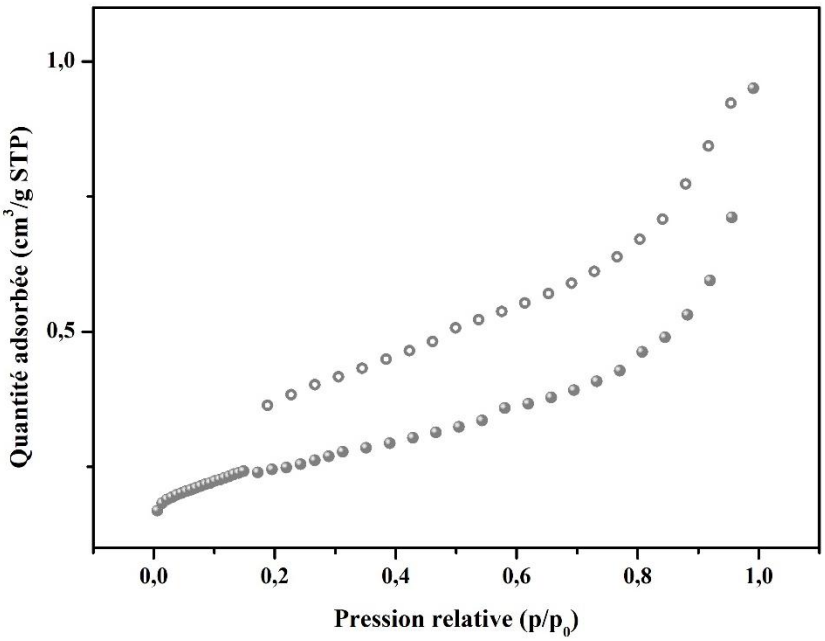


Figure 4. Isotherme d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) de l'azote à 77 K du GO.

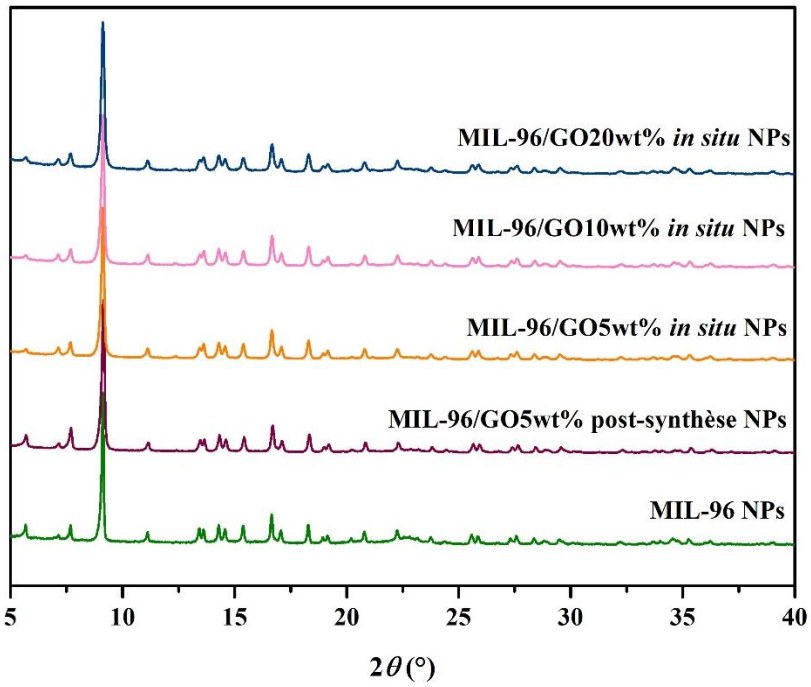


Figure 5. Diffractogrammes RX du MIL-96 pur ainsi que des différents composites MIL-96/GO, tous synthétisés selon la procédure « diluée ».

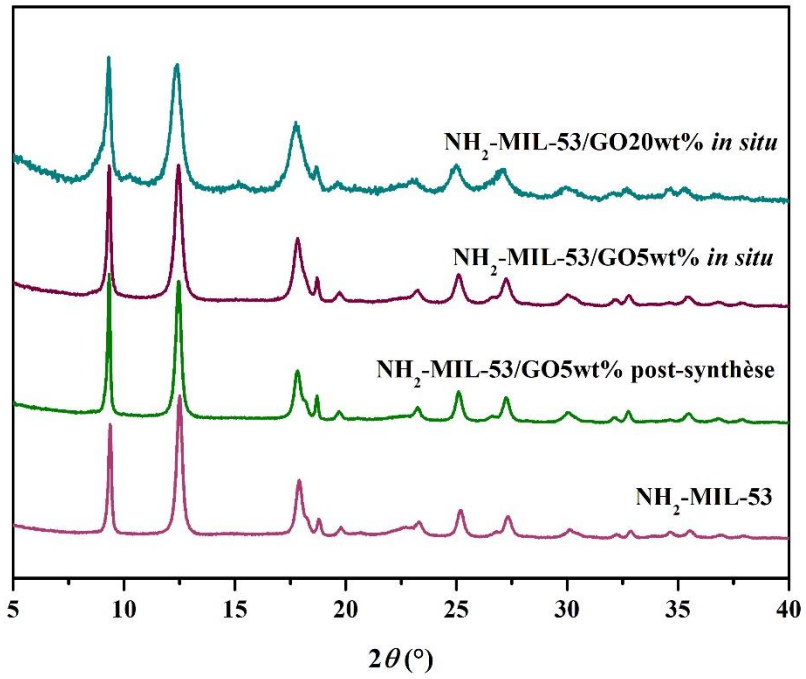


Figure 6. Diffractogrammes RX du NH_2-MIL-53 pur et des composites NH_2-MIL-53/GO.

Les diffractogrammes du NH_2-MIL-53 pur ainsi que des deux composites avec 5wt% GO sont caractéristiques de la forme fermée du MOF. En revanche, pour le composite NH_2-MIL-53/GO20wt% *in situ* on observe des pics à 8.8°, 10.3° et 15.1° qui correspondent à une configuration de pore plus ouverte. Ce composite est donc constitué majoritairement de la forme fermée avec une faible contribution de pores plus ouverts.

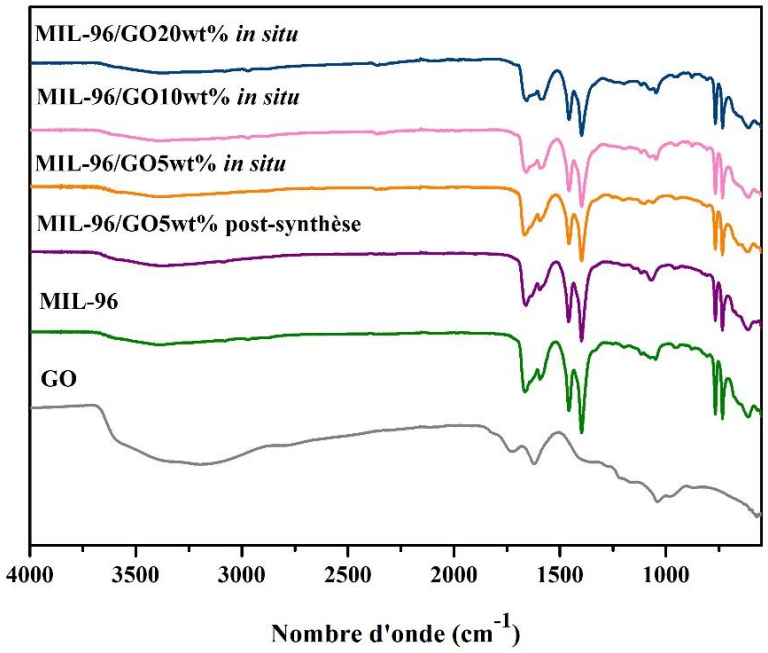


Figure 7. Spectres IR du GO pur, MIL-96 pur et des différents composites MIL-96/GO.

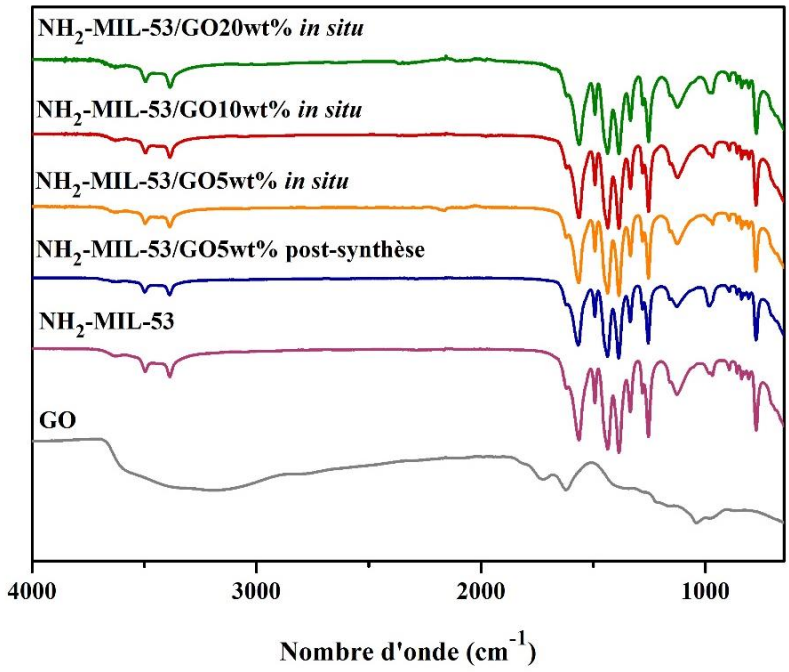


Figure 8. Spectres IR du GO pur, du NH_2-MIL-53 pur et des différents composites NH_2-MIL-53 /GO

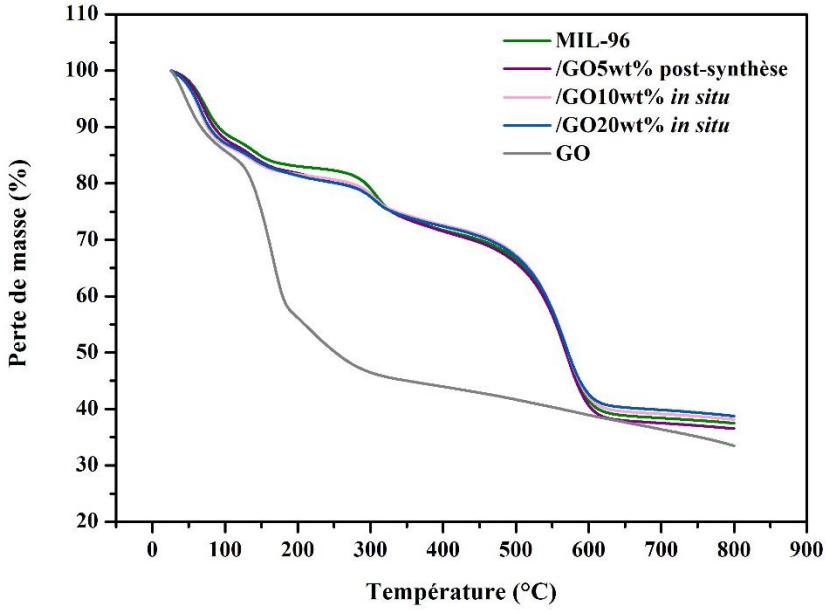


Figure 9. Courbes ATG sous N_2 à 3°C/min du GO pur, MIL-96 pur et des différents composites MIL-96/GO.

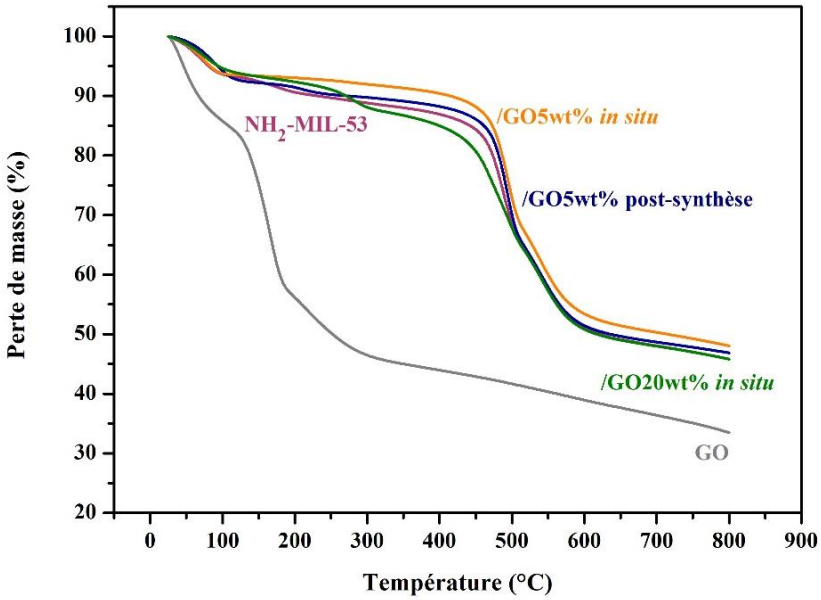


Figure 10. Courbes ATG sous N_2 à 3 °C/min du GO pur, du NH_2-MIL-53 pur et des différents composites NH_2-MIL-53 /GO.

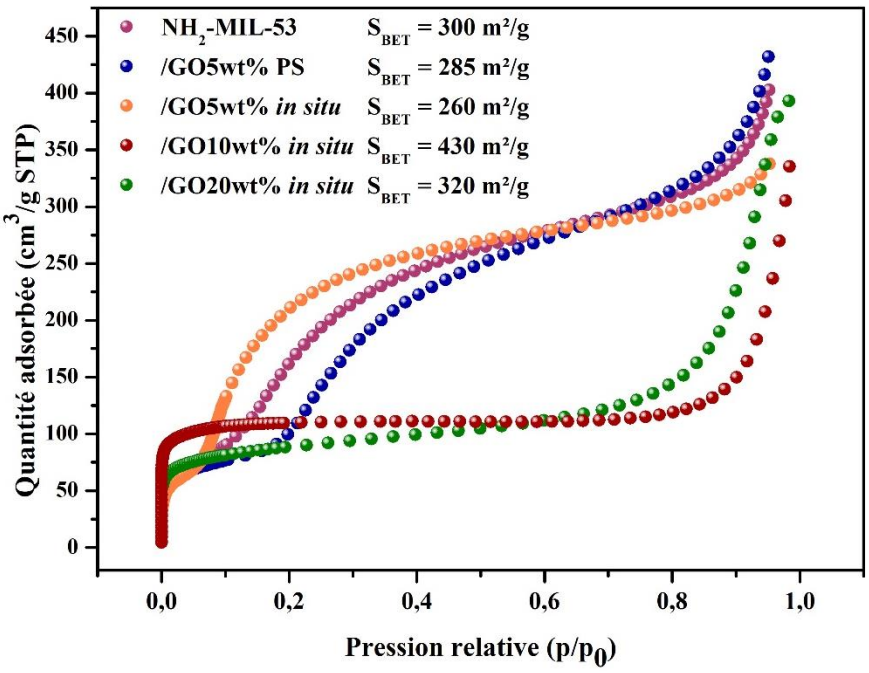


Figure 11. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K du NH_2-MIL-53 pur et de différents composites NH_2-MIL-53/GO.

L'isotherme du MOF pur et des composites post-synthèse et *in situ* avec 5wt% GO montrent que le matériau passe d'une forme très fermée à une forme moins fermée vers $p/p_0 = 0.1$, d'où la marche

observée. Dans le cas des composites avec 10 et 20wt% GO, l'absence de cette marche indique que le matériau est initialement dans une forme moins fermée.

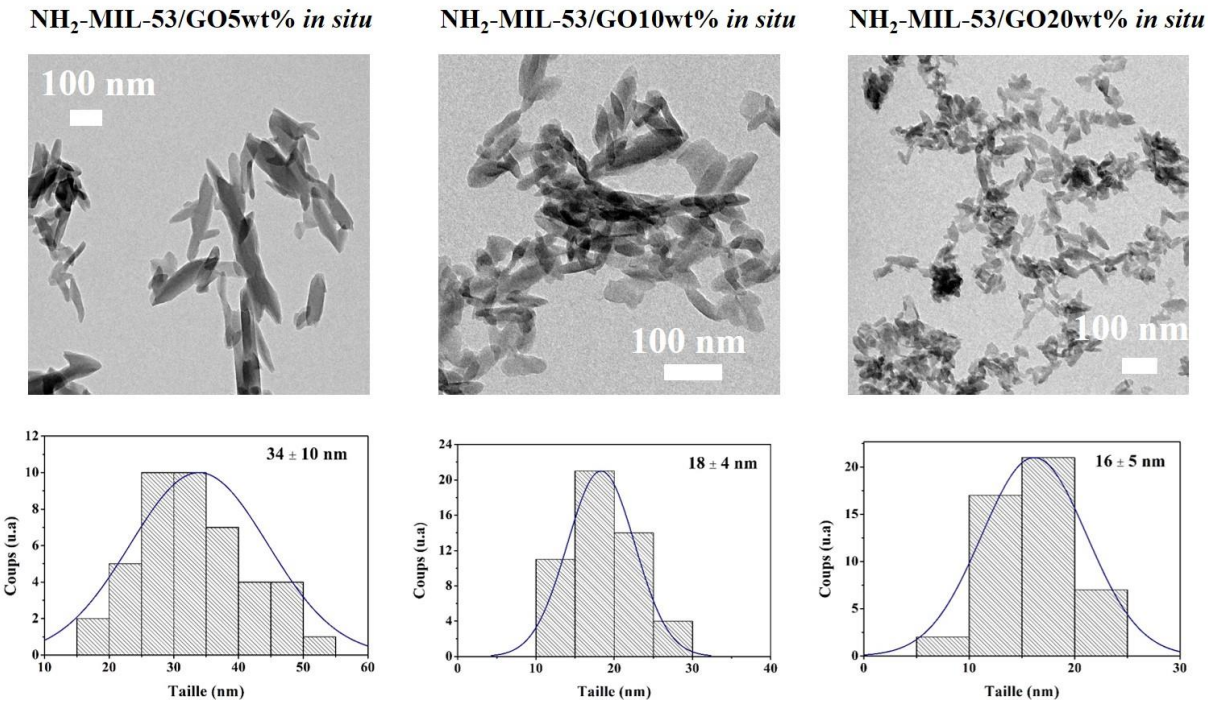


Figure 12. Images MET et histogrammes de distribution en taille de NH_2-MIL-53/GO5wt%, NH_2-MIL-53/GO10wt% et NH_2-MIL-53/GO20wt% *in situ*.

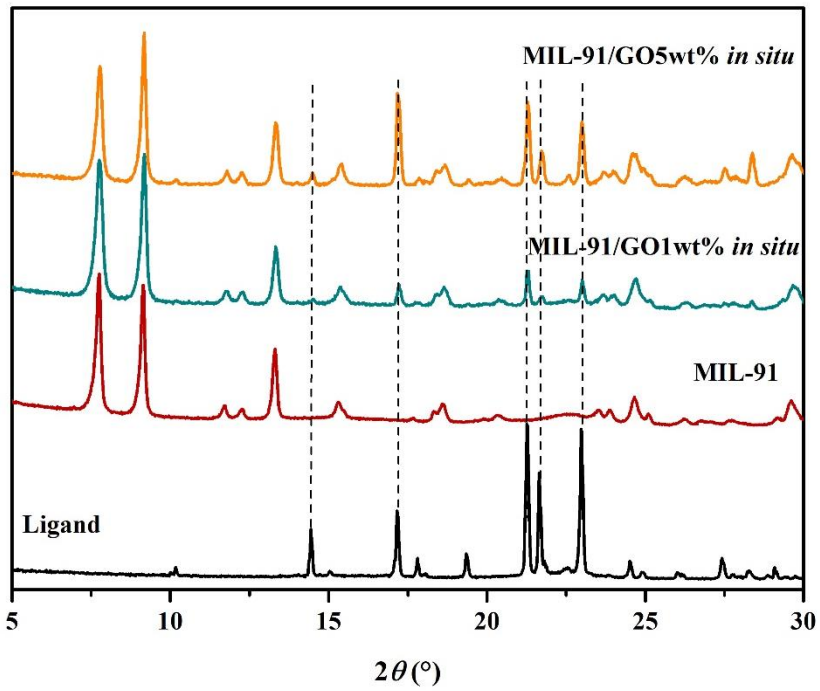


Figure 13. Diffractogrammes RX du ligand du MIL-91, du MIL-91 pur et des composites *in situ*.

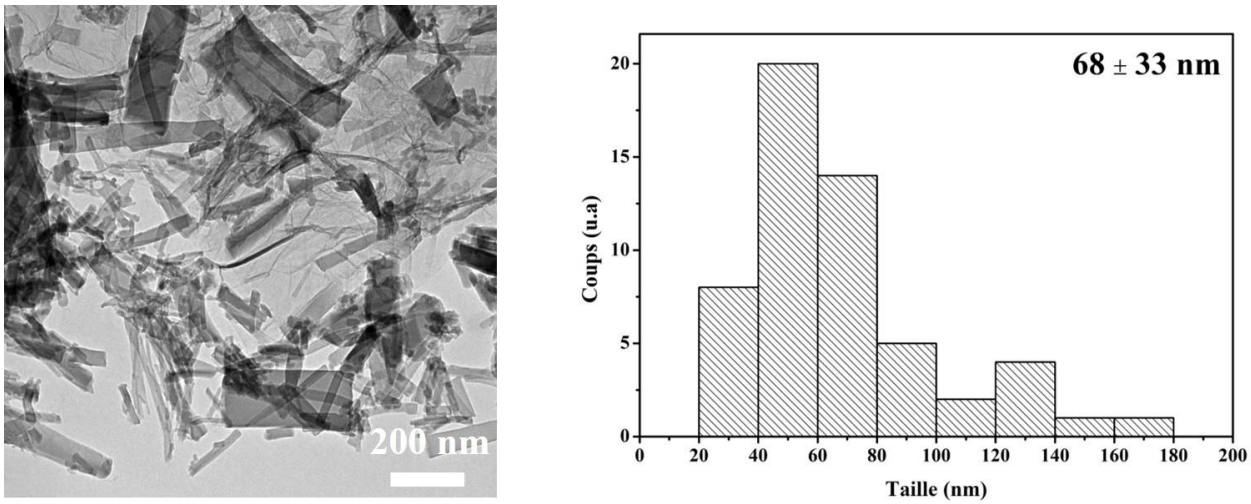


Figure 14. Image MET et histogramme de distribution en taille du MIL-91/GO20wt% *in situ'*.

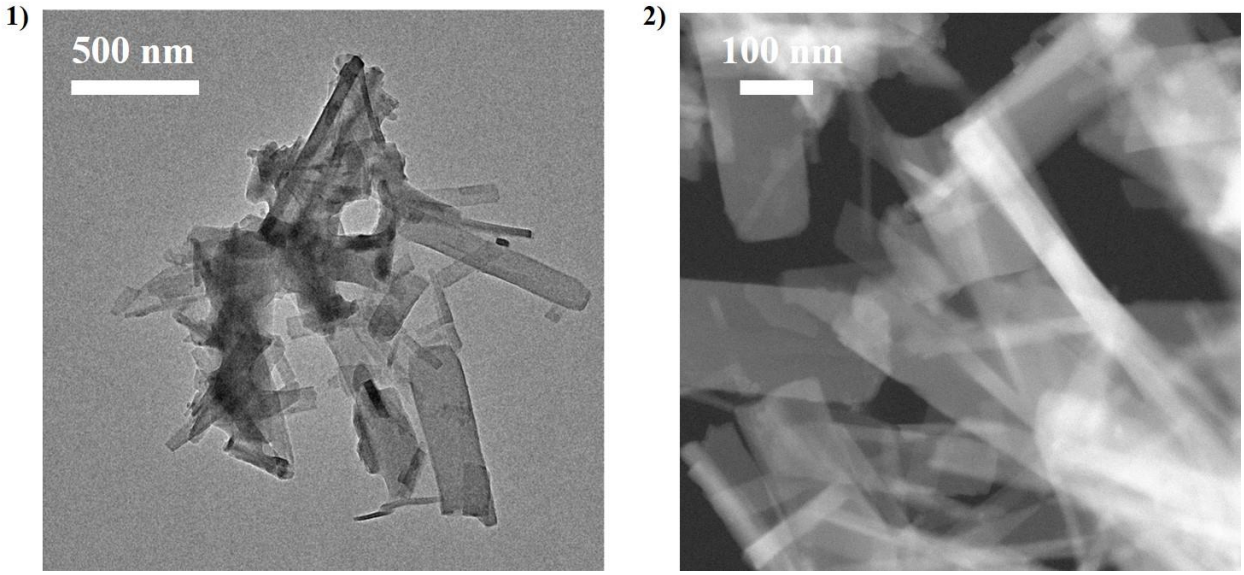


Figure 15. Images 1) MET 2) STEM-HAADF du MIL-91 pur

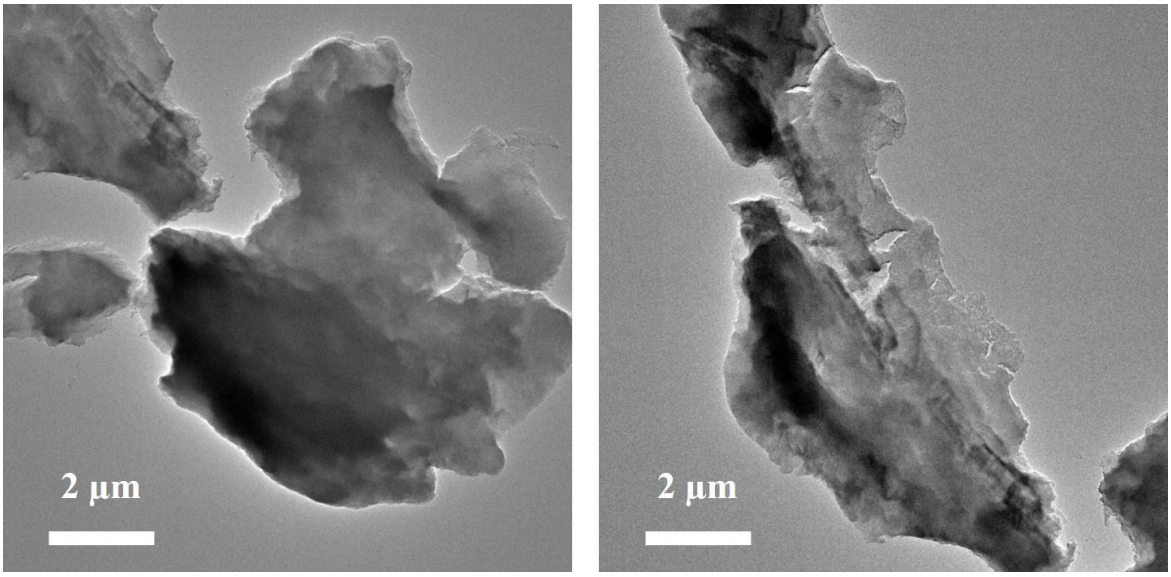


Figure 16. Images MET du produit formé lors de la synthèse du MIL-91 après 6h de réaction.

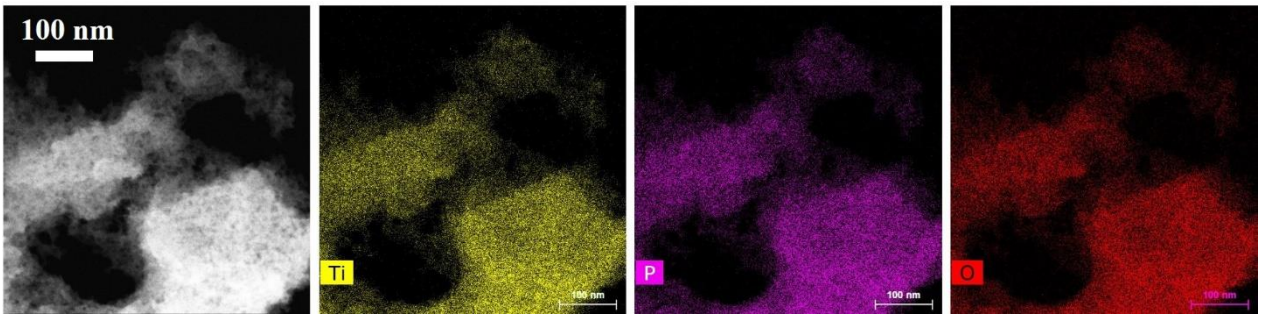


Figure 17. Image STEM et cartographie EDX correspondante du produit formé lors de la synthèse du MIL-91 après 6h de réaction. Le titane est représenté en jaune, le phosphore en rose et l'oxygène en rouge.

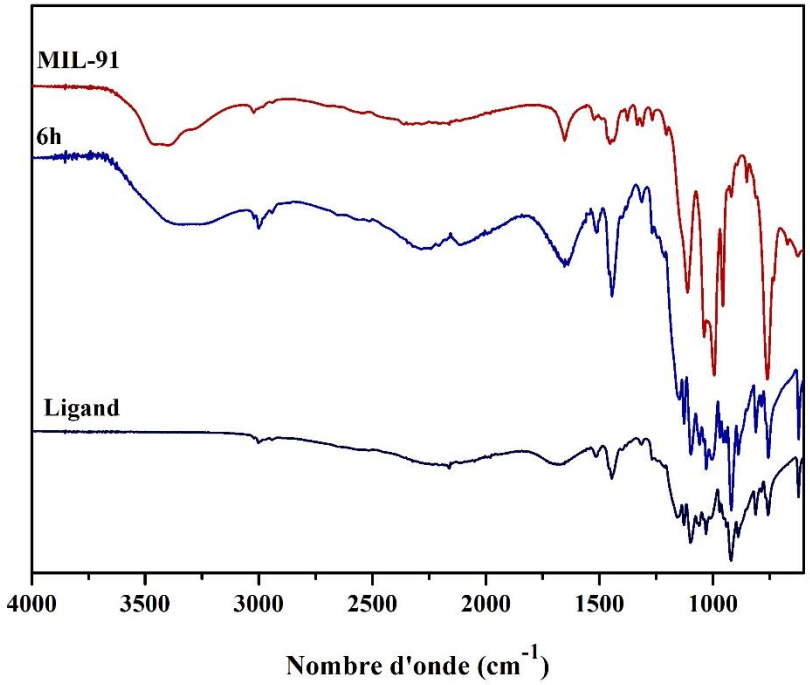


Figure 18. Spectre IR du ligand du MIL-91, du produit obtenu après 6 h de réaction lors de la synthèse du MIL-91 et du MIL-91.

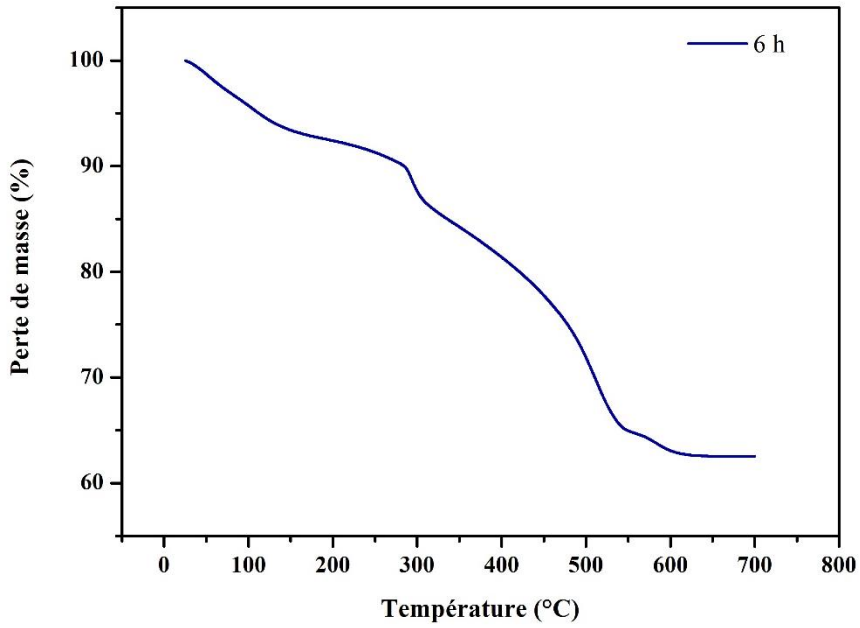


Figure 19. Courbes ATG sous O_2 à 3 °C/min du produit obtenu après 6 h de réaction lors de la synthèse du MIL-91.

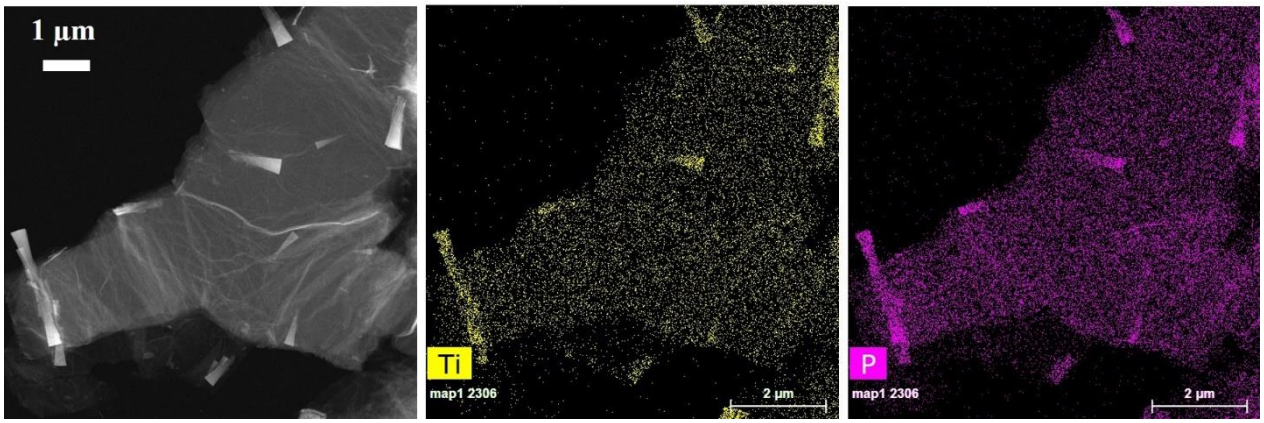


Figure 20. Image STEM et cartographie EDX du titane (jaune) et du phosphore (rose) du MIL-91/GO5wt% *in situ*' après 7 h de réaction.

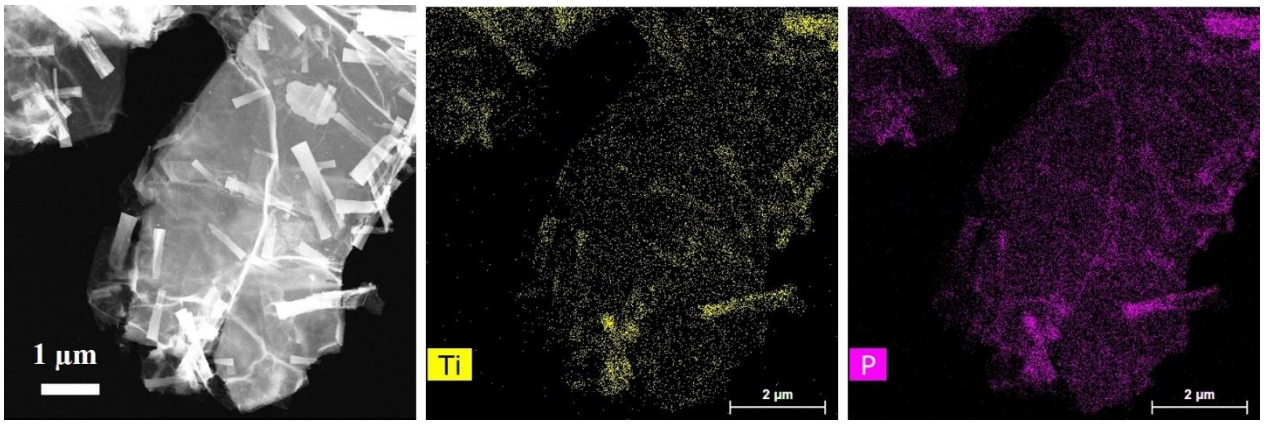


Figure 21. Image STEM et cartographie EDX du titane (jaune) et du phosphore (rose) du MIL-91/GO5wt% *in situ*' après 9h de réaction.

Spectres XPS O1s avec trois composantes.

Ce fit a été effectué en imposant plusieurs paramètres au logiciel :

- 3 contributions
- Une de ces contributions se trouve à 532.9 eV (oxygènes provenant du GO libre)
- Une autre de ces contributions se trouve à 530.9 eV (oxygènes provenant de la structure « interne » du MOF)

La troisième contribution inclut donc les oxygènes à l'interface, soit les oxygènes du GO qui interagissent avec le MOF et les oxygènes en surface du MOF. Cette composante se trouve à 531.6 eV pour le composite *in situ*' et à 531.8 eV pour le composite post-synthèse.
Comme pour les spectres avec deux contributions, la composante du GO libre est plus faible pour le composite *in situ*' que le composite post-synthèse.

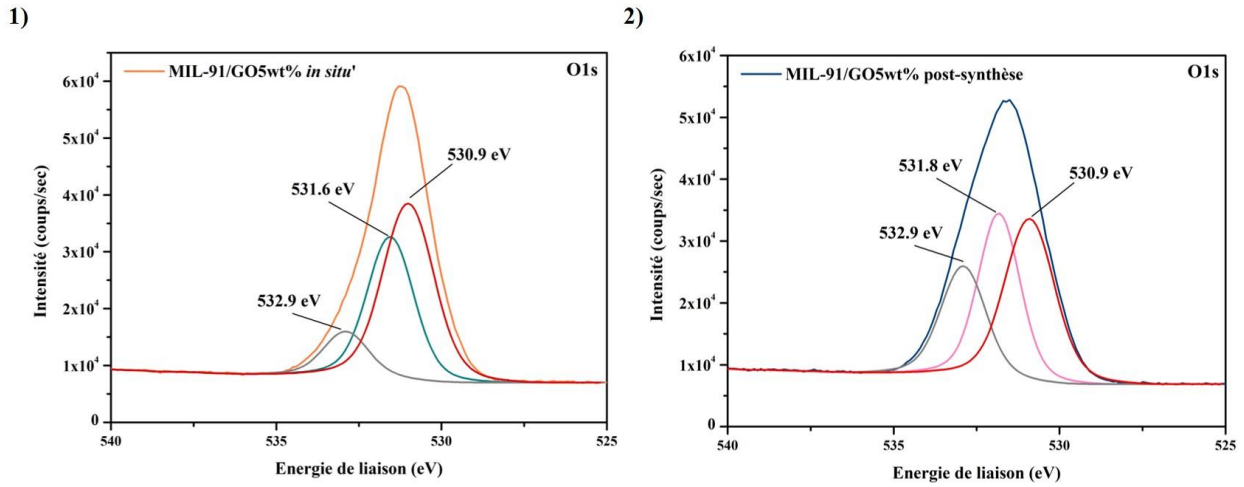


Figure 22. Spectres XPS O1s déconvolué de 1) MIL-91/GO5wt% *in situ'* 2) MIL-91/GO5wt% post-synthèse.

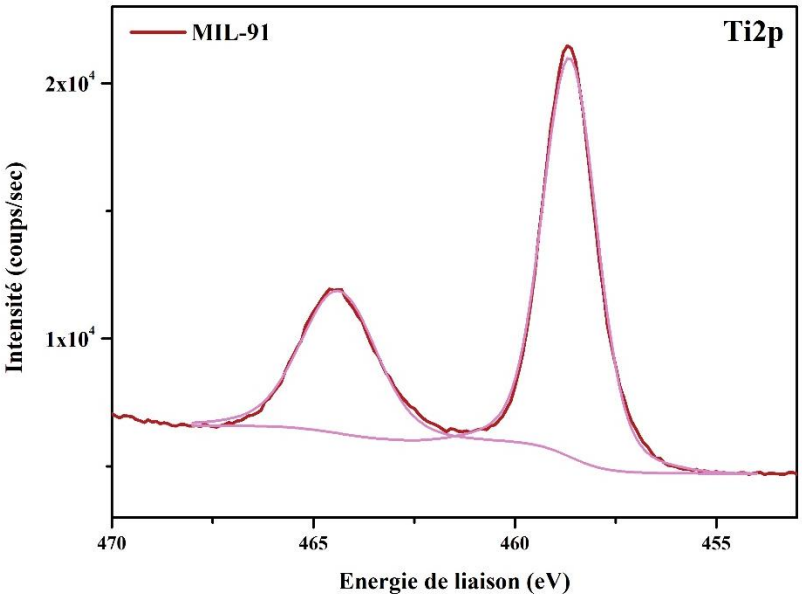


Figure 23. Déconvolution du spectre XPS du titane du MIL-91 pur.

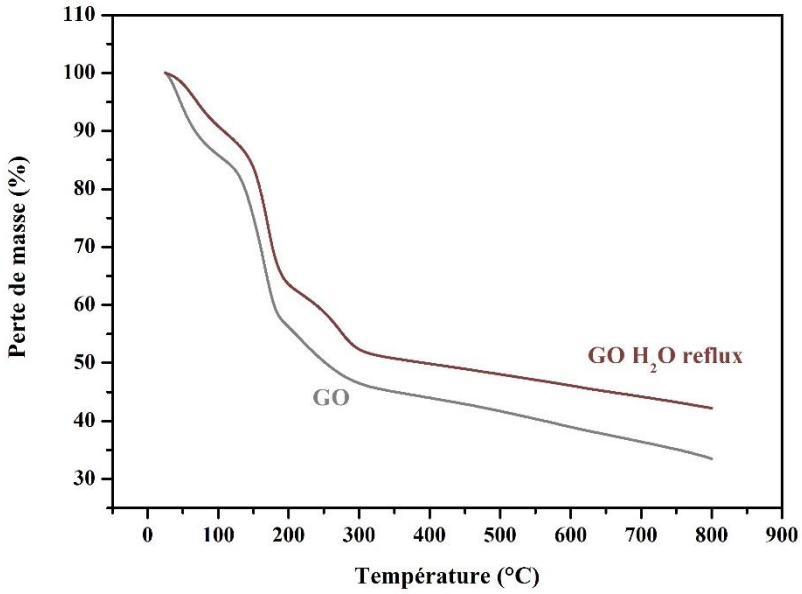


Figure 24. Courbes ATG sous N_2 à 3 °C/min du GO pur et du GO traité dans l'eau au reflux pendant 16h.

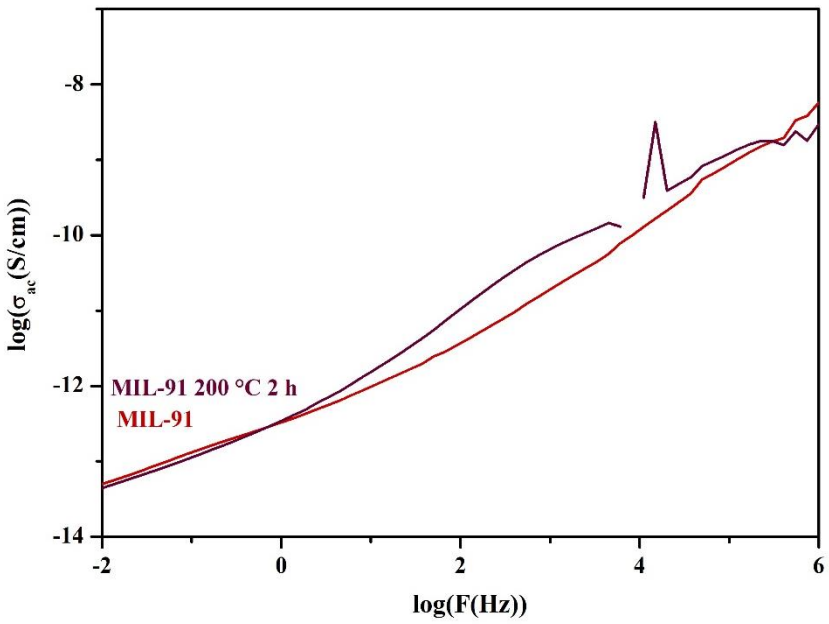


Figure 25. Conductivité AC réelle en fonction de la fréquence à T = 90 °C du MIL-91 avant et après calcination à 200 °C pendant 2 heures sous vide.

II. Isothermes CO_2 et permittivité

Mesures diélectriques

La composante imaginaire de la permittivité a été mesurée en fonction de la température dans un résonateur micro-onde. Les échantillons sont activés sous vide à 100 °C pendant 6 heures puis placés dans un tube en verre scellé. L'échantillon est placé dans la cavité micro-onde. Une onde électromagnétique de 2.45 GHz est générée et envoyé sur l'échantillon avant d'atteindre le détecteur. Les composantes de la permittivité sont mesurées grâce au décalage de la fréquence de résonnance entre le résonateur sans et avec l'échantillon selon les équations (1) et (2).

$$\varepsilon' = 1 + \frac{V_c(f_c - f_s)}{2V_s f_s} \quad (1)$$

$$\varepsilon'' = \frac{V_c}{4V_s}\left(\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_c}\right) \quad (2)$$

Où f_c et f_s sont les fréquences de résonance du résonateur vide et avec l'échantillon et Q_c et $Q_s$sont les facteurs de qualité du résonateur vide et avec l'échantillon. Ce dernier est décrit comme le ratio de l'énergie absorbée par le résonateur sur l'énergie perdue et dépend de la largeur du pic.

Caractérisation

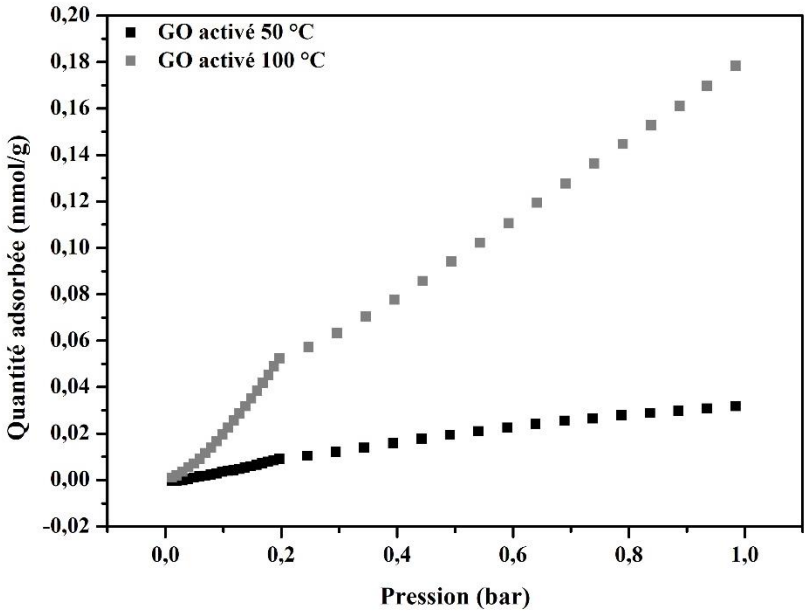


Figure 26. Isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du GO après activation à 50 °C et 100 °C pendant 14 h.

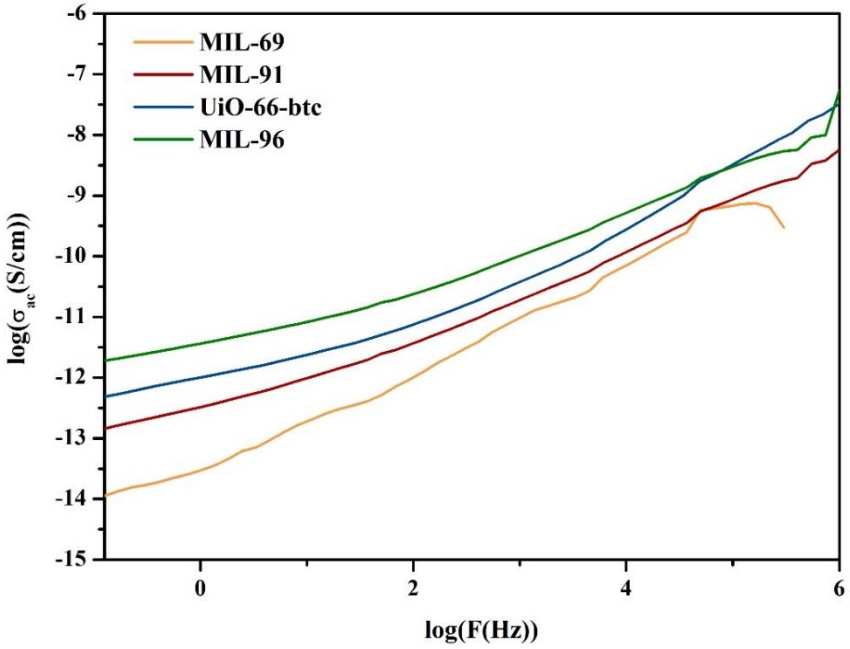


Figure 27. Conductivité électrique AC réelle en fonction de la fréquence à T = 90 °C du MIL-69, MIL-91, UiO-66-btc et du MIL-96.

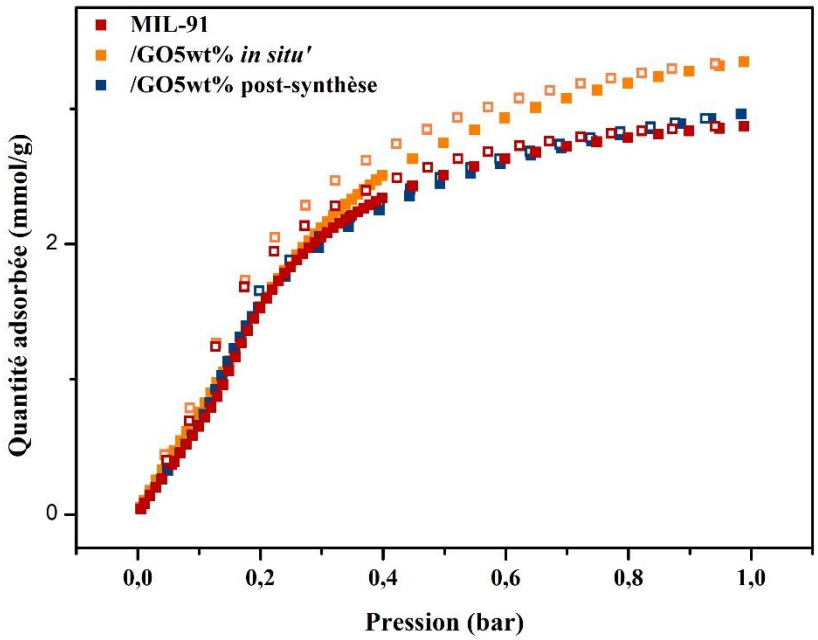


Figure 28. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du MIL-91 et des composites MIL-91/GO5wt% *in situ'* et post-synthèse.

Annexe 3

Formation of Single Crystal Aluminum MOF Nanowire with Graphene Oxide Nanoscrolls as Structure-Directing Agents

Mégane Muschi,[‡] Anusha Lalitha,[‖] Saad Sene,[‡,†] Damien Aureau,[ϕ] Mathieu Fregnaux,[ϕ] Imène Esteve,[Δ] Olivier Beyssac,[Δ] Naseem Ramsahye, [‖] Sabine Devautour-Vinot,[‖] Clémence Sicard,[ϕ] Nicolas Menguy,[Δ] Christian Serre,[‡] Guillaume Maurin,[‖,*] Nathalie Steunou. [ϕ,‡,*]

[‡]Institut des Matériaux Poreux de Paris, UMR CNRS 8004 -ENS-ESPCI, PSL research university, 75005 Paris, France.

[‖] Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR CNRS 5253, Université de Montpellier, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 05, France.

[ϕ]Institut Lavoisier de Versailles, UMR CNRS 8180, Université de Versailles St Quentin en Yvelines, Université Paris Saclay, 45 avenue des Etats-Unis 78035 Versailles Cedex, France.

[Δ]Sorbonne Université, UMR CNRS 7590, MNHN, IRD, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, IMPMC, 4 place jussieu, 75005 Paris, France.

Supporting information

I-Synthesis of MIL-69(Al) particles and MIL-69(Al)/GO composites.

$Al(NO_3)_3.9H_2O$ was purchased from Alfa Aesar, NaOH was purchased from Merck and 2,6-naphthalenedicarboxylic acid was purchased from TCI. Graphene oxide was provided by Graphenea (3% suspension in water).

MIL-69(Al) nanoparticles (NPs). The synthesis of MIL-69(Al) NPs was adapted from a previously described protocol.[1] Briefly, 2,6- naphthalene dicarboxylic acid (0.65 g, 3 mmol), NaOH (0.28 g, 7 mmol) and $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (2.25 g, 6 mmol) were dissolved in a mixture of H_2O/DMF v:v= 1/1. The solution was heated under reflux for 5 hours. A solid was collected by filtration and washed three times in ethanol at 80 °C for 2 hours. MIL-69(Al) NPs were characterized by combining PXRD, TEM, FT-IR, Raman, XPS and N_2 porosimetry. As shown by TEM (Figure 1(a)), nanocrystals of MIL-69(Al) are quite polydisperse in size and morphology with diameter in the range 20-90 nm. Upon increasing the heating time up to 24h, strongly aggregated MIL-69(Al) particles were obtained with a high particle size distribution between 20 to a few 100 nm (Figure S1).

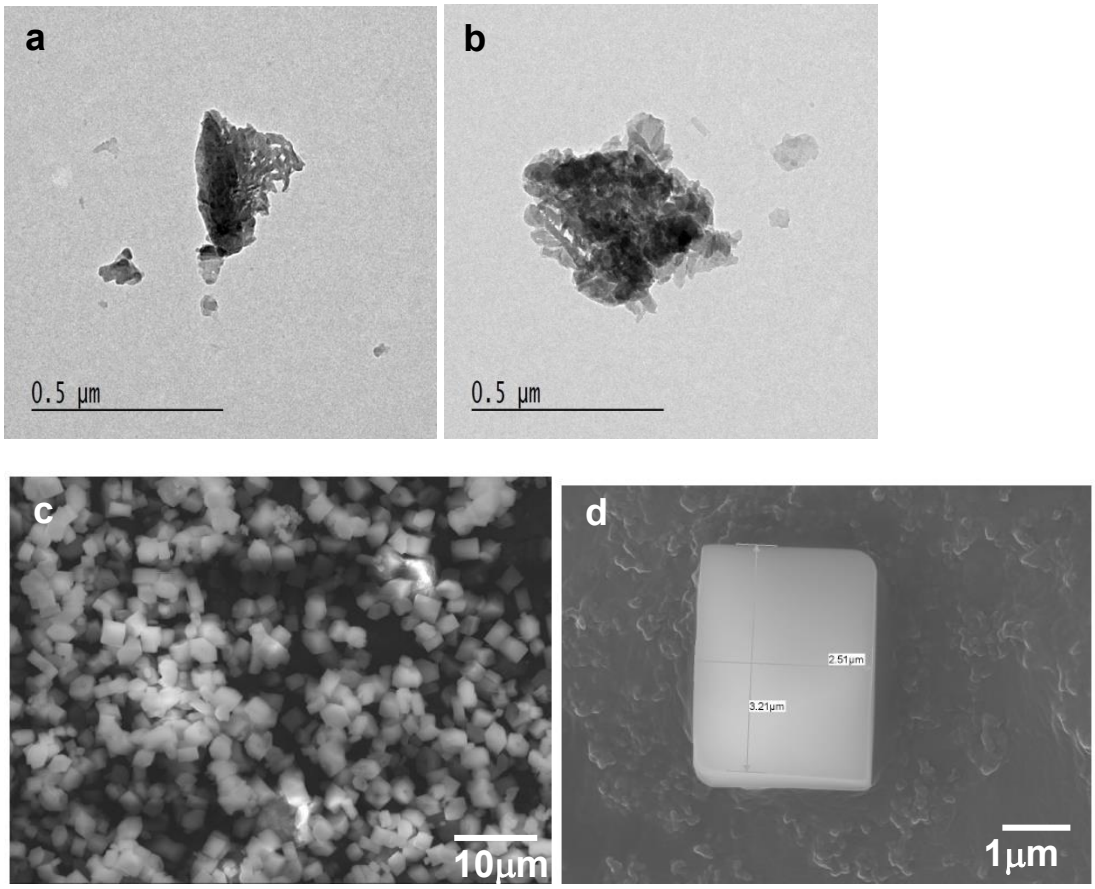


Figure S1. (a,b) TEM images of MIL-69(Al) prepared under reflux in DMF/water v:v=1:1 for 24h; (c, d) SEM images of micrometer sized MIL-69(Al).

Micrometer sized MIL-69(Al). Micrometer particles of MIL-69(Al) were synthesized according to a literature procedure.[2] A mixture of 2,6- naphthalenedicarboxylic acid (0.38 g, 1.75 mmol), KOH (0.24 g, 4.35 mmol), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (1.31 g, 3.5 mmol) and H_2O (5 mL) was placed in a 23 mL Teflon-lined steel bomb and heated at 210 °C for 16 hours. The product was collected by filtration and washed with water. The sample was characterized by XRD (Figure S2) and SEM (Figure S1). As shown by SEM, the sample consists of well-facetted and micrometer sized particles with a high polydispersity in shape (rectangular or hexagonal platelets, cubes…).

MIL-69/GO composites. A GO slurry (3wt% in water) was dispersed in H_2O/DMF v:v= 1/1 solution and sonicated for 1 min. 2,6- naphthalenedicarboxylic acid (0.65 g, 3 mmol), NaOH (0.28 g, 7 mmol) and $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (2.25 g, 6 mmol) were added to a variable amount (4.17, 8.34, 16.68 g) of the GO suspension. Three solutions were thus prepared with Al/GO weight ratio of 18, 9 and 4.5. These solutions were then heated under reflux for 24 hours. Black solids were collected by filtration and washed three times in ethanol at 80 °C for 2 hours. They were characterized by combining PXRD, TEM, STEM-HAAF, SEM, FT-IR, Raman, XPS and N_2 porosimetry.

II- Characterization techniques

PXRD data for general characterization were recorded on PANalytical EMPYREAN diffractometer with CuKα radiation (λ = 1.5418 Å) and equipped with a PIXcel 1D detector. Nitrogen porosimetry data were collected on a Micromeritics Tristar instrument at 77 K. TGA data were collected on Mettler Toledo TGA/DSC 2, STAR System apparatus with a heating rate of 2 °C/min under nitrogen flow. Infrared spectra were measured with a Nicolet iS5 FTIR ThermoFisher spectrometer between 400 and 4000 cm^{-1}. Raman microspectroscopy measurements were performed using a Renishaw INVIA microspectrometer (IMPMC, Paris, France). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) measurements were carried out using a Thermofisher Scientific ESCALab 250 Xi spectrometer with a monochromatic Al-Kα X-ray source (hν = 1486.6 eV) using a 650 µm spot (ILV, Versailles). The detection was performed perpendicularly to the sample surface using a constant analyzer energy (CAE) mode (pass energy 100 eV for survey and 20 eV for high resolution). Spectra were recorded with a 0.1 eV energy step. The use of low-energy electron and ion flood gun was necessary to perform the analysis. XPS analyses were performed on the three kinds of samples: MIL-69(Al), GO after reflux in DMF/water and MIL-69/GO composite. Three different points were recorded on each surface in order to confirm the homogeneity.

For TEM characterization, samples were prepared by depositing one droplet of the colloidal suspension onto a carbon-coated copper grid and left to dry in air. TEM observations were performed using a JEOL 2010 Transmission Electron Microscope operating at 200 kV.

In order to avoid beam damage on very sensitive MIL-69(Al)/GO samples, low voltage TEM observations were also carried out at IMPMC (Paris, France) on a JEOL JEM 2100 transmission electron microscope operating at 60 kV and equipped with a LaB_6 emitter and a Gatan US2000 CCD camera. High-angle annular dark field imaging in scanning transmission electron microscope mode (STEM-HAADF) and X-ray energy-dispersive spectroscopy (XEDS) mapping experiments were performed on a JEOL JEM 2100F microscope installed at IMPMC (Paris, France), operating at 200 kV, equipped with a field emission gun, a JEOL detector with an ultrathin window allowing detection of light elements and a scanning TEM (STEM) device, which allows Z-contrast imaging in HAADF mode.

SEM micrographs were obtained on the samples previously observed by TEM on carbon coated copper grid mounted on a specific STEM grid holder. Specimens were observed without any carbon coating or metallic deposition. Scanning electron microscopy observations were performed at IMPMC using a Zeiss FIB Neon40EsB equipped with a field emission gun (Gemini ® column). Images were acquired with the microscope operating at very low energy range (from 800 V to 1kV)

to be sensitive to the surface, at short working distance (less than 1 mm) in secondary electron mode using the SE2 detector or In Lens detector (surface sensitive and topographic imaging).

III- Characterization of MIL-69/GO composites with different Al/GO weight ratio.

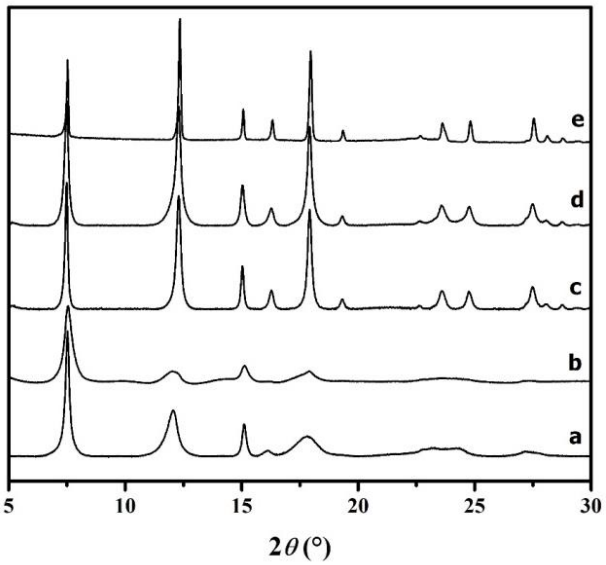


Figure S2. PXRD pattern of (a) MIL-69 nanoparticles, (b) MIL-69/GO-18-24, (c) MIL-69/GO-9-24, (d) MIL-69/GO-4.5-24 and (e) MIL-69 micro-particles.

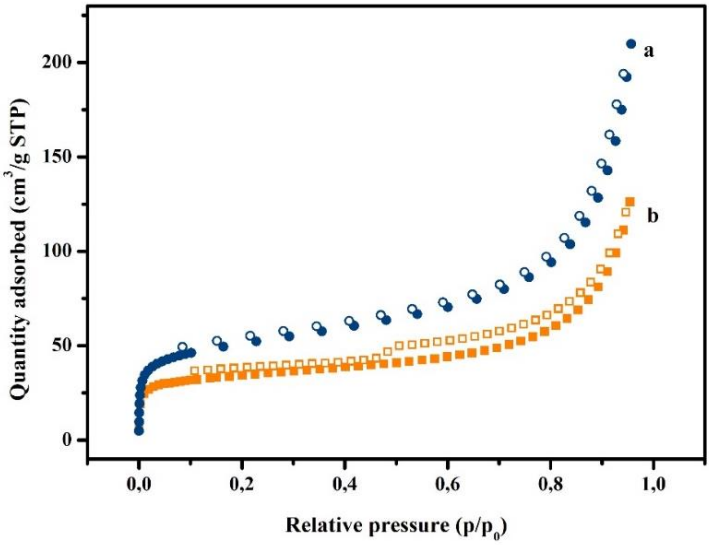


Figure S3. Nitrogen gas adsorption (full symbols) and desorption (empty symbols) isotherms at 77 K of (a) MIL-69(Al) NPs. (b) MIL-69/GO-4.5-24.

According to N_2 sorption at 77 K, the MIL-69/GO-4.5-24 composite presents a type I isotherm which is characteristic of a microporous material. The decrease of the BET surface (i. e. 125 $m^2.g^{-1}$) of MIL-69/GO-4.5-24 in comparison to the parental MIL-69(Al) NPs (i. e. 320 $m^2.g^{-1}$) is related to the presence of the non-porous GO.

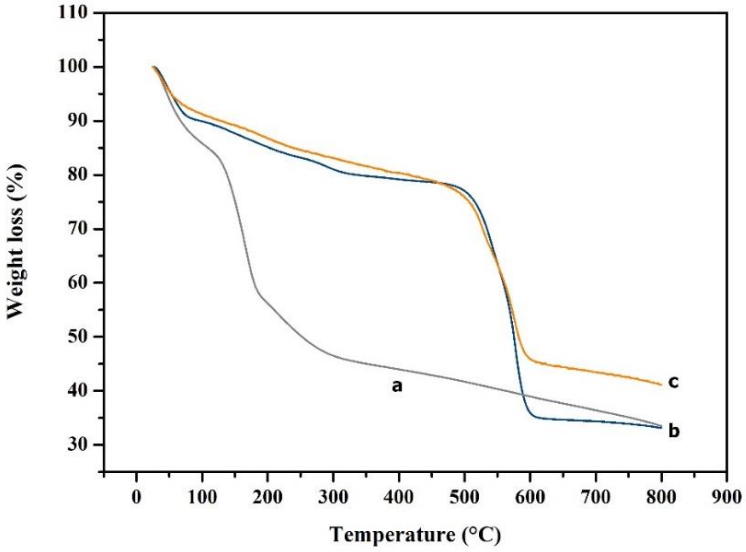


Figure S4. TGA curves of (a) GO, (b) MIL-69(Al) NP, (c) MIL-69/GO-4.5-24.

The TGA curve profile of MIL-69/GO-4.5-24 is similar to that of MIL-69(Al) NP, showing that MIL-69/GO-4.5-24 is thermally stable up to 500°C while GO decomposes at 150-200°C.

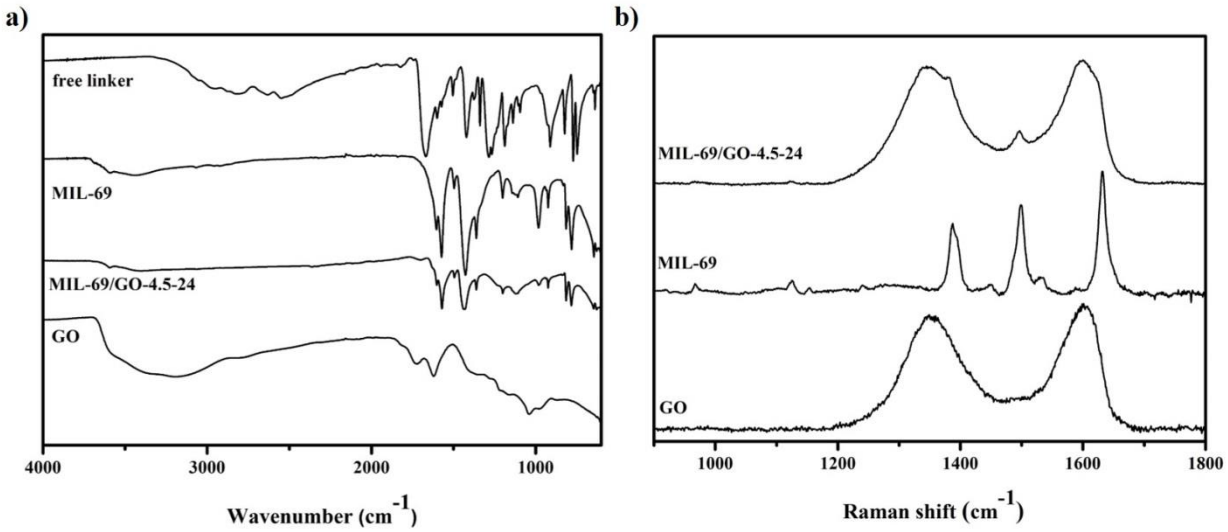


Figure S5. (a) FT-IR and (b) Raman spectra of the free linker 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, MIL-69(Al) NP, GO and MIL-69/GO-4.5-24.

Table S1. Assignment of FT-IR vibration bands of MIL-69, GO and composites

	Wavenumber (cm^{-1})	assignment
MIL-69	900-1000	δ(O-H)
	1200	δ(O-H)
	1362	ν(C-O)
	1427	ν_s(C=O)
	1497	ν_s(C=O)
	1575	ν_{as}(C=O)
	1606	ν_{as}(C=O)
MIL-69/GO-4.5-24	900-1000	δ(O-H)
	1200	δ(O-H)
	1230	ν(C-O)
	1362	ν(C-O)
	1434	ν_s(C=O)
	1497	ν_s(C=O)
	1572	ν_{as}(C=O)
	1603	ν_{as}(C=O)
	1714	ν(C=O)
GO	1040	ν(C-O)
	1167	ν(C-O)
	1221	ν(C-O)
	1620	ν(C=C)
	1724	ν(C=O)
	3150 - 3600	ν(O-H)

The FT-IR spectrum (Figure S5a) of MIL-69/GO-4.5-24 largely resembles that of MIL-69(Al) NPs. It displays a set of IR vibrations of MIL-69(Al). In particular, the vibration bands of the coordinating carboxylate groups of MIL-69(Al) are observed (i. e. ν_{as} at 1606-1575 cm^{-1} and ν_s at 1427-1497 cm^{-1}). Most of the FT-IR vibration bands of GO are overlapped by those of MIL-69(Al). However, a few characteristic vibration bands of GO (C=O, 1714 cm^{-1}; skeletal ring stretch, 1624 cm^{-1}; the C-OH stretching, 1230 cm^{-1}) are also present. A complete assignment of the FT-IR vibrations is provided in Table S1.[3–5]

The Raman spectrum of MIL-69/GO-4.5-24 (Figure S5b) displays mainly the D and G bands of GO that partially overlap with the vibration bands of MIL-69(Al). However, the vibration bands of the coordinating carboxylate groups of MIL-69(Al) are observed (ν(C=C)=1387 cm^{-1}; ν(C-O)=1499 cm^{-1}; ν(C=O) =1610 cm^{-1}).[3,6–9] The G band can be assigned to the vibration of the GO lattice whereas the D band originates from the presence of disordered regions/defects in the GO lattice.

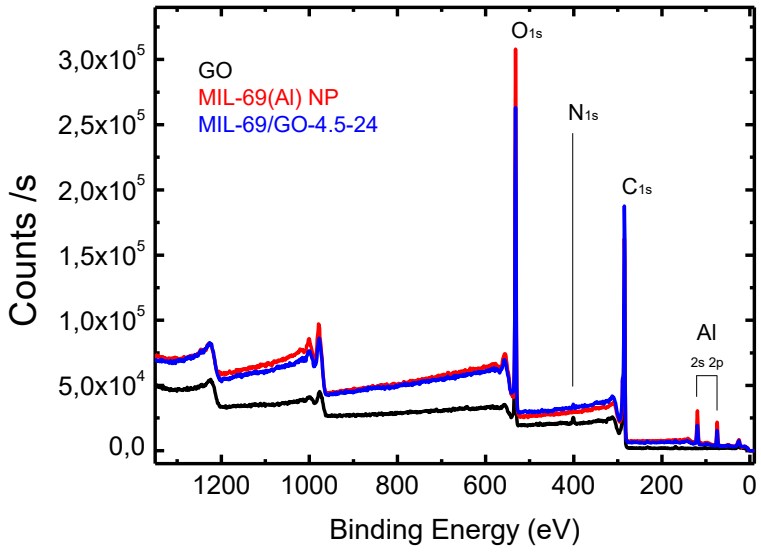


Figure S6. XPS survey spectra of GO (black trace), MIL-69 NPs(red trace) and MIL-69/GO-4.5-24 (blue trace).

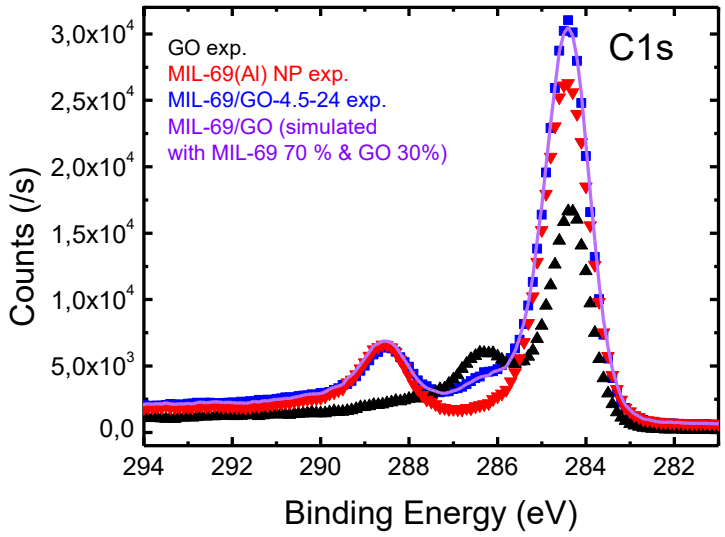


Figure S7. XPS high-resolution spectra (C1s region) of GO (black dots), MIL-69 NPs (red dots) and MIL-69/GO-4.5-24 (blue dots). The linear combination of GO and MIL-69 spectra considering 30 % GO content is displayed in purple.

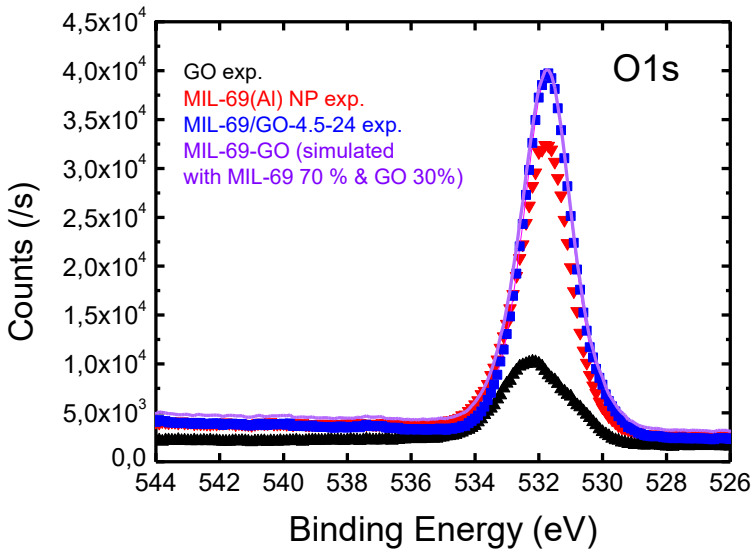


Figure S8. XPS high-resolution spectra (O1s region) of GO (black dots), MIL-69 (red dots) and MIL-69/GO-4.5-24 (blue dots). The linear combination of GO and MIL-69 spectra considering 30 % GO content is displayed in purple.

MIL-69/GO-4.5-24, MIL-69(Al) and pure GO were also characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (see Figures S6-S9). Prior to XPS measurements, pure GO was heated under reflux in DMF/water solution for 24h which is comparable to the heat treatment of GO upon the formation of MIL-69/GO-4.5-24. Figure S6 shows the XPS spectra of MIL-69/GO-4.5-24 composite in comparison to MIL-69(Al) NPs and GO. The XPS spectrum of MIL-69/GO-4.5-24 (Figure S6) consists of photopeaks that can be assigned respectively to MIL-69(Al) (C 1s, O 1s, Al 2p and Al 2s) and GO (C 1s, O 1s, N 1s). Traces of nitrogen are detected both on the composite and the GO. Figure S7 shows the high-resolution spectra in the C1s region. The XPS spectra of MIL-69 NPs and the GO clearly differ in this region. Indeed, in addition to the main peak located around 284.5 eV, the XPS spectrum of GO exhibits a peak located at 286.3 eV. This peak could likely be attributed to C-O species of the graphene oxide. A peak around 288.5 eV is detected for the MIL-69(Al) and may be attributed to O-C=O groups of 2,6 naphthalene dicarboxylic acid linker. Interestingly, the spectrum of MIL-69/GO-4.5-24 exhibits these two particular peaks confirming the presence of the parental GO and MIL-69(Al). Furthermore, the experimental XPS spectra of MIL-69/GO-4.5-24 in both C1s (Figure S7) and O1s (Figure S8) regions can be fitted by the linear combination of GO and MIL-69 spectra considering 30 wt% of GO with a very good agreement.

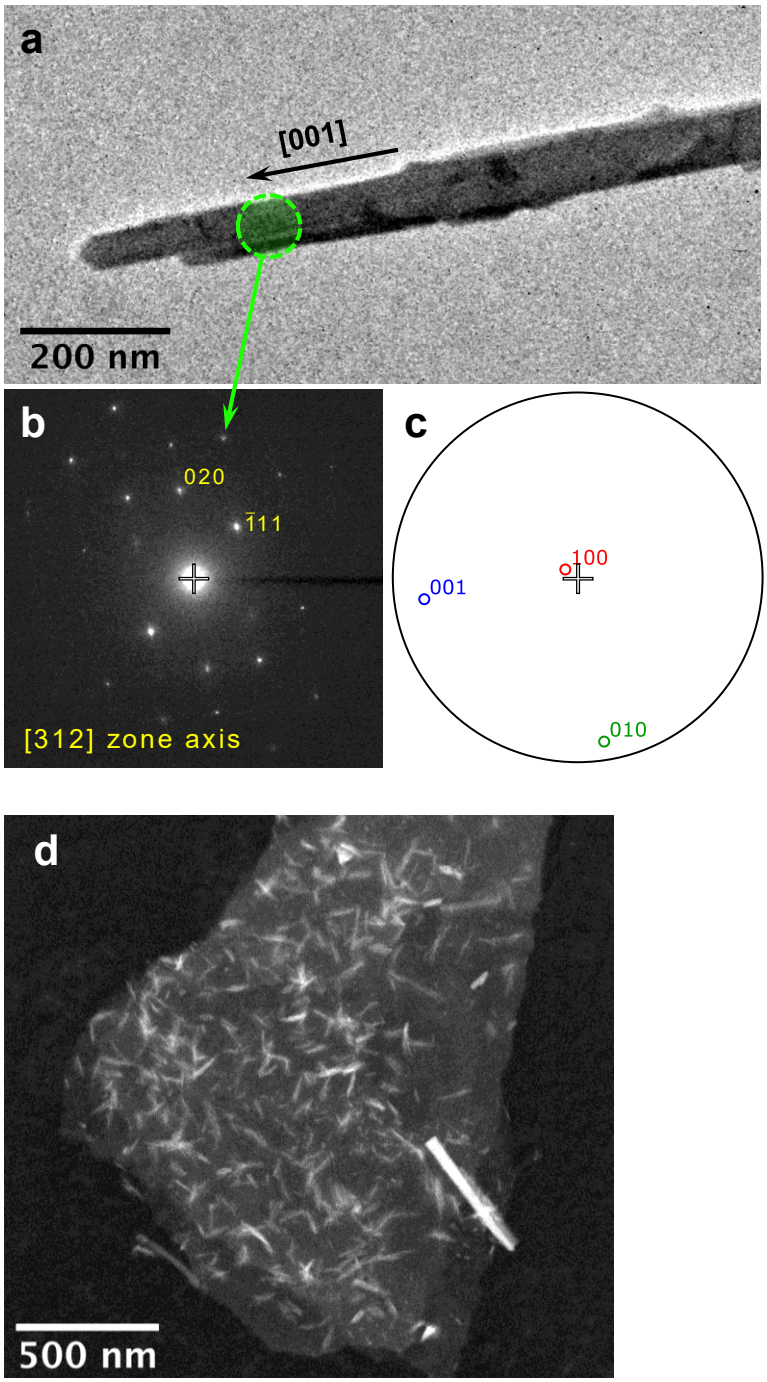


Figure S9. (a) TEM bright field image of MIL-69/GO-4.5-24 obtained at low voltage (60 kV). (b) The corresponding Selecting Area Electron Diffraction (SAED) pattern was indexed using a cell with space-group *C*2/*c* and parameters *a* = 24.6 Å, *b* = 7.53 Å, c = 6.55 Å and □ = 106.87 °; (c) The related stereographic projection allows determining the main crystallographic directions that would not be straightforwardly determined using

SAED (i.e. directions that are not within the observation plane); (d) STEM-HAADF image of MIL-69/GO-4.5-24.

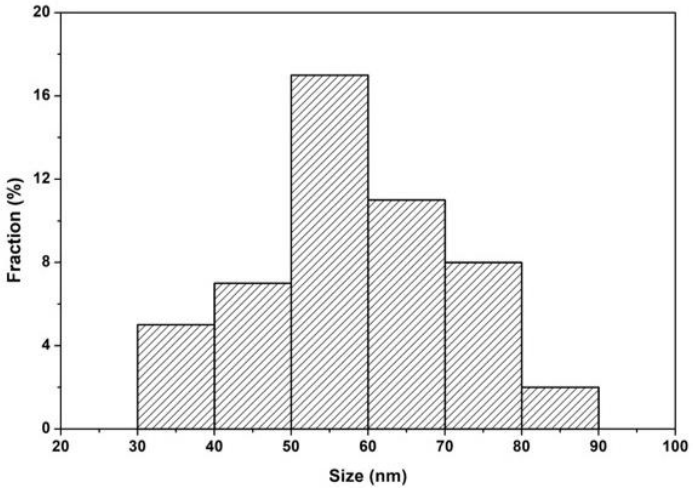


Figure S10. Diameter distribution of MIL-69/GO-4.5-24, evaluated from 50 NWs.

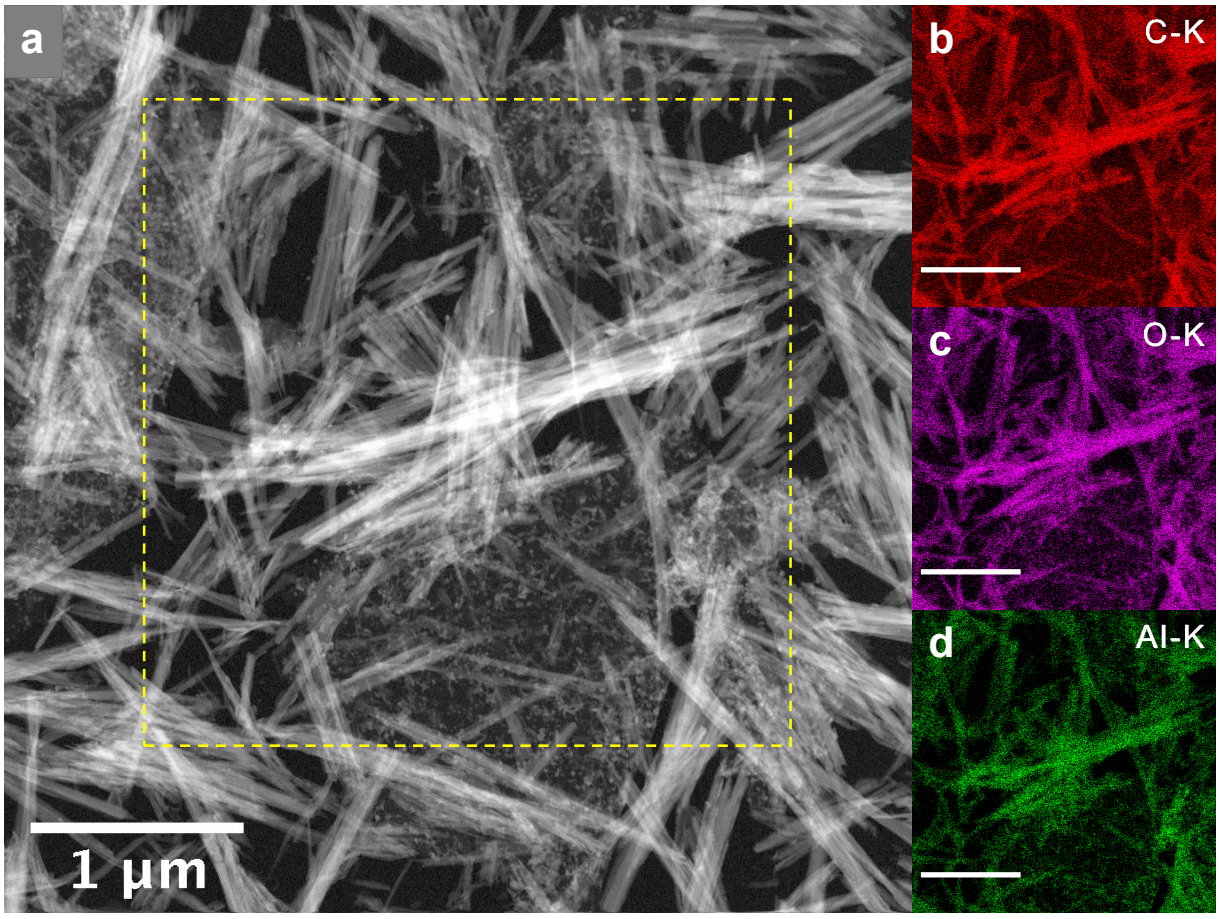


Figure S11. (a) STEM-HAADF and (b-d) STEM-XEDS elemental map of MIL-69/GO-9-24.

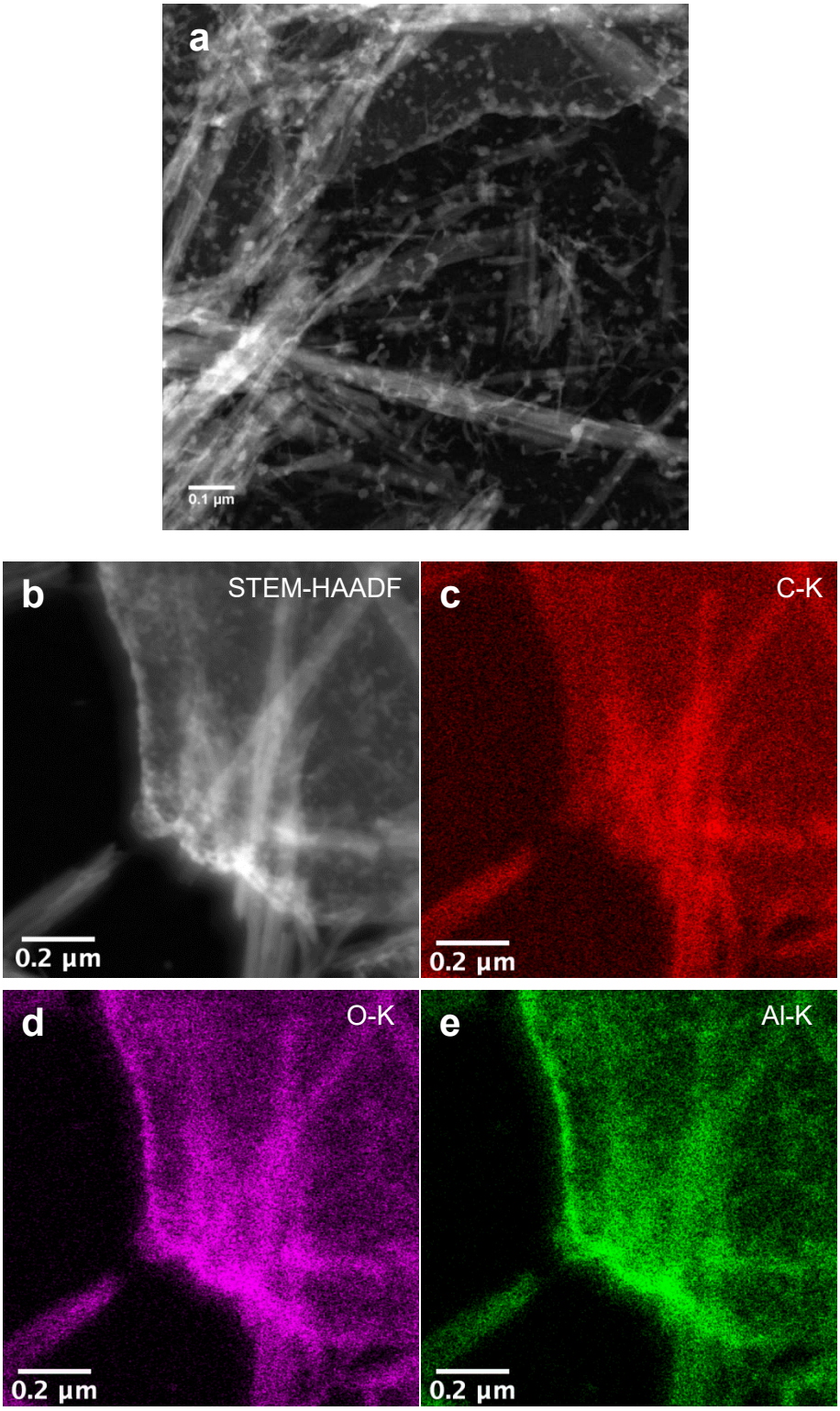


Figure S12. (a,b) STEM-HAADF and (c-e) STEM-XEDS elemental map of MIL-69/GO-9-24.

STEM-HAADF images of MIL-69/GO-9-24 (Figures S11a, S12a,b) show that the GO sheets are decorated by NPs up to 50 nm in diameter. STEM-XEDS elemental mapping. of MIL-69/GO-9-24 shows the homogeneous distribution of Al, C and O elements in the GO sheets. (Figures S11-S12), thereby showing the coating of GO sheets by MIL-69(Al) NPs.

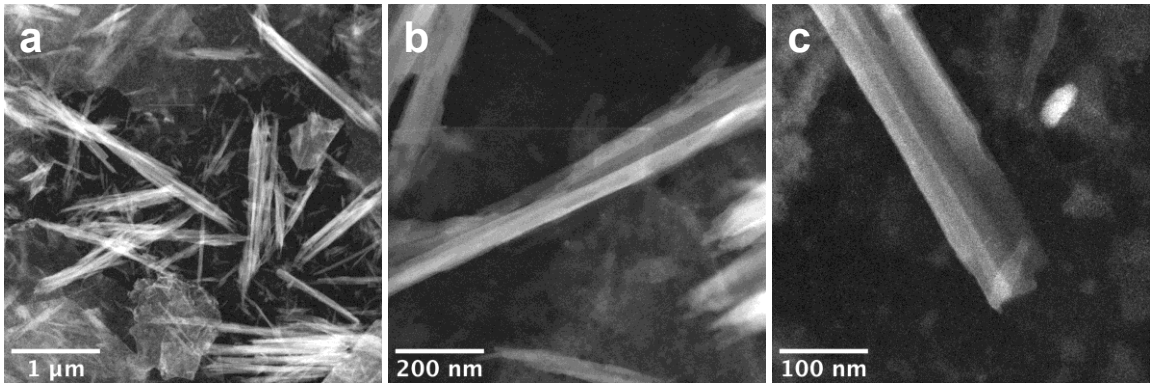


Figure S13. HAADF-STEM images of MIL-69/GO-18-24.

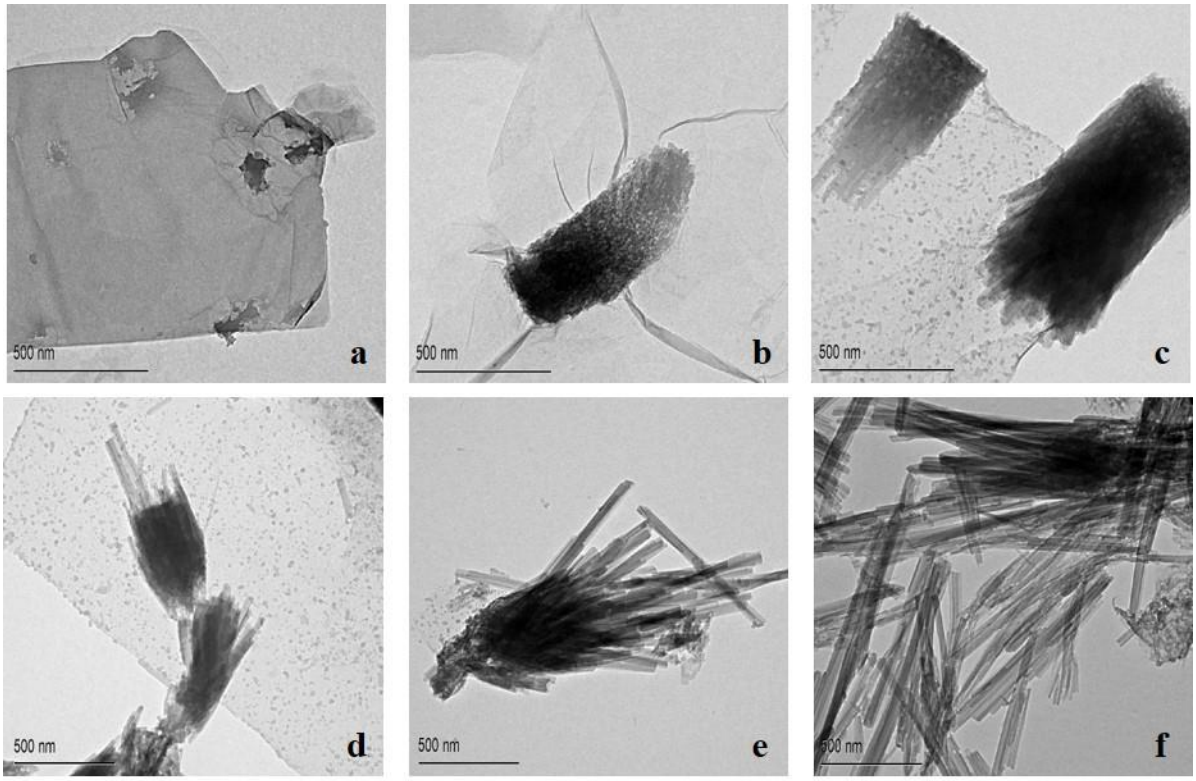


Figure S14. TEM images of MIL-69/GO-9-Y prepared with different duration Y of the reflux namely a) 1 h b) 2 h c) 4 h d) 8 h e) 12 h f) 24 h.

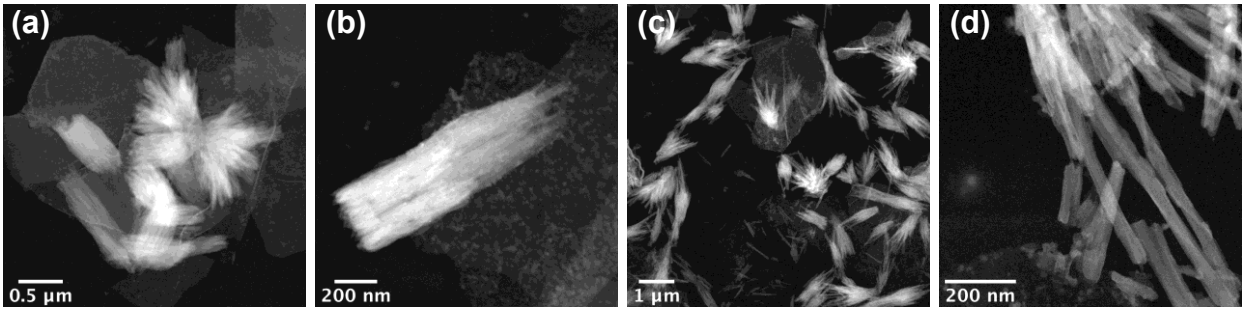


Figure S15. STEM images of MIL-69/GO-9-Y prepared with different duration Y of the reflux namely a,b) 4 h and c,d) 12 h.

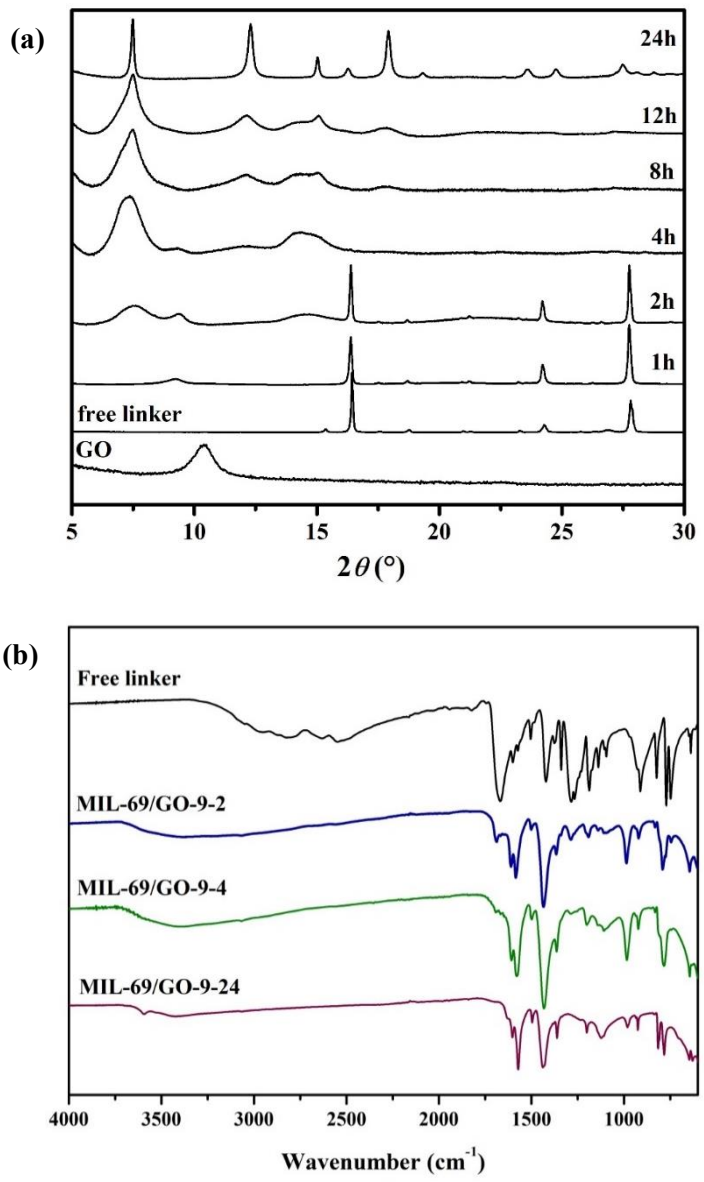


Figure S16. (a) PXRD pattern of pure GO, free linker 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and MIL-69/GO-9-Y prepared with different duration Y of the reflux namely 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 12 h and 24 h. (b) FT-IR spectra of the free 2,6-naphthalenedicarboxylic acid and MIL-69/GO-9-Y with Y= 2, 4 and 24.

As shown by PXRD, only a recrystallization of the organic linker is evidenced for a heating time shorter than 4h. MIL-69(Al) starts to form after a reflux of 4h, presumably in the form of small nanocrystals, as indicated by XRD pattern with broad Bragg peaks. Such results are consistent with the FT-IR spectra of MIL-69/GO-9-4 showing the characteristic vibration bands of the coordinating carboxylate groups of MIL-69(Al) (i. e. ν_{as} at 1606-1575 cm^{-1} and ν_s at 1427-1497 cm^{-1}). Upon increasing the reflux time, the width of the XRD peaks of MIL-69 decreases, in agreement with the growth and crystallization of 1D MIL-69(Al) tubular nanostructures. The TEM observations are fully consistent with PXRD.

IV- Molecular simulations.

IV.1. Construction of MIL-69 surfaces

The surface models of MIL-69 were built by cutting the bulk following the same approach that was used in our previous work on ZIF-8[10]. Two surface models were cleaved along the (001) and (010) crystallographic planes using the Bravais−Friedel−Donnay−Harker (BFDH) method[11–13]. These models were of 55.88 Å and 41.27 Å in length along the z direction. We further ensured that no surface interactions take place along the z direction by maintaining gap between periodic images large enough i.e. 22 Å and 13 Å for the (001) and (010) surface models respectively. To maintain the dipole neutrality of the system along z axis, we reconstructed the model by creating a mirror plane symmetry at the center of the z axis moving certain atoms from the top to the bottom of the slab.[14] The under-coordinated sites, i.e. dangling bonds left once the surface was cut using the BFDH method were terminated by considering the dissociative adsorption of water[15,16] i.e., the exposed aluminum centers were capped with hydroxyl groups, while the under-coordinated oxygen atoms were bounded to hydrogen atoms. These so-built models were fully optimized at the Density Functional Theory (DFT) level using the Quickstep module of the CP2K code.[17] PBE[18] functional of the generalized gradient approximation (GGA) was used in combination with Gaussian basis set and plane wave pseudopotential strategy. A triple-ζ Gaussian-type basis set (TZVP-MOLOPT basis set) was considered for all atoms, except for the metal centers, where double-ζ functions were employed (DZVP-MOLOPT).[19] The pseudopotentials used for all the atoms were those derived by Goedecker, Teter, and Hutter.[19] These calculations included the semiempirical dispersion corrections as implemented in the DFT-D3 method, derived by Grimme.[20]

We have further increased the size of the final surface model to perform the force-field based-simulations leading to models for (001) as 49.58 Å x 52.37 Å x 139 Å and (010) as 47.25 Å x 52.91 Å x 152.45 Å. Figure S17 shows an illustration of the surface models of MIL-69 (001) and MIL-69 (010). Interestingly, the surface cleaved along the (001) plane offers pore opening at the surface.

IV.2. Computational construction of the GO model and its interface with MIL-69

Graphene oxide (termed as GO) was represented by a microscopic model incorporating epoxy-hydroxyl- and carboxyl- functional groups, we previously developed in order to mimic the real graphene oxide as fairly as possibly by maintaining the C/O ratio ~2.8 as reported experimentally.[21] This representation corresponds to a non-periodic model incorporating terminal carboxylic functional motifs at the edges along the x and y planes while the hydroxyl and epoxy groups are present at the basal plane (see Figure S18). This model was further geometry optimized at the force-

field level using a full flexible forcefield including intra and interatomic potential term with parameters taken from the OPLS[22] forcefield. The charges were derived from electrostatic potential scheme[23] (CHELPG) with the PBE[18] functional, and the 6-31G(d,p) basis set as implemented in the Gaussian 09 package.[24] All set of force field parameters and charges are listed in our previous paper.[21]

Interface: The models of the MIL-69 surfaces and GO were combined together to construct two different interfaces i.e., MIL-69(001)/GO and MIL-69(010)/GO using the same computational approach we initially developed to model the MOF/polymer interface.[10,21,25–27] The GO layers were placed along the z axis of the MIL-69 surfaces in such a way that the cleaved MIL-69 surfaces face the basal plane of the GO. The GO model of dimension 40 Å x 40 Å fits well on both (001) and (010) slabs which have dimensions of 49.46 Å x 52.37 Å and 47.25 Å x 52.91 Å along x and y planes. We have placed 16 and 12 layers of GOs on MIL-69(001) and MIL-69(010) slabs in order to exclude the mutual interactions between MOF surfaces.[21] Each atom of MIL-69 was treated by a charged Lennard-Jones (LJ). The LJ parameters of framework were taken from both Dreiding[28] and universal force field (UFF)[29] while for surface atoms they were considered from our previous paper.[30] The charges for MIL-69 surfaces were obtained using the electrostatic potential scheme CHELPG[23] with the PBE functional and the 6-31G(d,p) basis set as implemented in the Gaussian 03 package. The interactions between GO and the MIL-69 slabs were described by the sum of a coulombic and LJ potential terms with the crossed-interactions being computed by Lorentz−Berthelot mixing rules[31] The corresponding charges for the MIL-69 surfaces are reported in Table S2 while the labels of the atoms are provided in Figure S19.

The so-constructed composite models were geometry optimized in a series of Molecular Dynamics (MD) cycles. The first simulation was run in a NP_nT ensemble with a modified version of the DLPOLY code.[32] Here the pressure was applied along a single direction fixing the MOF coordinates so that the expansion and contraction happen only in one direction altering the GOs positions, i.e. in our case along z direction. These MD simulations were considered in the NP_zT ensemble at 100 bar and 1000 K with the use of a Berensen barostat and a relaxation time of 0.5 ps. This allowed to stack the GO layers at the surfaces of the MOF. The system was run with a time step of 1 fs for a total run of 1 ns. The so-obtained model was then considered for further MD simulations in the NPT ensemble at 1 bar and 298 K for 500 ps to relax the composite. After these equilibration steps, MD simulations were considered in the Nosé−Hoover[33] NVT ensemble at 1 bar and 298 K for 5 ns production run with a thermostat relaxation time of 0.5 ps. The resulting equilibrated MOF/GO models are illustrated in Figure S20.

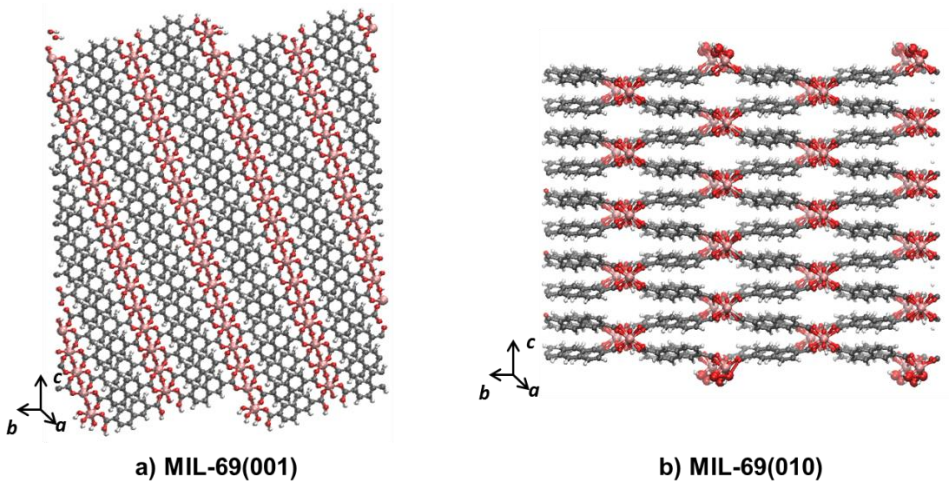


Figure S17. Microscopic models constructed for MIL-69 surfaces (a) 001 and (b) 010. Color scheme of MIL-69: C-gray, Al-pink, O-red and H-white.

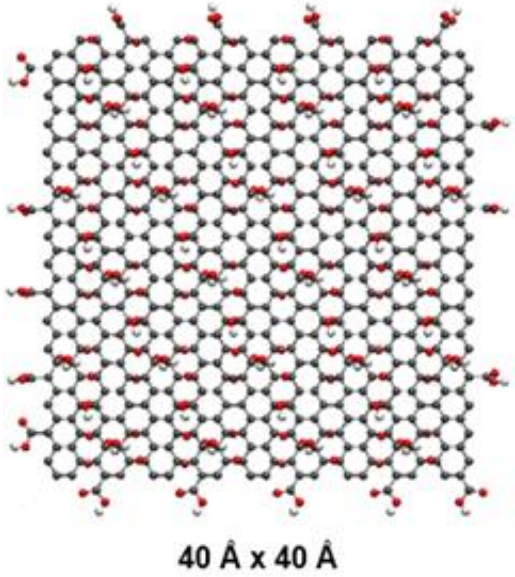


Figure S18. Microscopic model constructed for graphene oxide (GO) with color scheme of GO as C-gray; O-red, H-white.

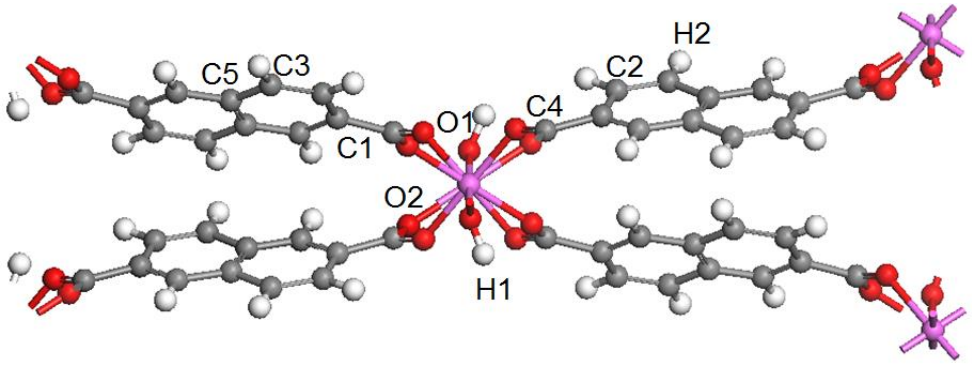


Figure S19. Atom types considered for the MIL-69 model. Color scheme of MIL-69: C-gray, Al-pink, O-red and H-white. In addition, we have the terminal atoms as Os and Hs on the surface attached to Al atoms.

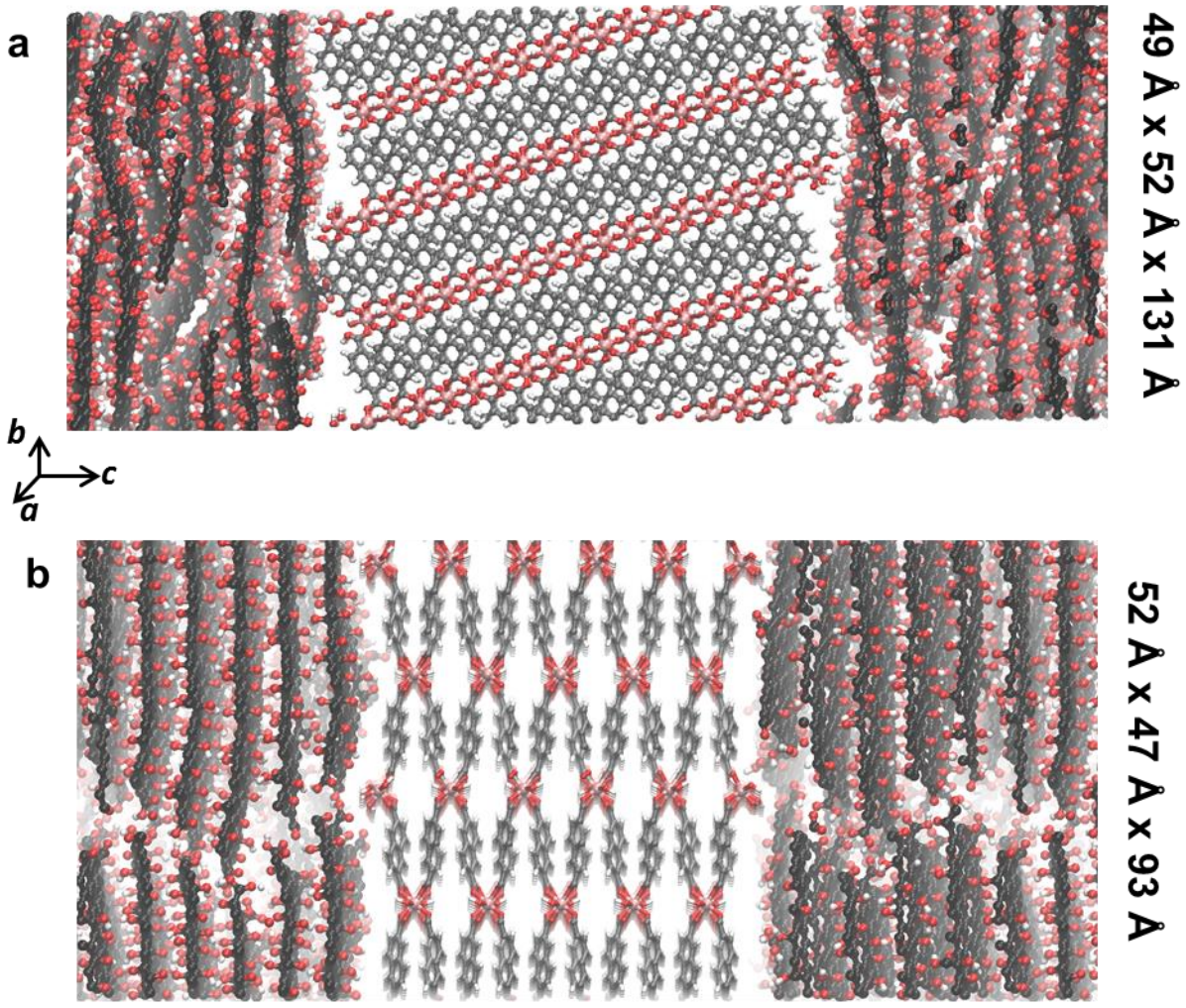


Figure S20 Illustration of (a) MIL-69(001)/GO system and (b) MIL-69(010)/GO. Color scheme: GO layers: C-black; O-red, H-white; MIL-69: C-gray, Al-pink, O-red and H-white.

Table S2. Atom types, LJ parameters and charges for the MIL-69 model.

Atom type	ε_{ii} (kcal/mol)	σ_{ii} (Å)	q_i (e)
Al	0.0000	4.009	+1.419
C1	0.0951	3.473	-0.069
C2	0.0951	3.473	-0.121
C3	0.0951	3.473	-0.155
C4	0.0951	3.473	+0.588
C5	0.0951	3.473	-0.014
O1	0.0600	3.118	-0.691
O2	0.0600	3.118	-0.556
H1	0.0000	2.571	+0.300
H2	0.0152	2.846	+0.168
Os	0.1700	3.210	-0.6945
Hs	0.0000	2.500	+0.301

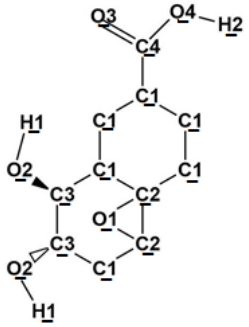


Figure S21: Atom types considered for the GO model.

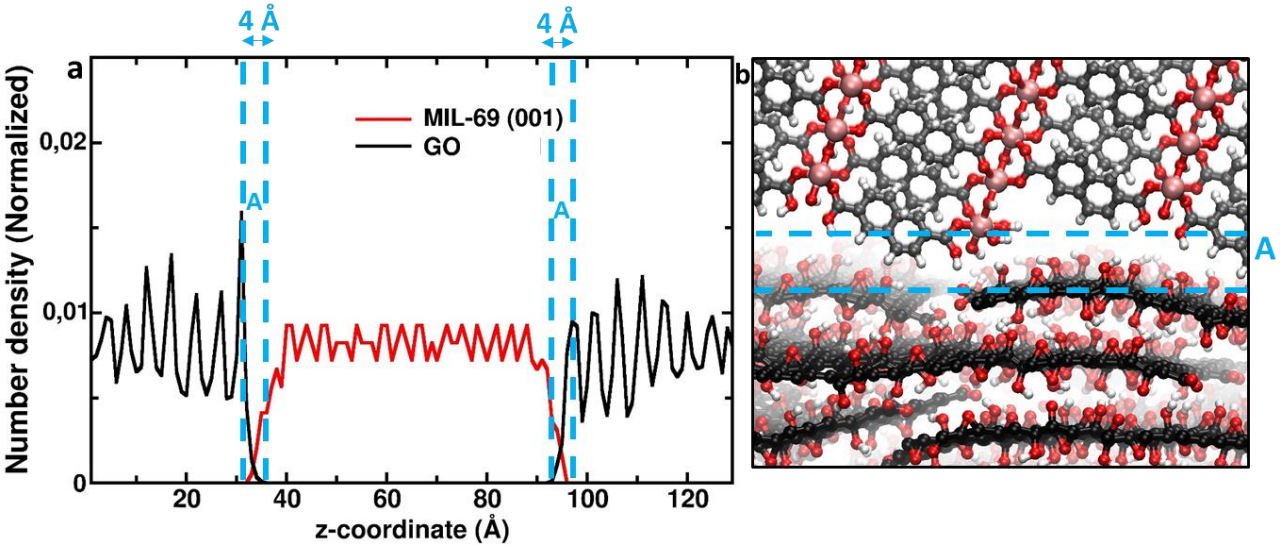


Figure S22. (a) Representation of the normalized atomic density for the MIL-69(001)/GO model and (b) Illustrative snapshot showing the interfacial (Region A) and bulk (Region B) regions. . Color scheme: GO layers: C-black; O-red, H-white; MIL-69: C-gray, Al-pink, O-red and H-white.

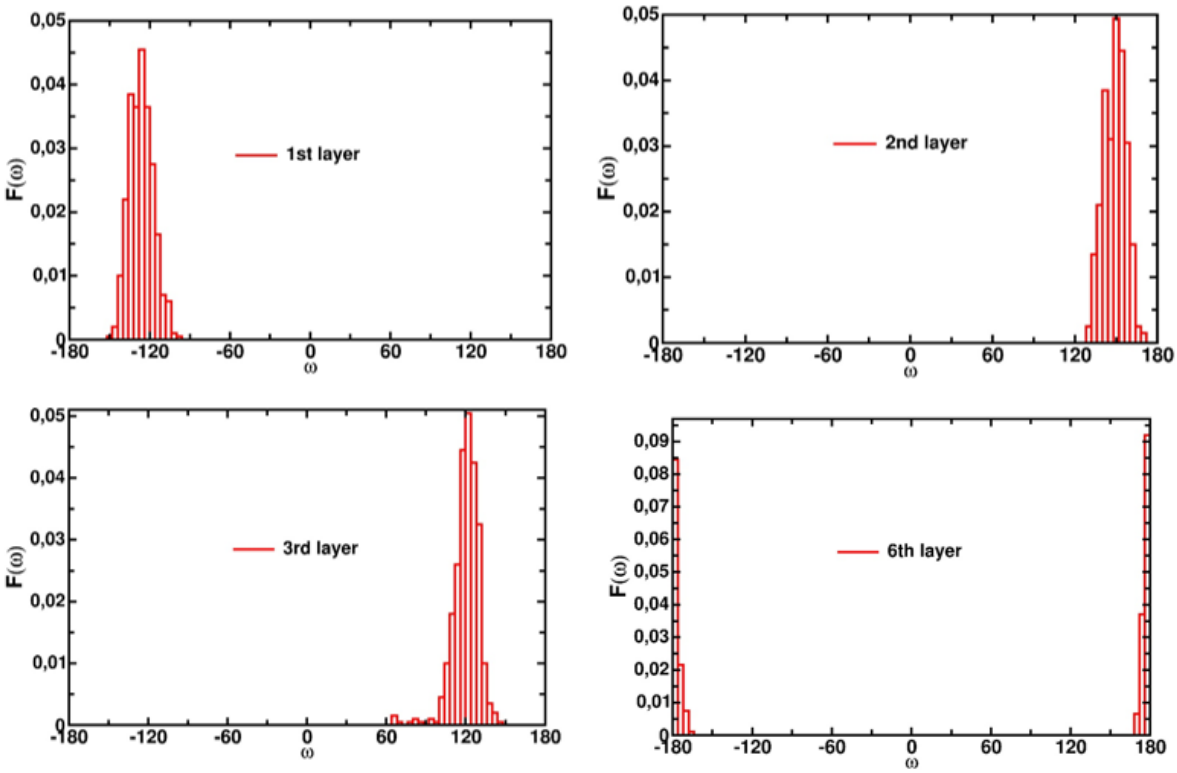


Figure S23. Dihedral angle distributions of the GO layer with 1st, 2nd , 3rd layer and 6th layer of GO on MIL-69(010) surface.

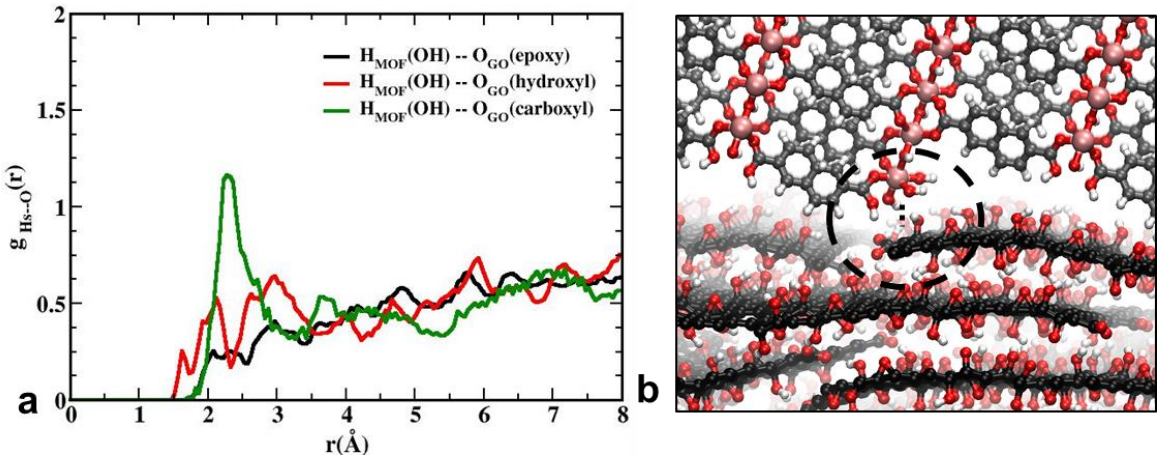


Figure S24. a) Radial Distribution Functions calculated between H_{OH} of MIL-69(Al) and the different O atoms of the functional groups of GO for MIL-69(Al)(001)/GO model b) Corresponding snapshot of H_{OH} with carboxyl (GO) is shown encircled.

V-Synthesis of NH_2-MIL-53(Al)/GO composites.

NH_2-MIL-53(Al) nanoparticles. The synthesis of NH_2-MIL-53(Al) nanoparticles was adapted from a previously described protocol.[1] $AlCl_3.6H_2O$ (3.9 g, 16 mmol) was dissolved in 7.5 mL H_2O. 2-amino terephthalic acid (1.9 g, 10.5 mmol) was dissolved in a solution containing 7.5 mL H_2O and 10.5 mL of NaOH 2 M. The solution of 2-amino terephthalic acid was poured into the solution of $AlCl_3$. The mixture was then heated under reflux for 16 hours. A solid was obtained after centrifugation. It was then dispersed in 125 mL DMF and heated under reflux for 16 hours to remove the free organic linker. After centrifugation, the solid was washed three times in ethanol at 80 °C for 2 hours. NH_2-MIL-53(Al) NPs were characterized by TEM and PXRD (Figure S25).

NH_2-MIL-53(Al)/GO composites. A GO slurry (3 wt% in water) was dispersed in 40 mL of H_2O and sonicated for 1 min. 2-amino terephthalic acid (1.9 g, 10.5 mmol) was dissolved in a solution containing 7.5 mL H_2O and 10.5 mL of NaOH 2 M. $AlCl_3.6H_2O$ (3.9 g, 16 mmol), and the solution of 2-aminoterephtalic acid were added to a variable amount (4.3, 17.2 g) of the GO suspension. The Al/GO weight ratios were 30 and 7.5. The suspensions were heated under reflux for 16 h, centrifuged and washed in DMF under reflux for 16 h. Black solids were finally obtained, that were washed three times in ethanol at 80 °C for 2 hours. They were characterized by combining PXRD and TEM (see Figure S25).

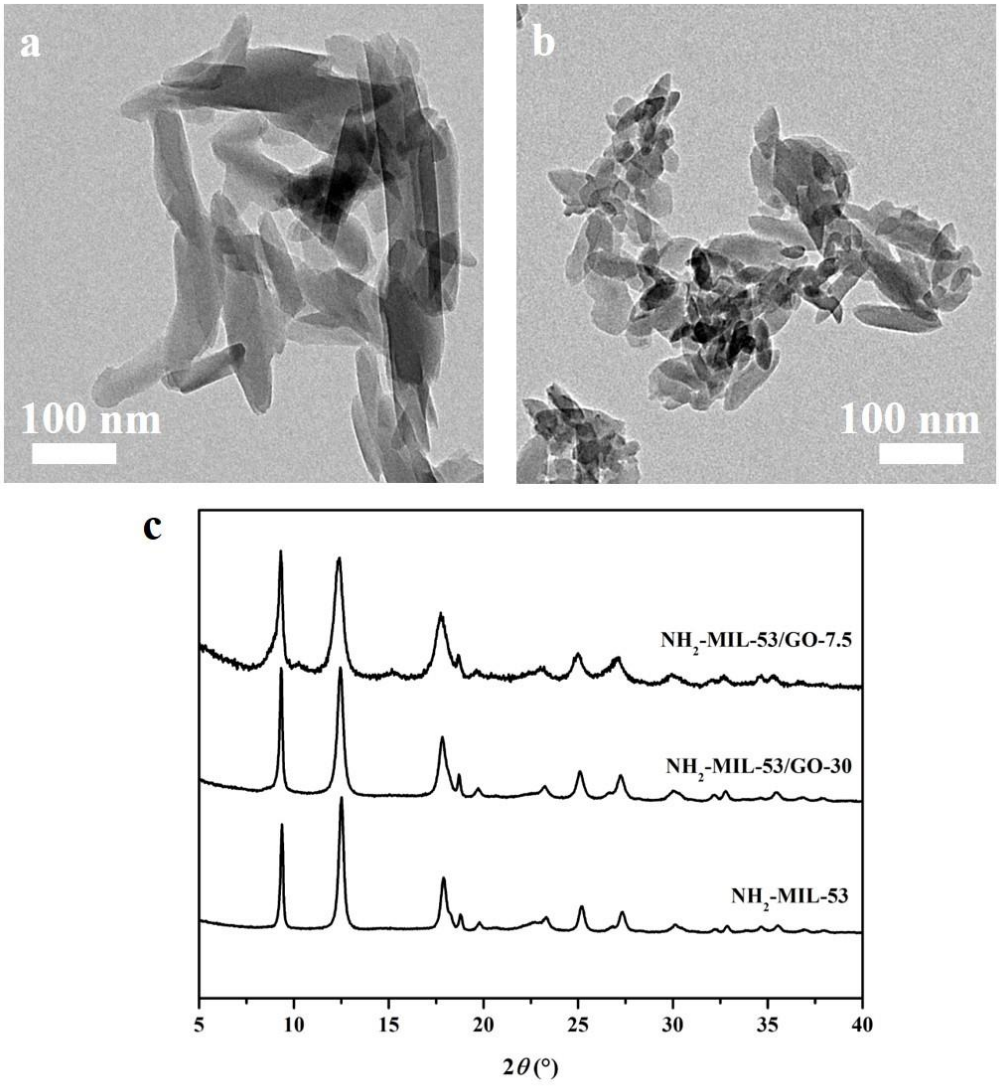


Figure S25. TEM images of (a) NH_2-MIL-53(Al) and (b) NH_2-MIL-53/GO-7.5 (c) PXRD pattern of NH_2-MIL-53(Al), NH_2-MIL-53/GO-7.5 and NH_2-MIL-53/GO-30

VI- Electrical conductivity measurements.

The electrical conductivity measurements were performed on a Broadband Dielectric Spectrometer, Novocontrol alpha analyzer, using an applied *ac* voltage of 20 mV, over a frequency range from F = 10^{-2} Hz to F = 1 MHz, in the [273 K - 373 K] temperature domain. The data were collected using powders, which were introduced in a home-made sample holder, i.e. between two gold-coated electrodes in parallel plate capacitor configuration with an annular Teflon spacer for insulation. Prior to experiments, the materials were *in situ* treated at 373 K for 2 hours under dried nitrogen flux, in order to ensure that the residual solvent molecules were fully removed. The

conductivity was determined considering the value collected at the dc plateau in the Bode representation of the real part of the conductivity ($\sigma' = f(F)$).

The electrical conductivity of pure MIL-69(Al) NPs and MIL69/GO-X-24 composites recorded at 363 K are illustrated in Figure S26. For MIL-69(Al), the low value of the electrical signal ($\sigma < 10^{-10}$ S cm^{-1}) combined with the absence of the dc conductivity plateau indicates that it is insulator. This implies that no electronic nor ionic charges diffuse into the bulk or at the surface of the MIL-69(Al) solid. The scenario drastically differs in the case of MIL69/GO-X-24 composites which present a semi-conducting behavior, as evidenced by the dc plateau of the electrical signal, which is associated with a long-range transport of the charge carriers. This plateau is observed in the whole frequency domain, which is consistent with the electronic nature of the charge carriers arising from GO. Conductivity values are low, due to the poor recovery of the C sp^2 clusters in the GO sheets and the sheet-to-sheet junctions, as usually observed for pure GO.[34–36] As expected, the electronic conductivity of the composites steadily increases with the GO content, in relation with the increase of the carrier density. Surprisingly, σ_{363K} surpasses the value recorded for GO (see Table S3) for the 2 composites with the highest GO content, evidencing a partial reduction of GO upon the synthesis of MIL-69/GO composites.[37] Actually, the electrical conductivity of GO pretreated H_2O/DMF reflux for 24 hrs, i.e. under the conditions for the composite preparation, is 2 orders of magnitude higher than that of the pristine GO, attesting the slight increase of the sp^2 carbon domains in GO sheets.

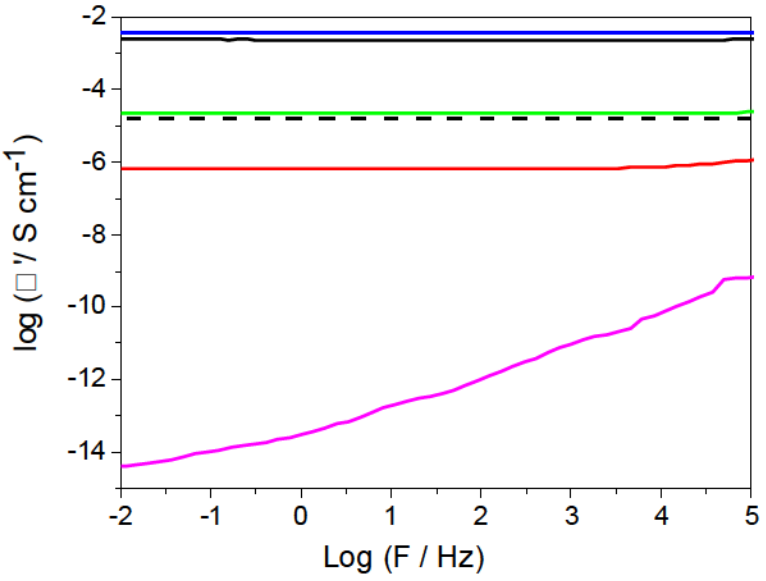


Figure S26. Bode diagram of the real part of the conductivity recorded at 363 K for MIL-69(Al) (magenta line), MIL-69-18-24 (red line), MIL-69-9-24 (green line), MIL-69-4.5-24 (blue line), GO (dashed black line) and GO pretreated at reflux in H_2O/DMF for 5 hrs (black line).

Table S3. Conductivity values recorded at 363 K

Material	$\sigma_{363\ K}$ ***(S cm^{-1})***
MIL-69(Al)	-
MIL-69-18-24	6.5 x 10^{-7}
MIL-69-9-24	2.1 x 10^{-5}
MIL-69-4.5-24	3.6 x 10^{-3}
GO	1.7 x 10^{-5}
GO pretreated at reflux in H_2O/DMF for 5 hrs	2.3 x 10^{-3}

VII- References

(1) Sabetghadam, A.; Liu, X.; Benzaqui, M.; Gkaniatsou, E.; Orsi, A.; Lozinska, M. M.; Sicard, C.; Johnson, T.; Steunou, N.; Wright, P. A.; Serre, C.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Influence of Filler Pore Structure and Polymer on the Performance of MOF-Based Mixed-Matrix Membranes for CO_2 Capture. *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24* (31), 7949–7956.

(2) Loiseau, T.; Mellot-Draznieks, C.; Muguerra, H.; Férey, G.; Haouas, M.; Taulelle, F. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of a New Three-Dimensional Aluminum-Organic Framework MIL-69 with 2,6-Naphthalenedicarboxylate (Ndc), Al(OH)(ndc)·H_2O. *Comptes Rendus Chim.* **2005**, *8* (3–4), 765–772.

(3) Jahan, M.; Bao, Q.; Yang, J. X.; Loh, K. P. Structure-Directing Role of Graphene in the Synthesis of Metal-Organic Framework Nanowire. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (41), 14487–14495.

(4) Tang, B.; Xiong, Z.; Yun, X.; Wang, X. Rolling up Graphene Oxide Sheets through Solvent-Induced Self-Assembly in Dispersions. *Nanoscale* **2018**, *10* (8), 4113–4122.

(5) Qiu, X.; Wang, X.; Li, Y. Controlled Growth of Dense and Ordered Metal-Organic Framework Nanoparticles on Graphene Oxide. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (18), 3874–3877.

(6) Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damin, A.; Lillerud, K, P.; Bjorgenb, M.; Zecchina, A. Electronic and Vibrational Properties of a MOF-5 Metal-Organic Framework: ZnO Quantum Dot Behaviour. *Chem. Commun.* **2004**, *10* (20), 2300–2301.

(7) Strauss, I.; Mundstock, A.; Hinrichs, D.; Himstedt, R.; Knebel, A.; Reinhardt, C.; Dorfs, D.; Caro, J. The Interaction of Guest Molecules with Co-MOF-74: A Vis/NIR and Raman Approach. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57* (25), 7434–7439.

(8) Wang, J.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Uliana, A.; Zhu, J.; Liu, J.; Van Der Bruggen, B. Zeolitic Imidazolate Framework/Graphene Oxide Hybrid Nanosheets Functionalized Thin Film Nanocomposite Membrane for Enhanced Antimicrobial Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (38), 25508–25519.

(9) Petit, C.; Bandosz, T. J. Synthesis, Characterization, and Ammonia Adsorption Properties of Mesoporous Metal–Organic Framework (MIL(Fe))–Graphite Oxide Composites: Exploring the Limits of Materials Fabrication. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (11), 2108–2117.

(10) Semino, R.; Ramsahye, N. A.; Ghoufi, A.; Maurin, G. Microscopic Model of the Metal-Organic Framework/Polymer Interface: A First Step toward Understanding the Compatibility in Mixed Matrix Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (1), 809–819.

(11) Donnay, H.; Harker, D.; Johns, T. A new law of crystal morphology extending the law of Bravais. *Am. Miner.* **1937**, *22*, 446−467.

(12) Friedel, G. *Etudes Sur La Loi de Bravais*, 30th ed.; Bull. Soc. Fr. Mineral., 1907.

(13) Bravais, A. *Etudes Cristallographiques*; Gauthier-Villars: Paris, 1866.

(14) Catlow, C. R. A.; Ackermann, L.; Bell, R. G.; Cora, F.; Gay, D. H.; Nygren, M. A.; Pereira, J. C.; Sastre, G.; Slater, B.; Sinclair, P. E. Computer Modelling as a Technique in Solid State Chemistry. *Faraday Discuss.* **1997**, *106*, 1–40.

(15) Tian, F.; Cerro, A. M.; Mosier, A. M.; Wayment-Steele, H. K.; Shine, R. S.; Park, A.; Webster, E. R.; Johnson, L. E.; Johal, M. S.; Benz, L. Surface and Stability Characterization of a Nanoporous ZIF-8 Thin Film. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (26), 14449–14456.

(16) Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; Bonnier, F.; Lecocq, V.; Soyer, E.; Quoineaud, A. A.; Bats, N. Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal-Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and Ab Initio Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (35), 12365–12377.

(17) Vandevondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach. *Comput. Phys. Commun.* **2005**, *167* (2), 103–128.

(18) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.

(19) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, T.; Suhai, S.; Seifert, G. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (11), 7260–7268.

(20) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.

(21) Bonakala, S.; Lalitha, A.; Eun Shin, J.; Moghadam, F.; Semino, R.; Bum Park, H.; Maurin, G.Understanding of the Graphene Oxide / Metal-Organic Framework Interface at the Atomistic Scale. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 33619-33629.

(22) Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (45), 11225–11236.

(23) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11* (3), 361–373.

(24) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian 09, Revision B.01. *Gaussian 09, Revision B.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT*. Wallingford CT 2009.

(25) Semino, R.; Durholt, J. P.; Schmid, R.; Maurin, G. Multiscale Modeling of the HKUST-1/Polyvinyl Alcohol) Interface: From an Atomistic to a Coarse Graining Approach. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (39), 21491–21496.

(26) Benzaqui, M.; Semino, R.; Menguy, N.; Carn, F.; Kundu, T.; Guigner, J. M.; McKeown, N. B.; Msayib, K. J.; Carta, M.; Malpass-Evans, R.; Le Guillouzer, C.; Clet, G.; Ramsahye, N. A.; Serre, C.; Maurin, G.; Steunou, N. Toward an Understanding of the Microstructure and Interfacial Properties of PIMs/ZIF-8 Mixed Matrix Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (40), 27311–27321.

(27) Lalitha, A.; Shin, J. E.; Bonakala, S.; Oh, J. Y.; Park, H. B.; Maurin, G. Unraveling the Enhancement of the Interfacial Compatibility Between Metal-Organic Framework and Functionalized Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4984–4993.

(28) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (26), 8897–8909.

(29) A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, and W. M. S. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J. Am. Chem. Soc* **1992**, *114*, 10024–10035.

(30) Tavares, S. .; Ramsahye, N.; Adil, K.; Eddaoudi, M.; Maurin, G.; Semio, R. Computationally Assisted Assessment of Metal-Organic Framework/Polymer Compatibility in Composites Integrating a Rigid Polymer. *Adv. Theory simulations* **2019**.

(31) Allen, M. P.; Tildesley, D. J. *Computer Simulation of Liquids*.

(32) Todorov, I. T.; Smith, W.; Trachenko, K.; Dove, M. T. DL_POLY_3: New Dimensions in Molecular Dynamics Simulations via Massive Parallelism. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (20), 1911–1918.

(33) Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé-Hoover Chains: The Canonical Ensemble via Continuous Dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97* (4), 2635–2643.

(34) Deka, M. J.; Baruah, U.; Chowdhury, D. Insight into Electrical Conductivity of Graphene and Functionalized Graphene: Role of Lateral Dimension of Graphene Sheet. *Mater. Chem. Phys.* **2015**, *163*, 236–244.

(35) Eda, G.; Chhowalla, M. Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (22), 2392–2415.

(36) Morimoto, N.; Kubo, T.; Nishina, Y. Tailoring the Oxygen Content of Graphite and Reduced Graphene Oxide for Specific Applications. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 21715.

(37) Lin, Z.; Yao, Y.; Li, Z.; Liu, Y.; Li, Z.; Wong, C. P. Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (35), 14819–14825.

Annexe 4

I. Mise à l'échelle : procédures

1. MIL-91 et MIL-91/GO5wt%

MIL-91.

Synthèse de 26 g. L'acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique) (24.9 g, 91.7 mmol) est dissout dans 750 mL d'H_2O dans un réacteur de 5 L. La solution est agitée et chauffée à 70 °C pendant 15 minutes. Le $TiO(acac)_2$ (23.7 g, 90.4 mmol) est ajouté et la réaction est mise à reflux pendant 16 heures. Le solide blanc est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide à 120 °C pendant 16 h (25.7 g, 76 mmol, 84 %).

Synthèse de 115 g. L'acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique) (100 g, 0.37 mol) est dissout dans 2.6 L d'H_2O dans un réacteur de 5 L. La solution est agitée et chauffée à 70 °C pendant 15 minutes. Le $TiO(acac)_2$ (95 g, 0.36 mol) est ajouté et la réaction est mise à reflux pendant 16 heures. Le solide blanc est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide à 120 °C pendant 24 h (115 g, 0.34 mol, 94 %).

Synthèse de 550 g de MIL-91. L'acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique) (500 g, 1.84 mol) est dissout dans 13 L d'H_2O dans un réacteur de 30 L. La solution est agitée et chauffée à 70 °C pendant 15 minutes. Le $TiO(acac)_2$ (475 g, 1.83 mol) est ajouté et la réaction est mise à reflux pendant 16 heures. Le solide blanc est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide à 120 °C pendant 3 jours (550 g, 1.63 mol, 89 %).

MIL-91/GO5wt%.

Synthèse de 34 g. L'acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique) (25.9 g, 95.5 mmol) est dissout dans 680 mL d'H_2O dans un réacteur de 5 L. La solution est agitée et chauffée à 70 °C pendant 15 minutes. Le $TiO(acac)_2$ (24.8 g, 95.6 mmol) est ajouté et la réaction est mis à reflux pendant 6 heures. 63.7 g de la suspension de GO (3wt% dans H_2O) sont dispersés dans 680 mL d'eau et ajoutés à la réaction qui est laissée au reflux pendant 16 h supplémentaires. Le solide gris est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide à 80 °C.

Synthèse à 260 g. L'acide N,N'-piperazinebis(methylenephosphonique) (190 g, 0.7 mol) est dissout dans 5 L d'H_2O dans un réacteur de 30 L. La solution est agitée et chauffée à 70 °C pendant 15 minutes. Le $TiO(acac)_2$ (182 g, 0.7 mol) est ajouté et la réaction est mis à reflux pendant 6 heures. 14 g de GO sont dispersés dans 5 L d'eau et ajoutés à la réaction qui est laissée au reflux pendant 16 h supplémentaires. Le solide gris est récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché sous vide à 80 °C pendant 3 jours.

2. UiO-66-btc et UiO-66-btc/GO10wt%

UiO-66-btc.

Synthèse de 72 g. Dans un réacteur de 5 L sont introduits : $ZrCl_4$ (48 g, 0.21 mol), acide benzenetricarboxylique (84 g, 40 mol), 1.2 L d'H_2O et 120 mL d'acide acétique. La solution est mise à reflux pendant 24 heures puis filtrée. Le solide blanc est séché à 50 °C sous vide. Le rendement n'est pas calculé dû à la présence importante d'eau après séchage et à l'absence de plateau sur la courbe ATG.

UiO-66-btc/GO10wt%

Synthèse de 81 g. Dans un réacteur de 5 L sont introduits : $ZrCl_4$ (48 g, 0.21 mol), acide benzenetricarboxylique (84 g, 0.40 mol), 400 mL d'H_2O et 120 mL d'acide acétique. 168 g de la suspension de GO (3wt% dans H_2O) sont dispersés dans 800 mL d'H_2O et ajoutés à la réaction. La suspension est mise au reflux pendant 24 heures puis filtrée. Le solide gris est séché à 50 °C sous vide. Le rendement n'est pas calculé dû à la présence d'eau après séchage à l'absence de plateau sur la courbe ATG.

3. MIL-96 et MIL-96/GO2wt%

MIL-96.

Synthèse de 25.5 g. Dans un réacteur de 5 L sont introduits : $Al(NO_3))_3.9H_2O$ (72 g, 0.19. mol), acide trimesique (39.7 g, 0.19 mol) et 600 mL d'H_2O et 600 mL de DMF. La réaction est placée sous agitation puis de l'acide acétique (26.8 mL) est ajouté. La solution est placée à reflux pendant 16 heures. Le solide est récupéré par filtration puis lavé trois fois dans de l'éthanol à 80° C afin de retirer l'excès de $Al(NO_3))_3.9H_2O$ et le DMF. La poudre blanche est collectée et séchée sous vide à 120 °C (25.5 g, 0.16 mol, 82%)

MIL-96/GO2wt%

Synthèse de 32 g. Dans un réacteur de 5 L sont introduits : $Al(NO_3))_3.9H_2O$ (72 g, 0.19. mol) acide trimesique (39.7 g, 0.19 mol) et 600 mL d'H_2O et 600 mL de DMF. Une suspension de 28.8 g de GO, préalablement dispersée dans 50 mL d'H_2O est ajoutée. La réaction est placée sous agitation puis de l'acide acétique (26.8 mL) est ajouté. La solution est placée à reflux pendant 16 heures. Le solide est récupéré par filtration puis lavé trois fois dans de l'éthanol à 80°C afin de retirer l'excès de $Al(NO_3))_3.9H_2O$ et le DMF. La poudre blanche est collectée et séchée sous vide à 80 °C.

II. Caractérisations

1. MIL-91 et MIL-91/GO5wt%

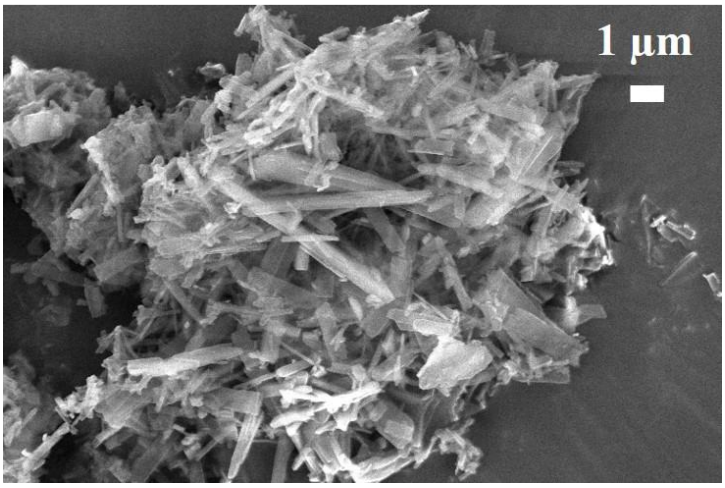


Figure 1. Image MEB du MIL-91 obtenu à 115 g.

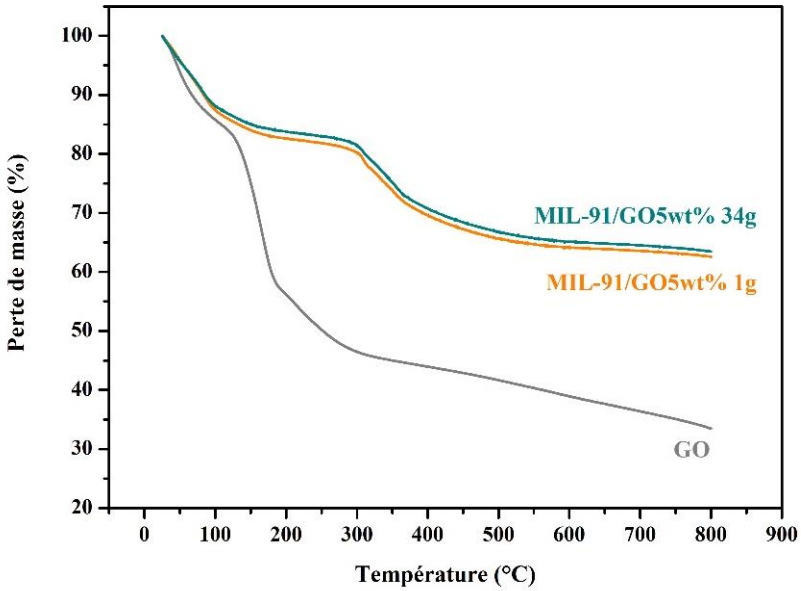


Figure 2. Courbes ATG sous N_2 à 3 °C/min du composite MIL-91/GO5wt% obtenu à l'échelle du gramme et à 34g.

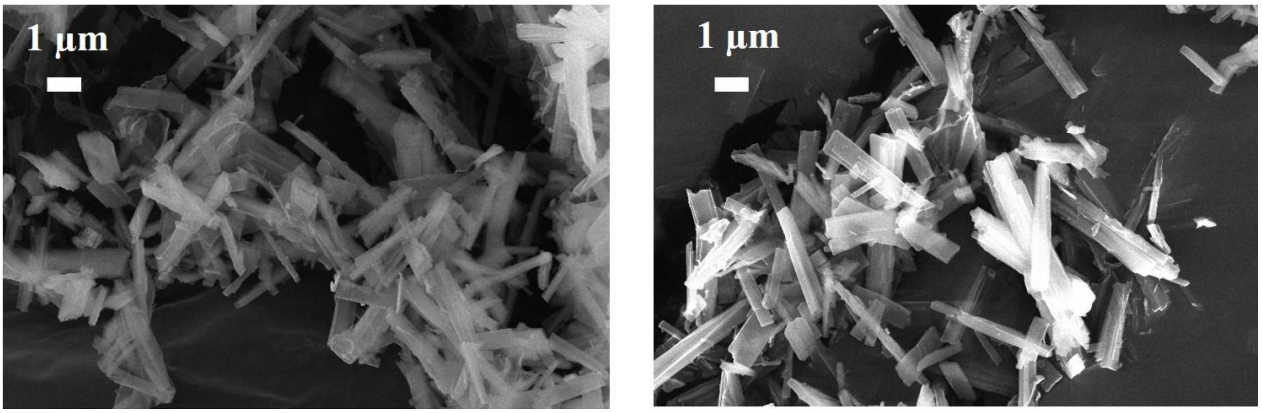


Figure 3. Images MEB du composite MIL-91/GO5wt% obtenu à 34 g.

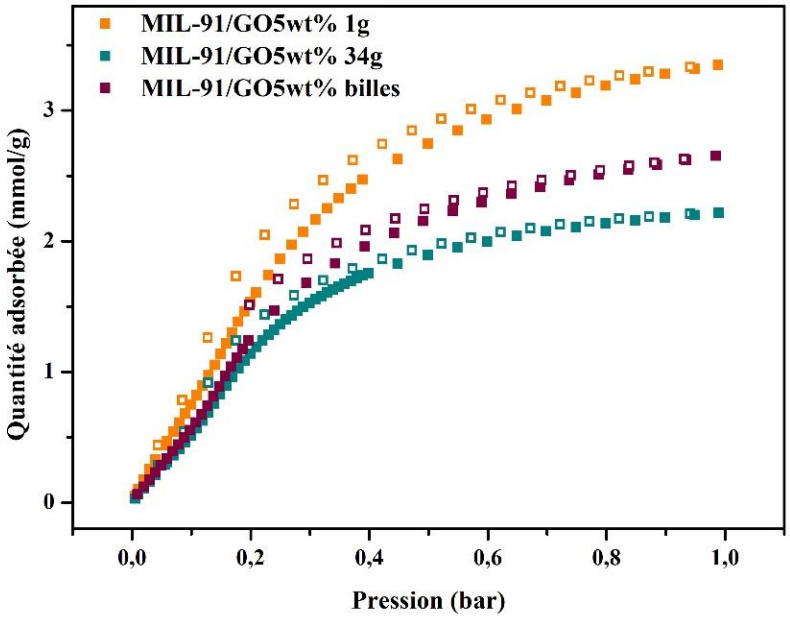


Figure 4. Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles vides) du CO_2 à 303 K du composite MIL-91/GO5wt% avant et après l'étape de mise à l'échelle et de mise en forme.

2. UiO-66-btc et UiO-66-btc/GO10wt%

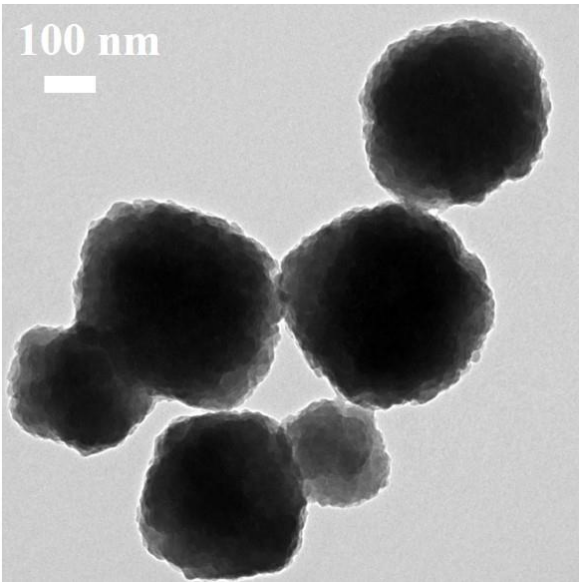


Figure 5. Image MET des particules d'UiO-66-btc obtenu à 72 g.

3. MIL-96 et MIL-96/GO2wt%

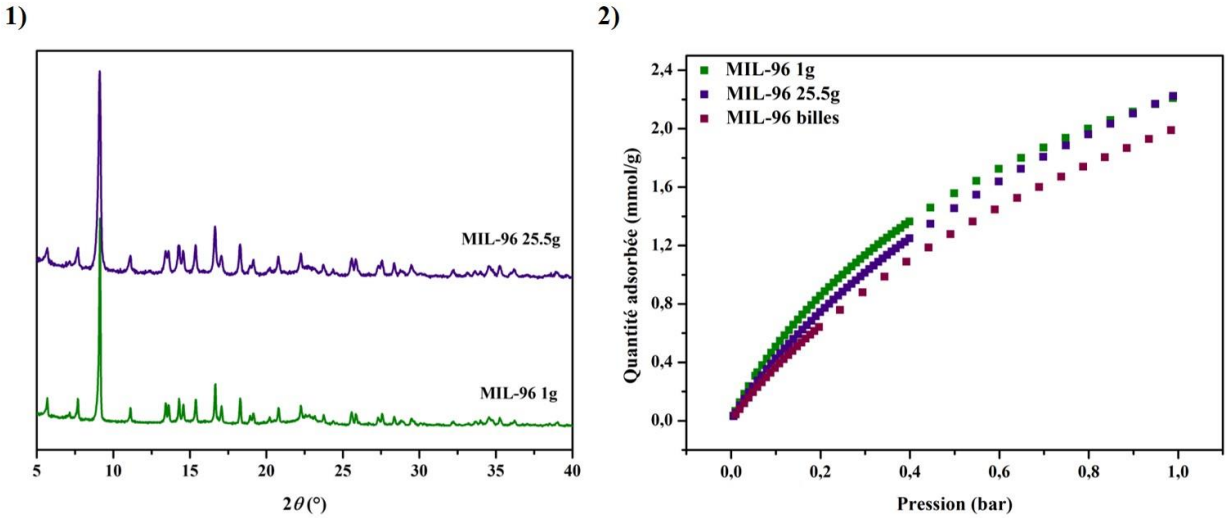


Figure 6. 1) Diffractogrammes RX et 2) isothermes d'adsorption du CO_2 à 303 K du MIL-96 obtenu à l'échelle du gramme, mis à l'échelle et mis en forme.

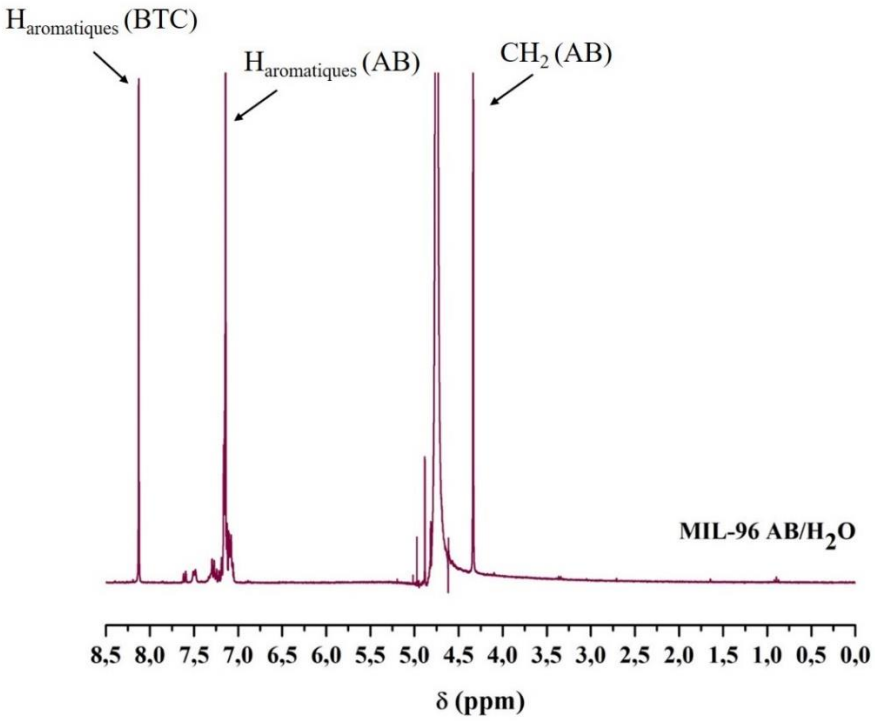


Figure 7. Spectre ^{1}H RMN liquide (solvant : D_2O + KOH) du produit obtenu après synthèse dans un mélange AB/H_2O 50/50.

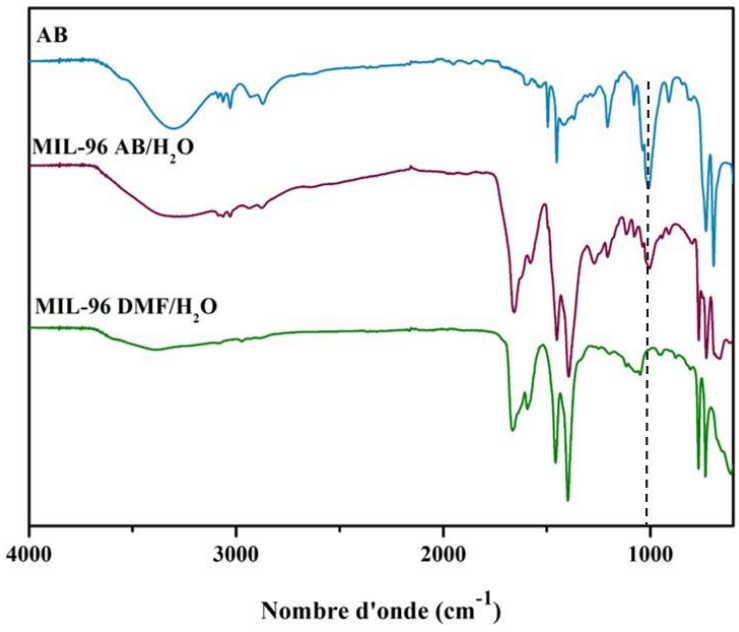


Figure 8. Spectres IR du MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O, du MIL-96 obtenu en milieu AB/H_2O et de l'AB pur.

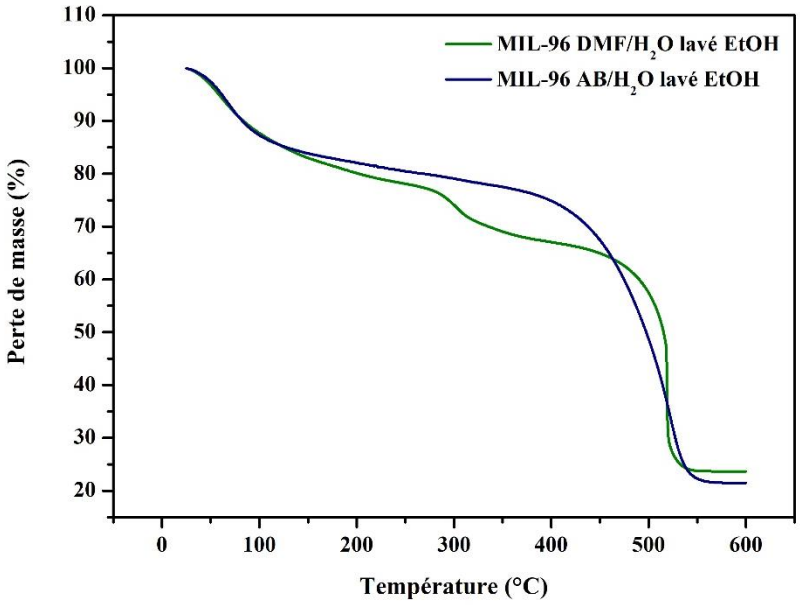


Figure 9. Courbes ATG sous O_2 à 3 °C/min du MIL-96 obtenu en milieu DMF/H_2O et du MIL-96 obtenu en milieu AB/H_2O après deux lavages dans l'éthanol.

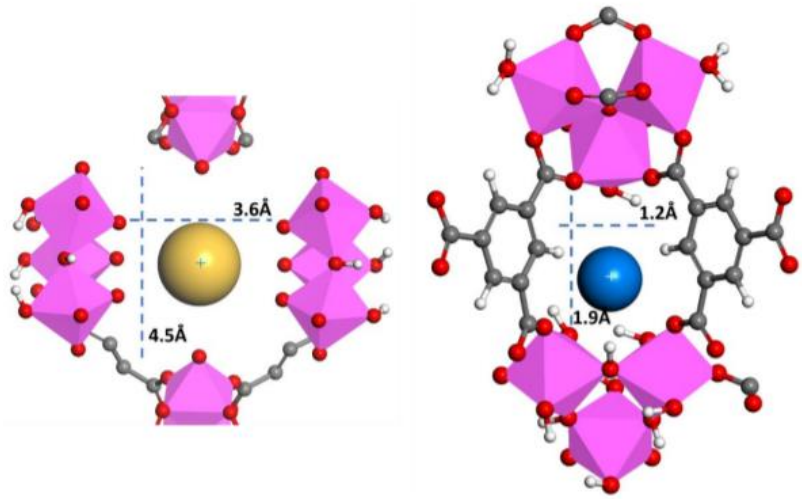


Figure 10. Représentation des fenêtres reliant les différentes cavités du MIL-96. La sphères jaune et la sphère bleue représentent les cavités opposées à cette fenêtre.[1]

III. Tests de cycles adsorption/désorption par TSA et micro-onde

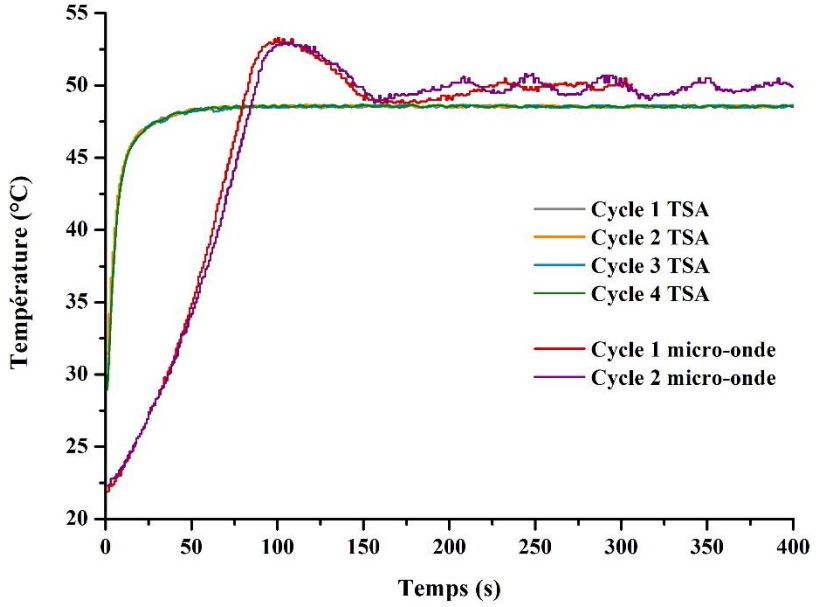


Figure 11. Suivi de la température en fonction du temps de la paroi de la colonne de séparation par TSA et par micro-onde (250 W) pour le MIL-91.

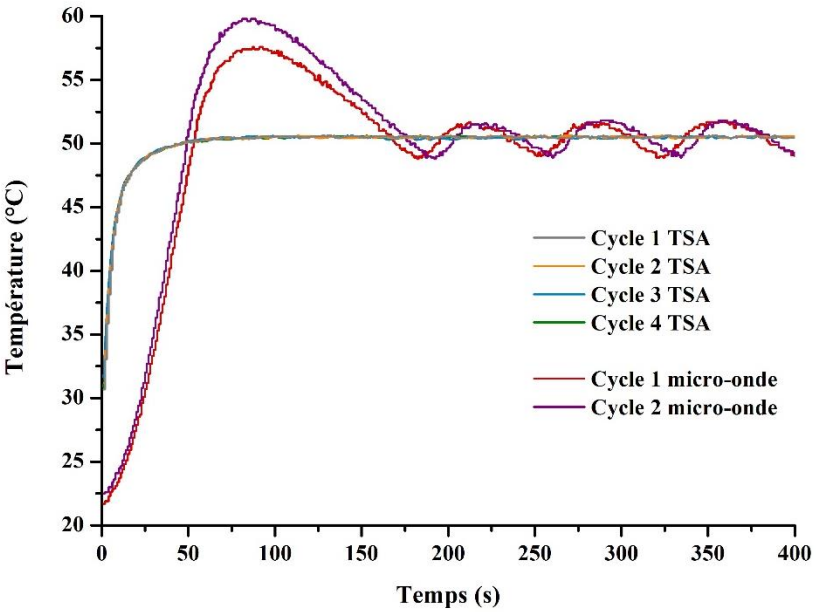


Figure 12. Suivi de la température en fonction du temps de la paroi de la colonne de séparation par TSA et par micro-onde (170 W) pour le MIL-91/GO5wt%.

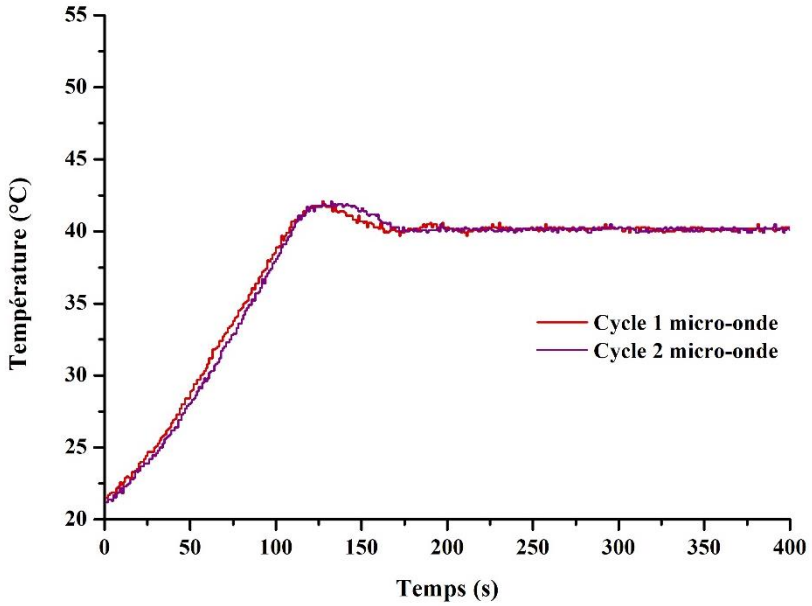


Figure 13. Suivi de la température en fonction du temps de la paroi de la colonne de séparation par micro-onde (390 W) pour l'UiO-66-btc/GO10wt%.

IV. Caractérisation des produits obtenus à échelle > 200 g

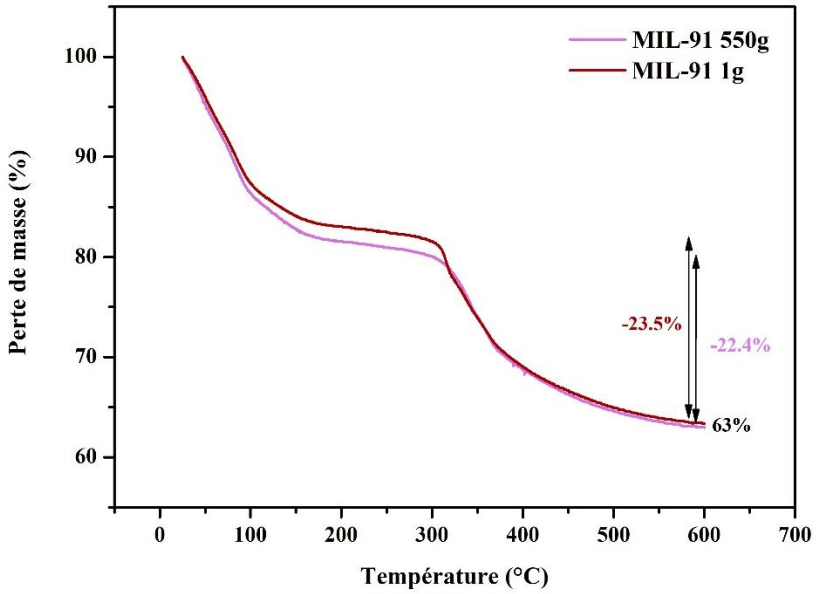


Figure 14. Courbes ATG sous N_2 à 3°C/min du MIL-91 synthétisé à l'échelle du gramme et à 550 g.

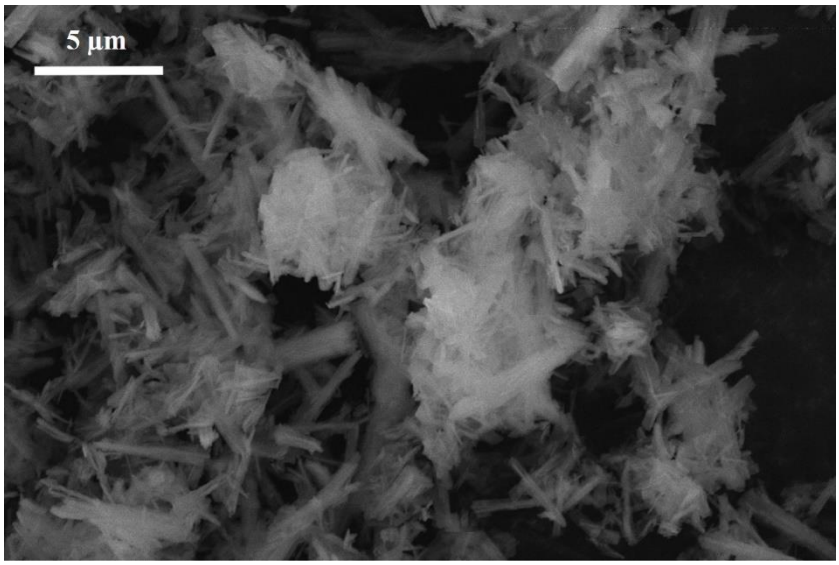


Figure 15. Image MEB du MIL-91 obtenu à 550 g.

Figure 16. Photographies des 260 g de MIL-91/GO5wt% après filtration.

Référence

1. M. Benzaqui, R. S. Pillai, A. Sabetghadam, V. Benoit, P. Normand, J. Marrot, N. Menguy, D. Montero, W. Shepard, A. Tissot, C. Martineau-Corcos, C. Sicard, M. Mihaylov, F. Carn, I. Beurroies, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, K. Hadjiivanov, J. Gascon, F. Kapteijn, G. Maurin, N. Steunou and C. Serre, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 10326-10338.

Annexe 5

I. Protocoles de synthèse

NH_2-MIL-53 hydrothermale. Dans un réacteur autoclave de 25 mL sont introduits : $AlCl_3.6H_2O$ (495 mg, 2 mmol), NH_2-BDC (375 mg, 1.8 mol) et 5 mL d'eau. Après 10 minutes d'agitation à TA, le réacteur est placé dans un four à 150 °C pendant 5 heures. Le produit est récupéré par centrifugation. Afin d'éliminer le ligand libre, la poudre est dispersée dans du DMF et la suspension est placée au reflux pendant 16 heures. Après centrifugation, le DMF est calciné à 150 °C sous vide pendant 24 heures.

NH_2-MIL-53@MIL-69. NH_2-MIL-53 (600 mg, 2.7 mmol) est dispersé dans 10 mL H_2O/DMF 50/50. $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (775 mg, 2 mmol) et le ligand 2,6-NDC (220 mg, 1 mmol) sont ajoutés à la suspension. La réaction est placée au reflux pendant 24 h. Le solide est centrifugé puis lavé successivement trois fois dans l'éthanol au reflux pendant 2 heures.

$(CH_3)_2$-MIL-53(Al). $AlCl_3.6H_2O$ (780 mg, 3 mmol) est dissout dans 30 mL d'eau. Parallèlement, le $(CH_3)_2$-BDC (388 mg, 2 mmol) est dissout dans 17.5 mL d'eau auxquels sont ajouté du NaOH (4 mmol). Cette solution est ajoutée à la solution de métal et la réaction est placée au reflux pendant 16 heures. Le solide est centrifugé, lavé dans du DMF au reflux pendant 16 heures puis séché à 150 °C sous vide pendant 24 heures (130 mg, 0.55 mmol, 18 %).

$(CF_3)_2$-MIL-53(Al). La procédure est identique à celle du $(CH_3)_2$-MIL-53. Après séchage, 460 mg de produit ont été obtenu (1.3 mmol, 43 %).

NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1 :0.15. NH_2-MIL-53 (225 mg, 1 mmol) est dispersé dans 75 mL d'eau. $AlCl_3.6H_2O$ (180 mg, 0.72 mmol) est ajouté à la suspension. Une solution de $(CH_3)_2$-BDC (90 mg, 0,46 mmol), NaOH et 4 mL d'eau est introduite. La réaction est placée au reflux pendant 16 heures. Le solide est centrifugé, lavé dans du DMF pendant 16 heures puis séché à 150 °C sous vide pendant 24 heures.

NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1 :0.30. NH_2-MIL-53 (225 mg, 1 mmol) est dispersé dans 75 mL d'eau. $AlCl_3.6H_2O$ (370 mg, 1.4 mmol) est ajouté à la suspension. Une solution de $(CH_3)_2$-BDC (180 mg, 0,92 mmol), NaOH et 8 mL d'eau est introduite. La réaction est placée au reflux pendant 16 heures. Le solide est centrifugé, lavé dans du DMF pendant 16 heures puis séché à 150 °C sous vide pendant 24 heures.

NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1 :0.15 et 1 :0.30. Procédures identiques à NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1 :0.15 et NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1 :0.30.

II. Caractérisations

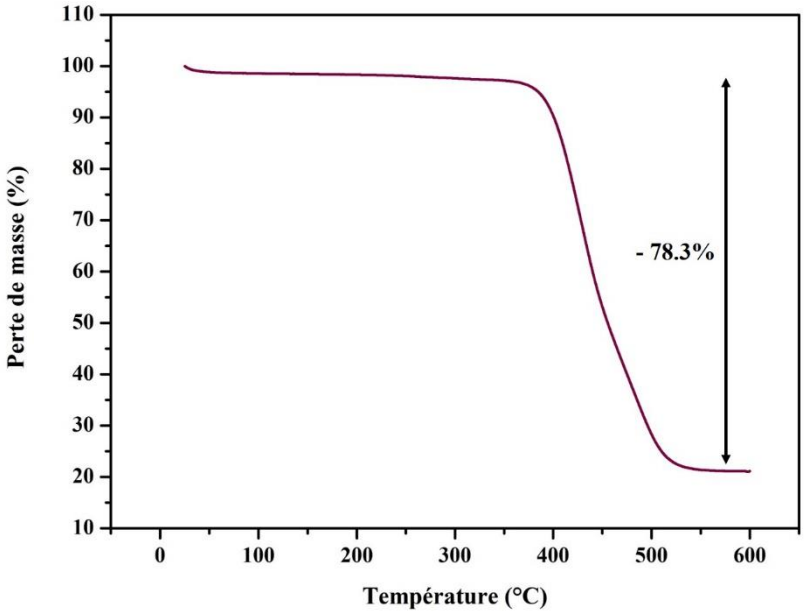


Figure 1. Courbe ATG sous O_2 à 3 °C/min du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al).

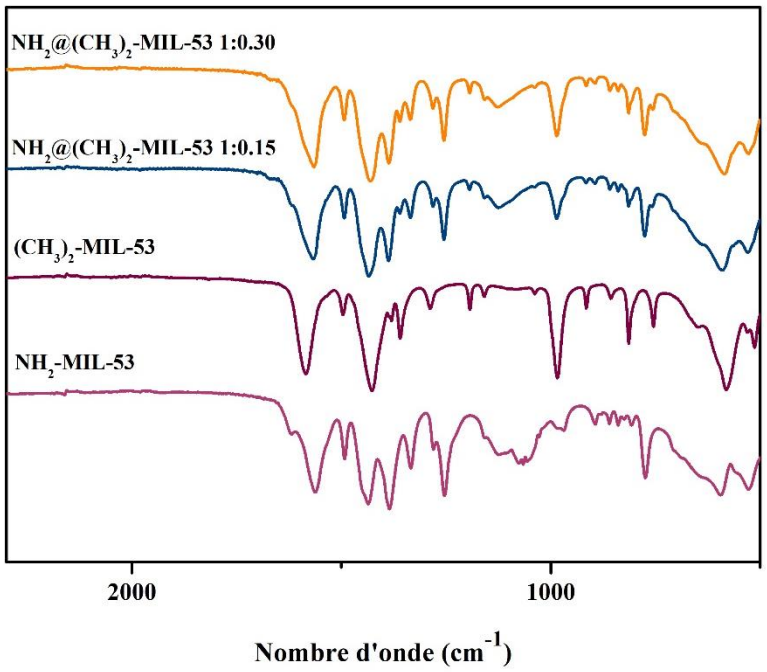


Figure 2. Spectre IR entre 500 cm^{-1} et 2300 cm^{-1} du NH_2-MIL-53(Al), du $(CH_3)_2$-MIL-53(Al) et des NH_2-MIL-53@$(CH_3)_2$-MIL-53 1:0.15 et 1:0.30 (quantités théoriques).

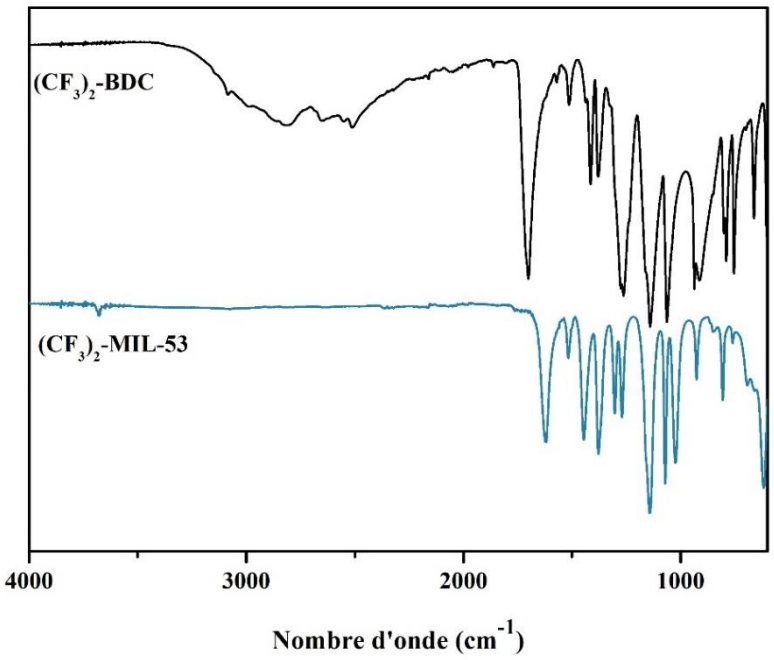


Figure 3. Spectres IR du ligand $(CF_3)_2$-BDC et du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al).

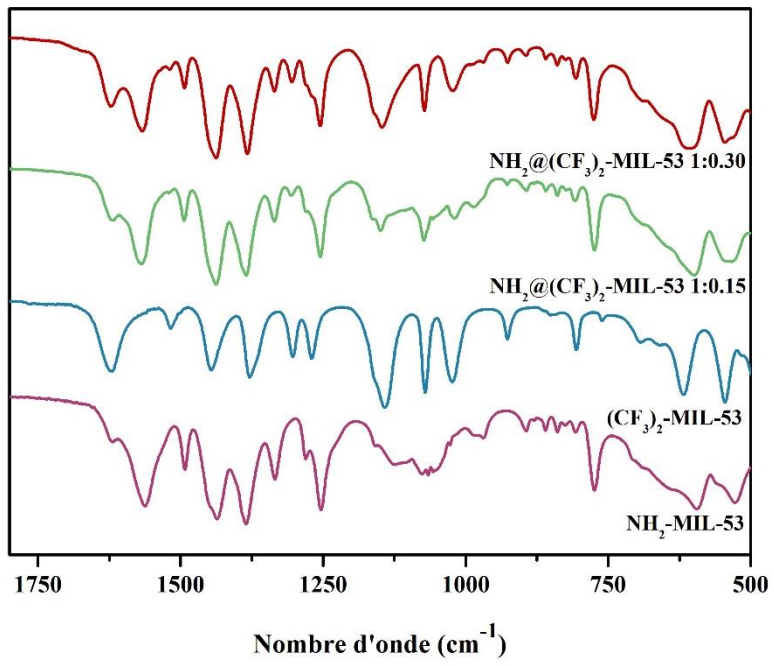


Figure 4. Spectre IR entre 500 cm^{-1} et 1800 cm^{-1} du NH_2-MIL-53(Al), du $(CF_3)_2$-MIL-53(Al) et des NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.15 et 1:0.30 (quantités théoriques).

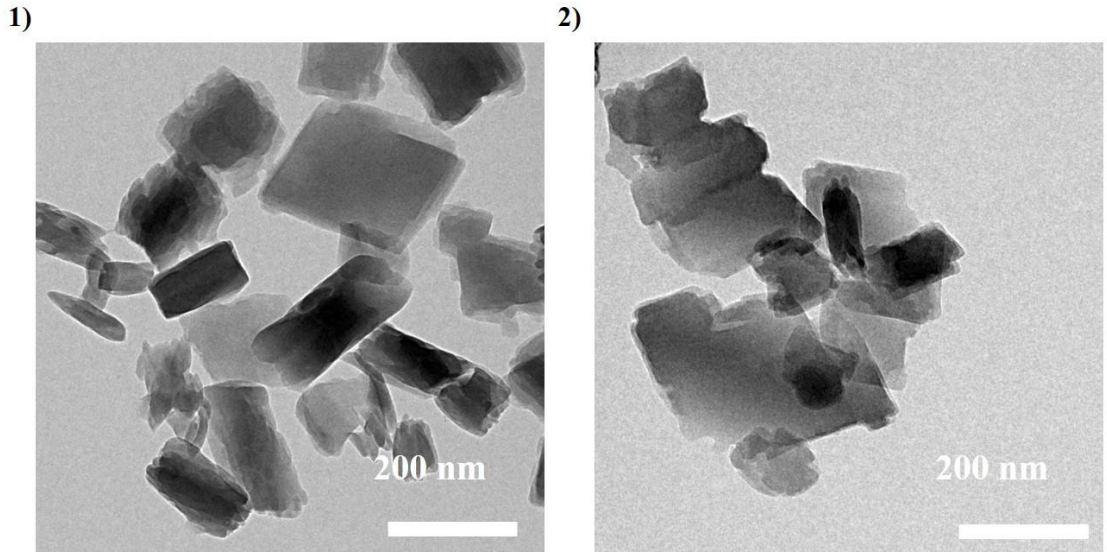


Figure 5. Images TEM de 1) NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.20 et 2) NH_2-MIL-53@$(CF_3)_2$-MIL-53 1:0.40.

Annexe 6

Instruments

Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X sur poudre a été réalisée avec un diffractomètre Bruker D8 Advance émission CuKα (λ = 1.5418 Å) équipé d'un détecteur 1D LynxEye.

Pour le MIL-69 et des différents composites MIL-69/GO ainsi que des cœur-coquilles et des deux MOFs $(CH_3)_2$-MIL-53 et $(CF_3)_2$-MIL-53, les diffractogrammes RX ont été obtenus en utilisant des capillaires de 0.7 mm sur un diffractomètre PANalytical EMPYREAN émission CuKα (λ = 1.5418 Å) équipé d'un détecteur 1D PIXcel.

Adsorption

Les échantillons ont été activés avec un Smart VacPrep de Micromeritics. Les composites ont été activés à 100 °C pendant 14 heures, sauf pour les composites à base d'UiO-66-btc qui ont été activés à 50 °C pendant 14 heures.
Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K ont été mesurées avec un Tristar de Micromeritics.
Les isothermes d'adsorption et désorption de CO_2 ont été mesurées avec un 3Flex de Micromeritics. La température est contrôlée par une bain d'éthylène glycol.

ATG

Les courbes ATG ont été collectées par un Mettler Toledo TGA/DSC 2, STAR System avec une rampe de chauffage de 3 °C/min sous azote ou oxygène.

IR

Les spectres IR ont été mesurés avec un spectromètre Nicolet iS5 FTIR ThermoFisher.

MEB/MET

Les images acquises au laboratoire ont été obtenues avec un microscope électronique à transmission JEOL 2010 à 200 kV et un microscope électronique à balayage FEI Magellan 400 à 15 kV.

RÉSUMÉ

Pour faire face au réchauffement climatique, la capture du CO_2 anthropogénique apparaît comme une solution indispensable étant donné l'utilisation toujours prédominante d'énergies fossiles. Pour y parvenir, de nombreuses solutions sont à l'étude, dont l'utilisation d'adsorbants solides. Parmi ceux-ci, les metal-organic frameworks (MOFs) offrent des propriétés de choix comme leur bonne affinité pour ce gaz. Dans les procédés industriels, une fois le CO_2 adsorbé, il est nécessaire de régénérer le matériau pour rendre le procédé économiquement viable. Cette étape de régénération est réalisée par chauffage et conduit au relargage des molécules adsorbées mais impacte le bilan énergétique global. Afin de minimiser cela, la régénération doit être la plus rapide possible, sans altérer les propriétés du matériau poreux. Au cours de cette thèse, nous avons développé de nouveaux composites microporeux MOF/oxyde de graphène qui permettent à la fois de capturer le CO_2 et d'être régénérés efficacement sous irradiation micro-ondes. Celles-ci permettent d'atteindre beaucoup plus rapidement les températures de désorption que le chauffage conventionnel tout en évitant de dégrader les adsorbants. Enfin, de nouveaux matériaux de type cœur-coquilles à base de MOFs flexibles ont été obtenus afin de limiter l'effet négatif de la vapeur d'eau sur les performances de capture du CO_2.

MOTS CLÉS

Poreux, Metal-organic framework, Oxyde de graphène, Adsorption, Désorption, Capture du CO_2

ABSTRACT

In order to face global warming, the capture of anthropogenic CO_2 is of prime importance as renewable energies cannot yet satisfy our current energy needs. Several technologies are being studied, such as the use of solid sorbents. Among these, metal-organic frameworks (MOFs) offer interesting properties including their good affinity for CO_2. In industrial processes, once CO_2 has been captured, a regeneration of the material is needed to make the overall process economically viable. This regeneration step is usually achieved by heating the material, leading to CO_2 desorption, however this is a high energy process. To minimize the energy required, the regeneration should be as fast as possible without hampering the sorbent's properties. During this thesis, the main objective was to develop new MOF/graphene oxide microporous composites as efficient CO_2 sorbents that can be easily regenerated under microwave irradiation. Microwave irradiation enables to reach the required desorption temperature much faster and limits the risk of degradation of the porous materials. Additionally, new core-shells of flexible MOFs have been synthesized for an optimized CO_2 capture under wet conditions.

KEYWORDS

Porous, Metal-organic framework, Graphene oxide, Adsorption, Desorption, CO_2 capture