



**HAL**  
open science

# Elaboration et caractérisation de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet

Hanen Talmoudi

► **To cite this version:**

Hanen Talmoudi. Elaboration et caractérisation de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Faculté des sciences, université de Monastir, Tunisie, 2018. Français. NNT : 2018MULH2299 . tel-02184793

**HAL Id: tel-02184793**

**<https://theses.hal.science/tel-02184793>**

Submitted on 16 Jul 2019

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

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

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MONASTIR  
Et UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

FACULTE DES SCIENCES DE MONASTIR  
Et LABORATOIRE DE PHYSIQUE ET MÉCANIQUE TEXTILES

Ecole Doctorale : Matériaux, Dispositifs et Microsystèmes  
Et Ecole Doctorale : Mathématiques, Sciences de l'information et de l'ingénieur (ED 269)



## MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

## DOCTORAT

Spécialité : CHIMIE

Par :

**Hanen TALMOUDI**

Sujet :

---

### **Elaboration et caractérisations de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet**

---

Soutenu à la Faculté des Sciences de Monastir le 26 Février 2018, devant le jury composé:

M. Taoufik BOUBAKER Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir	Président
M <sup>me</sup> . Karen DE CLERCQ Professeur à l'Université de Ghent	Rapporteur
M. Bahoueddine TANGOUR Professeur à l'Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieurs El Manar	Rapporteur
M. Dominique ADOLPHE Professeur à l'Université de Haute Alsace	Examineur
M. Ayoub HAJ SAID Directeur Scientifique du Centre de Recherche en Microélectronique et Nanotechnologie au Technopôle de Sousse	Directeur de thèse
M <sup>me</sup> . Laurence SCHACHER Professeur à l'Université de Haute Alsace	Co-Directeur de thèse

## *Remerciements*

Je commencerais tout d'abord par remercier mes directeurs de cette thèse, Monsieur **Ayoub HAJ SAID**, directeur scientifique du Centre de Recherche en Microélectronique et Nanotechnologie au Technopôle de Sousse, Monsieur **Dominique ADOLPHE**, professeur à l'Université de Haute Alsace et Madame **Laurence SCHACHER**, professeur à l'Université de Haute Alsace d'avoir encadrés ce travail depuis mes premiers pas en recherche. Je tiens à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour leurs multiples conseils et pour toutes les heures qu'ils ont consacrées à diriger cette recherche. J'aimerais également leur dire à quel point j'ai apprécié leurs grandes disponibilités et leurs respects sans faille des délais serrés de relecture des documents que je les ai adressés.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur **Taoufik BOUBAKER** professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, pour l'honneur qu'il me fait d'être le président de mon jury de thèse. J'adresse également tous mes remerciements aux lecteurs attentifs de ce manuscrit, Madame **Karen DE CLERCQ**, professeur à l'Université de Ghent et Monsieur **Bahoueddine TANGOUR**, professeur à l'Institut Préparatoire aux Études d'Ingénieurs El Manar, qui ont accepté de juger ce travail en qualité de rapporteurs.

Je remercie vivement Monsieur **Nabyl KHENOUSI** maître de conférence à l'Université de Haute Alsace pour avoir pris le temps de bien me guider à travers ce projet. Je vous remercie pour les discussions scientifiques ainsi que pour l'aide apportée qui m'a permis de gagner énormément de temps grâce à ses idées et ses conseils précieux, autant pour le projet que pour mes préoccupations hors contexte.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Monsieur **Mustapha MAJDOUB**, directeur du Laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés.

Je remercie aussi tous les personnels ainsi que toute l'équipe du LPMT, de l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud Alsace, qui ont rendu possible la réalisation de ce travail avec un minimum de difficultés.

Un grand merci à ceux qui ont contribué de loin ou de près à rendre ce travail plus agréable au quotidien et à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer et avec qui j'ai pu sympathiser durant ces années.

C'est également l'occasion d'exprimer mes vifs remerciements aux membres de notre équipe de LIMA pour leur sympathie, leur bonne humeur, leur aide et surtout leur esprit d'équipe.

J'ai fait tout mon possible pour n'oublier personne dans ces remerciements. Si je n'ai pas réussi dans cette tâche, que les absents ne m'en veuillent pas et qu'ils sachent que le plaisir que j'ai eu à les rencontrer et à les connaître était réel et sincère.

## *Dédicace*

*A cœur vaillant rien d'impossible*

*A conscience tranquille tout est accessible*

*Quand il y'a la soif d'apprendre*

*Tout vient à point à qui sait attendre*

*Quand il y'a le souci de réaliser un dessein*

*Tout devient facile pour arriver à nos fins*

*A mes très chers parents **SASSI & LATIFA***

*J'ai une chance énorme dont j'ai conscience, je suis quelqu'un de privilégiée et cela grâce à ma famille.*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*

*Vous m'avez offert plus que tout ce que je pouvais désirer et mériter, et vous jouez un rôle primaire et dominant dans ma vie.*

*Evidemment tout ce que j'ai acquis grâce à vous, je ne pourrais vous le rendre, mais j'appliquerai ce que vous m'avez appris, je le transmettrai à mes enfants. Je suis fière de mon éducation, non pas par narcissisme mais parce que je vois tous les jours que ça me sert et je me rappelle de vos paroles, vos actes envers moi, ils me servent beaucoup aujourd'hui. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation.*

*A mon seul frère **HOUSSEM***

*Pour moi tu es plus qu'un frère tu es important*

*Pour moi tu es plus qu'un grand frère pour moi tu es grand.*

*Merci pour ta présence si touchante, et qui m'éclaire tant.*

*Merci d'être si près de moi.*

*Merci de rester mon protecteur.*

*Puisse Dieu te garder, éclairer ta route et t'aider à réaliser tes vœux les plus chers.*

*A ma belle-sœur **ASMA***

*Ton amour m'a donné la force, m'a aidé à grandir et devenir quelqu'un de bien. Ton amour m'a aidé à surmonter bien d'épreuves.. m'a aidé à avancer en toutes circonstances.. m'a aidé à bien comprendre la vie. Pour tout ce que tu as fait pour moi, pour tous les mots innocents mais pleins d'amour, pour cela est bien plus, je veux te remercier de tout mon cœur.. de ta présence, de ta gentillesse, de ta compréhension, Pour cela, j'emploie un grand merci à toi, ma petite sœur que j'aime tant !*

*A mon cher fiancé **RAOUF***

*Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour. Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.*

# Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale..... 1

Références bibliographiques

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

I. L'électrofilage.....	4
I.1. Intérêt scientifique d'électrofilage.....	4
I. 2. Historique d'électrofilage .....	4
I. 3. Généralité et description du procédé de filage électrostatique.....	7
I.3.1. Cabine de filage.....	7
I. 3.2. Principe d'électrofilage.....	7
I. 3.3. Cône de Taylor et régions d'instabilités du jet.....	8
I. 3. 3. 1. Cône de Taylor.....	8
I. 3. 3. 2. Jet rectiligne.....	9
I. 3. 3. 3. Première région d'instabilité.....	10
I. 3. 3. 3. Deuxième région d'instabilité.....	10
I. 3. 3. 5 Autres Instabilités : fibres branchées et fibres perlées.....	11
I. 4. Paramètres de processus d'électrofilage.....	12
I. 4. 1. Propriétés de la solution.....	12
I. 4. 1. 1. Concentration de la solution .....	12
I. 4. 1. 2. Viscosité de la solution .....	13
I. 4. 1. 3. Masse molaire moléculaire du polymère.....	15
I. 4. 1. 4. La conductivité de la solution.....	15
I. 4. 1. 5. La tension de surface/densité de charges de surface.....	17
I. 4. 1. 6. Choix du solvant.....	17
I. 4. 2. Propriétés du dispositif de filage.....	19
I. 4. 2. 1. Voltage/Champ électrique appliqué.....	19
I. 4. 2. 2. Débit d'alimentation en solution.....	20
I. 4. 2. 3. Distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur.....	22
I. 4. 2. 4. Diamètre de la buse d'électrofilage.....	23
I. 4. 2. 5. Effet du collecteur.....	24
a. Collecteur cylindrique.....	24
b. Disque affûté.....	25
c. Collecteurs parallèles.....	25
I. 4. 3. Paramètres ambiants.....	26
I. 4. 3. 1. L'humidité.....	26
I. 4. 3. 2. La température d'électrofilage.....	27
I. 5. Applications potentielles des fibres électrofilées.....	28
I. 5. 1. L'ingénierie tissulaire.....	28
I. 5. 2. Applications énergétiques.....	28
I. 5. 3. La chimie catalytique.....	29
II. Les MOFs.....	30
II. 1. Historique des MOFs.....	30
II. 2. Structure de MOFs.....	32

II. 2. 1. Unités de construction primaires.....	32
II. 2. 1. 1. Les ions métalliques.....	32
II. 2. 1. 2. Les ligands organiques.....	32
II. 2. 2. Unités de construction Secondaires (SBU).....	33
II. 3. Exemples des MOFs.....	35
II. 3. 1. MOF-5: Metal organic framework n°5.....	35
II. 3. 2. HKUST-1: Hong Kong University of Science and Technology n°1.....	36
II. 3. 3. ZIF-8: Zeolitic Imidazolate Framework n° 8.....	37
II. 4. Applications des MOFs.....	38
II. 4. 1. Le stockage d'hydrogène.....	38
II. 4. 2. L'adsorption et la séparation des gaz.....	38
II. 4. 3. La catalyse.....	39
II. 4. 4. L'électrochimie.....	39
II. 5. Synthèse de MOFs.....	39
III. Les membranes et les films à base des MOFs.....	41
III. 1. Les films à base des MOFs.....	41
III. 1. 1. Les films polycristallins.....	41
III. 1. 2. Les SURMOFs.....	42
III. 2. Les membranes à base des MOFs.....	42
III. 2. 1. Les supports des MOFs polymériques.....	42
III. 2. 2. Les membranes à matrice mixte (MMM).....	44
III. 3. Méthode de synthèse de membranes à base des MOFs.....	45
III. 3. 1. Synthèse directe.....	45
III. 3. 2. La croissance in situ.....	45
III. 3. 2. 1. La croissance in situ sur des supports non modifiés.....	45
III. 3. 2. 2. La croissance in situ sur des supports modifiés.....	46
III. 4. Motivations et but de travail.....	46
Références bibliographiques	

## Chapitre II : Résultats et discussions

### Partie I. Synthèse des membranes auto-supportées de MOFs

I. Electrofilage de PVA.....	48
I. 1. Effet de la masse moléculaire du polymère.....	48
I. 2. Effet de la concentration de la solution.....	49
I. 3. Effet d'humidité relative.....	50
I. 4. Effet de débit.....	52
I. 5. Effet de la distance .....	54
II. Electrofilage de composite de PVA/HKUST-1.....	56
II. 1. Caractérisation par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	56
II. 1. 1. Effet de débit.....	56
II. 1. 2. Effet de la distance.....	58
II. 2. Caractérisation de nanofibres PVA/HKUST-1 par IR.....	60
II. 3. Caractérisation de nanofibres PVA/HKUST-1 par DRX.....	61
II. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanofibres PVA/HKUST-1.....	61
III. Electrofilage de composite PVA/MOF-5.....	63
III. 1. Caractérisation par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	63
III. 1. 1. Effet de débit.....	63
III. 1. 2. Effet de la distance.....	64
III. 2. Caractérisation de nanofibres PVA/MOF-5 par IR.....	66
III. 3. Caractérisation de nanofibres PVA/MOF-5 par DRX.....	67
III. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanofibres PVA/MOF-5.....	68

IV. Electrofilage de composite PVA/ZIF-8.....	69
IV. 1. Caractérisation par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	69
IV. 1. 1. Effet de débit.....	69
IV. 1. 2. Effet de la distance.....	71
IV. 2. Caractérisation de nanofibres PVA/ZIF-8 par IR.....	72
IV. 3. Caractérisation de nanofibres PVA/ZIF-8 par DRX.....	73
IV. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanofibres PVA/ZIF-8.....	74
V. Synthèse des membranes auto-supportées de MOFs.....	75
VI. Conclusion.....	78

## Partie II. Croissance des MOFs sur des nanofibres de Polymère/cation

I. Croissance de HKUST-1 sur des nanofibres de PVA/Cu <sup>2+</sup> .....	79
I. 1. Electrofilage de PVA/Cu <sup>2+</sup> .....	79
I. 1. 1. Effet de la concentration.....	79
I. 1. 2. Effet de débit.....	80
I. 1. 3. Effet de la distance.....	82
I. 2. Immersion des nanofibres de PVA/Cu <sup>2+</sup> .....	83
I. 2. 1. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	84
I. 2. 2. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par IR.....	86
I. 2. 3. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par DRX .....	87
II. Croissance de MOF-5 sur des nanofibres de PVA/Zn <sup>2+</sup> .....	87
II. 1. Electrofilage de PVA/Zn <sup>2+</sup> .....	87
II. 1. 1. Effet de débit.....	88
II. 1. 2. Effet de la distance.....	88
II. 2. Immersion des nanofibres de PVA/Zn <sup>2+</sup> .....	90
II. 2. 1. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	90
II. 2. 2. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par IR.....	91
II. 2. 3. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par DRX.....	93
III. Croissance de HKUST-1 sur des nanofibres de PAN/Cu <sup>2+</sup> .....	93
III. 1. Electrofilage de PAN/Cu <sup>2+</sup> .....	93
III. 2. Immersion des nanofibres de PAN/Cu <sup>2+</sup> .....	95
III. 2. 1. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	95
III. 2. 2. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par IR.....	97
III. 2. 3. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par DRX.....	98
IV. Croissance de MOF-5 sur des nanofibres de PAN/Zn <sup>2+</sup> .....	99
IV. 1. Electrofilage de PAN/Zn <sup>2+</sup> .....	99
IV. 2. Immersion des nanofibres de PAN/Zn <sup>2+</sup> .....	101
IV. 2. 1. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par la microscopie à balayage électronique (MEB).....	101
IV. 2. 1. 1. Avec 0,0125g de H <sub>2</sub> BDC.....	101
IV. 2. 1. 2. Avec 0,025g de H <sub>2</sub> BDC.....	102
IV. 2. 2. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par IR.....	104
IV. 2. 3. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par DRX.....	105

V. Croissance de ZIF-8 sur des nanofibres de PAN/ $Zn^{2+}$ .....	106
VI. Influence de polymère utilisé.....	107
VII. Conclusion.....	107
Références bibliographiques	

### Chapitre III: Partie expérimentale

I. Polymères et solvants.....	109
II. Synthèse classique des MOFs.....	110
II. 1. HKUST-1.....	110
II. 2. MOF-5.....	110
II. 3. ZIF-8.....	111
III. Préparation de solutions à électrofiler.....	111
III. 1. Préparation de solutions des composites PVA/MOFs.....	111
III. 1. 1. Préparation du composite PVA/HKUST-1.....	111
III. 1. 2. Préparation du composite PVAMOF-5.....	112
III. 1. 3. Préparation du composite PVA/ZIF-8.....	112
III. 2. Préparation de solutions polymère/cation métallique.....	113
IV. Conditions d'électrofilage.....	115
IV. 1. Electrofilage de PVA.....	115
IV. 2. Electrofilage du composite PVA/HKUST-1.....	116
IV. 3. Electrofilage du composite PVA/MOF-5.....	117
IV. 4. Electrofilage du composite PVA/ZIF-8.....	117
IV. 5. Electrofilage du PVA/ $Cu^{2+}$ .....	118
IV. 6. Electrofilage du PVA/ $Zn^{2+}$ .....	118
IV. 7. Electrofilage du PAN/ $Cu^{2+}$ .....	118
IV. 8. Electrofilage du PAN/ $Zn^{2+}$ .....	119
V. Techniques de caractérisations.....	119
V. 1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	119
V. 2. La spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR).....	120
V. 3. La diffraction des rayons X (DRX).....	122
V. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	123
Références bibliographiques	
<b>Conclusions générales et perspectives.....</b>	<b>124</b>

## *Liste des abréviations*

<b>PEO</b>	Poly (oxyde d'éthylène)
<b>MEB</b>	Microscopie à balayage électronique
<b>PMMA</b>	Poly méthyle méthacrylate
<b>PVA</b>	Poly vinyl alcool
<b>DMF</b>	N, N-Dimethyl Formamide
<b>THF</b>	Tetra Hydro Furane
<b>EVOH</b>	Ethylène alcool vinylique
<b>PGA</b>	Acide poly glycolique
<b>PS</b>	Polystyrene
<b>PA-6</b>	Polyamide-6
<b>PLA</b>	Poly lactide
<b>PCL</b>	Poly( $\epsilon$ -caprolactone)
<b>NaCl</b>	Chlorure de sodium
<b>PU</b>	Polyuréthane
<b>PA</b>	Polyamide
<b>MOFs</b>	Metal Organic Frameworks
<b>MOF-5</b>	Metal Organic Framework n°5
<b>HKUST-1</b>	Hong Kong Universty of Science and Technology n° 1
<b>ZIF-8</b>	Zeolitic Imidazolate Framework n°8
<b>PCP</b>	Polymères de coordination poreux
<b>SBU</b>	Unité de Construction Secondaire
<b>IRMOF-1</b>	Isorecticular Metal Organic Framework n°1
<b>BDC</b>	1, 4-dicarboxylate de benzène
<b>2-MeIm</b>	2-méthylimidazole
<b>SOD</b>	Sodalite
<b>MOF-177</b>	Metal Organic Framework n°177
<b>MIL-53</b>	Matériaux de l'Institut Lavoisier n°53
<b>DEF</b>	Diethyl Formamide
<b>h</b>	Heure
<b>PAN</b>	Poly Acrylonitrile
<b>MIL-47</b>	Matériaux de l'Institut Lavoisier n°47
<b>s</b>	Seconde
<b>min</b>	Minute

<b>MMM</b>	Membranes à matrice mixte
<b>PI</b>	Polyimide
<b>ZIF-69</b>	Zeolitic Imidazolate Framework n°69
<b>DMSO</b>	Dimethyl Sulfoxide
<b>Std dev</b>	Déviation standard
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>BTC</b>	1, 3, 5-tricarboxyle de benzène
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>TEA</b>	Triéthylamine
<b>EDX</b>	Energy dispersive X-ray spectrometry
<b>M<sub>w</sub></b>	Masse molaire moyenne en poids
<b>λ</b>	Longueur d'onde
<b>MOF-2</b>	Metal Organic Framework n°2
<b>ZIF-7</b>	Zeolitic Imidazolate Framework n°7
<b>μm</b>	Micromètre
<b>nm</b>	Nanomètre



# *Liste des figures*

---

## *Chapitre I : Etude bibliographique*

---

Figure I. 1. Publications sur l'électrospinning

Figure I. 2. Appareil de pulvérisation électrique des liquides inventé par Cooley (1902)

Figure I. 3. Premier dispositif d'électrofilage inventé par Formhals (1934)

Figure I. 4. Dispositif d'électrofilage standard

Figure I. 5. Dispositif de filage Nanospider (Elmarco)

Figure I. 6. La trajectoire d'un jet de fluide en présence d'instabilités

Figure I. 7. Une goutte d'une solution aqueuse à 5 % de poly (oxyde d'éthylène) (PEO), teintée par la fluorescéine: A) en absence d'une tension appliquée; B) et C) avec une tension de 20 kV

Figure I. 8. Schémas de défauts: (a) axisymétrique et (b) non-axisymétrique

Figure I. 9. Schémas de défauts: (a) jet de polycaprolactone dissout dans l'acétone électrofilée à 5 kV hautement branché observé par caméra rapide et (b) non-tissé d'une solution de d'oxyde de polyéthylène électrofilée à 10 kV contenant de perles

Figure I. 10. Photos MEB de nanofibres PEO filées en fonction de la concentration

Figure I. 11. Morphologie de non-tissés en fonction de la viscosité, gradient électrique de 0,7 kV/cm, taille de l'image est de 20  $\mu\text{m}$

Figure I. 12. Photos MEB de nanofibres électrofilées à partir de solution de PMMA en fonction de différents poids moléculaires

Figure I. 13. Effet de l'addition de NaCl dans des solutions de PVA

Figure I. 14. Photos MEB de nanofibres électrofilées à partir de 3 % en poids de solution de PEO en fonction de la densité de charges sous l'addition de NaCl, gradient électrique de 0,7 kV/cm, taille de l'image est de 20  $\mu\text{m}$

Figure I. 15. Effet de solvant dans des solutions d'EVOH

Figure I. 16. Influence du champ appliqué sur le diamètre des non-tissés de PVA

Figure I. 17. Forme du cône de Taylor en fonction du voltage appliqué pour un débit constant

Figure I. 18. Filaments de PVA en fonction du débit en solution: a) 0,1 mL/h, b) 0,2 mL/h et c) 0,3 mL/h

Figure I. 19. Filaments de SLPF en fonction de la distance

Figure I. 20. Schéma et photo du dispositif d'électrofilage pour la collecte des fibres alignés de PGA

Figure I. 21. Photos MEB des fibres alignées a) et b) en utilisant deux électrodes parallèles standards; c) et d) en utilisant deux électrodes parallèles aiguisées

Figure I. 22. Filaments de PS en fonction de l'humidité: (a) <25 %, (b) 31-38 %, (c) 40-45 %, (d) 50-59 % et (e) 60-72 %

Figure I. 23. Nanofibres de PA-6 filées en fonction de la température

Figure I. 24. Schéma général de polymères de coordination composés d'atomes métalliques simples et des ligands organiques avec différentes dimensions structurales

Figure I. 25. Publications sur les MOFs

Figure I. 26. Exemples de géométries de coordination d'ions métalliques. Les chiffres indiqués dans les images sont le nombre de sites fonctionnels

Figure I. 27. Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs

Figure I. 28. Exemples de SBU de type carboxylate : polyèdres métalliques en bleu; O en rouge; C en noir. Les polygones ou les polyèdres définis par les atomes de carbone carboxylate comme des points d'extension sont en rouge

Figure I. 29. Construction de MOFs par différents ligands organiques

Figure I. 30. Série de MOFs isoréticulaires (IRMOFs) de même topologie (cubique)

Figure I. 31. Structure de MOF-5

Figure I. 32. Structure de HKUST-1

Figure I. 33. Structure de ZIF-8

Figure I. 34. Représentation schématique d'un film polycristallin par rapport à un SURMOF

Figure I. 35. Clichés MEB d'un substrat de PAN préparé initialement sous forme de nanofibres, revêtu de MIL-47 en fonction du temps: (a) 5 s, (b) 30 s, (c) 3 min, (d) 6 min, (e) 10 min et (f) rainure de PAN revêtu par MIL-47

Figure I. 36. Formation schématique et cliché MEB d'un film de ZIF-8

---

## Chapitre II : Résultats et discussions

---

Figure II. 1. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 30 % RH en fonction de différentes masses moléculaires, (a) 9000–10000 g/mol et (b) 20000–30000 g/mol (concentration: 30 wt%, Voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h et distance: 20 cm).

Figure II. 2. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 30 % RH en fonction de différentes concentrations, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h et distance: 20 cm).

Figure II. 3. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée en fonction de différents taux

d'humidité, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, concentration: 30 wt%, voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h et distance: 20 cm).

Figure II. 4. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, concentration: 30 wt%, voltage: 30 kV, distance: 20 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h

Figure II. 5. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, concentration: 30 wt%, voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h): (a) 10 cm; (b) 20 cm et (c) 30 cm

Figure II. 6. Clichés MEB d'une solution de PVA/HKUST-1 électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, (Concentration: 30 wt% PVA+HKUST-1, voltage: 30 kV et distance: 20 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h

Figure II. 7. Clichés MEB d'une solution de PVA/HKUST-1 électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, (Concentration: 30 wt% PVA+HKUST-1, voltage: 30 kV et débit: 0,1 mL/h): (a) 10 cm, (b) 20 cm et (c) 25 cm

Figure II. 8. Spectre IR des nanofibres de PVA/HKUST-1

Figure II. 9. Diffractogramme de nanofibres de PVA/HKUST-1

Figure II. 10. Thermogramme de nanofibres de PVA/HKUST-1

Figure II. 11. Clichés MEB d'une solution de PVA/MOF-5 électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, (Concentration: 30 wt% PVA+MOF-5, voltage: 30 kV et distance: 15 cm), (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h

Figure II. 12. Clichés MEB d'une solution de PVA/MOF-5 électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, (Concentration: 30 wt% PVA+MOF-5, voltage: 30 kV et débit: 0,05 mL/h): (a) 10 cm; (b) 15 cm et (c) 20 cm

Figure II. 13. Spectre IR de nanofibres de PVA/MOF-5

Figure II. 14. Diffractogramme de nanofibres de PVA/MOF-5

Figure II. 15. Thermogramme de nanofibres de PVA/MOF-5

Figure II. 16. Clichés MEB d'une solution de PVA/ZIF-8 électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, (Concentration: 30 wt% PVA+ZIF-8, voltage: 30 kV et distance: 20 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h

Figure II. 17. Clichés MEB d'une solution de PVA/ZIF-8 électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, (Concentration: 30 wt% PVA+ZIF-8, voltage: 30 kV et débit: 0,1 mL/h): (a) 10 cm; (b) 15 cm et (c) 20 cm

Figure II. 18. Spectre IR de nanofibres de PVA/ZIF-8

Figure II. 19. Diffractogramme de nanofibres de PVA/ZIF-8

Figure II. 20. Thermogramme de nanofibres de PVA/ZIF-8

Figure II. 21. Images illustratives de différentes synthèses des membranes auto-supportées: a) membrane de HKUST-1, b) membrane de MOF-5 et c) membrane de ZIF-8

Figure II. 22. Images réelles et clichés MEB des différents membranes auto-supportées obtenues: a) membrane *auto-supportée* de HKUST-1, b) membrane *auto-supportée* de MOF-5 et c) membrane *auto-supportée* de ZIF-8

Figure II. 23. Clichés MEB d'une solution de PVA/Cu<sup>2+</sup> électrofilée à différentes concentrations, ( $M_w$ : 93400 g/mol, voltage: 30 kV, RH: 20 %, débit: 0,5 mL/h et distance: 15 cm). (a) 10 wt% et (b) 11 wt%

Figure II. 24. Clichés MEB d'une solution de PVA/Cu<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différents débits, ( $M_w$ : 93400 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV, RH: 20 % et distance: 15 cm): (a) 1 mL/h, (b) 0,5 mL/h et (c) 0,3 mL/h

Figure II. 25. Clichés MEB d'une solution de PVA/Cu<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 93400g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV, RH: 20 % et débit: 0,5 mL/h): (a) 10 cm; (b) 13 cm et (c) 15 cm

Figure II. 26. Clichés MEB de la croissance de HKUST-1 à la surface des nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> en fonction du temps, (a) 10 s; (b) 30 s, (c, d et e) 1 min

Figure II. 27. Spectre IR de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1, PVA pur, (b) HKUST-1, (c) nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

Figure II. 28. Diffractogramme de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

Figure II. 29. Clichés MEB d'une solution de PVA/Zn<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différents débits, ( $M_w$ : 93400 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV, RH : 20 % et distance: 20 cm): (a) 0,5 mL/h et (b) 0,1 mL/h

Figure II. 30. Clichés MEB d'une solution de PVA/Zn<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 93400 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV et débit: 0,1 mL/h): (a) 10 cm; (b) 13 cm et (c) 15 cm

Figure II. 31. Clichés MEB de la croissance de MOF-5 à la surface des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a) 30s, (b et c) 1 min, (d) 2 min

Figure II. 32. Spectre IR de nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5: (a) PVA pur, (b) MOF-5, (c) nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

Figure II. 33. Diffractogramme de nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

Figure II. 34. Clichés MEB d'une solution de PAN/Cu<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 150000 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 14,5 kV et débit: 0,212 mL/h): (a) 6 cm; (b) 10 cm et (c) 20 cm

Figure II. 35. Clichés MEB de la croissance de HKUST-1 à la surface des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a, b) 10 s et (c) 1 min

Figure II. 36. Spectre IR de nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1: a) PAN pur, b) HKUST-1, c) nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

Figure II. 37. Diffractogramme de nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

Figure II. 38. Clichés MEB d'une solution de PAN/Zn<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, (M<sub>w</sub>: 150000 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 14,5 kV et débit: 0,212 mL/h): (a) 6 cm; (b) 10 cm et (c) 20 cm

Figure II. 39. Clichés MEB de la croissance de MOF-5 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a) 10s, (b) 30 s, (c et d) 1 min

Figure II. 40. Clichés MEB de la croissance de MOF-5 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min et (d) 3 min

Figure II. 41. Diagramme de distribution de taille des MOF-5 en fonction du temps d'immersion

Figure II. 42. Spectre IR de nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

a) PAN pur, b) MOF-5, c) nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

Figure II. 43. Diffractogramme de nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

Figure II. 44. Clichés MEB de la croissance de ZIF-8 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a) 1 min et (b) 2 min

---

### Chapitre III : Partie expérimentale

---

Figure III. 1. Image représentative de la solution formée par le composite PVA/HKUST-1

Figure III. 2. Image représentative de la solution formée par le composite PVA/MOF-5

Figure III. 3. Image représentative de la solution formée par le composite PVA/ZIF-8

Figure III. 4. Image représentative du prototype d'électrofilage

Figure III. 5. Schéma représentatif du principe d'un microscope électronique à balayage

Figure III. 6. Schéma représentatif de la technique ATR

Figure III. 7. Schéma représentatif du principe de diffraction des rayons X

# *Liste des tableaux*

---

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

---

Tableau I. 1. Effet du diamètre de l'aiguille sur les caractéristiques de la fibre

---

## **Chapitre III : Partie expérimentale**

---

Tableau III. 1. Composition de la solution de PVA/HKUST-1

Tableau III. 2. Composition de la solution PVA/MOF-5

Tableau III. 3. Composition de la solution PVA/ZIF-8

Tableau III. 4. Composition des solutions de polymère/cation métallique

Tableau III. 5. Méthodes d'immersion de nanofibres obtenues dans les solutions précurseurs

Tableau III. 6. Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA dans le DMSO

Tableau III. 7. Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA/HKUST-1 dans le DMSO

Tableau III. 8. Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA/MOF-5 dans le DMSO

Tableau III. 9. Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA/ZIF-8 dans le DMSO

## *Introduction générale*

---

La recherche dans le domaine de l'élaboration et la caractérisation des nanomatériaux constituent de nos jours un vaste champ d'investigations. Parmi les nouvelles méthodes de préparation de ces nanomatériaux, on peut citer l'électrofilage.

L'électrofilage est une technique utilisée pour la production de nanofibres par filage électrostatique. Le principe de cette technique est basé sur l'étirage d'un jet de solution polymérique par le biais d'un champ électrique pour produire des fibres synthétiques de diamètre allant de quelques nanomètres à quelques micromètres [1-4]. Ce procédé permet la production de non-tissé fibreux ou de filaments de diamètres variables et donc de propriétés physiques modulables.

Grâce à leurs propriétés uniques comme un rapport surface/volume élevé, une porosité interfibreuse élevée, une capacité d'adsorption élevée [5, 7], etc. les nanofibres électrofilées sont de bons candidats pour de nombreuses applications telles que les « capteurs », les dispositifs optiques et le domaine biomédical, [8], etc. Cependant, ces applications nécessitent des propriétés spécifiques concernant la composition chimique, l'hydrophobicité, la conductivité, la sélectivité, la porosité et d'autres caractéristiques.

Généralement, la plupart des nanofibres produites à partir des polymères sont chimiquement stables et mécaniquement résistantes [9, 11]. Cependant, une application spécifique comme une filtration, un stockage de gaz etc., nécessitent des caractéristiques spécifiques que les nanofibres simples n'ont pas. La fonctionnalisation des nanofibres électrofilées par l'incorporation ou l'ajout de charges telles que les matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks (MOFs) est une des solutions envisageables de ces applications. En effet, les MOFs présentent une classe étendue de matériaux cristallins avec une très grande porosité (jusqu'à 90 % de volume libre) et une très importante surface dépassant 6000 m<sup>2</sup>/g [12]. Ils sont constitués d'ions métalliques, ou d'un cluster d'ion et d'atomes d'oxygène, reliés entre eux par des ligands organiques [13].

L'objectif principal de ce travail de thèse est d'effectuer la croissance des MOFs en utilisant des non-tissés polymériques électrofilés tout en appliquant deux approches différentes via la synthèse in situ de certains MOFs dans les solutions à électrofiler puis l'utilisation des nanofibres produites pour fabriquer des membranes auto-supportées de MOFs ; ou via la croissance de MOFs à la surface des nanofibres élaborées à base d'un composite polymère/cation métallique.

Ainsi, dans une première partie, nous avons optimisé les conditions de l'électrofilage et de l'élaboration de nanofibres à partir d'un mélange PVA/MOFs. A cet effet, trois types de MOFs (HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8) ont été utilisés. Les non-tissés

obtenus sont alors exposés à une solution de précurseurs. Cette opération permet l'amorçage de la croissance des MOFs, à partir des sites des germes incrustés dans ces nanofibres, et conduit à la formation de membranes auto-supportées de MOFs.

En deuxième partie, nous avons testé une autre approche permettant la synthèse de structures fibreuses riches en MOFs. Nous avons commencé par l'optimisation des conditions d'électrofilage de deux polymères le poly(vinylalcool) (PVA) et le poly(acrylonitrile) (PAN) en présence d'un cation métallique ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). La croissance des nanoparticules des MOFs à la surface des nanofibres est obtenue par immersion de ces derniers dans des solutions contenant des ligands organiques. Les polymères étudiés ont été choisis pour leur pouvoir complexant qui favorise leur interaction avec les cations métalliques et qui peut contribuer à la limitation de la croissance des MOFs.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre fait un état de l'art de l'électrospinning, depuis sa découverte en 1934, jusqu'au développement des nouvelles techniques de caractérisation, en étudiant la formation du jet chargé de la solution à électrofiler et la formation des instabilités de filage ainsi que les paramètres d'électrofilage gouvernant cette technique. Cette première partie rapporte aussi l'influence de ces facteurs sur les propriétés, notamment la structure et la morphologie des nanofibres. Une autre sous-partie développée dans ce chapitre, est la mise au point de non-tissés de nanofibres produits en utilisant différents types de collecteurs. Alors que deux autres sous-parties de ce chapitre décriront les MOFs ainsi que les membranes et les films à base de ces matériaux, en mettant en évidence leurs structurations et les méthodes de synthèse.

Le second chapitre exposera les résultats expérimentaux obtenus. Ce chapitre se divisera en deux grandes parties : la première, concerne l'optimisation des paramètres de l'électrofilage du PVA pur et mélangé avec différents types de MOFs, ainsi que leurs caractérisations par la microscopie à balayage électronique (MEB), l'infra-rouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). L'étude de l'élaboration de membranes auto-supportées de MOFs à base des nanofibres préparées sera aussi présentée.

Une deuxième partie est consacrée à l'optimisation des conditions d'électrofilage de mélanges polymère (PVA, PAN)/cation métallique ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Par la suite, des conditions d'immersion des nanofibres obtenues dans les solutions de ligands, ont été optimisées afin de produire des nanofibres recouvertes des MOFs d'une manière continue et compacte. Les

caractérisations par MEB, IR et DRX seront également exposées.

Le troisième chapitre décrira les différents réactifs chimiques utilisés, la préparation des différentes solutions et les conditions d'electrospinning. Au même titre, les techniques de caractérisations physico-chimiques et morphologiques utilisées au cours de cette étude, seront également discutées.

Ce manuscrit de thèse se terminera par les conclusions de ce travail ainsi que les perspectives de recherches concernant des points intéressants à poursuivre dans des travaux futurs.

- [1]. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. Greiner, A., et Wendorff, J. H., *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, no. 30, p. 5670-5703.
- [2]. Spinning continuous fibers for nanotechnology. Dzenis, Y., *Science*, 2004, vol. 304, no. 5679, p. 1917-1919.
- [3]. Electrospinning: a simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. Li, D., McCann, J. T., Xia, Y., et Marquez, M., *The American Ceramic Society*, 2006, vol. 89, no. 6, p. 1861-1869.
- [4]. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. Frenot, A., et Chronakis, I. S., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, vol. 8, no. 1, p. 64-75.
- [5]. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., et Tan, N. B., *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 1, p. 261-272.
- [6]. Structure and properties of electrospun PLLA single nanofibres. Inai, R., Kotaki, M., et Ramakrishna, S., *Nanotechnology*, 2005, vol. 16, no. 2, p. 208-213.
- [7]. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., et Ramakrishna, S., *Composites Science and Technology*, 2003, vol. 63, no. 15, p. 2223-2253.
- [8]. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? Li, D., et Xia, Y., *Advanced Materials*, 2004, vol. 16, no. 14, p. 1151-1170.
- [9]. Characteristics of aligned carbon nanofibers for interconnect via applications. Ngo, Q., Cassell, A. M., Austin, A. J., Li, J., Krishnan, S., Meyyappan, M., et Yang, C. Y., *IEEE Electron Device Letters*, 2006, vol. 27, no. 4, p. 221-224.
- [10]. Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B. M., Bismarck, A., Blaker, J. J., Pothan,

L. A., Leao, A. L., de Souza, S. F., et Kottaisamy, M., *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, no. 2, p. 1988-1997.

[11]. Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. Lim I, C. T., Tan, E. P. S., et Ng, S. Y., *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92, no. 14, p. 141908-141910.

[12]. Introduction to metal–organic frameworks. Zhou, H. C., Long, J. R., et Yaghi, O. M., *American Chemical Society*, 2012, vol. 112, p. 673-674.

[13]. Metal-organic frameworks. James, S. L., *Chemical Society Reviews*, 2003, vol. 32, no. 5, p.276-288.

# Chapitre **1**

---

## I. Etude bibliographique

### Plan

- L'électrofilage
- Les MOFs
- Les membranes et les films à base de MOFs



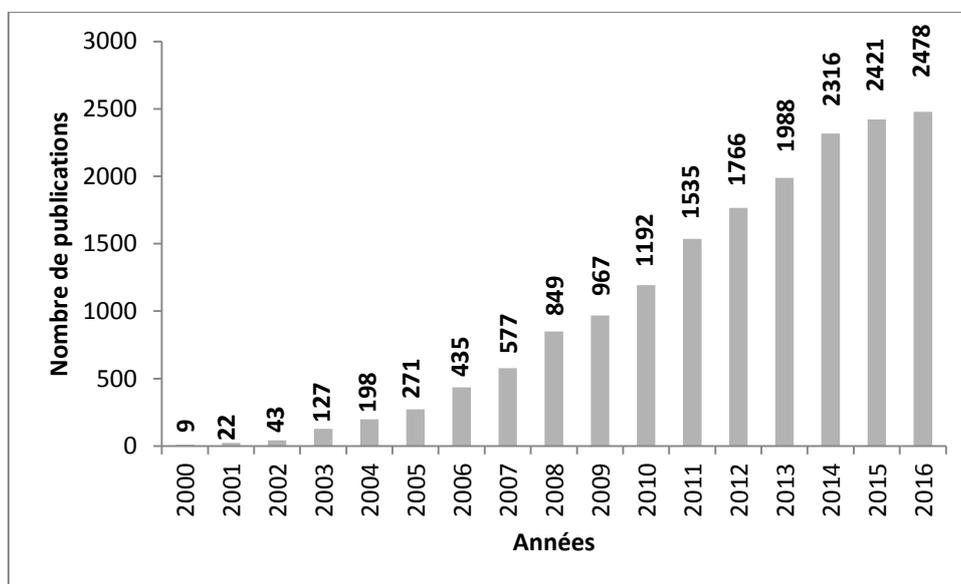
## **L'électrofilage**

## I. L'électrofilage

### I. 1. Intérêt scientifique d'électrofilage

L'électrospinning, électrofilage ou filage électrostatique est actuellement une des techniques qui permet la production de fibres continues avec des diamètres de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ainsi, l'électrofilage englobe une multitude de nouveaux concepts très intéressants, qui se développent d'une manière importante. Ce développement rapide est reflété par les chiffres des publications et des brevets scientifiques qui augmentent d'une façon extrêmement significative.

La figure I. 1 présente le nombre de publications référencées sur le site « web of science » au début de la dernière décennie portant sur le terme d'électrospinning.



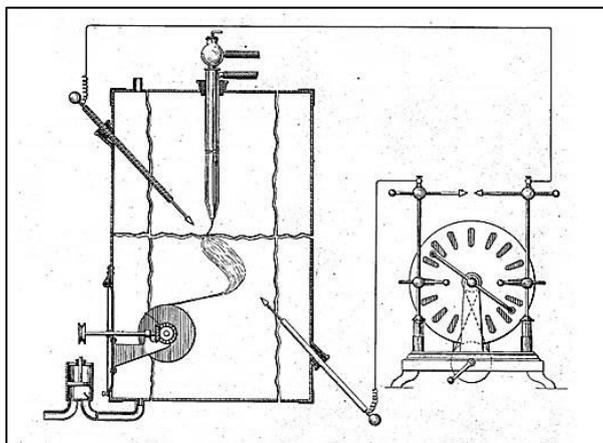
*Figure I. 1. Publications sur l'électrospinning*

Ce graphique révèle que la technique d'électrofilage devient un sujet de recherche très intéressant dans le monde entier et cela se traduit par un nombre de publications croissant, passant de 9 au début des années 2000 au plus de 2400 en 2016.

### I. 2. Historique d'électrofilage

Les premiers travaux concernant le processus d'électrofilage ont commencé dans les années 1745, lorsque Bose a décrit les aérosols générés par l'application de potentiels électriques élevés sur des gouttes de liquides [1]. Plus tard, en 1882, Lord Rayleigh a étudié le nombre de charges nécessaires pour surmonter la tension superficielle d'une goutte [2].

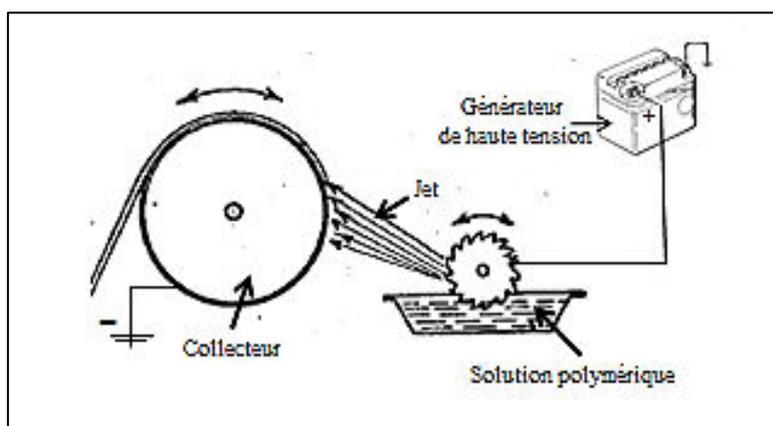
Plus tard, des appareils permettant de pulvériser des liquides en appliquant une charge électrique ont été brevetés par Cooley et Morton, en 1902 et 1903 [3, 5].



*Figure I. 2. Appareil de pulvérisation électrique des liquides inventé par Cooley (1902).*

C'est en 1929 que Hagiwara et coll. ont produit de la soie artificielle par l'utilisation de charges électriques [6].

L'apparition essentielle de la technique d'électrofilage se situe vers le début des années 1930. C'est avec Formhals en 1934 [7], qui a déposé le premier brevet relatif au principe de fonctionnement de cette technique, que celle-ci a pris naissance. En s'appuyant sur l'utilisation de charges électriques, des filaments synthétiques ont été produits. Les premiers filaments produits ont été obtenus par le filage de la viscose ou de l'acétate de cellulose dans l'acétone.



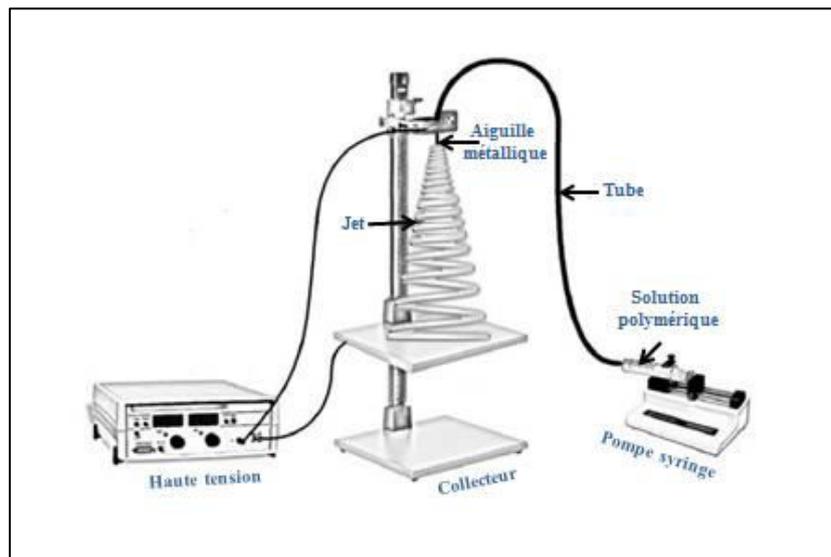
*Figure I. 3 : Premier dispositif d'électrofilage inventé par Formhals (1934)*

L'influence du voltage appliqué, des conditions expérimentales de filage ainsi que les différents paramètres agissant sur le jet de la solution sont étudiés par Hayati et ses collaborateurs en 1987 [8].

À partir de 1993, le processus d'électrofilage a connu un regain d'intérêt, qui s'est traduit par la reprise des recherches en particulier sous l'impulsion de Doshi et Reneker [9]. Leurs premiers travaux ont porté particulièrement sur les conditions impactant directement les propriétés des non-tissés fibreux telles que la concentration en polymère et le potentiel électrique appliqué. D'autres études basées sur le même principe ont étudié l'influence de la conductivité de la solution à électrofiler [10].

Aujourd'hui, l'electrospinning ou l'électrofilage a été reconnu par la communauté scientifique comme étant une technique opérationnelle permettant le filage de nanofibres à partir des solutions de différents polymères. Cette technique devient très intéressante particulièrement dans le domaine du textile et des matériaux innovants.

Le dispositif d'électrofilage le plus répandu dans le monde et dans les laboratoires est illustré dans la figure I. 4 ci-après.



*Figure I. 4. Dispositif d'électrofilage standard [11]*

L'intérêt pour cette technologie, se présente dans la diffusion des produits à base de nanofibres dans le monde industriel. En effet, certaines entreprises se sont spécialisées dans la fabrication et la vente de cabines de filage destinées aux laboratoires de recherches et aux projets de recherches et développement. C'est ainsi qu'une entreprise tchèque, la société

Elmarco, a conçu et réalisé la première machine de dimension industrielle permettant de produire jusqu'à 50 millions de mètre carré par an de non-tissé nanofibreux [12].



*Figure I. 5. Dispositif de filage Nanospider (Elmarco)*

La partie suivante détaillera les différents points importants liés au procédé d'électrofilage. Nous y décrivons les paramètres importants intervenant dans cette technique tels que les paramètres intrinsèques liés aux matériaux utilisés, les paramètres propres au dispositif de filage, ainsi que les différents types de collecteurs et les paramètres environnementaux.

### **I. 3. Généralité et description du procédé de filage électrostatique**

#### ***I. 3. 1. Cabine de filage***

Du point de vue technique, une cabine de filage se compose généralement d'une source de haute tension de polarité négative ou positive, d'une seringue qui maintient et charge la solution polymérique, d'une pompe doseuse engendrant une pression constante pour délivrer la solution à travers l'aiguille métallique de la seringue, de tubulures ainsi qu'une plaque collectrice conductrice pour recueillir les fibres obtenues. Ce collecteur métallique peut être de différentes formes, plat, circulaire ou tubulaire, comme il peut être également de type statique ou rotatif.

#### ***I. 3. 2. Principe d'électrofilage***

En utilisant un procédé classique d'électrofilage, une solution de polymère ou un polymère à l'état fondu est pompée à travers une buse mince avec un diamètre intérieur de l'ordre de 400 à 700 micromètres (généralement l'aiguille est métallique pour les dispositifs de laboratoire). La buse joue le rôle d'électrode. Une tension électrique élevée, de l'ordre de plusieurs milliers de Volts, est appliquée entre cette buse métallique et une contre-électrode (collecteur). La distance séparant les deux électrodes est de 10-40 cm dans les systèmes de laboratoire.

Une fois la solution mise en mouvement, une goutte de fluide perle à la pointe de la buse. En se dirigeant vers le collecteur, cette goutte est déformée sous l'effet de la tension appliquée et forme un cône nommé cône de Taylor [13].

La goutte chargée subit principalement deux forces : une est liée à l'attraction Coulombienne exercée par le champ électrostatique et l'autre est due à la répulsion entre les charges de mêmes signes et qui représente la résistance à la déformation exercée par la tension de surface du fluide. C'est avec un équilibre entre ces deux forces électrostatiques que l'on peut former une goutte sous forme du cône de Taylor.

En appliquant des tensions élevées, la tension superficielle du fluide est surmontée provoquant ainsi l'étirage de la goutte et la formation d'un jet très mince [14, 15].

Lors du trajet du jet vers la plaque réceptrice, le solvant de la solution à électrofiler est totalement évaporé. Des fibres solides d'une finesse nanométrique sont recueillies à la surface de la contre-électrode avec une vitesse très élevée (de  $40 \text{ ms}^{-1}$  et plus) [1].

### *1. 3. 3. Cône de Taylor et régions d'instabilités du jet*

À partir du moment où le champ électrique est appliqué, la goutte située à la pointe de l'aiguille métallique subit différents modes d'instabilité qui modifieront sa concentration en solvant et sa géométrie. Il existe généralement 4 régions différentes : le cône de Taylor, le jet rectiligne, la première région d'instabilité et la deuxième région d'instabilité (figure I. 6).

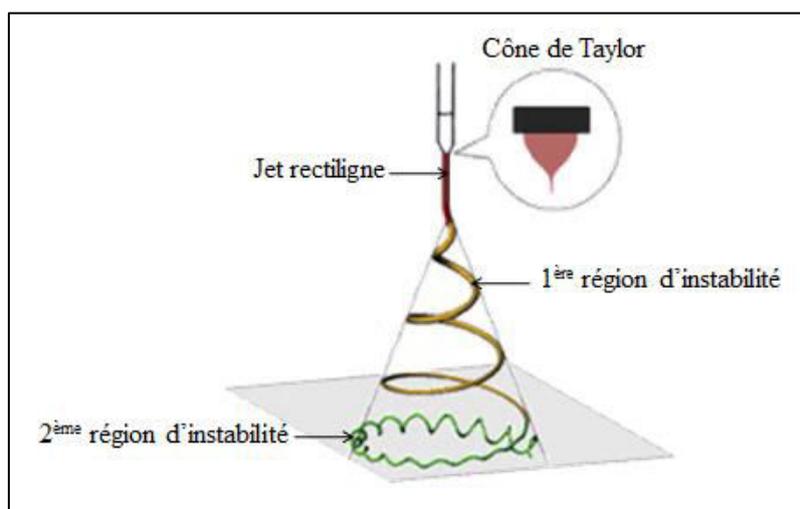
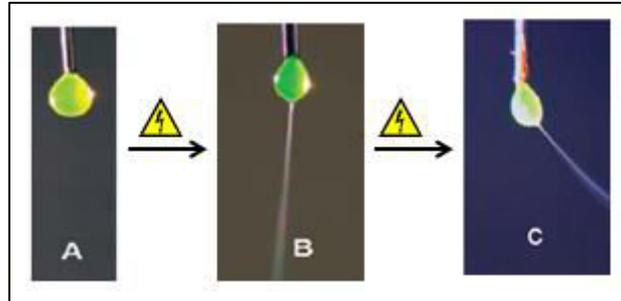


Figure I. 6. La trajectoire d'un jet de fluide en présence d'instabilités [16]

#### *1. 3. 3. 1. Cône de Taylor*

Durant le processus d'électrofilage, et comme décrit dans la section précédente, dès que la goutte est soumise à une charge électrique (figure I. 7), une compétition se crée entre la force

électrique répulsive et la force attractive de la tension de surface, ce qui provoque la déformation du liquide en forme d'un cône pointé. C'est le cône de Taylor [17]. Par la suite un jet est propulsé par l'extrémité du cône.



*Figure I. 7. Une goutte d'une solution aqueuse à 5 % de poly (oxyde d'éthylène) (PEO), teintée par la fluorescéine: A) en absence d'une tension appliquée ; B) et C) avec une tension de 20 kV [1]*

Dans son modèle, Taylor a proposé une approximation sphéroïdale de la forme de la gouttelette et a démontré que lorsque le potentiel critique de cohésion de la goutte à l'extrémité de la buse est dépassé, la surface conique du liquide forme un angle de  $49,3^\circ$ . Par conséquent, un champ électrique seuil, ainsi que les propriétés physiques du jet chargé telles que la surface, la forme de la goutte et les instabilités intervenant au niveau du cône de Taylor sont les facteurs importants pour initier le processus d'électrofilage d'un couple polymère/solvant à une concentration donnée. La viscosité de la solution peut aussi influencer ce seuil. En effet, plus la solution est concentrée, plus la viscosité est élevée et peut freiner le changement de la goutte.

### **I. 3. 3. 2. Jet rectiligne**

En se dirigeant vers le collecteur, le jet de la solution éjecté du sommet du cône continue à se rétrécir. Les charges à l'intérieur du jet accélèrent la solution polymérique dans la direction du champ électrique vers la plaque collectrice en refermant ainsi le circuit électrique. Cette formation du jet en direction de la tension appliquée permet au liquide d'augmenter considérablement sa surface de contact avec le milieu ambiant et de diminuer la densité de charges surfacique. La tension de surface reprend donc le dessus par rapport à la force électrique et stabilise le jet d'une façon rectiligne. Accéléré par la tension électrique, le jet chargé subit un mouvement chaotique caractérisé par des flexions aléatoires. Ces flexions du jet sont attribuées par Yarin et al. aux forces répulsives entre les espèces ioniques à l'intérieur du jet [18]. Ainsi, le jet entre dans un mode d'instabilité complexe qui lui donne un

mouvement de rotation aléatoire. Ces instabilités dépendent du diamètre, de la densité de charges surfacique et de la vitesse du jet, ainsi que du champ électrique appliqué [19].

### **I. 3. 3. 3. Première région d'instabilité**

Les interactions Coulombiennes à la surface d'un jet sont responsables du mouvement de rotation de la première région d'instabilité. En effet, plusieurs études ont démontré qu'à partir d'un diamètre précis, les interactions Coulombiennes entre les ions positifs et négatifs situés à la surface du jet rectiligne donnent naissance à des déformations localisées dans la géométrie du jet [20].

Initialement, ces perturbations commencent à une certaine distance de la buse et augmentent exponentiellement avec la propagation accélérée du jet perpendiculairement, créant ainsi une rotation de plus en plus large en fonction de son étirement. Lorsque l'étirement du jet est important, la densité de charge à la surface diminue permettant ainsi la stabilisation du jet par sa tension de surface et la diminution du diamètre des arcs de rotation.

### **I. 3. 3. 4. Deuxième région d'instabilité**

En s'approchant du collecteur, le rayon des cercles de la première région d'instabilité devient assez large par rapport au diamètre de la fibre. Une section de la fibre s'apparente avec un profil rectiligne et un diamètre assez mince. Ainsi, le même phénomène que celui qui est observé dans le cas du cône de Taylor se produit : des interactions Coulombiennes à la surface du jet ont tendance à perturber la stabilité du mouvement du jet en produisant des déformations sous forme des flexions aléatoires, créant ainsi la deuxième région d'instabilité. Ce mode d'instabilité a été observé pour la première fois par Reneker, et al. [20] en utilisant des caméras ultra rapides. Ces instabilités de trajectoire ont été expliquées par le fractionnement d'un jet unique en jets multiples sous l'effet des forces répulsives radiales. Les instabilités de flexion du jet chargé sont répétées d'une manière auto-similaire jusqu'à l'évaporation du solvant ou jusqu'à ce que la fibre encore humide atteigne le collecteur.

Dans une tentative de modélisation des instabilités d'un jet chargé, Shin et all. [21] ont étudié les différents types d'instabilités qui pourraient survenir lors des interactions entre les ions et le champ électrique. Ces instabilités varient le long du trajet, selon les paramètres du fluide et les paramètres d'électrofilage. En effet, trois type d'instabilités peuvent exister : (1) le mode classique d'instabilité de Rayleigh qui est l'extension axisymétrique de l'instabilité classique de Rayleigh, (2) les instabilités non-axisymétriques liées au champ électrique et (3) les instabilités liées à la vitesse du mouvement du jet (effet fouet).

En appliquant un champ électrique élevé, l'instabilité classique de Rayleigh est supprimée alors que les modes conducteurs sont améliorés. Ainsi, l'instabilité dominante dépend fortement des paramètres du fluide tels que la viscosité, la conductivité et des paramètres de filage comme la tension et le débit. Des recherches ont montré que l'instabilité liée au mouvement du jet est le mode dominant en champ électrique intense, alors que les instabilités axisymétriques dominent en appliquant une faible tension électrique [22]. Ces deux instabilités, axisymétrique et non-axisymétrique sont présentées, sur la figure I. 8.

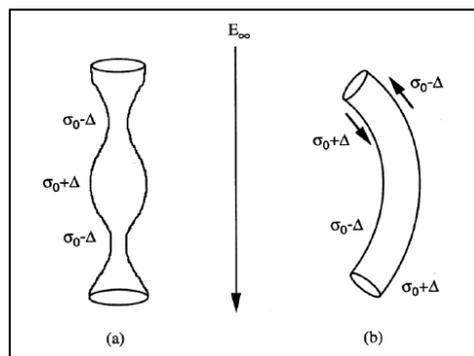


Figure I. 8. Schémas de défauts: (a) axisymétrique et (b) non-axisymétrique

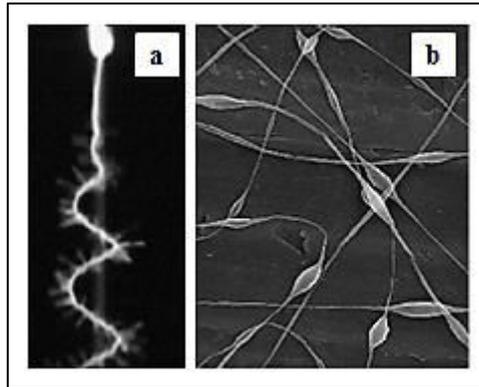
### I. 3. 3. 5. Autres instabilités : fibres branchées et fibres perlées

En plus des instabilités de flexion électriques, il y a d'autres instabilités qui conduisent à deux types de filament singulier : les filaments branchés et les filaments perlés contenant des « perles » (beads en anglais) [16].

Pendant l'électrofilage, les filaments branchés (figure I. 9a) peuvent se produire si la densité de charges sur la surface du jet cylindrique est élevée. En effet, des ondulations peuvent se former et elles peuvent augmenter et se transformer en des branches tout en s'éloignant du jet initial. Alors que les fibres perlées (figure I. 9b) peuvent être obtenues lorsque l'excès de charges électriques, provoqué par le jet, est réduit. Ainsi l'instabilité du jet dans ce cas peut pousser le jet de fluide à collapser sous forme de deux gouttes séparées formant une structure de non-tissés solidifiée et composée de « perles » de polymère.

Généralement, il est rare que des fibres branchées et des « perles » apparaissent en même temps et sur le même jet, puisque les « perles » se forment lorsque la densité de charges est faible, alors que les fibres branchées se forment lorsque la densité de charges est élevée.

Cependant, l'observation empirique a montré que l'ajustement d'un seul paramètre de processus d'électrofilage permet parfois d'éliminer ces types d'instabilités.



*Figure I. 9. Schémas de défauts: (a) jet de polycaprolactone dissout dans l'acétone électrofilé à 5 kV hautement branché observé par caméra rapide [23] et (b) non-tissé d'une solution d'oxyde de polyéthylène électrofilée à 10 kV contenant de perles [16]*

#### **I. 4. Paramètres de processus d'électrofilage**

Le processus d'électrofilage vise à créer des fibres de taille nanométrique en appliquant un champ électrique intense sur une solution visqueuse généralement formée par des polymères en solution. La morphologie des fibres recueillies dépend ainsi de plusieurs paramètres classés généralement en trois catégories : les propriétés de la solution, les paramètres du procédé et les paramètres ambiants.

Ainsi, les paramètres de la solution jouant un rôle majeur dans le filage électrostatique sont la concentration, la viscosité, la masse moléculaire, la conductivité, la tension de surface et le choix du solvant. Alors que les paramètres liés au procédé de filage les plus importants sont le champ électrique appliqué, la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur et le débit d'alimentation en solution. En plus de ces facteurs, il y a aussi les paramètres ambiants qui sont l'humidité et la température dans la cabine d'électrofilage.

Ces différentes variables mises en jeu et les interactions entre elles influencent d'une façon significative la morphologie des filaments obtenus par l'électrofilage. Une manipulation adéquate de ces paramètres permet d'obtenir des nanofibres de morphologie et de diamètre désirés.

##### ***I. 4. 1. Propriétés de la solution***

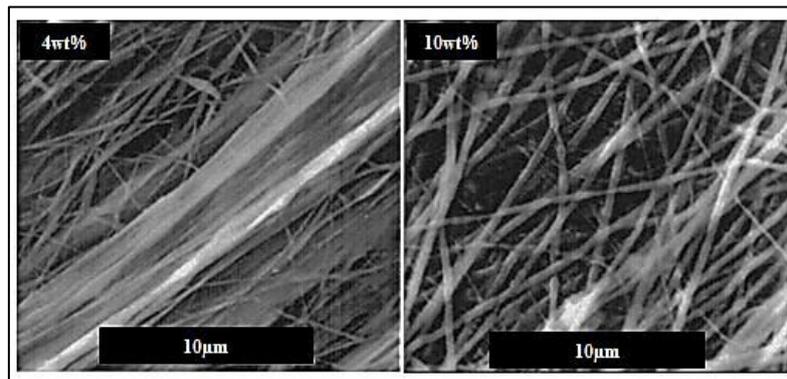
###### **I. 4. 1. 1. Concentration de la solution**

La concentration en polymère est l'un des facteurs les plus importants qu'il faut considérer lors de l'électrofilage. Des travaux orientés vers l'électrofilage ont montré qu'il existe une

concentration critique au-delà de laquelle il faut se placer pour obtenir les fibres les plus minces et homogènes possibles.

Dans un liquide contenant un ou plusieurs polymères en solution, cette concentration seuil est la concentration critique à l'enchevêtrement des macromolécules qui est un paramètre intrinsèque de la solution polymérique. Un enchevêtrement optimal permet au jet de rester continu vis-à-vis des forces dues aux régions d'instabilité qui l'incitent à s'étirer de plus en plus. De nombreux travaux rapportent qu'à faible concentration, ce sont des filaments contenant des perles qui sont obtenus. Avec une concentration en polymère assez importante, ces « perles » vont passer d'une géométrie sphérique à une forme plus allongée, jusqu'à ce qu'elles s'étirent complètement pour obtenir un filament [24-26].

La figure I. 10 ci-après représente deux photos MEB de fibres de PEO/eau à deux différentes concentrations.



*Figure I. 10. Photos MEB de nanofibres PEO filées en fonction de la concentration [24]*

Zhao et al [27] ont montré qu'à des concentrations trop faibles, le non-tissé est composé de filaments perlés. Alors qu'avec des concentrations trop fortes, la viscosité est trop importante et limite l'étirage du jet et provoque par suite la formation de gros filaments.

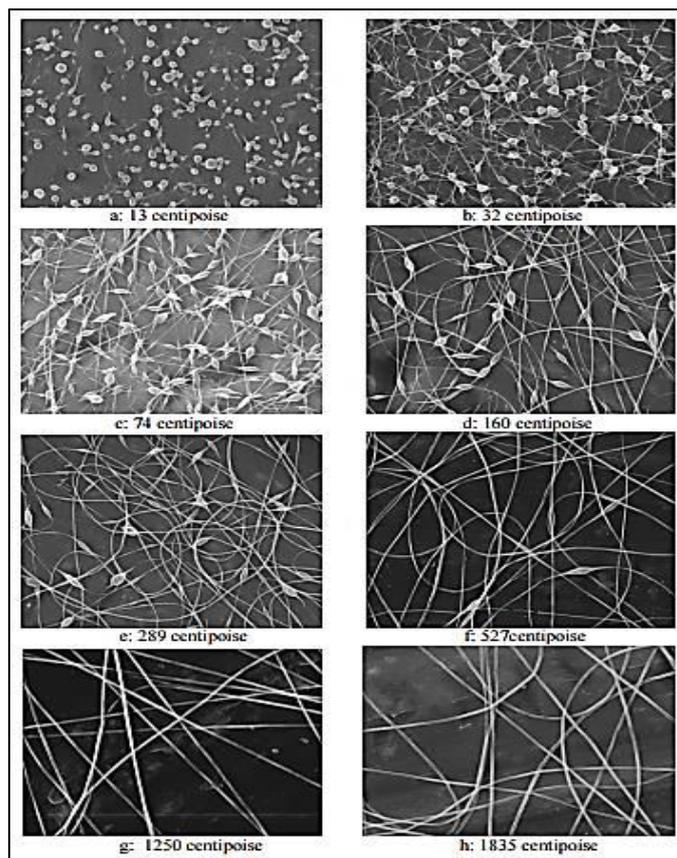
#### **I. 4. 1. 2. Viscosité de la solution**

La viscosité joue également un rôle important dans le processus d'électrofilage particulièrement dans la détermination de la gamme des concentrations optimales à partir desquelles on peut produire des nanofilaments.

Généralement, si la viscosité est assez faible, le jet initial prend peu à peu la forme d'un chapelet puisque les régions moins visqueuses et riches en solvant forment des gouttelettes au lieu de fibres à cause de la tension de surface qui prédomine. Cette théorie est confirmée par

Fong et al. qui ont effectué l'électrofilage de solutions de poly oxyde d'éthylène (PEO) dans l'eau à différentes concentrations [28].

À des solutions de viscosité élevée, des phénomènes d'instabilités d'étirage sont créés à la pointe de l'aiguille. Ce comportement est observé dans toutes les solutions à concentration élevée. La figure I. 11 représente des photos de non-tissés filés à partir de solutions de PEO de viscosités différentes.



*Figure I. 11. Morphologie de non-tissés en fonction de la viscosité, gradient électrique de 0,7 kV/cm, taille de l'image est de 20  $\mu$ m*

Donc, pour chaque couple polymère/solvant existe une limite inférieure de la concentration en dessous de laquelle la cohésion macromoléculaire est plus faible que la tension de surface, conduisant à la formation de filaments perlés voir de nanogoutelettes. Il existe également une limite supérieure au-delà de laquelle la cohésion macromoléculaire est assez importante permettant un étirage suffisant pour produire des nanofibres.

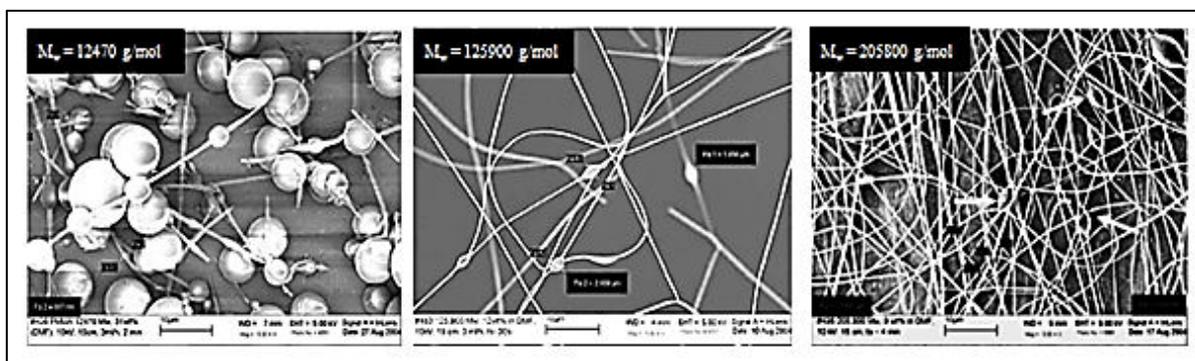
**I. 4. 1. 3. Masse molaire moléculaire du polymère**

Le poids moléculaire du polymère utilisé est un paramètre influant dans le processus d'électrofilage. En effet, ce paramètre reflète le nombre d'enchevêtrements entre les chaînes polymériques dans une solution et pilote ainsi sa viscosité.

Généralement, un polymère de faible poids moléculaire tend à former des « perles » plutôt que des filaments. À l'inverse, un polymère possédant un haut poids macromoléculaire permet d'obtenir des filaments de géométrie cylindrique mais avec un diamètre moyen élevé [29].

Pour étudier l'effet du poids moléculaire, Gupta et al. [30] ont travaillé sur le poly méthyle méthacrylate (PMMA) en faisant varier le poids moléculaire de 12000 jusqu'à 365000 g/mol.

La figure I. 12 présente l'effet du poids moléculaire sur la morphologie des non-tissés.



*Figure I. 12. Photos MEB de nanofibres électrofilées à partir de solution de PMMA en fonction de différents poids moléculaires*

Une augmentation du poids moléculaire permet donc de limiter la densité de « perles » dans le non-tissé de nanofibres obtenues. Ainsi un haut poids moléculaire (206000 g/mol) permet de produire des filaments homogènes et réguliers.

**I. 4. 1. 4. La conductivité de la solution**

La conductivité d'une solution définit son efficacité à transmettre un courant électrique. Ce paramètre joue un rôle moins important que les autres paramètres cités ci-dessus. La conductivité d'un fluide a un impact direct sur l'amplitude des modes d'instabilité du jet. Ainsi, une solution possédant une grande conductivité a une capacité à transporter les charges plus importante que celles des solutions de faible conductivité, ce qui contribue à accentuer l'étirement du jet de la solution.

En effet, plusieurs recherches ont montré que les solutions hautement conductrices provoquent des instabilités du jet en présence de champs électriques élevés, ce qui aboutit à des instabilités de flexion et provoque une large distribution de diamètre du non-tissé obtenu [31]. Zhang et al. [32] ont examiné l'effet de la conductivité en ajoutant du NaCl dans une solution de PVA/eau. L'ensemble des données montre que l'augmentation de la concentration massique de NaCl provoque l'augmentation de la conductivité de solutions de PVA utilisées. De plus, les auteurs ont déterminé que l'ajout croissant du NaCl permet de diminuer le diamètre moyen des fibres obtenues comme l'indique la figure I. 13 ci-après.

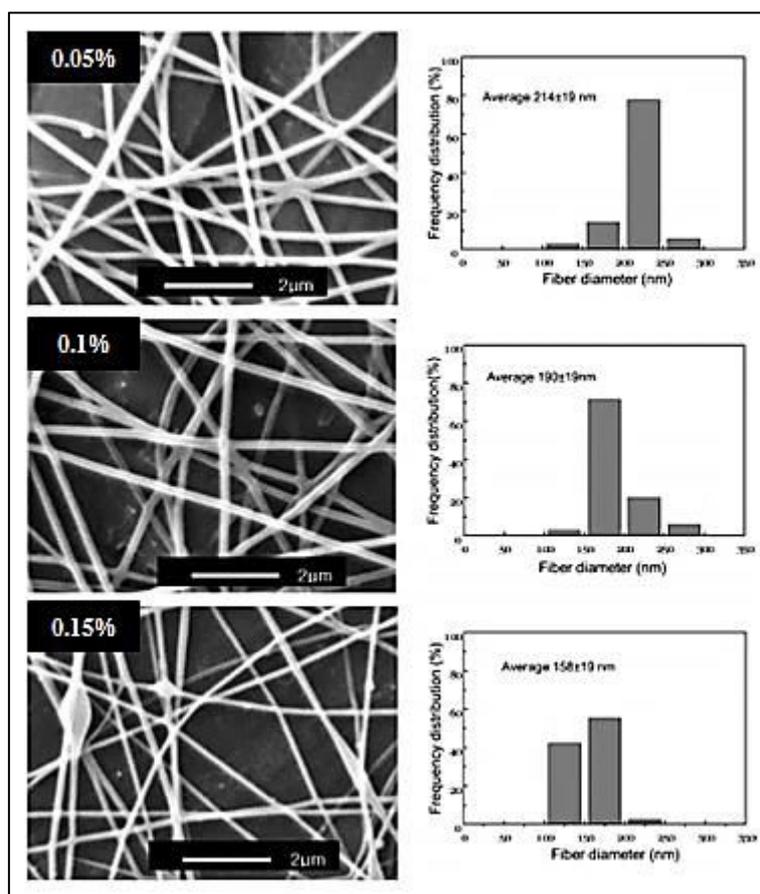


Figure I. 13. Effet de l'addition de NaCl dans des solutions de PVA

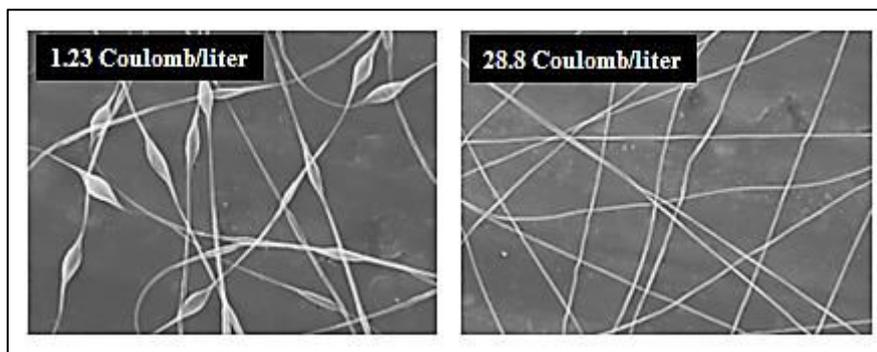
La conductivité de la solution présente donc un effet notable sur le diamètre et la morphologie des fibres obtenues lors de l'électrofilage d'une solution donnée. Elle permet de diminuer le diamètre des fibres produites en augmentant la force d'étirement sur le jet de solution lors de la traction de la goutte.

**I. 4. 1. 5. La tension de surface/densité de charges de surface**

La tension de surface est la principale force qui est opposée à la force répulsive des charges à la surface du jet. C'est une caractéristique qui dépend essentiellement du solvant utilisé. Cette propriété de la solution joue un rôle important dans le procédé d'électrofilage. En effet, une tension de surface trop élevée peut provoquer les mêmes conséquences qu'une viscosité trop faible, c'est-à-dire qu'elle inhibe le processus d'électrofilage en provoquant des instabilités au niveau du jet de la solution avec l'apparition de filaments perlés [28].

Fong et al. [28] ont étudié l'influence de la densité de charge pendant l'électrofilage de l'oxyde de polyéthylène (PEO). Ils ont constaté qu'une densité de charge très élevée favorise la disparition des perles et permet de produire une nappe des fibres homogène.

La figure I. 14 présente des photos MEB de filaments perlés et de filaments de PEO obtenus par électrofilage à partir de solutions de densités de charges différentes.



*Figure I. 14. Photos MEB de nanofibres électrofilées à partir de 3 % en poids de solution de PEO en fonction de la densité de charges sous l'addition de NaCl, gradient électrique de 0,7 kV/cm, taille de l'image est de 20  $\mu$ m*

L'ajout d'agents de surface est la technique la plus efficace pour modifier la tension de surface d'une solution donnée. Ces agents peuvent malheureusement contaminer les fibres produites et peuvent par la suite éliminer certaines applications où la pureté est obligatoire.

Il est donc très important de choisir un solvant qui possède une tension de surface adéquate pour éviter des tels problèmes.

**I. 4. 1. 6. Choix du solvant**

Souvent le solvant présente une plus grande importance que le polymère lors du processus d'électrofilage. Ainsi, les solvants utilisés doivent répondre aux trois critères suivants : permettre une dissolution optimale de polymères, pouvoir s'évaporer facilement dans

l'environnement dans lequel on procède à l'électrofilage et posséder des caractéristiques électriques convenables pour le filage.

Pattamaprom et coll. [33] ont étudié les effets du moment dipolaire, la viscosité, le poids moléculaire et la tension superficielle de dix-huit solvants et les ont rapportés séparément selon leurs propriétés.

Ainsi, les solvants possédant des moments dipolaires élevés sont les meilleurs pour effectuer l'électrofilage. En revanche, les solvants de haute viscosité et de haut poids moléculaire sont les moins bons candidats pour l'électrofilage.

Les effets de la tension de surface et de la densité ne sont pas mis en évidence en raison de leurs similarités pour tous les différents solvants.

Néanmoins, les solvants avec un haut degré de filabilité présentent généralement des masses volumiques inférieures à  $1\text{g/cm}^3$ . Concernant leurs fonctionnalités, les auteurs ont observé que les solvants de haute aptitude au filage, contiennent des groupements carbonyles tels que le Diméthyl formamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), l'acétate d'éthyle et le t-butyl acétate. Pour la même raison, les solvants avec des chaînes linéaires ont tendance à posséder un degré de filabilité « electrospinnability » plus élevé que ceux des solvants ayant des chaînes cycliques plus symétriques.

Un autre critère à respecter pour un solvant est sa capacité à s'évaporer dans l'environnement. La température d'ébullition d'un solvant permet d'évaluer cette tendance. En effet, les solvants ayant une température de fusion élevée sont difficiles à s'évaporer.

Lu et ses collaborateurs [34] ont étudié l'influence de solvant choisi lors de l'électrofilage de polymère d'EVOH (copolymère d'éthylène alcool vinylique). La morphologie des fibres électrofilées est visualisée dans la figure I. 15.

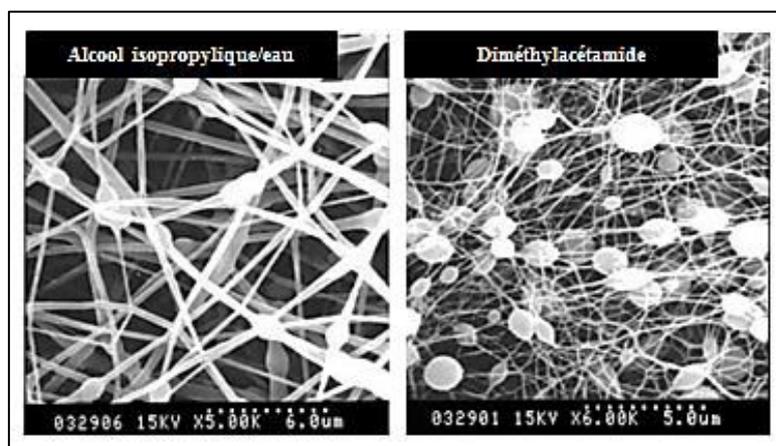


Figure I. 15. Effet de solvant dans des solutions d'EVOH

En conclusion, il apparaît que la morphologie des fibres produites dépend fortement de la nature du solvant utilisé pour la synthèse des solutions à électrofiler et diffère d'un solvant à un autre. C'est pourquoi il est souvent utile de combiner plusieurs solvants à la fois.

#### ***1. 4. 2. Propriétés du dispositif de filage***

Une fois que la solution a été préparée, on doit s'intéresser aux paramètres contrôlant le procédé d'électrofilage. Ils sont liés au montage utilisé. Ces paramètres sont classés selon leur impact relatif sur le processus de filage. En effet, on peut citer le voltage appliqué, le débit de solution polymérique délivré, la distance située entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur, le diamètre de l'aiguille et la nature de la plaque collectrice. Ces différents facteurs peuvent influencer la morphologie du non-tissé produit et piloter le diamètre des filaments obtenus.

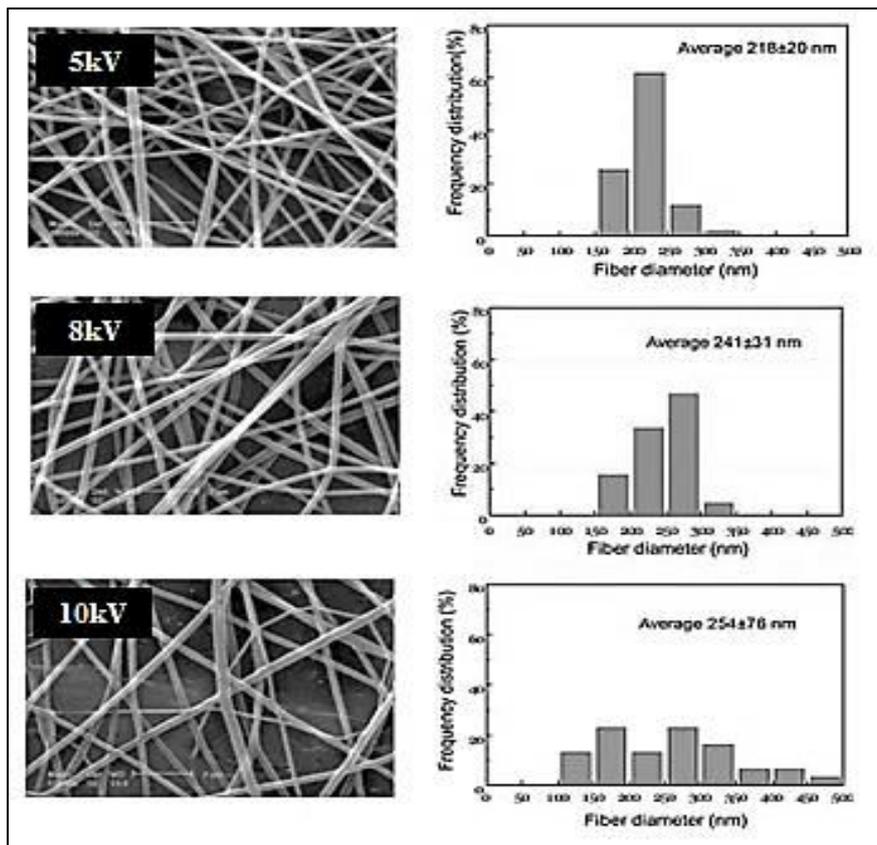
##### **1. 4. 2. 1. Voltage/Champ électrique appliqué**

Le voltage appliqué durant l'électrofilage est parmi les facteurs les plus importants. Ce paramètre influence directement la forme du cône de Taylor généré en mettant les charges électriques à la surface de la goutte de la solution en mouvement.

En général, plus la tension électrique est élevée, plus la goutte est accélérée vers la plaque collectrice. Dans un temps très court, on éjecte une plus grande quantité de solution de polymère et la goutte ne peut pas être bien étirée, ce qui donne lieu à des filaments de diamètres assez importants.

Dans ce contexte, Zhang et al. [32] ont effectué une série d'expériences pour étudier l'influence du champ électrique, les résultats obtenus sont présentés dans la figure I. 16.

D'après cette figure, les chercheurs montrent que l'augmentation du champ électrique provoque une légère augmentation de diamètre de la fibre moyenne en passant de  $218\pm 20$  nm à  $254\pm 76$  nm.



*Figure 1.16. Influence du champ appliqué sur le diamètre des non-tissés de PVA*

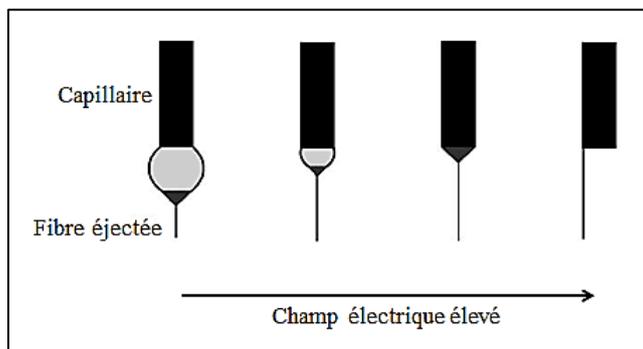
En opposition, d'autres publications [35-37] ont rapporté que l'augmentation de la tension provoque un plus grand étirement du jet par le biais de forces Coulombiennes plus intenses localisées sur le jet de la solution ; ce qui favorise la réduction du diamètre des filaments produits.

Par ailleurs, certains chercheurs comme Yördem et al. [38] ont prouvé dans leurs travaux que le voltage appliqué est un facteur négligeable par rapport à une concentration polymérique importante. Cette étude met en évidence les effets interactifs des différents paramètres mis en jeu qui gouvernent la morphologie des fibres résultantes.

#### **I. 4. 2. 2. Débit d'alimentation en solution**

Le débit d'alimentation, connu aussi sous le nom de taux d'injection de la solution polymérique, joue également un rôle important dans le processus d'électrofilage. Il définit la quantité de la solution poussée à travers l'extrémité de l'aiguille. Ce facteur présente un impact sur la taille, la porosité ainsi que la forme des fibres obtenues et par suite, il doit être bien ajusté. Ainsi, Taylor a montré que la forme du cône à l'extrémité du capillaire ne peut être stable que si le débit du fluide à travers l'aiguille est suffisant pour remplacer la solution

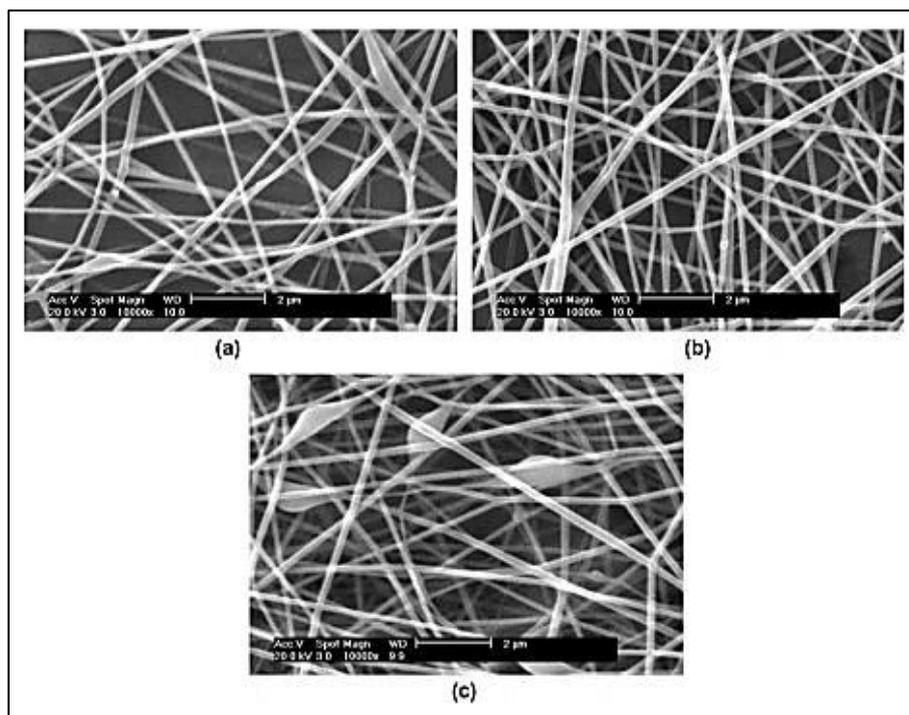
éjectée [39]. L'effet de la tension appliquée sur la forme du cône de Taylor avec un débit d'alimentation constant est illustré dans la figure I. 17.



*Figure I. 17. Forme du cône de Taylor en fonction du voltage appliqué pour un débit constant*

Si la tension appliquée augmente, le volume de la goutte diminue jusqu'à ce que le cône de Taylor soit formé au bout du capillaire. Si le voltage augmente davantage, sans être accompagné par une augmentation du débit, le jet de la fibre est éjecté de l'intérieur du capillaire, ce qui provoque une augmentation des « perles » dans le non-tissé de fibres.

Zhang et al. [40] ont étudié les effets de variation de débit sur la structure des fibres électrofilées à partir d'une solution de poly (vinyl alcohol) (PVA) dans l'eau. La figure I. 18 présente les photos MEB de fibres de PVA filées à différents débits pour déterminer l'influence de ce paramètre sur la morphologie des fibres.



*Figure 1. 18. Filaments de PVA en fonction du débit en solution: a) 0,1 mL/h, b) 0,2 mL/h et c) 0,3 mL/h [40]*

La figure précédente montre que la formation des instabilités « perles » commence à apparaître avec un débit de 0,3 mL/h, et que cette augmentation en débit provoque un changement de la morphologie des filaments obtenus.

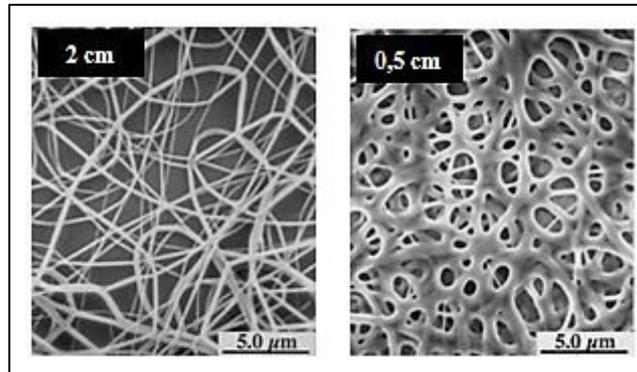
Il est important de noter qu'un changement dans le débit prend un certain temps pour être faisable en raison de la viscosité de la solution. Plus la viscosité de la solution est importante, plus le changement de débit est lent. Ainsi, une modification de la tension électrique est recommandée pour stabiliser assez rapidement le cône de Taylor.

#### **1. 4. 2. 3. Distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur**

La distance aiguille-collecteur est la distance de travail. Dans les méthodes de filage usuelles, elle est considérée comme un paramètre permettant de contrôler la taille des fibres. Cette distance est fortement liée à la tension électrique et à la volatilité du solvant utilisé.

Généralement, une grande distance augmente le temps d'évaporation du solvant, réduisant ainsi la taille des fibres et augmentant leur qualité en produisant des fibres sèches à la surface du collecteur. A l'inverse, pour des distances trop importantes, de nombreux chercheurs ont constaté que cette augmentation diminue la force du champ électrique, réduit la densité de charge à la surface du jet et provoque l'apparition de « perles » dans le non-tissé [35]. Buchko et al. [41] ont aussi montré que les fibres plates peuvent être obtenues pour de petites

distances situées entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur, et si cette distance augmente, les filaments deviennent de forme circulaire. La figure I. 19 présente les photos MEB de polymère « Silk-Like » avec la fonctionnalité fibronectine (SLPF) électrofilées à des distances différentes.



*Figure I. 19. Filaments de SLPF en fonction de la distance [41]*

Il existe donc une distance optimale entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur pour optimiser l'évaporation du solvant. Ainsi, un collecteur très loin du capillaire éjectant la solution induit un champ électrique faible incapable d'exercer suffisamment de forces pour attirer le jet. De plus, il faut noter que la distance de travail n'est pas forcément verticale. En fait, c'est la force électrique qui attire le jet chargé vers le collecteur qui est à considérer et non plus la force de la gravité.

#### **I. 4. 2. 4. Diamètre de la buse d'électrofilage**

Il existe de nombreux types de buses d'alimentation utilisables lors de l'électrofilage. La configuration mono-aiguille est la plus répandue. Selon ce modèle, la solution de polymère passe à travers un capillaire simple et permet de filer différents types de polymères purs ainsi que de composites. Il existe également des dispositifs multi-buses permettant de produire divers flux distincts, et des dispositifs coaxiaux ou côte à côte [12].

Le diamètre interne de l'aiguille ou de la buse est également un paramètre nécessaire à régler avant de lancer le processus d'électrofilage [42].

Le tableau I. 1 présente l'influence du diamètre de l'aiguille sur la morphologie du non-tissé filé.

**Tableau I. 1.** Effet du diamètre de l'aiguille sur les caractéristiques de la fibre [42]

Sample No.	Needle Gauge (Needle Diameter)	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error
S1	22G (0.70mm)	100	149.778	50.78154	5.07815
S2	20G (0.90mm)	100	155.336	48.09470	4.80947
S3	19G (1.06mm)	100	162.438	57.29938	5.72994
S4	18G (1.25mm)	100	171.464	58.26897	5.82690

Les résultats obtenus montrent la corrélation entre la taille de l'aiguille utilisée et le diamètre des nanofibres produites : l'augmentation du diamètre de la buse permet de produire des filaments larges avec des diamètres moyens élevés.

En effet, une forte injection provoque l'accumulation de la solution polymérique à l'extrémité de l'aiguille et par suite, le cône de Taylor ne peut pas se former correctement. Donc, la taille de l'aiguille doit être bien choisie en fonction du système à électrofiler et afin d'avoir des nanofibres les plus fines possible, il convient d'utiliser des aiguilles de petits diamètres.

**I. 4. 2. 5. Effet du collecteur**

Le collecteur ou la plaque collectrice a pour rôle de fermer le circuit électrique créé par le processus d'électrofilage et récupérer les fibres produites. Cependant, il est conseillé d'appliquer sur ce collecteur un voltage de polarité opposée à celui de l'extrémité de l'aiguille, ce qui permet d'optimiser la récolte des filaments en évitant leur déposition sur d'autres surfaces au voisinage du montage.

Bien que la morphologie des fibres puisse être contrôlée, l'électrofilage ne peut qu'aboutir à des non-tissés fibreux sans ordre et avec des structures arrangées aléatoirement dans les conditions « classiques » c'est-à-dire avec un collecteur plan.

C'est le type où la géométrie du collecteur qui permet à l'utilisateur de diriger les fibres pour les orienter et ainsi de modeler la forme globale de l'échantillon.

La partie suivante décrit brièvement les différents types de collecteur mis au point pour obtenir des nouvelles architectures fibreuses pour des applications nécessitant une organisation structurale unidimensionnelle, bidimensionnelle (2D) et tridimensionnelle (3D).

***a. Collecteur cylindrique***

C'est le collecteur le plus répandue, il donne naissance à une structure filamentaire alignée.

Il est possible d'obtenir un bon alignement des fibres grâce à un collecteur de forme cylindrique en rotation à une vitesse de quelques milliers de tours par minute. Généralement,

ce type de collecteurs utilise un cylindre lié à la masse électrique qui tourne autour de son axe, actionné par un moteur.

Dans ce contexte, Boland et al. [43] ont appliqué cette technique pour produire des filaments alignés en effectuant l'électrofilage d'acide poly glycolique (PGA) avec un collecteur animé d'une vitesse de rotation équivalente à 1000 tr/min. La figure I. 20 représente une photo MEB de non-tissés de PGA alignés et collectés sur un dispositif cylindrique rotatif.

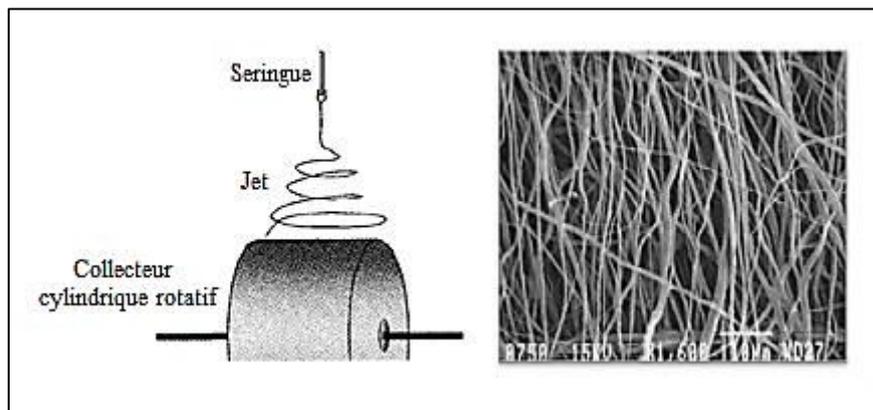


Figure I. 20. Schéma et photo du dispositif d'électrofilage pour la collecte des fibres alignées de PGA [43]

Pendant l'électrofilage, le jet se déplace à une vitesse très élevée. En conséquence, pour aligner les fibres, il est nécessaire que la surface du cylindre se déplace à la même vitesse que la fibre. Il est recommandé d'utiliser un moteur à puissance variable car la vitesse d'éjection de fluide durant le filage peut varier selon les paramètres de la solution ou du montage.

#### *b. Disque affûté*

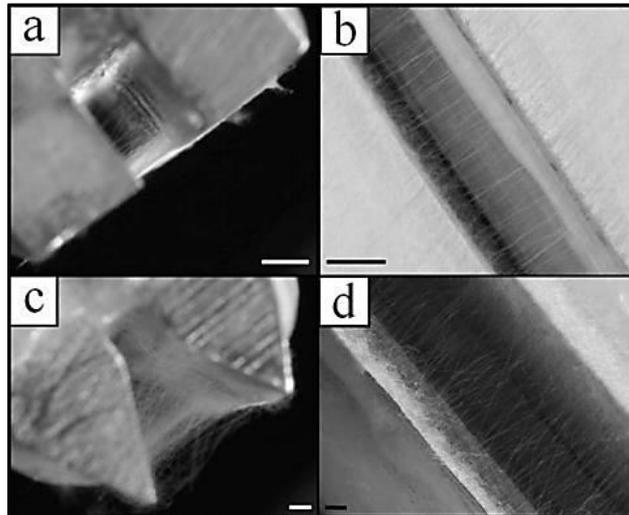
Un disque affûté rotatif permet d'orienter les champs électrostatiques et en pilotant à une vitesse de rotation élevée, il est possible d'obtenir des nanofibres alignées [44].

Zussman et al. ont réussi à produire des filaments alignés de Polyethylene oxide (PEO) [45] en utilisant ce type de collecteur. La rotation permanente du disque entraîne la formation des fibres au long de la lame en leur imposant un alignement. La vitesse de rotation typique de ce disque est d'environ 1000 tr/min.

#### *c. Collecteurs parallèles*

Les méthodes précédemment mentionnées permettent d'obtenir des filaments alignés en utilisant une rotation mécanique d'un disque ou d'un cylindre. L'utilisation de collecteurs parallèles ou à fentes permet l'alignement des fibres produites en utilisant le comportement des jets dans un champ électrostatique. Virgil et al. [46] ont mis au point cette nouvelle

technique de fabrication de fibres électrofilées alignées. Par rapport à la configuration typique d'électrofilage, deux électrodes métalliques sont mises parallèlement avec un espace entre elles pour collecter les fibres produites. La figure I. 21 représente les photos MEB de non-tissés collectés en utilisant ce type de collecteurs.



*Figure I. 21. Photos MEB des fibres alignées a) et b) en utilisant deux électrodes parallèles standards; c) et d) en utilisant deux électrodes parallèles aiguës [46]*

Dans ce cas, le jet de la solution est influencé par le profil du champ électrostatique : il s'étire à travers l'espace que les lignes de champ créent vers les électrodes et il en résulte des filaments alignés, continus qui peuvent être intégrés dans diverses applications.

L'avantage de cette configuration par rapport aux précédentes, est que les fibres électrofilées obtenues peuvent être facilement retirées du collecteur.

#### ***I. 4. 3. Paramètres ambiants***

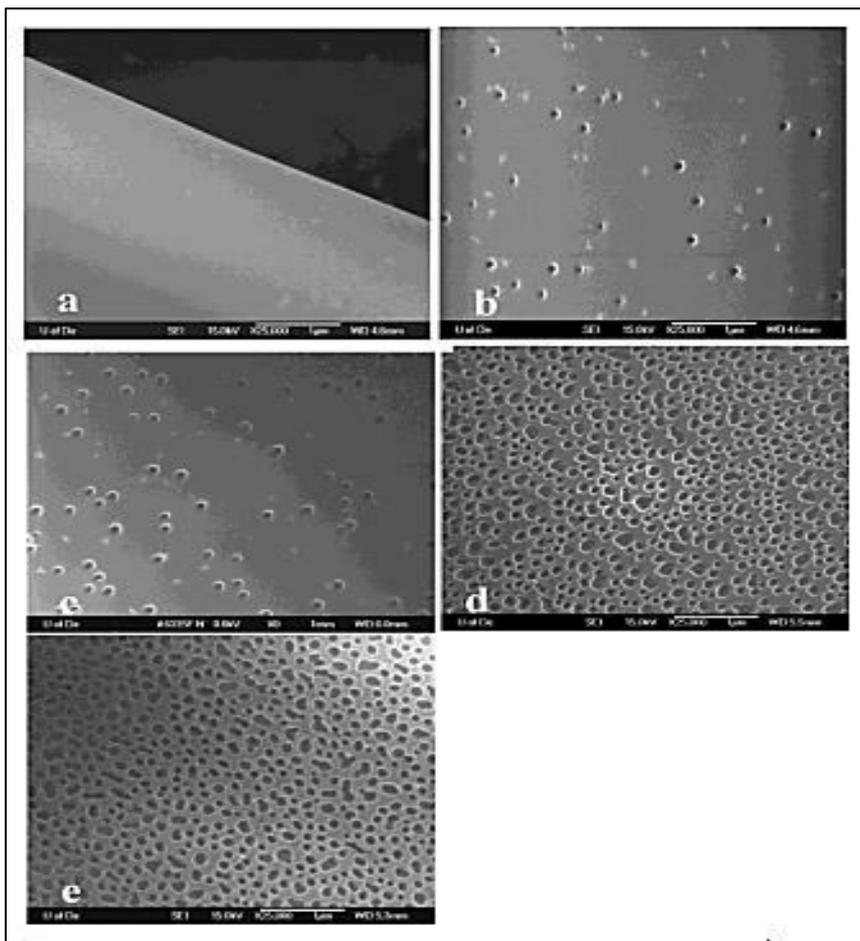
Les paramètres environnementaux tels que l'humidité et la température ambiantes sont cités pour avoir une influence sur le processus d'électrofilage.

##### **I. 4. 3. 1. L'humidité**

L'électrofilage est une technique basée sur l'évaporation du solvant d'une solution. Ainsi, le taux d'humidité joue un rôle très important. Généralement, les dispositifs standards de filage ne contrôlent pas ce paramètre.

Casper et al. [47] montrent à partir de l'électrofilage d'une solution de PS/THF ; qu'un taux d'humidité élevé provoque l'apparition de petits pores circulaires à la surface des fibres produites et qu'avec des taux d'humidité proches de 100 %, il y a eu coalescence de ces pores.

La figure I. 22 présente les photos MEB obtenues en fonction de la variation de l'humidité.

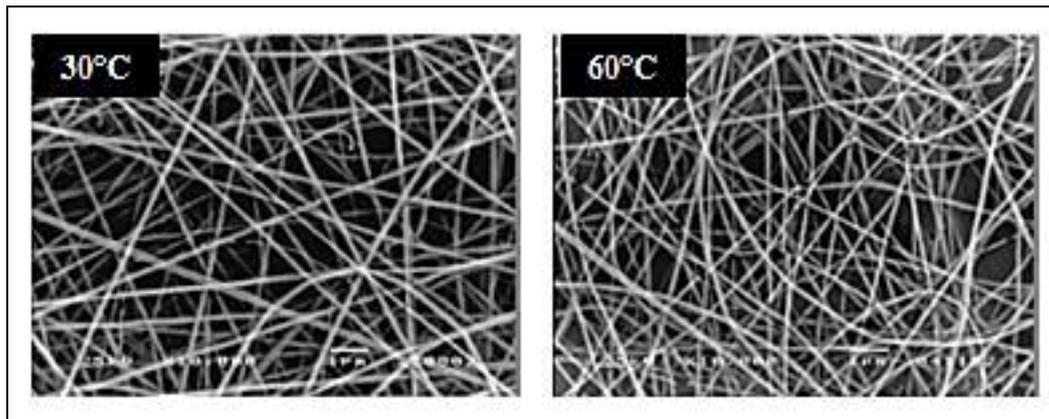


*Figure I. 22. Filaments de PS en fonction de l'humidité: (a) <math><25\%</math>, (b) 31-38 %, (c) 40-45 %, (d) 50-59 % et (e) 60-72 % [47]*

D'autres publications ont démontré qu'un taux d'humidité très faible permet de "sécher" un solvant volatil rapidement. Mais cette évaporation très rapide peut se produire à l'extrémité de l'aiguille ce qui engendre des problèmes d'électrofilage.

#### **I. 4. 3. 2. La température d'électrofilage**

La variation de la température est aussi un facteur ambiant important à considérer lors de processus d'électrofilage. Des nombreux chercheurs tels que Mit-Uppatham et ses collaborateurs [48] ont étudié l'effet de la température à l'intérieur du dispositif de filage en effectuant l'électrofilage du polyamide-6 dans l'acide formique en la faisant varier de 25 à 60 °C. Ils ont déduit que l'augmentation de la température permet de produire des filaments de petits diamètres. La figure I. 23 présente les deux photos MEB de non-tissés de PA-6 filés à 30 °C et à 60 °C.



*Figure I. 23. Nanofibres de PA-6 filées en fonction de la température*

Les solutions préparées et filées à 30 et 60 °C sont identiques du point de vue structural, seul le diamètre moyen est différent au niveau des non-tissés finaux.

## **I. 5. Applications potentielles des fibres électrofilées**

À ce jour, la technique d'électrofilage est utilisée pour produire des fibres à partir de nombreux polymères et biopolymères tels que le poly éthylène oxyde (PEO), le polystyrène (PS), le polylactide (PLA), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), les polyuréthanes (PU), les polyamides (PA) et plusieurs autres [1, 49-50].

De ces différents systèmes, plusieurs applications innovantes sont possibles, surtout dans la bio-ingénierie, l'électronique, l'énergie et la chimie catalytique.

### ***I. 5. 1. L'ingénierie tissulaire***

L'essor technologique dans le domaine de la biologie cellulaire et les matériaux ont favorisé l'émergence de l'ingénierie tissulaire. Ce champ d'étude vise à réparer, maintenir et améliorer la formation des tissus biologiques. A terme, cette science promet de guérir les blessures, d'intégrer différentes prothèses dans le corps humain plus efficacement et même de créer des organes entièrement artificiels avec les cellules du patient. Pour ce faire, les tissus humains tels que les vaisseaux sanguins, le cartilage, les os, les nerfs et la peau doivent pouvoir se fixer et s'organiser autour de fibres de diamètres plus petits que la taille des cellules.

Plusieurs études [51, 52] ont confirmé les avantages offerts pour les cellules par des structures fibreuses micrométriques et nanométriques à base de polymères.

### ***I. 5. 2. Applications énergétiques***

Les tissus fibreux à base de polymères conducteurs présentent un intérêt certain dans les applications énergétiques telles que la protection contre la corrosion, la dissipation

électrostatique, dans les dispositifs photovoltaïques, le blindage électromagnétique et la fabrication de petits appareils électroniques, etc. [53, 54].

### *1. 5. 3. La chimie catalytique*

On peut trouver un usage des nanofibres dans le domaine de la chimie catalytique. Il est possible de fixer des nanoparticules métalliques comme le ruthénium, le platine ou le palladium sur les nanofibres et créer ainsi un système catalytique utilisable dans les réactions d'hydrogénation. Ces systèmes sont faciles à retirer après la réaction et peuvent être réutilisables plusieurs fois avant qu'ils ne perdent leur pouvoir catalytique [55].



## Les MOFs

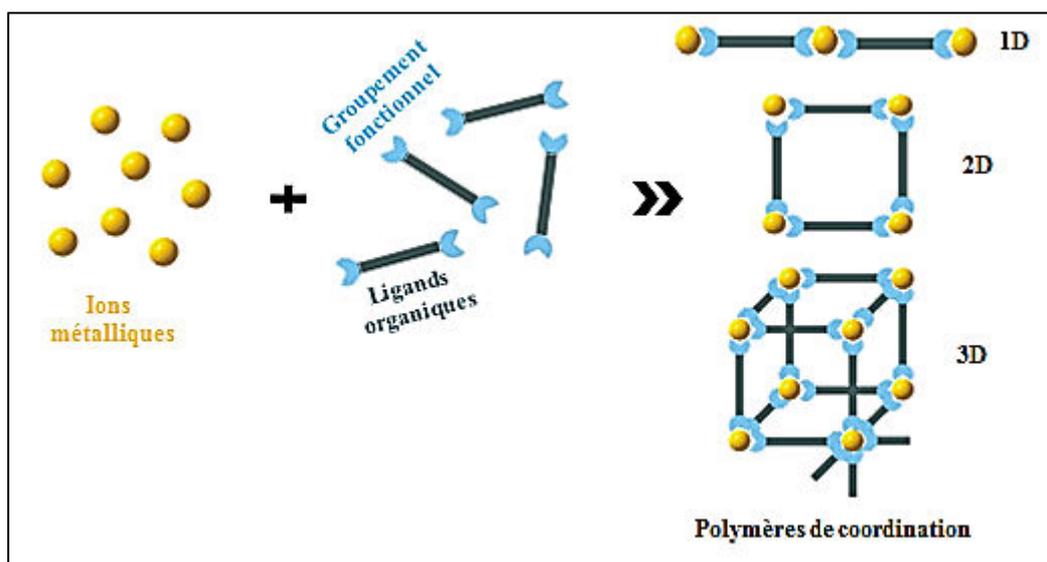
Les nanofibres électrofilées à partir d'une solution de polymère pur se caractérisent par de nombreux avantages tels qu'un rapport surface/volume, une capacité d'adsorption et une porosité très élevés. Cependant, une application spécifique comme une filtration, un stockage de gaz etc., nécessite des caractéristiques plus intéressantes que les nanofibres simples n'ont pas. La fonctionnalisation des nanofibres électrofilées par l'incorporation ou l'ajout de charges possédant de telles caractéristiques est l'une des meilleures solutions pour répondre aux exigences de ces applications. Le sous-chapitre suivant traite les cas des nanofibres composites formées avec trois sous-classes des MOFs différentes qui sont : HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8 et leurs propriétés.

## II. Les MOFs

### II. 1. Historique des MOFs

L'histoire des MOFs commence par l'invention de la chimie de coordination par A. Werner, en 1893 [56]. En effet, A. Werner a proposé des structures contenant des complexes dans lesquels un atome central d'un métal est entouré par des ligands neutres ou anioniques.

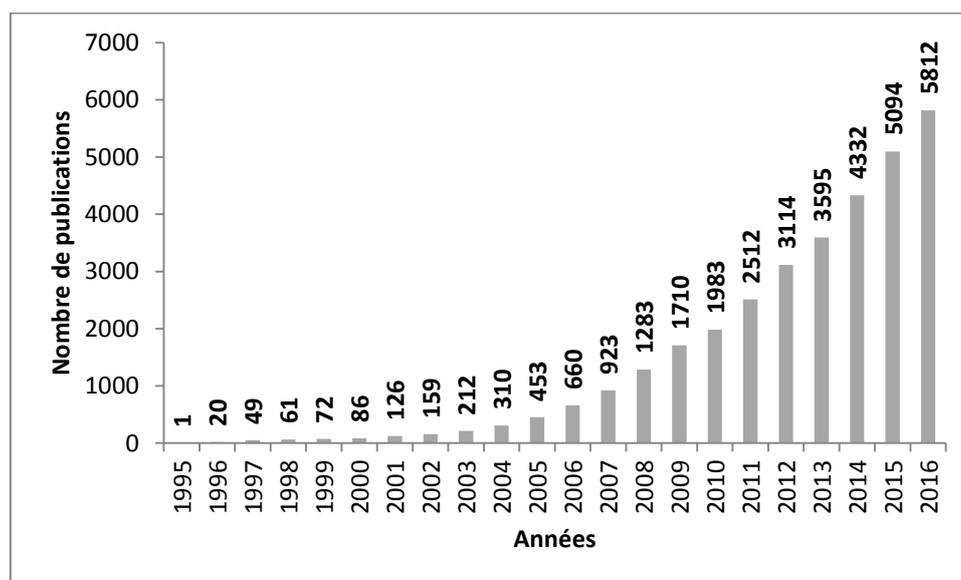
Les matériaux sont des atomes métalliques simples qui sont liés par des ligands organiques « linkers ». Un nombre de sites fonctionnels au niveau des ligands génère la formation de structures étendus en une, deux ou trois dimensions de l'espace [57] (figure I. 24).



*Figure I. 24. Schéma général de polymères de coordination composés d'atomes métalliques simples et des ligands organiques avec différentes dimensions structurelles*

C'est grâce aux travaux de Yaghi [58, 59] qu'actuellement on a une meilleure connaissance des réseaux organométalliques (MOFs). Yaghi a montré qu'en utilisant des ligands organiques carboxyliques pour réunir les ions métalliques, on peut former des structures étendues et très stables avec une porosité très importante. La forte liaison métal-oxygène donne, en effet, une rigidité au réseau qui lui permet de ne pas s'effondrer même après l'élimination des molécules de solvant incluses dans les pores pendant la synthèse [60].

Le résultat est un réseau cristallin ordonné qui génère un matériau à très haute porosité (jusqu'à 90 % de volume libre) avec une faible densité et une surface interne très élevée dépassant 6000 m<sup>2</sup>/g [61]. Grâce à ces propriétés exceptionnelles, les recherches concernant les réseaux organo-métalliques ont augmenté d'une façon importante. Ce développement rapide est reflété par les chiffres des publications et des brevets scientifiques qui s'accroissent d'une manière extrêmement significative. La figure I. 25 présente le nombre de publications référencées sur le site « web of science » depuis 1995 portant sur le terme « MOFs ».



*Figure I. 25. Publications sur les MOFs*

Ce graphique révèle que les composés organo-métalliques deviennent très répandues dans le monde et cela se traduit par un nombre de publications croissant, passant de 1 en 1995 à plus de 5000 en 2016.

Si l'expression MOF est la plus courante et officielle, le terme de polymères de coordination poreux (PCP) est également utilisé dans la littérature scientifique et a essentiellement la même signification.

## II. 2. Structure de MOFs

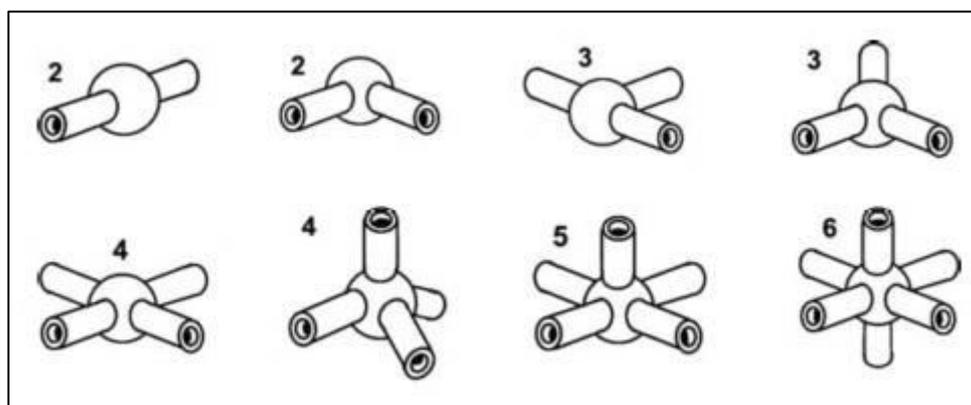
### II. 2. 1. Unités de construction primaires

L'aspect le plus important dans la formation des MOFs est la modulation de l'assemblage des sous-unités metal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques.

#### II. 2. 1. 1. Les ions métalliques

Les ions de métaux de transition sont souvent utilisés comme des connecteurs polyvalents dans la construction des MOFs. Les ions métalliques de transition de la première rangée, tels que  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [62, 63], certains ions de métaux alcalins [64, 65], les ions de métaux alcalino-terreux [66, 67] et les ions de métaux de terres rares [68, 69] ont également été utilisés comme des nœuds métalliques pour construire les structures métallo-organiques.

Ainsi, selon le métal de transition utilisé et son état d'oxydation, le nombre de coordination peut varier entre 2 et 7, donnant naissance à diverses géométries, qui peuvent être linéaires, tétraédriques, carrée-planaires, carrée-pyramidales, trigonale-bipyramidales, octaédriques, trigonales prismatiques, pentagonale-bipyramidales et ses formes déformées correspondantes [57] (figure I. 26).



*Figure I. 26. Exemples de géométries de coordination d'ions métalliques. Les chiffres indiqués dans les images sont le nombre de sites fonctionnels [57]*

#### II. 2. 1. 2. Les ligands organiques

Les ligands organiques utilisés dans la construction des MOFs, contiennent généralement un groupement de coordination fonctionnel tel qu'un carboxylate, un phosphate, un sulfonate, une amine ou un nitrile. La figure I. 27 montre quelques exemples de ces ligands organiques.

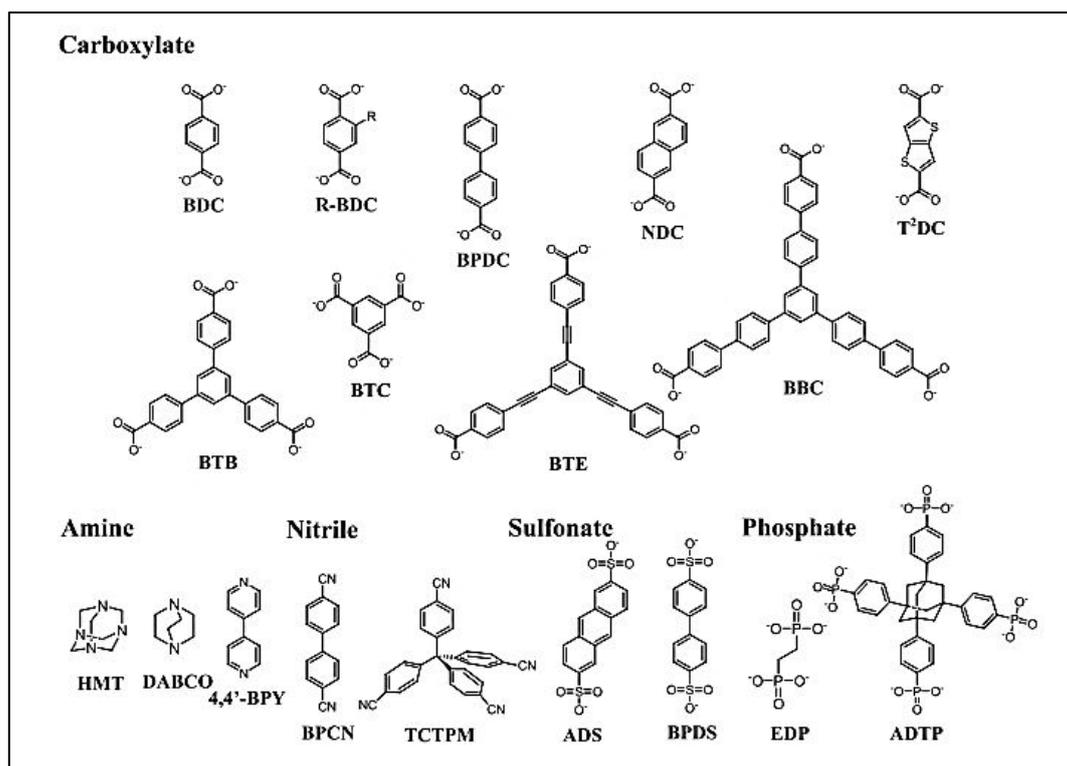
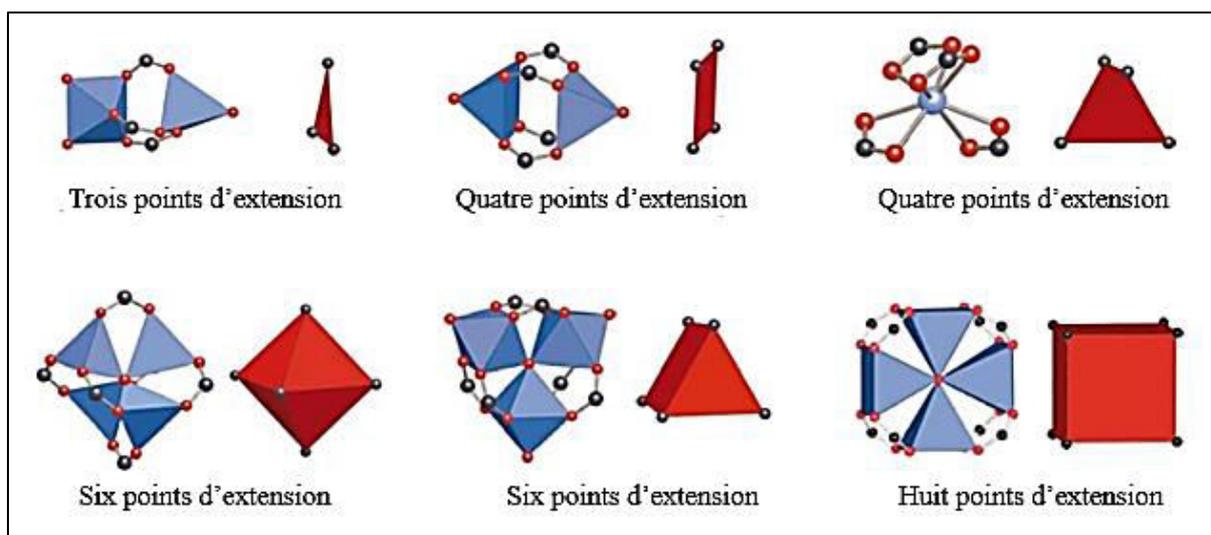


Figure I. 27. Exemples de ligands organiques utilisés pour la construction des MOFs [70]

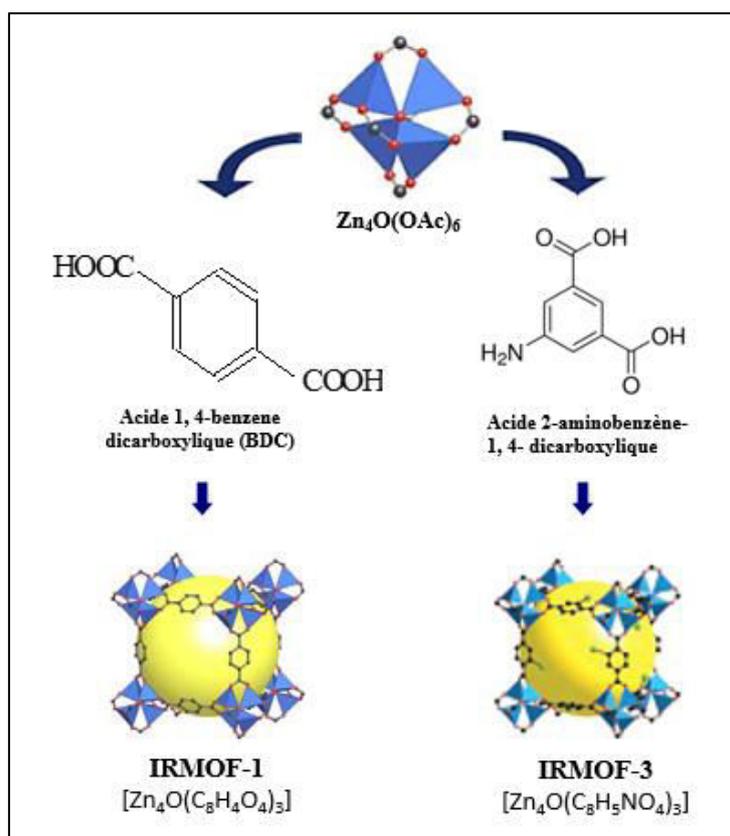
### II. 2. 2. Unités de construction Secondaires (SBU)

Dans la chimie des MOFs, la coordination des ligands carboxylates primaires avec les ions métalliques peut donner de nombreux complexes sous formes d'agrégats de métal-oxygène-carbone (M-O-C). Ainsi, la partie inorganique et la partie organique peuvent être considérées comme des blocs de construction distincts. Au niveau d'un sommet de réseau, la partie inorganique, constituée du complexe métallique, est appelée « Unité de Construction Secondaire » (SBU) [71]. Les SBU servent comme points de connexion liés entre eux par des ligands conduisant à la formation d'un réseau de MOF. Cependant, le ligand organique joue un rôle important dans la topologie des MOFs, mais les SBU dictent la géométrie finale de ces matériaux. La figure I. 28 présente quelques exemples de géométries SBU. Un examen complet des unités de construction secondaires en fonction de leurs points d'extension se trouve dans la référence [71]. En effet, Yaghi et al. ont détaillé la variété des géométries SBU avec trois à soixante-six points d'extension, ce qui fournit de larges choix pour la conception du MOF [71].



*Figure I. 28. Exemples de SBU de type carboxylate: polyèdres métalliques en bleu; O en rouge; C en noir. Les polygones ou les polyèdres définis par les atomes de carbone carboxylate comme des points d'extension sont en rouge [71]*

La connexion d'un même bloc de construction (SBU) avec des différents ligands organiques conduit à des structures de topologies différentes (figure I. 29).



*Figure I. 29. Construction de MOFs par différents ligands organiques [72]*

Un bon exemple est la série de MOFs isoréticulaires (IRMOFs) basée sur la topologie cubique de MOF-5 et nommée IRMOF-0-16 [73]. Ces matériaux partagent le même SBU et la même topologie de réseau, mais avec des liaisons organiques différentes. En conséquence, les matériaux varient en fonction de tailles de pores, porosité de la structure et sa fonctionnalité (figure I. 30).

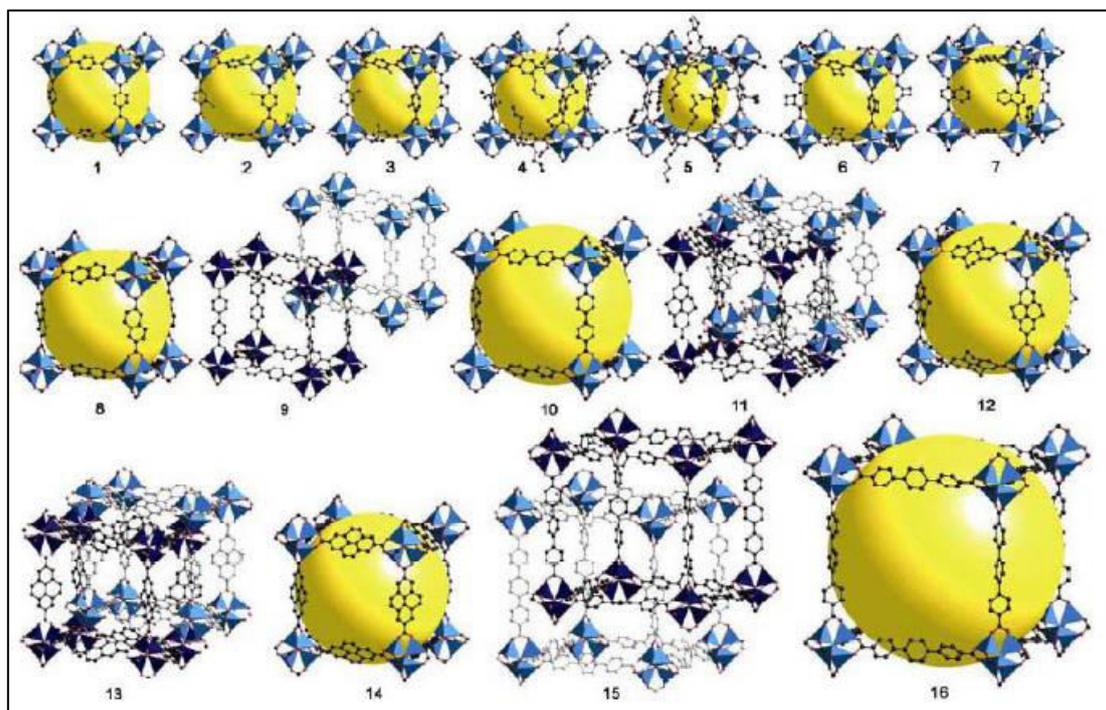


Figure I. 30. Série de MOFs isoréticulaires (IRMOFs) de même topologie (cubique) [73]

Les assemblages de SBU inorganiques avec les ligands organiques sont principalement réalisés à travers des liaisons de coordination. D'autres faibles interactions telles que les liaisons Hydrogène,  $\pi$ - $\pi$ , CH- $\pi$  et les liaisons de Van-Der-Waals jouent un rôle dans la construction des structures étendues. Dans la synthèse des MOFs, le processus de formation se déroule automatiquement et est donc appelé Auto-assemblage [74].

## II. 3. Exemples des MOFs

### II. 3. 1. MOF-5: Metal organic framework n°5

En 1999, Yaghi et al. [58] ont publié une structure de carboxylate de zinc (MOF-5) dont la formule est  $[Zn_4O(BDC)_3]$  (figure I. 31). Il est appelé IRMOF-1 puisqu'il est le premier prototype de la série isoréticulaire des réseaux organo-métalliques [75].

Le MOF-5 forme une structure cubique cristalline poreuse, constituée par les ions de  $Zn^{2+}$  et les ligands 1, 4- benzène dicarboxylates de (BDC), qui forment des clusters octaédriques positionnés aux sommets d'un réseau cubique par des groupements benzéniques [58, 76].

Ce matériau IRMOF-1 présente une structure exceptionnellement rigide (stable jusqu'à plus de 300 °C), une porosité élevée (55 % ~ 61 %) et une surface de Langmuir élevée (2900 m<sup>2</sup>/g) [58, 77].

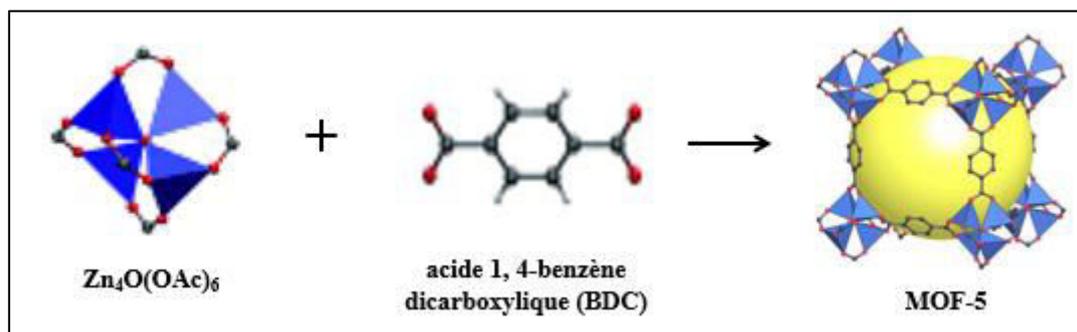


Figure I. 31. Structure de MOF-5

### II. 3. 2. HKUST-1: Hong Kong University of Science and Technology n°1

En 1999, un MOF à base de cuivre, HKUST-1 ( $[Cu_3 (H_2O)_3 (BTC)_2]$ ), (figure I. 39) avec une surface de Langmuir de 917,6 m<sup>2</sup>/g et une porosité de 40 % a été publié par Chui et al [78].

Le HKUST-1 est un matériau formé par un enchaînement de dimères de cuivre reliés entre eux par des fonctions carboxylates d'acide trimésique [78]. Ainsi, l'ensemble des atomes de cuivre connecté à quatre molécules d'acide trimésique constitue ce qu'on appelle le « Paddle weel » (Figure I. 32).

L'enchaînement des unités « Paddle weel » dans l'espace conduit à une structure cubique à faces centrées. De plus, ce matériau dispose d'un réseau poreux tridimensionnel avec deux types de cage possédant des grands diamètres d'ouverture de 6,5 Å et des diamètres intérieurs respectivement de 10 Å et 12 Å [79]. A côté de ces deux types de pore, il en existe un troisième appelé « side pocket » délimité par six dimères de cuivre. Ainsi, ce pore possède une ouverture de 3,5 Å avec un diamètre intérieur de 5 Å [80].

En outre, le HKUST-1 possède des molécules de H<sub>2</sub>O adsorbées sur ses atomes de cuivre qui complètent la configuration octaédrique. Ces molécules peuvent être éliminées par un chauffage simple ce qui favorise la création des centres métalliques insaturés nécessaires pour la physisorption d'autres molécules.

Bien que la porosité de HKUST-1 ne soit pas aussi élevée que celle du matériau IRMOF-1, HKUST-1 a suscité un intérêt considérable et a été largement étudié comme catalyseur et adsorbant gazeux en raison de ces sites métalliques à coordination insaturée et sa stabilité hydrolytique relativement élevée [81, 82].

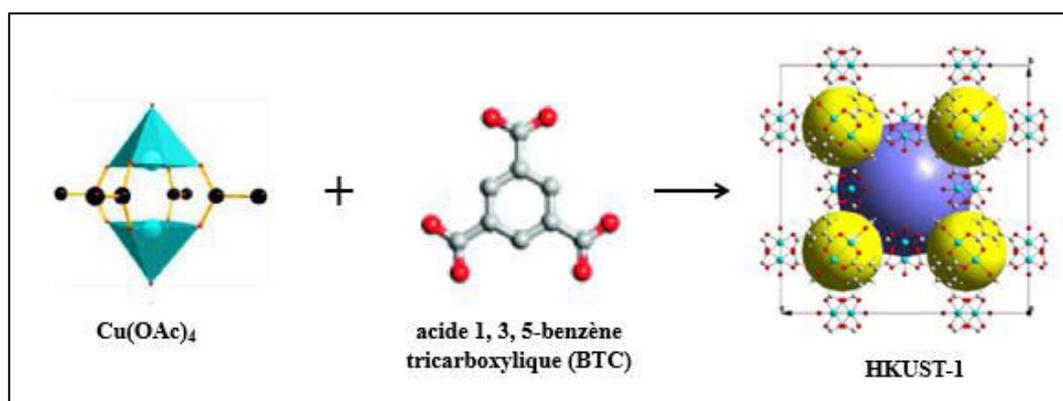


Figure I. 32. Structure de HKUST-1

### II. 3. 3. ZIF-8: Zeolitic Imidazolate Framework n° 8

Le ZIF-8 ( $\text{Zn}(\text{2-MeIm})_2$ ) est une structure qui a été décrite pour la première fois par Yaghi et ses collaborateurs en 2006 [83]. Il est caractérisé par une surface de Langmuir de l'ordre de  $1,810 \text{ m}^2/\text{g}$  et il est stable jusqu'à plus de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ce matériau est le résultat d'un assemblage de 2-méthylimidazole (2-MeIm) avec des atomes de zinc (Zn). La structure obtenue est neutre et présente une topologie zéolithique avec des cages sodalites (SOD) dont l'ouverture est de  $3,4 \text{ \AA}$  et le diamètre des pores est de  $11,6 \text{ \AA}$  (figure I. 33). ZIF-8 est un matériau très robuste qui possède une bonne stabilité chimique et thermique et peut être synthétisé dans des solutions aqueuses [84].

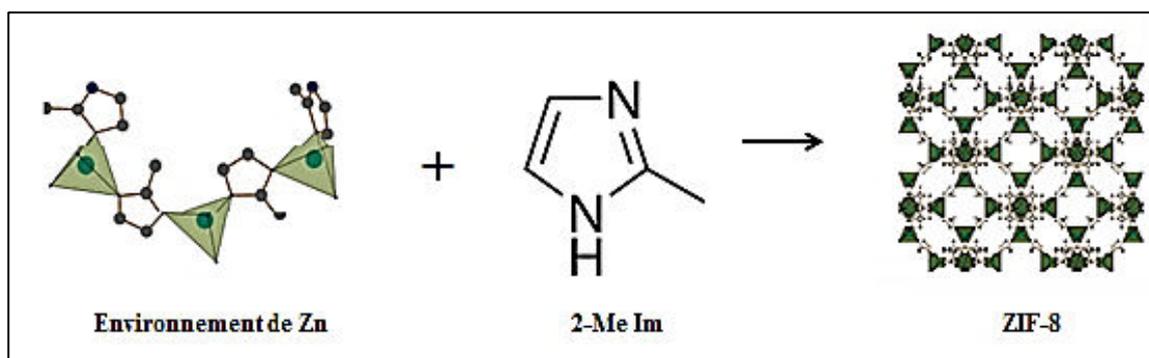


Figure I. 33. Structure de ZIF-8 [80, 85]

## II. 4. Applications des MOFs

Récemment, les réseaux organo-métalliques ont reçu beaucoup d'attention en raison de leur large éventail d'applications. Le fait d'être poreux rend ces matériaux intéressants dans divers domaines tels que le stockage d'hydrogène [86], l'adsorption et la séparation des gaz [87], la catalyse [88] et l'électrochimie [89].

### II. 4. 1. Le stockage d'hydrogène

Les matériaux ayant de grandes surfaces et de faibles densités telles que les MOFs sont exploitables dans le domaine de stockage d'hydrogène. La capacité de stockage dans ces matériaux dépend de leur surface et leur volume poreux.

En particulier, les composés de MOF-5 ( $[Zn_4O(BDC)_3]_n$ ) et de Cu-BTC ( $Cu_3(H_2O)_3(BTC)_2$ ) qui présentent les capacités massiques les plus élevées peuvent être particulièrement intéressants. En effet, les valeurs mesurées varient entre 3,6 % en masse et 5,1 % en masse à 77 K et environ 0,3 % en masse à température ambiante [90-93]. Récemment, un autre composé, le MOF-177 de formule  $[Zn_4O(1, 3, 5\text{-tribenzoate de benzène})_2]$  et possédant une surface spécifique de 4750 m<sup>2</sup>/g, a attiré l'attention des chercheurs en atteignant une capacité d'adsorption d'environ 7,5 % en masse à 77 K [94].

### II. 4. 2. L'adsorption et la séparation des gaz

La séparation est un processus qui divise un mélange en ses composants, qui est causé par un agent de séparation de masse appelé adsorbant, ou sorbant. Ainsi, la séparation de gaz par adsorption est le passage d'un mélange gazeux à travers une colonne remplie par des particules adsorbantes.

Il existe deux types de procédés de séparation de gaz par adsorption : la séparation apparente (adsorption d'une fraction significative, de 10 % en poids ou plus d'un flux de gaz) et la purification (moins de 10 % en poids d'un flux de gaz est adsorbé) [95, 96].

Les réseaux organo-métalliques possédant une grande surface spécifique, une taille de pore ajustable et une bonne stabilité thermique peuvent être utilisés comme des adsorbants pour la séparation des gaz.

En 2002, G. Férey et ses collaborateurs [97] ont synthétisé un MOF flexible, probablement le plus connu : le MIL-53, avec une composition de  $[M(OH)(bdc)]_n$  tel que : M peut être Al, Cr, Fe, Ga, In). La flexibilité de ce matériau est décrite comme une transition de respiration

inverse. En effet, ce cadre se contracte lors de l'adsorption d'eau en formant une structure à pores ouvertes. Ainsi, la MIL-53 déshydratée présente un comportement typique d'adsorption de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> [98].

### *II. 4. 3. La catalyse*

Comme mentionné précédemment, l'une des principales caractéristiques des MOFs est leur porosité. Cette caractéristique permet aux matériaux organo-métalliques d'être très intéressants comme des catalyseurs.

En 2009, David Farrusseng et ses collègues [99] ont examiné l'état de l'art des MOFs catalytiques et ils ont signalé l'application de ces réseaux en tant que catalyseurs d'acide de Lewis, d'acide de Bronsted, de base, etc. Dans ce contexte, Omar K. Farha et al. ont utilisé les MOFs dans des réactions de catalyse telles que l'oxydation d'oléfine, l'oxydation d'alcane, l'oxydation de sulfure, l'oxydation du polyphénol, l'oxydation de l'alcool, la réduction du nitro-aromatique, etc [88]. Y. Lu et ses collègues ont examiné l'activité catalytique de [Co(BPB)]. 3 DMF dans l'oxydation du cyclohexène. Ils ont rapporté une oxydation rapide et multiple du cyclohexène en présence du MOF mentionné, alors qu'aucune réaction ne se produit en son absence dans les mêmes conditions [100].

### *II. 4. 4. L'électrochimie*

L'application électrochimique des MOFs est une nouvelle possibilité d'application pour ce type de matériaux. En effet, les cadres organo-métalliques peuvent être utilisés pour le stockage et la conversion d'énergie. Les MOFs peuvent être utilisés comme des supercondensateurs, dans les piles rechargeables et les piles à combustible.

Les cations métalliques sont les sources redox à l'intérieur de la structure de ces matériaux. En outre, le bon choix d'un ligand organique peut améliorer le transfert de charge à l'intérieur de la structure [89].

## **II. 5. Synthèse de MOFs**

La synthèse de MOFs se déroule par l'auto-assemblage d'un ion métallique et d'un ligand en solution. Le métal est habituellement introduit sous forme de sels, et le solvant pour la réaction est typiquement un solvant organique (DMF, éthanol, DEF, ...) bien que l'eau puisse également être utilisée dans certains cas.

Typiquement, on charge le mélange réactionnel dans un autoclave et on le traite thermiquement entre 100-200 °C pendant 12-24 h. Même si ce procédé discontinu est largement utilisé à l'échelle de laboratoire, d'autres procédés ont été développés. Parmi eux, on peut citer : la synthèse par chauffage électrique conventionnel, la synthèse par micro-ondes, la synthèse mécano-chimique et la synthèse sono-chimique [101].

Une large gamme de concepts a été développée pour introduire des centaines fonctionnalités aux MOFs, tels que : la pré-fonctionnalisation des ligands [102], la fonctionnalisation post-synthétique [103] ainsi que la protection-déprotection [104]. Maintenant, il est aussi possible d'incorporer un groupe réactif, des ligands chélatants ou des macrocycliques dans un MOF [105]. Cette fonction de régulation de ligand est un moyen très utile pour contrôler la topologie des matériaux.



## **Les membranes et les films à base des MOFs**

Les efforts de recherche se poursuivent sur le volet de synthèse, de fonctionnalisation et de traitement des MOFs afin de développer leurs applications industrielles. Cependant, la fabrication de MOFs en tant que films ou composites est un domaine récemment initié. En effet, ce domaine est important pour introduire les MOFs dans de nombreuses applications telles que les capteurs chimiques et les membranes. Ainsi, le très grand nombre de concepts développés sur les MOFs offrent des possibilités très intéressantes pour produire des films minces fonctionnels.

Nous présentons ci-après un aperçu des différentes classes de membranes à base de MOFs, leurs méthodes de synthèse et leurs applications, en mettant particulièrement l'accent sur le concept pertinent de ce travail.

### III. Les membranes et les films à base des MOFs

#### III. 1. Les films à base des MOFs

Les premières membranes à base de MOFs ont été signalées en 2009 par le groupe de Lai et Jeong [106, 107]. Ces films peuvent être divisés en deux classes distinctes : les films polycristallins et les films parfaitement orientés, appelés ci-après les SURMOFs (figure I. 34).

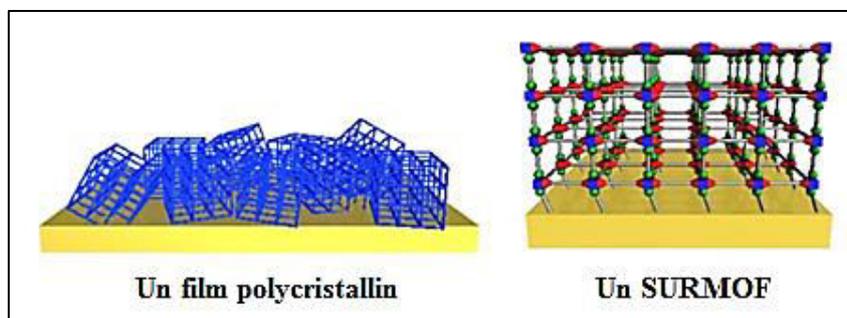


Figure I. 34. Représentation schématique d'un film polycristallin par rapport à un SURMOF [108]

##### III. 1. 1. Les films polycristallins

Les films polycristallins peuvent être considérés comme un assemblage de particules de MOFs orientées d'une manière plus ou moins aléatoire et attachées à une surface. Pour couvrir la surface, ces cristaux peuvent être intercalés ou dispersés d'une manière non continue. Dans certains cas, les interactions avec la surface provoquent l'attachement des cristaux dans une direction particulière par rapport au substrat, ce qui donne naissance à des films préférentiellement orientés. L'épaisseur de ces films est liée à la taille des particules de MOFs et elle est souvent de taille micrométrique [108].

### *III. 1. 2. Les SURMOFs*

Ces films sont constitués de multicouches ultrafines de MOFs (de taille nanométrique) parfaitement orientées. Ces couches sont très lisses avec une rugosité de surface négligeable. L'épaisseur du film et la taille des cristaux peuvent être contrôlés avec précision. Cependant, la caractérisation structurale des SURMOFs s'avère encore plus difficile que celle des MOFs [108].

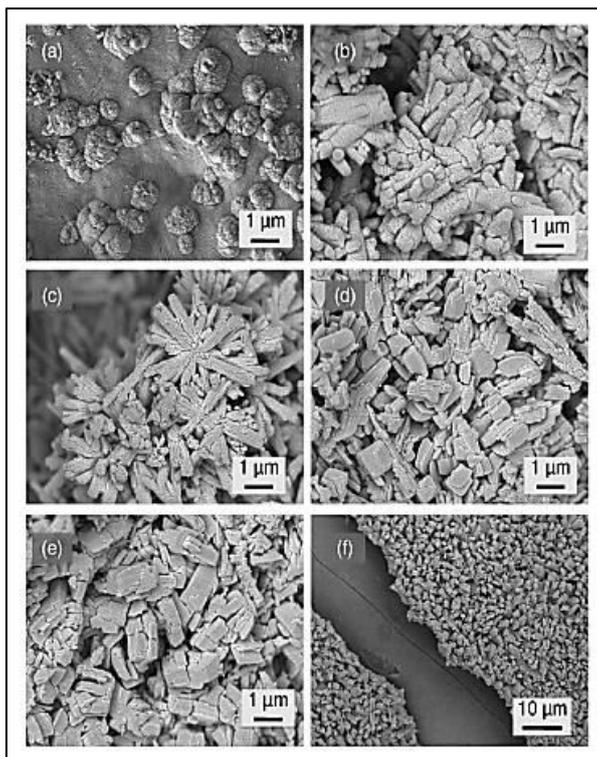
## **III. 2. Les membranes à base des MOFs**

De nombreux substrats ont été revêtus de MOFs pour former différentes membranes riches en MOFs tels que les métaux, les polymères, les textiles [109-111], les oxydes [109, 112], etc.

Souvent, le substrat est déterminé par l'application envisagée. Dans de nombreux cas, c'est aussi le substrat qui déterminera également la technique de dépôt pour des raisons de compatibilité. En effet, l'or [113], la silice [114] et l'alumine [114, 107] sont parmi les substrats les plus largement utilisés. Mais ces supports inorganiques sont généralement très coûteux par rapport aux supports organiques. Jusqu'à présent, la plupart des films et des membranes de MOFs ont été développés en utilisant des supports d'oxyde assez coûteux.

### *III. 2. 1. Les supports des MOFs polymériques*

La nature hybride inorganique-organique des MOFs favorise leurs formations sur des substrats polymériques [115, 116]. Centrone et al. [115] ont rapporté pour la première fois en 2010 la fabrication de matériaux de MOFs sur des polymères en utilisant une irradiation par micro-ondes rapide (figure I. 35). La fonctionnalisation in situ de groupements Nitrile d'un substrat de polyacrylonitrile (PAN) par l'acide carboxylique conduit à la croissance de MIL-47 sur ce polymère.



*Figure I. 35.* Clichés MEB d'un substrat de PAN préparé initialement sous forme de nanofibres, revêtu de MIL-47 en fonction du temps : (a) 5 s, (b) 30 s, (c) 3 min, (d) 6 min, (e) 10 min et (f) rainure de PAN revêtu par MIL-47[115]

*N. B. les fibres initiales sont fusionnées ensemble et ont perdu leur identité quelques temps après le début de l'irradiation.*

Dans le même contexte, Yao et al. [116] ont démontré la croissance continue et compacte de ZIF-8 sur une membrane de Polyamide en utilisant une méthode de contre-diffusion (figure I. 36). Ces membranes utilisent les polymères comme des supports. A cet égard, différentes membranes sont formées, dans lesquelles les particules de MOFs sont dispersées [117, 118].

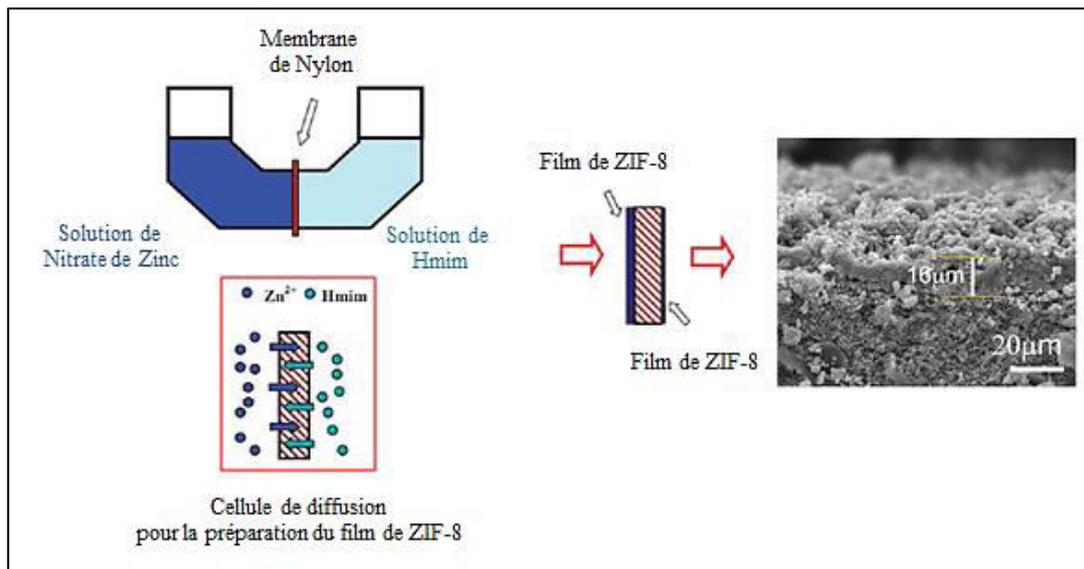


Figure I. 36. Formation schématique et cliché MEB d'un film de ZIF-8 [116]

Dans les deux cas, l'adhésion des MOFs à la surface du polymère est nécessaire. En général, le contrôle de l'interface MOF/polymère est relativement facile en raison de l'affinité accrue des ligands organiques à la surface du polymère.

### III. 2. 2. Les membranes à matrice mixte (MMM)

Les membranes à matrice mixte (MMM) présentent une nouvelle classe de membranes qui combinent les avantages des polymères et des MOFs.

La synthèse des MOFs avec diverses propriétés physico-chimiques est relativement facile et l'interface MOF/polymère peut être contrôlée en faisant varier les ligands organiques [119].

La surface des MOFs peut également être modifiée par fonctionnalisation afin d'améliorer l'interaction avec le polymère [120].

Généralement, les MOFs, sont caractérisés par un volume de pores très important qui présente une influence sur le comportement de membrane à matrice mixte (MMM).

Parmi les MMMs contenant des MOFs qui ont été signalées dans la littérature on peut citer : le HKUST-1 en Poly (Sulfone) [121], le  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , le ZIF-8, le MIL-53(Al) [122] et le MOF-5 en Matrimide [123] ainsi que le HKUST-1 mélangé avec de Polyimide (PI) [124].

Dans ce cas, le mélange de PI- $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  a été filé avec succès en donnant un MMM sous forme de fibres creuses en utilisant la méthode de filage humide « wet-Spinning ».

### III. 3. Méthode de synthèse de membranes à base des MOFs

#### *III. 3. 1. Synthèse directe*

La synthèse directe comprend les méthodes dans lesquelles le substrat nu ou modifié par des molécules organiques est introduit dans une solution de croissance appropriée. Dans ce cas, la croissance se déroule à la surface, et parfois dans la solution. Cette croissance conduit à la formation de cristaux attachés à la surface du substrat d'une manière plus ou moins continue [108]. Ce procédé permet d'obtenir des films denses, cristallins et homogènes d'épaisseur micrométrique.

Cette approche s'est révélée particulièrement réussie pour la préparation de membranes en utilisant des substrats céramiques macroporeux, comme cela a déjà été montré dans le cas de ZIFs par Caro et ses collègues [125-127].

Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé est l'obtention de revêtements qui manquent habituellement d'orientation. Il faut aussi que le substrat utilisé soit stable dans les conditions de croissance (solutions de croissance chimiquement agressives à haute température ...).

#### *III. 3. 2. La croissance in situ*

Cette méthode repose sur la fonctionnalisation du substrat par un MOF avant la synthèse du film mince. Ce procédé est initialement développé pour la préparation de films de zéolites (squelette microporeux d'aluminosilicate [128]) et il est devenu plus populaire pour la production des films minces à base de MOFs [107].

##### *III. 3. 2. 1. La croissance in situ sur des supports non modifiés*

Comme mentionné ci-dessus, la préparation de membranes à base de cadres métallo-organiques est difficile vu l'absence de liaison interfaciale forte entre les MOFs et les substrats naturels (qui sont typiquement  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou TiO<sub>2</sub>). Par conséquent, Liu et ses collègues ont développé des membranes à base d'IRMOF-1 [129] et de ZIF-69 [130] sur un substrat d' $\alpha$ -Alumine sans modification.

Cependant, il est très probable dans le cas des MOFs à base des ligands carboxylates de former des liaisons covalentes entre les groupements carboxyles de ligands et les groupements hydroxyles de la surface d'alumine [131].

### III. 3. 2. 2. La croissance *in situ* sur des supports modifiés

La modification du substrat, est une stratégie de nucléation hétérogène des MOFs pour la préparation des membranes. Différentes publications ont rapporté la synthèse des membranes à base de différents ZIFs [125, 132] en utilisant des supports modifiés.

En outre, la réduction des MOFs à l'échelle nanométrique ouvre une toute nouvelle route pour la synthèse des nanoMOFs [133]. En effet, une approche originale est développée pour produire des nanofils de MOFs en utilisant des surfaces fonctionnalisées. Récemment, Jahan et ses collaborateurs ont transféré ce concept pour produire des « surfaces autoportantes ». Ainsi, ils ont utilisé des surfaces de Graphène comme des sites de nucléation pour la synthèse des nanocristaux de MOF-5 [134].

La fonctionnalisation du graphène polyvalente avec des molécules organiques permet d'agir comme des blocs de construction à l'échelle nanométrique dans la conception des MOFs hybrides.

Ainsi, la recherche d'une méthode polyvalente adaptée aux différents types de supports et qui peut répondre aux exigences de la formation d'une couche cristalline avec une épaisseur contrôlable reste un grand défi. Pour répondre à cette demande, une nouvelle technique a été adoptée en utilisant le procédé d'électrofilage [135]. Pour tester la faisabilité et l'efficacité de cette méthode, différents types des films contenant des MOFs ont été développés [111, 117-118, 136-137].

### **III. 4. Motivations et but du travail**

Les films minces organo-métalliques représentent un domaine relativement nouveau, bien qu'il ait connu une croissance très rapide au cours de ces dernières années. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ce domaine dynamique. Il vise à transférer des structures des MOFs pertinents à des films et des surfaces minces.

L'approche retenue pour ce travail consiste à sélectionner des candidats de MOFs prometteurs dans la littérature, puis à les fabriquer sous forme de films minces en utilisant le procédé d'électrofilage et enfin à étudier les propriétés des revêtements obtenus.

Ainsi, ce travail est mené en utilisant le polyvinyl alcool (PVA) et le polyacrylonitrile (PAN) comme des supports des MOFs. En effet, l'excellente résistance chimique, les propriétés physiques et la biodégradabilité du PVA ont conduit au développement de nombreux produits commerciaux basés sur ce polymère. De plus, le PVA est utilisé comme stabilisant de suspensions colloïdales, comme agent de revêtement dans les industries textiles, et comme

adhésif [138]. Ainsi, le PVA présente des avantages très intéressantes tels que : il est non toxique, non cancérigène et peut être traité facilement [139]. La caractéristique dominante du PAN est la présence des groupements nitriles fortement polaires, à une distance intramoléculaire de quelques dixièmes de nm [140]. Cette structure permet aux groupements CN d'interagir avec leur environnement et facilitera donc l'interaction avec les MOFs. Ainsi, la préparation de films de MOFs a été réalisée en mettant l'accent sur la méthode de la croissance in situ.

- [1]. Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. Greiner, A., et Wendorff, J. H., *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, vol. 46, no. 30, p. 5670-5703.
- [2]. On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity. Rayleigh, L., *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1882, vol. 14, no. 87, p. 184-186.
- [3]. Apparatus for electrically dispersing fluids. Cooley, J. F., *U.S. Patent No 692, 631*, 4 févr. 1902.
- [4]. Method of dispersing fluids. Morton, W. J., *U.S. Patent No 705, 691*, 29 juill. 1902.
- [5]. Electrical method of dispersing fluids. Cooley, J. F., *U.S. Patent No 745, 276*, 24 nov. 1903.
- [6]. Process for manufacturing artificial silk and other filaments by applying electric current. Hagiwara, K., *U.S. Patent No 1, 699, 615*, 22 janv. 1929.
- [7]. Process and apparatus for preparing artificial threads. Formhals A., *U.S. Patent No 1, 975, 504*, 2 Oct. 1934.
- [8]. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. Hayati, I., Bailey, A. I., et Tadros, T. F., *Colloid and Interface Science*, 1987, vol. 117, no. 1, p. 205-221.
- [9]. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. In Industry Applications Society Annual Meeting, Doshi, J., et Reneker, D. H., *Conference Record of the 1993 IEEE*, 1993, p. 1698-1703.

- [10]. Electrospinning of ultra-thin polymer fibers. Jaeger, R., Bergshoef, M. M., Battle, C. M. I., Schönherr, H., et Julius Vancso, G., *Macromolecular Symposia.*, 1998. p. 141-150.
- [11]. Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Na montmorillonite. Almuhammed, S., Bonne, M., Khenoussi, N., Brendle, J., Schacher, L., Lebeau, B., et Adolphe, D. C., *Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, vol. 35, p. 146-152.
- [12]. KHENOUSSE Nabyl, Thèse de doctorat en (mécanique), Université de Haute Alsace, Contribution à l'étude et à la caractérisation de nanofibres obtenues par électrofilage «application aux domaines medical et composite », 2010, p. 24, 47.
- [13]. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. Yarin, A. L., Koombhongse, S., et Reneker, D. H., *Applied Physics*, 2001, vol. 90, no. 9, p. 4836-4846.
- [14]. Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode. Cloupeau, M., et Prunet-Foch, B., *Electrostatics*, 1989, vol. 22, no. 2, p. 135-159.
- [15]. A fundamental investigation of the formation and properties of electrospun fibers. Warner, S. B., Buer, A., Ugbolue, S. C., Rutledge, G. C., et Shin, M. Y., *National Textile Center Annual Report*, 1998, p. 83-90.
- [16]. Electrospinning jets and polymer nanofibers. Reneker, D. H., et Yarin, A. L., *Polymer*, 2008, vol. 49, no. 10, p. 2387-2425.
- [17]. Disintegration of water drops in an electric field. Taylor, G., *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. The Royal Society*, 1964, p. 383-397.
- [18]. Bending instability in electrospinning of nanofibers. Yarin, A. L., Koombhongse, S., et Reneker, D. H., *Applied Physics*, 2001, vol. 89, no. 5, p. 3018-3026.

- [19]. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., et Rutledge, G. C., *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 78, no. 8, p. 1149-1151.
- [20]. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. Reneker, D. H., Yarin, A. L., Fong, H., et Koombhongse, S., *Applied Physics*, 2000, vol. 87, no. 9, p. 4531-4547.
- [21]. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., et Rutledge, G. C., *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 25, p. 09955-09967.
- [22]. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. Hohman, M. M., Shin, M., Rutledge, G., et Brenner, M. P., *Physics of Fluids*, 2001, vol. 13, no. 8, p. 2221-2236.
- [23]. Branching in electrospinning of nanofibers. Yarin, A. L., Kataphinan, W., et Reneker, D. H., *Applied Physics*, 2005, vol. 98, no. 6, p. 064501-064512.
- [24]. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D. E. A., et Tan, N. B., *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 1, p. 261-272.
- [25]. Ultrafine Fibrous Cellulose Membranes from Electrospinning of Cellulose Acetate. Liu, H., et Hsieh, Y. L., *Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 2002, Vol. 40, p. 2119-2129.
- [26]. Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. McKee, M. G., Wilkes, G. L., Colby, R. H., et Long, T. E., *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no. 5, p. 1760-1767.
- [27]. Preparation of non-woven nanofibers of Bombyx mori silk, Samia cynthia ricini silk and recombinant hybrid silk with electrospinning method. Ohgo, K., Zhao, C., Kobayashi, M., et Asakura, T., *Polymer*, 2003, vol. 44, no. 3, p. 841-846.
- [28]. Beaded nanofibers formed during electrospinning. Fong, H., Chun, I., et Reneker, D. H., *Polymer*, 1999, vol. 40, no. 16, p. 4585-4592.

- [29]. Trends in electrospinning of natural nanofibers. Haghi, A. K., et Akbari, M., *Physica Status Solidi (a)*, 2007, vol. 204, no. 6, p. 1830-1834.
- [30]. Electrospinning of linear homopolymers of poly (methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., et Wilkes, G. L., *Polymer*, 2005, vol. 46, no 13, p. 4799-4810.
- [31]. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. Hayati, I., Bailey, A. I., et Tadros, T. F., *Colloid and Interface Science*, 1987, vol. 117, no. 1, p. 205-221.
- [32]. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., et Sheng, J., *European Polymer*, 2005, vol. 41, no. 3, p. 423-432.
- [33]. The influence of solvent properties and functionality on the electrospinnability of polystyrene nanofibers., Pattamaprom, C., Hongrojjanawiwat, W., Koombhongse, P., Supaphol, P., Jarusuwannapoo, T., et Rangkupan, R., *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, vol. 291, no. 7, p. 840-847.
- [34]. Computer simulation of electrospinning. Part I. Effect of solvent in electrospinning. Lu, C., Chen, P., Li, J., et Zhang, Y., *Polymer*, 2006, vol. 47, no. 3, p. 915-921.
- [35]. Role of molecular weight of atactic poly (vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning. Lee, J. S., Choi, K. H., Ghim, H. D., Kim, S. S., Chun, D. H., Kim, H. Y., et Lyoo, W. S., *Applied Polymer Science*, 2004, vol. 93, no. 4, p. 1638-1646.
- [36]. Bioresorbable nanofiber-based systems for wound healing and drug delivery: Optimization of fabrication parameters. Katti, D. S., Robinson, K. W., Ko, F. K., et Laurencin, C. T., *Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 2004, vol. 70, no. 2, p. 286-296.

- [37]. Electrospun P (LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation. Mo, X. M., Xu, C. Y., Kotaki, M., et Ramakrishna, S., *Biomaterials*, 2004, vol. 25, no. 10, p. 1883-1890.
- [38]. Effects of electrospinning parameters on polyacrylonitrile nanofiber diameter: An investigation by response surface methodology. Yördem, O. S., Papila, M., et Menciloğlu, Y. Z., *Materials & Design*, 2008, vol. 29, no. 1, p. 34-44.
- [39]. Electrically driven jets. Taylor, G., In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1969, p. 453-475.
- [40]. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., et Sheng, J., *European Polymer*, 2005, vol. 41, no. 3, p. 423-432.
- [41]. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. Buchko, C. J., Chen, L. C., Shen, Y., et Martin, D. C., *Polymer*, 1999, vol. 40, no. 26, p. 7397-7407.
- [42]. Effect of needle diameter on diameter of electrospun silk fibroin nanofibers. Kizildag, N., Beceren, Y., Kazanci, M., et Cukul, D., In: *RMUTP. Proceedings of The International Conference: Textiles & Fashion*. 2012, p. 3-4.
- [43]. Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: a study of poly (glycolic acid) electrospinning. Boland, E. D., Wnek, G. E., Simpson, D. G., Pawlowski, K. J., et Bowlin, G. L., *Macromolecular Science, Part A*, 2001, vol. 38, no. 12, p. 1231-1243.
- [44]. Electrostatic field-assisted alignment of electrospun nanofibres. Theron, A., Zussman, E., et Yarin, A. L., *Nanotechnology*, 2001, vol. 12, no. 3, p. 384-390.
- [45]. Formation of nanofiber crossbars in electrospinning. Zussman, E., Theron, A., et Yarin, A. L., *Applied Physics Letters*, 2003, vol. 82, no. 6, p. 973-975.

- [46]. A novel electrospinning target to improve the yield of uniaxially aligned fibers. Secasanu, V. P., Giardina, C. K., et Wang, Y., *Biotechnology Progress*, 2009, vol. 25, no. 4, p. 1169-1175.
- [47]. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., et Rabolt, J. F., *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no. 2, p. 573-578.
- [48]. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. Mit-uppatham, C., Nithitanakul, M., et Supaphol, P., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, vol. 205, no. 17, p. 2327-2338.
- [49]. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel? Li, D., et Xia, Y., *Advanced Materials*, 2004, vol. 16, no. 14, p. 1151-1170.
- [50]. Electrospinning of nanofibers. Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., et Ramkumar, S. S., *Applied Polymer Science*, 2005, vol. 96, no. 2, p. 557-569.
- [51]. Principles of tissue engineering and reconstruction using polymer-cell constructs. Mooney, D. J., Cima, L., Langer, R., Johnson, L., Hansen, L. K., Ingber, D. E., et Vacanti, J. P., *Materials Research Society, Proceedings. Cambridge University Press*, 1991, vol. 252, p. 345.
- [52]. Tissue Engineering, Langer, R., et Vacanti, J. P., *Science*, 1993, vol. 260, p. 920-926.
- [53]. Electrospinning materials for energy-related applications and devices. Dong, Z., Kennedy, S. J., et Wu, Y., *Power Sources*, 2011, vol. 196, no. 11, p. 4886-4904.
- [54]. Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends. Norris, I. D., Shaker, M. M., Ko, F. K., et MacDiarmid, A. G., *Synthetic Metals*, 2000, vol. 114, no. 2, p. 109-114.
- [55]. Palladium nanoparticles by electrospinning from poly (acrylonitrile-co-acrylic acid)-PdCl<sub>2</sub> solutions. Relations between preparation conditions, particle size, and catalytic activity.

Demir M. M., Gulgun, M. A., Menciloglu, Y. Z., Erman, B., Abramchuk, S. S., Makhaeva, E. E., Khokhlov A. R., Matveeva V. G., et Sulman, M. G., *Macromolecules*, 2004, vol. 37, no. 5, p. 1787-1792.

[56]. Beitrag zur Konstitution Anorganischer Verbindungen. Werner, A., *Polymer Science*, 1893, vol. 3, no. 1, p. 267-330.

[57]. Functional porous coordination polymers. Kitagawa, S., Kitaura, R., et Noro, S. I., *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, no. 18, p. 2334-2375.

[58]. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Nature*, 1999, vol. 402, p. 276-279.

[59]. Reticular synthesis and the design of new materials. Yaghi, O. M., O'keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., et Kim, J., *Nature*, 2003, vol. 423, p. 705-714.

[60]. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. Eddaoudi, M., Moler, D. B., Li, H., Chen, B., Reineke, T. M., O'keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Accounts of Chemical Research*, 2001, vol. 34, p. 319-330.

[61]. Introduction to metal-organic frameworks. Zhou, H. C., Long, J. R., et Yaghi, O. M., *Chemical Reviews*, 2012, vol. 112, p. 673-674.

[62]. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(dhtp): the important role of open metal sites. Wu, H., Zhou, W., et Yildirim, T., *The American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 13, p. 4995-5000.

[63]. Ab-Initio Fully Periodic Characterization of MOF-74-M (M= Mg, Mn, Ni, Zn): Structures and Enthalpies of Adsorption. Valenzano, L., Civalleri, B., et Perger, W. F., *MRS Online Proceedings Library Archive*, 2011, vol. 1366.

- [64]. A model study of effect of  $M = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{Be}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{and Al}^{3+}$  ion decoration on hydrogen adsorption of metal-organic framework-5. Maark, T. A., et Pal, S., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, no. 23, p. 12846-12857.
- [65]. A chiral manganese–potassium heterometallic MOF with an unusual (3, 7)-connected network. Lv, Y. K., Zhan, C. H., et Feng, Y. L., *CrystEngComm*, 2010, vol. 12, no. 10, p. 3052-3056.
- [66]. Revisiting isorecticular MOFs of alkaline earth metals: a comprehensive study on phase stability, electronic structure, chemical bonding, and optical properties of A–IRMOF-1 (A = Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Yang, L. M., Vajeeston, P., Ravindran, P., Fjellvåg, H., et Tilsted, M., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, vol. 13, no. 21, p. 10191-10203.
- [67]. From Coordinatively Weak Ability of Constituents to Very Stable Alkaline-Earth Sulfonate Metal–Organic Frameworks. Platero-Prats, A. E., Iglesias, M., Snejko, N., Monge, Á., et Gutiérrez-Puebla, E., *Crystal Growth & Design*, 2011, vol. 11, no. 5, p. 1750-1758.
- [68]. Hydrothermal synthesis, thermal behaviour and structure determination from powder data of a porous three-dimensional europium trimesate:  $\text{Eu}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_6[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or MIL-63. Serre, C., et Férey, G., *Materials Chemistry*, 2002, vol. 12, p. 3053-3057.
- [69]. A microporous lanthanide-organic framework. Reineke, T. M., Eddaoudi, M., O'keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Angewandte Chemie International Edition*, 1999, vol. 38, no. 17, p. 2590-2594.
- [70]. MINGYAN Ma, Thèse de doctorate en (chimie et biochimie), Université de Bochum, Preparation and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Biological Applications, 2011, p. 3.
- [71]. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O'Keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 5, p. 1257-1283.

- [72]. Hydrogen adsorption on metal-organic framework MOF-177. Saha, D., et Deng, S., *Tsinghua Science & Technology*, 2010, vol. 15, no. 4, p. 363-376.
- [73]. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. Rowsell, J. L., et Yaghi, O. M., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, vol. 73, no. 1, p. 3-14.
- [74]. KHALETSKAYA Kira, Thèse de doctorat en (chimie), Ruhr-University Bochum and the Faculty of Physics University of Antwerp, *Functional Metal-Organic Frameworks: From Bulk to Surface Engineered Properties*, 2014, p. 9.
- [75]. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Science*, 2002, vol. 295, no. 5554, p. 469-472.
- [76]. Ab-initio prediction of materials properties with crystal: MOF-5 as a case study. Civalleri, B., Napoli, F., Noël, Y., Roetti, C., et Dovesi, R., *CrystEngComm.*, 2006, vol. 8, no. 5, p. 364-371.
- [77]. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties. Eddaoudi, M., Li, H., et Yaghi, O. M., *The American Chemical Society*, 2000, vol. 122, no. 7, p. 1391-1397.
- [78]. A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P., Orpen, A. G., et Williams, I. D., *Science*, 1999, vol. 283, no. 5405, p. 1148-1150.
- [79]. Metalorganic frameworks as high-potential adsorbents for liquid-phase separations of olefins, alkylnaphthalenes and dichlorobenzenes. Alaerts L., Maes M., Van der Veen M. A., Jacobs P. A., De Vos D. E., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, p. 2903-2911.
- [80]. PERALTA David, Thèse de doctorat en (Chimie des Matériaux), Université de Haute Alsace-Mulhouse, *Evaluation des Metal-Organic Frameworks en adsorption et séparation des hydrocarbures*, 2011, p.70, 84.

- [81]. Probing the Lewis acidity and catalytic activity of the Metal–Organic Framework [Cu<sub>3</sub>(btc)<sub>2</sub>] (BTC= Benzene-1, 3, 5-tricarboxylate). Alaerts, L., Séguin, E., Poelman, H., Thibault-Starzyk, F., Jacobs, P. A., et De Vos, D. E., *Chemistry–A European*, 2006, vol. 12, no. 28, p. 7353-7363.
- [82]. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. Schlichte, K., Kratzke, T., et Kaskel, S., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, vol. 73, no. 1, p. 81-88.
- [83]. Exceptional chemical and thermal stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. Park K.S., Ni Z., Cote A.P., Choi J.Y., Huang R.D., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, vol. 103, p. 10186-10191.
- [84]. Rapid synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system. Pan, Y., Liu, Y., Zeng, G., Zhao, L., et Lai, Z., *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 7, p. 2071-2073.
- [85]. Hydrogen storage in a prototypical Zeolitic Imidazolate Framework-8. Wu, H., Zhou, W., et Yildirim, T., *The American Chemical Society*, 2007, vol. 129, no. 17, p. 5314-5315.
- [86]. Hydrogen storage in Metal–Organic Frameworks. Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., et Lim, D. W., *Chemical Reviews*, 2011, vol. 112, no. 2, p. 782-835.
- [87]. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. Li, J. R., Kuppler, R. J., et Zhou, H. C., *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 5, p. 1477–504.
- [88]. Metal–organic framework materials as catalysts. Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., et Hupp, J. T., *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, p. 1450–1459.
- [89]. Metal organic frameworks for electrochemical applications. Morozan, A., et Jaouen, F., *Energy & Environmental Science*, 2012, vol. 5, no. 11, p. 9269- 9290.

[90]. CAMPESI Renato, Thèse de doctorat en (Sciences Ingénierie et Environnement), Université de PARIS EST, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux/métaux alliages, 2008, p. 22-23.

[91]. Hydrogen storage in microporous Metal-Organic Frameworks. Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Science*, 2003, vol. 300, p. 1127-1129.

[92]. Hydrogen adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs compared. Panella, B., Hirscher, M., Pütter, H., et Müller, U., *Advanced Functional Materials*, 2006, vol. 16, p. 520-524.

[93]. Improved hydrogen storage in the Metal-Organic Framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Krawiec, P., Kramer, M., Sabo, M., Kunschke, R., Fröde, H., et Kaskel, S., *Advanced Engineering Materials*, 2006, vol. 8, p. 293-296.

[94]. Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. Furukawa, H., Miller, M. A., et Yaghi, O. M., *Materials Chemistry*, 2007, vol. 17, p. 3197-3204.

[95]. SEYEDALI Emami, Thèse de doctorat en (Génie chimique), Université de Porto, Synthesis of Peptide-based Porous Materials, 2013, p. 10.

[96]. Adsorbents: fundamentals and applications. Yang, R. T., *John Wiley & Sons*, 2003, p. 4.

[97]. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or  $\text{Cr}(\text{III})(\text{OH})_x [\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]_x \cdot x \text{H}_2\text{O}_y$ , Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Nogues, M., Marsolier, G., Louër, D., et Férey, G., *The American Chemical Society*, 2002, vol. 124, no. 45, p. 13519-13526.

[98]. Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47. Bourrelly, S., Llewellyn, P. L., Serre,

C., Millange, F., Loiseau, T., and Férey, G., *The American Chemical Society*, 2005, vol. 127, no. 39, p. 13519–13521.

[99]. Metal-Organic Frameworks: opportunities for catalysis. Farrusseng, D., Aguado, S., et Pinel, C., *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2009, vol. 48, no. 41, p. 7502–7513.

[100]. A Cobalt (II) containing Metal-Organic Framework showing catalytic activity in oxidation reactions. Lu, Y., Tonigold, M., Bredenkötter, B., Volkmer, D., Hitzbleck, J., et Langstein, G., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2008, vol. 634, no. 12–13, p. 2411–2417.

[101]. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. Meek, S. T., Greathouse, J. A., et Allendorf, M. D., *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 2, p. 249-267.

[102]. Flexibility and sorption selectivity in rigid Metal–Organic Frameworks: The impact of ether-functionalised linkers, Henke, S., Schmid, R., Grunwaldt, J. D., et Fischer, R. A., *Chemistry-A European Journal*, 2010, Vol. 16, no. 48, p. 14296–14306.

[103]. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. Wang, Z., et Cohen, S. M., *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 5, p. 1315-1329.

[104]. Protection and deprotection approach for the introduction of functional groups into Metal– Organic Frameworks. Yamada, T., et Kitagawa, H., *The American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 18, p. 6312-6313.

[105]. Synthesis, crystal structure, and properties of a 3-D network assembled by nickel (II) macrocyclic complex and terephthalato bridge. Choi, H. J., et Suh, M. P., *Inorganic Chemistry*, 1999, vol. 38, no. 26, p. 6309-6312.

[106]. Fabrication of MOF-5 membranes using microwave-induced rapid seeding and solvothermal secondary growth. Yoo, Y., Lai, Z., et Jeong, H. K., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 123, no. 1, p. 100-106.

- [107]. Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates. Liu, Y., Ng, Z., Khan, E. A., Jeong, H. K., Ching, C. B., et Lai, Z., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 118, no. 1, p. 296-301.
- [108]. BETARD Angélique, Thèse de doctorat en (chimie et biochimie), Université de Bochum, Growth and Chemistry of Metal-Organic Framework Thin Films: Toward Functional Coatings, 2011, p. 8, 11-12.
- [109]. Thin films of metal–organic frameworks. Zacher, D., Shekhah, O., Wöll, C., et Fischer, R. A., *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 5, p. 1418-1429.
- [110]. MOF thin films: existing and future applications. Shekhah, O., Liu, J., Fischer, R. A., et Wöll, C., *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, no. 2, p. 1081-1106.
- [111]. MOF processing by electrospinning for functional textiles. Rose, M., Böhringer, B., Jolly, M., Fischer, R., et Kaskel, S., *Advanced Engineering Materials*, 2011, vol. 13, no. 4, p. 356-360.
- [112]. Solvothermal growth of a ruthenium metal–organic framework featuring HKUST-1 structure type as thin films on oxide surfaces. Kozachuk, O., Yusenko, K., Noei, H., Wang, Y., Walleck, S., Glaser, T., et Fischer, R. A., *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 30, p. 8509-8511.
- [113]. Direct growth of  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  thin films on modified QCM-gold electrodes–Water sorption isotherms., Biemmi, E., Darga, A., Stock, N., et Bein, T., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 114, no. 1, p. 380-386.
- [114]. Deposition of microcrystalline  $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$  and  $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]$  at alumina and silica surfaces modified with patterned self-assembled organic monolayers: evidence of surface selective and oriented growth. Zacher, D., Baunemann, A., Hermes, S., et Fischer, R. A., *Materials Chemistry*, 2007, vol. 17, p. 2785–2792.
- [115]. Growth of metal-organic frameworks on polymer surfaces. Centrone, A., Yang, Y., Speakman, S., Bromberg, L., Rutledge, G. C., et Hatton, T. A., *The American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no. 44, p. 15687-15691.

- [116]. Contra-diffusion synthesis of ZIF-8 films on a polymer substrate. Yao, J., Dong, D., Li, D., He, L., Xu, G., et Wang, H., *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 9, p. 2559-2561.
- [117]. Synthesis of microporous membranes and films on various substrates by novel electrospinning method. Fan, L., Xue, M., Kang, Z., et Qiu, S., *Science China Chemistry*, 2013, vol. 56, no. 4, p. 459-464.
- [118]. Metal-organic framework nanofibers via electrospinning. Ostermann, R., Cravillon, J., Weidmann, C., Wiebcke, M., et Smarsly, B. M., *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 1, p. 442-444.
- [119]. NARESH SHAH Miral, Thèse de doctorat en (Génie chimique), Université de Texas A&M, Synthesis and characterization of films and membranes of Metal-Organic Framework (MOF) for gas separation applications, 2012, p. 55.
- [120]. Postsynthetic modification of metal–organic frameworks. Wang, Z., et Cohen, S. M., *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 5, p. 1315-1329.
- [121]. Hybrid membrane materials with different metal–organic frameworks (MOFs) for gas separation. Car, A., Stropnik, C., et Peinemann, K. V., *Desalination*, 2006, vol. 200, no. 1-3, p. 424-426.
- [122]. MOF-containing mixed-matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> binary gas mixture separations. Basu, S., Cano-Odena, A., et Vankelecom, I. F., *Separation and Purification Technology*, 2011, vol. 81, no. 1, p. 31-40.
- [123]. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations. Perez, E. V., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., et Musselman, I. H., *Membrane Science*, 2009, vol. 328, no. 1, p. 165-173.
- [124]. Mixed-matrix membrane hollow fibers of Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> MOF and polyimide for gas separation and adsorption. Hu, J., Cai, H., Ren, H., Wei, Y., Xu, Z., Liu, H., et Hu, Y., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49, no. 24, p. 12605-12612.

- [125]. Molecular-sieve membrane with hydrogen permselectivity: ZIF-22 in LTA topology prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane as covalent linker. Huang, A., Bux, H., Steinbach, F., et Caro, J., *Angewandte Chemie*, 2010, vol. 122, no. 29, p. 5078-5081.
- [126]. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis. Bux, H., Liang, F., Li, Y., Cravillon, J., Wiebcke, M., et Caro, J., *The American Chemical Society*, 2009, vol. 131, no. 44, p. 16000-16001.
- [127]. Covalent post-functionalization of zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity. Huang, A., et Caro, J., *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, vol. 50, no. 21, p. 4979-4982.
- [128]. KUHN Philippe, Thèse de doctorat en (chimie), Université de Strasbourg, Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, 2011, p.3.
- [129]. Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates. Liu, Y., Ng, Z., Khan, E. A., Jeong, H. K., Ching, C. B., et Lai, Z., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, vol. 118, no. 1, p. 296-301.
- [130]. Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO<sub>2</sub>/CO mixture. Liu, Y., Hu, E., Khan, E. A., et Lai, Z., *Membrane Science*, 2010, vol. 353, no. 1, p. 36-40.
- [131]. Control of  $\alpha$ -alumina surface charge with carboxylic acids. Bertazzo, S., et Rezwan, K., *Langmuir*, 2009, vol. 26, no. 5, p. 3364-3371.
- [132]. Steam-stable zeolitic imidazolate framework ZIF-90 membrane with hydrogen selectivity through covalent functionalization. Huang, A., Dou, W., et Caro, J., *The American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no. 44, p. 15562-15564.
- [133]. Synthetic routes toward MOF nanomorphologies. Flügel, E. A., Ranft, A., Haase, F., et Lotsch, B. V., *Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 20, p. 10119-10133.

- [134]. Structure-directing role of graphene in the synthesis of Metal-Organic Framework nanowire. Jahan, M., Bao, Q., Yang, J. X., et Loh, K. P., *The American Chemical Society*, 2010, vol. 132, no. 41, p. 14487-14495.
- [135]. Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application. Qiu, S., Xue, M., et Zhu, G., *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, no. 16, p. 6116-6140.
- [136]. Electrospun fibrous mats as skeletons to produce free-standing MOF membranes. Wu, Y. N., Li, F., Liu, H., Zhu, W., Teng, M., Jiang, Y., Weina Li, Dan Xu, He, D., Hannam, P. and Li, G., *Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, p. 16971-16978.
- [137]. Electrospinning technology applied in zeolitic imidazolate framework membrane synthesis. Fan, L., Xue, M., Kang, Z., Li, H., et Qiu, S., *Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, no. 48, p. 25272-25276.
- [138]. The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions. Briscoe, B., Luckham, P., et Zhu, S., *Polymer*, 2000, vol. 41, no. 10, p. 3851-3860.
- [139]. Hydrogels. Cai, W., et Gupta, R. B., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2002, p. 7-8.
- [140]. Molecular interactions and macroscopic properties of polyacrylonitrile and model substances. Henrici-Olivé, G., et Olivé, S., *Chemistry*, 1979, p. 123-152.

# Chapitre 2

---

## II. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

### Plan

- Synthèse des membranes auto-supportées de MOFs
- Croissance des MOFs sur des nanofibres de polymère/cation

**SYNTHÈSE DES MEMBRANES  
AUTO-SUPPORTÉES DE MOFS**

Dans cette partie de travail l'électrofilage du PVA et de différents composites formés par le PVA/HKUST-1, PVA/MOF-5, PVA/ZIF-8 sera étudié. Les paramètres d'électrofilage seront optimisés dans le but d'avoir des nanofibres les plus régulières et les plus fines possible ainsi que l'étude de l'effet d'ajout des MOFs sur la morphologie des nanofibres de PVA. Ce sous-chapitre est divisé en trois parties où sont regroupés les différents travaux de recherches menés au cours de ce travail.

1. L'optimisation des conditions d'électrofilage de PVA pur.
2. L'élaboration, par électrofilage, et la caractérisation de nanofibres à base de composites PVA/MOFs.
3. L'utilisation de ces nanofibres pour l'élaboration de membranes auto-supportées de MOFs.

## **I. Electrofilage de PVA**

Les premières étapes de l'étude ont été d'établir les paramètres expérimentaux optimaux permettant l'obtention de nanofibres par électrofilage. Dans ce cadre, nous avons étudié l'effet de la masse moléculaire de polymère (PVA), la concentration de la solution, le taux d'humidité dans la cabine d'électrofilage, le débit et la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur au cours du processus de filage sur la morphologie des fibres produites.

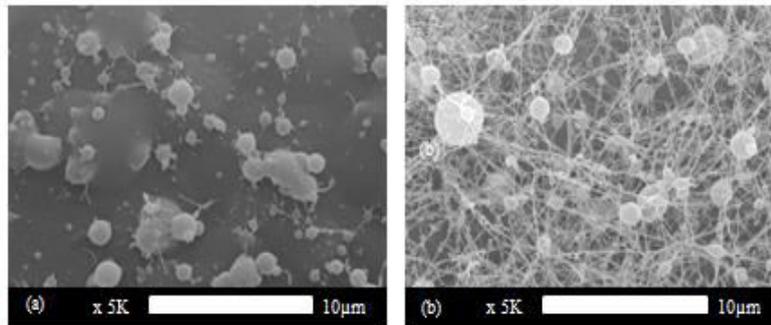
### **I. 1. Effet de la masse moléculaire du polymère**

La masse moléculaire de polymère ainsi que la concentration de la solution à électrofiler présentent une influence importante sur la formation ou la rupture du jet viscoélastique [1].

La figure II. 1 montre l'effet de la variation de la masse moléculaire de polyvinyl alcool (PVA) sur la morphologie des fibres obtenues. En effet, nous avons utilisé deux masses différentes ( $M_{w1}$  : 9000-10000 g/mol) et ( $M_{w2}$  : 20000-30000 g/mol).

Pour un poids moléculaire de (9000-10000 g/mol), la structure fibreuse n'est pas stable et une morphologie contenant de nombreuses perles est observée, indiquant la résistance du jet à l'écoulement. Cette morphologie peut être expliquée par le comportement non newtonien du fluide qui résiste à la rupture du jet viscoélastique conduisant à la formation de minijets (figure II. 1a). En effet, l'application d'un potentiel élevé (30 kV) à la solution polymérique peut améliorer considérablement cette division du jet primaire en une série de minijets [2].

L'augmentation du poids moléculaire jusqu'à (20000-30000 g/mol) provoque plusieurs changements dans la morphologie du non-tissé. Ainsi, nous avons obtenu des filaments perlés. La structure paraît plus stable même en présence des défauts.

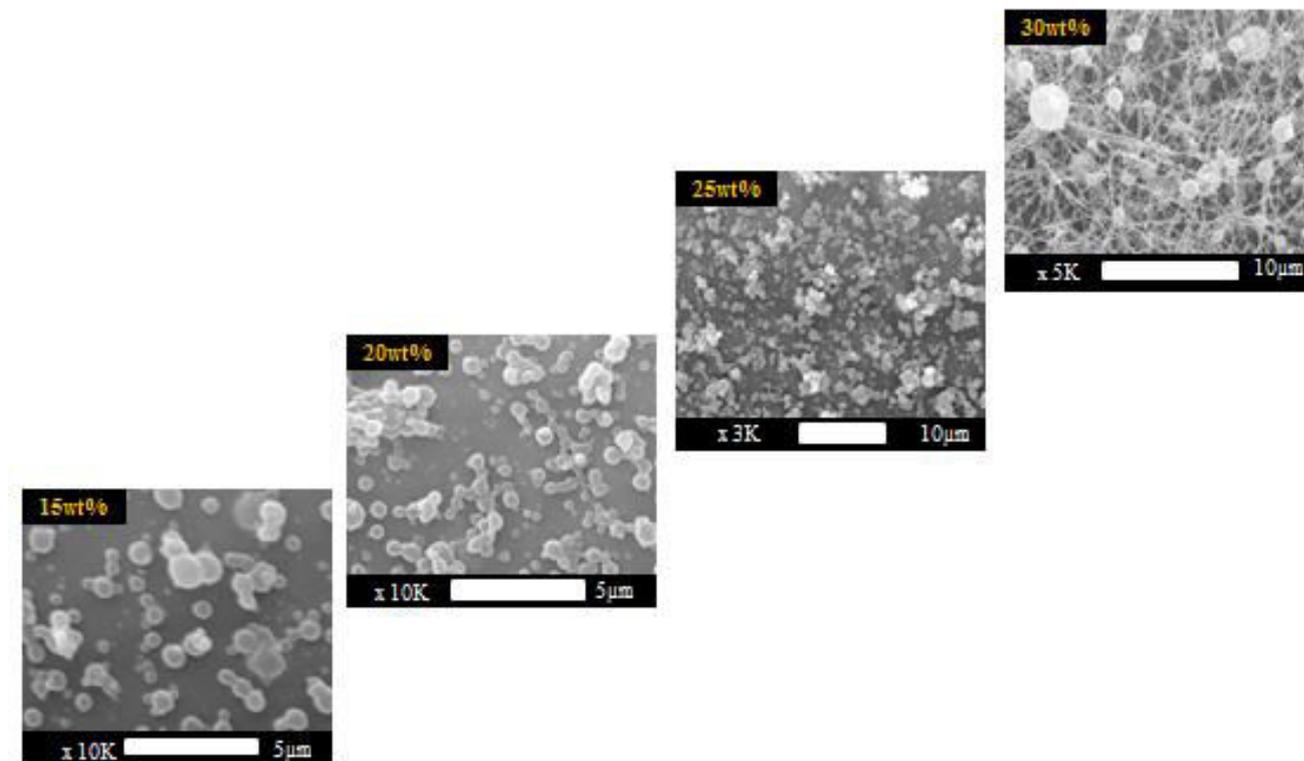


*Figure II. 1. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 30 % RH en fonction de différentes masses moléculaires, (a) 9000–10000 g/mol et (b) 2,000–30000 g/mol (concentration: 30 wt%, Voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h et distance: 20 cm)*

Lors du filage de polymère de faible poids moléculaire, il était impossible d'obtenir des nanofilaments. En conclusion, l'obtention de fibres lors de l'électrofilage impose obligatoirement la présence d'une concentration seuil à laquelle se produit l'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires pour qu'elles soient étirées sous l'effet du champ électrique. Ce résultat est obtenu dans notre travail en utilisant un PVA de (20000-30000 g/mol).

## I. 2. Effet de la concentration de la solution

La figure II. 2 montre l'effet de la concentration de la solution à électrofiler sur la morphologie des fibres obtenues. En effet, lorsque la concentration de la solution est inférieure à 30 % en poids, on a toujours obtenu des gouttelettes de fluide. Les solutions polymériques ayant des viscosités très faibles sont insuffisantes pour la production des filaments. Cependant et à partir d'une concentration de 30 % en poids, on peut facilement observer des changements qualitatifs au niveau de la structure obtenue sous forme des filaments perlés. Comme déjà mentionné dans la littérature [3], une solution de concentration faible possède une viscosité insuffisante pour résister à la déformation des fibres sans défauts en appliquant un champ électrique donné.



*Figure II. 2. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 30 % RH en fonction de différentes concentrations, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, Voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h et distance: 20 cm)*

Pour des solutions diluées, l'absence d'enchevêtrement empêche toute cohésion intermoléculaire [4]. Lors du processus d'électrofilage, lorsque les charges électriques étirent le jet de la solution, la cohésion du jet est absente ce qui provoque des gouttelettes de solutions qui sont éjectées de l'extrémité de l'aiguille et conduit, après évaporation du solvant, à la formation de « perles ». Dans notre cas, la meilleure concentration permettant d'éviter ce problème et avoir des fibres était en utilisant une solution dont la concentration est de 30 % en poids.

### I. 3. Effet d'humidité relative

Les solvants convenables pour l'électrofilage sont les solvants de masses volumiques inférieures à  $1 \text{ g/cm}^3$  [5]. Ainsi, dans notre travail, le DMSO comme un solvant, présente une masse volumique ( $1,095 \text{ g/cm}^3$ ) et un point d'ébullition ( $189 \text{ }^\circ\text{C}$ ) élevés. Ces constantes physiques sélectionnées sont données dans la littérature [6] et peuvent expliquer les difficultés d'électrofilage rencontrées à température ambiante.

Afin de résoudre ce problème, une solution de 30 % en poids de PVA dissous dans le DMSO a été électrofilée sous l'effet de six taux d'humidité différents : 50 %, 40 %, 30 %, 20 %, 15 % et 10 %. L'humidité est le seul facteur varié pendant cette expérience.

Les résultats de la figure II. 3 montrent que lorsque l'humidité relative est située entre 40-50 %, la solution de PVA ne peut pas être électrofilée. Nous avons obtenu toujours des gouttelettes du solvant de différentes tailles.

La diminution de l'humidité jusqu'à 30 % a provoqué une différence visible dans la morphologie. En effet, il y a une diminution progressive dans le taux de gouttes occupant la surface avec l'apparition de quelques filaments perlés. Cependant, en arrivant à un taux d'humidité de 20 %, le changement de la morphologie devient plus clair. On a pu obtenir des fibres lisses, uniformes et avec un faible nombre d'instabilités. Le diamètre moyen des fibres mesuré dans cette condition était d'environ 125 nm. Une diminution supplémentaire de l'humidité jusqu'à 15 %, permet d'avoir une diminution du taux d'instabilités et de la taille des fibres. En effet, le diamètre moyen des nanofibres dans ce cas était de l'ordre de 170 nm. Cependant, lorsque l'humidité relative est encore diminuée à 10 %, la forme du mat de fibres reste la même, mais plusieurs billes commencent à réapparaître. Dans ce cas, les nanofibres possèdent un diamètre moyen plus élevé aux alentours de 260 nm.

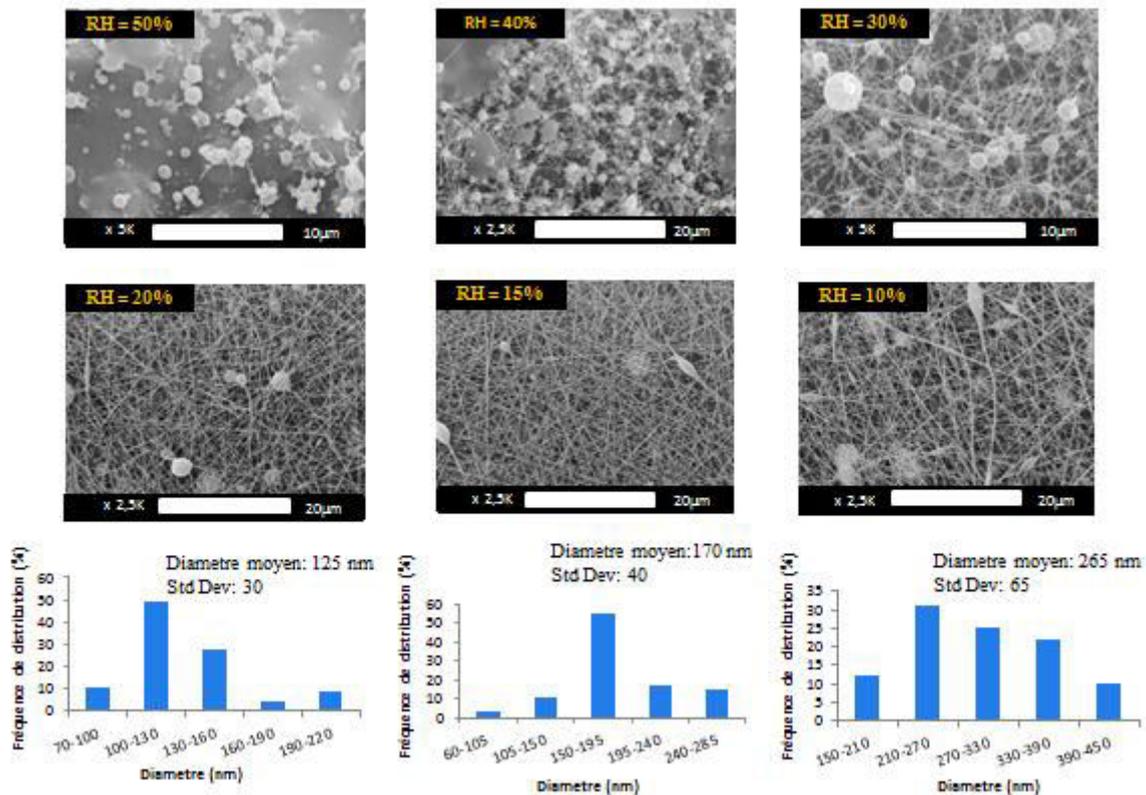


Figure II. 3. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée en fonction de différents taux d'humidité, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, concentration: 30 wt%, voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h et distance: 20 cm)

D'après les résultats obtenus dans la section précédente, l'électrofilage de PVA est effectué avec succès en travaillant dans des environnements de faible taux d'humidité. Il est important de remarquer que l'influence de l'humidité relative pendant le processus d'électrofilage sur la morphologie des nanofibres a été très significative.

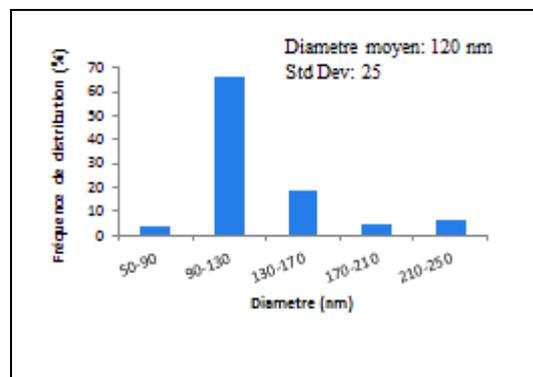
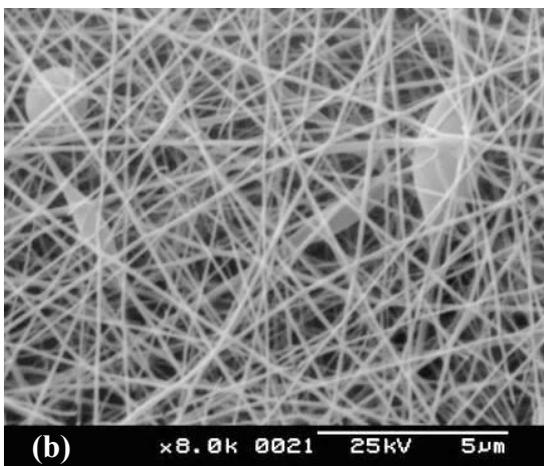
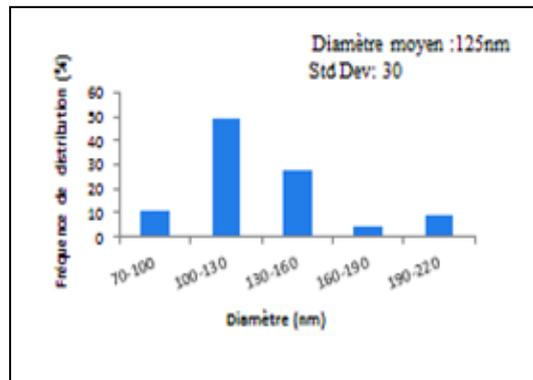
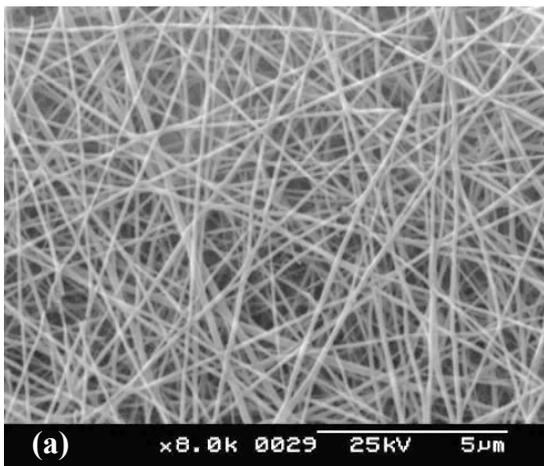
Les meilleures conditions d'électrofilage de PVA ont été obtenues en fixant le taux d'humidité entre 15-20 %.

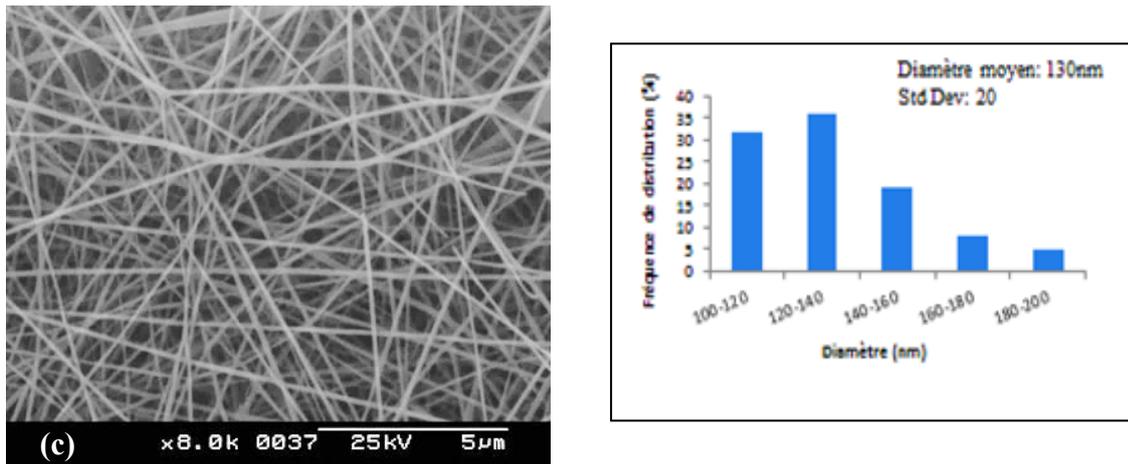
Il semble qu'il y a une certaine valeur critique d'humidité au-delà de laquelle les fibres deviennent larges et le processus de filage est instable.

#### I. 4. Effet de débit

La structure morphologique des nanofibres de PVA peut être légèrement modifiée en fonction du débit délivré comme le montre la figure II. 4. En effet, avec un débit de 0,1 mL/h, la morphologie des fibres était uniforme avec un diamètre moyen d'environ 125 nm. En diminuant le débit jusqu'à 0,05 mL/h, on a observé l'apparition de grandes perles sur les fibres avec la diminution de leurs diamètres jusqu'à 120 nm. En diminuant d'avantage la

vitesse d'alimentation à 0,025 mL/h, les fibres sont devenues un peu larges avec un diamètre moyen d'environ 130 nm. En effet, ce changement de diamètre peut être expliqué par le fait que lorsque le débit d'alimentation dépasse une valeur critique, la vitesse de distribution du jet à travers la pointe capillaire dépasse également la vitesse à laquelle la solution a été enlevée de la pointe par les forces électriques [7] et provoque l'augmentation des tailles de filaments. Ce changement dans l'équilibre de masse a abouti à un jet continu non stable et provoque la formation des fibres perlées.





*Figure II. 4. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, concentration: 30 wt%, voltage: 30 kV, distance: 20 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h*

Les résultats obtenus ont montré que le débit d'alimentation pourrait affecter légèrement le processus d'électrofilage. Ainsi, la meilleure morphologie fibreuse uniforme et continue a été produite en travaillant avec un débit de 0,1 mL/h.

### I. 5. Effet de la distance

La distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur appelée aussi la distance de travail possède également une influence significative sur la morphologie des fibres formées [8].

Pour évaluer l'effet de la distance sur la morphologie des nanofibres de PVA, nous avons réalisé l'électrofilage de PVA en faisant varier la distance entre 10, 20 et 30 cm.

Comme le montre la figure II. 5, le diamètre moyen des fibres de PVA a augmenté de 120 nm (10 cm) à 155 nm (30 cm).

En fixant la distance à 10 cm, la morphologie des fibres n'est pas homogène avec une présence des perles. Cet aspect peut être expliqué par la force électrostatique très élevée induite entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur séparés par cette courte distance, et qui est à l'origine des forces déséquilibrées appliquées sur l'écoulement du jet [9]. Alors qu'avec une distance de 20 cm, les fibres obtenues présentent une morphologie homogène avec une disparition totale des perles. Les nanofibres ont un diamètre moyen de 125 nm. Lorsque la distance de travail augmente jusqu'à 30 cm, l'uniformité des fibres diminue et même quelques ruptures au niveau des fibres sont observées avec la réapparition de défauts. Ce résultat est dû au champ électrique faible appliqué et qui ne peut pas résister à la rupture de jet lors de l'étirement [9].

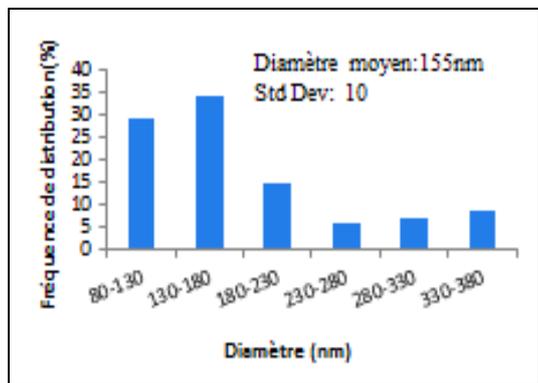
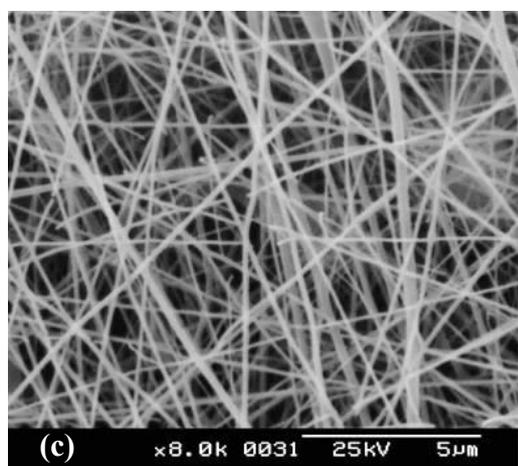
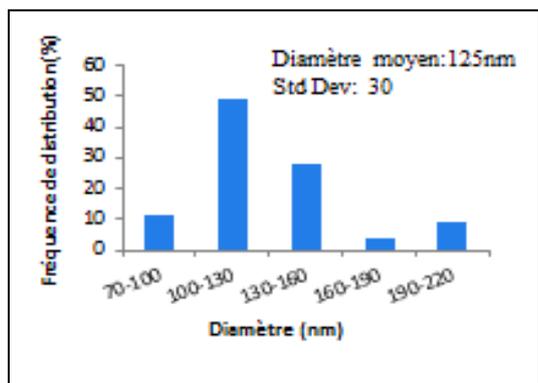
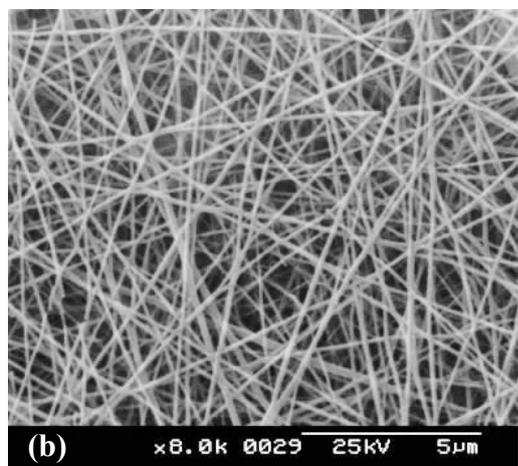
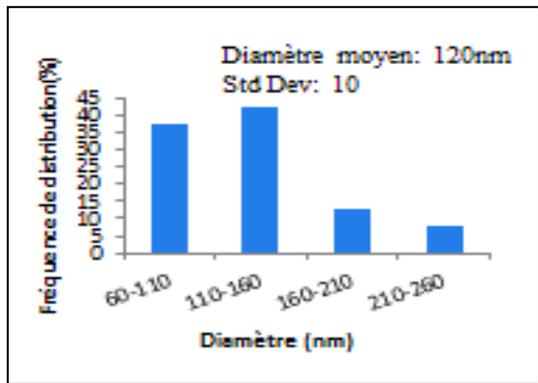
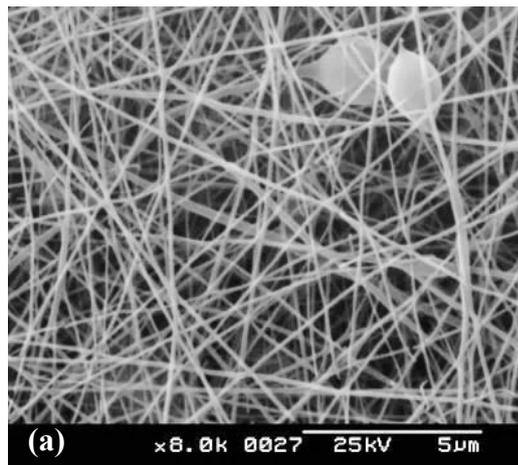


Figure II. 5. Clichés MEB d'une solution de PVA électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 20000–30000 g/mol, concentration: 30 wt%, voltage: 30 kV, débit: 0,1 mL/h):  
(a) 10 cm; (b) 20 cm et (c) 30 cm

Selon les résultats obtenus, les nanofibres sont formées uniformément et le diamètre moyen augmente avec l'augmentation de la distance. La meilleure condition permettant d'avoir des

nanofibres avec une morphologie de bonne qualité et homogène est de fixer le collecteur à 20 cm loin de l'extrémité de l'aiguille.

En conclusion, et d'après les photos MEB présentées ci-dessus, on peut déduire que les conditions optimales permettant d'électrofiler le polyvinyl alcool (PVA) en présence de DMSO sont : une concentration de 30 % en poids, un voltage de 30 kV, un débit de 0,1 mL/h, une distance de 20 cm et une aiguille dont le diamètre est de 0,6 mm. En utilisant ces paramètres, on peut obtenir des nanofibres avec un diamètre moyen inférieur à 130 nm.

Les nouvelles fonctions attendues des nanofibres composites sont étudiées dans la partie suivante. En effet, l'électrofilage de PVA en présence de certains nanomatériaux tels que le HKUST-1, le MOF-5 et le ZIF-8 est effectué en gardant les conditions d'électrofilage optimisées dans la section précédente mais en faisant varier le débit et la distance afin d'avoir des nanofibres les plus fines possibles.

## **II. Electrofilage de composite de PVA/HKUST-1**

Comme décrit dans la partie expérimentale, nous avons préparé différents composites PVA/MOFs. La démarche générale consiste à faire la synthèse des MOFs en présence du polymère. Cette démarche apporte un avantage par rapport à la méthode de l'introduction des MOFs dans la solution du polymère souffrant de problème d'homogénéité et de ségrégation de phases dans les solutions préparées. Alors, l'utilisation du PVA, aux propriétés chélatantes bien connues vis-à-vis de différents cations métalliques, a permis de former des mélanges homogènes PVA/Cations. L'ajout du linker n'est pas suffisant pour initier la formation des MOFs. En effet, le DMSO et le PVA vont stabiliser les cations métalliques par leurs faibles liaisons de coordination. Cependant, l'ajout de la base déclenche la formation des MOFs qui se réalisera, dans ces conditions, sous un contrôle cinétique de transfert de la matière. Ces conditions conduiront à la formation de composites homogènes avec une limitation de la croissance des cristaux de MOFs.

### **II. 1. Caractérisation par la microscopie à balayage électronique (MEB)**

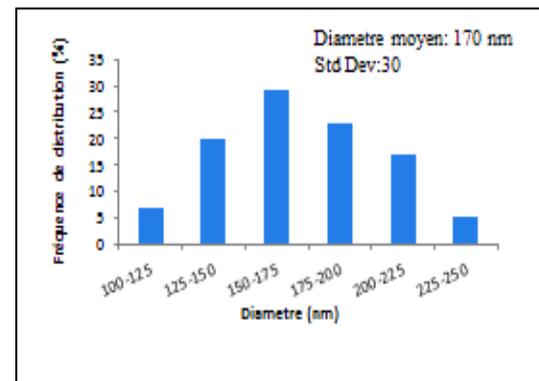
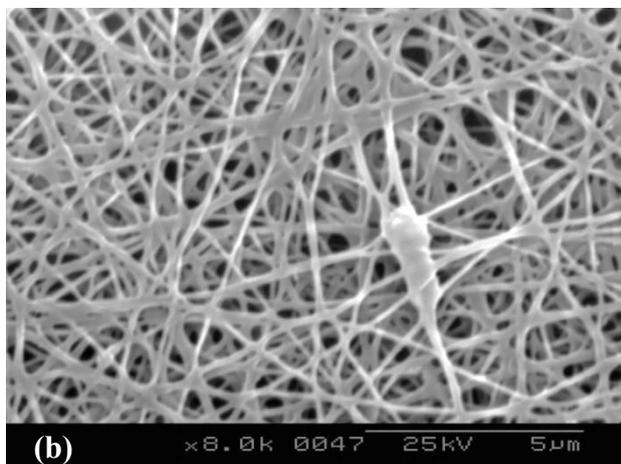
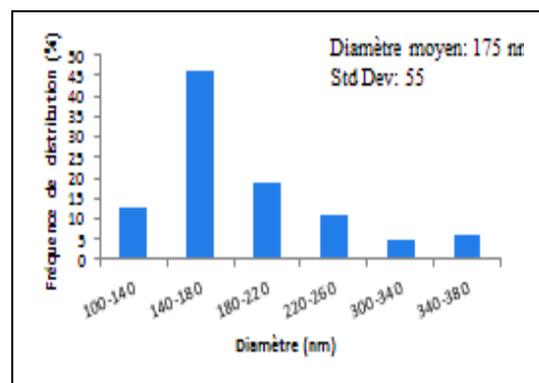
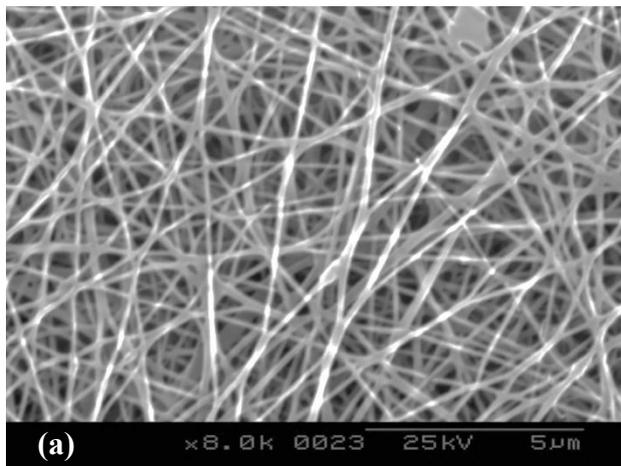
#### ***II. 1. 1. Effet de débit***

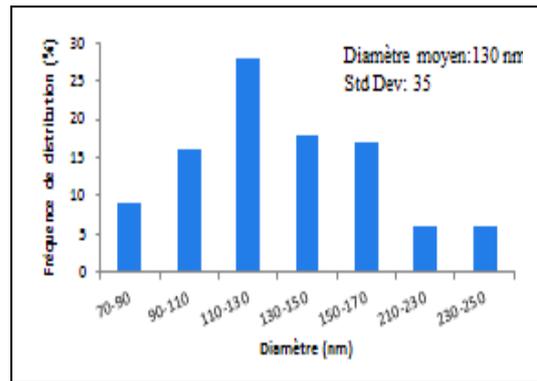
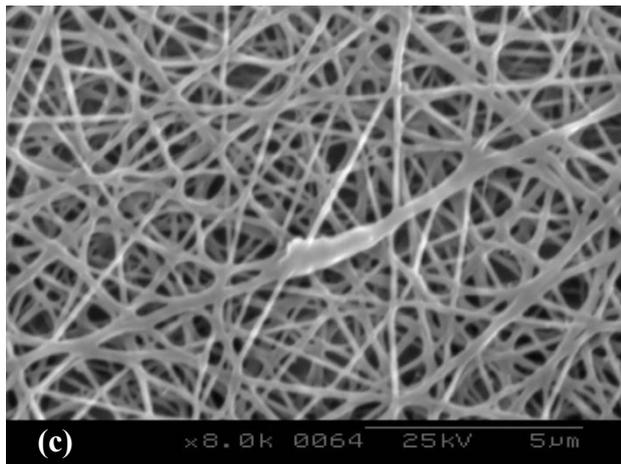
Trois débits d'alimentation (0,1 ; 0,05 et 0,025 mL/h) ont été choisis pour déterminer l'effet du taux d'injection sur la morphologie de fibres produites. Les autres paramètres tels que la

concentration, le voltage et la distance ont été maintenus constants à 30 % en poids, 30 kV et 20 cm, respectivement.

La figure II. 6 présente les photos MEB des nanofibres de PVA/HKUST-1 électrofilées en fonction du débit. On remarque que lorsque la vitesse d'alimentation a diminué de 0,1 à 0,025 mL/h, le diamètre moyen des fibres a diminué de 175 à 130 nm, respectivement.

Ces résultats montrent que le diamètre et l'uniformité des nanofibres obtenus sont fortement influencés par le débit d'alimentation. Cependant, cette diminution de débit provoque aussi l'apparition des fibres branchées.





*Figure II. 6. Clichés MEB d'une solution de PVA/HKUST-1 électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, (Concentration: 30 wt% PVA+HKUST-1, voltage: 30 kV et distance: 20 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h*

Ainsi, le meilleur débit choisi pour avoir des nanofibres dont la morphologie est homogène dans ce cas était à 0,1 mL/h.

### **II. 1. 2. Effet de la distance**

La distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur présente un effet significatif sur la morphologie des nanofibres obtenues comme montré dans la littérature [8].

Dans ce cadre, trois distances différentes ont été choisies (10, 20 et 25 cm) pour étudier cet effet sur la morphologie des nanofibres obtenues à partir du composite PVA/HKUST-1. La figure II. 7 présente les photos MEB des nanofibres récupérées à la fin de ces essais. Les premières tentatives de production de fibres à partir du composite mettent en évidence la présence des agrégats dans les mats de fibres produites. Ces particules de Cu-MOF (HKUST-1) sont disposées sous forme des perles d'un collier « a necklace ». Ce résultat confirme que nos particules de HKUST-1 sont bien réparties à l'intérieur des fibres de PVA avec une surface un peu rugueuse. Ces résultats sont probablement proches de ce qui est obtenu depuis 2011 avec Rose et ses collaborateurs en produisant de fibres à partir d'une suspension de HKUST-1 dans une solution de (PS) [10].

On constate que lorsque la distance a augmenté de 10 à 25 cm, le diamètre moyen des nanofibres obtenues augmente également de 160 à 180 nm. Une augmentation de la distance donne plus de temps à l'évaporation du solvant [11], fournissant de larges nanofibres mais avec une distribution de diamètre plus uniforme.

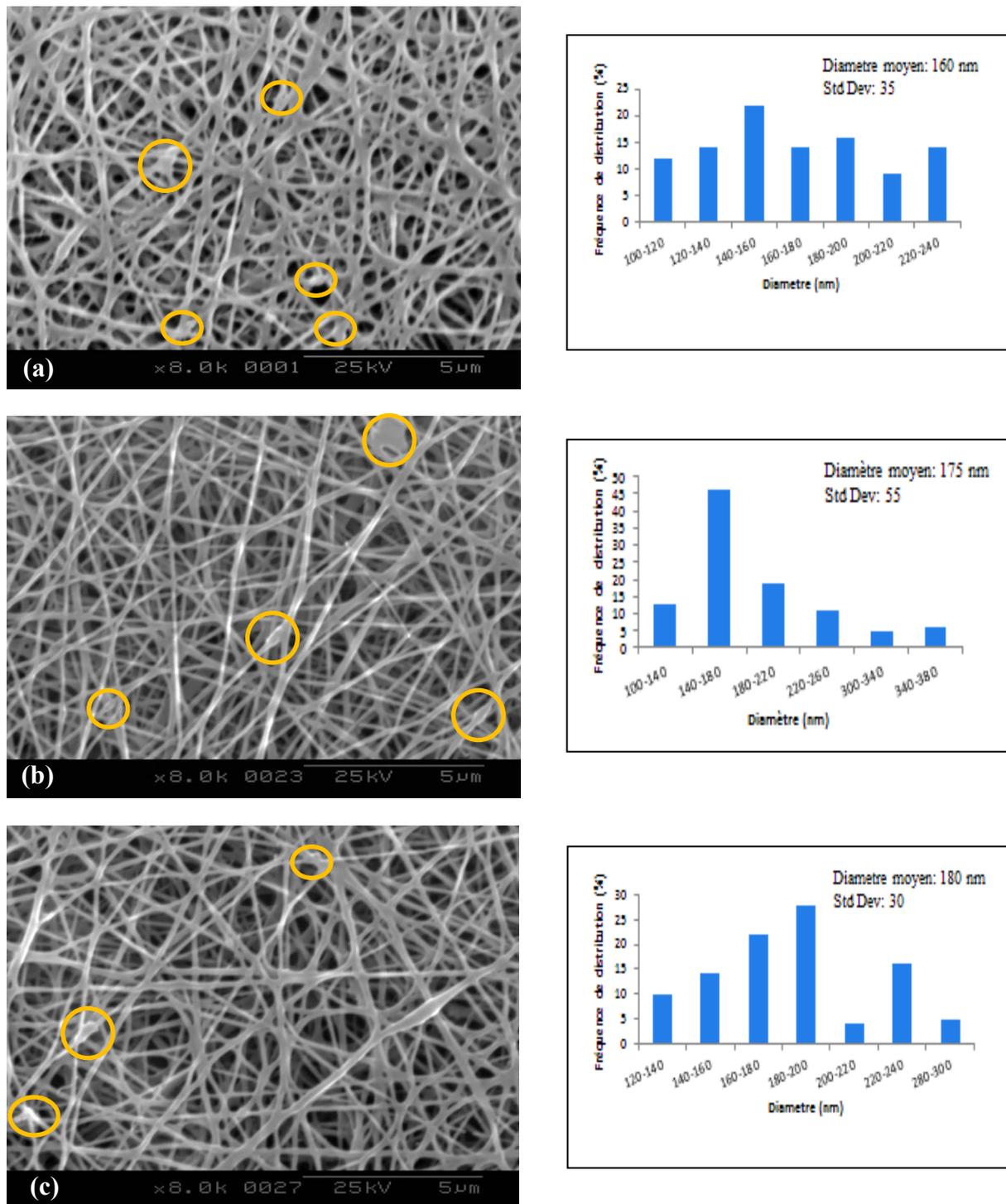


Figure II. 7. Clichés MEB d'une solution de PVA/HKUST-1 électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, (Concentration: 30 wt% PVA+HKUST-1, voltage: 30 kV et débit: 0,1 mL/h):

(a) 10 cm, (b) 20 cm et (c) 25 cm

En général, la distance de l'extrémité de l'aiguille au collecteur est considérée dans les processus d'électrofilage usuels comme un paramètre pour contrôler la taille des fibres. Dans notre cas, la distance peut être négligeable puisqu'elle présente un faible effet sur la

morphologie de nanofibres formées. La meilleure distance permettant d'avoir des nanofibres dont la distribution est la plus homogène dans ce cas était à 20 cm.

En conclusion, et d'après les photos MEB présentées précédemment, on peut déduire que les meilleures conditions optimales permettant de produire des nanofibres à partir d'un composite formé de PVA/HKUST-1 dont la morphologie est homogène et régulière sont : une concentration de 30 % en poids de solution de PVA, un voltage de 30 kV, un débit de 0,1 mL/h, une distance de 20 cm et une aiguille dont l'ordre de diamètre est de 0,6 mm. En respectant ces conditions de travail, on peut obtenir des nanofibres avec un diamètre moyen de l'ordre de 175 nm.

## II. 2. Caractérisation de nanofibres PVA/HKUST-1 par IR

La caractérisation par IR des nanofibres formées par le composite PVA/HKUST-1 est illustrée dans la figure II. 8. Le spectre montre deux bandes d'adsorption vers 1030 et 1108  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des groupements phényle [12].

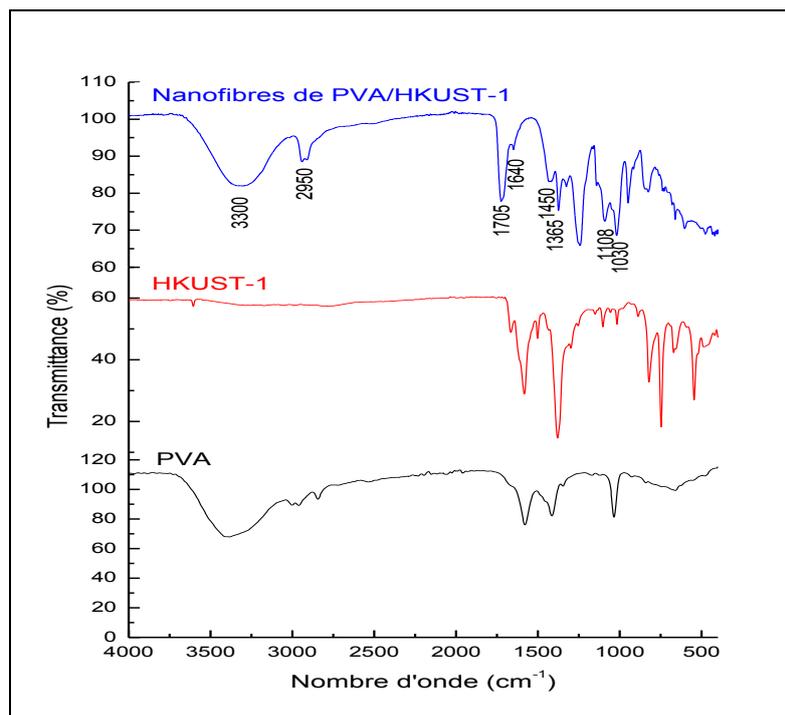


Figure II. 8. Spectre IR des nanofibres de PVA/HKUST-1

De plus, la présence des bandes supplémentaires entre 1300 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  est un argument qui indique la coordination de groupement ( $\text{COO}^-$ ) avec les ions de cuivre. Plus précisément, les bandes situées vers 1709, 1640, 1450 et 1365  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques des groupements carboxylates de  $\text{H}_3\text{BTC}$ , respectivement [12,

13]. De plus, les deux bandes d'adsorption observées vers  $3300$  et  $2950\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées respectivement à l'étirage de la liaison (O-H) et (C-H) de PVA pur.

### II. 3. Caractérisation de nanofibres PVA/HKUST-1 par DRX

La figure II. 9 présente les diffractogrammes par rayons X de cristaux de HKUST-1 et des nanofibres obtenues à partir du composite formé par PVA/HKUST-1. Le spectre attribué aux nanofibres de PVA/HKUST-1 montre une structure similaire à celle du modèle simulé. En effet, les deux diffractogrammes s'accordent bien en intensité et en position de pics. Les nanofibres obtenues possèdent une symétrie cubique (groupe d'espace Fm-3m) avec une constante de réseau  $a = 26,343\text{ \AA}$ . Ainsi ce résultat est en accord avec un travail publié précédemment [14].

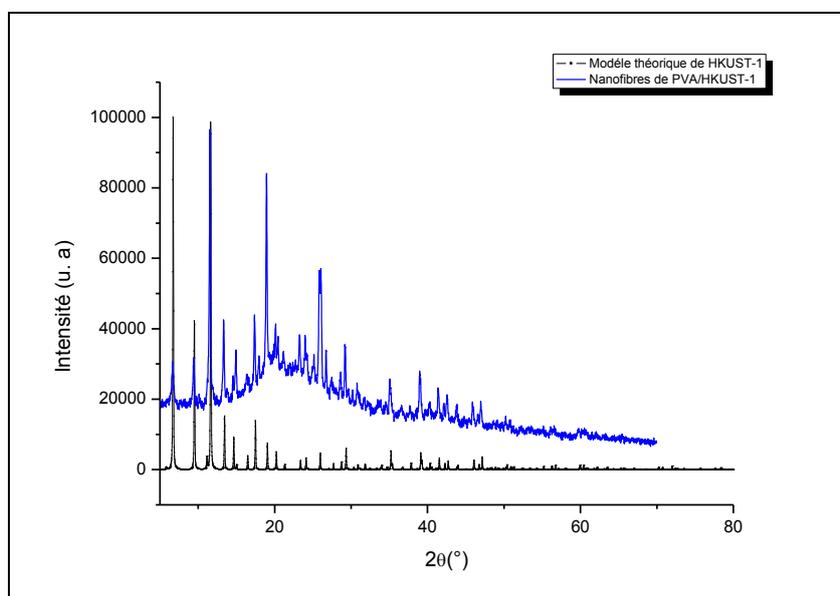


Figure II. 9. Diffractogramme de nanofibres de PVA/HKUST-1

### II. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanofibres PVA/HKUST-1

L'analyse thermogravimétrique sous Azote ( $N_2$ ) des nanofibres obtenues à partir du composite PVA/HKUST-1 est évaluée dans la figure II.10.

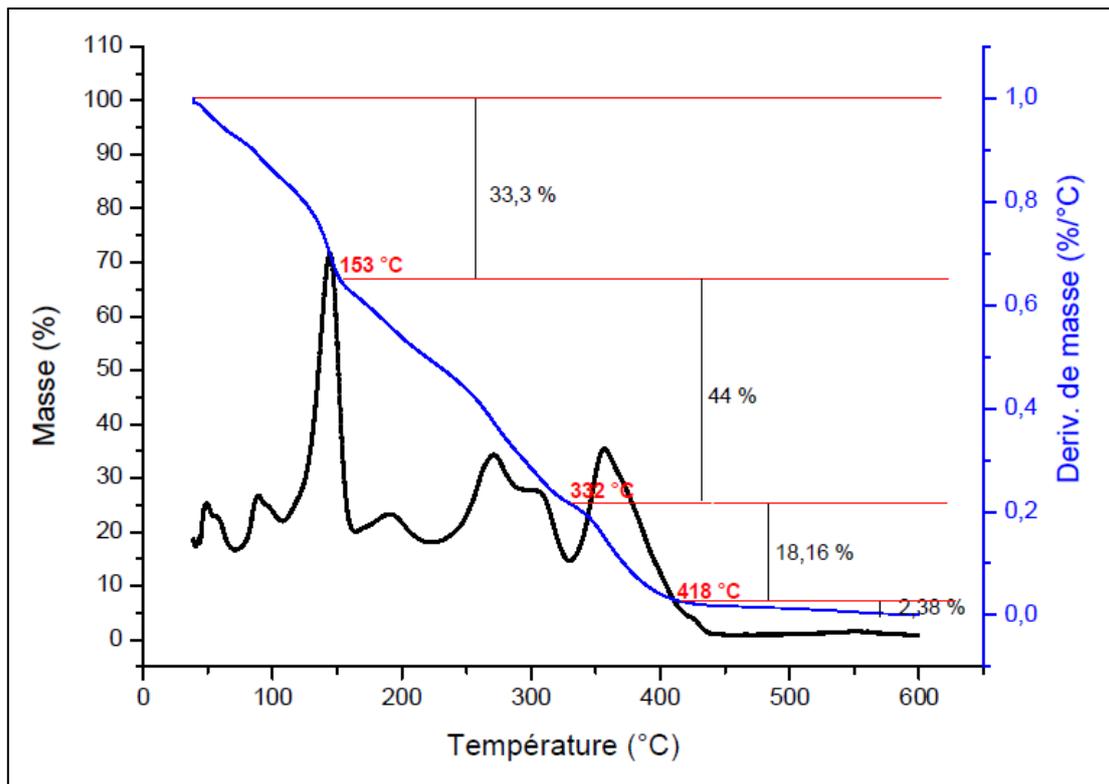


Figure II. 10. Thermogramme de nanofibres de PVA/HKUST-1

D'après cette analyse, on peut diviser notre thermogramme en 4 régions successives : région d'absorption d'humidité, région de dégradation thermique du polymère (PVA), région de dégradation thermique de notre matériau (HKUST-1) et région résiduelle.

Une 1<sup>ère</sup> région située vers 153 °C correspond à une perte de masse de 33,3 % due au départ des molécules de solvant piégées dans les pores du composé est enregistrée [15, 16].

Une 2<sup>ème</sup> région située entre 153-332 °C correspond à une perte de masse de 44 % due à la dégradation du notre polymère (PVA) [15].

Une 3<sup>ème</sup> région située entre 332-418 °C correspond à une perte de masse de 18,16 % due à la décomposition du notre matériau (HKUST-1). Alors qu'une 4<sup>ème</sup> région située au-delà de 418 °C correspond à une perte de masse de 2,38 % due à la formation des oxydes de cuivre, de cuivre métallique ou de carbone résiduel faiblement cristallisé suite à la décomposition du notre matériau (HKUST-1) [16].

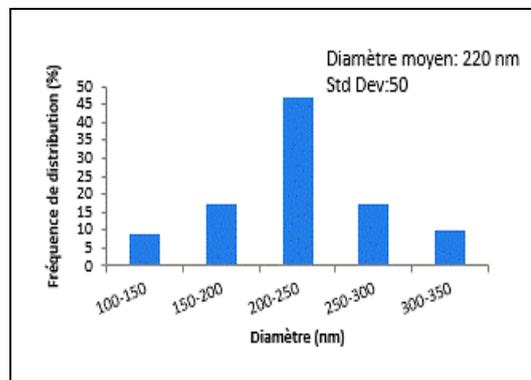
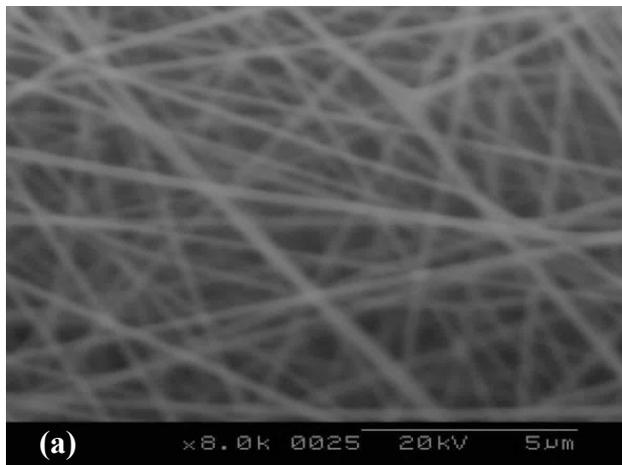
### III. Electrofilage de composite PVA/MOF-5

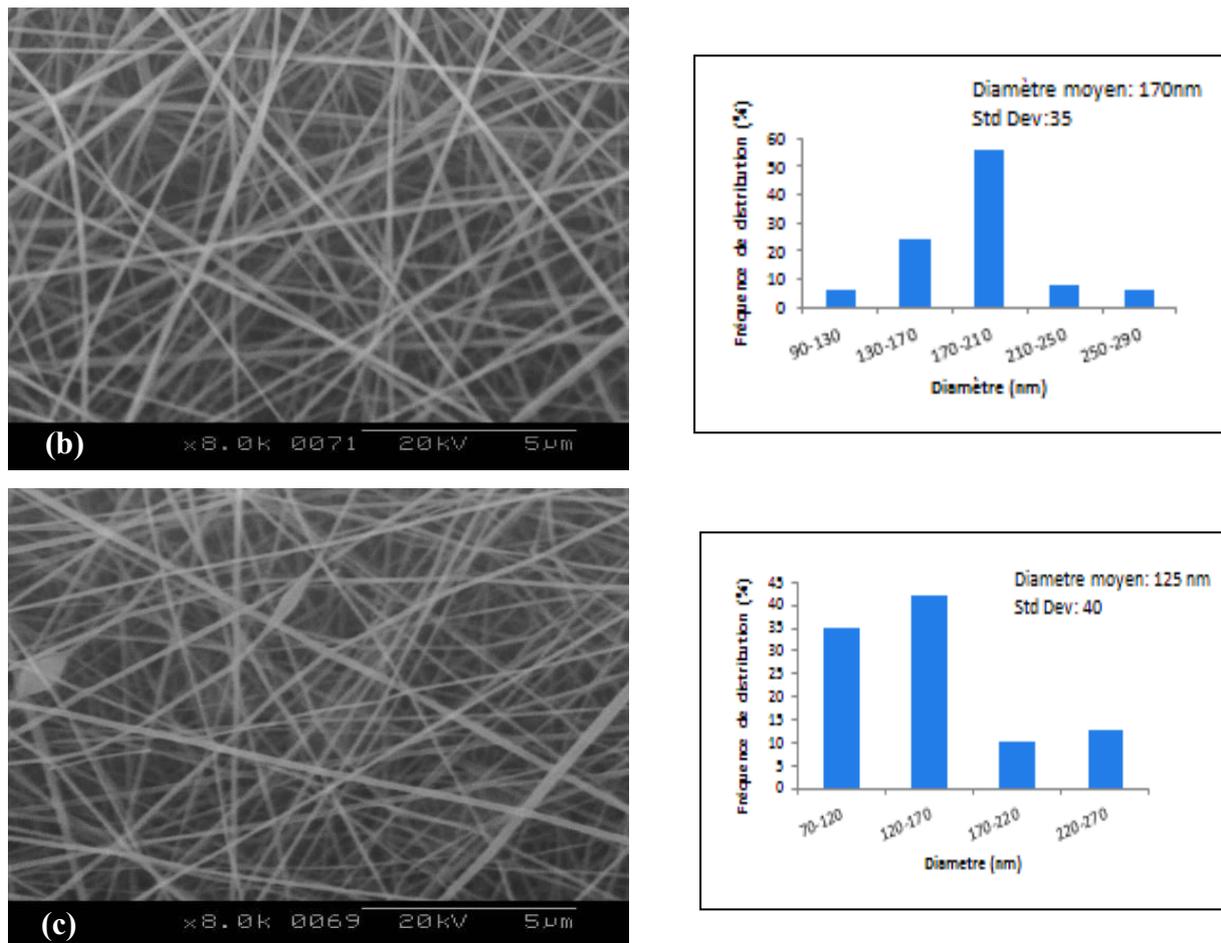
#### III. 1. Caractérisation par la microscopie à balayage électronique (MEB)

##### III. 1. 1. Effet de débit

Comme déjà mentionné précédemment, le débit est un facteur important dans le processus d'électrofilage. Ainsi, dans cette partie nous avons étudié son effet sur les nanofibres formées à partir de composite de PVA/MOF-5. La structure morphologique est légèrement modifiée en changeant le débit d'alimentation de la solution comme indiqué dans la figure II. 11. Ainsi, la diminution de taux d'injection de 0,1 mL/h à 0,05 mL/h provoque une diminution du diamètre des fibres de 220 à 170 nm, respectivement.

Avec un débit de 0,025 mL/h, on a observé l'apparition de quelques instabilités sous forme de perles allongées mais avec un diamètre moyen assez petit de l'ordre de 125 nm. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que lorsque le débit dépasse la vitesse à laquelle le jet a été initialement retiré de la pointe de l'aiguille via les forces électriques [7], un jet instable est formé produisant par la suite des nanofibres perlées.





*Figure II. 11. Clichés MEB d'une solution de PVA/MOF-5 électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, (Concentration: 30 wt% PVA+MOF-5, voltage: 30 kV et distance: 15 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h*

A partir de ces images MEB, on peut déduire que l'augmentation de débit permet la formation de nanofibres de taille plus grande. En outre, les nanofibres obtenues ont un diamètre moyen inférieur à 220 nm dans les différentes conditions.

### **III. 1. 2. Effet de la distance**

La figure II. 12 présente les photos MEB de fibres électrofilées avec une concentration de 30 % en poids de PVA et du MOF-5, sous une tension de 30 kV, un débit de 0,1 mL/h et en fonction de différentes distances. Comme on les a observées, les morphologies des mats de fibres étaient différentes pour chaque échantillon.

Ces images révèlent une distribution homogène des nanoparticules de MOF-5 à l'intérieur des fibres avec une surface polymérique lisse. Les nanofibres ont une morphologie régulière avec des petites variations en diamètre. En effet, la série d'expériences qui a été réalisée en faisant

varier la distance entre l'extrémité de l'aiguille et la plaque collectrice montre que le diamètre moyen des nanofibres a légèrement augmenté de 190 vers 200 nm en augmentant la distance de 10 à 20 cm, respectivement.

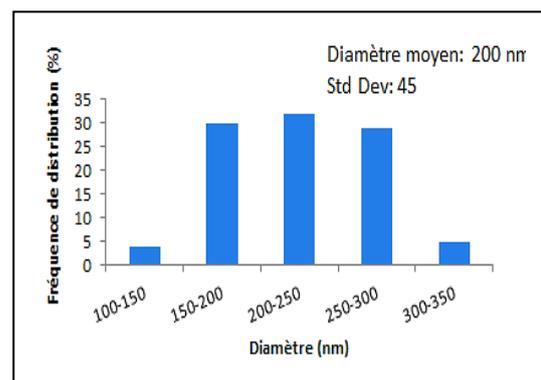
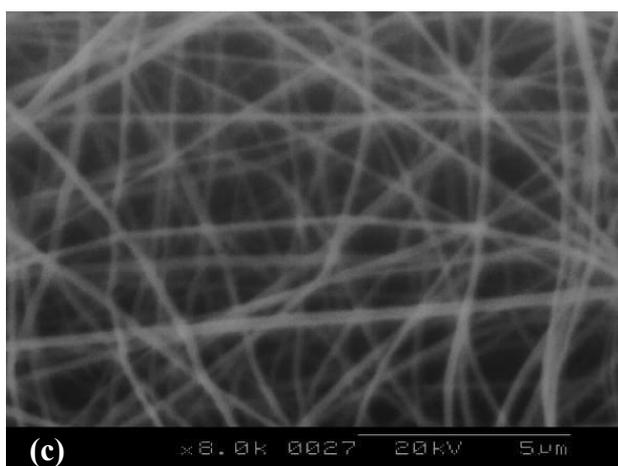
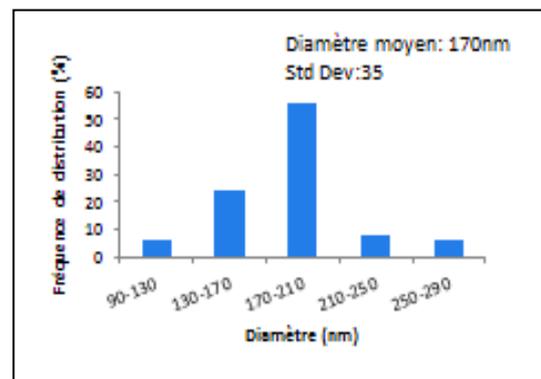
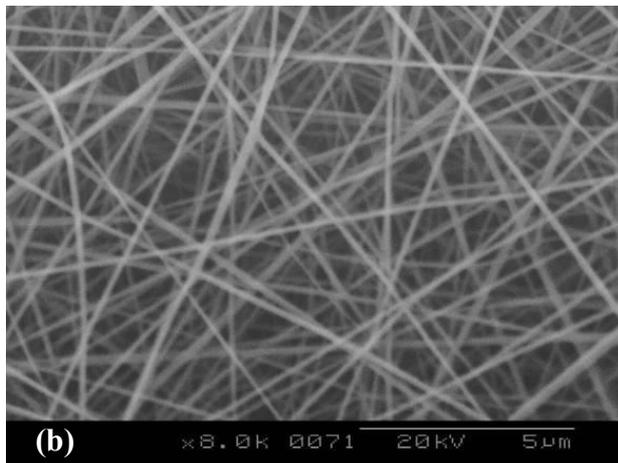
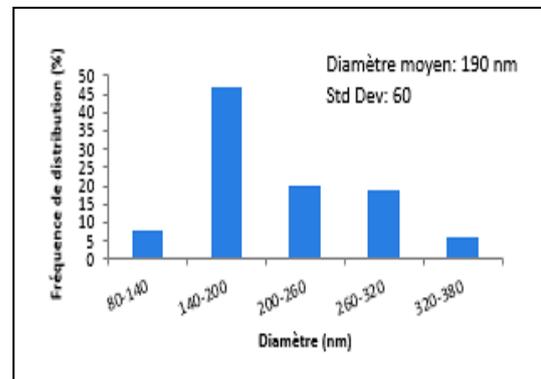
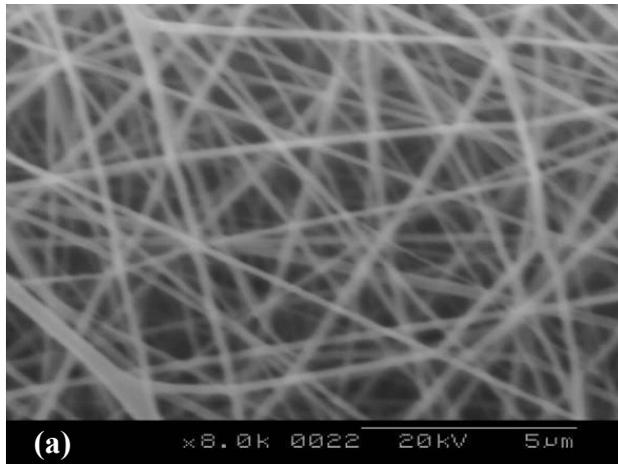


Figure II. 12. Clichés MEB d'une solution de PVA/MOF-5 électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, (Concentration: 30 wt% PVA+MOF-5, voltage: 30 kV et débit: 0,05 mL/h): (a) 10 cm, (b) 15 cm et (c) 20 cm

Donc, au cours de l'électrofilage du composite formé par PVA/MOF-5, on a pu montrer que la morphologie de nanofibres obtenues est faiblement affectée par la distance. Cependant, la meilleure condition permettant de produire la morphologie la plus fine possible était à 15 cm.

En conclusion, les conditions optimales permettant l'électrofilage du composite PVA/MOF-5 et l'obtention d'une meilleure morphologie est de travailler avec une concentration constante de 30 % en poids de PVA sous une tension de 30 kV, un débit de 0,05 mL/h, une distance de 15 cm et avec un diamètre d'aiguille de 0,6 mm.

### III. 2. Caractérisation de nanofibres PVA/MOF-5 par IR

La figure II. 13 montre le spectre IR de nanofibres obtenues à partir du composite PVA/MOF-5. En effet, ce spectre confirme la présence des groupements fonctionnels présents dans le MOF-5. La région habituelle située entre 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$  présente le groupement carboxylique fonctionnel (COO) [17].

Précisément, les pics d'absorption localisés à 1575 et 1501  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribués à la vibration d'étirement asymétrique de la fonction (COO) d'acide carboxylique, alors que la bande située à 1391  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'étirement symétrique [17]. Les bandes situées entre 700-1200  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être liées à la vibration hors du plan du groupement téréphtalate [18]. En effet, les faibles pics observés entre 950-1170  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être dus à l'étirement dans le plan des groupements C-H aromatiques du cycle benzénique présents dans l'acide téréphtalique [19]. Alors que les bandes situées entre 650-820  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à l'étirement hors du plan des groupements C-H aromatiques du cycle benzénique d'acide téréphtalique [19].

Le pic d'absorption observé vers 537  $\text{cm}^{-1}$  est attribué à l'unité de construction secondaire (SBU) de MOF-5, qui représente la vibration (Zn-O) du complexe  $\text{Zn}_4\text{O}$  coordonné tétraédriquement [17, 18].

Cependant, on peut remarquer également la diminution des intensités des pics vu la présence de PVA dans les nanofibres. De plus, les bandes d'adsorption observées vers 3300, 2900, 1700 et 1100  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à l'étirement de liaisons (O-H), (C-H), de groupement carbonyle (C=O) et (C-O) de PVA pur, respectivement.

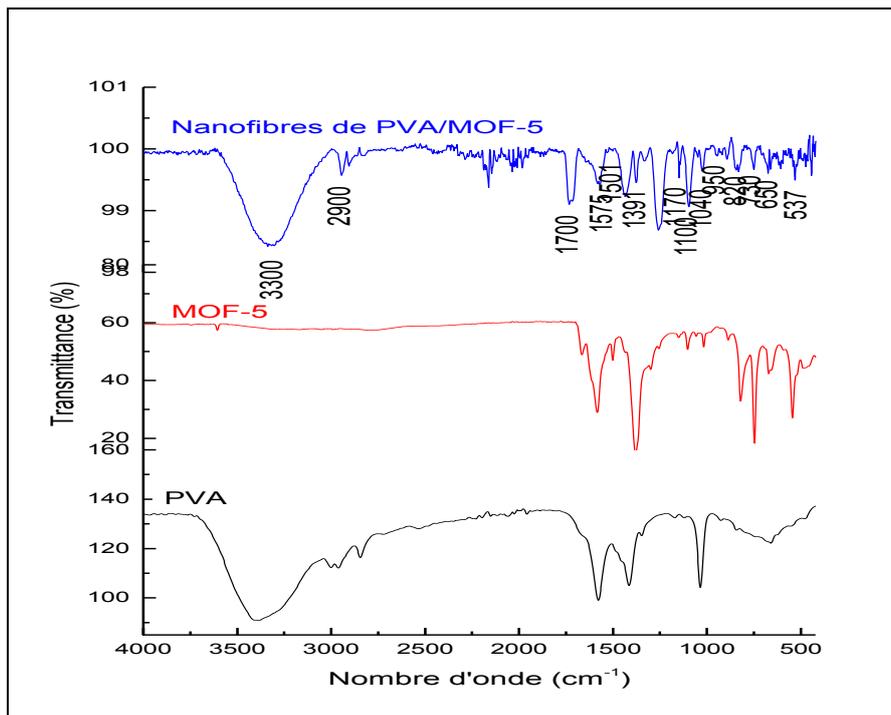


Figure II. 13. Spectre IR de nanofibres de PVA/MOF-5

### III. 3. Caractérisation de nanofibres PVA/MOF-5 par DRX

La figure II. 14 présente le diffractogramme simulé de cristaux de MOF-5 vis-à-vis celui des nanofibres obtenues à partir du composite formé par MOF-5/PVA.

Le diffractogramme obtenu des nanofibres de MOF-5/PVA s'approche du motif simulé mais avec un faible décalage dans certains pics. On obtient évidemment le même groupe d'espace (Fm-3m) avec une constante de réseau  $a = 25,8849 \text{ \AA}$ . Les résultats confirment la structure cubique ordonnée et la cristallinité de ces nanofibres. Cependant, des pics supplémentaires ont été observés puisque les MOF-5 de notre échantillon sont renfermés dans les nanofibres de PVA. Ainsi, notre composite présente une réponse similaire à celles publiées précédemment [20, 21].

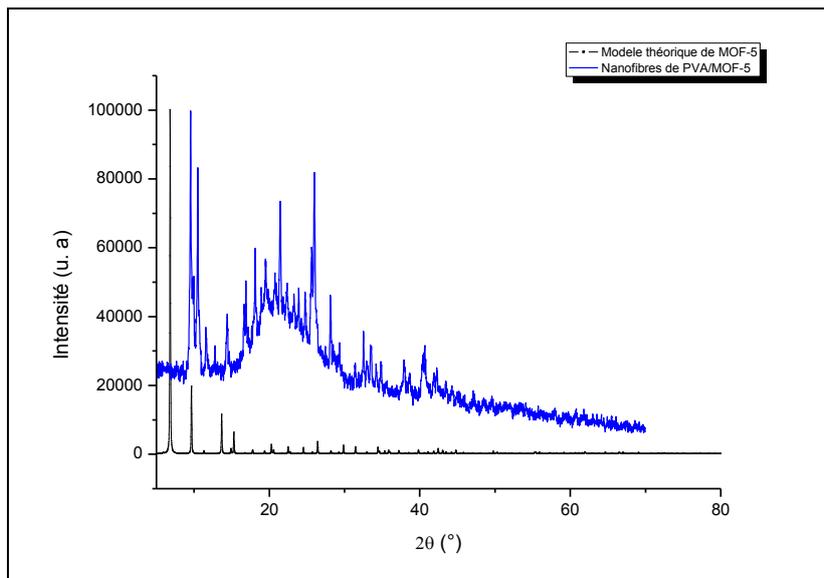


Figure II. 14. Diffractogramme de nanofibres de PVA/MOF-5

### III. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanofibres PVA/MOF-5

Afin d'évaluer son comportement thermique, la membrane électrofilée à partir du composite PVA/MOF-5 est analysée par thermogravimétrie sous flux d'azote (Figure II. 15).

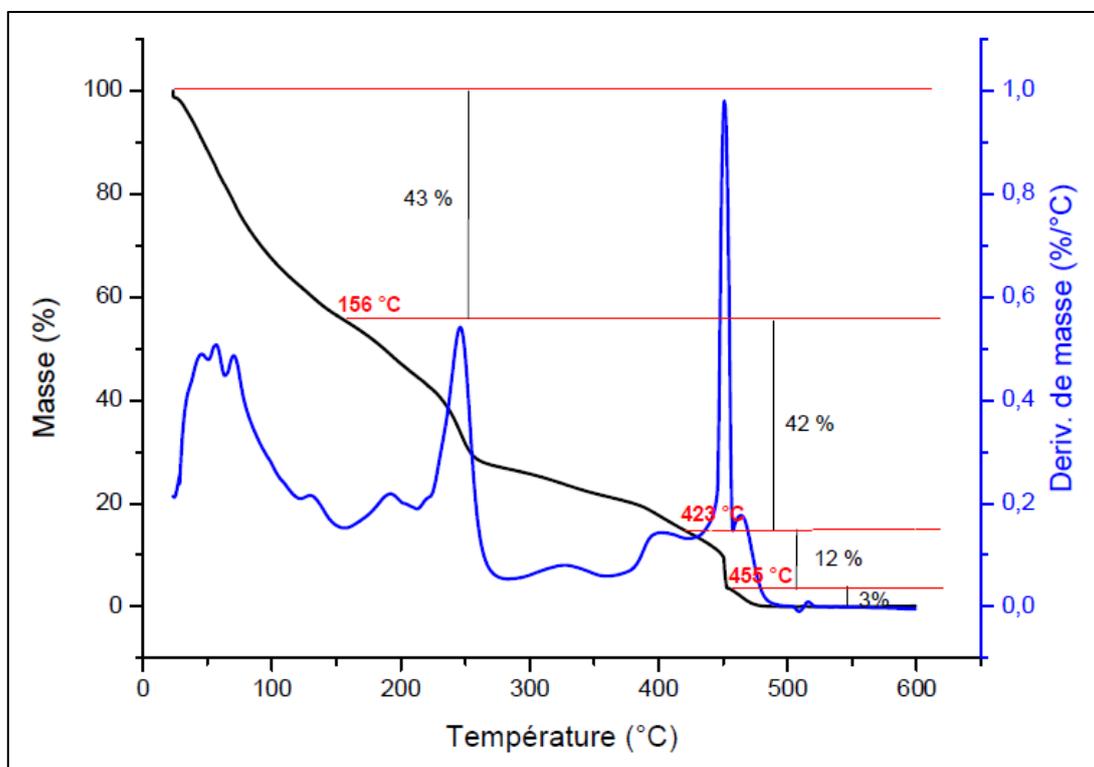


Figure II. 15. Thermogramme de nanofibres de PVA/MOF-5

Le thermogramme présente une première perte de masse de 43 % jusqu'à une température de 156 °C et qui peut être attribuée à l'évacuation de solvant résiduel ou des molécules piégées dans les pores de réseau.

Une deuxième perte de masse de 42 % dans la région comprise entre 156-423 °C est liée à la fusion et à la décomposition complète du PVA [22].

Une troisième perte de masse de 12 % dans la région comprise entre 423-455 °C peut être attribuée à la décomposition du notre matériau (MOF-5) [23].

Quand la température est élevée au-delà de 455 °C, une perte de masse de 3 % due à la formation d'oxydes de Zinc (ZnO) faiblement cristallisés est obtenue [24].

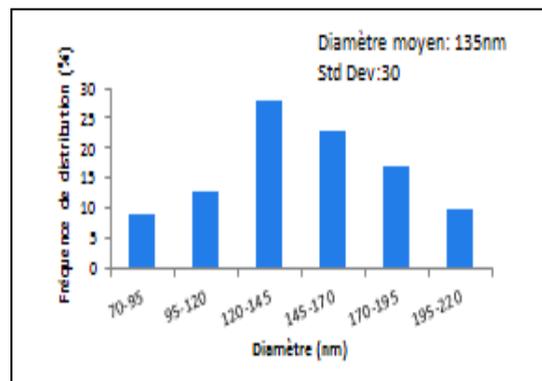
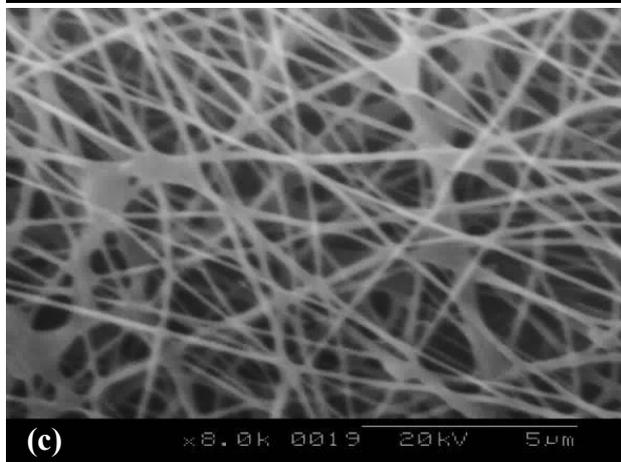
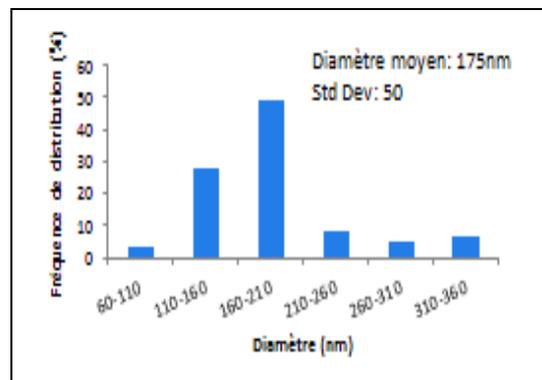
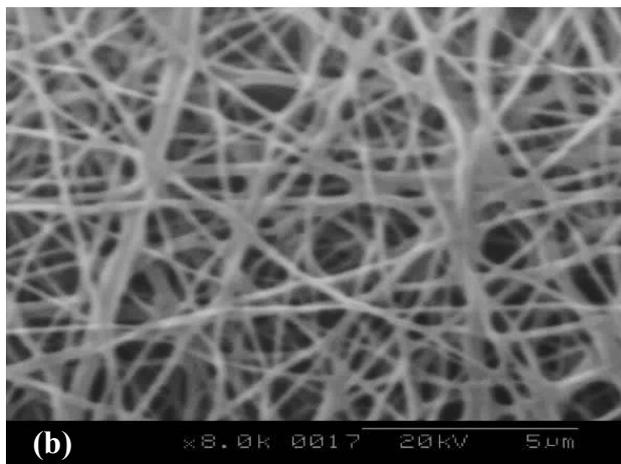
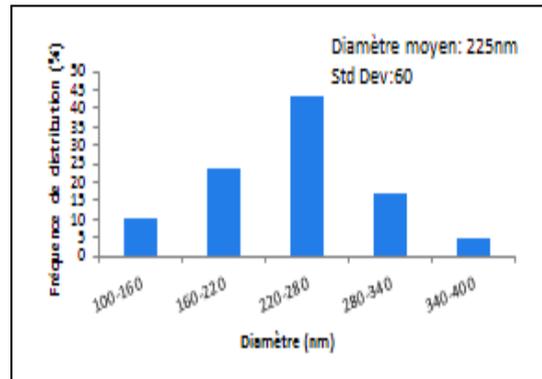
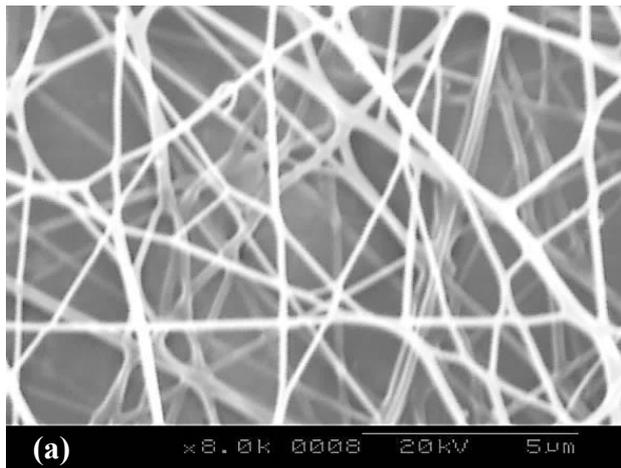
## **IV. Electrofilage de composite PVA/ZIF-8**

### **IV. 1. Caractérisation par la microscopie à balayage électronique (MEB)**

#### *IV. 1. 1. Effet de débit*

Comme déjà indiqué dans la littérature [9], le débit d'alimentation de la solution est un facteur important dans le processus d'électrofilage.

La figure II. 16 montre les images MEB des nanofibres de PVA/ZIF-8 produites en fonction du taux d'injection. L'électrofilage du composite dans ce cas est effectué avec une concentration 30 % en poids de PVA et du ZIF-8, une tension de 30 kV, une distance de 15 cm et en utilisant des différents débits (0,1; 0,05 et 0,025 mL/h). Les résultats obtenus montrent que la diminution de débit de 0,1 à 0,05 mL/h provoque une diminution importante du diamètre moyen des nanofibres de 225 à 175 nm, respectivement. Ainsi, lorsque le débit est encore diminué jusqu'à 0,025 mL/h, les diamètres de nanofibres continuent à diminuer également pour atteindre 135 nm. Des nanofibres ramifiées sont observées dans ce cas et ce résultat est dû aux solutions hautement concentrées utilisées [25].

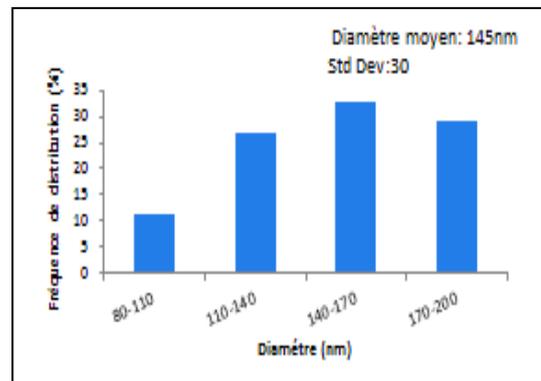
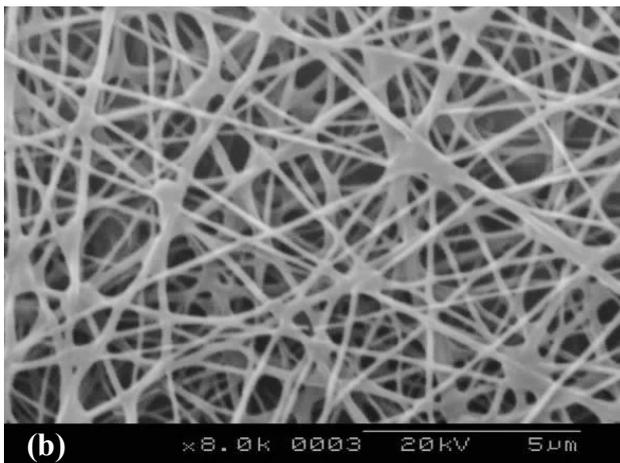
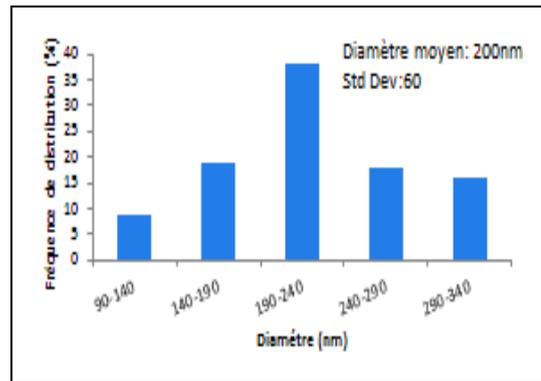
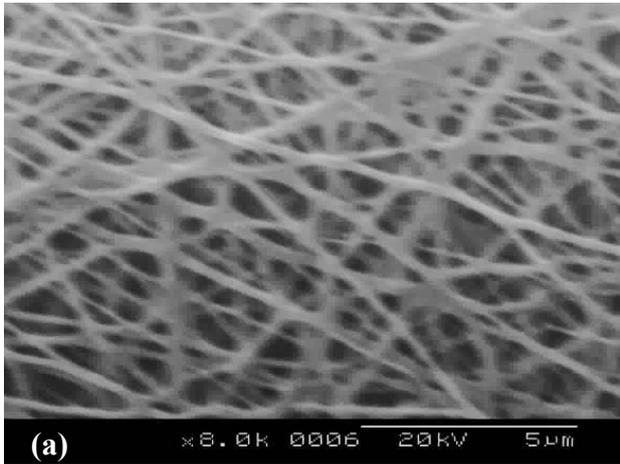


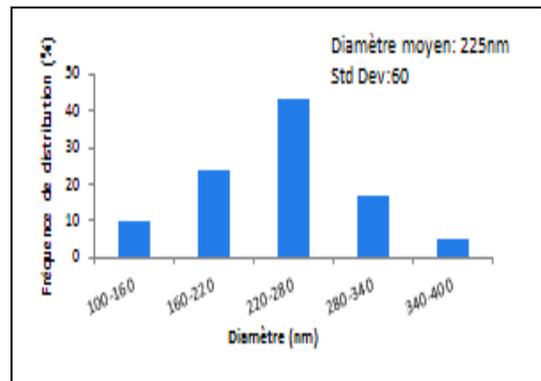
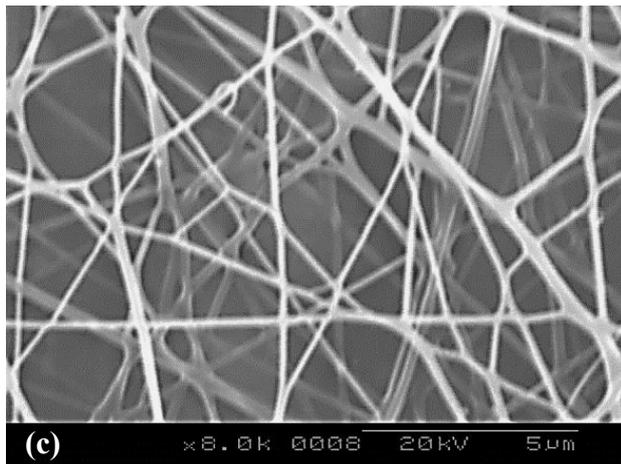
*Figure II. 16. Clichés MEB d'une solution de PVA/ZIF-8 électrofilée à 20 % RH en fonction de différents débits, (Concentration: 30 wt% PVA+ZIF-8, voltage: 30 kV et distance: 20 cm): (a) 0,1 mL/h; (b) 0,05 mL/h et (c) 0,025 mL/h*

On peut déduire d'après les résultats obtenus que la diminution de débit favorise la formation de nanofibres de taille plus petite contenant des défauts. En outre, avec un débit de 0,1 mL/h, les nanofibres obtenues ont un diamètre moyen inférieur à 230 nm avec une morphologie régulière.

*IV. 1. 2. Effet de la distance*

Pour évaluer l'effet de la distance de travail sur la morphologie des nanofibres obtenues à partir d'une solution de PVA/ZIF-8, plusieurs expériences ont été réalisées avec une concentration constante de 30 % en poids de PVA et du ZIF-8, en appliquant une tension de 30 kV et un débit d'alimentation constant de 0,1 mL/h. Les différentes distances sont ajustées à 10, 15 et 20 cm. Ainsi, la figure II. 17 montre les photos MEB obtenues. D'après ces résultats, on peut constater que le diamètre moyen des nanofibres produites a augmenté de 200 nm (10 cm) jusqu'à 225 nm (20 cm). Cependant une diminution importante dans la taille des fibres jusqu'à 145 nm est observée en fixant la distance à 15 cm. Les faibles distances (10 et 15 cm) utilisées dans ce cas génèrent un champ électrique très élevé permettant d'améliorer l'accélération du jet au collecteur et l'obtention des nanofibres de taille très mince [8]. Ce sont ces petites distances qui sont à l'origine de l'obtention des nanofibres très fines.





*Figure II. 17. Clichés MEB d'une solution de PVA/ZIF-8 électrofilée à 20 % RH en fonction de différentes distances, (Concentration: 30 wt% PVA+ZIF-8, voltage: 30 kV et débit: 0,1 mL/h): (a) 10 cm; (b) 15 cm et (c) 20 cm*

Pendant l'électrofilage du composite formé par PVA/ZIF-8, la morphologie de nanofibres obtenues est influencée par la distance. Ainsi, la meilleure structure fibreuse est recueillie à une distance de 20 cm.

En conclusion, l'électrofilage du composite PVA/ZIF-8 et l'obtention d'une meilleure morphologie est basée sur l'utilisation d'une concentration de 30 % en poids de PVA avec du ZIF-8 sous une tension de 30 kV, un débit de 0,1 mL/h, une distance de 20 cm et avec une aiguille dont l'ordre de diamètre est de 0,6 mm.

#### IV. 2. Caractérisation de nanofibres PVA/ZIF-8 par IR

La figure II. 18 montre le spectre IR de nanofibres du composite PVA/ZIF-8. Ainsi, notre mesure sous la pression ambiante est en accord avec celui rapporté par Yue Hu et ses collaborateurs [26].

L'attribution complète des bandes IR observées est difficile en raison de la nature compliquée du ZIF-8 et sa complexation avec le PVA. Cependant, la plupart de ces bandes d'absorption sont associées aux vibrations de 2-Methyl Imidazole (2-MeIm). En effet, les bandes situées à 3130 et 2930  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à l'étirement du groupement (C-H) aromatique et aliphatique de 2-MeIm, respectivement [26].

Le pic localisé à 1580  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribué au mode d'étirement élastique du groupement (C=N) [26, 27]. Tandis que les bandes intenses situées entre 1370-1500  $\text{cm}^{-1}$  sont associées avec l'étirement de l'ensemble du noyau aromatique. Les bandes situées à 920 et 1350  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être associées à la réflexion dans le plan du cycle aromatique alors que celles qui sont

inférieures à  $800\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à sa réflexion hors du plan [26]. Cependant, les bandes situées entre  $1100\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  peuvent être dues à la vibration de la liaison C-N [27].

D'autre part, à cause de la limitation de notre appareil IR, la bande d'adsorption relative à l'étirement le plus intéressant de la liaison (Zn-N) est à peine observée vers  $420\text{ cm}^{-1}$  [26].

Une autre large bande située à  $3380\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration des groupements hydroxyle et amino, qui sont difficiles à distinguer et séparer complètement [28].

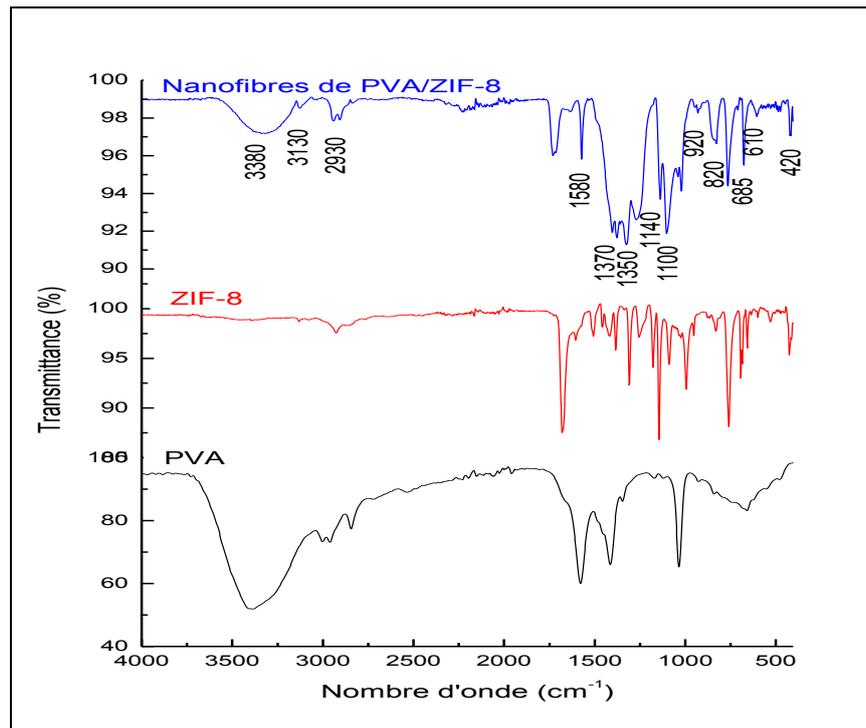


Figure II. 18. Spectre IR de nanofibres de PVA/ZIF-8

### IV. 3. Caractérisation de nanofibres PVA/ZIF-8 par DRX

La figure II. 19 montre le diffractogramme obtenu des nanofibres de PVA/ZIF-8 en comparaison avec le modèle simulé du ZIF-8. Ainsi, les principaux pics correspondent avec le modèle publié de ZIF-8 [29]. En effet, on a obtenu le même groupe d'espace (I-43m) avec une constante de réseau  $a = 17,005\text{ \AA}$ .

Comme déjà observé, le diffractogramme de nanofibres formées présente des petits changements avec un faible déplacement vers celle de ZIF-8. Ce phénomène peut être expliqué par la grande quantité de polymère présente dans les nanofibres et qui peut couvrir les ZIF-8 et, par conséquent, on ne peut pas distinguer les différents pics de diffraction.

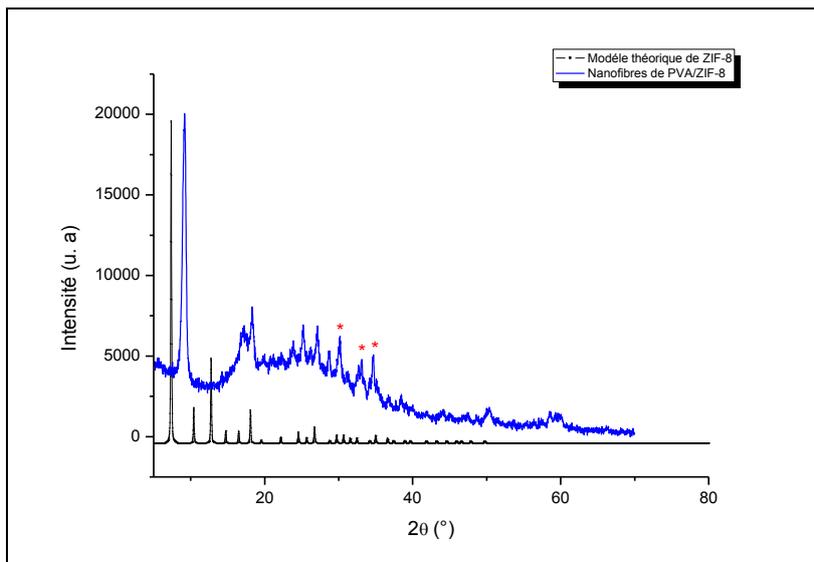


Figure II. 19. Diffractogramme de nanofibres de PVA/ZIF-8  
\* : Traces de ZnO [30]

#### IV. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de nanofibres PVA/ZIF-8

Le comportement thermique des nanofibres de PVA électrofilées en présence des nanoparticules de ZIF-8 a été étudié en utilisant une analyse thermogravimétrique (TGA). La perte en masse des nanoparticules de ZIF-8 et de PVA sont présentés dans la figure II. 20.

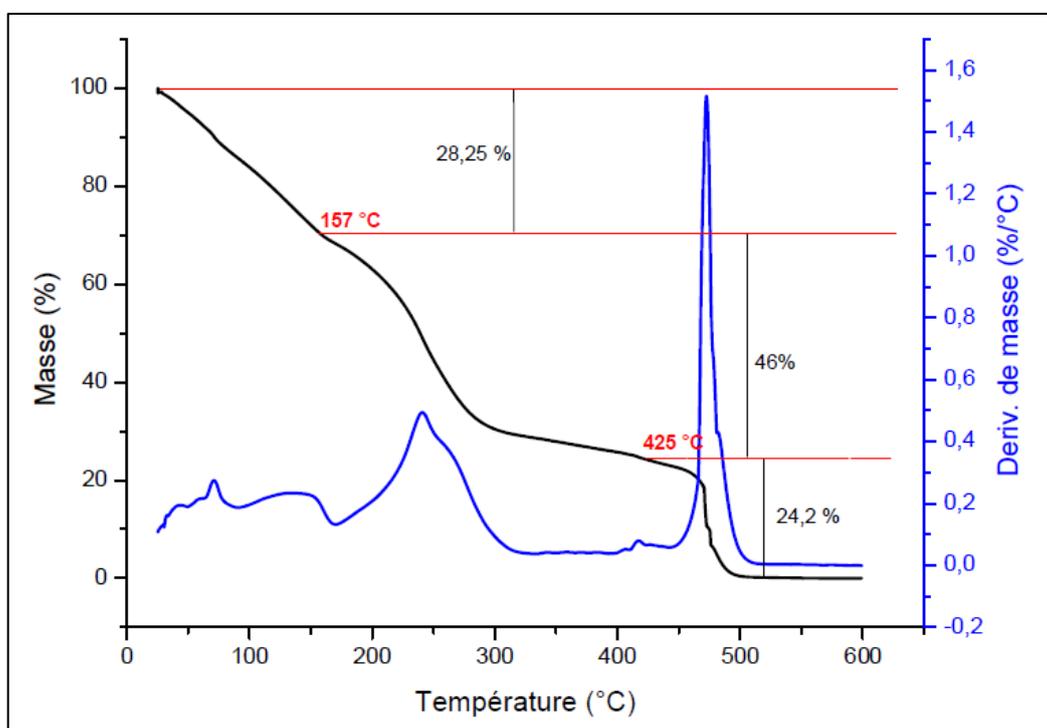


Figure II. 20. Thermogramme de nanofibres PVA/ZIF-8

L'analyse thermogravimétrique présentée montre un changement de courbure à 157 °C avec une perte de masse de 28,25 % correspondant à l'élimination du solvant résiduel ou des molécules réactives piégées dans les nanocristaux pendant la synthèse [27, 31].

Une autre perte de masse de 46 % est observée dans la région comprise entre 157-425 °C correspondant à la dégradation de PVA [31].

Une troisième perte de masse de 24,2 % est observée au-delà de 425 °C due à la destruction de la structure de ZIF-8 et sa transformation en ZnO [27, 32-33]. Ce résultat peut expliquer la présence des pics supplémentaires observés dans le diffractogramme (DRX) présenté dans la section précédente.

## **V. Synthèse des membranes auto-supportées de MOFs**

Cette dernière partie dans ce sous-chapitre, est consacrée pour la fabrication des non-tissés auto-supportés riches en MOFs en utilisant les trois membranes composites à base de (HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8) produites dans la section précédente.

En effet, chaque non-tissé de PVA électrofilé renferme des germes d'un MOF bien particulier. Plus précisément, les nanofibres de PVA/HKUST-1 contiennent des sites de germination de HKUST-1 ; celles du PVA/MOF-5 sont riches en germes de MOF-5 alors que les germes de ZIF-8 sont contenus dans les nanofilaments de PVA/ZIF-8.

En se basant sur ce principe, nous avons déposé quelques gouttes des solutions précurseurs formées par les sels ioniques et les ligands organiques sur la surface de nos échantillons obtenus comme le montre la figure II. 21 suivante.

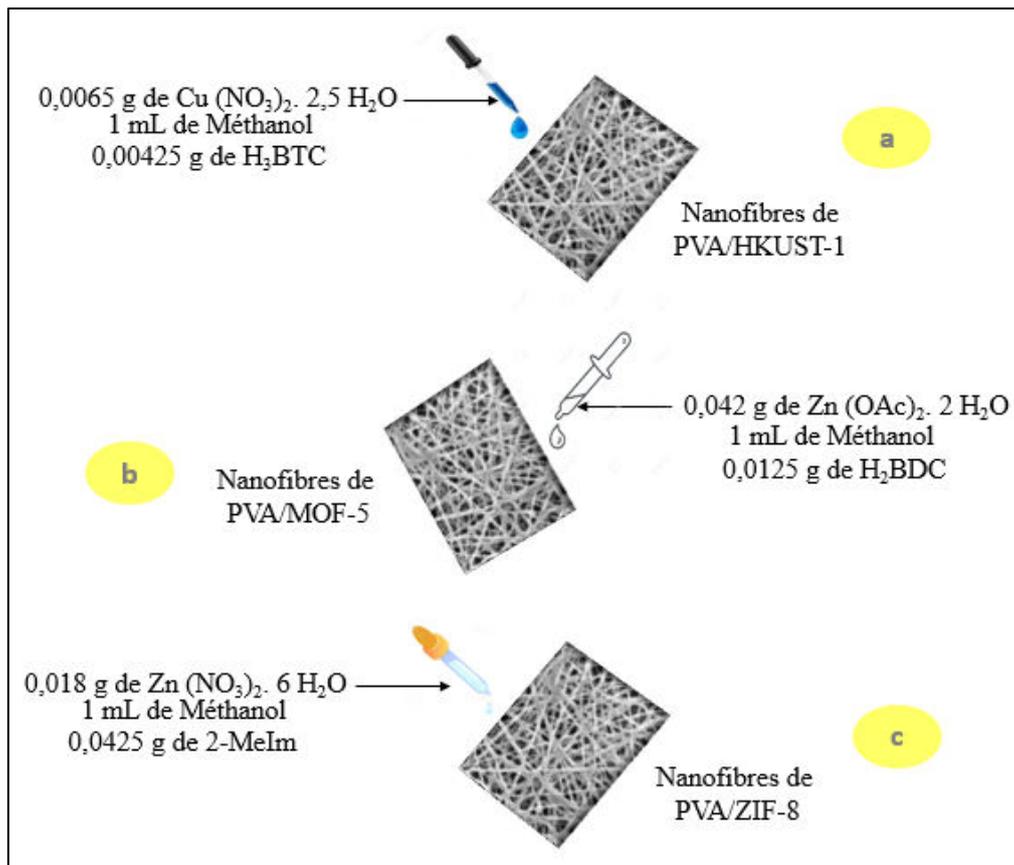
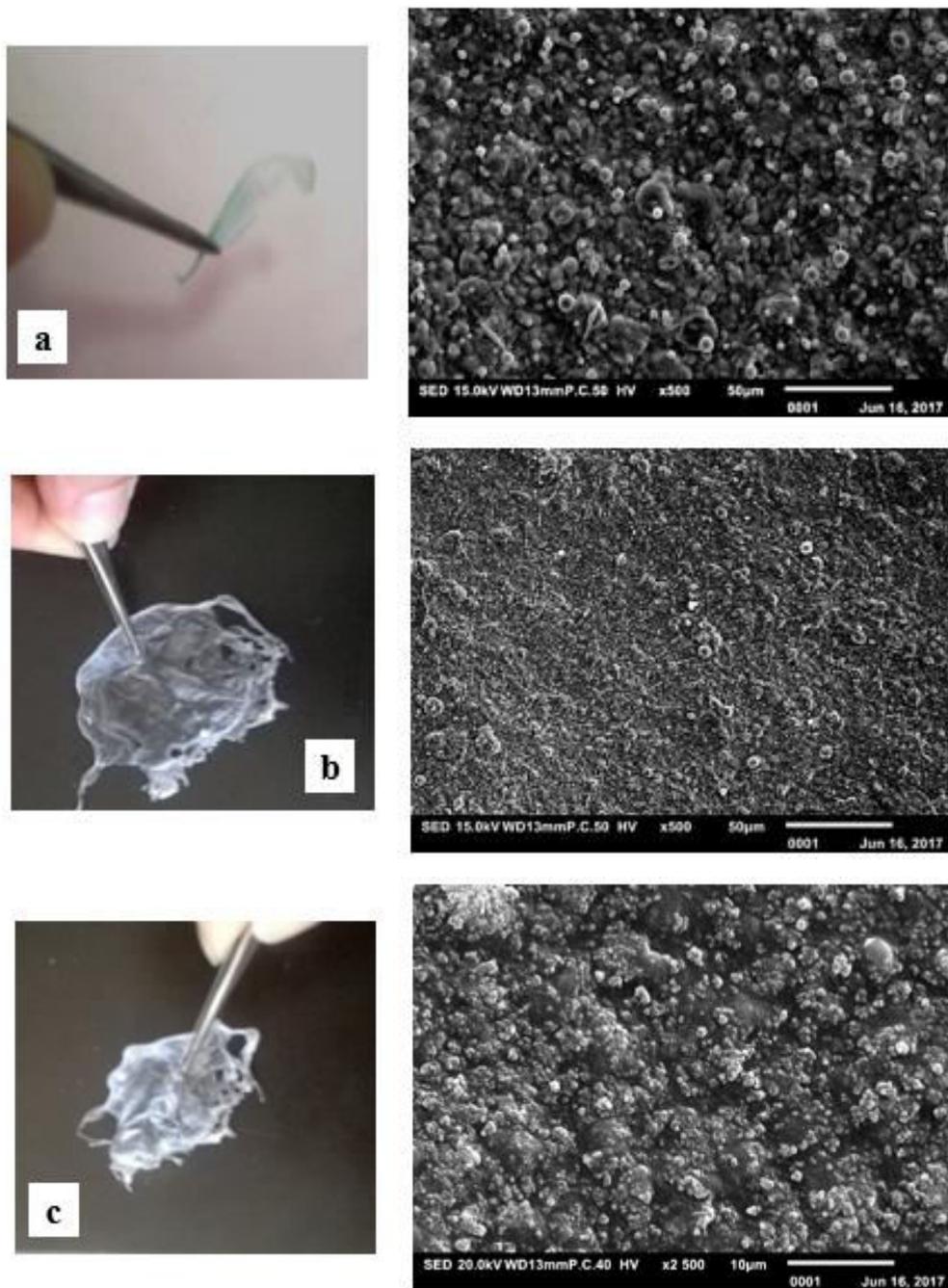


Figure II. 21. Images illustratives de différentes synthèses des membranes auto-supportées: a) membrane de HKUST-1, b) membrane de MOF-5 et c) membrane de ZIF-8

Ainsi, l'ajout d'une goutte de la solution précurseur a montré la possibilité d'élaborer des membranes auto-supportées de MOFs à base d'un squelette de nanofibres. Cette approche est confirmée par l'analyse de nos membranes par la microscopie à balayage électronique (MEB). En effet, la figure II. 22 présente les clichés MEB obtenus ainsi que les photos réelles de ces membranes. D'après ces photos, on peut observer que la morphologie du non-tissé est modifiée. La structure fibreuse est très chargée en nanoparticules organo-métalliques. De plus, on a remarqué une croissance très claire et assez importante des nanocristaux qui occupe toute la surface de nos échantillons. Les résultats obtenus sont presque similaires même en changeant la nature des nanomatériaux (ZIF-8, MOF-5 ou HKUST-1).



*Figure II. 22. Images réelles et clichés MEB des différents membranes auto-supportées obtenues: a) membrane auto-supportée de HKUST-1, b) membrane auto-supportée de MOF-5 et c) membrane auto-supportée de ZIF-8*

D'après ces résultats, on peut déduire que l'ajout des solutions précurseurs d'un MOF bien déterminé à la surface des nanofibres électrofilées à partir de PVA/MOF a montré que l'élaboration de membranes auto-supportées de ce MOF est très facile et permet d'améliorer les propriétés et les fonctions des squelettes nanofibreuses obtenues. Cette

démarche a été testée avec trois matériaux différents : ZIF-8, MOF-5 et HKUST-1 et on a obtenu les mêmes résultats avec une morphologie riche en MOFs.

## VI. Conclusion

En conclusion, l'alcool polyvinylique ou PVA a été bien électrofilé en présence d'un solvant organique comme le DMSO. Jusqu'à présent, seule une solution aqueuse de PVA a été électrofilée. Ainsi, les différents paramètres d'electrospinning comme le poids moléculaire, la concentration, les paramètres ambiants, le débit d'alimentation et la distance de travail ont été étudiés dans ce travail. On a également constaté que l'humidité a l'effet le plus important dans le processus de filage de PVA. En effet, c'est avec un taux d'humidité inférieure à 20 % que l'on peut produire des structures fibreuses uniformes et homogènes. Alors qu'une petite modification de la morphologie et du diamètre moyen des nanofibres est apportée par la variation des autres paramètres cités ci-dessus.

D'une autre part, nous avons présenté une nouvelle approche très facile à appliquer en intégrant des nanoparticules des MOFs telles que : HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8 dans les solutions polymériques formées par le PVA pour produire des nouvelles couches textiles fonctionnelles.

Ainsi, des non-tissés de nanofibres de PVA chargés des MOFs ont été produits par le processus d'électrofilage de PVA/MOFs dans le DMSO.

L'ajout des MOFs dans les nanofibres de PVA a entraîné l'augmentation des diamètres moyens des nanofibres par rapport à celles obtenues avec le PVA seulement.

Par ailleurs, les sites des germinations présents dans les nanofibres de PVA obtenues permettent de les utiliser pour la production de membranes auto-supportées riches en MOFs en ajoutant quelques gouttelettes de solutions précurseurs contenant un sel ionique en présence d'un ligand organique. Cette approche a été confirmée par des clichés MEB.

**CROISSANCE DES MOFS SUR DES  
NANOFIBRES DE POLYMÈRE/CATION**

Une autre méthode d'élaboration des nanofibres chargées des MOFs est discutée dans ce sous-chapitre. En effet, cette méthode consiste à effectuer l'électrofilage d'un polymère (PVA ou PAN) en présence d'un cation métallique ( $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ ) dans une première étape et optimiser les conditions d'électrofilage. Puis, l'immersion des meilleurs mats de fibres obtenus dans des solutions précurseurs formées par des ligands organiques ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ,  $\text{H}_2\text{BDC}$  ou  $2 \text{ MeIm}$ ). Caractériser les nouvelles structures obtenues par la microscopie optique, infra-rouge (IR), diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à balayage électronique (MEB) dans une dernière étape.

## **I. Croissance de HKUST-1 sur des nanofibres de PVA/ $\text{Cu}^{2+}$**

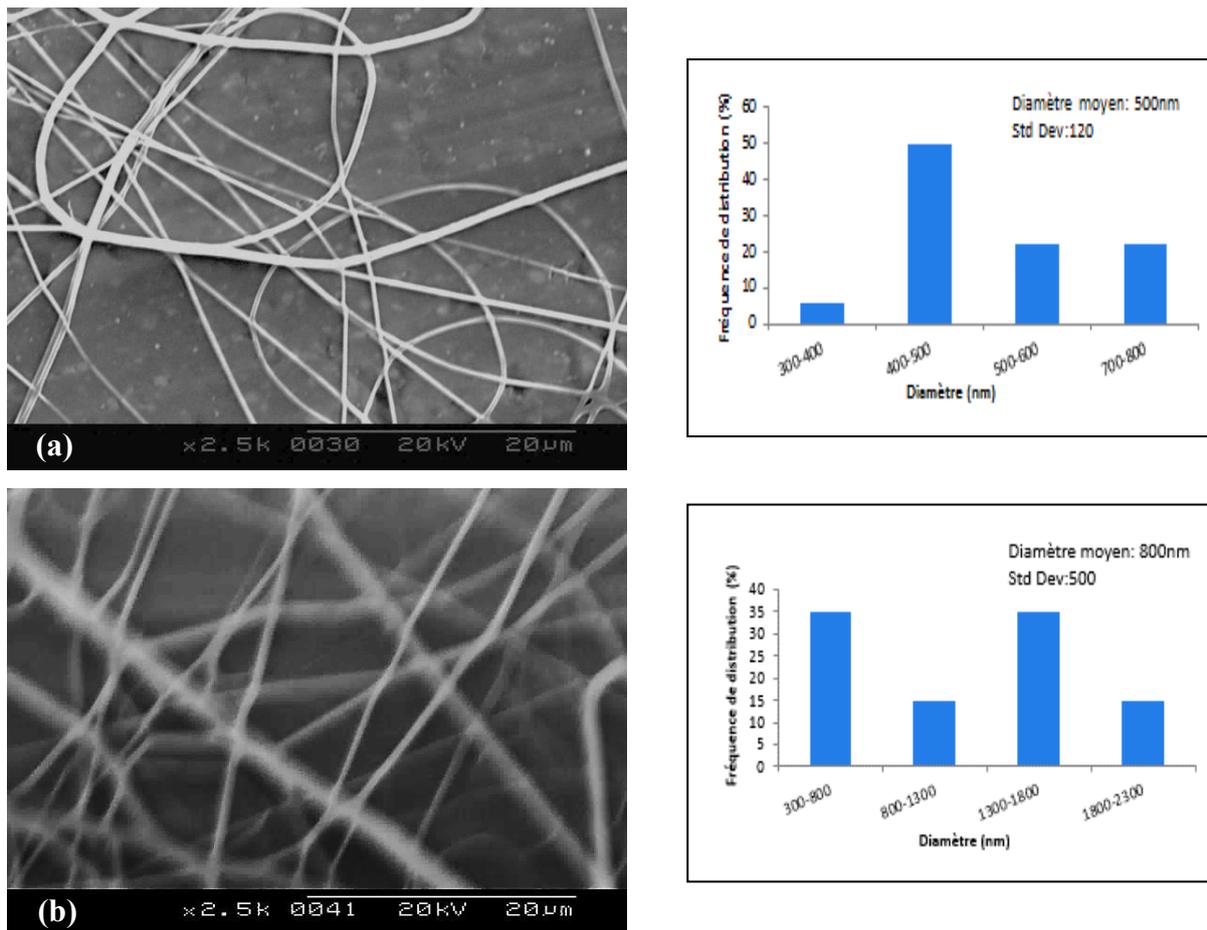
### **I. 1. Electrofilage de PVA/ $\text{Cu}^{2+}$**

Les premières étapes de l'étude ont été d'établir les paramètres expérimentaux optimaux permettant l'obtention de nanofibres par l'électrofilage de PVA en présence des ions de  $\text{Cu}^{2+}$ . Dans ce cadre, nous avons fait varier la concentration, le débit et la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur afin d'avoir des nanofibres de faible diamètre moyen avec une morphologie homogène.

#### ***I. 1. 1. Effet de la concentration***

La concentration en polymère est un facteur déterminant dans le procédé de filage par voie électrostatique. Pour avoir des nanofibres, il existe une concentration critique au-delà de laquelle il faut se placer.

Dans ce contexte, deux solutions polymériques de concentration différentes de PVA/ $\text{Cu}^{2+}$  dissous dans l'eau désionisé ont été préparées. Les résultats d'électrofilage (figure II. 23) ont montré que le diamètre des fibres électrofilées diminue considérablement avec l'augmentation de la concentration en polymère.



*Figure II. 23. Clichés MEB d'une solution de PVA/Cu<sup>2+</sup> électrofilée à différentes concentrations, (M<sub>w</sub>: 93400 g/mol, voltage: 30 kV, RH: 20 %, débit: 0,5 mL/h et distance: 15 cm).*

*(a) 10 wt% et (b) 11 wt%*

Ces photos illustrent les morphologies obtenues en fonction des concentrations différentes. Ainsi, dans notre cas, la meilleure concentration permettant d'obtenir des nanofibres dont la distribution des fibres est homogène était à 10 % en poids de PVA/Cu<sup>2+</sup>.

### ***1. 1. 2. Effet de débit***

Le débit de la solution a également un impact sur la taille et la morphologie des fibres obtenues. En effet, pour une même concentration en polymère utilisée, la figure II. 24 montre que le diamètre des fibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> ainsi que la morphologie du non-tissé électrofilé étaient fortement influencés par la variation du débit d'alimentation. En effet, un débit de 1 et 0,5 mL/h permet d'obtenir des larges fibres de diamètre moyen aux alentours de 900 et 500 nm, respectivement avec une morphologie régulière. Cependant, la diminution de débit jusqu'à 0,3 mL/h permet d'avoir des nanofibres dont la taille est de 400 nm avec une distribution fibreuse non homogène avec la présence des perles.

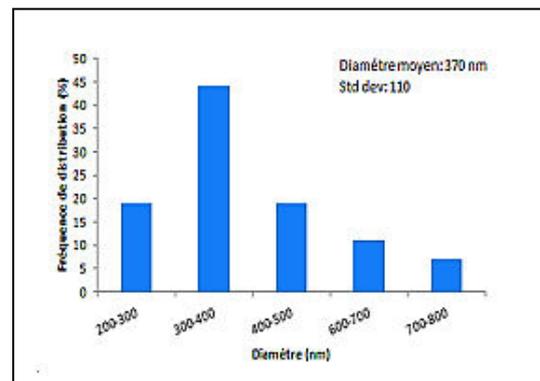
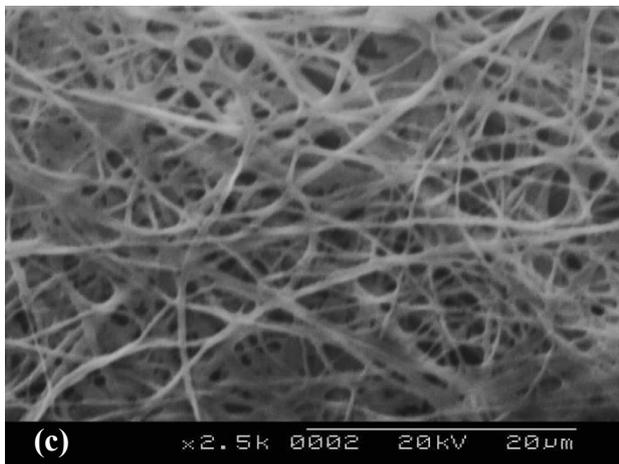
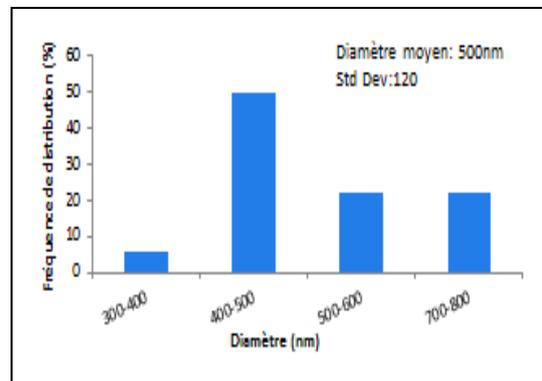
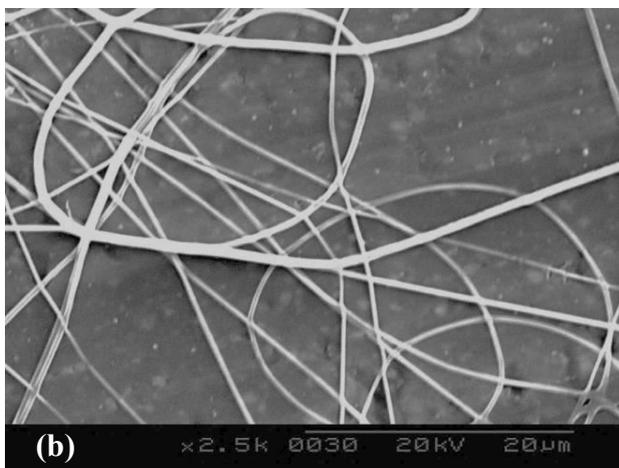
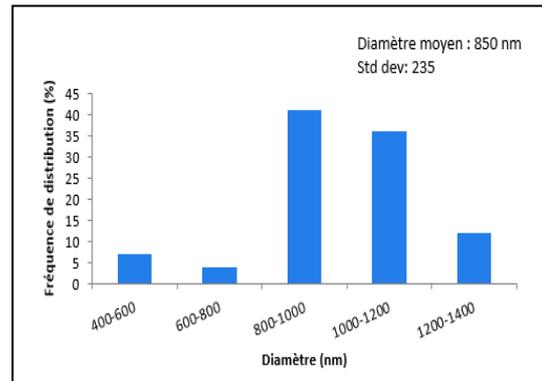


Figure II. 24. Clichés MEB d'une solution de PVA/Cu<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différents débits, (M<sub>w</sub>: 93400 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV, RH : 20 % et distance: 15 cm):  
(a) 1 mL/h, (b) 0,5 mL/h et (c) 0,3 mL/h

D'après ces clichés MEB obtenus, on peut déduire que le meilleur débit utilisé dans cette partie est de 0,5 mL/h.

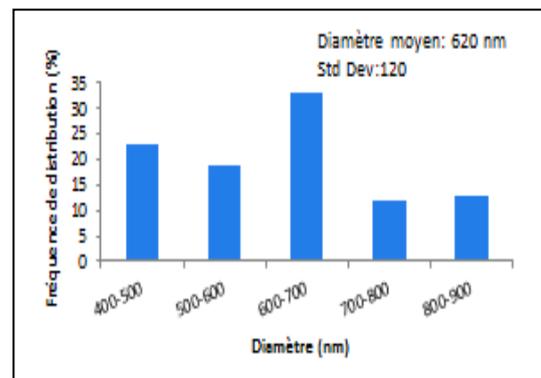
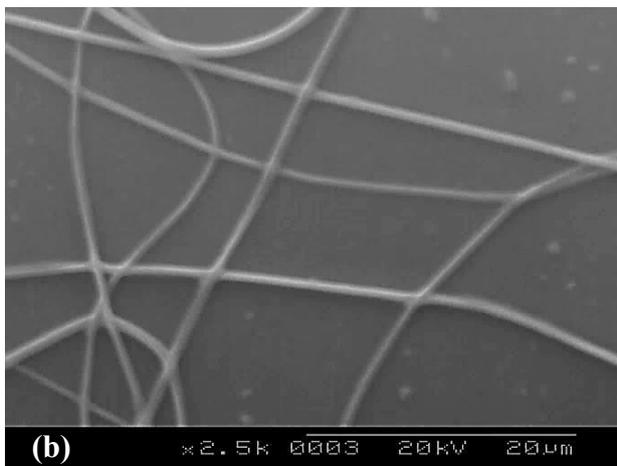
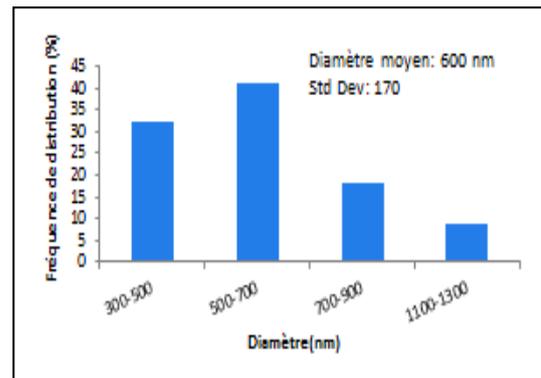
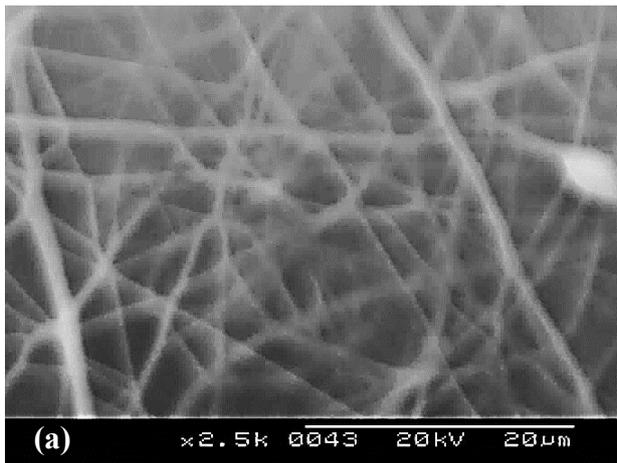
*1. 1. 3. Effet de la distance*

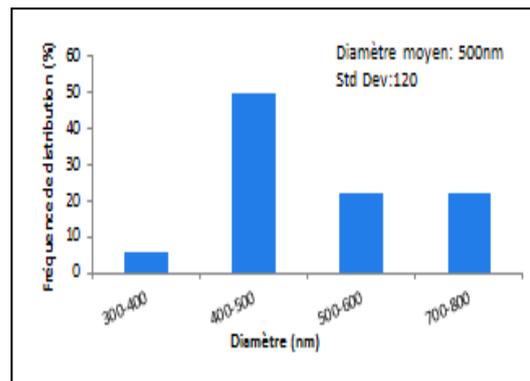
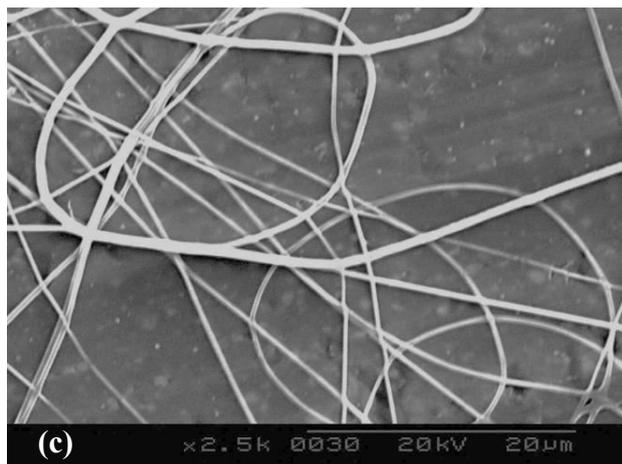
La distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur joue également un rôle important dans le processus d'électrofilage et affecte significativement la morphologie des fibres obtenues [8].

Comme le montre la figure II. 25, le diamètre de fibres augmente en augmentant la distance entre la pointe et le collecteur de 10 à 13 cm, respectivement.

Ainsi, avec une distance de 10 cm, on a obtenu une morphologie des fibres contenant des perles. Cela peut être dû à la courte distance de travail (10 cm) utilisée, qui a induit une force électrostatique très élevée et entraîne un déséquilibre entre les forces appliquées sur le jet [8].

Alors qu'avec une distance de 13 cm, la morphologie fibreuse devient homogène mais avec l'obtention des larges filaments dont l'ordre de diamètre est de 620 nm. Cependant, les fibres électrofilées sont devenues plus minces et uniformes à partir d'une distance de 15 cm avec un diamètre moyen de l'ordre de 500 nm.





*Figure II. 25. Clichés MEB d'une solution de PVA/Cu<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, (M<sub>w</sub>: 93400g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV, RH: 20 % et débit: 0,5 mL/h): (a) 10 cm; (b) 13 cm et (c) 15 cm*

D'après les résultats obtenus, on remarque que la distance présente un effet significatif lors de l'électrofilage de PVA/Cu<sup>2+</sup>. La meilleure morphologie des nanofibres obtenues à la fin de cette partie est produite en fixant la distance à 15 cm.

Selon les études de paramètres présentées ci-dessus, la concentration en polymère, le débit d'alimentation et la distance jouent un rôle important dans le contrôle de la morphologie des nanofibres obtenues. Par conséquent, on peut noter que la morphologie des nanofibres électrofilées est principalement influencée par la concentration de la solution, suivie du débit et de la distance. Ainsi, la meilleure condition d'électrofilage de PVA/Cu<sup>2+</sup> est obtenue avec une concentration de 10 % en poids de PVA, en fixant un rapport massique de (1:1) entre (PVA : Cu<sup>2+</sup>), un débit de 0,5 mL/h, une distance de 15 cm tout en gardant un voltage de 30 kV, un taux d'humidité de 20 % et une aiguille dont le diamètre est de 0,7 mm.

## I. 2. Immersion des nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup>

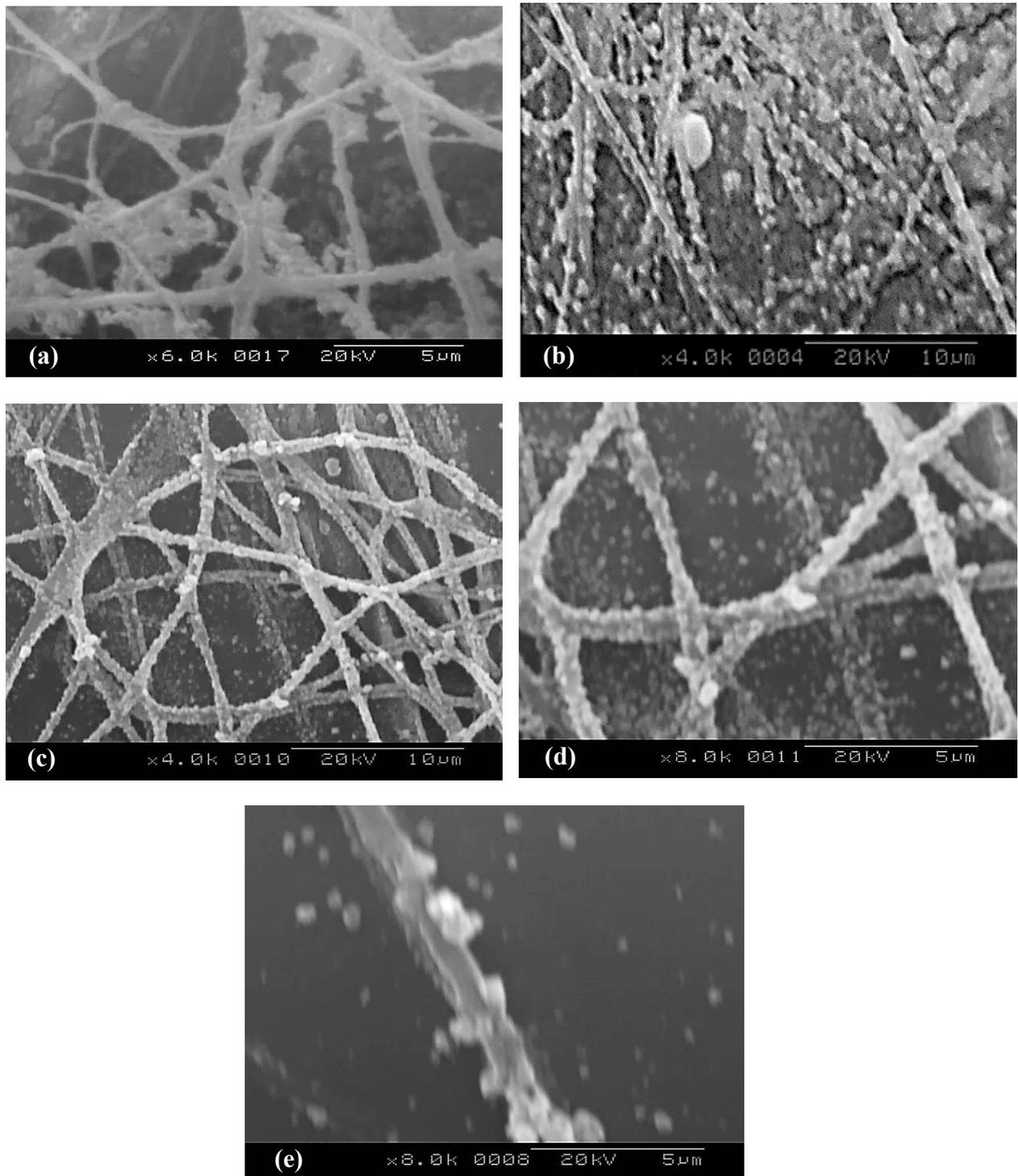
Notre deuxième partie est dirigée vers la croissance des MOFs sur les meilleures nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> obtenues. En effet, nous avons utilisé les nanofibres électrofilées avec une concentration de 10 % en poids de PVA en présence de 2 g de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2,5H<sub>2</sub>O, un voltage de 30 kV, un débit de 0,5 mL/h et une distance de 15 cm. Puis leur immersion dans une solution précurseur formée par l'acide trimésique (H<sub>3</sub>BTC), le 2,6-Lutidine et le méthanol.

### *1. 2. 1. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par la microscopie à balayage électronique (MEB)*

Les clichés MEB présentés dans la figure II. 26 révèlent la croissance in situ de HKUST-1 sur la surface de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup>. Comme déjà indiqué précédemment, le non-tissé initial de ces nanofibres est intact, lisse et uniforme avec un diamètre moyen d'environ 500 nm.

La force d'interaction entre les ions Cu<sup>2+</sup> localisés à la surface des nanofibres et les groupements (COO<sup>-</sup>) de l'acide trimesique était suffisamment forte pour permettre un chargement de nanofibres par le HKUST-1 assez rapidement. En effet, 10 secondes d'immersion dans la solution précurseur ont été capables de produire cette interaction (figure II. 26a) et de favoriser la croissance des cristaux de HKUST-1.

L'augmentation du temps d'immersion dans la solution précurseur a provoqué l'augmentation des taux de nanocristaux HKUST-1 à la surface des nanofibres obtenues. De plus, la meilleure croissance homogène, compacte et continue de HKUST-1 a été obtenue après l'immersion de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> pendant 1 min. Le résultat montre que les fibres dans ce cas sont totalement recouvertes par les nanoparticules de HKUST-1 où le taux de chargement était très élevé par rapport aux autres conditions (figure II. 26c, d et e).



*Figure II. 26. Clichés MEB de la croissance de HKUST-1 à la surface des nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> en fonction du temps, (a) 10 s; (b) 1 min et 30 s, (c, d et e) 1 min*

Nous avons réussi à effectuer la croissance cristalline de nanocristaux de HKUST-1 à la surface des nanofibres formées par le PVA et les ions Cu<sup>2+</sup> en utilisant une méthode facile d'immersion. Ainsi, le taux de ces particules peut être augmenté en augmentant le temps d'immersion.

### I. 2. 2. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par IR

La figure II. 27 met en évidence les spectres IR obtenus pour le PVA pur (a), les cristaux de HKUST-1 (b), ainsi que celui des cristaux de HKUST-1 développés sur la surface fibreuse de PVA/Cu<sup>2+</sup> par le procédé d'immersion (c).

Le spectre attribué à la croissance de HKUST-1 sur la surface de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> présente des faibles bandes situées à 732 et 759 cm<sup>-1</sup>, caractéristiques des groupements phényles, ainsi que des bandes localisées à 1030 et 1110 cm<sup>-1</sup> [12].

La partie comprise entre 1300 et 1700 cm<sup>-1</sup> peut être liée aux groupements carboxylates de l'acide trimesique. Ce qui indique leurs coordinations avec les sites de Cu<sup>2+</sup>. Plus précisément, les bandes situées à 1645, 1572, 1434 et 1373 cm<sup>-1</sup> qui correspondent aux vibrations d'étirement asymétriques et symétriques de ces groupes carboxylates dans le H<sub>3</sub>BTC [34], respectivement.

En outre, l'absence des bandes situées à 1717 et 1739 cm<sup>-1</sup> exclut la présence de la forme acide d'acide carboxylique et indique sa déprotonation complète par le 2,6-Lutidine et la liaison de tous les groupements COOH de BTC aux ions métalliques de Cu (II) [12, 35].

De plus, les bandes observées vers 2950 et 3320 cm<sup>-1</sup> peuvent être dues à l'étirement de liaisons CH, CH<sub>2</sub> et OH, présentes dans le PVA [36].

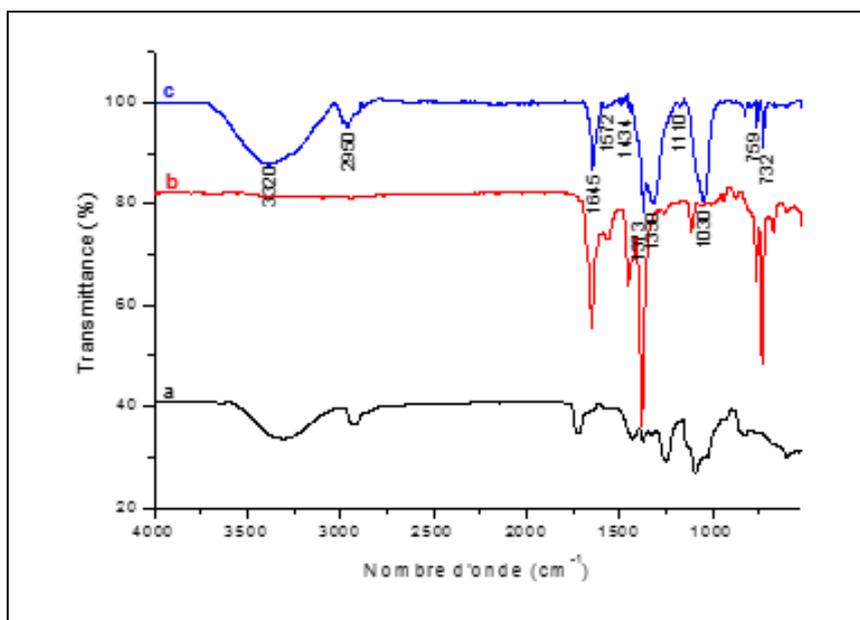


Figure II. 27. Spectre IR de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1, PVA pur, (b) HKUST-1, (c) nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

### I. 2. 3. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par DRX

Le diffractogramme de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après immersion dans la solution précurseur est présenté dans la figure II. 28. En effet le résultat obtenu est en accord avec le modèle simulé de HKUST-1 et présente les mêmes pics. Cependant, un pic est apparu vers  $2\theta = 20^\circ$  relatif au PVA qui est un polymère semi cristallin [37].

Les pics caractéristiques de HKUST-1 sont observées, et les nanofibres obtenues après la croissance de HKUST-1 possèdent une symétrie cubique (groupe d'espace Fm-3m) avec une constante de réseau  $a = 26,343 \text{ \AA}$  [14].

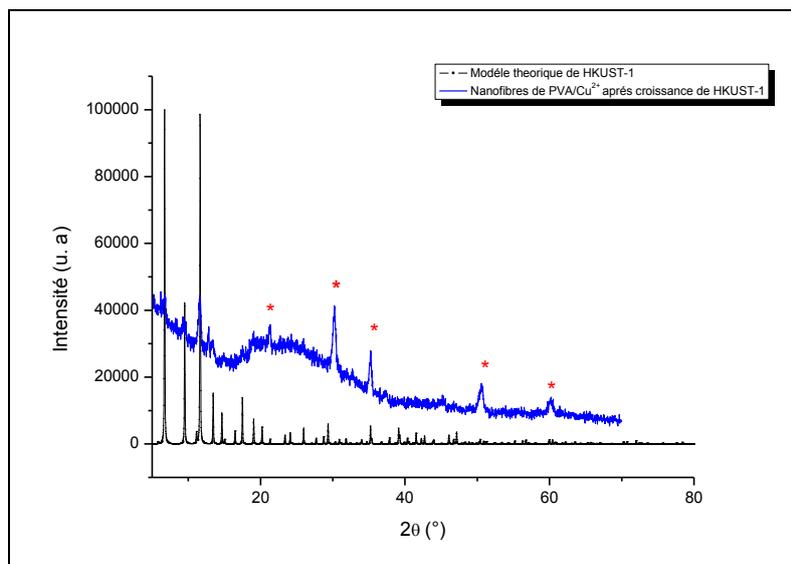


Figure II. 28. Diffractogramme de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

\*: Pics de diffraction de support (ITO) [38, 39]

Afin d'étudier la performance de notre principe, nous avons pensé à reproduire le même travail en utilisant une autre sous-classe des MOFs. La partie suivante est concernée par la croissance du MOF-5 sur des nanofibres formées par le PVA comme polymère et les ions Zn<sup>2+</sup> comme source métallique. Ainsi, nous avons commencé cette partie par l'électrofilage de PVA/Zn<sup>2+</sup> et la détermination des conditions optimales permettant d'avoir des nanofibres avec la meilleure morphologie.

## II. Croissance de MOF-5 sur des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup>

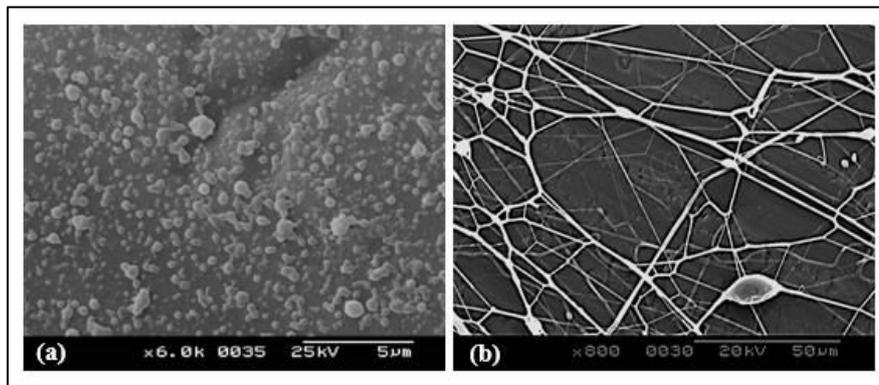
### II. 1. Electrofilage de PVA/Zn<sup>2+</sup>

Les premières étapes dans cette partie ont été d'établir les paramètres expérimentaux optimaux permettant l'obtention de meilleures nanofibres à partir du mélange PVA en

présence des ions de  $Zn^{2+}$ . Dans ce cadre, nous avons fait varier le débit et la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur afin d'avoir des nanofibres de faible diamètre moyen avec une morphologie homogène tout en gardant la même concentration utilisée dans la section précédente (10 % en poids de PVA) et le même rapport massique (1:1) entre le polymère et le cation métallique ( $Zn^{2+}$ ).

### II. 1. 1. Effet de débit

Le débit de la solution présente une influence sur la morphologie et le diamètre des fibres obtenues. En effet, pour une même concentration en polymère utilisée, la figure II. 29 montre les différents clichés MEB obtenus lors de la variation de débit d'alimentation au cours d'électrofilage de PVA/ $Zn^{2+}$ . En effet, le filage de ce mélange n'a pu être achevé qu'à partir d'un faible taux d'injection de 0,1 mL/h. Cependant, un débit supérieur à cette valeur de 0,5 mL/h, nous permet d'obtenir des gouttes de solvant.



*Figure II. 29. Clichés MEB d'une solution de PVA/ $Zn^{2+}$  électrofilée en fonction de différents débits, ( $M_w$ : 93400 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV, RH: 20 % et distance: 20 cm): (a) 0,5 mL/h et (b) 0,1 mL/h*

### II. 1. 2. Effet de la distance

Comme déjà mentionné dans la littérature [8], la distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur est un facteur important dans le processus d'électrofilage qui peut influencer fortement la morphologie des fibres polymériques obtenues.

Afin d'étudier l'effet de la distance sur l'électrofilage de PVA/ $Zn^{2+}$ ; une étude a été réalisée. Ainsi, le filage de PVA/ $Zn^{2+}$  dans cette partie est effectué en utilisant une concentration de 10 % en poids de PVA avec 2 g de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , un voltage de 30 kV, un débit de 0,1 mL/h et en faisant varier la distance de travail de 10 jusqu'à 15 cm. La figure II. 30, présente les différents clichés MEB obtenus et montre que le diamètre moyen des nanofibres a augmenté

de 450 nm à 750 nm en faisant varier la distance de 10 à 13 cm, respectivement. Mais avec une distance de 15 cm, une diminution du diamètre moyen de ces nanofibres a été remarquée. En effet, ces nanofibres possèdent une taille de l'ordre de 620 nm.

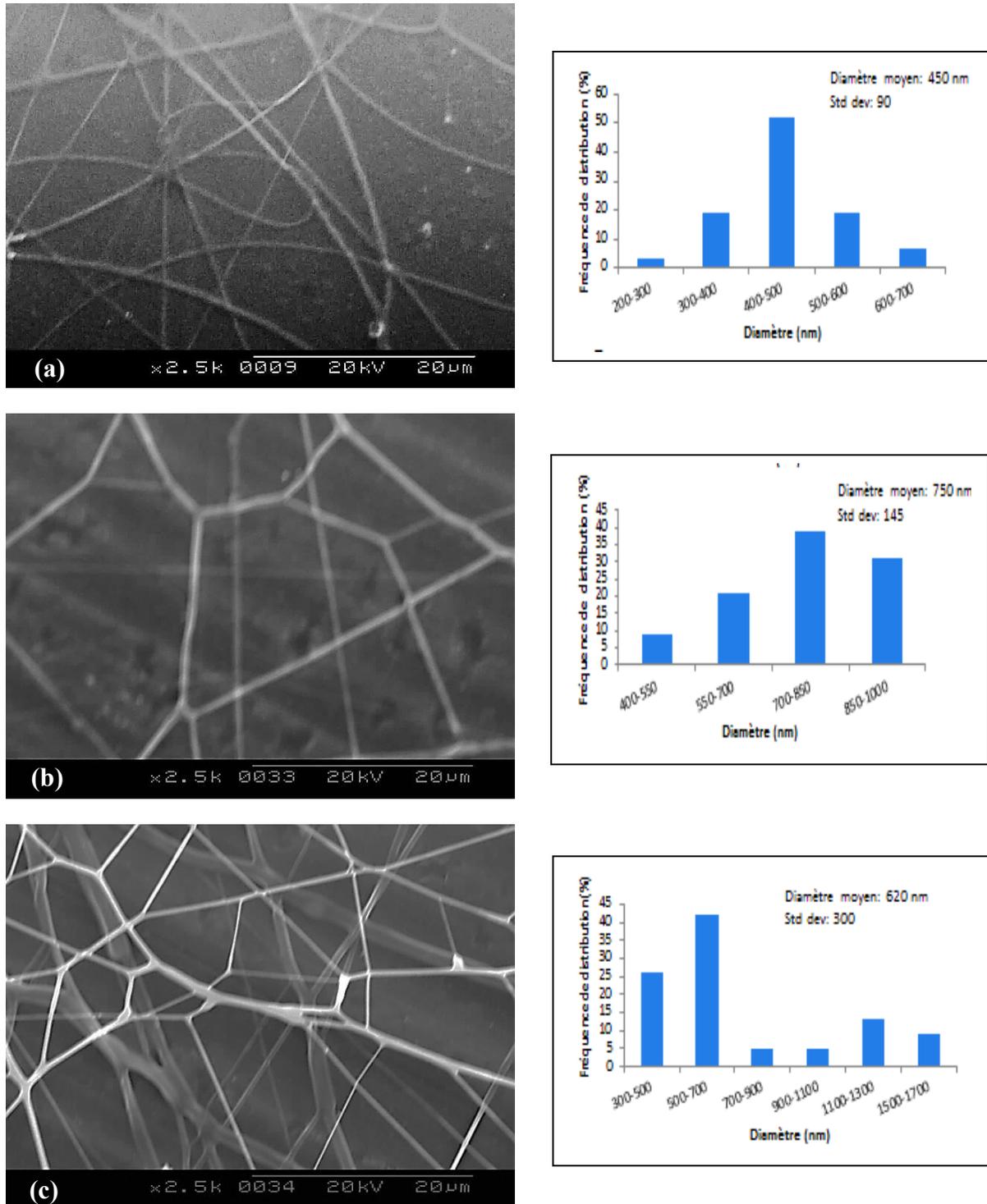


Figure II. 30. Clichés MEB d'une solution de PVA/Zn<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 93400 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 30 kV et débit: 0,1 mL/h): (a) 10 cm; (b) 13 cm et (c) 15 cm

Ces résultats montrent que la morphologie, la taille et l'uniformité des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> sont fortement influencées par la distance. La meilleure et la plus uniforme morphologie est obtenue avec une distance de 10 cm. Dans ce cas, le diamètre moyen des nanofibres était inférieur à 500 nm.

Ainsi, la meilleure condition d'électrofilage de PVA/Zn<sup>2+</sup> est obtenue avec une concentration de 10 % en poids de PVA, en fixant un rapport massique de (1:1) entre (PVA : Zn<sup>2+</sup>), un débit de 0,1 mL/h, une distance de 10 cm tout en gardant un voltage de 30 kV, un taux d'humidité de 20 % et une aiguille dont le diamètre est de 0,7 mm.

## II. 2. Immersion des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup>

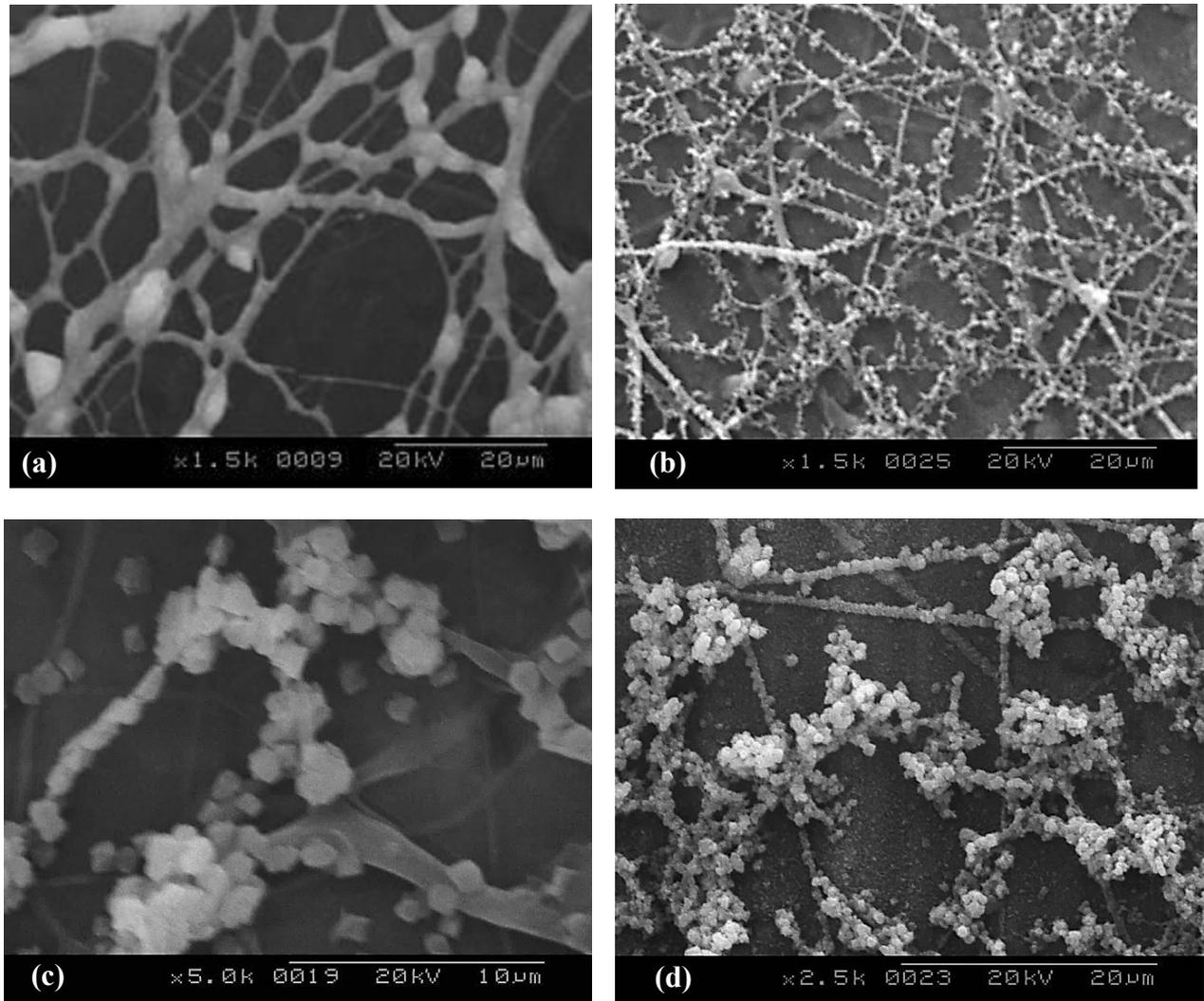
Cette partie est consacrée à la croissance du MOF-5 en utilisant les meilleures nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> obtenues. En effet, nous avons immergé les nanofibres électrofilées dans une solution précurseur formée par l'acide téréphtalique (H<sub>2</sub>BDC), TEA et le méthanol.

### *II. 2. 1. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par la microscopie à balayage électronique (MEB)*

Les images MEB présentées dans la figure II. 31 révèlent les nanocristaux de MOF-5 obtenus à la surface des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> après immersion dans la solution précurseur de H<sub>2</sub>BDC. Ces cristaux qui ont été formés possèdent une forme cubique avec un diamètre moyen d'environ 650 nm et occupent toute la surface de nanofibres d'une manière continue et compacte. La surface de nanofibres a servi de matrice de croissance en fournissant les ions Zn<sup>2+</sup> alors que les ligands sont produits en dissolvant l'acide téréphtalique dans le méthanol sous l'effet de TEA.

Les photos de la croissance du MOF-5 à la surface des nanofibres en utilisant des différents temps d'immersion sont comparées dans la figure II. 31a, b et d. Ainsi, l'augmentation du temps d'immersion dans la solution précurseur a provoqué l'augmentation des MOF-5 cristallisés à la surface des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup>. De plus, la meilleure croissance homogène, compacte et continue a été obtenue après l'immersion des nanofibres pendant 1 min. En effet, après 60 s d'immersion, les nanofibres sont devenues très chargées par les MOF-5. Cependant, en allongeant le temps d'immersion à 2 min, les cations métalliques ont été libérés à l'extérieur des nanofibres conduisant à la formation d'agrégats de MOF-5 (figure II. 31d). Les résultats obtenus montrent que les nanocristaux de MOF-5 sont uniformes en adhérant sur la surface de nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> par l'intermédiaire d'une force d'adhésion très forte. En fait, cette force d'interaction entre les ions de Zn<sup>2+</sup> localisés à la surface des

nanofibres et les groupements ( $\text{COO}^-$ ) était assez élevée de sorte que le chargement en MOF-5 a été très rapide. Ainsi, 30 secondes d'immersion ont été capables de produire cette interaction (figure II. 31a) et favoriser la croissance des cristaux. On a obtenu des nanofibres de surface très rugueuse.



*Figure II. 31. Clichés MEB de la croissance de MOF-5 à la surface des nanofibres de PVA/ $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du temps; (a) 30 s, (b et c) 1 min, (d) 2 min*

La croissance cristalline de nanocristaux de MOF-5 à la surface des nanofibres formées par le PVA et les ions  $\text{Zn}^{2+}$  est effectuée avec succès. Ainsi, le taux de charge en MOF-5 a augmenté en augmentant le temps d'immersion de nanofibres dans la solution précurseur.

### **II. 2. 2. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par IR**

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des fibres de PVA/ $\text{Zn}^{2+}$  après immersion dans la solution précurseur est présenté dans la figure II. 32c.

Ce spectre des nanofibres modifiées a confirmé la croissance du cristal du MOF-5 à la surface des nanofibres de PVA/ $Zn^{2+}$ . En réalité, il présente deux bandes caractéristiques d'adsorption correspondant aux vibrations asymétriques des groupements ( $COO^-$ ) d'acide carboxylique localisées à 1575 et 1510  $cm^{-1}$ . Les vibrations symétriques sont situées vers 1391  $cm^{-1}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec la présence de groupements de  $CO_2$  en coordination avec le zinc. De plus, les bandes vibratoires présentes dans la région située entre 730 et 850  $cm^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations hors du plan des groupements téréphtalates. Enfin, le pic d'absorption situé à 530  $cm^{-1}$  est pertinent pour l'unité de construction secondaire (SBU) de MOF-5, correspondant à la vibration (Zn-O) du cluster  $Zn_4O$  coordonné tétraédriquement [17].

Il est à noter aussi que les spectres ont révélé la présence des bandes caractéristiques de PVA. En effet, les bandes observées vers 2875, 2970, 1100 et 1660  $cm^{-1}$  peuvent être attribuées respectivement, aux bandes d'étirement alkyle (C-H), (C-O) et aux groupements carbonyles de PVA pur. Cependant, les vibrations typiques des groupements hydroxyles (3200-3570  $cm^{-1}$ ) ont été considérablement atténuées dans le spectre des fibres modifiées, indiquant les fortes interactions entre les groupements hydroxyles et les cristaux de MOF.

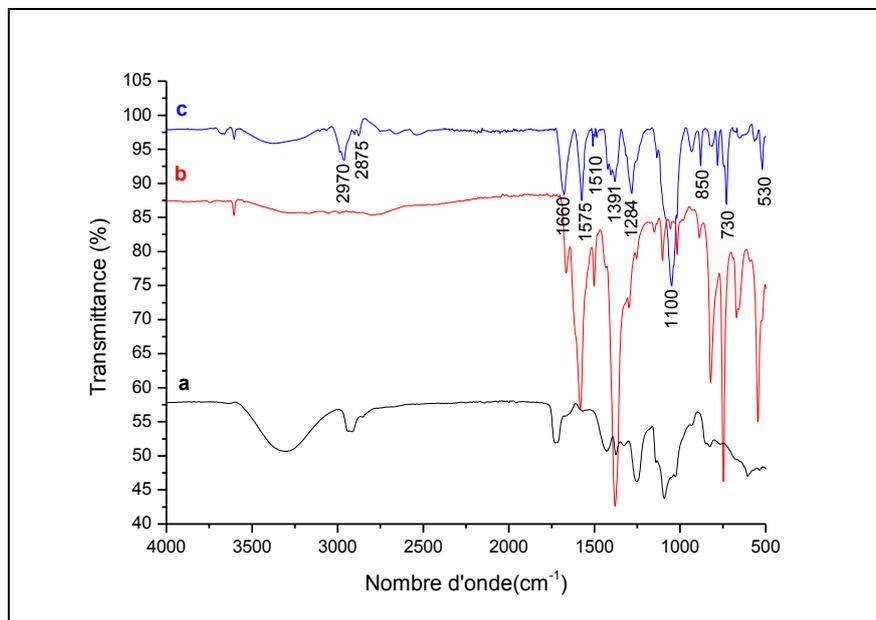


Figure II. 32. Spectre IR de nanofibres de PVA/ $Zn^{2+}$  après la croissance de MOF-5  
(a) PVA pur, (b) MOF-5, (c) nanofibres de PVA/ $Zn^{2+}$  après la croissance de MOF-5

### II. 2. 3. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par DRX

Le modèle théorique de MOF-5 et celui de la croissance du MOF-5 à la surface des nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> sont représentés dans la figure II. 33. Le diffractogramme de notre échantillon présente les mêmes pics caractéristiques de MOF-5 simulé. Les nanofibres après croissance des MOFs présentent une symétrie cubique dont le groupe d'espace est Fm-3m et la constante de réseau a ~ 25,8849 Å [20]. Les diffractogrammes des nanofibres PVA/Zn<sup>2+</sup> après traitement par immersion ont également montré un pic de diffraction prononcé vers 2θ = 19,5° qui peut être attribué au PVA pur [40].

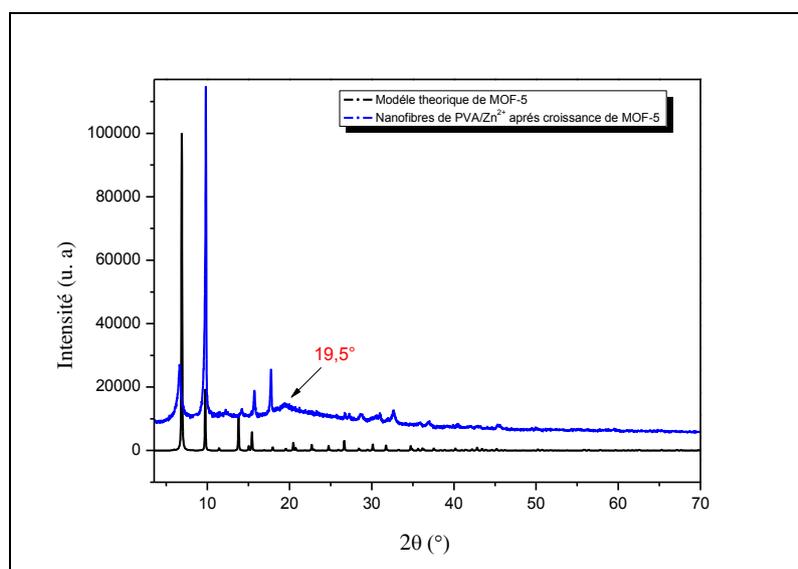


Figure II. 33. Diffractogramme de nanofibres de PVA/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

La nature et le type de polymère constitue aussi un effet très important dans notre principe de croissance. Ainsi pour tester cet effet et étudier la reproductibilité de notre idée, nous avons essayé de refaire le même travail en utilisant un autre polymère. Le deuxième polymère testé dans ce travail est le polyacrylonitrile (PAN). Les résultats obtenus sont discutés ci-après.

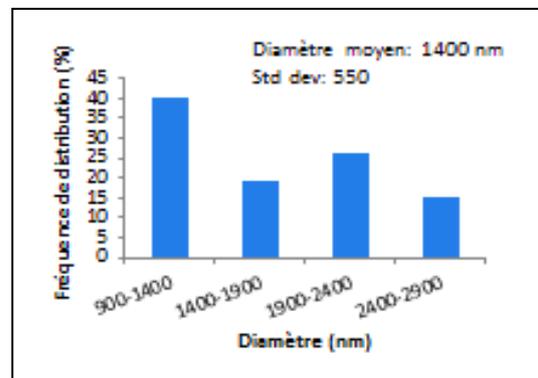
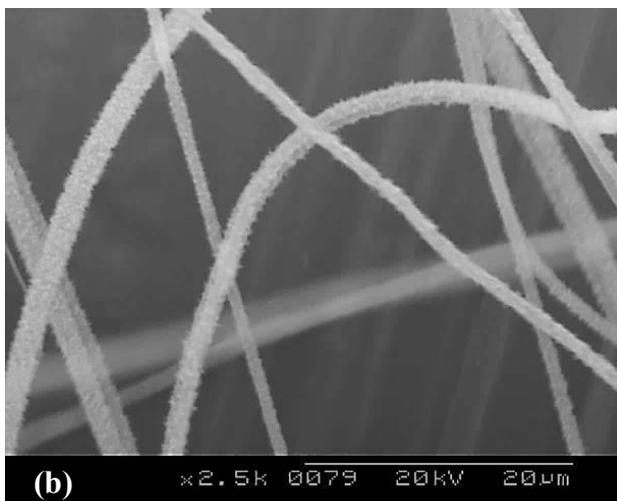
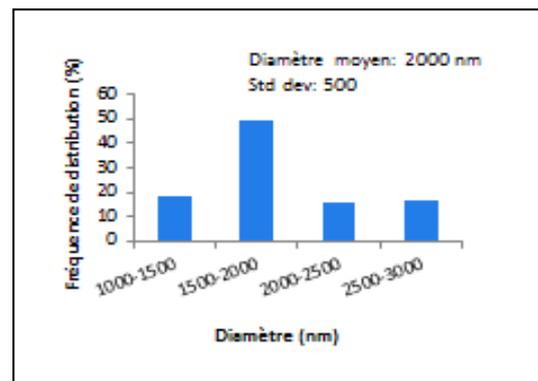
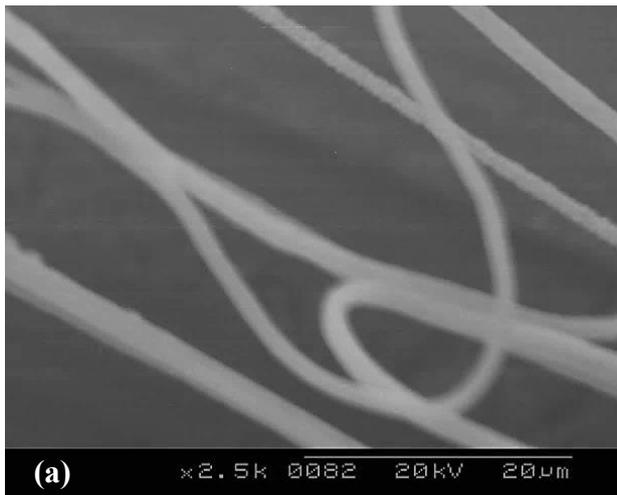
## III. Croissance de HKUST-1 sur des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup>

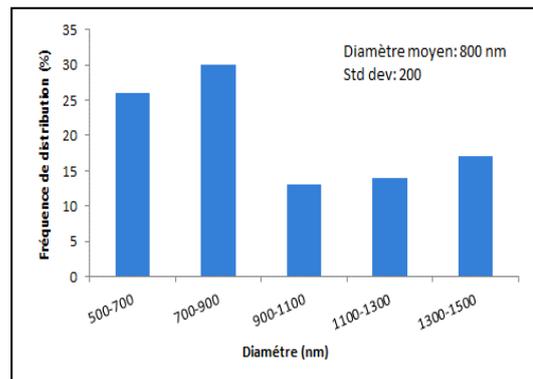
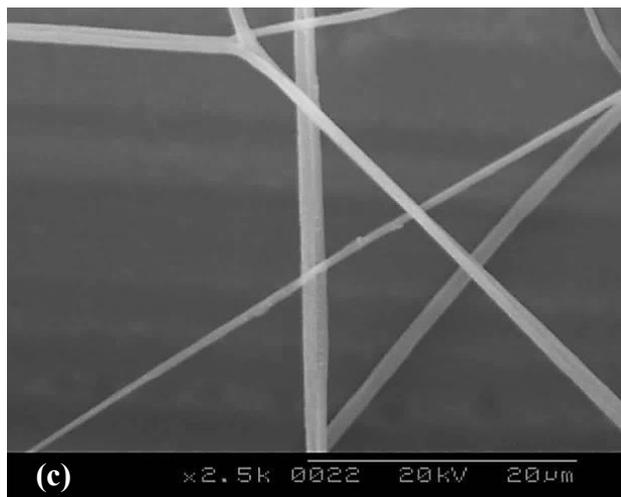
### III. 1. Electrofilage de PAN/Cu<sup>2+</sup>

La structure et la morphologie des nanofibres électrofilées sont facilement affectées par la distance entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur en raison de leur dépendance à la vitesse d'évaporation du solvant, le temps de dépôt et l'intervalle d'instabilité [41].

Selon des travaux précédents [42], l'électrofilage du polyacrylonitrile est effectué dans le N, N-diméthylformamide (DMF). En se basant sur ces conditions, nous avons essayé d'électrofiler ce polymère en présence du nitrate de cuivre hémipentahydraté, en maintenant la concentration à 10 % en poids de PAN, le rapport massique à (1:1) entre le polymère et le cation métallique ( $\text{Cu}^{2+}$ ), la tension appliquée à 14,5 kV, le débit d'alimentation à 0,212 mL/h, le diamètre de l'aiguille à 0,7 mm et en faisant varier la distance entre l'aiguille et le collecteur de 6 à 20 cm.

Des microfibrilles ont été observées dans ce cas. Cependant, leurs diamètres moyens ont diminué de 2  $\mu\text{m}$  à 800 nm en augmentant la distance. Les résultats présentés ici sont cohérents avec ceux relevés dans la littérature. En effet, une augmentation de la distance polaire donne plus de possibilités au jet de la solution chargée d'être allongé. Cela signifie que les fibres à distribution de diamètre plus étroite sont plus facilement formées avec une grande distance polaire [43].





*Figure II. 34. Clichés MEB d'une solution de PAN/Cu<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, (M<sub>w</sub>: 150000 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 14,5 kV et débit: 0,212 mL/h):*

*(a) 6 cm; (b) 10 cm et (c) 20 cm*

La meilleure et la plus uniforme morphologie des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> a été obtenue avec une distance de filage de 20 cm. Dans ce cas, le diamètre moyen était d'environ 800 nm.

### III. 2. Immersion des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup>

#### III. 2. 1. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par la microscopie à balayage électronique (MEB)

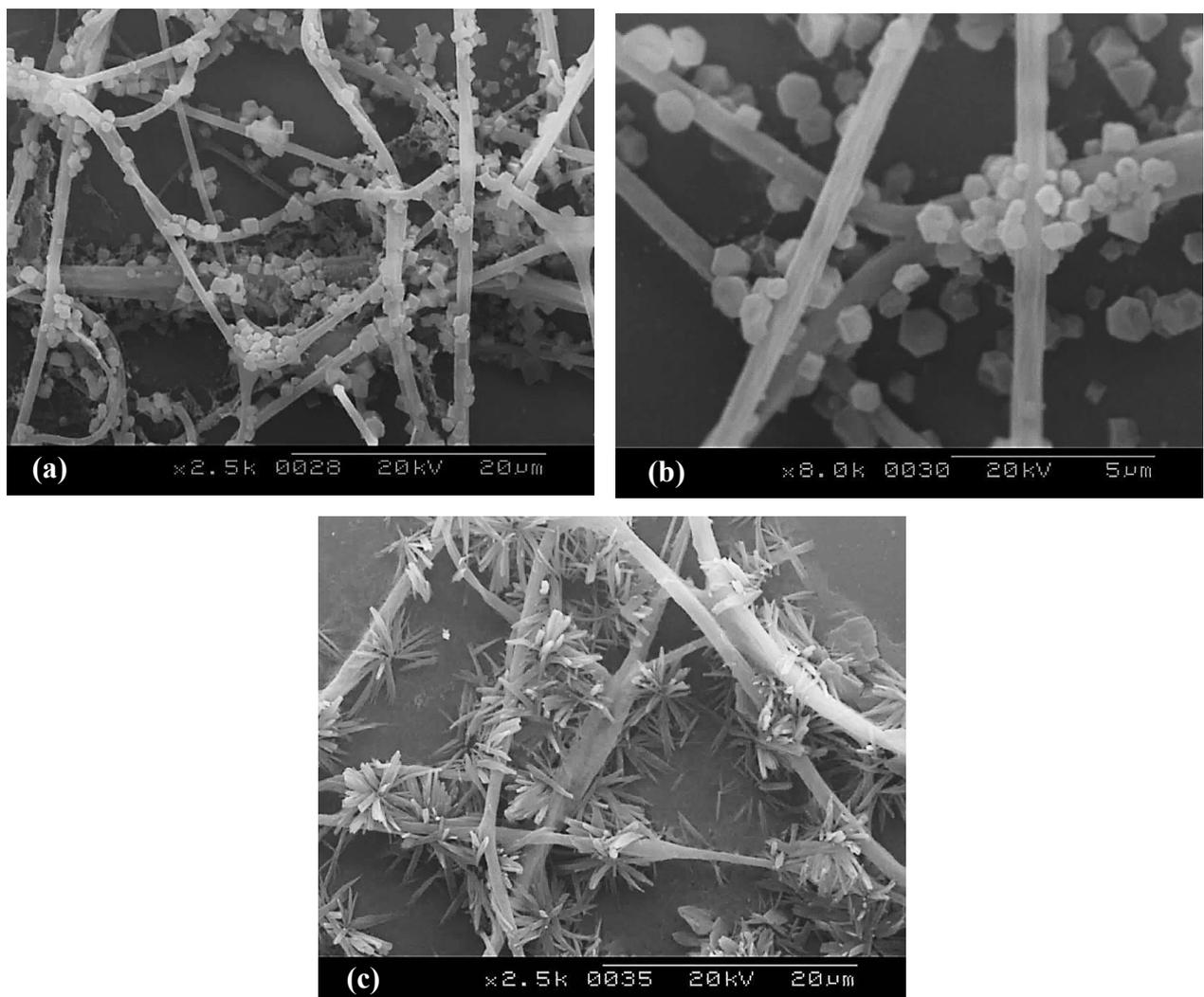
Les clichés MEB révèlent les nanocristaux de HKUST-1 obtenus à la surface des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup>, qui présentent une structure cubique continue et compacte comme le montre la figure II. 35. Le mat initial des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> était intact, lisse et uniforme avec des fibres d'un diamètre moyen de l'ordre de 800 nm.

Ces nanofibres ont été immergées dans une solution précurseur formée par l'acide trimésique (H<sub>3</sub>BTC), le méthanol et le 2, 6-lutidine pour deux différentes durées (10 secondes et 1 minute). La croissance de nanoparticules de HKUST-1 à la surface des nanofibres conduit à des fibres de surface très rugueuse.

En effet, lors de la mise en contact de nanofibres avec la solution précurseur de H<sub>3</sub>BTC, un mécanisme d'échange des ligands dans les centres du cuivre [44] se produit et provoque la nucléation et la croissance de [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>].

Ainsi, la croissance de HKUST-1 est produite d'une façon assez rapide. En effet, 10 secondes d'immersion dans la solution précurseur étaient suffisantes pour déclencher le mécanisme de

nucléation. Le calcul de la taille de 50 nanoparticules de HKUST-1 en utilisant le logiciel « Image J » montre qu'ils possèdent une taille nanométrique de l'ordre de 650 nm. Cependant, la figure II. 35c montre que l'augmentation du temps d'immersion à 1 min permet l'augmentation de taux de chargement en HKUST-1 à la surface du non-tissé. Dans ce cas, une forme fractale apparaît et occupe la majorité de la surface des nanofibres. Ce phénomène s'explique par la faible interaction entre les ions de  $\text{Cu}^{2+}$  et les nanofibres de PAN. Dans ce cas, les groupements anioniques quittent les nanofibres produites et vont interagir avec les ligands présents dans la solution précurseur en provoquant la formation des agrégats de HKUST-1 sous forme de "fleurs" à l'extérieur des nanofibres.



*Figure II. 35. Clichés MEB de la croissance de HKUST-1 à la surface des nanofibres de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$  en fonction du temps; (a, b) 10 s et (c) 1 min*

Les ions de  $\text{Cu}^{2+}$  ont fourni une source métallique pour le développement des cristaux. Une croissance régulière de HKUST-1 a été obtenue après 10s d'immersion, couvrant uniformément les nanofibres de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$ . Ainsi, cette durée d'immersion permet d'obtenir des nanoparticules de différentes tailles et de formes similaires.

Nous avons réussi à réaliser la croissance cristalline de HKUST-1 à la surface des nanofibres de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$ . On a synthétisé des nanofibres polymériques hiérarchiques avec une structure très chargée.

### *III. 2. 2. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par IR*

L'interaction de Cu (II) avec le PAN peut être confirmée par le changement de la couleur de la solution du blanc au bleu après l'ajout du métal de transition.

Ainsi, la figure II. 36 montre les spectres IR obtenus pour le PAN pur (a); le HKUST-1 (b) et celui de HKUST-1 développé à la surface de nanofibres de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$  après immersion (c).

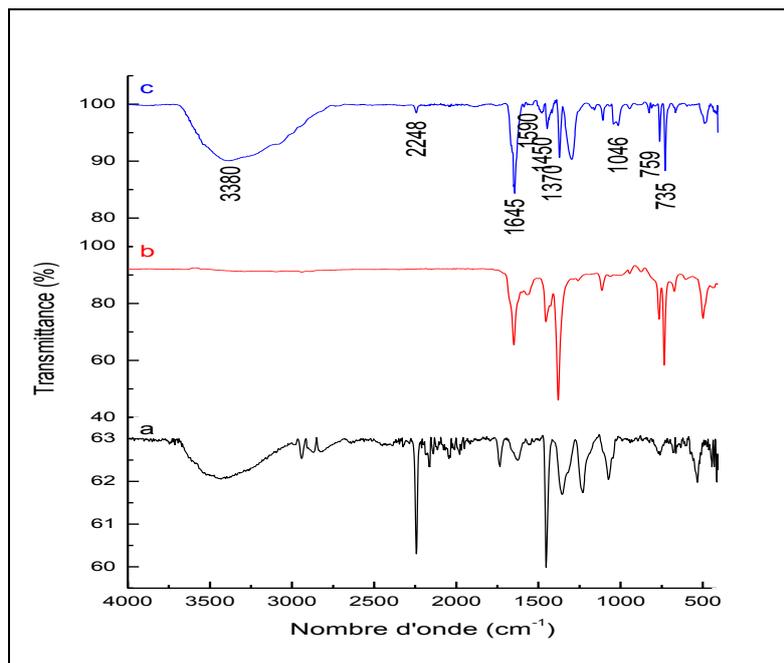
Parmi les bandes d'absorption de spectre du HKUST-1 développés à la surface des nanofibres de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$  (figure II. 36c), il existe deux bandes situées à 735 et 759  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques des groupements phényles [12]. Une autre bande assignée aux vibrations de la liaison C-N a été clairement observée vers 1046  $\text{cm}^{-1}$  [16].

De plus, la partie comprise entre 1300 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  est liée aux ligands carboxylates et confirme la coordination de groupement de BTC et les sites de cuivre. Précisément, les bandes situées à 1370, 1450 et 1590, 1645  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques des groupements carboxylates dans le  $\text{H}_3\text{BTC}$ , respectivement [13, 34].

En outre, on a remarqué aussi l'absence des bandes situées à 1717 et 1739  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui exclut la présence de la forme acide de  $\text{H}_3\text{BTC}$  et indique sa déprotonation complète et la liaison de tous les groupements COOH avec les ions métalliques de cuivre (II) [12, 35].

Une large bande apparaît vers 3380  $\text{cm}^{-1}$  peut être due à la coordination entre les ions de cuivre et les groupements nitrile de polymère [45]. Ainsi, le petit pic situé à 2248  $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence de ce groupement nitrile ( $\text{C} \equiv \text{N}$ ) de polymère PAN [46].

Comme nous pouvons le voir, la croissance de HKUST-1 sur les nanofibres de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$  a provoqué des changements visibles par rapport à celui de HKUST-1.



*Figure II. 36. Spectre IR de nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1*  
 a) PAN pur, b) HKUST-1, c) nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

### III. 2. 3. Caractérisation de la croissance de HKUST-1 par DRX

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X de HKUST-1 simulé et celui des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1 sont comparés dans la figure II. 37. Notre échantillon a montré une bonne cristallinité avec un faible décalage par rapport au modèle simulé. La similarité entre le diffractogramme obtenu et le motif simulé prouve la bonne formation de cristaux à la surface des nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup>. En effet, les pics caractéristiques de HKUST-1 sont observés et les nanofibres obtenues après la croissance possèdent une symétrie cubique (groupe d'espace Fm-3m) avec une constante de réseau  $a = 26,343 \text{ \AA}$  [14].

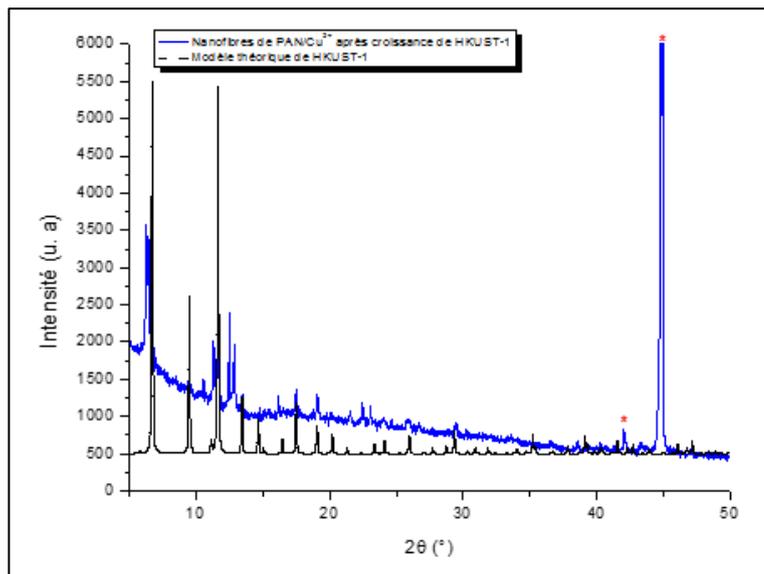


Figure II. 37. Diffractogramme de nanofibres de PAN/Cu<sup>2+</sup> après la croissance de HKUST-1

\*: Pic de diffraction de la feuille d'aluminium [47]

Notre méthode était convenable pour la synthèse de différents MOFs. Dans ce contexte, nous avons essayé dans la partie suivante d'électrofiler le PAN en présence de Zn<sup>2+</sup> afin de produire des nanofibres chargées en MOF-5.

## IV. Croissance de MOF-5 sur des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>

### IV. 1. Electrofilage de PAN/Zn<sup>2+</sup>

Selon des travaux précédents [42], on a reproduit l'électrofilage du polyacrylonitrile dans le N, N-diméthylformamide (DMF) en présence du nitrate de zinc hexahydraté dans les mêmes conditions en utilisant une concentration de 10 % en poids de PAN, un rapport massique à (1:1) entre le polymère et le cation métallique (Zn<sup>2+</sup>), un voltage appliqué de 14,5 kV, un débit d'alimentation de 0,212 mL/h, une aiguille de diamètre de 0,7 mm et en faisant varier la distance entre l'aiguille et le collecteur de 6 à 20 cm.

La structure et la morphologie des fibres électrofilées sont facilement influencées par la distance de travail [41]. En effet, nous avons obtenu des microfibrilles dont le diamètre a fortement varié de 2,4 à 5 µm en augmentant la distance de 6 à 10 cm, respectivement. Alors qu'avec une distance de 20 cm, on a remarqué une diminution importante des diamètres moyens vers 2,2 µm. Ainsi, cette distance peut être définie comme la distance optimale entre l'extrémité de l'aiguille et le collecteur qui optimise l'évaporation du solvant contenu dans le jet et permet de produire des nanofibres.

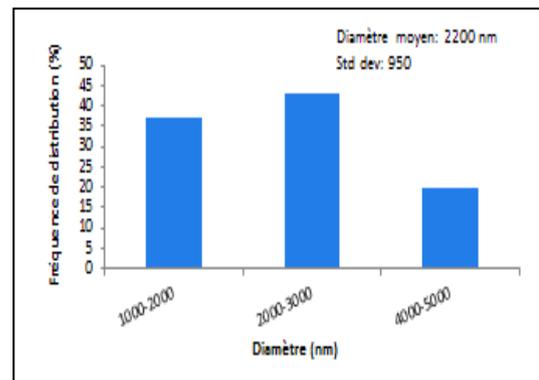
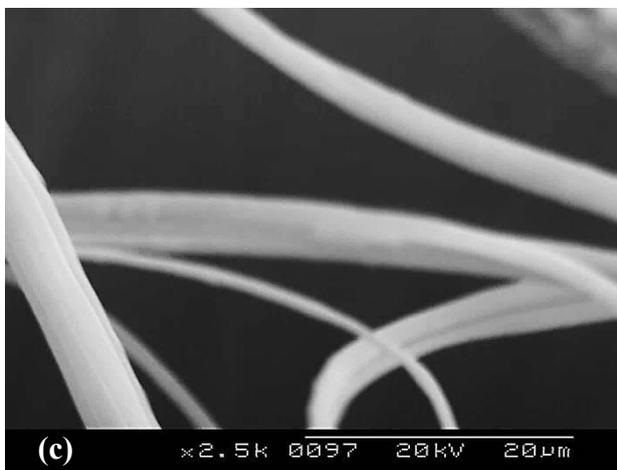
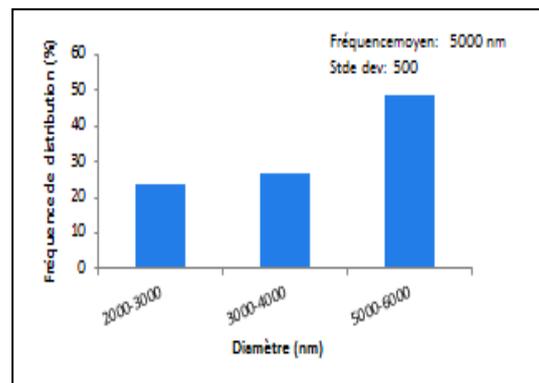
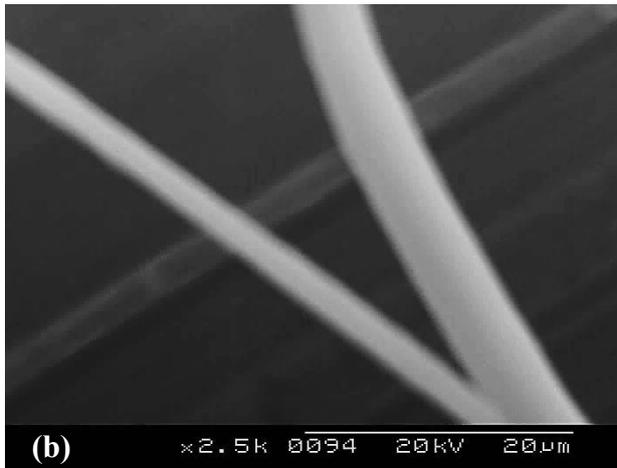
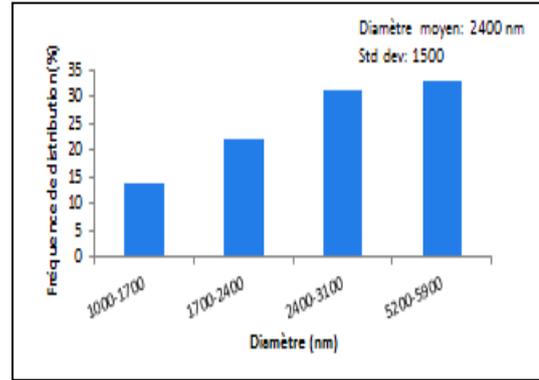
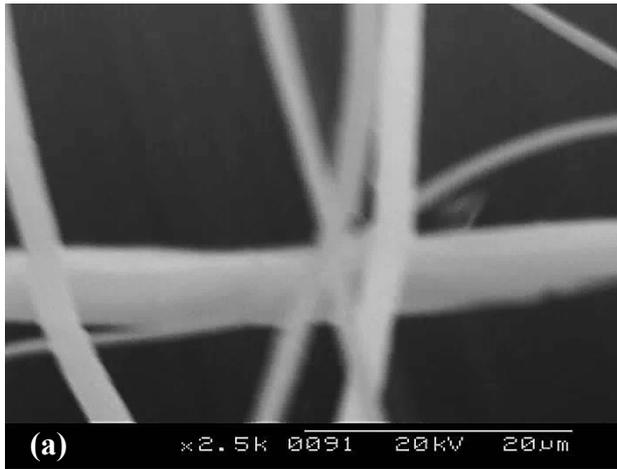


Figure II. 38. Clichés MEB d'une solution de PAN/Zn<sup>2+</sup> électrofilée en fonction de différentes distances, ( $M_w$ : 150000 g/mol, concentration: 10 wt%, voltage: 14,5 kV et débit: 0,212 mL/h):

(a) 6 cm; (b) 10 cm et (c) 20 cm

La meilleure et la plus uniforme morphologie des fibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> a été obtenue avec une distance de filage de 20 cm. Dans ce cas, le diamètre moyen était d'environ 2200 nm.

## IV. 2. Immersion des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>

### *IV. 2. 1. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par la microscopie à balayage électronique (MEB)*

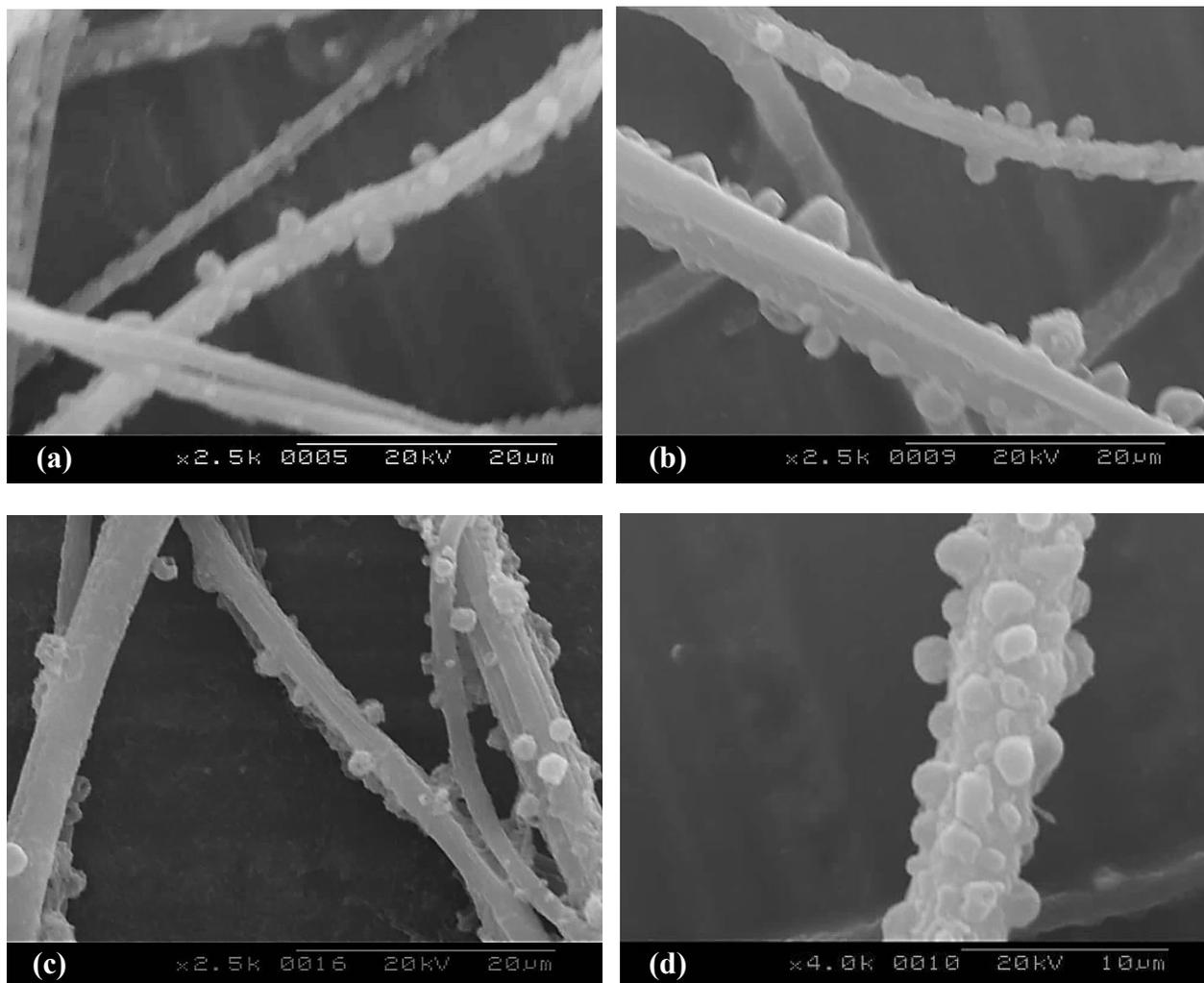
#### *IV. 2. 1. 1. Avec 0,0125g de H<sub>2</sub>BDC*

Les clichés MEB révèlent la croissance des nanocristaux de MOF-5 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>. Le mat initial des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> est intact, lisse et uniforme avec un diamètre moyen de l'ordre de 2200 nm.

Ces nanofibres ont été immergées dans la solution précurseur formée par l'acide téréphtalique (H<sub>2</sub>BDC), le méthanol et la TEA pour différentes durées (10, 30 secondes et 1 minute).

Dans cette partie, nous avons obtenu des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> très chargées par les nanocristaux de MOF-5 qui se sont développés à la surface des fibres et se retrouvent bien alignés formant ainsi une structure cubique continue et compacte.

L'augmentation du temps d'immersion dans la solution précurseur de H<sub>2</sub>BDC a provoqué l'augmentation du taux des cristaux à la surface des nanofibres. La meilleure croissance homogène a été obtenue après immersion des nanofibres pendant 1 min. Comme le montre la figure II. 39c et d, une croissance régulière de cristaux de MOF-5 dont la taille est de l'ordre de 1 µm a été obtenue dans ce cas, couvrant la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>.



*Figure II. 39. Clichés MEB de la croissance de MOF-5 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a) 10 s, (b) 30 s, (c et d) 1 min*

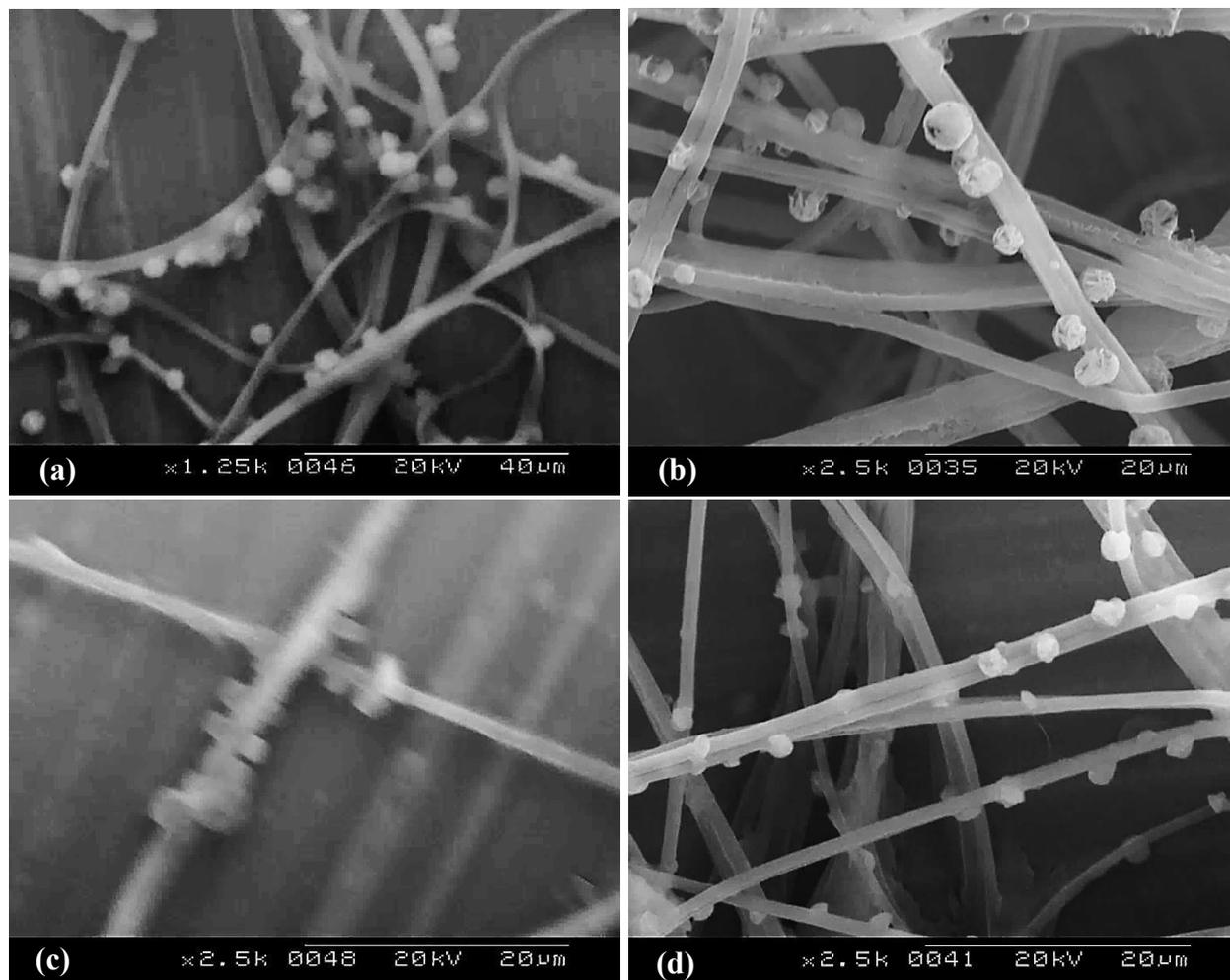
Une augmentation de la concentration des ligands organiques dans les solutions réactionnelles précurseurs a été étudiée afin de mettre en évidence son impact sur la morphologie des nanoparticules et leur rendement à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>.

Ainsi, l'étude de cet effet sur la croissance et la taille des nanocristaux est discutée dans la partie suivante.

#### **IV. 2. 1. 2. Avec 0,025g de H<sub>2</sub>BDC**

En augmentant la concentration de la solution précurseur méthanolique de H<sub>2</sub>BDC, les nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> sont observées très chargées par les MOF-5 qui se développent à leur surface. En effet, les nanofibres ont été immergées dans la solution précurseur pendant des durées différentes (30 secondes, 1, 2 et 3 minutes). Dans ce cas, la TEA permet de dissoudre le H<sub>2</sub>BDC en libérant les groupements (COO<sup>-</sup>) qui se coordonnent avec les ions de Zn<sup>2+</sup> situés

à la surface des nanofibres de PAN. Des nanoparticules de MOF-5 dont le diamètre moyen est d'environ 1,8  $\mu\text{m}$  sont ainsi formées. Ainsi, l'augmentation de la concentration de la solution précurseur permet d'augmenter la taille des nanocristaux de MOF-5 obtenus.



*Figure II. 40. Clichés MEB de la croissance de MOF-5 à la surface des nanofibres de PAN/ $\text{Zn}^{2+}$  en fonction du temps; (a) 30 s, (b) 1 min, (c) 2 min et (d) 3 min*

Une étude comparative de taille des MOF-5 obtenus en fonction du temps d'immersion dans la solution précurseur est illustrée dans le diagramme suivant (figure II. 41).

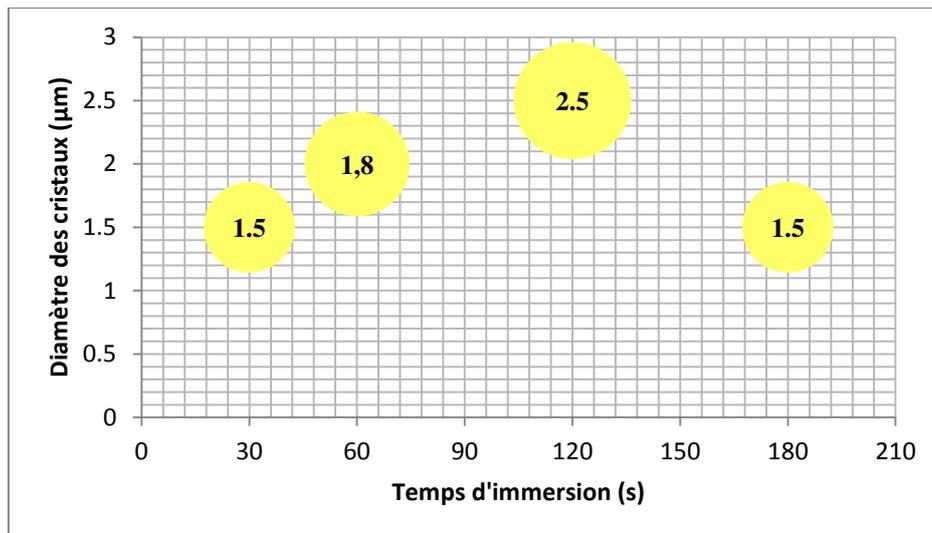


Figure II. 41. Diagramme de distribution de taille des MOF-5 en fonction du temps d'immersion

La structure cristalline des MOF-5 après croissance à la surface de nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> était similaire pour les deux concentrations en H<sub>2</sub>BDC étudiées. La taille des cristaux a été légèrement modifiée en augmentant la concentration de la solution précurseur ainsi que le temps d'immersion. En effet, en augmentant le temps d'immersion, on remarque l'augmentation de la taille des cristaux de 1,5 (30 s) jusqu'à 2,5 µm (2 min). Cependant, il semble qu'il y a un temps d'immersion critique (3 min) au-delà duquel, la taille des nanocristaux revient à diminuer.

#### IV. 2. 2. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par IR

La figure II. 42c présente le spectre IR du MOF-5 après croissance à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> en comparaison avec le spectre du matériau pur (figure II. 42b) et le spectre du PAN pur (fig. II. 42a). Le spectre du MOF-5 après croissance présente les bandes de vibration de la liaison (C-O) de la fonction carboxylique dans la région située entre 1400-1700 cm<sup>-1</sup> [18]. Ainsi, les pics situés à 1503 et 1577 cm<sup>-1</sup> sont dus à l'étirement asymétrique des groupements (COO<sup>-</sup>) d'acide carboxylique, tandis que celui à 1376 cm<sup>-1</sup> est dû à la vibration d'étirement symétrique [17]. Les bandes de vibration entre 700 et 1200 cm<sup>-1</sup> peuvent être dues aux composés téréphtalates [17, 48]. Précisément, les pics observés entre 1010-1200 et 650-805 cm<sup>-1</sup> sont dus à l'étirement dans et hors du plan des groupements C-H aromatiques du cycle benzénique de l'acide téréphtalique, respectivement [19]. Alors que la bande d'absorption observée vers 2248 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au groupement nitrile lié avec le zinc (Zn). La bande d'absorption large située vers 3400 cm<sup>-1</sup> peut être également attribuée à la formation de ce complexe [45].

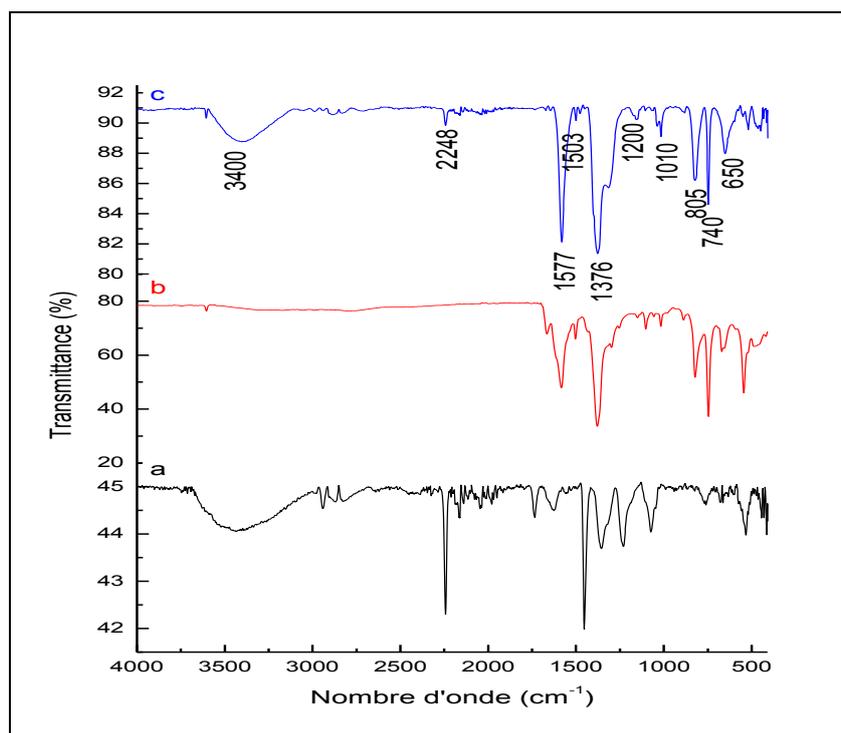


Figure II. 42. Spectre IR de nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5  
 a) PAN pur, b) MOF-5, c) nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5

#### IV. 2. 3. Caractérisation de la croissance de MOF-5 par DRX

Les diffractogrammes de MOF-5 simulé et celui des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5 sont comparés dans la figure II. 43. Notre échantillon a montré une bonne cristallinité et présente une symétrie cubique dont le groupe d'espace est Fm-3m et la constante de réseau  $a = 25,8849 \text{ \AA}$  [20]. La grande similarité entre le diffractogramme obtenu et le motif simulé prouve la bonne formation de cristaux de MOF-5 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>.

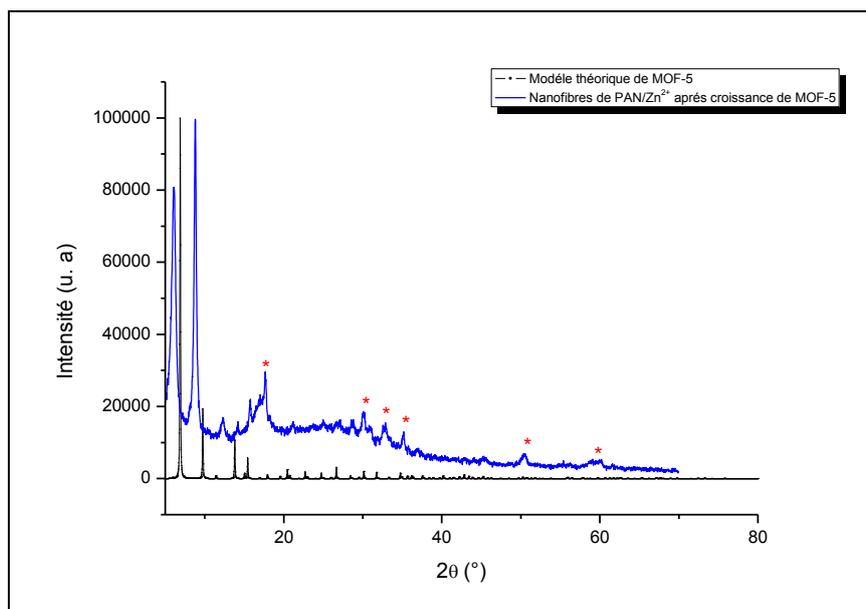


Figure II. 43. Diffractogramme de nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après la croissance de MOF-5  
\*: Pic de diffraction de support (ITO) [38, 39]

## V. Croissance de ZIF-8 sur des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup>

On a choisi d'explorer une autre sous-classe des MOFs qui est le ZIF-8, en faisant immerger les nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> dans une solution précurseur de 2-MeIm. La structure du non-tissé ainsi que la morphologie de la surface des nanofibres ont été examinées par la microscopie à balayage électronique (MEB). La figure II. 44 présente des photos MEB de nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> après immersion dans la solution précurseur de 2-MeIm.

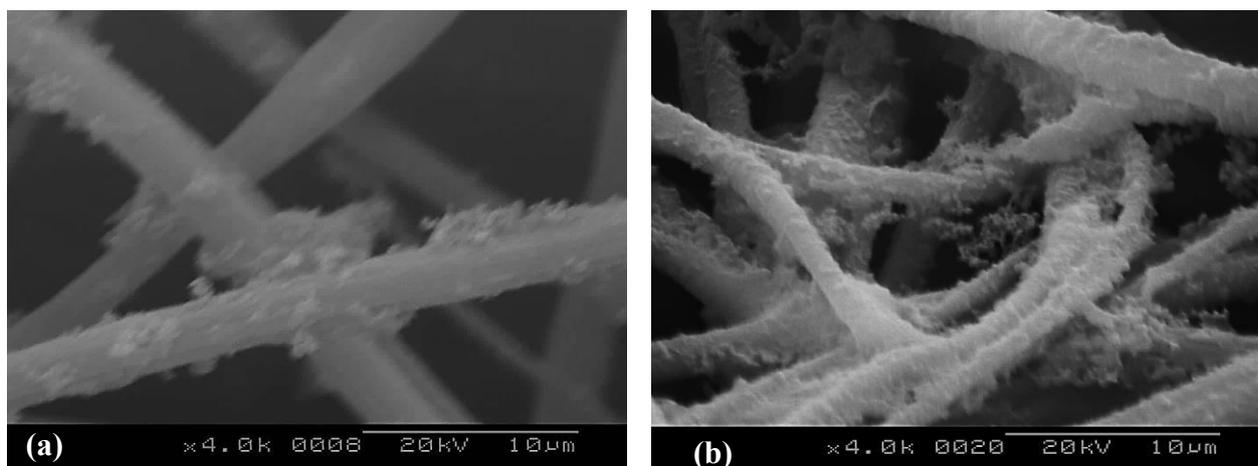


Figure II. 44. Clichés MEB de la croissance de ZIF-8 à la surface des nanofibres de PAN/Zn<sup>2+</sup> en fonction du temps; (a) 1 min et (b) 2 min

Les images obtenues ne nous ont pas permis d'identifier la présence des ZIF-8 à la surface des nanofibres électrofilées. Nous avons remarqué des différences de morphologies au niveau des fibres obtenues. En effet, au réseau non-tissé normal s'ajoute un réseau fibrillaire secondaire, qui se trouve intégré au premier. Ce réseau devient plus important en augmentant le temps de l'immersion des nanofibres dans la solution de 2-MeIm. Il serait intéressant de caractériser les échantillons en optant pour des méthodes de cartographie plus développées, telles que RX, EDX, etc... et de poursuivre les caractérisations afin de mieux comprendre les enjeux de la croissance de ces nanoparticules sur les propriétés des non-tissés de nanofibres.

## VI. Influence de polymère utilisé

La chaîne de polymère joue un rôle dans la dispersion des particules métalliques probablement par la force répulsive stérique. En utilisant le PVA, les ions sont protégés par les chaînes du polymère de façon à ne pas s'accumuler les uns aux autres [49]. Un tel effet permet aux ions de  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  de rester à l'intérieur des nanofibres et se lier avec les groupements ( $\text{COO}^-$ ) de l'acide di ou tricarboxilique tout en couvrant la surface des nanofilaments. Donc l'effet chélatant de PVA est à l'origine de cette structure stable par rapport à celle observée en introduisant le PAN.

Cependant la formation des complexes peut être empêchée stériquement par l'introduction d'un cycle rigide ou d'un aldéhyde dans la chaîne principale du polymère [50]. Ce qui explique la formation des MOFs de petites tailles à la surface des nanofibres obtenues.

En utilisant le PAN, l'interaction des métaux de transitions bivalents avec ce polymère est plus faible que celle traitée avec le PVA. À cause de cette faiblesse, la liaison entre les ions métalliques et les ligands provenant de la solution précurseur devient plus facile et provoque la formation des agrégats de MOFs de différentes tailles sur et à côté de la surface du non-tissé fibreux.

## VII. Conclusion

À la fin de cette partie, nous avons testé une nouvelle voie robuste pour produire des structures fibreuses de matériaux à base de différentes sous-classes des MOFs telles que : HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8. Cette approche implique la combinaison d'electrospinning pour la préparation de nanofibres chargées du cation métallique et le traitement d'immersion pour leur conversion en des nanofibres recouvertes de MOFs. Le processus permet un réglage aisé de la morphologie, de la taille et de la composition des structures composites. La morphologie et le taux de charge en MOFs à la surface du non-tissé électrofilé sont affectés par la

concentration de la solution précurseur formée par le ligand organique ainsi que le temps d'immersion des nanofibres produites dans cette solution. Les cristaux de MOFs continus et compacts couvrants les fibres sont toujours obtenus. Dans notre cas, et à partir de deux polymères différents comme le polyvinylalcool et le polyacrylonitrile, on a pu synthétiser des nanofibres de structure hiérarchique fortement chargées en MOFs.

Ainsi, la méthode que nous avons développée est très polyvalente et ouvre l'accès à une large gamme de matériaux à base de MOFs de différentes compositions et plusieurs structures nanocomposites.

La conversion de nanofibres simples en nanofibres chargées en MOFs et fonctionnelles pourrait ouvrir la voie à diverses applications dans différents domaines tels que les capteurs, les systèmes photocatalytiques et les membranes pour la séparation et l'adsorption de gaz.

- [1]. The effects of polymer concentration and molecular weight on the breakup of laminar capillary jets. Mun, R. P., Byars, J. A., et Boger, D. V., *Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 1998, vol. 74, no. 1, p. 285-297.
- [2]. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning. Koski, A., Yim, K., et Shivkumar, S., *Materials Letters*, 2004, vol. 58, no. 3, p. 493-497.
- [3]. Effects of humidity and solution viscosity on electrospun fiber morphology. Nezarati, R. M., Eifert, M. B., et Cosgriff-Hernandez, E., *Tissue Engineering Part C: Methods*, 2013, vol. 19, no. 10, p. 810-819.
- [4]. KHENOUSSE Nabyl, Thèse de doctorat en (mécanique), Université de Haute Alsace, Contribution à l'étude et à la caractérisation de nanofibres obtenues par électrofilage «application aux domaines médical et composite », p. 97, 2010.
- [5]. The influence of solvent properties and functionality on the electrospinnability of polystyrene nanofibers. Pattamaprom, C., Hongrojjanawiwat, W., Koombhongse, P., Supaphol, P., Jarusuwannapoo, T., et Rangkupan, R., *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, vol. 291, no. 7, p. 840-847.
- [6]. The chemical and physical properties of DMSO. MacGregor, W. S., *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1967, vol. 141, no. 1, p. 3-12.
- [7]. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. Zhang, C., Yuan, X., Wu, L., Han, Y., et Sheng, J., *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, no. 3, p. 423-432.
- [8]. Fluorescent electrospun polyvinyl alcohol/CdSe@ ZnS nanocomposite fibers. Atabey, E., Wei, S., Zhang, X., Gu, H., Yan, X., Huang, Y., et Kucknoor, A. S., *Composite Materials*, 2013, vol. 47, no. 25, p. 3175-3185.
- [9]. Manipulated electrospun PVA nanofibers with inexpensive salts. Ding, W., Wei, S., Zhu, J., Chen, X., Rutman, D., et Guo, Z., *Macromolecular Materials and Engineering*, 2010, vol. 295, no. 10, p. 958-965.

- [10]. MOF processing by electrospinning for functional textiles. Rose, M., Böhringer, B., Jolly, M., Fischer, R., et Kaskel, S., *Advanced Engineering Materials*, 2011, vol. 13, no. 4, p. 356-360.
- [11]. Morphology of electrospun nylon-6 nanofibers as a function of molecular weight and processing parameters. Ojha, S. S., Afshari, M., Kotek, R., et Gorga, R. E., *Applied Polymer Science*, 2008, vol. 108, no. 1, p. 308-319.
- [12]. A novel method to measure diffusion coefficients in porous metal–organic frameworks. Zybailo, O., Shekhah, O., Wang, H., Tafipolsky, M., Schmid, R., Johannsmann, D., et Wöll, C., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, vol. 12, no. 28, p. 8093-8098.
- [13]. The synthesis and characterization of copper-based metal–organic framework/graphite oxide composites. Petit, C., Burrell, J., et Bandosz, T. J., *Carbon*, 2011, vol. 49, no. 2, p. 563-572.
- [14]. A chemically functionalizable nanoporous material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ . Chui, S. S. Y., Lo, S. M. F., Charmant, J. P., Orpen, A. G., et Williams, I. D., *Science*, 1999, vol. 283, no. 5405, p. 1148-1150.
- [15]. Poly (vinyl alcohol) Chains Grafted onto the Surface of Copper Oxide Nanoparticles: Application in Synthesis and Characterization of Novel Optically Active and Thermally Stable Nanocomposites Based on Poly (amide-imide) Containing N-trimellitylimido-L-valine Linkage. Mallakpour, S., Dinari, M., et Azadi, E., *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2015, vol.20, no. 1, p. 82-97.
- [16]. Electrochemical behavior of  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  metal–organic framework: the effect of the method of synthesis. Loera-Serna, S., Oliver-Tolentino, M. A., de Lourdes López-Núñez, M., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas, A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán, H. I., et Flores, J., *Alloys and Compounds*, 2012, vol. 540, p. 113-120.
- [17]. A novel combined manufacturing technique for rapid production of IRMOF-1 using ultrasound and microwave energies, Sabouni, R., Kazemian, H., et Rohani, S., *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 165, p. 966–973.

- [18]. Loading of porous metal–organic open frameworks with organometallic CVD precursors: inclusion compounds of the type [LnM]<sub>a</sub>@MOF-5. Hermes, S., Schröder, F., Amirjalayer, S., Schmid, R., et Fischer, R. A., *Materials Chemistry*, 2006, vol. 16, p. 2464–2472.
- [19]. Metal organic framework (MOF-5) for sensing of volatile organic compounds. Iswarya, N., Kumar, M. G., Rajan, K. S., et Rayappan, J. B. B. J., *Applied Sciences*, 2012, vol. 12, no. 16, p. 1681-1685.
- [20]. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M., et Yaghi, O. M., *Nature*, 1999, vol. 402, no. 6759, p. 276-279.
- [21]. Synthesis and CO<sub>2</sub> adsorption study of modified MOF-5 with multi-wall carbon nanotubes and expandable graphite. Ullah, S., Bustam, M. A., Shariff, A. M., Elkhalfah, A. E., Murshid, G., et Riaz, N., *AIP Conference Proceedings*, 2014, vol. 1621, no. 1, p. 34-39.
- [22]. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. Yang, X., Shao, C., Guan, H., Li, X., et Gong, J., *Inorganic Chemistry Communications*, 2004, vol.7, no. 2, p. 176-178.
- [23]. Facile synthesis of MOF-5 confined in SBA-15 hybrid material with enhanced hydrostability. Wu, C. M., Rathi, M., Ahrenkiel, S. P., Koodali, R. T., et Wang, Z., *Chemical Communications*, 2013, vol. 49, no. 12, p. 1223-1225.
- [24]. Highly porous carbons derived from MOFs for shape-stabilized phase change materials with high storage capacity and thermal conductivity. Tang, J., Yang, M., Dong, W., Yang, M., Zhang, H., Fan, S., Wang, J., Tan, L., et Wang, G., *RSC Advances*, 2016, vol. 6, no. 46, p. 40106-40114.
- [25]. Electrospinning jets and polymer nanofibers. Reneker D. H., et Yarin A. L., *Polymer*, 2008, vol. 49, p. 2387–2425.

- [26]. In situ high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy. Hu, Y., Kazemian, H., Rohani, S., Huang, Y., et Song, Y., *Chemical Communications*, 2011, vol. 47, no. 47, p. 12694-12696.
- [27]. Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes. Ordonez, M. J. C., Balkus, K. J., Ferraris, J. P., et Musselman, I. H., *Membrane Science*, 2010, vol. 361, no. 1, p. 28-37.
- [28]. Zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency in trace arsenate adsorption and removal from water. Li, J., Wu, Y. N., Li, Z., Zhang, B., Zhu, M., Hu, X., Yiming Z., et Li, F., *Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, no. 47, p. 27382-27387.
- [29]. Biobutanol Separation with the Metal–Organic Framework ZIF-8. Cousin Saint Remi, J., Rémy, T., Van Hunskerken, V., Van de Perre, S., Duerinck, T., Maes, M., De Vos, D., Gobechiya, E., Christine E. A., Kirschhock, C. E. A., Baron, G. V., et Denayer, J. F., *ChemSusChem*, 2011, vol. 4, no. 8, p. 1074-1077.
- [30]. High Performance and Ultra Stable Lithium Ion Batteries Based on MOF Derived ZnO@ ZnO Quantum Dots/C Core–Shell Nanorod Arrays on a Carbon Cloth Anode. Zhang, G., Hou, S., Zhang, H., Zeng, W., Yan, F., Li, C. C., et Duan, H., *Advanced Materials*, 2015, vol. 27, no. 14, p. 2400-2405.
- [31]. Poly (vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol. Amirilargani, M., et Sadatnia, B., *Membrane Science*, 2014, vol. 469, p. 1-10.
- [32]. Formation of high crystalline ZIF-8 in an aqueous solution. Kida, K., Okita, M., Fujita, K., Tanaka, S., et Miyake, Y., *CrystEngComm*, 2013, vol. 15, no. 9, p. 1794-1801.
- [33]. Aqueous room temperature synthesis of cobalt and zinc sodalite zeolitic imidizolate frameworks. Gross, A. F., Sherman, E., et Vajo, J. J., *Dalton Transactions*, 2012, vol. 41, no. 18, p. 5458-5460.
- [34]. New hydrazinium salts of benzene tricarboxylic and tetracarboxylic acids-preparation and their thermal studies. Vairam, S., et Govindarajan, S., *Thermochimica Acta*, 2004, vol. 414, no. 2, p. 263-270.

- [35]. Reactive adsorption of ammonia on Cu-based MOF/graphene composites. Petit, C., Mendoza, B., et Bandosz, T. J., *Langmuir*, 2010, vol. 26, no. 19, p. 15302-15309.
- [36]. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for characterization of antimicrobial films containing chitosan. Anicuta, S. G., Dobre, L., Stroescu, M., et Jipa, I., *University Politehnica of Bucharest, Faculty Applied Chemistry and Material Science*, 2010, p. 1234-1240.
- [37]. Facile Synthesis of Poly (vinyl alcohol)/Fibrous Cerium Phosphate Nanocomposite Membranes. Shakshooki, S. K., Elejmi, A. A., Hamassi, A. M., El-Akari, F. A., et Masoud, N. A., *Physics and Materials Chemistry*, 2014, vol. 2, no. 1, p. 1-6.
- [38]. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. Chhina, H., Campbell, S., et Kesler, O., *Power Sources*, 2006, vol. 161, no. 2, p. 893-900.
- [39]. Improved ITO thin films for photovoltaic applications with a thin ZnO layer by sputtering. Herrero, J., et Guillen, C., *Thin Solid Films*, 2004, vol. 451, p. 630-633.
- [40]. Crystallinity in poly (vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. Assender, H. E., et Windle, A. H., *Polymer*, 1998, vol. 39, no. 18, p. 4295-4302.
- [41]. Electrospinning of nanofibers. Subbiah, T., Bhat, G. S., Tock, R. W., Parameswaran, S., & Ramkumar, S. S., *Applied Polymer Science*, 2005, vol. 96, no. 2, p. 557-569.
- [42]. Electrospinning of PAN nanofibers incorporating SBA-15-type ordered mesoporous silica particles. Almuhammed, S., Khenoussi, N., Bonne, M., Schacher, L., Lebeau, B., Adolphe, D., et Brendlé, J., *European Polymer Journal*, 2014, vol. 54, p. 71-78.
- [43]. Electrospinning of ethyl–cyanoethyl cellulose/tetrahydrofuran solutions. Zhao, S., Wu, X., Wang, L., et Huang, Y., *Applied Polymer Science*, 2004, vol. 91, no. 1, p. 242-246.
- [44]. Interfacial synthesis of hollow metal–organic framework capsules demonstrating selective permeability. Ameloot, R., Vermoortele, F., Vanhove, W., Roeyfaers, M. B., Sels, B. F., et De Vos, D. E., *Nature Chemistry*, 2011, vol. 3, no. 5, p. 382-387.

- [45]. Polymer-metal complexes of polyacrylonitrile and its copolymers: synthesis and theoretical study. Syrlybaeva, R., Movsum-zade, N., Safiullina, I., Puzin, Y., et Movsum-zade, E., *Polymer Research*, 2015, vol. 22, no. 6, p. 100-108.
- [46]. Electrodeposited Polyacrylonitrile and Cobalt-Tin Composite Thin Film on Titanium Substrate. Nacimiento, F., Alcántara, R., González, J. R., et Tirado, J. L., *The Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 7, p. A1028-A1033.
- [47]. Highly crystalline MOF-based materials grown on electrospun nanofibers. Bechelany, M., Drobek, M., Vallicari, C., Chaaya, A. A., Julbe, A., et Miele, P., *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 13, p. 5794-5802.
- [48]. In situ electrochemical synthesis of MOF-5 and its application in improving photocatalytic activity of BiOBr. Yang, H. M., Xian, L. I. U., Song, X. L., Yang, T. L., Liang, Z. H., et Fan, C. M., *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, vol. 25, no. 12, p. 3987-3994.
- [49]. Interaction and structure of PVA-Cu (II) complex: 1. Binding of a hydrophobic dye toward PVA-Cu (II) complex. Narisawa, M., Ono, K., et Murakami, K., *Polymer*, 1989, vol. 30, no. 8, p. 1540-1545.
- [50]. Complex formation between poly (vinyl alcohol) and metallic ions in aqueous solution. Hojo, N., Shirai, H., et Hayashi, S., *Polymer Science: Polymer Symposia*. Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1974. p. 299-307.

*Chapitre*

---

3

## **III. PARTIE EXPÉRIMENTALE**

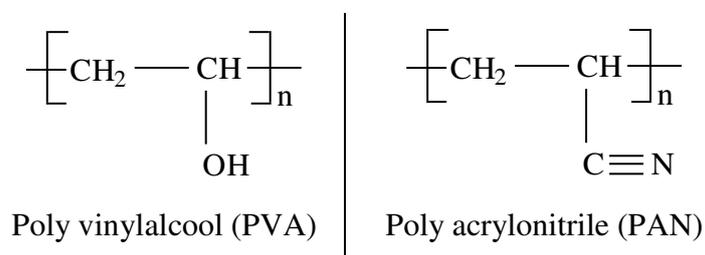
### **Plan**

- Polymères et solvants
- Synthèse classique des MOFs
- Préparations des solutions à électrofiler
- Conditions d'électrofilage
- Méthodes de caractérisation

Ce sous-chapitre détaille les matières premières utilisées pour préparer les composites PVA/MOFs dans le DMSO lors du processus d'électrofilage. Les nanofibres composites produites sont constituées de deux composants : la matrice qui est le PVA et la phase additive qui est les MOFs. Une description de la synthèse des poudres de HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8 est traitée dans ce sous-chapitre. De plus, la partie concernant la croissance des MOFs à la surface de nanofibres de PVA/Cu<sup>2+</sup>, PVA/Zn<sup>2+</sup>, PAN/Cu<sup>2+</sup> ainsi que le PAN/Zn<sup>2+</sup> est donnée.

## I. Polymères et solvants

- Polyvinyl alcool (PVA), polymère semi-cristallin d'un poids moléculaire moyen ( $M_w$ ) de 9000-10000 g/mol, acheté chez Sigma-Aldrich (France).
- Polyvinyl alcool (PVA), polymère semi-cristallin d'un poids moléculaire moyen ( $M_w$ ) de 20 000-30000 g/mol, acheté chez Sigma-Aldrich (France).
- Polyvinyl alcool (PVA), polymère semi-cristallin d'un poids moléculaire moyen ( $M_w$ ) de 93400 g/mol, acheté chez Sigma-Aldrich (France).
- Polyacrylonitrile (PAN), polymère semi-cristallin d'un poids moléculaire moyen ( $M_w$ ) de 150000 g/mol et densité de 1,184 g/ml à 25 °C, acheté chez Sigma-Aldrich (France).



- Dimethyl sulfoxide (DMSO) extra pur de densité entre 1,090-1100 g/mL à 20 °C, acheté auprès de Fisher Scientific (France).
- N, N-diméthylformamide anhydre (DMF) avec une pureté de 99,8% et une teneur en eau inférieure à 50 ppm. Il a un poids moléculaire de 73,09 g/mol et une densité de 0,944 g/mL à 20 °C, acheté auprès de Sigma-Aldrich (France).
- Eau désionisé
- Nitrate de cuivre hemi-pentahydraté (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2,5H<sub>2</sub>O), acheté auprès de Fisher Scientific (France).
- Nitrate de zinc hexa-hydraté (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O), acheté auprès de Fisher Scientific (France).

- Acétate de zinc dihydraté ( $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), acheté auprès de Fisher Scientific (France).
- L'acide 1, 3, 5-benzène tricarboxilique ou l'acide trimésique ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), acheté auprès de Fisher Scientific (France).
- L'acide 1, 4-benzène dicarboxilique ou l'acide téréphtalique ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ), acheté auprès de Fisher Scientific (France).
- 2-Méthyl imidazole (2-MeIm), acheté auprès d'Acros organic (France).
- 2, 6-diméthylpyridine ou la 2,6-Lutidine de pureté de 99%, achetée auprès de Fisher Scientific (France).
- Triéthylamine (TEA) extra pure, achetée auprès de Fisher Scientific (France).
- Méthanol avec une pureté de 99,8%, extra séché sur tamis moléculaire, acheté auprès d'Acros organic (France).

## II. Synthèse classique des MOFs

### II. 1. HKUST-1

Selon des travaux précédents [1], le HKUST-1 a été synthétisé par une méthode solvothermale classique. En effet, nous avons dissout 0,013 g de  $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O})$  dans 2 mL de DMSO sous une petite agitation. Après, nous avons ajouté 0,0085g de  $\text{H}_3\text{BTC}$  et 15  $\mu\text{L}$  de 2,6-Lutidine.

Le mélange obtenu est filtré puis séché à 80 °C pendant 4 heures. Ainsi, nous avons obtenu une poudre de masse  $m=20$  mg de couleur bleue.

### II. 2. MOF-5

La synthèse de MOF-5 a été effectuée en se basant sur des travaux publiés précédemment [2]. Ainsi, nous avons fait dissoudre 0,085 g de  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans 2 mL de DMSO. Puis, nous avons ajouté 0,025 g de  $\text{H}_2\text{BDC}$  et 42  $\mu\text{L}$  de TEA.

Le précipité blanc obtenu à la fin de la réaction est filtré et séché à 80 °C pendant 4 heures pour éliminer les traces de solvant. Nous avons récupéré dans ce cas une poudre de masse  $m=20$  mg.

## II. 3. ZIF-8

La ZIF-8 est aussi synthétisée en se basant à ce qui est publié en 2014 [3]. En effet, nous avons dissout 0,06 g de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 2 mL de DMSO. Puis, nous avons ajouté 0,16 g de 2-MeIm. La solution est maintenue sous chauffage et agitation pendant 1 heure. Puis elle a été filtrée. Le précipité blanc obtenu est séché pendant 3 heures.

Nous avons obtenu une poudre blanche dont la masse  $m=23$  mg.

## III. Préparation de solutions à électrofiler

### III. 1. Préparation des solutions des composites PVA/MOFs

#### III. 1. 1. Préparation du composite PVA/HKUST-1

La solution du composite PVA/HKUST-1 a été préparée en réalisant un mélange réactionnel de la composition suivante :

**Tableau III. 1.** Composition de la solution de PVA/HKUST-1

Réactifs	Quantités
PVA, ( $M_w=20000-30000$ g/mol) (g)	9,38
DMSO (mL)	20
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (g)	5
$\text{H}_3\text{BTC}$ (g)	3,26
2,6-Lutidine ( $\mu\text{L}$ )	6000

Une solution homogène de couleur bleue est obtenue à la fin de la réaction comme montré dans la figure III. 1.



**Figure III. 1.** Image représentative de la solution formée par le composite PVA/HKUST-1

### III. 1. 2. Préparation du composite PVA/MOF-5

La solution du composite PVA/MOF-5 a été préparée en réalisant un mélange réactionnel de la composition suivante :

**Tableau III. 2.** Composition de la solution PVA/MOF-5

Réactifs	Quantités
PVA, ( $M_w = 20000-30000$ g/mol) (g)	9,38
DMSO (mL)	20
Zn(OAc) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O (g)	3
H <sub>2</sub> BDC (g)	1,5
TEA (μL)	500

Ainsi, nous avons obtenu une solution visqueuse et blanche à la fin de cette partie. La figure III. 2 illustre la solution de composite PVA/MOF-5 formée.



*Figure III. 2.* Image représentative de la solution formée par le composite PVA/MOF-5

### III. 1. 3. Préparation du composite PVA/ZIF-8

La solution du composite PVA/ZIF-8 a été préparée en réalisant un mélange réactionnel de la composition suivante :

**Tableau III. 3.** Composition de la solution PVA/ZIF-8

Réactifs	Quantités
PVA, ( $M_w = 20000-30000$ g/mol) (g)	9,38
DMSO (mL)	20
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O (g)	3,32
2-MeIm (g)	8,25

La figure III. 3 représente la solution du composite obtenu.



*Figure III. 3.* Image représentative de la solution formée par le composite PVA/ZIF-8

### III. 2. Préparation de solutions polymère/cation métallique

La partie concernant la croissance des MOFs (HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8) à la surface des nanofibres est initiée par l'électrofilage de polymère (PVA et PAN) en présence d'un cation métallique (Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>). Ainsi le tableau III. 4 résume les différents modes de synthèse des solutions à électrofiler.

**Tableau III. 4.** Composition des solutions de polymère/cation métallique

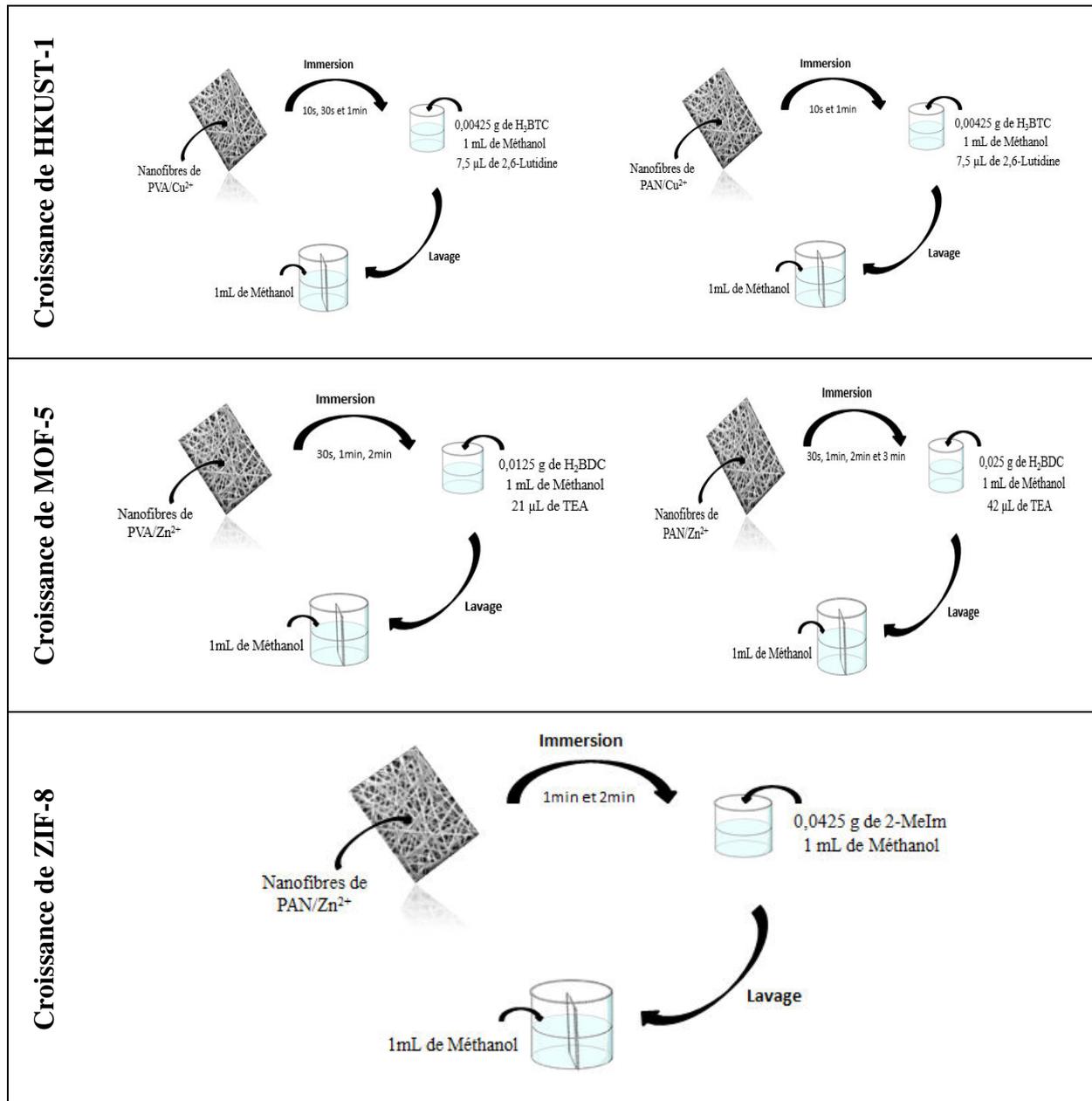
PVA/Cu <sup>2+</sup>	PVA/Zn <sup>2+</sup>	PAN/Cu <sup>2+</sup>	PAN/Zn <sup>2+</sup>
2g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 2,5H <sub>2</sub> O	2g de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	1g de Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 2,5H <sub>2</sub> O	1g de Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O
20 mL eau désionisé	20 mL eau désionisé	10 mL DMF	10 mL DMF
2g de PVA (93400 g/mol)	2g de PVA (93400 g/mol)	1g de PAN (150000 g/mol)	1g de PAN (150000 g/mol)

Une fois les solutions sont préparées, elles ont été électrofilées. Les meilleures nanofibres ainsi obtenues ont été immergées dans des solutions précurseurs formées par des ligands

organiques ( $H_3BTC$ ,  $H_2BDC$  et 2-MeIm) en présence d'une base (2,6-Lutidine ou TEA) dans le méthanol.

Le tableau III. 5 résume les différentes méthodes d'immersion des meilleures nanofibres obtenues dans les solutions précurseurs utilisées au cours de cette partie.

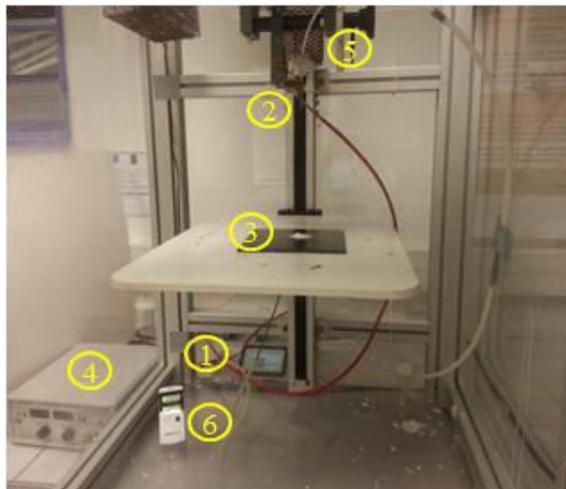
**Tableau III. 5.** Méthodes d'immersion de nanofibres obtenues dans les solutions précurseurs



## IV. Conditions d'électrofilage

Les solutions préparées des composites formés par PVA/MOFs ou polymère/cation métallique sont directement électrofilées après leurs préparations au moyen d'un dispositif d'électrofilage, illustré dans la figure III. 4.

Ce système de production de nanofibres est basé sur un processus de projection verticale. Le système est isolé par une enceinte en plexiglas et une cage de Faraday pour éviter les phénomènes électriques parasites, ainsi que toute perturbation de courant d'air. Une seringue de 20 mL contenant la solution est montée sur une pompe (pompe à seringue KD Scientific Legato 200 - DELTA LABO - France) (1) qui délivre la solution de polymère à la pointe de l'aiguille (2) située à la verticale du collecteur (3). Entre l'aiguille et le collecteur, un champ électrique à haute tension est assuré par un système de haute tension (LNC 30kV – Heinzinger – Germany) externe à la cabine (4). Le collecteur peut être une plaque en cuivre recouverte d'une feuille d'aluminium ou une plaque en Téflon chargée du graphite. Un moteur (5) pas-à-pas piloté par ordinateur qui assure une grande souplesse dans les réglages de position du collecteur pour plus de polyvalence du filage. Un Hygromètre (6) est placé pour contrôler la température et le taux d'humidité à l'intérieur de la cabine d'électrofilage. La figure III. 4 représente la photo du prototype de filage réalisé au LPMT.



*Figure III. 4. Image représentative du prototype d'électrofilage*

### IV. 1. Electrofilage de PVA

Les solutions de PVA (20000-30000 g/mol) sont électrofilées en maintenant la tension appliquée à 30 kV et en faisant varier la concentration de la solution entre 15, 20, 25 et 30 %

en poids, le taux d'humidité relative entre 10, 15, 20 et 30 % (en faisant chauffer la cabine d'électrofilage jusqu'à 40 °C) puis entre 40-50 % (en mettant le NaCl dans la cabine d'électrofilage). On a aussi changé le débit d'alimentation entre 0,1 ; 0,05 et 0,025 mL/h et la distance de collecte (c'est-à-dire la distance entre la pointe de l'aiguille et le collecteur) entre 10, 20 et 30 cm. Le tableau III. 6 résume les conditions d'électrofilage des solutions de PVA dans le DMSO.

**Tableau III. 6.** Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA dans le DMSO

<b>Concentration de la solution (% en poids)</b>	15, 20, 25 et 30
<b>Voltage (kV)</b>	30
<b>Humidité relative (%)</b>	10, 15, 20, 30, 40 et 50
<b>Distance (cm)</b>	10, 20 et 30
<b>Débit d'alimentation (mL/h)</b>	0,1 ; 0,05 et 0,025
<b>Diamètre de l'aiguille (mm)</b>	0,6

#### IV. 2. Electrofilage du composite PVA/HKUST-1

Les solutions de PVA/HKUST-1 sont électrofilées en maintenant la tension appliquée à 30 kV, la concentration à 30 % en poids de PVA (20000-30000 g/mol) et du HKUST-1. De plus, on a gardé le taux d'humidité à 20 % dans la cabine d'électrofilage. Cependant, nous avons fait varier la distance entre 10, 20 et 25 cm et le débit entre 0,1 ; 0,05 et 0,025 mL/h. Le tableau III. 7 résume les conditions d'électrofilage des solutions de PVA/HKUST-1 dans le DMSO.

**Tableau III. 7.** Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA/HKUST-1 dans le DMSO

<b>Concentration de la solution (% en poids)</b>	30
<b>Voltage (kV)</b>	30
<b>Humidité relative (%)</b>	20
<b>Distance (cm)</b>	10, 20 et 25
<b>Débit d'alimentation (mL/h)</b>	0,1 ; 0,05 et 0,025
<b>Diamètre de l'aiguille (mm)</b>	0,6

### IV. 3. Electrofilage du composite PVA/MOF-5

Les solutions de PVA/MOF-5 sont électrofilées en maintenant la tension appliquée à 30 kV, la concentration à 30 % en poids de PVA (20000-30000 g/mol) et du MOF-5. De plus, on a fixé le taux d'humidité à 20 % dans la cabine d'électrofilage. Cependant, nous avons fait varier la distance entre 10, 15 et 20 cm et le débit entre 0,1 ; 0,05 et 0,025 mL/h. Le tableau III. 8 résume les conditions d'électrofilage des solutions de PVA/MOF-5 dans le DMSO.

**Tableau III. 8.** Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA/MOF-5 dans le DMSO

<b>Concentration de la solution (% en poids)</b>	30
<b>Voltage (kV)</b>	30
<b>Humidité relative (%)</b>	20
<b>Distance (cm)</b>	10, 15 et 20
<b>Débit d'alimentation (mL/h)</b>	0,1 ; 0,05 et 0,025
<b>Diamètre de l'aiguille (mm)</b>	0,6

### IV. 4. Electrofilage du composite PVA/ZIF-8

Les solutions de PVA/ZIF-8 sont électrofilées en maintenant la tension appliquée à 30 kV, la concentration à 30 % en poids de PVA (20000-30000 g/mol) et du ZIF-8. De plus, on a fixé le taux d'humidité à 20 % dans la cabine d'électrofilage. Tandis que la distance a été variée

entre 10, 15 et 20 cm et le débit entre 0,1 ; 0,05 et 0,025 mL/h. Le tableau III. 9 résume les conditions d'électrofilage des solutions de PVA/ZIF-8 dans le DMSO.

**Tableau III. 9.** Paramètres d'électrofilage de la solution de PVA/ZIF-8 dans le DMSO

<b>Concentration de la solution (% en poids)</b>	30
<b>Voltage (kV)</b>	30
<b>Humidité relative (%)</b>	20
<b>Distance (cm)</b>	10, 15 et 20
<b>Débit d'alimentation (mL/h)</b>	0,1 ; 0,05 et 0,025
<b>Diamètre de l'aiguille (mm)</b>	0,6

#### IV. 5. Electrofilage du PVA/Cu<sup>2+</sup>

Dans cette partie, la solution formée par le PVA (93400 g/mol) avec le cation métallique (Cu<sup>2+</sup>) provenant de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 2,5H<sub>2</sub>O est électrofilée en faisant varier la concentration entre 10 et 11 % en poids de PVA dans l'eau désionisé et en fixant le rapport massique à (1:1) entre le polymère et le cation métallique. Le voltage est fixé à 30 kV. Alors que le débit a été varié entre 1, 0,5 et 0,3 mL/h et la distance entre 10, 13 et 15 cm.

#### IV. 6. Electrofilage du PVA/Zn<sup>2+</sup>

La solution formée par le PVA (93400 g/mol) avec le cation métallique (Zn<sup>2+</sup>) provenant de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O est électrofilée en maintenant la concentration de PVA dans l'eau désionisé à 10 % en poids et le rapport massique à (1:1) entre le polymère et le cation métallique. Le voltage est fixé à 30 kV. Alors que le débit a été varié entre 0,5 et 0,1 mL/h et la distance a été également variée entre 10, 13 et 15 cm.

#### IV. 7. Electrofilage du PAN/Cu<sup>2+</sup>

La solution formée par le PAN/Cu<sup>2+</sup> a été électrofilée en maintenant la concentration de PAN (150000 g/mol) à 10 % en poids dans le DMF et le rapport massique à (1:1) entre le polymère et le cation métallique, le voltage à 14,5 kV et le débit à 0,212 mL/h. Alors qu'on a varié la distance de collecte entre 6, 10 et 20 cm.

#### IV. 8. Electrofilage du PAN/Zn<sup>2+</sup>

La solution formée par le PAN/Zn<sup>2+</sup> a été électrofilée dans les mêmes conditions que celles de PAN/Cu<sup>2+</sup>. En effet, la concentration de PAN (150000 g/mol) a été maintenue à 10 % en poids dans le DMF et le rapport massique à (1:1) entre le polymère et le cation métallique, le voltage à 14,5 kV et le débit également à 0,212 mL/h. Alors que la distance de travail a été changée entre 6, 10 et 20 cm.

### V. Techniques de caractérisations

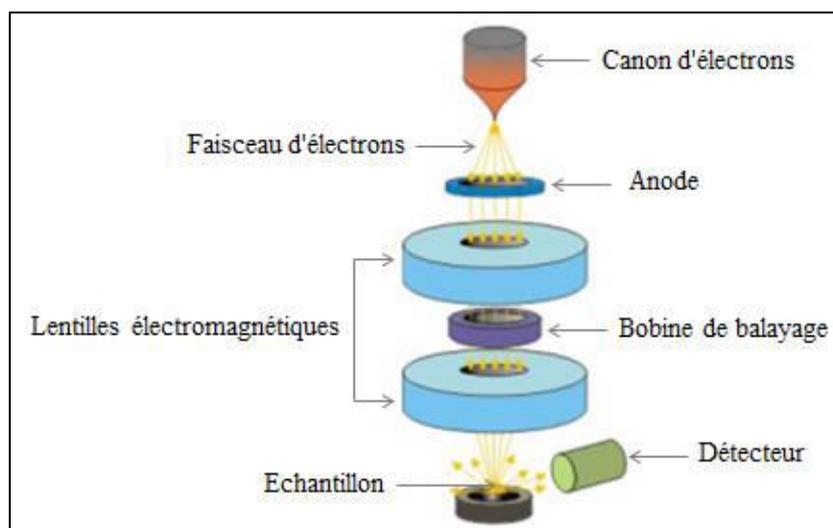
Dans ce cadre de ce travail, plusieurs techniques ont été utilisées pour l'analyse des composites obtenus, en solution et sous forme de nanofibres. Les paragraphes suivants seront donc dédiés pour la mise en œuvre de ces différentes techniques expérimentales :

- La microscopie électronique à balayage (MEB)
- La diffraction des rayons X (DRX)
- La spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR)
- L'analyse thermogravimétrique (ATG)

#### V. 1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie dont le principe est basé sur des interactions électron-matière [4]. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire, ainsi, une image de la surface.

Au cours de ce travail, l'étude est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage Hitachi S-2360N (France). Le principe de fonctionnement de ce microscope est décrit dans la figure III. 5.



*Figure III. 5. Schéma représentatif du principe d'un microscope électronique à balayage*

Un faisceau d'électron est accéléré en maintenant le filament de tungstène à un grand potentiel négatif élevé variant entre 1 et 50 kV tandis que l'échantillon est mis à la masse.

Lorsque le faisceau d'électron atteint la surface de l'échantillon, des électrons rétrodiffusés (BE), des électrons secondaires (SE) et des rayons X sont réémis à partir de la surface du matériau. Les électrons secondaires sont ensuite captés par le détecteur pour la production des images.

Il faut aussi préciser que dans ce travail, les nanofibres obtenues nécessitent un revêtement conducteur. Pour ce faire, l'échantillon a été revêtu par une couche d'or très mince.

L'or a été choisi comme matériau de revêtement en raison de sa facilité de dépôt à la vapeur. De plus, ce matériau résiste de façon satisfaisante au bombardement des électrons de haute énergie et il fournit un rendement élevé en électrons secondaires.

Après caractérisation, la morphologie des nanowebs a été étudiée par l'intermédiaire du logiciel d'analyse de mesure de microstructure (Image J). Ainsi, la mesure de 30 nanofibres individuelles a été adoptée pour calculer le diamètre moyen et la déviation standard de chaque échantillon.

## **V. 2. La spectroscopie infrarouge en mode réflexion totale atténuée (ATR)**

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser les matériaux polymères très rapidement avec une préparation simple d'échantillons. Cette technique fréquemment utilisée pour confirmer la présence de groupements fonctionnels spécifiques tels que les groupements carboxyles, sulfates, hydroxyles, thiols, amines [5], etc ...

L'énergie du domaine de l'infrarouge peut être absorbée par les liens covalents et les groupements fonctionnels des molécules. Des bandes d'absorption bien définies correspondant aux modes de vibration des molécules résultent. Ainsi, chaque molécule possède un spectre infrarouge qui lui est unique et qui révèle également toutes les informations sur son environnement. La spectroscopie IR est habituellement réalisée en mode transmission mais elle requiert un matériau de faible épaisseur pour ne pas saturer les bandes. En mode de réflexion totale atténuée (ATR), les rayons infrarouges sont reflétés à l'intérieur d'un cristal d'indice de réfraction élevé et seule l'onde évanescente pénètre l'échantillon à la surface du cristal. Selon l'angle d'incidence ( $\theta_i$ ), les indices de réfraction du cristal ( $n_1$ ) et de l'échantillon ( $n_2$ ) ainsi que le nombre d'onde, la profondeur de pénétration ( $d_p$ ) de l'onde évanescente peut aller jusqu'à 2  $\mu\text{m}$ . Il y a plus d'adsorption lorsque le contact entre l'échantillon et le cristal est meilleur. Les fibres y ont été déposées sans modification et pressées contre le cristal pour faire les mesures. La figure III. 6 est un schéma représentatif de la technique ATR.

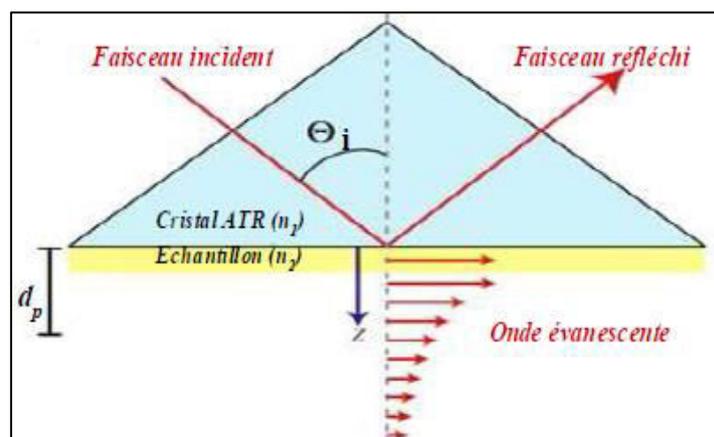


Figure III. 6. Schéma représentatif de la technique ATR

L'appareillage utilisé pour l'analyse des polymères sous forme de granulé, de solution et de nanofilaments est un ATR mono-réflexion à cristal diamant. Les spectres, corrigés en fonction de la longueur d'onde, sont enregistrés à l'aide d'un appareil de spectroscopie infrarouge Perkin Elmer Spectrum 2 ATR-FTIR. Dans ce cas, les échantillons sont analysés directement pour une gamme de fréquences comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

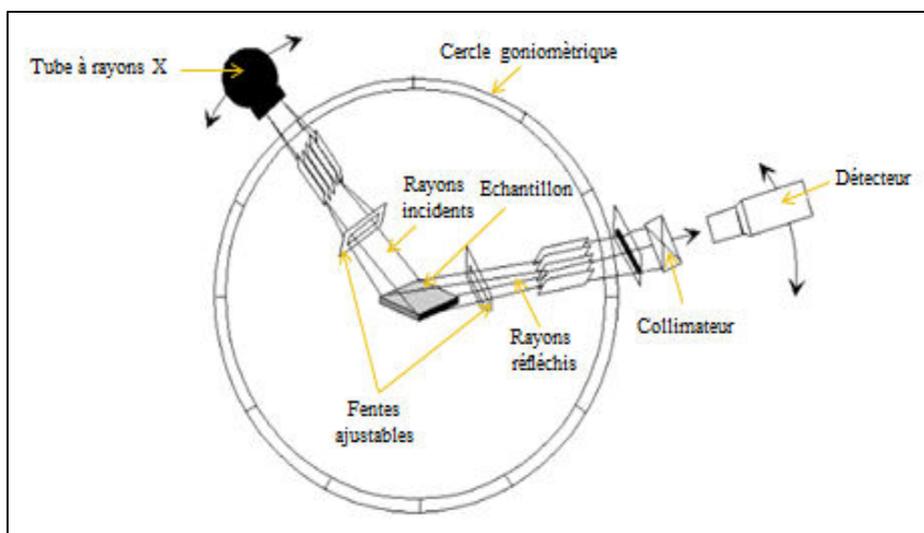
Il est possible d'effectuer une analyse comparative entre le polymère en solution, en granulé et sous forme de non-tissé de nanofibres après électrofilage grâce à cette technique.

Cependant, des modifications chimiques telles que la présence de solvant résiduel ou d'oxydation pourront être observées le cas échéant par cette méthode.

### V. 3. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X (DRX) est une technique de caractérisation et d'analyse qui permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Elle est basée sur la diffraction des rayons X sur la matière [6, 7].

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériel et d'être diffractées par les atomes. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par les rayons X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré ( $2\theta$ ) de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline). Ainsi, le spectre de diffraction constitue l'empreinte caractéristique de la structure cristalline analysée. Les mesures sont effectuées avec un appareil, constitué d'un tube émetteur de rayons X, qui émet un rayonnement vers l'échantillon à analyser. Ce dernier diffracte une partie du rayonnement émis vers un système de détecteur. Les spectres de diffraction peuvent être obtenus directement à partir d'un fragment solide, ou de petites quantités de poudre. La figure III. 7 représente le principe de fonctionnement de cette technique.



*Figure III. 7. Schéma représentatif du principe de diffraction des rayons X*

Comme toutes les ondes électromagnétiques, les rayons X provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux des atomes. Ainsi, ces oscillations induites

donnent naissance à une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde ( $\lambda$ ) des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (de quelques Å). Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important ou très faible des photons X. Ce sont ces variations selon les directions qui forment le phénomène de diffraction des rayons X.

Les interférences des rayons diffusés peuvent être alternativement constructives ou destructives. Ainsi, celles qui sont constructives sont appelées « pics de diffraction » et sont simplement déterminées par la loi de Bragg dont la formule est:  $2d \sin\theta = n\lambda$  avec :

$d$  : est la distance interréticulaire  $hkl$ , la distance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X

$n$  : ordre de réflexion (qui doit être un nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X

Au cours de ce travail, les enregistrements ont été réalisés à température contrôlée au moyen d'un diffractomètre X STOE, modèle STADI-P, en utilisant la raie de Cuivre (Cu- $K_\alpha$ ) dont la longueur d'onde est  $\lambda=1,54$  Å et l'angle d'incidence  $2\theta$  varie entre 3 et 110°.

#### V. 4. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique des nanofibres composites PVA/HKUST-1, PVA/MOF-5 et PVA/ZIF-8 est étudiée à l'aide d'une analyse thermogravimétrique (TGA-DTA). Les analyses sont réalisées en utilisant un appareil TGA Q5000 V3.17 Build 265. Environ 2 mg de chaque échantillon sont chauffés dans l'air synthétique en écoulement (25 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> et 25 mL.min<sup>-1</sup> d'O<sub>2</sub>) de 10 °C à 600 °C à un gradient de température de 5 °C/min.

- [1]. Transmetalations in two metal–organic frameworks with different framework flexibilities: Kinetics and core-shell heterostructure. Song, X., Jeong, S., Kim, D., et Lah, M. S., *CrystEngComm*, 2012, vol. 14, no. 18, p. 5753-5756.
- [2]. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., et Yaghi, O. M., *Tetrahedron*, 2008, vol. 64, no. 36, p. 8553-8557.
- [3]. Poly (vinyl alcohol)/zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of isopropanol, Amirilargani, M., et Sadatnia, B., *Membrane Science*, 2014, vol. 469, p. 1-10.
- [4]. La microscopie électronique à balayage : Principe et applications. Molon-Noblot, C. G. E. S., S., *Rev. Fr. Histotechnol*, 1989, vol. 2, no. 1, p. 49-54.
- [5]. Exopolymeric substances of sulfate-reducing bacteria: Interactions with calcium at alkaline pH and implication for formation of carbonate minerals. Braissant, O., Decho, A. W., Dupraz, C., Glunk, C., Przekop, K. M., & Visscher, P. T. J., *Geobiology*, 2007, vol. 5, no. 4, p. 401–411.
- [6]. Diffraction theory. Jenkins, R., et Snyder, R. L., *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, éd. Wiley interscience, 1996, vol. 138, p. 47-95.
- [7]. Powder diffraction, Langford, J. I., et Louer, D., *Reports on Progress in Physics*, 1996, vol. 59, no. 2, p. 131–234.

*Conclusions générales*

---

*Et perspectives*

Au cours de ce travail, nous avons décrit l'utilisation de la technique d'électrofilage pour la construction de structures hiérarchiques et de membranes auto-supportées de MOFs (HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8).

Ainsi, deux stratégies différentes ont été adoptées pour l'élaboration de ces nouvelles structures fonctionnelles.

Pour la première méthode, la démarche générale consiste à électrofiler des composites MOFs/polymère. Par la suite, nous avons élaboré des membranes auto-supportées de MOFs par l'exposition des nanofibres obtenues à des solutions de précurseurs contenant un sel ionique ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) et un ligand organique ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ,  $\text{H}_3\text{BTC}$ , 2-MeIm). Ainsi, les nanofibres produites ont été utilisées comme squelette pour les membranes obtenues.

A cet effet, nous avons tout d'abord optimisé les conditions d'électrofilage de PVA seul, principalement, la concentration et les paramètres de processus d'électrofilage. Les résultats obtenus montrent que le diamètre ainsi que la morphologie des filaments dépendent fortement du taux d'humidité dans la cabine d'électrofilage. En faisant varier les autres paramètres d'électrofilage comme le débit et la distance, il est possible d'obtenir des structures de non-tissés différentes du point de vue de diamètres et surtout en termes de présence, ou non, de défauts structuraux « perles ». Ainsi, nous avons produit des nanofibres de PVA avec un diamètre moyen qui n'a pas dépassé 150 nm, en utilisant une concentration de 30 % en poids de polymère, un voltage de 30 kV, un débit de 0,1 mL/h et une distance de 20 cm.

Par la suite, la meilleure condition d'électrofilage de PVA obtenue a été utilisée comme un point de départ pour optimiser les conditions d'électrofilage des composites PVA/MOFs formés. En effet, les différentes solutions PVA/MOFs ont été filées en gardant un voltage de 30 kV, une concentration de 30 % en poids de PVA, un taux d'humidité à 20 % mais en faisant varier la distance et le débit. Des fibres de taille nanométrique sont toujours obtenues. Mais, la présence des MOFs conduit à l'augmentation du diamètre moyen des nanofibres vis-à-vis à celles électrofilées à partir de PVA seul.

L'élaboration des membranes auto-supportées de MOFs a été effectuée en utilisant les meilleurs non-tissés obtenus dans la section précédente. Ces nanofibres ont été exposées à des solutions de précurseurs contenant à la fois un sel ionique et un ligand organique dissouts dans le méthanol. Les résultats obtenus ont montré la croissance importante de MOFs à la surface de nanofilaments et la production de membranes très riches en MOFs faciles à être détachées et supportées. Cette nouvelle approche a montré la

possibilité de former des structures fonctionnelles à base de MOFs et de squelette polymérique de nanofibres.

La deuxième méthode utilisée dans ce travail consiste à faire croître des MOFs sur des nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges de polymères (PVA, PAN)/cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ). Les nanofibres ainsi obtenues ont été immergées dans des solutions méthanoliques de ligands organiques ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ,  $\text{H}_3\text{BTC}$ , 2-MeIm).

En premier lieu, nous avons optimisé les conditions d'électrofilage de PVA/ $\text{Cu}^{2+}$  et de PVA/ $\text{Zn}^{2+}$  dans l'eau désionisée. Nous avons également optimisé les conditions d'électrofilage de PAN/ $\text{Cu}^{2+}$  et de PAN/ $\text{Zn}^{2+}$  dans le DMF. Par la suite, les nanofibres de différents mélanges obtenus ont été immergées dans des solutions méthanolique de linkers ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ,  $\text{H}_3\text{BTC}$ , 2-MeIm) en présence d'une base (2,6-Lutidine, TEA). Les résultats obtenus ont montré que la morphologie, le taux de charge en MOFs à la surface du non-tissé électrofilé ainsi que la taille de cristaux ont été affectés par la concentration de la solution précurseur et le temps d'immersion des nanofibres dans cette solution. Ainsi, à partir de deux polymères différents (PVA et PAN) on a pu synthétiser des nanofibres de structure hiérarchique fortement chargée en MOFs.

Les différents matériaux obtenus ont été caractérisés par la microscopie à balayage électronique, la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

L'ensemble de ces résultats montre la possibilité de préparer, d'une manière relativement simple, de textile technique ayant de nouvelles fonctionnalités apportées par l'introduction de MOFs dans sa structure.

Les travaux réalisés seront poursuivis pour étendre les applications des membranes auto-supportées formées, à savoir celles du HKUST-1, MOF-5 et ZIF-8 surtout dans le domaine d'adsorption et de stockage de gaz.

De plus, les méthodes développées au cours de ce travail peuvent être également testées pour produire des nouvelles membranes auto-supportées à base d'autres sous-classes de MOFs ayant d'autres applications potentielles telles que la catalyse, l'optoélectronique...