



Elaboration de membranes mixtes polymère / réseau métallo-organique pour l'élimination du CO₂

Julien Bouillon

► To cite this version:

Julien Bouillon. Elaboration de membranes mixtes polymère / réseau métallo-organique pour l'élimination du CO₂. Polymères. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMR016 . tel-03270696

HAL Id: tel-03270696

<https://theses.hal.science/tel-03270696>

Submitted on 25 Jun 2021

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

**Elaboration de membranes mixtes polymère / réseau
métallo-organique pour l'élimination du CO₂**

**Présentée et soutenue par
Julien BOUILLON**

**Thèse soutenue publiquement le 11 mai 2021
devant le jury composé de**

Mme ANNE JONQUIERES	PROFESSEUR DES UNIVERSITES Université de Lorraine	Rapporteur du jury
M. FABRICE GOUANVE	MAITRE DE CONFERENCES HDR Université Lyon 1 Claude Bernard	Rapporteur du jury
M. JEAN-FRANÇOIS FELLER	PROFESSEUR DES UNIVERSITES Université de Bretagne Sud UBS	Membre du jury
M. LAURENT LEBRUN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse
Mme NADEGE FOLLAIN	MAITRE DE CONFERENCES Université de Rouen Normandie	Co-directrice de thèse

**Thèse dirigée par LAURENT LEBRUN et NADEGE FOLLAIN,
UMR CNRS 6270 Polymères, Biopolymères, Surface**

Remerciements

Je voudrais commencer par remercier le Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation pour avoir financé cette thèse et Mr Thierry Jouenne, directeur du laboratoire PBS au sein duquel j'ai réalisé ces travaux de recherche.

Je remercie profondément mes encadrants de thèse, le Professeur Laurent Lebrun et le Docteur Nadège Follain, de m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse et l'autonomie qu'ils m'ont accordée tout de long de mes travaux. Je voudrais également vous remercier pour votre disponibilité, votre écoute, pour les précieux conseils et l'aide que vous m'avez apportée durant ces trois courtes années.

J'exprime également ma gratitude à Mr Jean-François Feller (Professeur à l'Université de Bretagne Sud), Mme Anne Jonquieres (Professeur à l'Université de Lorraine) et Mr Fabrice Gouanvé (Maître de Conférences à l'Université de Lyon 1), pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse et à l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux.

Je remercie vivement les sociétés BASF et Huntsman pour avoir gracieusement fourni les matériaux essentiels à la réalisation de ces travaux de recherche

J'exprime ma profonde reconnaissance à toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer et sans qui la compréhension de tous les phénomènes n'aurait pas été possible. Tout d'abord, à Corinne Chappey qui a rendu possible les mesures de perméation et pour toutes les réponses et les conseils qu'elle m'a donné, à Kateryna Fatyeyeva pour les mesures de DSC et d'ATG, et à Julie Gonand du laboratoire Morphodynamique Continentale et Côtière pour la réalisation des images MEB.

Je remercie aussi l'ensemble des personnes du laboratoire PBS pour leur gentillesse et leur accueil chaleureux, et ceci, bien avant le commencement de ma thèse. Merci à Gisèle Duvalet et Eric Josse pour leur aide administrative et matériel. Merci également à Carole Karakasyan d'avoir accepté d'être mon enseignant référent.

Je remercie particulièrement toute l'équipe MPBM : Stéphane M, Louise H, Laurent C, les anciens et actuels doctorants : Aracelys, Edyta, Ahdi, Marie-Carole, Nagihan, Najat, Hung, Bassidi, Quentin, Ferhat, Neila, Xueliang, Mathieu, Yevhenii, Amelie, Guillaume et Sébastien, les post-docs : Yaroslav, Anne, Clément, Guillaume et Trong. Je remercie les stagiaires que j'ai

pu encadrer au cours de ces trois années et qui ont contribué à ce projet : Alexandre, Nicolas, Sébastien et Jason.

Je souhaite remercier tout particulièrement Tiphaine Messin qui m'a fait découvrir ce qu'est la thèse lorsque j'étais en Licence et m'a donné l'envie de poursuivre mes études et de réaliser moi-même un doctorat.

Un très grand merci à mes parents qui m'ont soutenu de toutes les façons possibles et imaginables depuis toujours, de m'avoir encouragé quels que soient mes choix et de m'avoir permis de tenir le coup durant les moments difficiles. Et finalement, merci à mes amis qui m'ont permis de me détendre et de supporter la pression durant ces trois années.

Sommaire

Sommaire

Remerciements.....	4
Liste des figures	14
Liste des Tableaux.....	22
Notations et abréviations.....	26
 Introduction générale.....	 34
 Chapitre 1 : Etude bibliographique	 40
I. Le dioxyde de carbone	40
I.1. Généralités	40
I.2. Capture du CO ₂	44
I.3. Stockage du CO ₂	48
I.4. Utilisations du CO ₂	49
II. Techniques de capture du CO ₂ en postcombustion.....	51
II.1. Séparation par absorption	51
II.1.1. Principe de l'absorption.....	51
II.1.2. Mise en œuvre de l'absorption	52
II.2. Séparation par des membranes	55
II.2.1. Principe de la séparation membranaire.....	57
II.2.3. Membranes industrielles	58
II.3. Séparation par adsorption.....	62
II.3.1. Principe de la séparation sur solide poreux	62
II.3.2. Les adsorbants industriels.....	65
i. Charbons actifs.....	65
ii. Zéolites.....	66
II.4. Procédé de séparation par cryogénie	67
III. Metal-Organic Frameworks (MOF)	68
III.1. Généralités	68
III.1.1. Structure	70
III.1.2. Synthèse des MOF.....	71
i. Par diffusion	72
ii. Par hydro (solvo) thermie.....	72

iii. Par micro-ondes	72
iv. Par électrochimie.....	73
v. Par mécano chimie	73
III.1.3. Porosité.....	73
III.2. Paramètres influençant la séparation des gaz.....	74
III.2.1. Rigidité du réseau.....	74
III.2.2. Taille des pores.....	76
III.2.3. Groupes fonctionnels.....	77
III.3. Limitation des MOF dans la séparation des gaz	78
III.3.1. Stabilité.....	78
i. Stabilité thermique	79
ii. Stabilité chimique.....	79
iii. Stabilité mécanique	79
iv. Stabilité à l'eau.....	80
III.3.2. Coût	80
IV. Membranes pour la séparation du CO ₂	81
IV.1. Membranes en polymères	81
IV.1.1. Membranes poreuses	81
IV.1.2. Membranes denses	82
IV.1.3. Membranes asymétriques.....	84
IV.1.4. Membranes réticulées.....	87
IV.1.5. Membranes liquides	88
IV.2. Membranes en MOF	89
IV.3. Membranes novatrices	91
IV.3.1. Membranes à liquides ioniques.....	91
IV.3.2. Polymères à microporosité intrinsèque	92
IV.3.3. Polymères réarrangés thermiquement	93
V. Membranes à matrices mixtes (MMM)	95
V.1. Principe	95
V.2. Les différents types de MMM.....	97
V.2.1. MMM solides / polymères	97
i. Les MOF comme charges dans les MMM	98
ii. Combinaisons de charges	98
iii. MMM ternaires	105
V.2.2. MMM liquides / polymères, MMM solides / polymères liquides.....	106
V.3. Paramètres influençant la morphologie des MMM.....	107
V.3.1. Sélection de la matrice polymère et de la charge	107

V.3.2. Morphologies non idéales dans les MMM	108
V.3.3. Dispersion de la charge dans la matrice	109
V.3.4. Elaboration des MMM	110
VI. Processus de formation des membranes asymétriques	111
VI.1. Diagramme de phase ternaire et processus de séparation de phases	111
VI.2. Mécanismes de formation des membranes asymétriques	114
VI.1.2. Formation de la sous-structure poreuse.....	114
VI.1.2. Formation de la peau dense	115
VI.1.3. Gélification de la solution monophasique.....	115
VI.3. Aspects thermodynamiques et cinétiques de la formation des membranes asymétriques	116
VI.3.1. Thermodynamique d'un système binaire à miscibilité limitée	116
VI.3.2. Cinétique d'un système binaire à miscibilité limitée	116
VI.4. Conditions d'élaboration et morphologie d'une membrane de perméation gazeuse	120
VI.4.1. La solution polymère.....	121
VI.4.2. Choix du système binaire non-solvant / solvant	121
VI.4.3. Optimisation des paramètres structuraux de la membrane	122
i. Paramètres influençant la peau dense.....	122
ii. Paramètres influençant la sous-structure poreuse	123
Conclusion	124
 Chapitre 2 : Matériels et Méthodes	152
I. Présentation des matériaux	152
I.1. Matrices polymères.....	152
I.1.1. Matrimid.....	152
I.1.2. Polydiméthylsiloxane (PDMS)	153
I.1.3. Les Pebax	153
i. Pebax 2533	154
ii. Pebax 1657	154
iii. Pebax 1074.....	155
I.2 Charge organométallique de type MOF	155
I.2.1 Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1).....	156
I.2.2 Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8).....	156
II. Techniques d'obtention des membranes	157
II.1. Préparation des membranes denses par évaporation de solvant.....	158
II.1.1. Membranes et MMM denses en Matrimid	158

II.1.2. Membranes et MMM denses en Pebax 2533.....	160
II.1.3. Membranes et MMM denses en Pebax 1657.....	160
II.1.4. Membranes denses en PDMS	160
II.2. Préparation des membranes asymétriques par inversion de phase.....	161
III. Recouvrement des membranes par pulvérisation	162
IV. Méthodes de caractérisation	164
IV.1. Mesure de densité	164
IV.2. Mesure de porosité.....	165
IV.3. Mesure de la teneur en eau par analyse coulométrique Karl Fischer	166
IV.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	167
IV.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	169
III.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	169
IV.7. Tests de traction.....	171
IV.8. Perméation aux gaz.....	172
IV.6.1. Principe de la perméation.....	172
IV.6.2. Détermination du coefficient de perméabilité P	175
IV.6.3. Détermination de la perméance Pe et de la sélectivité α	178
 Chapitre 3 : Préparation et caractérisation des membranes à matrices mixtes Matrimid / MOF	184
 <i>Partie A : Préparation et caractérisation des MMM denses et asymétriques Matrimid / MOF.....</i>	<i>184</i>
I. Analyse structurale des charges HKUST-1 et ZIF-8.....	184
II. Membranes denses à matrices mixtes en Matrimid	186
II.1. Analyses structurales des membranes denses	186
II.2. Perméation aux gaz des membranes denses	190
II.3. Mesure de densité des membranes denses	193
II.5. Tests de traction des MMM denses	197
II.6. Influence de la sonication sur les agrégats de ZIF-8	199
III. Membranes asymétriques à matrices mixtes en Matrimid	201
III.1. Mise au point du protocole d'élaboration des membranes asymétriques	201
III.1.1. Choix du système polymère / solvant / non-solvant et de ses concentrations	202
i. Détermination de la teneur en eau dans le Matrimid et le ZIF-8	205
ii. Détermination de la teneur en eau dans NMP.....	205
III.1.2. Protocole d'élaboration des membranes asymétriques	205

III.1.3. Structures des membranes asymétriques et épaisseurs des peaux denses	206
III.1.4. Choix des concentrations en Matrimid dans les MMM asymétriques	215
III.2. Analyses structurales.....	216
III.3. Porosité des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8.....	220
III.4. Perméation aux gaz	221
III.5. Analyses thermiques	221
II.5.1. Analyse thermogravimétrique	221
II.5.2. Analyse calorimétrique différentielle	223
III.6. Tests de traction	224
Conclusion	227
 <i>Partie B : Recouvrement des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8.....</i>	 230
I. Recouvrement des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 par le Pebax 2533	230
I.1. Analyses structurales	232
I.2. Perméation aux gaz.....	234
I.3. Analyses thermiques.....	239
I.3.1. Analyse thermogravimétrique.....	239
I.3.2. Analyse calorimétrique différentielle.....	241
II. Recouvrement des membranes asymétriques à matrice mixte en Matrimid par le PDMS	244
II.1. Analyses structurales.....	245
II.2. Perméation aux gaz	248
II.3. Analyses thermiques.....	250
II.3.1. Analyse thermogravimétrique	250
II.3.2. Analyse calorimétrique différentielle	251
Conclusion	252
 Chapitre 4 : Membranes à matrice mixte Pebax / ZIF-8	 266
I. Membranes asymétriques en Pebax	266
II. Membranes à matrice mixte Pebax 2533 / ZIF-8.....	268
II.1. Membrane PES + Pebax 2533 / ZIF-8	269
II.1.1 Analyses structurales	269
II.1.2 Perméation aux gaz.....	270
II.1.3. Analyses thermiques	272
i. Analyse thermogravimétrique	272
ii. Analyse calorimétrique différentielle.....	276

II.2. Membrane asymétrique en Matrimid recouverte de Pebax 2533 / ZIF-8	278
II.2.1 Analyses structurales	278
II.2.2 Perméation aux gaz.....	279
II.2.3 Analyses thermiques.....	282
i. Analyse thermogravimétrique	282
ii. Analyse calorimétrique différentielle.....	284
II.3. Membrane asymétrique en Matrimid / ZIF-8 recouverte de Pebax 2533 / ZIF-8	285
III. Membranes à matrice mixte en Pebax 1657	288
III.1. Membrane Pebax 1657 / ZIF-8	288
II.1.1 Analyses structurales	289
II.1.2 Perméation aux gaz.....	292
II.1.3. Analyses thermiques.....	294
i. Analyse thermogravimétrique	294
ii. Analyse calorimétrique différentielle.....	296
III.2. Membrane asymétrique en Matrimid recouverte de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8	299
II.2.1 Analyses structurales	299
II.2.2 Perméation aux gaz.....	301
II.2.3. Analyses thermiques.....	304
i. Analyse thermogravimétrique	304
ii. Analyse calorimétrique différentielle.....	306
Conclusion	308
Conclusion générale et perspectives	320
 Annexe I : Composition et mécanisme de réticulation du Sylgard 184	 328

Liste des figures

Figure 1 : Emission anthropique de GES en 2015, et évolution de la concentration atmosphérique de CO ₂ en ppm depuis 1980	42
Figure 2 : Emission mondiale de CO ₂ par secteur en 2016.....	43
Figure 3 : Schéma du procédé de capture du CO ₂ par précombustion.....	44
Figure 4 : Schéma du procédé de capture du CO ₂ en postcombustion.....	46
Figure 5 : Schéma du procédé de capture du CO ₂ en oxycombustion	47
Figure 6 : Applications commerciales directes du CO ₂ selon ses propriétés	51
Figure 7 : Structure chimique de la MEA	52
Figure 8 : Schéma simplifié d'un procédé d'élimination du CO ₂ à base d'amine	52
Figure 9 : Structure chimique de la pipérazine.....	53
Figure 10 : Unité de capture du CO ₂ utilisant les amines pour purifier le gaz naturel (usine BP d'In Salah en Algérie).....	55
Figure 11 : Schéma des différentes géométries des modules membranaires : a) module plan, b) module spiralé, c) module à fibres creuses	56
Figure 12 : Moyens permettant de générer une différence de pression en séparation membranaire : a) la compression, b) le vide, c) la compression associée au vide	58
Figure 13 : Limite supérieure de Robeson pour le couple CO ₂ /N ₂	60
Figure 14 : Projet MTR 20 tCO ₂ /j (MTR 20 TPD, en vert) comparé à deux unités utilisant des amines (en blanc, et en jaune).....	62
Figure 15 : Etapes du procédé TSA.....	63
Figure 16 : Etapes du procédé PSA	64
Figure 17 : Structure de : a) la zéolite A, b) la zéolite NaX.....	66
Figure 18 : Schéma de la classification générale des solides poreux. Principe de construction d'un MOF poreux	69
Figure 19 : Différents SBU rencontrées dans les MOF, a) dimère de CuO ₅ (HKUST-1), b) chaîne de Al(OH) (MIL-53(Al)), c) trimère de μ_3 -O (MIL-100(Fe)) , d) tétramère de ZnO ₄ (MOF-5) , e) octamère de TiO ₅ OH (MIL-125(Ti)).....	70
Figure 20 : Exemples de ligands organiques utilisés dans la synthèse de MOF	71
Figure 21 : Schéma de trois des seize MOF de la série des IRMOF créés par Eddaoudi et al. Les sphères jaunes représentent la taille des pores.....	74
Figure 22 : Schéma de l'effet de « respiration » du MIL-53.....	75

Figure 23 : Schémas a) du réseau d'un pore du ZIF-8, b) de l'ouverture du pore hexagonale du ZIF-8.....	76
Figure 24 : Schémas a) de la structure du MIL-140A, b) de la structure du MIL-140A-Br	77
Figure 25 : Schémas a) de la structure de l'HHUST-1, b) du site insaturé Cu dans une « paddlewheel » de l'HKUST-1.....	78
Figure 26 : a) Schéma d'une membrane asymétrique avec une sous-structure microporeuse, b) Schéma d'une membrane asymétrique avec une sous-structure en doigts de gant, a') Image MEB d'une sous-structure microporeuse dans une membrane asymétrique en acétate de cellulose, b') Image MEB d'une sous-structure en doigts de gant dans une membrane asymétrique en acétate de cellulose	85
Figure 27 : Schéma du procédé de coagulation par immersion.....	86
Figure 28 : Schéma et images MEB des étapes de croissance directe d'une membrane ZIF-8.....	90
Figure 29 : Types de « sites de contorsion » dans les PIM, a) spirobisindan, b) éthanoanthracène, c) base de Tröger, d) triptycène, e) spirobifluorène, f) binaphthyle, g) hexaphénylbenzène	93
Figure 30 : Mécanisme de cyclisation thermique de l'hydroxy-polyimide (HPI) au poly(benzobisoxazole) (PBO).....	94
Figure 31 : Schéma d'une membrane à matrice mixte composée de charges inorganiques dispersées dans une matrice polymère	96
Figure 32 : Graphique représentant la sélectivité à un gaz en fonction de la perméabilité pour les membranes de polymère, les membranes inorganiques et la zone prévue pour les MMM. Positionnements par rapport à la limite haute de Robeson définie entre 1991 et 2008 et la zone correspondant à des propriétés « commercialement intéressantes ».....	97
Figure 33 : Mécanisme de formation de liaisons hydrogène entre la zéolite, le TAP et le Matrimid.....	105
Figure 34 : Schéma des quatre types de morphologies non idéales dans les MMM.....	109
Figure 35 : Procédure générale d'élaboration des MMM denses.....	110
Figure 36 : Diagramme de phase ternaire montrant les différentes régions et courbes de séparations.....	112
Figure 37 : Diagramme de phase ternaire montrant le chemin de précipitation d'une solution durant la formation d'une membrane	113

Figure 38 : Variation en a), du potentiel chimique du solvant $\Delta\mu_1$ et en b), de l'enthalpie libre ΔG_M en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ_2 , dans le cas d'une solution à miscibilité partielle.....	118
Figure 39 : Diagramme de phase ternaire montrant le chemin de précipitation d'une solution durant la formation d'une membrane avec une étape d'évaporation du solvant.....	123
Figure 40 : Schéma de formation d'une membrane asymétrique par inversion de phase, a) sans étape d'évaporation du solvant, b) avec étape d'évaporation du solvant.....	123
Figure 41 : Structure chimique du motif de répétition du Matrimid utilisé	152
Figure 42 : Structure chimique du motif de répétition du PDMS	153
Figure 43 : Structure chimique du motif de répétition du Pebax 2533 ($x = 0,2$ et $y = 0,8$ en masse).....	154
Figure 44 : Structure chimique du motif de répétition du Pebax 1657 ($x = 0,4$ et $y = 0,6$ en masse).....	155
Figure 45 : Structure chimique du motif de répétition du Pebax 1074 ($x = 0,45$ et $y = 0,55$ en masse).....	155
Figure 46 : Représentation de la structure de HKUST-1	156
Figure 47 : Représentation de la structure de ZIF-8.....	157
Figure 48 : Schéma résumant l'étape de coulage des membranes et MMM denses en Matrimid.....	159
Figure 49 : Représentation schématique du protocole d'obtention d'une membrane asymétrique en Matrimid 18 % ou Matrimid / MOF 18 %.....	162
Figure 50 : Représentation schématique de la technique de pulvérisation.....	163
Figure 51 : Schéma de l'appareil de mesure de la densité d'un échantillon solide.....	164
Figure 52 : Courbe caractéristique I en fonction du temps t obtenue lors d'une mesure de la teneur en eau par mesure coulométrique Karl Fischer	167
Figure 53 : Représentation schématique d'un MEB équipé d'un EDX.....	168
Figure 54 : Représentation schématique d'une DSC	169
Figure 55 : Représentation schématique des différents évènements thermiques observés sur un thermogramme obtenu par DSC.....	170
Figure 56 : Schéma du principe de la perméation	172
Figure 57 : Représentation d'une courbe obtenue par mesure de perméation intégrale .	173
Figure 58 : Conditions initiales et aux limites en perméation	174
Figure 59 : Représentation schématisé du dispositif expérimental de perméation intégrale	176

Figure 60 : Images MEB : a) cristaux d'HKUST-1, b) cristaux de ZIF-8	185
Figure 61 : Images MEB des surfaces et des tranches d'une membrane dense en Matrimid et de MMM denses Matrimid / HKUST-1 et Matrimid / ZIF-8.....	187
Figure 62 : Images EDX des surfaces des MMM denses Matrimid / ZIF-8 pour des concentrations en ZIF-8 de 10,20, et 30 %	189
Figure 63 : Perméabilités et sélectivités pour une membrane dense en Matrimid et des MMM denses Matrimid / HKUST-1 et Matrimid / ZIF-8	191
Figure 64 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour le ZIF-8, la membrane dense en Matrimid, et les MMM denses Matrimid /ZIF-8.....	194
Figure 65 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température d'une membrane dense en Matrimid et des MMM denses Matrimid / ZIF-8.....	197
Figure 66 : Comparaison des propriétés mécaniques des membranes denses en Matrimid et des MMM denses Matrimid / ZIF-8.....	198
Figure 67 : Images EDX des surfaces des MMM denses Matrimid / ZIF-8 pour des temps de sonication de 0, 15, 30, et 60 min.....	199
Figure 68 : Perméabilités et sélectivités de MMM dense Matrimid / ZIF-8 (90/10) pour des temps de sonication de 0, 15, 30, et 60 min	200
Figure 69 : Diagramme de phase ternaire et lignes binodales des systèmes Matrimid / NMP / non-solvant pour différents non-solvants réalisé par William Wallace	204
Figure 70 : Images MEB des surfaces supérieure et inférieure, et de la tranche d'une membrane asymétrique en Matrimid.....	207
Figure 71 : Images MEB des surfaces supérieure et inférieure, et de la tranche d'une membrane en Matrimid préparée avec une étape d'évaporation du solvant	208
Figure 72 : Représentation des évolutions possibles des concentrations d'une solution de polymère lors de l'inversion de phase.....	210
Figure 73 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques en Matrimid pour différents temps d'évaporation du solvant à 60 °C.....	211
Figure 74 : Images MEB des surfaces (supérieures) des membranes asymétriques en Matrimid pour 0 min et de 2 à 30 min d'évaporation du solvant à 60 °C.....	212
Figure 75 : Images MEB des défauts de surface des membranes asymétriques en Matrimid préparées avec différents temps d'évaporation du solvant à 60 °C	213
Figure 76 : Images MEB des tranches des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 (90/10) pour 5 et 30 min d'évaporation du solvant à 60 °C	214

Figure 77 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques sans et avec ZIF-8 (concentrations en ZIF-8 de 10 %, 20 %, et 30 %). A gauche, concentration en Matrimid constante (18 %) ; à droite concentration en Matrimid décroissante (16,2 %, 14,4 %, 12,6 %)	217
Figure 78 : Images EDX des MMM de concentrations en ZIF-8 de 10 %, 20 %, et 30 %. A gauche, concentration en Matrimid constante (18 %) ; à droite concentration en Matrimid décroissante (16,2 %, 14,4 %, 12,6 %)	219
Figure 79 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour la membrane asymétrique en Matrimid, et des MMM asymétriques Matrimid /ZIF-8. A gauche, concentration en Matrimid constante ; à droite, concentration en Matrimid décroissante	222
Figure 80 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8	224
Figure 81 : Propriétés mécaniques des membranes asymétriques en Matrimid et des MMM Matrimid / ZIF-8 avec concentration en Matrimid constante	225
Figure 82 : Propriétés mécaniques des membranes asymétriques en Matrimid et des MMM Matrimid / ZIF-8 avec concentration en Matrimid décroissante	225
Figure 83 : Images MEB des surfaces des membranes asymétriques en Matrimid et en Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 2533	232
Figure 84 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques en Matrimid et en Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 2533	233
Figure 85 : Perméabilités et sélectivités d'une membrane dense en Pebax 2533 et d'une membrane poreuse en PES recouverte de Pebax 2533	234
Figure 86 : Perméances et sélectivités d'une membrane PES + Pebax 2533 et de membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 avec une concentration en Matrimid constante, recouvertes de Pebax 2533	236
Figure 87 : Perméances et sélectivités d'une membrane PES + Pebax 2533 et de membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 avec une concentration en Matrimid décroissante, recouvertes de Pebax 2533	236
Figure 88 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour une membrane dense en Pebax 2533 et des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533	239
Figure 89 : Thermogramme DSC de la seconde montée en température d'une membrane dense en Pebax 2533 et des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533	241

Figure 90 : Thermogramme DSC de la seconde montée en température du Pebax 2533 sous forme granulé, et de films préparés par coulage et par pulvérisation.....	242
Figure 91 : Images MEB des surfaces des membranes asymétriques recouvertes de PDMS	246
Figure 92 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques recouvertes de PDMS	247
Figure 93 : Perméabilités et sélectivités d'une membrane dense en PDMS	248
Figure 94 : Perméances et sélectivités d'une membrane dense en PDMS et de membranes asymétriques recouvertes de PDMS.....	249
Figure 95 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour une membrane dense en PDMS et des membranes asymétriques recouvertes de PDMS.....	251
Figure 96 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température d'une membrane dense en PDMS, et des membranes asymétriques recouvertes de PDMS	252
Figure 97 : Images MEB des surfaces et de la tranche d'une membrane en Pebax grade 1074 préparées par inversion de phase.....	267
Figure 98 : Images MEB des surfaces des membranes en PES recouvertes de Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8.....	270
Figure 99 : Perméabilités et sélectivités de membranes PES + Pebax 2533 et PES + Pebax 2533 / ZIF-8	271
Figure 100 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation.....	273
Figure 101 : Copies des thermogrammes ATG de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8. A gauche des travaux de Nafisi et al.; à droite des travaux de Kim	275
Figure 102 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation	276
Figure 103 : Images MEB des tranches de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8	278
Figure 104 : Perméances et sélectivités de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8	279
Figure 105 : Perméances et sélectivités de membranes de différentes épaisseurs en Pebax 2533 et en Matrimid recouvertes Pebax 2533	281

Figure 106 : Thermogrammes ATG regroupant la perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8	282
Figure 107 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8	284
Figure 108 : Perméances et sélectivités des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8	286
Figure 109 : Images MEB des surfaces des membranes en Pebax 1657 et en Pebax 1657 / ZIF-8 élaborées par coulage ou par pulvérisation	290
Figure 110 : Images MEB des tranches des membranes en Pebax 1657 et en Pebax 1657 / ZIF-8 élaborées par coulage	291
Figure 111 : Perméabilités et sélectivités de membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8.....	292
Figure 112 : Perméabilités et sélectivités de membranes PES + Pebax 1657 et PES + Pebax 1657 / ZIF-8	292
Figure 113 : Thermogrammes ATG regroupant la perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8. A gauche, préparées par coulage ; à droite, préparées par pulvérisation	294
Figure 114 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées pas coulage.....	296
Figure 115 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par pulvérisation	297
Figure 116 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 1657.....	300
Figure 117 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8.....	300
Figure 118 : Perméances et sélectivités de membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 1657	301
Figure 119 : Perméances et sélectivités de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8.....	302
Figure 120 : Thermogrammes ATG regroupant la perte de masse et la courbe dérivée de la masse en fonction de la température. A gauche, pour des membranes asymétriques en Matrimid	

et Matrimid / ZIF8 recouvertes de Pebax 1657 ; à droite, pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 et de Pebax 1657 / ZIF-8 304

Figure 121 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 1657 306

Figure 122: Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8 307

Figure 123 : Schéma du mécanisme d'hydrosilylation catalysée par le Platine (IV) (proposé par Chalk et Harrod)..... 331

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Comparaison entre la concentration atmosphérique préindustrielle (avant 1750) et la concentration actuelle (2020) des principaux gaz à effet de serre, concentrations exprimées en partie par milliard (ppb).....	40
Tableau 2 : Principaux gaz à effet de serre et leurs propriétés de réchauffement.....	41
Tableau 3 : Principaux sites industriels utilisant les amines comme absorbant du CO ₂ en postcombustion.....	54
Tableau 4 : Perméabilités aux CO ₂ N ₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} de polymères utilisés en laboratoire et/ou à l'échelle industrielle pour la séparation du CO ₂	59
Tableau 5 : Résultats de différents modèles d'adsorption du CO ₂ en VSA.....	65
Tableau 6 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} de différents polymères vitreux et caoutchoutiques.....	83
Tableau 7 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour différents copolymères à blocs à base PEO	83
Tableau 8 : Types de méthacrylates utilisés pour former des membranes réticulées	87
Tableau 9 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des membranes réticulées en fonction du pourcentage de monomère MM9 et pour différents agents de réticulation DM14 et DB30.....	88
Tableau 10 : Perméances aux CO ₂ et N ₂ et sélectivités α_{CO_2/N_2} pour différentes membranes liquides	89
Tableau 11 : Perméances aux CO ₂ , et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} des principales membranes en MOF	90
Tableau 12 : Perméabilités de MLIS aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour différents liquides ioniques.....	91
Tableau 13 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} de différentes PIM.	93
Tableau 14 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} de différents polymères réarrangés thermiquement	95
Tableau 15 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} de TRP en fonction du temps et de la température du traitement thermique	95
Tableau 16 : Perméances aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM Matrimid / MOF avec un taux de charges de 30 %.....	98

Tableau 17 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM Matrimid / MIL-53 possédant différentes formes de réseau MIL-53.....	99
Tableau 18 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM PDMS / HKUST-1 contenant différents taux de charges	100
Tableau 19 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM supportées PDMS / ZIF-8 contenant différents taux de ZIF-8.....	100
Tableau 20 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des MMM Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges	101
Tableau 21 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des MMM Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges	101
Tableau 22 : Perméances aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges	102
Tableau 23 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour différentes MMM Pebax / ZIF-8.....	102
Tableau 24 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des MMM Pebax 2533 / ZIF-8 à gradient de concentration en ZIF-8	103
Tableau 25 : Perméances aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des MMM supportées en Pebax 1657 / ZIF-8	103
Tableau 26 : Perméabilités aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM, Matrimid / zéolite avec et sans TAP.....	106
Tableau 27 : Perméances aux CO ₂ et N ₂ , et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM, DEA / NaX / SR / CA en fonction de la concentration en DEA.....	107
Tableau 28 : Comparaison entre la taille des pores du ZIF-8 et le diamètre cinétique des molécules de gaz	157
Tableau 29 : Densités théoriques et expérimentales à 26 °C pour une membrane dense en Matrimid et des MMM Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges	193
Tableau 30 : Températures de dégradation du ZIF-8 et des membranes denses en Matrimid, des MMM Matrimid / ZIF-8	195
Tableau 31 : Principales caractéristiques des solvants utilisés par Christine Joly	202
Tableau 32 : Principales caractéristiques des non-solvants utilisés par Nathalie Leblanc	203
Tableau 33 : Pourcentage de pores des membranes asymétriques Matrimid et MMM préparées avec des concentrations en Matrimid constante (18 %) et décroissantes (16,2 %, 14,4 %, 12,6 %).....	220

Tableau 34 : Températures de dégradation du ZIF-8, de la membrane et des MMM asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8	223
Tableau 35 : Epaisseurs des couches de Pebax 2533 pulvérisées sur les membranes asymétriques en Matrimid et des MMM Matrimid / MOF	231
Tableau 36 : Températures de dégradation d'une membrane dense en Pebax 2533 et des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533	240
Tableau 37 : Enthalpies de fusion et taux de cristallinité du Pebax 2533	243
Tableau 38 : Température de fusion des segments PTMO de Pebax 2533 pulvérisé sur différents supports	243
Tableau 39 : Epaisseur des couches de PDMS pulvérisées sur les membranes asymétriques	245
Tableau 40 : Solvants, concentrations et températures testés pour obtenir des membranes asymétriques en Pebax 2533 et 1074	268
Tableau 41 : Températures de dégradation des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation	274
Tableau 42 : Températures prises au sommet du pic de la dérivée de la perte de masse (T_{onset}) pour les segments PA ₁₂ et PTMO du Pebax 2533 dans des MMM Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation.....	276
Tableau 43 : Enthalpies de fusion et taux de cristallinité du Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8.....	277
Tableau 44 : Températures de dégradation des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8	283
Tableau 45 : Coût du ZIF-8 en €/m ² de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax	287
Tableau 46 : Températures de dégradation pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage ou par pulvérisation.....	295
Tableau 47 : Enthalpies de fusion et taux de cristallinité du Pebax 1657 et du Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage ou par pulvérisation.....	298
Tableau 48 : Températures de dégradation des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8	305
Tableau 49 : Sylgard 184 : Constituants de la base.....	329
Tableau 50 : Sylgard 184 : Constituants de l'agent de réticulation	330

Notations et abréviations

Abréviations

AlO ₂	aluminate
ATG	analyse thermogravimétrique
[Bmim][Ac]	acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium
BPDA	dianhydride 3,3',4,4'-biphényl tétracarboxylique
BTC	1,3,5-benzène tricarboxylate
BTDA	dianhydride 3,3',4,4'-benzophénone tétracarboxylique
CA	acétate de cellulose
CaSiO ₃	wollastonite
CFC	chlorofluorocarbure
CFC-12	dichlorodifluorométhane
CFC-22	chlorodifluorométhane
CH ₄	méthane
CO	monoxyde de carbone
COOH	acide carboxylique
CO ₂	dioxyde de carbone
[C6mim][Tf2N]	(bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-héxyl-3-méthylimidazolium)
DAPI	diaminophénylindane
DEA	diéthanolamine
DSC	analyse calorimétrique différentielle
EDX	analyse dispersive en énergie
[emim][BF ₄]	tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
[emim][dca]	dicyanamide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium
GES	gaz à effet de serre
HCFC	hydrochlorofluorocarbure
HCO ₃ ⁻	carbonate de calcium
HFC	hydrofluorocarbure
HMA	2-hydroxy 5-méthyle aniline
HKUST	Hong-Kong university of science and technology

HPI	hydroxy-polyimide
HSiR ₃	diméthyl, méthylhydrogène siloxane
HVLP	volume élevé pression réduite
H ₂	dihydrogène
H ₂ O	eau
IRMOF	isorecticular MOF
I ₂	diode
LDPE	polyéthylène basse densité
MEA	monoéthanolamine
MEB	microscopie électronique à balayage
MIL	matériaux de l'institut Lavoisier
MMM	membrane à matrice mixte
MLIS	membranes à liquides ioniques supportés
MOF	réseau organométallique
MTR	membrane technology research
NH ₂	amidure
NMP	n-méthyl-2-pyrrolidone
NO _x	oxyde d'azote
N ₂	diazote
N ₂ O	protoxyde d'azote
ODA	4,4'-oxydianiline
O ₂	dioxygène
PA	polyamide
PA ₆	polyamide 6
PA ₁₂	polyamide 12
PBT	poly(téréphtalate de butylène)
PBO	poly(benzobisoxazole)
PC	polycarbonate
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
PEG	poly(éthylène glycol)
PEGnDMA	poly(éthylène glycol) diméthacrylate
PEGnMA	poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate
PEO	poly(oxyde d'éthylène)

PES	poly(éther sulfone)
PFC-14	tétrafluorométhane
PI	polyimide
PIM	polymère à microporosité intrinsèque
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PP	polypropylène
PPEES	poly(1,4-phénylène éther-éther-sulfone)
PRG	potentiel de réchauffement global
PS	polystyrène
PSA	adsorption modulée en pression
PSF	polysulfone
PTFE	poly(tétrafluoroéthylène)
PTMO	poly(oxyde de tétraméthylène)
PU	polyuréthane
PVA	poly(alcool vinylique)
PVAc	poly(acétate de vinyle)
PZ	pipérazine
RN	imidazole
R ₁ OH	méthanol
SBU	unités d'assemblages secondaires
SF ₆	hexafluorure de soufre
SiO ₂	dioxyde de silicium
SO _x	oxyde de soufre
SO ₂	dioxyde de soufre
SO ₃ H	acide sulfonique
SR	silicone réticulé
TAP	2,4,6-triaminopyrimidine
TSA	adsorption modulée en température
TRP	polymère réarrangé thermiquement
T6T6T	bis-ester tétra amide
UiO	université d'Oslo
[Vbtma][Ac]	acétate de vinylbenzyle triméthylammonium
VSA	adsorption modulée au vide

ZIF	zeolitic imidazolate frameworks
6FDA-DAM	4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique dianhydride - 2,4,6-triméthyl-1,4-phenylènediamine
6FDA-mPDA	4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique dianhydride - m-phenylènediamine

Symboles

C	concentration (mol.L^{-1})
d	densité
$< D >$	coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
$< D_k >$	coefficient de diffusion de Knudsen ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
E	module d'Young (MPa)
F	force appliquée en traction (N)
F_a	constante de Faraday (C.mol^{-1})
I	intensité électrique (A)
J	flux de diffusion ($\text{mmol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
J_{st}	flux stationnaire ($\text{mmol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
K_p	coefficient de perméabilité de Darcy (m^2)
L	épaisseur (cm)
L_0	longueur initiale de l'échantillon (mm)
m	masse (g)
M	masse molaire (g.mol^{-1})
n_e	nombre d'électron
p	pression (Pa)
p_1	pression du perméant dans le compartiment amont de la cellule (cmHg)
p_2	pression du perméant dans le compartiment aval de la cellule (cmHg)
P	coefficient de perméabilité ($\text{Barrer} = 10^{-10}.\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$)
Pe	perméance (GPU)
Q	quantité de perméant (mmol)
Q_e	quantité de charge électrique (C)
s	coefficient de solubilité ($\text{cm}^3.(\text{STP}).\text{cm}^{-3}.\text{cmHg}^{-1}$)
S_a	surface active (cm^2)

S_0	section transversale initiale de l'éprouvette (mm ²)
R	constante des gaz parfait (atm.cm ³ .K ⁻¹ .mmol ⁻¹)
T	température (°C)
T_{abs}	température absolue
T_c	température de cristallisation (°C)
T_d	température de dégradation (°C)
T_f	température de fusion (°C)
T_g	température de transition vitreuse (°C)
T_m	température expérimentale (K)
V_a	volume aval (cm ³)
V_M	volume molaire (L. mol ⁻¹)
X_c	taux de cristallinité (%)

Symboles grecs :

α	sélectivité
γ	coefficient d'activité
ΔH_f	variation d'enthalpie de fusion (J.g ⁻¹)
ΔH_f^0	variation d'enthalpie de fusion théorique (J.g ⁻¹)
ΔG	énergie libre
Δl	déplacement longitudinal (mm)
ε	allongement de l'éprouvette de traction (%)
$\varepsilon_{\text{rupt}}$	allongement à la rupture (%)
η	viscosité dynamique (Pa.s)
μ	potentiel chimique (J.mol ⁻¹)
μ^0	potentiel chimique standard (J.mol ⁻¹)
ρ	masse volumique (kg.m ⁻³)
σ	contrainte (MPa)
σ_{rupt}	contrainte à la rupture (MPa)

Introduction générale

Introduction générale

Depuis 200 ans, la production massive de gaz anthropiques, plus communément appelés gaz à effet de serre (GES), a entraîné un réchauffement de l'atmosphère terrestre. Le dioxyde de carbone (CO_2) est le principal gaz à effet de serre, il représente 76 % des émissions mondiales annuelles. Au cours des dernières décennies, plusieurs accords internationaux ont eu pour but de diminuer les émissions de CO_2 . Malgré ces initiatives, sa concentration atmosphérique augmente continûment d'année en année. Pour ces raisons, le développement des techniques de captage et de stockage du CO_2 suscite un intérêt grandissant depuis plus d'une décennie.

Le CO_2 est généralement un produit secondaire des activités humaines. La production d'électricité est responsable de 40 % des émissions car les combustibles fossiles utilisés génèrent du CO_2 lors de leur conversion en électricité. Lors des combustions, le CO_2 est le plus souvent relargué dans l'atmosphère mais il pourrait être stocké en vue d'une utilisation ultérieure. Cependant, les combustions génèrent d'autres gaz, tels que le diazote (N_2), le dioxygène (O_2), ce qui nécessite une étape de séparation. Plusieurs technologies ont été développées telles que l'absorption avec des amines, la séparation membranaire, l'adsorption physique ou la cryogénie. Ces méthodes ne sont pas toutes au même stade de développement et possèdent chacune des avantages et des inconvénients.

Les techniques membranaires sont parmi les plus prometteuses et commencent à être développées à l'échelle industrielle. Elles utilisent très majoritairement des membranes en polymère du fait de leur facilité de mise en œuvre et de leurs propriétés mécaniques. Cependant, l'efficacité de ces membranes est limitée car il faut le plus souvent trouver un compromis entre perméabilité et sélectivité : une membrane polymère très perméable sera peu sélective, et inversement.

Ils existent d'autres types de membranes, notamment les membranes inorganiques qui présentent souvent des perméabilités et des sélectivités élevées. Elles sont stables thermiquement et chimiquement mais elles sont limitées par leur faible résistance mécanique et leur coût. La création de nouveaux matériaux hybrides fait partie des améliorations envisageables. Les réseaux organométalliques (MOF) sont des matériaux très performants pour la séparation du CO_2 . Les MOF sont des matériaux hybrides organiques - inorganiques poreux, constitués d'atomes métalliques liés entre eux par des ligands organiques et qui forment des réseaux cristallins. La séparation des gaz se fait par interactions préférentielles et/ou par effet

tamis. Ces matériaux sont relativement nouveaux, leurs coûts sont encore élevés et ils sont mécaniquement fragiles sous forme de membranes.

Pour surmonter les limitations des polymères et des MOF, des membranes hybrides appelées membranes à matrice mixte (MMM) ont été développées. Les MMM sont constituées de charges inorganiques ou de MOF dispersés dans une phase polymère. Elles combinent à la fois les propriétés de transport et de séparation des gaz provenant de la charge, les propriétés mécaniques du polymère et une facilité de fabrication. Cependant, ces membranes présentent plusieurs limitations, en particulier quand la compatibilité entre la charge et la matrice n'est pas optimale. Plusieurs types de morphologies « non idéales » peuvent alors apparaître et entraîner la perte des propriétés de séparation des gaz.

Les performances des MMM peuvent être améliorées en modifiant la structure des membranes. Le flux transmembranaire étant dépendant de l'épaisseur de la membrane, la diminution de l'épaisseur permet d'augmenter les flux mais fragilise la membrane. Les membranes asymétriques permettent de résoudre ce problème. Elles sont constituées d'une peau dense très fine et d'une sous-structure poreuse épaisse. La peau dense détermine à la fois la perméabilité et la sélectivité de la membrane, alors que la partie poreuse apporte la tenue mécanique. Ainsi, les membranes asymétriques possèdent de meilleures perméabilités que les membranes denses mais elles sont plus complexes à élaborer.

La technique d'inversion de phase est la plus utilisée pour préparer des membranes asymétriques. Elle consiste à former la peau dense et les pores en plongeant une solution de polymère dans un bain de non-solvant. Pour parvenir à la structure désirée, il est nécessaire de connaître le système ternaire correspondant ainsi que les paramètres régissant la formation de la membrane. En plus de leur complexité de fabrication, les membranes asymétriques possèdent souvent des défauts (vides) dans la peau dense ce qui nécessite un recouvrement par un autre polymère pour pouvoir être utilisée dans le domaine des gaz.

L'objectif de cette thèse consiste donc à élaborer et à caractériser des MMM asymétriques polymère / MOF possédant de bonnes propriétés de séparation du CO₂. Pour préparer les MMM, nous avons choisi le Matrimid comme matrice car ce polyimide est connu pour sa perméabilité et sa sélectivité vis-à-vis du CO₂. De plus, il possède une excellente stabilité chimique et thermique. Nous avons utilisé comme charge l'HKUST-1 et le ZIF-8 car ces deux MOF font partie des plus utilisés pour la séparation du CO₂ mais avec un principe de séparation des gaz différent. Pour recouvrir les défauts des membranes asymétriques, nous

avons utilisé du Pebax, copolymère polyéther / polyamide, ou du poly(diméthylsiloxane), PDMS car ces deux polymères possèdent de bonnes propriétés de séparation du CO₂.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres s'organisant comme suit.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui décrit brièvement les techniques de séparation du CO₂, les MOF et la séparation membranaire. Les principaux couples polymère / MOF et leurs performances y sont détaillés. La dernière partie de ce chapitre concerne le mécanisme de formation des membranes asymétriques et les paramètres influençant.

Le deuxième chapitre intitulé « Matériels et Méthodes » décrit les matériaux utilisés (polymères et MOF), les procédés d'élaboration des membranes, ainsi que les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour les caractériser.

Le troisième chapitre est séparé en deux parties. La première est consacrée à l'étude de l'influence des MOF sur la morphologie et les propriétés thermiques et perméamétriques des membranes denses en Matrimid. Elle décrit ensuite la mise au point du protocole permettant l'élaboration des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 et leurs caractérisations. La seconde partie est consacrée à l'influence du recouvrement des membranes asymétriques par le Pebax® 2533 ou le PDMS.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des Pebax et se divise en trois parties. La première porte sur l'élaboration de membranes asymétriques en Pebax par une technique d'inversion de phase similaire à celle utilisée pour le Matrimid. La deuxième décrit les études structurales, perméamétriques et thermiques des MMM Pebax 2533 / ZIF-8 seules ou déposées par pulvérisation sur une membrane asymétrique en Matrimid. La dernière partie concerne un autre grade de Pebax (le Pebax® 1657). Les expériences réalisées sont similaires à celles sur le Pebax 2533.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre 1

Chapitre 1 : Etude bibliographique

I. Le dioxyde de carbone

I.1. Généralités

Le dioxyde de carbone, est un composé inorganique de formule chimique CO_2 . La molécule est constituée d'un atome de carbone doublement lié à deux molécules d'oxygène formant une structure linéaire. Dans les conditions normales de température et de pression, il se présente sous la forme d'un gaz incolore et inodore. Le CO_2 est un des premiers gaz à avoir été découvert. Il a été mis en évidence pour la première fois au XVII^e siècle par le chimiste et médecin flamand Jean-Baptiste Van Helmont qui le nomma *spiritus sylvestris* (esprit sauvage).

Le CO_2 est un des principaux gaz responsables de l'effet de serre. Les gaz à effet de serre (GES) sont des composants gazeux qui absorbent le rayonnement infrarouge réémis par la surface terrestre contribuant ainsi à la régulation de la température sur la terre. La variation des concentrations en GES a entraîné au cours des 400 000 dernières années des cycles de réchauffement et de refroidissement de l'atmosphère terrestre de manière naturelle ¹. Les principaux gaz à effet de serre naturellement présents dans l'atmosphère sont : la vapeur d'eau et les gouttelettes d'eau des nuages (H_2O), le CO_2 , le méthane (CH_4) et le protoxyde d'azote (N_2O). L'eau (vapeur et nuage) est à elle seule responsable de 72 % de l'effet de serre naturel ², les autres gaz n'étaient donc responsables que des 28 % restants mais depuis la révolution industrielle, leurs concentrations atmosphériques ont considérablement augmenté (**Tableau 1**).

Tableau 1 : Comparaison entre la concentration atmosphérique préindustrielle (avant 1750) et la concentration actuelle (2020) des principaux gaz à effet de serre, concentrations exprimées en partie par milliard (ppb)

Gaz à effet de serre	Concentration atmosphérique préindustrielle (ppb)	Concentration atmosphérique actuelle (ppb) ⁶
Dioxyde de carbone	278 ³	416 220
Méthane	722 ⁴	1873
Protoxyde d'azote	270 ⁵	332
Dichlorodifluorométhane	nd	0,50
Chlorodifluorométhane	nd	0,26
Hexafluorure de soufre	nd	10,1

L'activité industrielle humaine a entraîné la libération dans l'atmosphère de nouveaux GES, dont les principaux sont les halocarbures. Ces molécules de gaz possèdent deux propriétés qui impactent fortement le réchauffement climatique :

- Elles absorbent très fortement les rayonnements infrarouges (bien plus que le CO₂).
- Elles sont très stables chimiquement et seul un rayonnement ultraviolet à haute altitude permet de les dégrader. Leur persistance dans l'atmosphère est donc de longue durée.

Une famille particulière d'halocarbures, les chlorofluorocarbures (CFC) (dichlorodifluorométhane CFC-12, chlorodifluorométhane CFC-22...), contribue fortement à l'augmentation de l'effet de serre, et à la diminution de la concentration en ozone stratosphérique.

Un autre gaz industriel, l'hexafluorure de soufre (SF₆), est émis en faible quantité mais il est plus absorbant dans les infrarouges et plus résistant au rayonnement ultraviolet.

Le potentiel de réchauffement global (PRG) est un facteur de conversion qui permet de comparer l'influence de différents GES. Il est utilisé pour prédire les impacts des gaz sur le réchauffement climatique en se basant sur leurs propriétés radiatives et leur durée de vie, le CO₂ étant défini comme référence avec une valeur de PRG à 100 ans égale à 1 (**Tableau 2**).

Tableau 2 : Principaux gaz à effet de serre et leurs propriétés de réchauffement ^{7,8,9}

Gaz à effet de serre	Formule	Forçage radiatif (W.m ⁻²)	Temps de vie atmosphérique (ans)	PRG à 100 ans
Dioxyde de carbone	CO ₂	1,46	100	1
Méthane	CH ₄	0,48	12	25
Protoxyde d'azote	N ₂ O	0,15	114	298
Dichlorodifluorométhane (CFC-12)	CCl ₂ F ₂	0,17	100	10 900
Chlorodifluorométhane (HCFC-22)	CHClF ₂	0,03	12	1 810
Tétrafluorométhane (PFC-14)	CF ₄	0,003	50 000	7 390
Hexafluorure de soufre	SF ₆	0,002	3 200	22 800

Les gaz chlorés et fluorés sont très stables et ont donc une durée de vie très longue dans l'atmosphère (50 000 ans pour le PCF-14) ce qui explique leur valeur de PRG extrêmement

élevée. Le Protocole de Montréal, ratifié universellement en 1987, a interdit progressivement la production de la plupart des CFC. Un rapport établi par l'Organisation Météorologique Mondiale en 2018 ⁹ a montré une diminution de la concentration de ces substances depuis quelques années. Ce Protocole a également recommandé l'élimination complète des émissions d'hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et d'hydrofluorocarbures (HFC) d'ici 2030.

Même si le CO₂ possède un PRG plus faible que les autres GES, sa concentration dans l'atmosphère est sans équivalent. En 1997, le Protocole de Kyoto a proposé aux pays du monde entier de réduire de 5 % les émissions de six GES entre 2008 et 2012. L'objectif était de stabiliser la concentration de CO₂. L'accord de Paris sur le climat adopté en 2015 a pour objectif principal de limiter l'augmentation de la température mondiale moyenne de 2 °C. La **Figure 1** montre que les émissions de CO₂ en 2015 représentaient 76 % des émissions totales de GES anthropique. Elle montre également que malgré les accords et réglementations, la concentration atmosphérique en CO₂ ne fait qu'augmenter depuis 1980. L'objectif de ces différents accords ne pourra donc être atteint qu'en diminuant fortement les émissions de GES, et en particulier celles de CO₂.

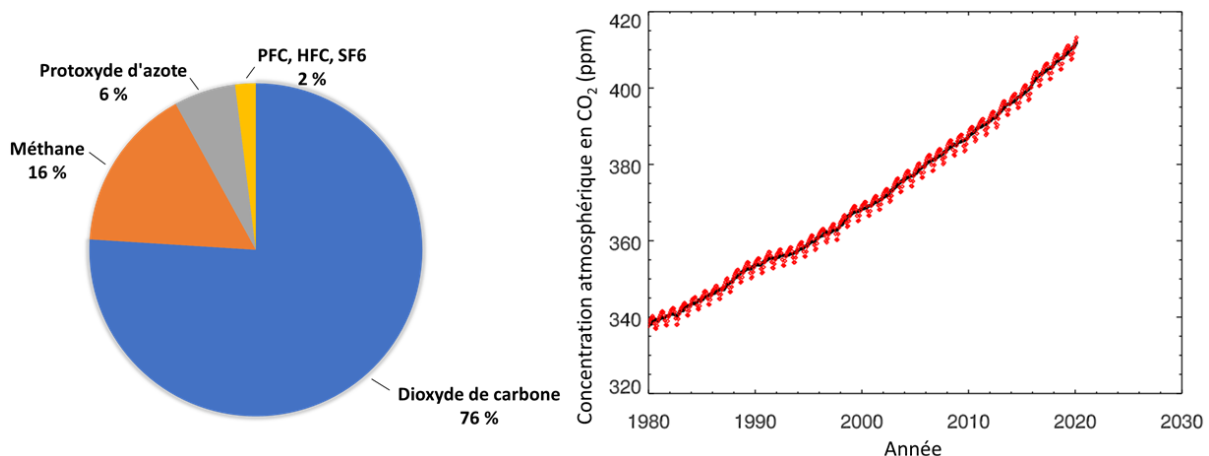


Figure 1 : Emission anthropique de GES en 2015, et évolution de la concentration atmosphérique de CO₂ en ppm depuis 1980 ¹⁰

Le besoin urgent de stratégies pour réduire les concentrations atmosphériques mondiales de CO₂ a incité les gouvernements et les industries à prendre des mesures. En plus de la recherche de sources d'énergie non émettrices de CO₂ comme l'éolien, le solaire, l'hydroélectricité ou la géothermie, le captage et la séquestration du CO₂ fait également partie

des stratégies à développer. Ces technologies offrent une alternative intéressante face à la demande en composés issus des énergies fossiles à court et moyen terme, tout en réduisant les émissions des GES associées.

Le CO₂ rejeté dans l'atmosphère par l'activité humaine provient de différentes sources ce qui nécessite des techniques adaptées et plurielles pour réduire les émissions. La **Figure 2** montre les émissions mondiales de CO₂ par secteur économique en 2016. La production d'électricité et de chaleur sont les secteurs qui émettent le plus de CO₂ avec 39,5 % du total des émissions. Près de la moitié des émissions de CO₂ provient des centrales électriques au charbon, au gaz naturel ou au pétrole. 40 % des émissions restantes proviennent de l'industrie et du transport routier, ferroviaire et aérien. Ce sont donc les secteurs où des efforts importants doivent être faits pour réduire l'impact sur l'environnement.

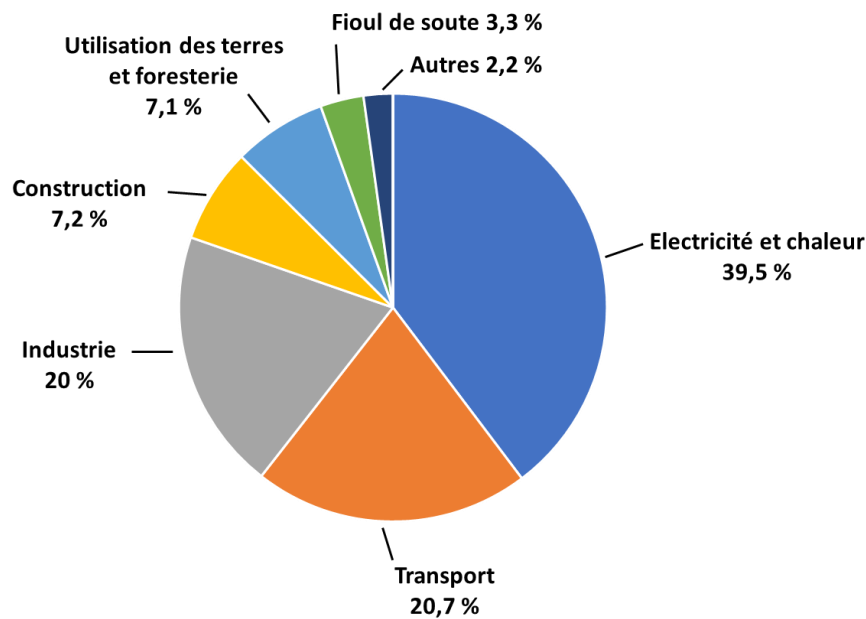


Figure 2 : Emission mondiale de CO₂ par secteur en 2016 ¹¹

I.2. Capture du CO₂

Le captage du CO₂ dans les centrales électriques peut être réalisé de plusieurs manières selon la centrale et le processus de production d'énergie. Trois méthodes industrielles sont utilisées.

- La précombustion

L'idée de la précombustion est de décarboner le combustible avant qu'il ne soit brûlé. Dans ce cas, il s'agit de transformer les déchets solides en gaz de synthèse, puis en un mélange H₂ / CO₂. Le CO₂ est finalement séparé du mélange afin de produire de l'hydrogène qui pourra être valorisé (**Figure 3**).

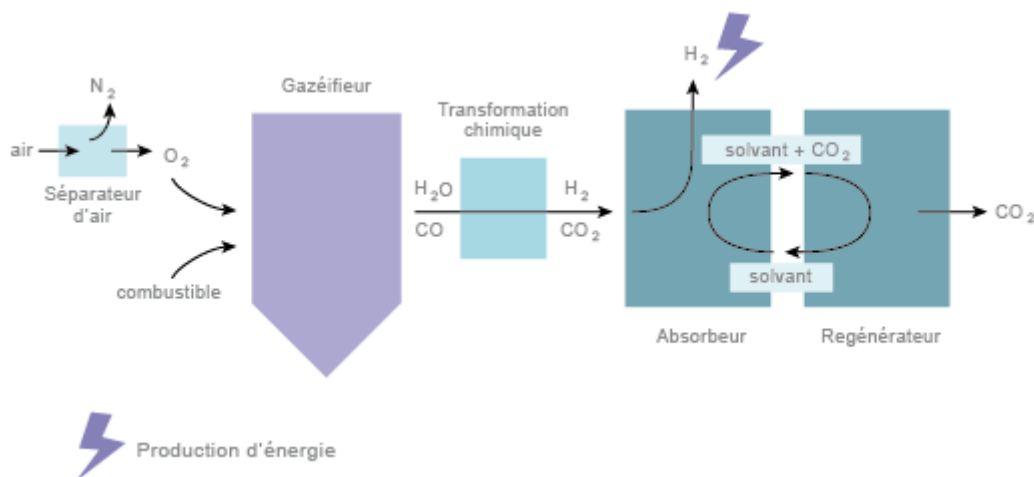
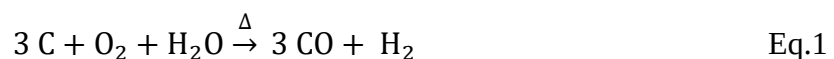
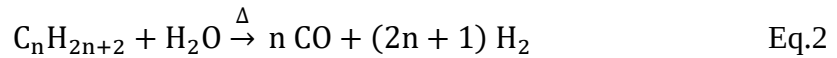


Figure 3 : Schéma du procédé de capture du CO₂ par précombustion ¹²

La production d'hydrogène varie selon la source de carbone. Pour le charbon ou la biomasse, la gazéification est obtenue par réaction du carbone avec de l'oxygène pur et ou de la vapeur d'eau à haute température (> 700 °C). Cette réaction produit un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène.



Pour le gaz naturel, l'hydrogène est obtenu en chauffant le combustible fossile avec de la vapeur d'eau.



Le monoxyde de carbone est éliminé par une réaction de conversion du gaz à l'eau (Shift Conversion) qui consiste à augmenter la teneur en hydrogène du mélange en oxydant le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone par de la vapeur d'eau.



Le mélange obtenu est composé principalement de CO_2 et de H_2 . Le CO_2 est séparé de H_2 à l'aide d'un solvant. L'hydrogène est valorisé sous forme d'énergie, principalement brûlé pour alimenter des turbines afin de produire de l'électricité, ou pour les piles à combustible.

- La postcombustion

Le captage du CO_2 peut être réalisé après la combustion. Dans ce procédé, le combustible est brûlé dans une chaudière pour produire de la vapeur qui alimente des turbines pour produire de l'électricité. Le mélange de gaz résultant de la combustion est principalement composé de N_2 , de CO_2 et de vapeur d'eau, mais également de faibles concentrations d'oxydes d'azote (NO_x), de dioxyde de soufre (SO_2), et d'autres produits de combustion incomplète. Les NO_x , les oxydes de soufre (SO_x), et les particules sont des polluants atmosphériques dont les émissions sont réglementées. Ils doivent donc être éliminés des fumées, mais également pour fournir un flux de gaz suffisamment « propre » pour permettre le captage efficace du CO_2 ¹³ (Figure 4).

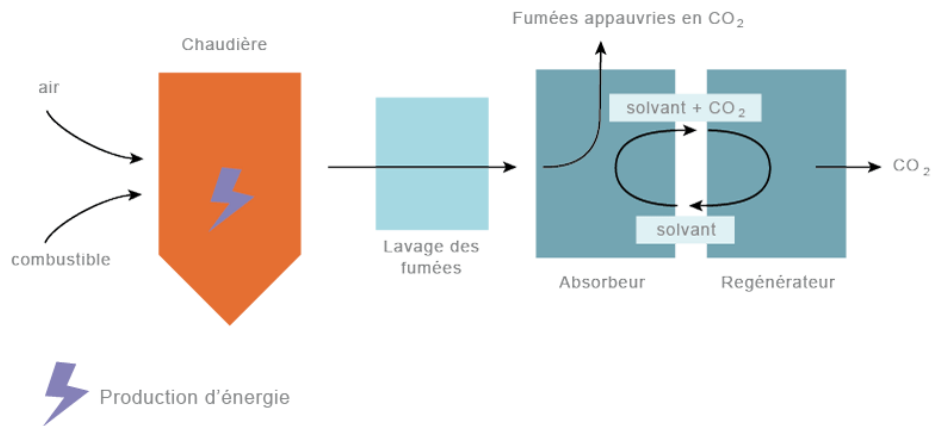


Figure 4 : Schéma du procédé de capture du CO₂ en postcombustion ¹²

Il existe quatre techniques industrielles de captage du CO₂ dans des fumées de postcombustion :

- l'absorption physique ou par solvants,
- la séparation membranaire,
- l'adsorption sur solides,
- la cryogénie.

Ces techniques seront développées dans la partie II de ce chapitre. Toutefois, elles ne sont pas équivalentes en termes de sélectivité, de coût de fonctionnement, d'infrastructure et de prétraitement nécessaire¹⁴. Plusieurs paramètres doivent être pris en compte pour déterminer la meilleure technique à employer :

- La concentration en CO₂ et en impuretés : la teneur en CO₂ dépend en grande partie du procédé et du combustible utilisés ; elle n'est que de 4 % dans une turbine à gaz, d'environ 15 % dans les centrales au charbon, et de 20 à 33 % dans les usines de ciment et d'acier.
 - Le débit des fumées à traiter car il impacte directement la taille des installations nécessaires.
 - Les normes à appliquer pour les rejets des fumées.
 - La pureté désirée du CO₂ qui varie en fonction de son utilisation, ou de sa valorisation.
- Le cas de figure majoritaire est la compression - transport - enfouissement du CO₂.

- L'oxycombustion

L'oxycombustion est une version alternative du captage du CO_2 par postcombustion. Une unité de séparation d'air permet d'obtenir de l'oxygène pur qui est injecté dans la chaudière avec le combustible. Les gaz de combustion sont alors composés principalement de CO_2 et de vapeur d'eau. Après plusieurs étapes de lavage et de déshydratation des fumées qui servent à éliminer les particules, les autres polluants (SO_x , NO_x ...), et l'eau, on obtient du CO_2 pur (Figure 5).

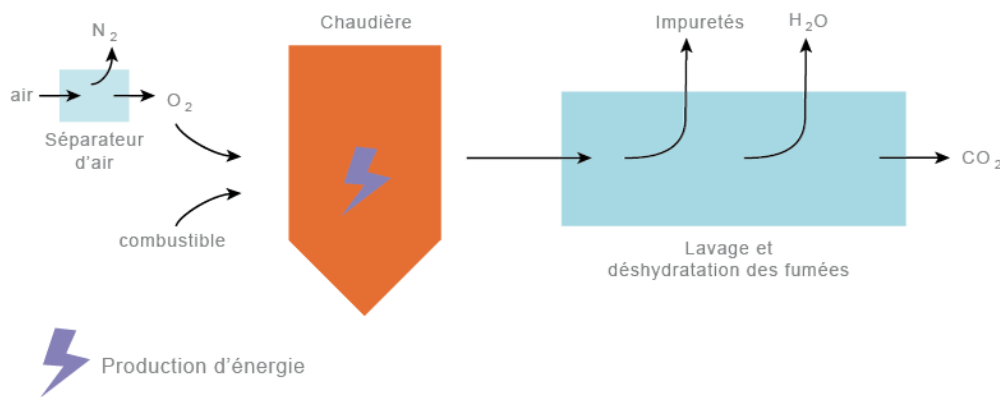


Figure 5 : Schéma du procédé de capture du CO_2 en oxycombustion ¹²

Le principal avantage de la technique d'oxycombustion est qu'il n'est pas nécessaire de séparer le N_2 du CO_2 , ce qui permet de réduire les coûts. Cependant, l'utilisation de grandes quantités d'oxygène pur (95-99 %) nécessaire au procédé est extrêmement coûteuse.

Ces technologies de captage du CO_2 sont souvent analysées et comparées^{15,16}. Bien que la postcombustion soit la solution la plus contraignante au niveau de la séparation du fait des faibles concentrations en CO_2 , elle reste d'un point de vue industriel plus avantageuse que la précombustion et l'oxycombustion. La principale raison est que les unités de captage de postcombustion peuvent être facilement adaptées sur des installations industrielles déjà existantes, alors que les deux autres technologies nécessitent leurs propres installations et doivent être prévues lors de la construction des sites.

I.3. Stockage du CO₂

Les possibilités de valorisation du CO₂ sont très inférieures aux quantités produites, d'où la nécessité du stockage dans des sites adaptés. Les principaux sites de stockage sont des formations géologiques profondes sous terre ou sous la mer, comme les puits de pétrole ou de gaz naturel épuisés, les aquifères salins et les couches de houille inexploitable¹⁷. Une autre méthode de stockage consiste à minéraliser le CO₂ avec des oxydes métalliques.

- Stockage dans des puits de pétrole ou de gaz naturel

Le CO₂ est parfois utilisé dans l'industrie pétrolière dans les procédés de récupération assistée du pétrole¹⁸. Il est injecté dans les roches afin d'aider l'extraction du pétrole ce qui améliore la productivité des champs d'exploitation. Une fois les champs de pétrole ou de gaz naturel épuisés, ces puits peuvent être utilisés afin d'y stocker du CO₂. Le principal avantage de ce mode de stockage est son faible coût d'exploitation. Toutefois, il est nécessaire de contrôler l'état des puits pendant et après l'exploitation du gisement afin d'éviter des remontées de CO₂ à la surface.

- Stockage dans les veines de charbon

Le CO₂ peut être utilisé pour extraire le méthane piégé dans les veines de charbon, on parle alors de récupération assistée du méthane. L'avantage principal de cette technique est que la revente du méthane peut compenser une partie des coûts d'injection du CO₂. Seuls les gisements de charbon inexploités peuvent être utilisés pour stocker du CO₂ car les galeries des mines provoqueraient des fuites importantes de gaz à la surface.

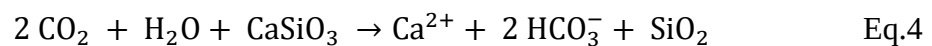
- Stockage dans les aquifères salins profonds

Les aquifères salins sont des couches géologiques comparables aux gisements d'hydrocarbures dont l'espace poreux contient de l'eau d'une salinité supérieure à l'eau de mer. Le principal avantage des aquifères est leur très grande capacité de stockage. De plus, leur répartition géographique homogène sur la Terre diminue les distances entre les sites de captage et d'enfouissement du CO₂ ce qui réduit les coûts de transport. Toutefois, leurs localisations

sont mal connues, et leur rentabilité est moins attrayante que les techniques de stockage décrites précédemment.

- Minéralisation

Il est possible de fixer le CO₂ avec des oxydes de métaux alcalins ou d'alcalino-terreux comme les oxydes de magnésium ou de calcium qui se trouvent naturellement dans les roches silicatées. Le CO₂ peut être transformé en carbonate de calcium selon la réaction chimique découverte par Seifritz ¹⁹ :



Toutefois, le processus a été considéré comme trop lent par le groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat de 2005 pour être utilisé comme méthode de stockage du CO₂ ¹⁴. De plus, cette réaction est peu attractive car elle ne donne que des produits de faibles valeurs commerciales. Des réactions de carbonatation indirectes permettent la production de produits plus valorisables, comme le carbonate de calcium pur, mais elles nécessitent une extraction préalable des métaux alcalins, en utilisant des matières organiques, des acides ou des sels inorganiques ^{20,21}. Cependant, ces réactifs sont coûteux, ce qui rend la réaction non rentable.

La minéralisation reste toutefois une technique prometteuse pour stocker le CO₂, et des recherches scientifiques récentes ^{22,23} proposent de nouvelles méthodes pour améliorer ces réactions.

I.4. Utilisations du CO₂

Un rapport de l'Agence Internationale de l'Energie ²⁴ évalue à 230 Mt/an la quantité de CO₂ utilisée industriellement que l'on peut séparer en deux catégories (**Figure 6**) :

- L'utilisation sans transformation, où le CO₂ est utilisé pour ses propriétés physiques. La récupération assistée des hydrocarbures est la plus grande consommatrice de CO₂ avec une consommation de 80 Mt/an ²⁴. D'autres industries utilisent le CO₂, par exemple pour la gazéification des boissons (8 Mt/an ²⁵) ou sous forme de fluide frigorigène pour la réfrigération, car il représente une alternative aux HFC (hydrofluorocarbène) et CFC (chlorofluorocarbène).

- L'utilisation chimique par réaction avec un autre composant, où le CO₂ sert à la production d'urée ²⁴, qui est très utilisée en agriculture comme engrais azoté ou comme agent neutralisant des acides. Le CO₂ dans l'eau forme l'acide faible H₂CO₃, qui est parfois utilisé à la place d'acides forts pour neutraliser des effluents basiques. Contrairement aux acides forts classiques, il n'est pas corrosif, n'apporte pas une salinité importante et présente un danger moindre lors des manipulations. Le CO₂ est également utilisé pour ses propriétés minérales pour la reminéralisation de l'eau. Certaines eaux sont peu minéralisées, comme celles provenant des usines de dessalement d'eau de mer ou de massifs granitiques ce qui les rend corrosives pour les canalisations. Il est alors nécessaire de réaliser un rééquilibrage calco-carbonique en utilisant par exemples de la chaux et du CO₂.

D'autres industries utilisent le CO₂ en condition supercritique (74 bar et 31 °C) à la fois pour ses propriétés physiques et chimiques. Les propriétés caractéristiques du CO₂ supercritique sont une faible viscosité, une grande capacité de diffusion et une absence de tension superficielle. C'est également un solvant intéressant pour ses facilités de transport, d'extraction, d'élimination, et son faible coût. Les applications du CO₂ supercritique sont nombreuses, l'exemple le plus connu étant l'extraction de la caféine dans le café.

Des recherches sont aujourd'hui très avancées en matière de minéralisation et de carbonatation du CO₂, notamment pour son utilisation dans la production de bétons ²⁶ où le CO₂ permet de réduire la consommation de chaux et d'eau. Les perspectives les plus intéressantes résident dans la production de produits à plus haute valeur ajoutée, comme le méthanol, l'acide formique ²⁷ et des carburants ²⁸, en utilisant un large éventail de procédés (hydrogénation, reformage, électrolyse, photo-électro-catalyse, thermochimie). Les volumes pourraient être très importants mais les processus exigent de l'hydrogène, qui devrait alors être produit sans émission de CO₂, ce qui est très coûteux. C'est le cas de la « méthanisation » où le CO₂ peut être combiné à l'hydrogène pour produire du méthane, c'est-à-dire du gaz naturel. Cependant, il faudrait que le prix de la tonne de CO₂ soit beaucoup plus élevé que son prix actuel (25 € la tonne), pour que ce procédé devienne économiquement rentable.

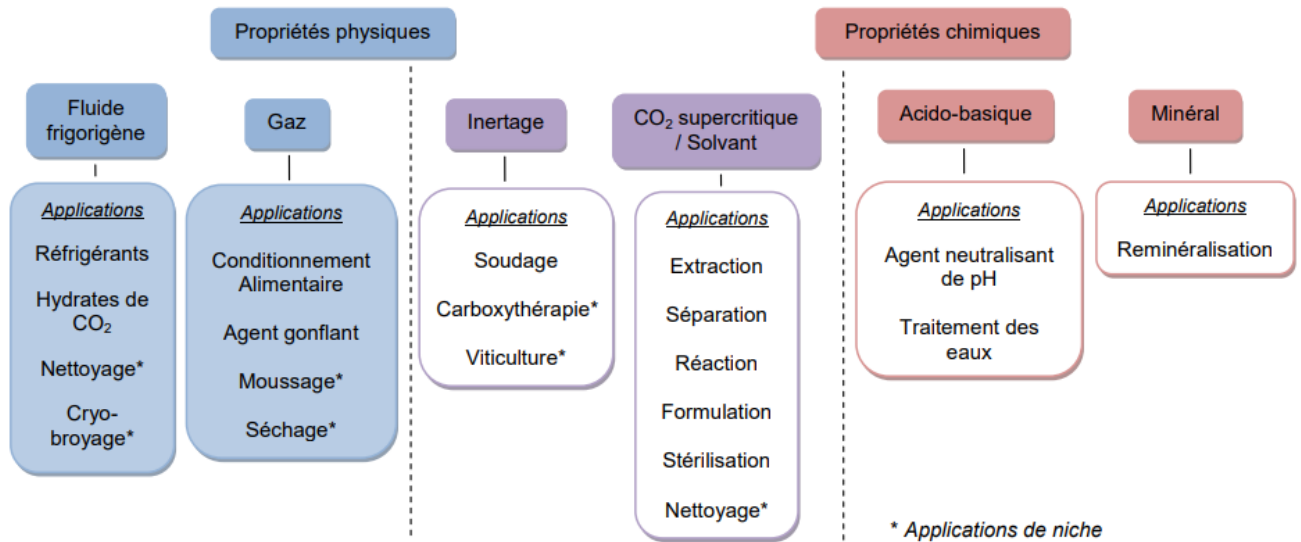


Figure 6 : Applications commerciales directes du CO₂ selon ses propriétés ²⁵

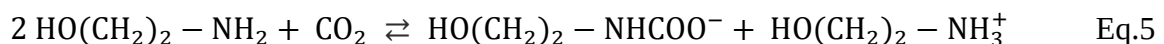
II. Techniques de capture du CO₂ en postcombustion

Nous abordons dans cette partie les quatre techniques de séparation utilisées en postcombustion à l'échelle laboratoire et dans l'industrie : l'absorption, la séparation membranaire, l'adsorption sur solides, et la cryogénie.

II.1. Séparation par absorption

II.1.1. Principe de l'absorption

Le CO₂ peut être capté par absorption physique ou chimique dans un bain de solvants. La nature du solvant varie selon le procédé, cependant les solvants les plus utilisés sont les amines. Les amines en solution aqueuse réagissent avec le CO₂ pour former des carbamates.



Le N₂ ou l'O₂ contenus dans les gaz de combustion ne sont pas absorbés par les amines et sont rejetés dans l'atmosphère. La solution d'amine enrichie en CO₂ est ensuite transférée dans un régénérateur où les amines sont régénérées par distillation avec de la vapeur d'eau à haute température (100 - 120 °C). Lorsque l'eau est recondensée, elle libère un flux de CO₂ très concentré qui peut être comprimé et stocké.

II.1.2. Mise en œuvre de l'absorption

Les techniques d'absorption du CO₂ utilisées dans les unités industrielles reposent toutes sur le même principe. L'amine la plus couramment utilisée comme absorbant ²⁹ est la monoéthanolamine (MEA)

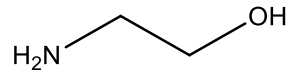


Figure 7 : Structure chimique de la MEA

Pour décrire ce procédé, nous avons pris l'exemple d'une unité d'absorption du CO₂ issu des gaz de combustion utilisée industriellement et décrite par Abu-Zahra *et al.* ³⁰ (Figure 8).

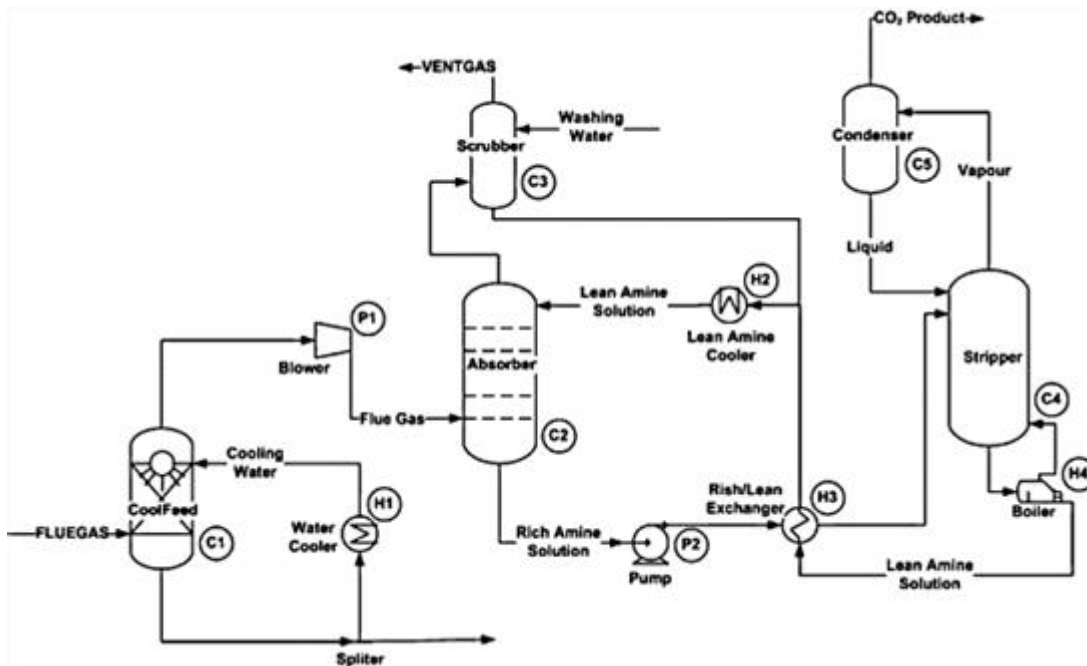


Figure 8 : Schéma simplifié d'un procédé d'élimination du CO₂ à base d'amine ³¹

Dans ce procédé, les gaz de combustion sont d'abord refroidis à 40 °C dans un refroidisseur (C1). Les gaz circulent ensuite à travers un absorbeur (C2) dans lequel le CO₂ est absorbé par une solution aqueuse de MEA (solvant). Les gaz pauvres en CO₂ pénètrent dans un absorbeur-neutralisateur appelé scrubber (C3) où ils sont lavés à l'eau.

Le solvant riche en CO₂ est pompé à travers un échangeur de chaleur (H3) dans lequel il est chauffé. Le solvant (MEA) est régénéré dans un distillateur (C4) à l'aide de vapeur d'eau à des températures élevées (100 à 140 °C) et à pression quasi atmosphérique, puis renvoyé en C2. La chaleur du distillateur et du solvant pauvre en CO₂ est fournie grâce à un rebouilleur (H4). La vapeur d'eau du lavage est condensée, récupérée dans un condenseur (C5) et renvoyée dans le distillateur, le flux de CO₂ libéré quitte ainsi le condenseur.

De manière générale, le principe de la séparation des gaz par adsorption repose sur la modification d'une des propriétés physiques comme la pression ou la température. Par exemple, une pression plus élevée des gaz de combustion ou une température plus basse augmente l'absorption de CO₂. La nature de l'absorbant est également déterminante. La MEA utilisée dans cet exemple est une amine dite de première génération qui a été brevetée en 1930 pour l'élimination des gaz acides (CO₂ et H₂S) du gaz naturel ³². La pipérazine (PZ) est une amine aqueuse dite de deuxième génération (**Figure 9**). Elle est généralement préférée à la MEA car elle possède un taux d'absorption plus élevé, une bonne stabilité et une faible viscosité ³³, mais sa faible fenêtre de solubilité limite ses applications ³⁴. Des recherches ont été menées pour accroître les performances de ces amines, en les utilisant sous forme de mélange ³⁵, ou en remplaçant l'eau par des solvants organiques ^{36,37}.

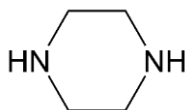


Figure 9 : Structure chimique de la pipérazine

Dans les procédés de séparation des gaz par absorption, la capacité de traitement joue un rôle primordial dans la conception et la rentabilité d'une unité de captage des gaz. En effet, le principal défaut de ce type de procédé est le coût de l'unité de production. La régénération du solvant nécessite le maintien d'une température élevée, il faut fournir environ 3,7 GJ/t CO₂ pour régénérer le solvant ³⁸, l'échangeur de chaleur consomme également de l'énergie ³⁹, et les

équipements sont soumis à une importante corrosion. De plus, la capacité d'adsorption du CO₂ ¹⁵ est relativement réduite et malgré le recyclage du solvant au cours du procédé, sa perte et sa dégradation nécessitent son remplacement régulier. Ainsi, le coût énergétique élevé de la séparation des gaz par absorption limite son développement mais elle reste la technique de capture du CO₂ la plus utilisée.

Les procédés d'absorption sur amines sont les seuls procédés de séparation du CO₂ en postcombustion à être utilisés commercialement et cela depuis plusieurs décennies. Le CO₂ est alors réutilisé dans des applications allant de la récupération du gaz naturel aux boissons ⁴⁰. Plusieurs sociétés commercialisent actuellement des procédés à base d'amines, parmi lesquels on peut citer les procédés Fluor Daniel, Mitsubishi Industries Lourdes KM-CDR, Lummus, Kerr-McGee, Aker capture du carbone propre et HTC Puren ⁴¹.

Les principaux sites industriels utilisant les amines comme absorbant sont présentés dans le **Tableau 3**. La plus grande partie du CO₂ capté est vendue à des installations de transformation situées à proximité, le reste étant rejeté dans l'atmosphère. Parmi ces sites, deux en Norvège et un en Algérie séquestrent le CO₂ en profondeur dans des formations géologiques pour empêcher son rejet dans l'atmosphère.

Tableau 3 : Principaux sites industriels utilisant les amines comme absorbant du CO₂ en postcombustion ⁴²

Site industriel (localisation)	Type d'usine	Année de lancement	Production électrique (MW)	Type de système utilisé (vendeurs)	CO ₂ capturé (10 ⁶ tonnes / années)
IMC Global Inc. Soda Ash Plant (Trona, USA)	Chaudières à charbon et à coke de pétrole	1978	43	Amine (Lummus)	0,29
Soda Ash Botswana Sua Pan Plant (Botswana)	Centrale électrique au charbon	1991	17	Amine (Lummus)	0,11
Sumitomo Chemicals Plant (Japon)	Chaudières à charbon et à gaz	1994	8	Amine (Fluor)	0,05
Statoil Sleipner West Gas Field (Mer du Nord, Norvège)	Séparation du gaz naturel	1996	nd	Amine (Aker)	1
Petronas Gas Processing Plant (Kuala Lumpur, Malaisie)	Centrale électrique au gaz naturel	1999	10	Amine (MHI)	0,07
Warrior Run Power Plant (Cumberland, USA)	Centrale électrique au charbon	2000	8	Amine (Lummus)	0,05
BP Gas Processing Plant (In Salah, Algérie)	Séparation du gaz naturel	2004	nd	Amine (Multiple)	1

Site industriel (localisation)	Type d'usine	Année de lancement	Production électrique (MW)	Type de système utilisé (vendeurs)	CO ₂ capturé (10 ⁶ tonnes / années)
Mitsubishi Chemical Kurosaki Plant (Kurosaki, Japon)	Centrale électrique au gaz naturel	2005	18	Amine (MHI)	0,12
Snøhvit Field LNG and CO ₂ Storage Project (Mer du Nord, Norvège)	Séparation du gaz naturel	2008	nd	Amine (Aker)	0,7
Huaneng Co-Generation Power Plant (Pékin, Chine)	Centrale électrique au charbon	2008	0,5	Amine (Huaneng)	0,003



Figure 10 : Unité de capture du CO₂ utilisant les amines pour purifier le gaz naturel (usine BP d'In Salah en Algérie) ⁴²

II.2. Séparation par des membranes

Deux principaux systèmes de captage du CO₂ par des membranes peuvent être considérés, l'absorption chimique via des contacteurs membranaires, et la séparation par perméation.

Dans le procédé de séparation par contacteurs membranaires, un solvant absorbe le CO₂, les membranes favorisant uniquement le contact entre l'absorbant et le CO₂. Ce procédé est donc plutôt considéré comme de l'absorption chimique. On ne s'intéressera donc dans cette partie qu'au captage du CO₂ par perméation gazeuse.

La séparation membranaire du CO₂ par perméation gazeuse consiste à favoriser sa diffusion à travers une membrane au détriment des autres gaz. Une membrane est définie comme étant une barrière perméable et sélective, active ou passive, séparant deux milieux. Il

s'agit d'un procédé de séparation physique (sans réaction chimique). Les membranes les plus utilisées sont des membranes denses en polymère. Les différentes structures et formes possibles des membranes permettent une grande diversité dans la géométrie des modules membranaires. Il existe trois géométries principales (**Figure 11**)⁴³ :

- Le module plan. C'est le plus ancien et le plus simple des modules. Les membranes sont superposées en couches séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des gaz.

- Le module spiral. Il est composé d'une membrane plane enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le perméat (le CO₂). On obtient ainsi un cylindre multicouche où le flux de gaz circule perpendiculairement à la surface de la membrane, tandis que le perméat diffuse à travers la membrane pour être collecté dans un drain central.

- Les fibres creuses. Elles sont composées de plusieurs membranes creuses en forme de fibres paquetées et scellées dans une coque. L'alimentation en gaz peut se faire soit à l'intérieur ou à l'extérieur des fibres en fonction de l'orientation de la couche active.

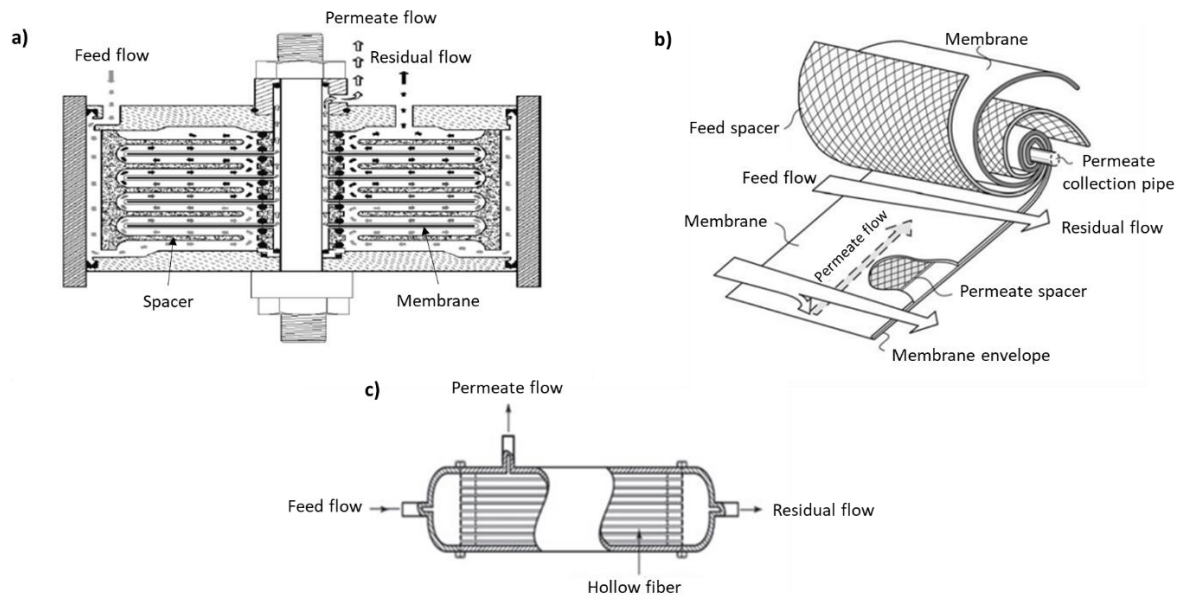


Figure 11 : Schéma des différentes géométries des modules membranaires : a) module plan, b) module spiralé, c) module à fibres creuses^{43,44,45}

Les modules sous forme spiralée et à fibres creuses sont les principales géométries utilisées dans la séparation des gaz industriels car elles sont les plus compactes (entre

100 m².m⁻³ et 400 m².m⁻³ pour le module plan, environ 1000 m².m⁻³ pour le module spiral, et entre 1000 m².m⁻³ et 10000 m².m⁻³ pour les fibres creuses), mais elles sont plus complexes à fabriquer. Les fibres creuses sont également plus sensibles à la plastification et à la perte de charge.

II.2.1. Principe de la séparation membranaire

Le principe de la séparation des gaz dans les membranes denses se base sur le principe de « dissolution – diffusion » qui sera décrit dans le Chapitre 2. En général, le coefficient de perméabilité P d'un gaz à travers une membrane, dépend de la nature du matériau, de la nature du gaz, de la température, et des différences de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. La perméabilité d'un gaz est le produit d'un coefficient de solubilité s et d'un coefficient de diffusion D .

$$P = D \cdot s \quad \text{Eq.6}$$

La solubilité correspond à l'absorption et la dissolution des molécules dans le matériau membranaire. Elle est dépendante de la nature des molécules absorbées et de la membrane (polarité, fonctions chimiques), de la cristallinité et de l'état (vitreux ou caoutchoutique) du polymère.

La diffusion correspond à l'aptitude des petites molécules à diffuser au sein du matériau. Elle dépend de la cristallinité et de l'état (vitreux ou caoutchoutique) du polymère, de la taille et la forme des molécules diffusantes.

Le pouvoir de séparation d'une membrane repose sur sa capacité à laisser diffuser préférentiellement une espèce chimique par rapport à une autre. Pour deux gaz notés x et y , cette capacité est appelée sélectivité $\alpha_{x/y}$ et est égale au rapport de leur coefficient de perméabilité :

$$\alpha_{x/y} = \frac{P_x}{P_y} \quad \text{Eq.7}$$

II.2.3. Membranes industrielles

Les procédés membranaires destinés à la séparation gazeuse se résument généralement à une alimentation en gaz, un module membranaire (membrane dense), et de deux voies de sortie. Le flux qui traverse la membrane est le perméat (flux riche en CO_2) et le flux retenu par la membrane est le rétentat (flux pauvre en CO_2). C'est une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane qui génère la force motrice (la pression p_1 exercée sur la face amont de la membrane étant supérieure à la pression p_2 sur la face aval). Il existe trois moyens de générer cette différence de pression (**Figure 12**) : une compression en amont de la membrane, un vide en aval de la membrane ou les deux simultanément.

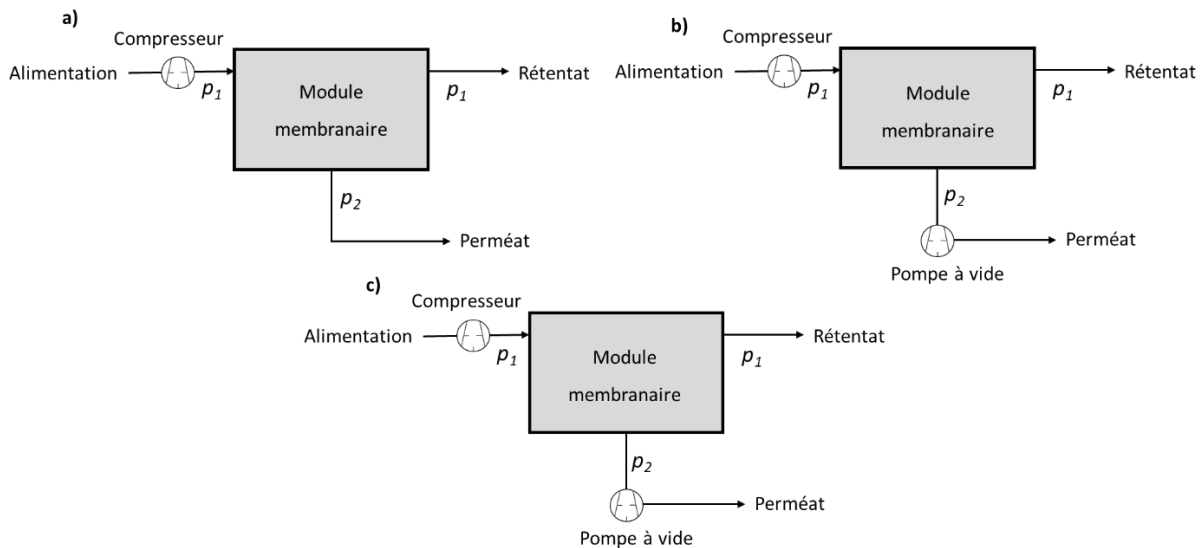


Figure 12 : Moyens permettant de générer une différence de pression en séparation membranaire : a) la compression, b) le vide, c) la compression associée au vide ⁴³

Les premières membranes industrielles utilisées pour la séparation des gaz étaient en acétate de cellulose. Elles ont montré des performances moyennes en termes de séparation qui variaient en fonction du degré d'acétylation ^{47,48}. Depuis, elles ont été remplacées par des membranes en polyamide, polysulfone, polycarbonate ou poly(étherimide) ⁴⁹.

La grande diversité des polymères et la possibilité de les modifier chimiquement permet d'obtenir facilement de nouvelles membranes avec des propriétés variées. La séparation des gaz par une membrane polymère étant liée à la nature et à la structure du polymère, il est

possible de préparer des membranes adaptées aux propriétés de séparation recherchées. A titre d'exemples, des valeurs de perméabilité aux CO₂ et N₂, et de sélectivité α_{CO_2/N_2} de différents polymères utilisés pour la séparation du CO₂ sont données **Tableau 4**.

Tableau 4 : Perméabilités aux CO₂ N₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} de polymères utilisés en laboratoire et/ou à l'échelle industrielle pour la séparation du CO₂

Polymère	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Références
Acétate de cellulose (CA)	4,75	0,15	32,7	50
Poly(diméthylsiloxane) (PDMS)	4550	351	12,9	50
Caoutchouc naturel	120	7,4	16,3	51
Polypropylène (PP)	9,2	0,44	20,9	52
Polyéthylène basse densité (LDPE)	12,6	0,97	13	52
Poly(alcool vinylique) (PVA)	7,8	0,2	40	53
Poly(acétate de vinyle) (PVAc)	3,1	0,1	34,7	54
Polystyrène (PS)	12,4	0,52	23,8	50
Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)	0,62	0,02	31	50
Poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE)	2,5	0,4	6,3	55
Polycarbonate (PC)	7,5	0,32	23,2	56
Poly(éther sulfone) (PES)	2,8	0,07	38	57
Poly(oxyde d'éthylène) (PEO)	12	0,25	48	58
Polyimide (PI)	2	0,06	31,7	59
Matrimid 5218 (Polyimide)	6,5	0,25	26,5	60
Pebax 1657 (PEO / Polyamide)	112	1,71	72,3	61

Les procédés membranaires utilisant des polymères sont des alternatives attractives et compétitives aux techniques d'absorption par les amines du fait de leur plus grande efficacité énergétique (0,25 GJ/t CO₂ contre 3,7 GJ/t de CO₂ pour les amines). De plus, la taille des unités de captage est réduite d'un facteur 2 à 6⁶². Enfin, la diversité des modules et des matériaux offre aux procédés membranaires une grande adaptabilité, et le fait de ne pas utiliser de solvant réduit leurs coûts d'exploitation.

Toutefois, la séparation membranaire est inefficace lorsque la concentration initiale en CO₂ dans les fumées est inférieure à 20 %⁶². Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des modules

membranaires en série mais la multiplication des compresseurs et/ou des pompes à vide nécessaires pour chaque module augmente rapidement le coût. De plus, la durée de vie d'une membrane est relativement courte, elle est généralement estimée entre 3 et 5 ans ⁶³.

La principale limitation des membranes denses en polymère est le compromis qu'il faut atteindre pour obtenir à la fois de forte perméabilité et des sélectivités élevées. En effet, une membrane polymère peut être très perméable sans être sélective, et inversement. Par exemple, un élastomère sera très perméable et peu sélectif alors qu'un thermoplastique sera peu perméable mais plus sélectif. Ce compromis a été mis en évidence en 1991 par Robeson ⁶⁴. En compilant les données expérimentales de perméabilité et de sélectivité de nombreuses membranes, Robeson a tracé des graphes pour différents couples de gaz. Ainsi, il a observé une droite notée « limite supérieure » qu'il a appelée « droite de désespérance », limite qui met en évidence les sélectivités maximales pouvant être obtenues avec une membrane dense en polymère, pour une perméabilité donnée et un couple de gaz. Depuis l'établissement de cette limite supérieure en 1991, de nombreuses recherches scientifiques ont eu pour but de la dépasser. La synthèse de nouveaux polymères au cours de ces dernières années a permis le recul de cette limite supérieure (**Figure 13**) ⁶⁵ et une mise à jour a été publiée en 2008.

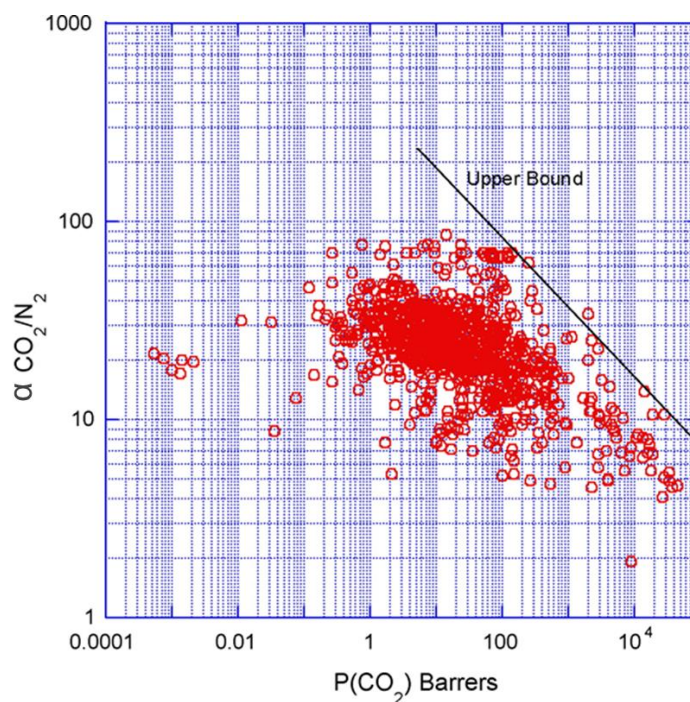


Figure 13 : Limite supérieure de Robeson pour le couple CO_2/N_2 ⁶⁵

Une des stratégies adoptées pour améliorer les performances des membranes est de modifier la matrice polymère afin d'accroître leurs performances de séparation. Ces modifications peuvent être physiques par variation des structures ou réduction des épaisseurs des membranes ^{66,67}, ou encore chimiques, par copolymérisation, par mélange avec un autre polymère ^{68,69} ou par ajout d'une charge inorganique (zéolithe, oxyde de graphite, réseau organométallique (MOF)) ^{70,71}.

Les membranes sont utilisées pour la purification des gaz dans un certain nombre d'applications industrielles depuis les années 1980 ^{72,73}. Pour la séparation du CO₂ en postcombustion, un certain nombre de projets à l'échelle de pilote dans des contextes réels de postcombustion ont été testé depuis 2010. Bien que les résultats préliminaires montrent une réduction significative du coût énergétique par rapport aux systèmes à base d'amines, des défis importants restent à relever comme l'encrassement des membranes et le changement d'échelle.

Malgré ces problèmes, il y a de nombreux partisans pour l'utilisation des membranes pour le captage du CO₂ en postcombustion. Par exemple, Favre ⁶² affirme qu'un grand nombre des défis posés par la technologie des membranes se prêtent à des solutions d'ingénierie. Notons que dans le domaine de la production d'eau potable, il existe déjà depuis 2004 des installations de séparation membranaire (par osmose inverse) qui mettent en œuvre plusieurs millions de mètres carrés de membranes. Cela signifie qu'il n'y a pas d'obstacle de principe au développement d'installations de grandes tailles. Favre ⁶² note également que les membranes pourraient être plus compétitives que les amines dans les applications à plus forte concentration de CO₂, comme dans les industries du ciment et de l'acier. Une chaudière de centrale électrique alimentée par de l'air enrichi en oxygène augmenterait également la concentration en CO₂ des gaz de combustion, ce qui rendrait la séparation par membrane plus compétitive.

Le projet de séparation du CO₂ en postcombustion avec des membranes le plus abouti est celui de Membrane Technology Research (MTR) qui a réalisé en 2009 ⁷⁴ des tests sur un pilote de capacité 1 tCO₂/j sur le site de Cholla au Nouveau-Mexique (centrale à charbon). Un second pilote de capacité 20 tCO₂/j a été mis au point entre 2014 et 2016 (**Figure 14**) sur le même site. Actuellement des tests sont en cours jusqu'en 2021 sur un pilote à très grande échelle (capacité de 200 tCO₂/j) ⁷⁵. MTR travaille au développement de membranes plus performantes comme la membrane commerciale Polaris. Cette membrane présente une perméance au CO₂ très élevée, ce qui permet une diminution drastique des coûts de captage (coût intégrant la compression du CO₂ et le prix de la membrane estimé à 150 \$/m²).



Figure 14 : Projet MTR 20 tCO₂/j (MTR 20 TPD, en vert) comparé à deux unités utilisant des amines (en blanc, et en jaune) ⁷⁵

II.3. Séparation par adsorption

II.3.1. Principe de la séparation sur solide poreux

L'adsorption sur solide poreux est un procédé basé sur l'interaction entre les molécules d'un gaz et la surface d'un adsorbant. Dans l'adsorption physique, les forces de fixation sont relativement faibles, de type polaire ou de Van der Waals. Le degré d'adsorption sur un support est déterminé par la structure de l'adsorbant et les propriétés du gaz (volatilité, polarité). Les procédés d'adsorption consistent à mettre en contact le gaz à traiter avec le solide. Il existe deux technologies pour la séparation par adsorption.

- L'adsorption modulée en température (Temperature Swing Adsorption ou TSA)

Cette technique se divise en deux phases, une phase d'adsorption, puis une phase de désorption par chauffage. Il faut cependant souvent ajouter une étape de refroidissement de la colonne contenant l'adsorbant ⁷⁶ (**Figure 15**). Durant la phase d'adsorption, l'adsorbat est capté par l'adsorbant et les gaz résiduels ressortent à l'autre extrémité de la colonne. Durant l'étape de désorption, l'adsorbant est régénéré par chauffage direct ou indirect afin de libérer l'adsorbat piégé. Le sens de la désorption est à contre-courant de celui de l'adsorption pour garantir une désorption parfaite. Il existe deux techniques de chauffage, direct et indirect. Le chauffage direct est réalisé à l'aide d'un gaz neutre chaud ou d'une vapeur d'eau surchauffée. Le débit en gaz doit alors être élevé pour que la désorption soit rapide. Le chauffage indirect s'effectue à

l'aide d'un échangeur de chaleur, ce qui permet au fluide caloporteur de ne pas être en contact direct avec l'adsorbant. Le procédé TSA est généralement constitué de trois modules : le premier sert à l'adsorption, le troisième à la régénération et le deuxième sert de garde entre les deux autres.

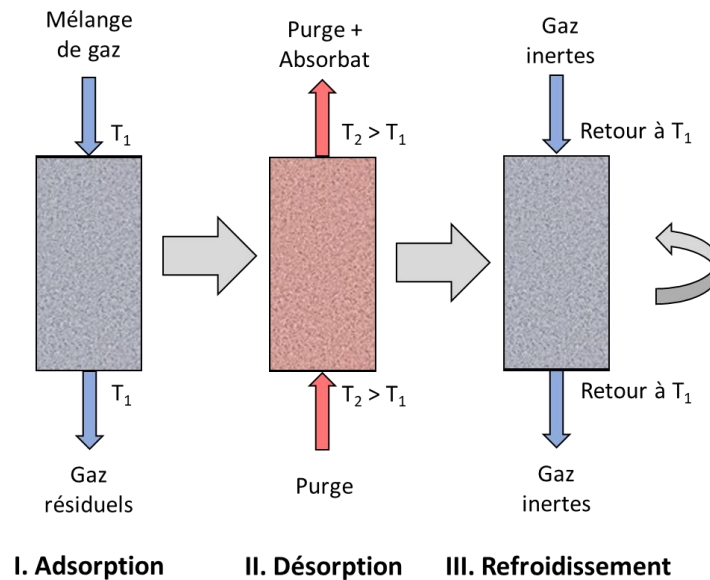


Figure 15 : Etapes du procédé TSA ⁷⁶

- L'adsorption modulée en pression (Pressure Swing Adsorption ou PSA) et l'adsorption modulée au vide (Vacuum Swing Adsorption ou VSA)

Dans le cas de l'adsorption modulée en pression, la phase d'adsorption s'effectue à une pression supérieure à la pression atmosphérique et la phase de régénération se fait à pression atmosphérique.

Pour l'adsorption modulée au vide, la phase d'adsorption est réalisée à la pression atmosphérique et la phase de régénération sous vide.

Les procédé PSA et VSA fonctionnent par cycles successifs, et il faut utiliser au minimum deux colonnes en parallèle ⁷⁷. Un cycle est composé de 4 étapes élémentaires représentées dans la **Figure 16** : l'adsorption à haute pression, la dépressurisation, la désorption à la pression atmosphérique et la repressurisation.

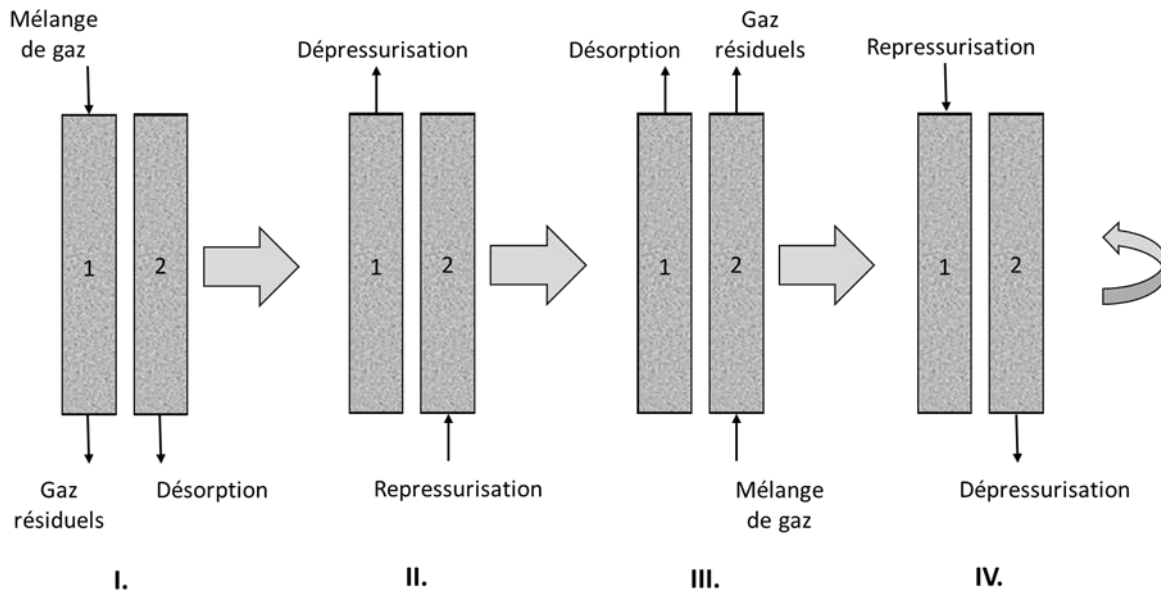


Figure 16 : Etapes du procédé PSA ⁷⁷

Pour la séparation du CO_2 par adsorption, les procédés VSA sont les plus répandus. Ils sont les plus appropriés pour la séparation du CO_2 en postcombustion car les gaz de combustion présentent une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique. Leur avantage est leur faible consommation énergétique pour la régénération des adsorbants, qui est inférieure à celle nécessaire pour régénérer les amines (0,34 GJ/t CO_2 contre 3,7 GJ/t de CO_2 pour les amines) ⁷⁸. Toutefois, ces procédés présentent des problèmes de co-adsorption d'eau et d'impuretés, ce qui diminuent leurs performances. De plus, l'étape de régénération des adsorbants nécessite un arrêt du traitement, ce qui n'est pas le cas pour l'absorption ou la séparation membranaire.

Pour le moment, les procédés adsorption sur solides ne sont pas utilisables à l'échelle industrielle. La plupart des études réalisées se concentre sur les procédés PSA et VSA, et ne concerne que des études à l'échelle laboratoire. De nombreux travaux de recherche visant à mettre au point de nouveaux modèles d'adsorption (**Tableau 5**) montrent qu'il est difficile d'obtenir à la fois une pureté suffisante en CO_2 pour permettre son transport, un bon taux de captage, une productivité satisfaisante et une consommation énergétique faible.

Tableau 5 : Résultats de différents modèles d'adsorption du CO₂ en VSA

Adsorbant	Température (°C)	Taux de captage (%CO ₂)	Consommation énergétique (MJ.kgCO ₂ ⁻¹)	Références
Charbon actif	40 - 60	80,9 - 92	0,39 - 0,66	79
Charbon actif	30	40,7 - 96,1	nd	80
Zéolite 13X	30	60,4 - 78,5	nd	81
Zéolite 13X	40 - 50	60 - 70	0,32 - 0,86	82
Zéolite 5A	25	nd	0,65	83
Zéolite 5A	25	85 - 91	2,37 - 3,12	84

II.3.2. Les adsorbants industriels

Les adsorbants sont des solides microporeux de grande surface spécifique par unité de masse, ce qui leur permet d'avoir de très fortes capacités d'adsorption. Il existe une grande variété d'adsorbants, organiques ou inorganiques, avec des caractéristiques chimiques et structurales propres. Le choix d'un adsorbant se fait en fonction du composé à adsorber. Ils peuvent être divisés en deux grandes familles, les adsorbants physiques (charbons actifs, silices mésoporeuses, zéolites, MOF) et les adsorbants chimiques (carbonates, amines immobilisées, oxydes basiques). Les principaux adsorbants utilisés pour le captage du CO₂ sont les charbons actifs ⁸⁵ et les zéolites ⁸⁶.

i. Charbons actifs

Les charbons actifs sont des solides poreux composés de cristaux de graphite associés dans des directions aléatoires. Ils sont fabriqués par décomposition thermique et activation de matériaux carbonés bon marché. Les charbons actifs sont donc des adsorbants peu coûteux et non polaires, ce qui leur permet de séparer les composés organiques apolaires des composés polaires, comme l'eau. Les charbons actifs ont été utilisés dès le milieu des années 1990 pour le captage du CO₂ ⁸⁷. Cependant, ils sont peu stables à température élevée et présentent une faible adsorption du CO₂ dans la plage de température comprise entre 50 et 120 °C. De plus, la taille des pores n'est pas régulière et est dépendante de la méthode de préparation. Des recherches plus récentes ont tout de même montré que de bonnes performances pouvaient être

obtenues avec du charbon actif dans les procédés PSA^{88,89,90}. Par exemple, un procédé PSA a permis d'obtenir un désorbat pour un taux de captage de 90 %⁹¹.

ii. Zéolites

Les zéolites sont des cristaux micro-poreux d'aluminosilicates de formule générale :



Où M est un cation et x, y, z sont dépendants du type de zéolite et de la valence du cation.

La charge négative des groupements AlO_2^- / SiO_2 est stabilisée par la présence du cation M^+ , généralement un cation alcalin ou alcalino-terreux comme Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} . La structure d'une zéolite est constituée d'un réseau primaire de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 et d'un réseau secondaire de cubes ou d'octaèdres formé par la réunion d'atomes d'oxygène (**Figure 17 a**)). L'assemblage des unités secondaires permet d'obtenir une structure cristalline régulière.

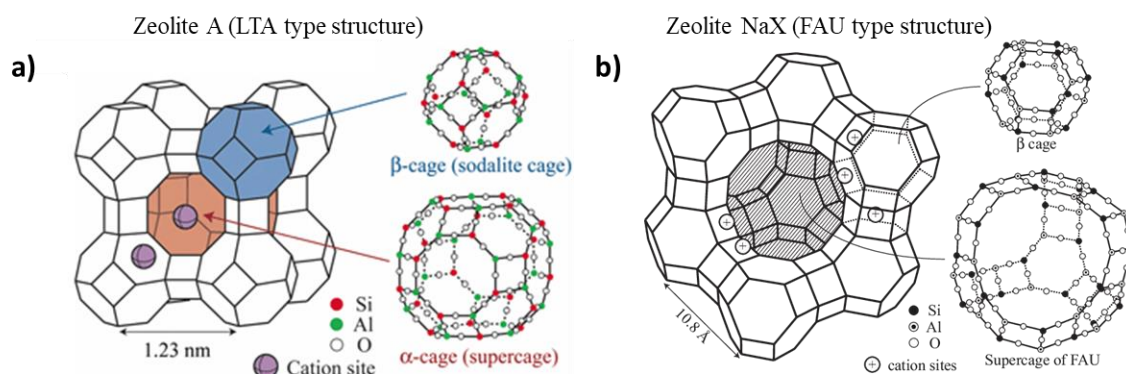


Figure 17 : Structure de : a) la zéolite A⁹², b) la zéolite NaX⁹³

Le diamètre des pores dans les zéolites varie entre 3 et 10 Å et dépend du nombre de tétraèdres de SiO_4 . En modifiant le diamètre des pores, il est possible d'adapter la porosité en fonction de l'application et des molécules à séparer. Le rapport Al / Si peut également être modifié de façon à contrôler la quantité de cations présents dans les pores. La présence de ces cations affecte à la fois la taille et la composition des pores et donc la sélectivité de la zéolite,

mais également l'équilibre hydrophile-hydrophobe. La présence de cations favorise l'affinité de la zéolite avec les molécules polaires, et particulièrement avec l'eau.

La zéolite la plus étudiée pour la séparation du CO₂ par adsorption est la zéolite NaX (**Figure 17 b**). La séparation du CO₂ s'y opère par un mécanisme d'équilibre de physio-sorption, sauf à très basse pression où le CO₂ est alors chimisorbé⁹⁴. Plusieurs études ont montré que la zéolite NaX avait une meilleure capacité d'adsorption à basse pression que la plupart des charbons actifs⁹⁵. Toutefois la zéolite NaX est hydrophile, ce qui est un problème pour le captage du CO₂ issu des fumées, car de faibles quantités d'eau peuvent réduire fortement sa capacité d'adsorption^{96,97}.

Les zéolites sont utilisées à l'état naturel ou sont synthétisées. Toutefois, leur synthèse nécessite l'utilisation d'un agent directeur de structuration pour induire la croissance des cristaux. Ces agents sont des molécules organiques qui nécessitent une calcination à haute température (environ 500 °C) sous atmosphère d'oxygène pour être éliminées. Leur utilisation influe fortement sur le prix de la zéolite.

II.4. Procédé de séparation par cryogénie

Le procédé par cryogénie consiste, soit à refroidir et à comprimer un mélange gazeux jusqu'à condensation du CO₂, soit à diminuer la température du mélange gazeux jusqu'à passer sous le point triple du CO₂ afin de le récupérer sous forme liquide.

Les principaux avantages de la technique cryogénique sont qu'aucun absorbant chimique n'est requis et que le procédé peut fonctionner à pression atmosphérique. De plus, on produit directement du CO₂ sous forme liquide, état qui est nécessaire pour son transport par navire et par pipeline⁹⁸. Cependant, différentes étapes de prétraitement doivent être réalisées. Dans un premier temps, il est nécessaire de refroidir le gaz jusqu'à la température ambiante afin d'éliminer l'eau présente. Puis, une phase de compression et une seconde phase de refroidissement permettent d'atteindre les conditions thermodynamiques de liquéfaction. Les étapes de prétraitement et les faibles températures nécessaires au procédé demandent beaucoup d'énergie ce qui les rend très coûteuses. De plus, il vaut éviter la production de CO₂ sous forme solide qui pourrait réduire l'efficacité des installations, voir les endommager.

La cryogénie est une technologie très répandue dans le cas où la concentration en CO₂ dans le gaz à traiter est importante (> 50 %), or la faible concentration en CO₂ des fumées en postcombustion rend la cryogénie seule, inadaptée ⁹⁹.

III. Metal-Organic Frameworks (MOF)

III.1. Généralités

Les réseaux organométalliques (Metal-Organic Frameworks) ou MOF sont des matériaux hybrides organiques - inorganiques constitués d'atomes métalliques liés entre eux par des ligands organiques et formant des réseaux cristallins à 1, 2, ou 3 dimensions (**Figure 18**).

En raison de l'absence d'une définition claire, plusieurs autres appellations sont apparues au cours du développement de ces nouveaux matériaux. Parmi elles, les termes « polymères de coordination poreux » ¹⁰⁰ et « réseaux de coordination poreux » ont été largement adoptés. En 2012, l'union internationale de chimie pure et appliquée a proposé la définition suivante pour les MOF : « c'est un polymère de coordination avec un réseau ouvert contenant potentiellement des vides » ¹⁰¹. Il n'existe pas de nomenclature universelle pour les différents types de MOF. Certaines sous-classes de MOF sont identifiées par leur structure comme les ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) qui présentent une structure similaire aux zéolites ou comme les IRMOF (Isorecticular MOF). D'autres sont identifiées par le nom de l'université ou de l'institut qui les a découverts comme les MIL pour Matériaux de l'Institut Lavoisier, UiO pour Université d'Oslo, HKUST pour Hong-Kong University of Science and Technology, etc.

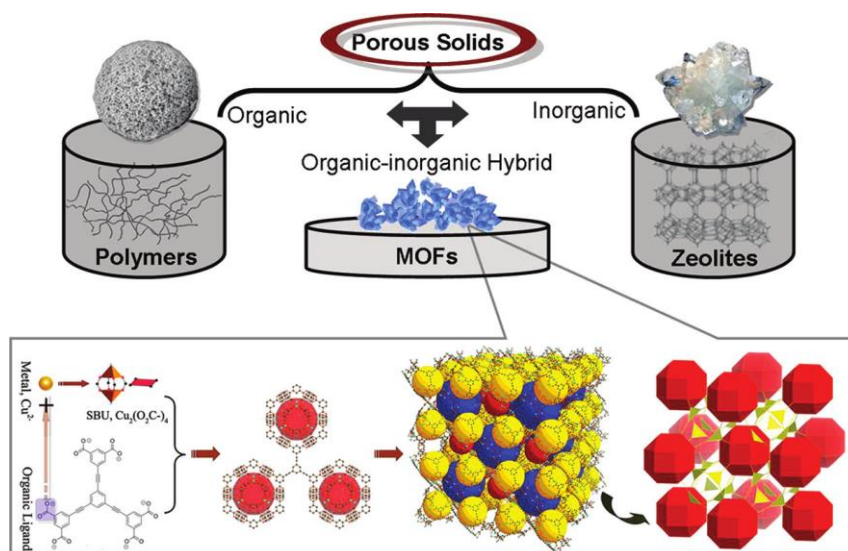


Figure 18 : Schéma de la classification générale des solides poreux. Principe de construction d'un MOF poreux ¹⁰²

Ce sont les travaux de Hoskins et de Robson ¹⁰³ en 1990, décrivant la construction de MOF 3D à l'aide de ligands et d'ions métalliques, qui ont permis la création de nouveaux MOF. En une dizaine d'années, deux nouveaux MOF, le MOF-5 ¹⁰⁴ et HKUST-1 ¹⁰⁵ ont favorisé le développement de ces matériaux, principalement en raison de leurs fortes porosités et de leurs applications potentielles. De plus, la flexibilité structurelle des MOF et certaines caractéristiques uniques les ont rendus encore plus attrayants et préférables aux autres solides poreux traditionnels ^{106,107}. Au cours des années, la complexité de la composition et des structures des MOF n'a cessé d'augmenter, et de nouvelles applications pour ces matériaux ont été découvertes. Ainsi, il est possible d'utiliser le MOF-74 pour l'extraction de polluants comme l'arsenic présent dans l'eau ¹⁰⁸, le MOF VNU-21 comme un catalyseur hétérogène recyclable dans la synthèse des quinazolinones ¹⁰⁹, et le MIL-101 pour le dosage de la thrombine et de l'oxytétracycline ¹¹⁰.

Les MOF peuvent également être utilisés pour la séparation gazeuse, par exemple l'HKUST-1 pour la séparation CO₂ / N₂ ¹¹¹, sous forme de membranes denses inorganiques, de charges dispersées dans une matrice polymère, ou comme adsorbants à la place du charbon actif et des zéolites dans les procédés TSA ou PSA.

III.1.1. Structure

La partie inorganique des MOF est formée par divers éléments métalliques, des métaux de la troisième période, des métaux de transition, des alcalino-terreux, et également des lanthanides ou des actinides, seuls ou en groupes appelés nœuds. Les cations de ces métaux possèdent une chimie spécifique correspondant à l'élément dont ils sont constitués. Ils forment différentes unités d'assemblages secondaires (Secondary-Building Units ou SBU) une fois liés aux ligands (**Figure 19**)¹¹². La SBU forme des sites de coordination, agit comme des nœuds de réticulation, et est la principale responsable de la dimension du réseau formé.

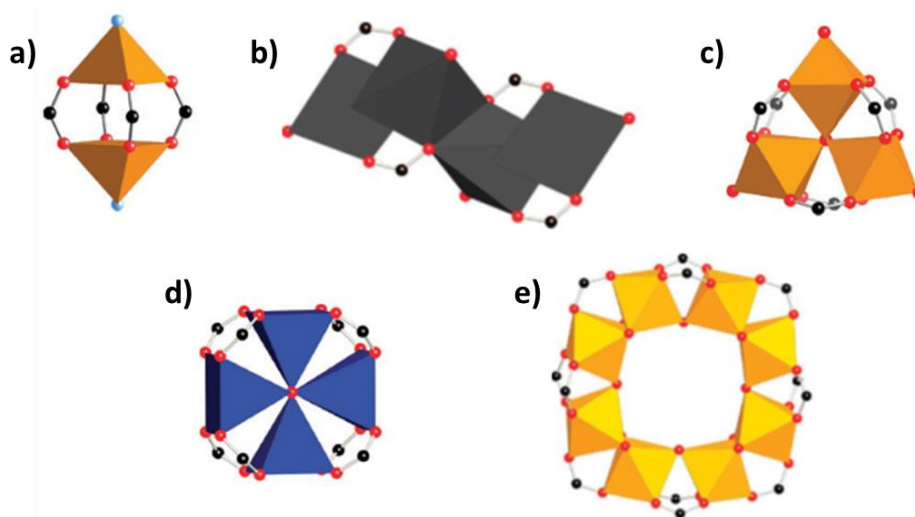


Figure 19 : Différents SBU rencontrées dans les MOF, a) dimère de CuO_5 (HKUST-1), b) chaîne de $\text{Al}(\text{OH})$ (MIL-53(Al)), c) trimère de $\mu_3\text{-O}$ (MIL-100(Fe)), d) tétramère de ZnO_4 (MOF-5), e) octamère de TiO_5OH (MIL-125(Ti))¹¹²

Les ligands sont des molécules organiques simples ou complexes pouvant se connecter aux cations métalliques comme, les acides carboxyliques, les imidazolates ou les pyridines, mais également les sulfonates ou les phosphites¹¹³ (**Figure 20**), voir une combinaison de ces groupements. La seule condition préalable pour former un MOF est d'utiliser des molécules avec au minimum deux fonctions pouvant créer des liaisons avec les nœuds inorganiques. Les ligands d'acides carboxyliques sont très utilisés car ils sont commercialement disponibles, mais aussi pour les liaisons fortes qu'ils peuvent créer avec les cations métalliques. Les ligands comportant plus de deux groupes complexants sont communs et peuvent mener à des topologies variées. Les groupes fonctionnels peuvent aussi rester libres (non coordonnés à un groupe

métallique) et apporterons des propriétés variées aux MOF comme l'hydrophobicité, l'hydrophilie, ou des sites d'adsorption spécifiques.

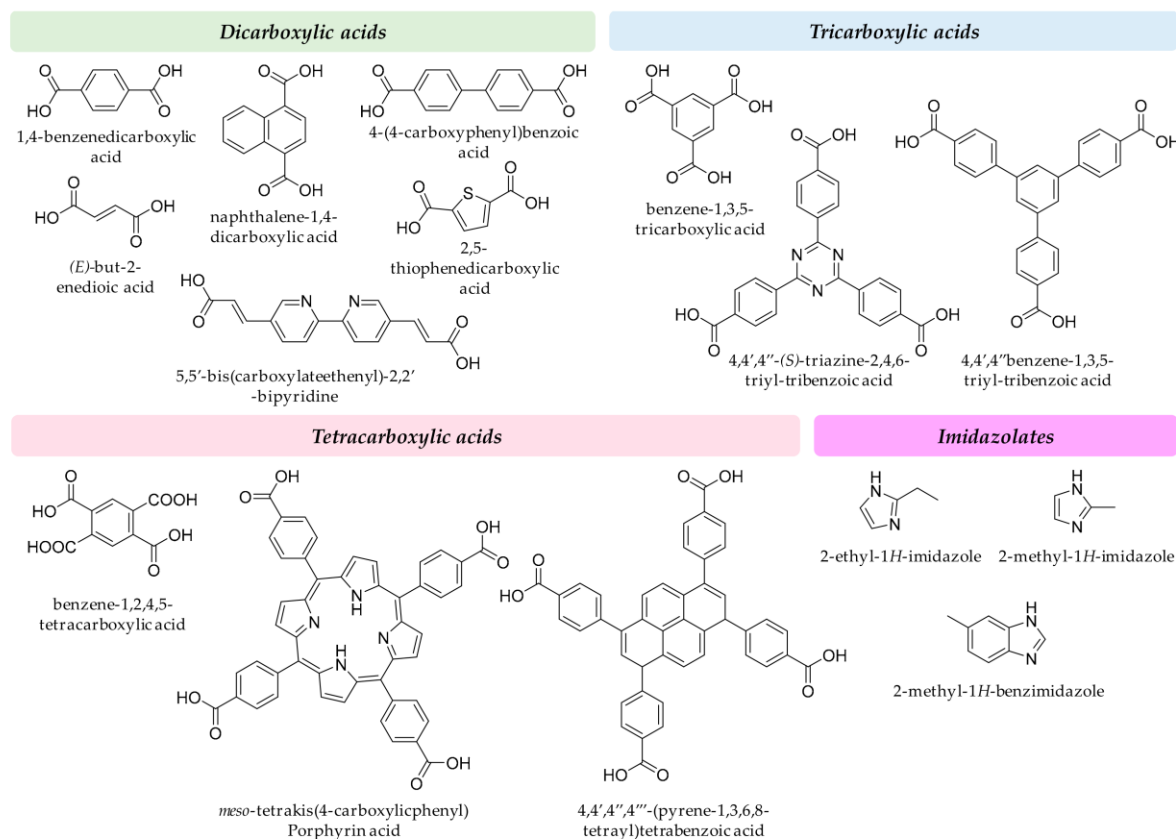


Figure 20 : Exemples de ligands organiques utilisés dans la synthèse de MOF ¹¹³

III.1.2. Synthèse des MOF

En plus de la SBU et des ligands, la méthode de synthèse joue un rôle important dans la structure et les propriétés finales du MOF. De nombreux paramètres de synthèse, tels que la température, le temps de réaction, la pression, le pH et le solvant, influent sur la structure finale et doivent être pris en compte lors de l'élaboration. Différentes méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour créer des MOF.

i. Par diffusion

La méthode de synthèse par diffusion consiste en une diffusion lente d'un solvant dans un autre solvant ^{114,115,116}. Ces deux solvants sont ajoutés de manière à former des couches distinctes. Un solvant dans lequel les réactifs sont modérément solubles est choisi pour former la couche inférieure (solvant 1). Un solvant moins dense, dans lequel le MOF synthétisé est insoluble, est choisi pour former la couche supérieure (solvant 2). Ce solvant diffuse progressivement dans le solvant 1, créant un mélange de solvants où la solubilité du MOF est inférieure à celle du solvant 1 pur. À mesure que le solvant 2 diffuse dans le solvant 1, la solubilité diminue de plus en plus, ce qui précipite le MOF. Dans certains cas, des gels sont utilisés comme milieu de cristallisation et de diffusion, spécifiquement pour réduire la vitesse de diffusion et empêcher la précipitation désorganisée de la matière.

ii. Par hydro (solvo) thermie

La technique hydro (solvo) thermique utilise l'auto-assemblage de produits à partir de précurseurs solubles ^{117,118,119}. Cette méthode a d'abord été utilisée pour la synthèse des zéolites et a été adaptée à la synthèse des MOF. La réaction est réalisée dans un espace scellé (autoclave) sous pression, à des températures de fonctionnement pouvant varier de 80 à 260 °C, et sur de longues périodes (parfois plusieurs jours).

iii. Par micro-ondes

De petites particules de métal et d'oxyde peuvent être formées sous micro-ondes ^{120,121,122}. Ces dernières servent à augmenter la température de la solution pour créer des cristaux nano-dimensionnés de métal. Le principal avantage est de permettre des synthèses à vitesses élevées. En outre, la forme et la taille des particules résultantes peuvent être contrôlées. Toutefois, des conditions spécifiques sont requises pour permettre l'évaporation du solvant, y compris durant le développement des cristaux en solution ¹²³.

iv. Par électrochimie

Dans cette méthode, les ions métalliques sont produits in situ par oxydation anodique^{124,125,126}. Des MOF peuvent être synthétisés à l'échelle industrielle en utilisant l'électrochimie. Cette méthode a pour avantage d'éviter la présence d'anions tels que les nitrates provenant des sels métalliques, de travailler à des températures plus faibles et d'avoir une synthèse plus rapide que la synthèse par solvothermie. Cependant, la production d'ions métalliques près de la surface des électrodes durant l'étape de cristallisation a pour effet de diminuer la formation de cristaux.

v. Par mécanochemie

La force mécanique peut créer des réactions chimiques. Dans la synthèse mécanochemie, la modification chimique est précédée par la rupture mécanique de liaisons intramoléculaires^{127,128}. Cette méthode est utile dans le cas où les réactions peuvent être effectuées à température ambiante et sans solvant. En utilisant cette technique, des MOF ont pu être obtenus avec des rendements quantitatifs et pour de courtes durées de réaction (10-16 min)^{129,130}.

III.1.3. Porosité

L'une des caractéristiques les plus intéressantes des MOF, par rapport aux autres matériaux poreux, est la possibilité d'avoir des pores de tailles variées, et donc de différents volumes et surfaces spécifiques. Leur application dans le stockage de gaz^{131,132} a encouragé le développement de nouveaux MOF de très grande surface spécifique. Une des manières d'augmenter la porosité d'un MOF est d'étendre la longueur du ligand organique sans en changer ses propriétés de connectivité.

Eddaoudi *et al.*¹³³ ont appliqué cette stratégie sur le MOF-5 composé d'octaèdres de zinc liés par l'acide téréphtalique et de SBU cubique. Ils ont ainsi développé une série de MOF isoréticulaires (de même structure topologique) appelés IRMOFs à partir du MOF-5 (aussi appelé IRMOF-1 par les auteurs) en utilisant différents benzènes substitués comme ligands

organiques (**Figure 21**). Ils ont constaté une augmentation du diamètre de pores de 18,5 Å pour le l'IRMOF-1 jusqu'à un maximum de 88,8 Å pour l'IRMOF-16.

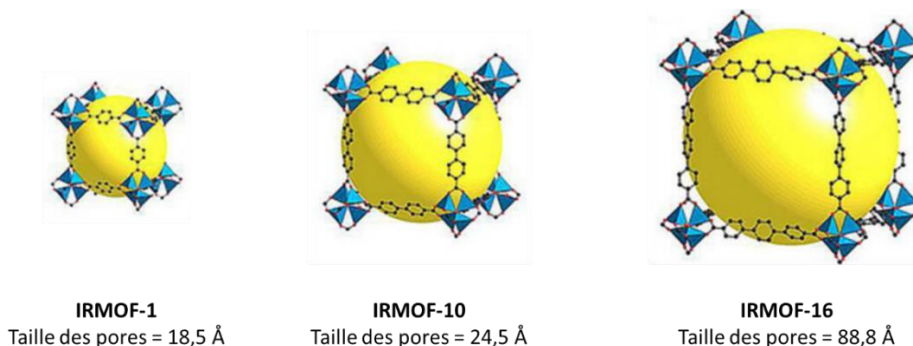


Figure 21 : Schéma de trois des seize MOF de la série des IRMOF créés par Eddaoudi et al.¹³³. Les sphères jaunes représentent la taille des pores.

L'augmentation de la taille des pores a néanmoins des inconvénients. Une stabilité chimique et thermique réduites est généralement observée au fur et à mesure que la porosité augmente. De plus, l'extension du ligand peut générer des réseaux interpénétrés entraînant des matériaux moins poreux que prévu^{134,135}.

III.2. Paramètres influençant la séparation des gaz

Comme évoqué précédemment, les MOF peuvent être utilisés dans les procédés de séparation des gaz, par adsorption ou sous forme de membranes. Nous aborderons ici uniquement la séparation membranaire, et les paramètres qui peuvent influencer l'efficacité d'un MOF pour séparer les gaz.

III.2.1. Rigidité du réseau

Certains MOF ont une caractéristique spécifique que l'on ne retrouve pas dans les autres matériaux poreux cristallins. En effet, ils ont la capacité de modifier leur structure suite à un stimulus externe, comme l'adsorption d'eau ou de CO₂, sans modifier leur cristallinité. Cette

souplesse a été mise en évidence sur le MOF MIL-53. Sa capacité dite de « respiration »¹³⁶ consiste en la modification du diamètre des pores en présence de petites molécules polaires (Figure 22).

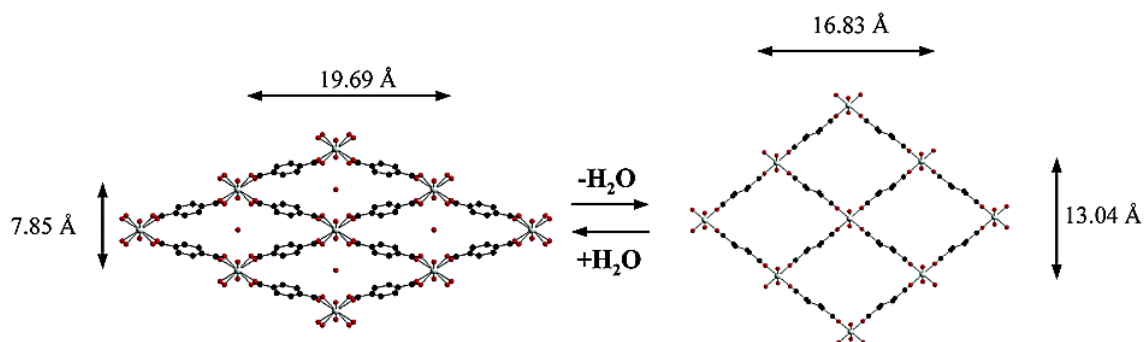


Figure 22 : Schéma de l'effet de « respiration » du MIL-53¹³⁶

Le MIL-88A(Fe) présente également ce type de comportement et de modification de structure lorsqu'il est mis en contact avec différents gaz¹³⁷. En présence d'air, un échantillon sec voit le volume de ses pores augmenter de 40 %, et de 85 % en présence de vapeur d'eau. Ces trois formes de MIL-88A(Fe) présentent la même symétrie (hexagonale) et le même groupe spatial (P-62c) suggérant que la topologie du réseau est maintenue tout en étant soumis à un gonflement très important. Un gonflement similaire a été observé chez d'autres membres des séries MIL-88 (MIL-88B, MIL-88C, et MIL-88D) après adsorption de solvants¹³⁸.

Ce type de comportement peut poser problème pour les applications de séparation de gaz. La sélectivité vis-à-vis d'un gaz étant déterminée par la structure du réseau et sa porosité, l'ouverture ou la contraction des pores peut avoir des effets importants sur la performance du matériau. Un tel matériau est donc inadapté pour préparer des membranes inorganiques. Quand il est associé à une matrice de polymère, le caractère flexible de la plupart des polymères amorphes ou semi-cristallins peut compenser les changements de forme et de volume des particules de ce type de MOF.

III.2.2. Taille des pores

La taille des pores d'un MOF peut servir à séparer des gaz de différents diamètres cinétiques par effet tamis. En utilisant un MOF de taille de pores adaptée, il est possible de favoriser la diffusion des molécules de diamètre inférieur alors que les molécules de taille plus grande n'auront pas accès au réseau, ce qui permet leur séparation.

Nous pouvons donner l'exemple du ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework 8) que nous utiliserons dans ce travail. Ce MOF est construit à partir de tétraèdres ZnO_4 liés par un ligand 2-méthylimidazole. Le ZIF-8 possède des pores sphériques de grand diamètre (11,6 Å) qui devraient rendre ce MOF inapte à la séparation des gaz (**Figure 23 a**). Néanmoins, ses ouvertures de pores étroites (3,4 Å) (**Figure 23 b**) permettent la diffusion du CO_2 (diamètre cinétique de 3,3 Å) et l'exclusion du N_2 de l'air (diamètre cinétique de 3,6 Å)¹³⁹. De manière générale, la séparation basée sur la taille des pores s'avère efficace uniquement si le diamètre des pores est compris entre le diamètre du gaz à séparer (par exemple le CO_2) et les diamètres respectifs des molécules de gaz constituant le mélange (par exemple N_2 , O_2 , et CH_4). Dans le cas contraire, le ZIF-8 est peu sélectif, comme dans le cas de la séparation H_2/CO_2 ¹⁴⁰. De meilleures performances ont été obtenues par Li *et al.*¹⁴¹ en diminuant la taille des pores du MOF, en utilisant le ZIF-7 de même topologie que le ZIF-8 mais de taille de pores inférieure (3,0 Å).

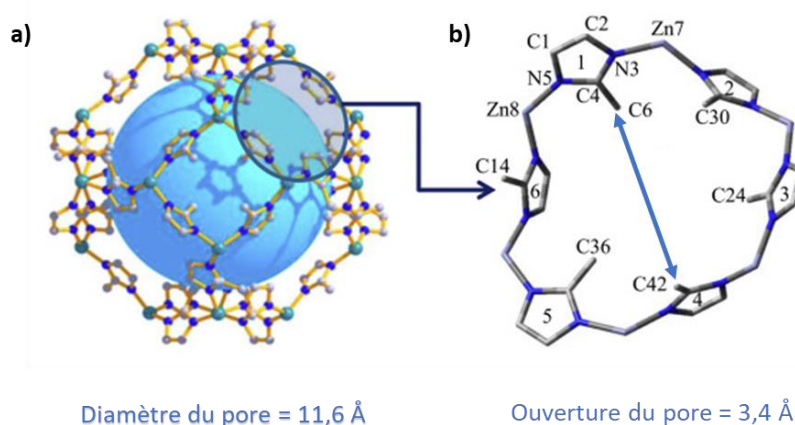


Figure 23 : Schémas a) du réseau d'un pore du ZIF-8, b) de l'ouverture du pore hexagonale du ZIF-8¹⁴²

Il est également possible de réduire la taille des pores en ajoutant des groupements fonctionnels volumineux sur le ligand. Par exemple, le MIL-140A-Br est synthétisé à l'aide d'une version modifiée de l'acide téréphtalique, l'acide 2-bromotéréphtalique (**Figure 24**). Il possède la même structure que le MOF original mais le groupe encombrant -Br réduit l'ouverture des pores ¹⁴³. Ce rétrécissement des pores peut également être réalisé après synthèse du MOF ¹⁴⁴.

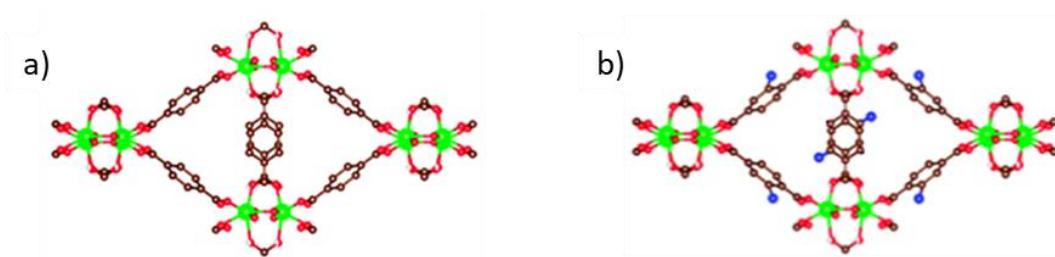


Figure 24 : Schémas a) de la structure du MIL-140A, b) de la structure du MIL-140A-Br ¹⁴⁵

III.2.3. Groupes fonctionnels

Les nœuds inorganiques et les ligands sont aussi des paramètres qui peuvent affecter l'affinité entre les molécules de gaz et le MOF.

Par exemple, l'HKUST-1 ou $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ possède des nœuds inorganiques composés d'un ensemble de 32 sites de coordination Cu-Cu (appelés Paddlewheel) par unité cristallographique (**Figure 25**), liés par des molécules de 1,3,5-benzène tricarboxylate (BTC). L'HKUST-1 possède ainsi la plus haute densité de motifs Cu-Cu de tous les MOF. Les molécules de gaz polaires pouvant facilement interagir avec ces sites métalliques ¹⁴⁶, la forte densité en sites de coordination font du HKUST-1 un matériau performant pour l'absorption, la détection et la séparation du CO_2 ^{147,148}.

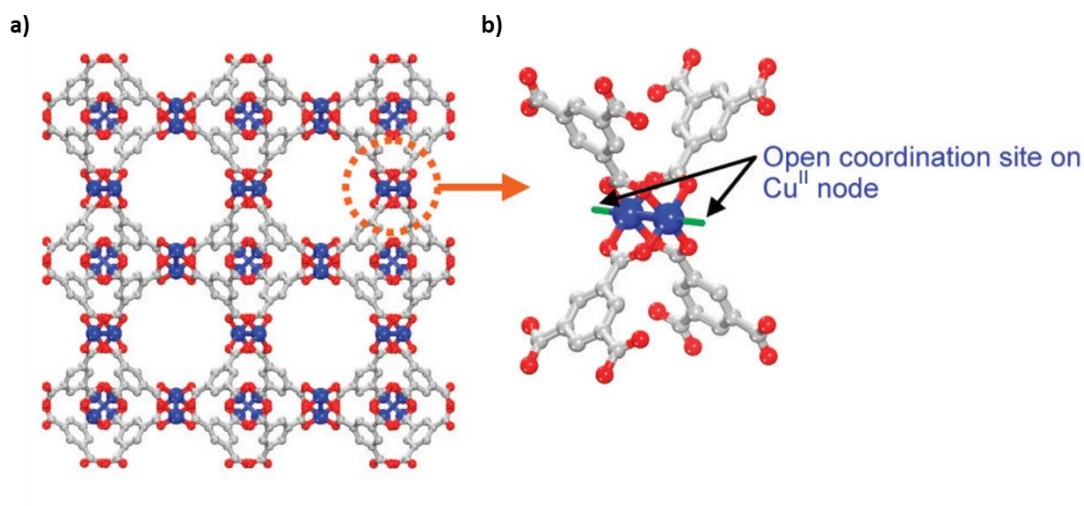


Figure 25 : Schémas a) de la structure de l'HHUST-1, b) du site insaturé Cu dans une « paddlewheel » de l'HKUST-1 ¹⁴⁹

L'influence des ligands organiques a été montrée dans les travaux de Torrisi *et al.* ¹⁵⁰. Ils ont montré que la fonctionnalisation des cycles benzéniques par des substituants polaires tels que NH₂, COOH ou SO₃H favorisait les interactions avec le CO₂. Cela a été expliqué par la présence de doublets d'électrons non liants et par des interactions hydrogène qui polarisent les molécules de CO₂.

III.3. Limitation des MOF dans la séparation des gaz

III.3.1. Stabilité

La stabilité des MOF est un paramètre important, en particulier pour le captage du CO₂. Une composition typique des gaz de combustion contient entre 73 et 77 % de N₂, 15 à 16 % de CO₂, 5 à 7 % de vapeur d'eau, 3 à 4 % d'O₂, des traces de NO_x, de SO_x et d'acide chlorhydrique. Ces mélanges de gaz créent un environnement agressif pour les matériaux ce qui a généralement pour effet de réduire les performances des MOF, voire de les dégrader. La stabilité limitée des MOF est donc un paramètre à considérer dans leur utilisation pour la capture du CO₂ ¹⁵¹.

i. Stabilité thermique

En général, la stabilité thermique d'un MOF dépend de l'énergie de liaison entre le nœud inorganique et le ligand, et du nombre de liaisons liées à chaque nœud. Plus la force de liaison nœud-ligand est élevée et/ou plus les liaisons connectées à chaque nœud sont nombreuses, plus la stabilité thermique du MOF est forte ¹⁵². La majorité des MOF est composée de cations divalents (comme Zn(II), Cu(II), Co(II), etc.) dont les liaisons métal-ligand sont plus faibles que celles des cations trivalents. Il est donc possible d'augmenter la stabilité thermique d'un MOF en augmentant la force de la liaison métal-ligand, soit en créant des liaisons avec des cations trivalents (comme Al(III), Zr(III) et Ti(III)), soit en modifiant la nature des ligands ^{153,154}.

ii. Stabilité chimique

La stabilité chimique désigne la capacité des MOF à conserver leur structure lorsqu'ils sont utilisés dans des environnements acides ou basiques. En effet, le pH peut fortement affecter les capacités d'adsorption des MOF ¹⁵². Des mesures de stabilité réalisées en milieux gazeux acide ou basique mettent en évidence des modifications de certains MOF, avec un effondrement ou une expansion de leur structure, ce qui diminue généralement leur capacité d'adsorption et donc leur efficacité ¹⁵².

La stabilité chimique des MOF dépend également de la nature des ions métalliques, plus précisément de l'ion métallique central. Ce dernier peut réagir avec les espèces chimiques auxquelles les MOF sont exposés, ce qui peut dégrader l'ensemble de la structure ^{155,156}. La stabilité chimique d'un MOF est donc plus élevée quand un ion métallique central inerte est incorporé dans la structure.

iii. Stabilité mécanique

La stabilité mécanique des MOF dépend principalement de la structure primaire. La taille des pores des MOF qui joue un rôle clé dans la séparation des gaz influence également leur stabilité mécanique. Cette dernière diminue logiquement avec une augmentation de la

porosité des MOF ¹⁵². En général, les MOF très poreux sont très peu résistants aux contraintes mécaniques, ce qui peut provoquer l'effondrement partiel des pores. La géométrie des MOF a également une influence sur leur stabilité mécanique ^{157,158}. Elle peut être améliorée en augmentant la coordination du métal ou en raccourcissant le ligand.

iv. Stabilité à l'eau

L'un des principaux problèmes limitant les applications industrielles des MOF pour la séparation des gaz est leur faible stabilité à l'humidité. Ce manque de stabilité est dû aux fortes interactions entre les nœuds métalliques et les molécules d'eau, ce qui peut entraîner la rupture des liaisons de coordination et la destruction du réseau. La stabilité peut être augmentée en rendant la surface des MOF hydrophobe. L'hydrophobicité est généralement augmentée en substituant les atomes d'hydrogène présents dans les ligands par des groupements fluorés ^{159,160}.

III.3.2. Coût

Les MOF sont des matériaux de conception récente et sont donc relativement coûteux par rapport aux solides poreux traditionnels comme les zéolites ou les charbons actifs. Le coût de production d'un MOF dépend principalement du coût des matières premières (sels métalliques et ligands organiques) et du coût du procédé (solvants organiques et énergie pour l'activation de la réaction).

Des baisses de coût de production ont été obtenues sur les matières premières en utilisant la chimie verte, ou des ligands organiques et des sources métalliques bon marché. On peut citer par exemple l'acide téréphtalique et l'acide trimésique qui ne coûtent que quelques euros le kilogramme. En général, les ligands organiques aromatiques plus complexes sont plus chers que les ligands aliphatiques car ils demandent des synthèses plus élaborées. Cependant, la majorité des MOF synthétisés doit comporter des ligands organiques aromatiques pour être cristallin et poreux, ce qui nécessite un précurseur organique rigide avec une orientation spatiale adéquate ¹⁶¹. En ce qui concerne les sources métalliques, le fer et l'aluminium sont parmi les métaux les moins chers et présentent une faible toxicité.

Le principal inconvénient limitant le développement industriel des MOF est le coût de production. Même si un nouveau matériau MOF présente des performances supérieures à celles des zéolithes ou des charbons actifs commerciaux, leur très faible production à grande échelle exclut leur utilisation industrielle.

Par exemple, le coût de séparation du CO₂ dans une centrale thermique au charbon de 500 MW ¹⁶² utilisant la MEA serait de 0,22 million de dollars par jour, mais de 0,66 million de dollars par jour avec des MOF ¹⁶². Le coût comprend le prix initial des équipements comme les colonnes, les échangeurs de chaleur et la maintenance. Pour les MOF, la maintenance est principalement celle de l'équipement, contrairement à la MEA qui doit être régulièrement remplacée. Il semble donc qu'à long terme l'utilisation des MOF soit plus rentable et plus attrayante si l'on tient compte de l'impact environnemental des MEA. Cependant, l'investissement initial est tellement coûteux que l'utilisation des MOF est inenvisageable par les industriels. Les coûts des MOF est compris entre 7 000 et 25 000 \$/kg, alors qu'une MEA ne coûte que 2,66 \$/kg.

IV. Membranes pour la séparation du CO₂

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons abordé la séparation membranaire en postcombustion par des membranes denses en polymère. D'autres types de membranes sont également utilisés pour la séparation du CO₂.

IV.1. Membranes en polymères

IV.1.1. Membranes poreuses

Les membranes poreuses sont constituées d'une matrice solide comportant des pores définis dont le diamètre peut varier de 2 nm à 20 µm ¹⁶³. La séparation des gaz par des membranes poreuses se fait principalement en fonction de la taille des molécules à séparer et de la distribution des pores ⁴³. Des sélectivités importantes entre les gaz peuvent être obtenues lorsque le diamètre des pores est compris entre le diamètre du gaz à séparer et le diamètre des

autres molécules. On peut distinguer pour les membranes poreuses deux mécanismes de transport différents :

- Si la taille des pores est supérieure au libre parcours moyen du gaz, le perméant se déplacent essentiellement par collisions successives avec d'autre molécules perméantes et peut être formulé par la loi de Darcy :

$$J = - \frac{K_p}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad \text{Eq.9}$$

Avec J flux de diffusion, K_p le coefficient de perméabilité de Darcy, η la viscosité dynamique, ΔP la pression transmembranaire et L l'épaisseur de la membrane.

- Si la taille des pores est inférieure au libre parcours moyen du gaz, le perméant se déplacent essentiellement par collisions successives avec la paroi des pores et peut être formulé par la diffusion des gaz en régime de knudsen :

$$J = - \langle D_k \rangle \cdot \frac{dC}{L} \quad \text{Eq.10}$$

Avec J flux de diffusion, $\langle D_k \rangle$ le coefficient de diffusion de Knudsen, C la concentration locale du pénétrant dans le film et L l'épaisseur de la membrane.

Les membranes poreuses en polymère ne sont quasiment plus utilisées pour la séparation des gaz par les industriels qui préfèrent les membranes denses, et ceci pour deux raisons. D'abord, dans le cas du traitement des fumées, les particules présentes peuvent colmater les pores des membranes. Ensuite, ces membranes doivent être utilisées à faible pression pour être efficaces, or la plupart des procédés industriels s'opèrent à des pressions très élevées.

IV.1.2. Membranes denses

Les propriétés de séparation des membranes denses dépendent de la température de transition vitreuse T_g du polymère qui les constitue et de l'épaisseur des membranes. Leur sélectivité est gouvernée par la solubilité si le polymère est à l'état caoutchoutique ($T_{amb} > T_g$) et par la diffusion si celui-ci est à l'état vitreux ($T_{amb} < T_g$)¹⁶⁴. Dans les polymères vitreux, nous cherchons à avoir un volume libre élevé pour faciliter le transport gazeux. Cependant, ces polymères possèdent généralement des chaînes rigides et des groupements encombrants de

faible mobilité (**Tableau 6**)¹⁶⁶. Les polymères caoutchoutiques sont constitués d'une structure souple avec des chaînes mobiles et peu compactées qui favorisent la diffusion des molécules. La séparation des gaz est alors gouvernée par le processus de sorption¹⁶⁶.

Tableau 6 : Perméabilités aux CO₂ et N₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} de différents polymères vitreux et caoutchoutiques

Polymère	Etat	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Références
Acétate de cellulose	Vitreux	4,75	0,14	32,7	50
Matrimid 5218	Vitreux	6,52	0,25	26,5	60
PDMS	Caoutchoutique	4550	352	12,9	50
PEO	Caoutchoutique	143	3	47,6	58

Les copolymères à blocs sont constitués d'une alternance des blocs moléculaires souples et rigides. Cette alternance vise à diminuer le taux de cristallinité et plus particulièrement en utilisant des blocs courts. Les segments rigides gênent l'organisation des segments souples, augmentant la fraction de volume libre et apportent la tenue mécanique au matériau.

Les blocs souples sont responsables des propriétés de perméabilité du copolymère et sont choisis pour avoir de bonnes interactions avec le CO₂. Les polyéthers sont souvent utilisés pour préparer des copolymères multi-blocs car ils présentent une très bonne affinité pour le CO₂ et donc une bonne sélectivité vis-à-vis des autres gaz ainsi qu'une perméabilité élevée¹⁶⁶. Ils ont toutefois une forte tendance à cristalliser ce qui réduit leurs perméabilités¹⁶⁷ d'où l'intérêt de les utiliser sous forme de copolymères. Les copolymères à base de PEO peuvent être différenciés en fonction de la nature chimique des groupements rigides (**Tableau 7**)¹⁶⁸ : PEO-polyamides, PEO-polyimides, PEO-polyuréthane.

Tableau 7 : Perméabilités aux CO₂ et N₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour différents copolymères à blocs à base PEO

Copolymère	% de PEO	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Références
PEO - PA ₆ (polyamide 6)	60	45,8	1,02	44,9	166
PEO - BPDA-ODA* (polyimide)	62	117	2,29	51	168
PEO - PU (polyuréthane)	20	35,7	1,60	22,3	169

* BPDA-ODA : dianhydride 3,3',4,4'-biphényl tétracarboxylique - 4,4'-oxydianiline

Parmi les copolymères à blocs polyéthers les plus utilisés et étudiés pour la séparation du CO₂ sont les poly(éther-bloc-amide) (PEBA)^{170,171}. Ils sont commercialisés par la société Arkéma sous le nom de Pebax, et parfois utilisés comme matrice pour la fabrication de membranes à matrice mixte¹⁷².

IV.1.3. Membranes asymétriques

L'épaisseur d'une membrane dense influe directement sur le flux transmembranaire. En effet, une membrane épaisse opposera une résistance plus importante au transfert de matière, et à l'inverse une membrane fine permettra d'avoir des flux plus importants. Cependant, une faible épaisseur diminue la résistance mécanique de la membrane et la rend plus fragile. La membrane idéale devrait donc être à la fois épaisse et fine. Cette idée est à l'origine des membranes asymétriques.

Les membranes asymétriques en polymère sont composées de deux parties distinctes de morphologie différente : une peau dense très fine (de 0,1 à 10 µm) et une sous-structure poreuse épaisse (de 50 à 250 µm). La peau dense détermine à la fois la perméabilité et la sélectivité de la membrane, alors que la structure poreuse est responsable de la tenue mécanique. Les membranes asymétriques permettent ainsi d'obtenir des hauts flux. La combinaison peau dense fine et sous-structure poreuse permet d'allier la sélectivité des membranes denses et la forte perméabilité des membranes fines. Suivant la technique de préparation, on distingue deux types de membranes asymétriques : les membranes à peau dense déposée et les membranes à peau dense intégrée.

Les membranes à peau dense déposée, également appelées membranes composites, sont obtenues par dépôt d'un ou de plusieurs films denses de polymère sur un support poreux. Elles peuvent être obtenues :

- par application d'une couche mince de solution de polymère et évaporation de solvant sur le support poreux¹⁷³,
- par polymérisation interfaciale¹⁷⁴ ou par plasma¹⁷⁵ de la peau dense déposée sur le support.

Les membranes à peau dense intégrée sont obtenues par la technique d'inversion de phase. Il est également possible d'obtenir deux sous-structures poreuses :

- la sous-structure peut être microporeuse, formée de pores fins de l'ordre du micromètre (**Figure 26 a)** et **26 a')**).

- la sous-structure peut former des macrovides appelés « doigts de gant » orientés perpendiculairement à la peau dense et de taille supérieure à micromètre (**Figure 26 b)** et **26 b')**).

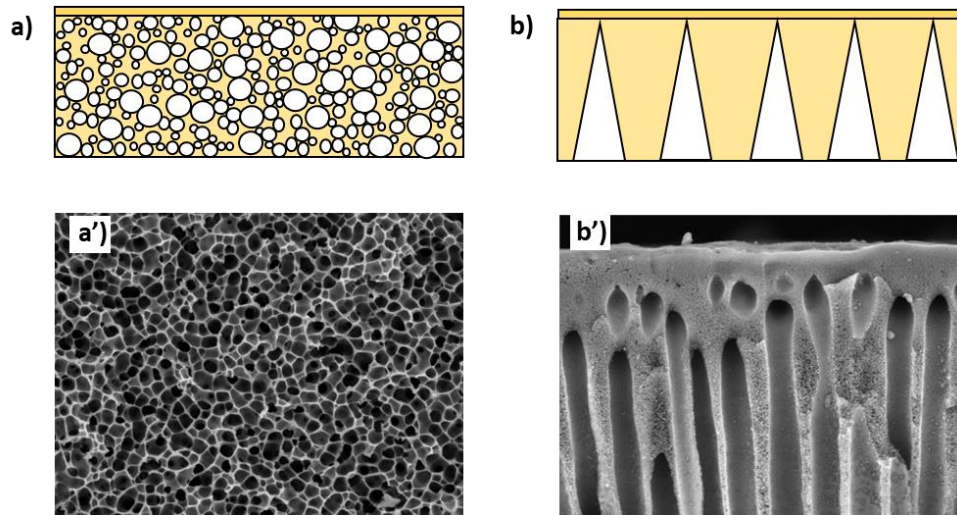


Figure 26 : a) Schéma d'une membrane asymétrique avec une sous-structure microporeuse, b) Schéma d'une membrane asymétrique avec une sous-structure en doigts de gant, a') Image MEB d'une sous-structure microporeuse dans une membrane asymétrique en acétate de cellulose ¹⁷⁶, b') Image MEB d'une sous-structure en doigts de gant dans une membrane asymétrique en acétate de cellulose ¹⁷⁶

Lors de l'inversion de phase, l'équilibre d'une solution homogène de polymère est déplacé vers un système biphasique. La phase riche en polymère va donner la structure de la membrane et la phase pauvre permet l'obtention des pores. Selon le processus physique utilisé pour provoquer l'inversion de phase, on distingue trois techniques différentes.

- Par évaporation

La solution est constituée de trois composants : un polymère, un solvant volatil et un générateur de pores (agent gonflant ou non-solvant du polymère). Le processus de séparation de phase est induit par l'évaporation du solvant. Pendant l'évaporation, la solubilité du polymère diminue et la concentration du générateur de pores augmente, ce qui provoque la

séparation des constituants en deux phases. L'évaporation est poursuivie jusqu'à élimination complète du solvant et du générateur de pores ¹⁷⁷.

- Par effet de température

La solution de polymère est préparée à partir d'un bon solvant du polymère à haute température et un non-solvant à basse température. La séparation de phases est provoquée par abaissement de la température, ce qui diminue la solubilité du polymère dans le solvant jusqu'à sa démixtion. Après la séparation de phases, une matrice de polymère se forme en emprisonnant le non-solvant ¹⁷⁸.

- Par coagulation

La technique consiste à immerger une solution de polymère préalablement déposée sur un support dans un bain de coagulation. Ce bain est constitué d'un non-solvant du polymère tout en étant miscible avec le solvant. Au cours de l'immersion, des échanges rapides entre la solution de polymère et le bain de coagulation se produisent (**Figure 27**). Ces échanges modifient la composition de la solution et la font passer d'un système monophasique homogène à un système biphasique contenant une phase riche en polymère et une phase dispersée constituée principalement de non-solvant. Après la coagulation, on obtient une membrane gonflée de non-solvant qui sera éliminé par évaporation ¹⁷⁹.

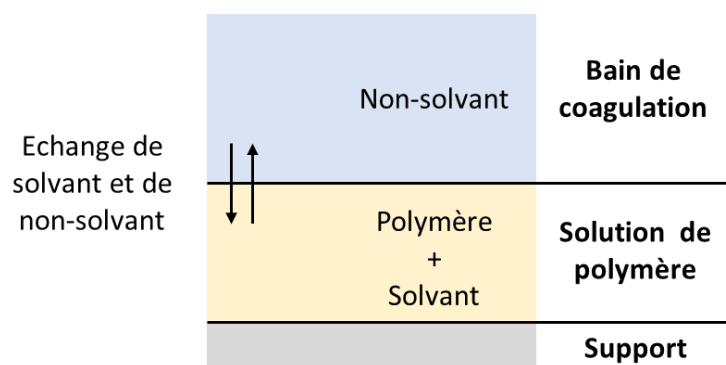


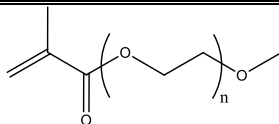
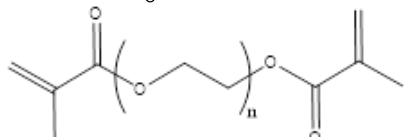
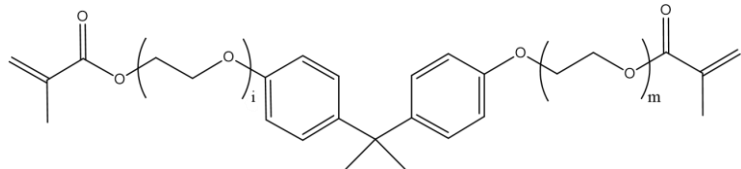
Figure 27 : Schéma du procédé de coagulation par immersion

IV.1.4. Membranes réticulées

Les membranes sont parfois réticulées afin de diminuer la mobilité des chaînes et réduire la fraction de volume libre, et donc leur perméabilité. La plupart des travaux concerne la photopolymérisation de monomères méthacrylate par des photoamorceurs acétophénone¹⁸⁰. Les réactions sont activées par rayonnements UV ou par plasma¹⁸⁰.

Hirayama *et al.*¹⁸¹ ont utilisé dans leurs travaux trois types de monomères méthacrylate et diméthacrylate présentés dans le **Tableau 8**. Le monomère monométhacrylate (MM9) sert à apporter de longues chaînes « pendantes » à fonctions éther polaires.

Tableau 8 : Types de méthacrylates utilisés pour former des membranes réticulées¹⁸¹

Symbole	Formule chimique	Nombre d'unité de répétition
MM9		n = 9
DM14		n = 14
DB30		i + m = 30

Les auteurs ont attribué les bonnes perméabilités de leurs membranes (**Tableau 9**) à l'affinité entre les segments PEO et le CO₂. Ils ont également constaté que l'augmentation du taux d'agent monofonctionnel MM9, diminue le taux de réticulation et augmente la perméabilité au CO₂. Ils ont expliqué ce phénomène par l'augmentation de la fraction de volume libre due aux chaînes « pendantes ». Les auteurs ont finalement observé que l'introduction de groupements phényle diminue la perméabilité et la sélectivité au CO₂. Ils ont attribué ces baisses à une diminution de la densité en segment PEO et la plus grande rigidité de la molécule DB30.

Tableau 9 : Perméabilités aux CO₂ et N₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des membranes réticulées en fonction du pourcentage de monomère MM9 et pour différents agents de réticulation DM14 et DB30 ¹⁸¹

Agent de réticulation	Ration de monomères (% massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
DM14	DM14/MM9 (100/0)	45	0,7	68
	DM14/MM9 (90/10)	62	0,9	69
	DM14/MM9 (80/20)	96	1,5	66
	DM14/MM9 (50/50)	144	2,2	64
	DM14/MM9 (30/70)	210	3,3	63
DB30	DB30/MM9 (100/0)	93	1,5	63
	DB30/MM9 (90/10)	105	1,6	64
	DB30/MM9 (80/20)	141	2,1	67
	DB30/MM9 (50/50)	179	2,9	62
	DB30/MM9 (30/70)	250	4,2	60

IV.1.5. Membranes liquides

Les membranes liquides permettent d'obtenir une grande sélectivité tout en ayant une perméabilité élevée. La séparation du CO₂ avec ce type de membrane se base sur une réaction réversible entre le CO₂ et un transporteur contenu à l'intérieur de la membrane. Il existe deux types de transporteurs réactifs : les transporteurs mobiles qui peuvent se déplacer librement au sein de la membrane, et les transporteurs fixes qui ont une mobilité limitée autour de leur position. Dans les membranes à transporteurs mobiles, les transporteurs fixent le CO₂ à la surface amont de la membrane, diffusent à travers la membrane et libèrent le CO₂ du côté aval. Les composants sans d'affinité avec le transporteur ne sont pas transportés et sont donc retenus du côté amont. Dans les membranes à transporteurs fixes, le CO₂ réagit avec des sites transporteurs à la surface de la membrane, puis se déplace de site en site suivant la direction de la force motrice provenant de la différence de concentration ou de pression entre les deux compartiments ¹⁸².

Les membranes liquides sélectives au CO₂ décrites dans la littérature comprennent les membranes liquides supportées (MLS), les membranes échangeuses d'ions (MEI) et les membranes à transporteurs réactifs liés à la matrice polymère. Les membranes liquides supportées peuvent avoir des sélectivités très élevées vis-à-vis du CO₂ (**Tableau 10**). Par exemple, en immobilisant une solution aqueuse de bicarbonate-carbonate dans un support poreux, Ward et Robb ¹⁸³ ont pu obtenir un facteur de séparation CO₂/O₂ de 1500. Cependant,

ces MLS souffrent d'un manque de stabilité au cours du temps du fait de la perte de solvant, et de la perte ou de la dégradation des transporteurs. La perte de solvant est liée à son évaporation, surtout à haute température, et/ou à son relargage sous pression transmembranaire élevée. La perte de transporteur se produit généralement lors des lavages entre les cycles d'utilisation de la membrane. La dégradation des transporteurs provient de réactions irréversibles entre les transporteurs et certaines impuretés présentes dans le flux de gaz ¹⁸⁴.

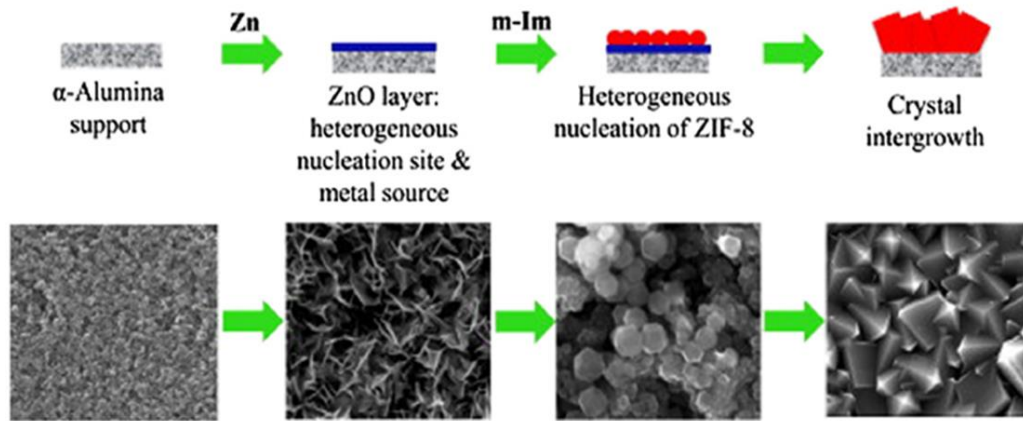
Tableau 10 : Perméances aux CO₂ et N₂ et sélectivités α_{CO_2/N_2} pour différentes membranes liquides

Transporteurs / Polymères	Pe_{CO_2} (GPU)	Pe_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}	Références
Poly(éthylènimine) / PVA	850	5,31	160	¹⁸⁵
Poly(allylamine)/ PVA	15	0,17	90	¹⁸⁶
Amines / PVA	250	0,5	500	¹⁸⁷
Amines / PVA	693	1,41	493	¹⁸⁸

IV.2. Membranes en MOF

Il existe également des membranes inorganiques destinées à la séparation des gaz. Elles sont constituées généralement de charbon actif ¹⁸⁹, de zéolite ¹⁹⁰, de céramique ¹⁹¹, ou de métaux ¹⁹². Leur principal avantage est d'avoir à la fois de bonnes perméabilités aux gaz et des sélectivités élevées, contrairement aux membranes polymères. Toutefois, les membranes inorganiques ont pour inconvénients leur prix élevé et leur fragilité mécanique. Par exemple, la plupart des zéolithes doivent être calcinées ($T > 500$ °C) pour obtenir la porosité, mais ce traitement thermique peut causer des défauts dans les membranes comme des fissures ^{193, 194}.

Les membranes en MOF sont incluses dans la famille des membranes inorganiques. Elles sont généralement produites par croissance directe, ou par croissance secondaire où les nanocristaux sont d'abord synthétisés avant croissance (**Figure 28**). Les deux techniques nécessitent un support poreux généralement en alumine ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sur lequel la membrane MOF « poussera ».



* Zn : Nitrate de zinc hexahydraté, m-Im : 2-méthylimidazole

Figure 28 : Schéma et images MEB des étapes de croissance directe d'une membrane ZIF-8 ¹⁹⁵

Les membranes constituées de MOF sont principalement utilisées pour la séparation de l'hydrogène. Peu de travaux portent sur la séparation CO₂/N₂. En règle générale, ces membranes montrent de fortes perméances au CO₂ et au N₂ mais une faible sélectivité α CO₂/N₂ ¹⁹⁶. Le **Tableau 11** ci-dessous regroupe des valeurs de perméance et de sélectivité CO₂/N₂ pour les membranes en MOF les plus utilisées.

Tableau 11 : Perméances aux CO₂, et N₂, et sélectivité α CO₂/N₂ des principales membranes en MOF

MOF	Pe_{CO_2} (GPU)	Pe_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}	Références
MOF-5	4909	1876	2,6	140
ZIF-7	162	52	3,1	141
ZIF-8	1326	656	2,0	197
MMOF	1,5	1,9	0,8	198
HKUST-1	7371	2345	3,1	199
MIL-53	30	37	0,8	200

Ainsi, les membranes en MOF possèdent des propriétés intéressantes pour la séparation des gaz, une bonne résistance à l'érosion et des valeurs de perméance élevées. Cependant, elles présentent une résistance mécanique insuffisante (apparition de fissures) qui limitent leurs applications industrielles ²⁰¹. Elles souffrent des mêmes limitations des MOF que nous avons déjà évoquées, avec des problèmes de stabilité (partie III.1.3) et des coûts de fabrication très élevés.

IV.3. Membranes novatrices

IV.3.1. Membranes à liquides ioniques

Nous avons vu précédemment que le principal inconvénient des membranes liquides est leur manque de stabilité et leur perte de performance à long terme, ce qui empêche leur développement à l'échelle industrielle. Une des solutions envisagées pour améliorer cette stabilité est d'optimiser le transporteur en utilisant un liquide ionique. Un liquide ionique est un sel liquide à température ambiante, généralement constitué d'un cation organique volumineux et asymétrique associé un contre-ion inorganique ou organique ²⁰².

L'utilisation des liquides ioniques comme phase perméable dans les membranes liquides supportées est assez récente, on parle alors de membranes à liquides ioniques supportés (MLIS). Dans ces membranes, le liquide ionique imprègne les pores d'un matériau membranaire poreux qui peut être organique microporeux ou inorganique ^{203,204,205}.

Dans le cas de la séparation du CO₂, la majorité des travaux s'est focalisée sur l'utilisation de cations imidazoliums (**Tableau 12**). Les auteurs ont montré que les propriétés de séparation sont améliorées quand le volume molaire des liquides ioniques diminue (anions comme cations) et quand leur polarité augmente ²⁰⁶. Le mécanisme de transport est décrit par un modèle de solution-diffusion, dans lequel la force motrice est principalement gouvernée par la forte solubilité du CO₂ dans le liquide ionique ²⁰⁷.

Tableau 12 : Perméabilités de MLIS aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour différents liquides ioniques

Liquide ionique	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Références
[emim][BF ₄]	968	69	44	208
[emim][dca]	1237	22	57	208
[C6mim][Tf ₂ N]	1136	76	15	208
[Bmim][Ac]	852	25	34,6	206
[Vbtma][Ac]	1100	28	39,0	206

* [emim][BF₄]: Tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium, [emim][dca] (dicyanamide de 1-éthyl-3-méthylimidazolium), [C6mim][Tf₂N] (bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-héxyl-3-méthylimidazolium), [Bmim][Ac] (acétate de 1-butyl-3-méthylimidazolium), [Vbtma][Ac] (acétate de vinylbenzyle triméthylammonium)

Cependant, le principal inconvénient des MLIS est leurs propriétés mécaniques insuffisantes, notamment à la pression transmembranaire. Des travaux récents cherchent à améliorer ces propriétés tout en conservant les propriétés de séparation gazeuse^{209,210,211}.

IV.3.2. Polymères à microporosité intrinsèque

Les polymères à microporosité intrinsèque (Polymers with Intrinsic Microporosity) ou PIM sont composés :

- d'un squelette macromoléculaire rigide qui ne peut pas subir de grand changement de conformation car qu'il ne possède pas de liaisons simples autour desquelles une rotation peut se produire ou parce que la rotation est fortement limitée autour des liaisons simples qui existent,
- d'un squelette fortement déformé, provenant de « sites de contorsion » (**Figure 29**). Ces macromolécules ne peuvent pas facilement s'empiler pour remplir l'espace à l'état solide.

Les PIM possèdent donc un volume libre beaucoup plus élevé que les polymères classiques. Ils se comportent comme des tamis moléculaires avec des tailles de pores inférieures à 2 nm. De plus, les PIM sont solubles dans la plupart des solvants organiques à l'inverse des matériaux microporeux conventionnels (zéolites, MOF) qui possèdent un réseau tridimensionnel inorganique ou organométallique les rendant insolubles²¹².

Il existe 3 types de PIM, différenciés par leur mode de synthèse et plus précisément par leurs liaisons inter-motifs : par formation de dibenzodioxine, de liaisons imide, et de liaisons de type base de Tröger (résultant de la réaction entre un monomère à diamines aromatiques avec le diméthoxyméthane) (**Figure 29**).

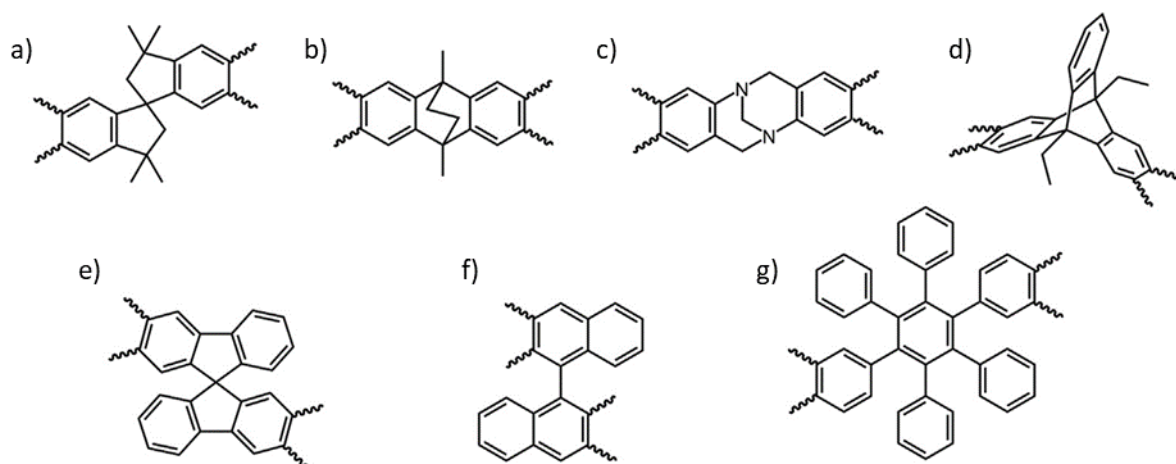


Figure 29 : Types de « sites de contorsion » dans les PIM, a) spirobisindan, b) éthanoanthracène, c) base de Tröger, d) triptycène, e) spirobifluorène, f) binaphthyle, g) hexaphénylbenzène ²¹³

Les PIM montrent des performances très élevées pour la séparation du CO₂, avec des perméabilités au CO₂ dépassant le plus souvent 1000 Barrer. Le **Tableau 13** illustre les propriétés de séparation de certaines PIM.

Tableau 13 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de différentes PIM.

Membrane	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Références
PIM-1	4390	180	24,4	214
PIM-PI-1	1100	47	23,4	214
PIM-PI-2	210	9	23,3	214
PIM-EA-TB	7140	525	13,6	215
PIM-SBI-TB	2900	232	12,5	215

IV.3.3. Polymères réarrangés thermiquement

Les polymères réarrangés thermiquement (en anglais Thermally Rearranged Polymers) ou TRP sont des polymères vitreux microporeux à volume libre contrôlé. Ces polymères sont chimiquement et thermiquement stables et possèdent de bonnes propriétés de transport des gaz.

Selon les types de précurseurs utilisés, les polymères TRP peuvent être regroupés en six catégories (**Figure 30**) : les TR- α , où les précurseurs sont des polyimides ortho-fonctionnels, les TR- β , dérivés de précurseurs polyamides ortho-fonctionnels, les TRP réticulés, les

copolymères TRP, les TRP dérivés de précurseurs PI et les TRP avec du spirobisindane. Parmi ces six types les TR- α sont les plus étudiés ²¹⁶.

Les TRP possèdent une structure aromatique rigide qui les rend impossible à mettre en forme. Les polymères précurseurs sont le plus souvent des polyimides aromatiques solubles dans des solvants organiques, ce qui permet de préparer facilement les membranes sous forme plane ou de fibres creuses.

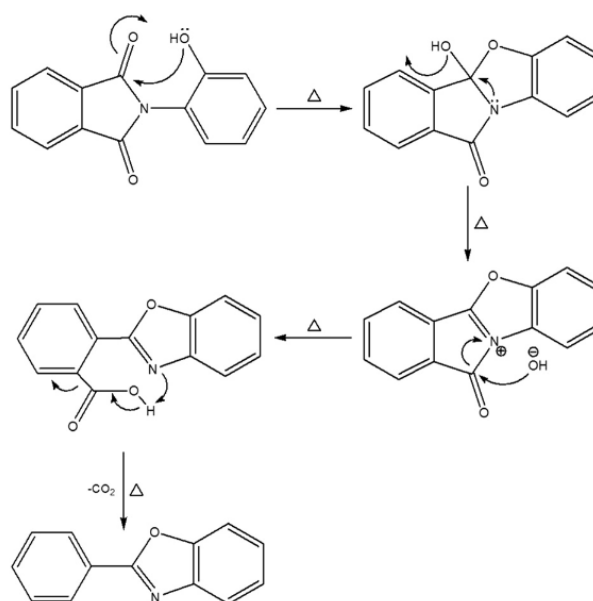


Figure 30 : Mécanisme de cyclisation thermique de l'hydroxy-polyimide (HPI) au poly(benzobisoxazole) (PBO) ²¹⁶

Le réarrangement thermique entraîne l'apparition de microcavités interconnectées dont la distribution en taille est étroite, et qui sont accessibles aux petites molécules comme les gaz. Leur perméabilité au CO_2 est augmentée de plus de deux ordres de grandeur par rapport à celle des polymères précurseurs et des principaux polymères vitreux ^{217,218}. A titre d'exemple, les propriétés de séparation du CO_2 de quatre TRP sont données dans le **Tableau 14**.

Tableau 14 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de différents polymères réarrangés thermiquement

Membrane	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Références
TR-mPBO	23	1	23	219
TR-pPBO	53	2,3	23	219
TR-PBO	24	2	12	220
TR-AH	35	1,8	19,4	221

Les travaux de Sanders *et al.* ²¹⁸ ont montré que le temps et la température de la réaction contrôlaient le degré de réarrangement thermique et donc les perméabilités des TRP (Tableau 15).

Tableau 15 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de TRP en fonction du temps et de la température du traitement thermique ²¹⁸

Membrane	Temps du traitement (min)	Température du traitement (°C)	% de conversion	P_{CO_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
Polyimide	0	0	0	12,0	21,6
TR-350	60	350	39	35,3	21,7
TR-400	60	400	60	160	18,2
TR-450	30	450	76	410	18,1

V. Membranes à matrices mixtes (MMM)

Les membranes à matrices mixtes ou MMM font également parties des membranes novatrices destinées à la séparation du CO₂. Ce sont des membranes de ce type qui seront mises au point au cours de la thèse. Nous décrirons dans cette partie leurs principales caractéristiques et les matériaux qui les constituent.

V.1. Principe

Comme expliqué précédemment, les membranes en polymère sont très utilisées pour la séparation des gaz. Elles ont pour avantages d'avoir de bonnes propriétés mécaniques, d'avoir

des propriétés modulables et variées, d'être peu coûteuses et faciles à fabriquer. Cependant, comme l'a mis en évidence Robeson ^{64,65}, il est toujours nécessaire de trouver pour ces membranes un compromis entre perméabilité et sélectivité. Les membranes inorganiques quant à elles montrent à la fois de très bonnes propriétés de perméabilité et de sélectivité, mais elles sont généralement très fragiles et très coûteuses.

L'idée est donc apparue de combiner des matériaux polymères avec des matériaux inorganiques pour créer des membranes qui possèdent les avantages des deux matériaux ²²². En incorporant des charges inorganiques à l'intérieur d'une matrice polymère (**Figure 31**), il est possible d'obtenir des membranes à la fois sélectives et perméables tout en conservant leurs propriétés mécaniques et leur facilité de fabrication ²²³ (**Figure 32**). Ce nouveau type de membrane est appelé Membrane à Matrice Mixte ou MMM (en anglais Mixed-Matrix Membranes). Ces membranes sont composées d'au moins deux matériaux de nature chimique, de sélectivité et de perméabilités différentes, et sont constituées d'une couche de séparation continue (polymère) et d'une phase dispersée (charge inorganique).

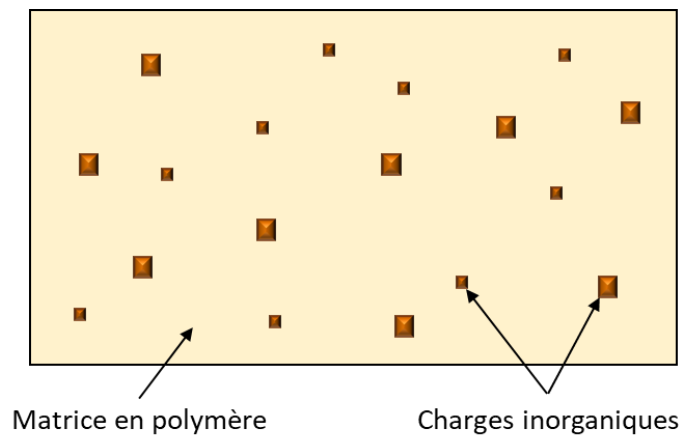


Figure 31 : Schéma d'une membrane à matrice mixte composée de charges inorganiques dispersées dans une matrice polymère

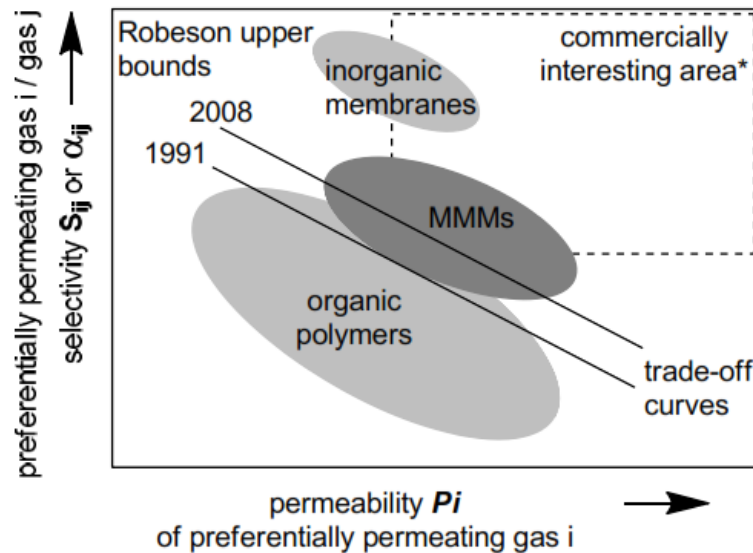


Figure 32 : Graphique représentant la sélectivité à un gaz en fonction de la perméabilité pour les membranes de polymère, les membranes inorganiques et la zone prévue pour les MMM. Positionnements par rapport à la limite haute de Robeson définie entre 1991 et 2008 et la zone correspondant à des propriétés « commercialement intéressantes » ²²⁴

V.2. Les différents types de MMM

Les possibilités d'associations charge / matrice mènent à trois principaux types de MMM, solides / polymères, liquides / polymères, et solides / polymères liquides, car les charges peuvent être solides, liquides ou à la fois solides et liquides ²²⁵.

V.2.1. MMM solides / polymères

Dans le cas des MMM solides / polymères, les charges solides incorporées dans la matrice polymère sont de deux types :

- les charges dites « conventionnelles », comme les zéolites, les tamis moléculaires, les silices, les oxydes métalliques,
- les charges dites « alternatives », comme les nanotubes de carbone, les MOF, les graphènes, les matériaux sphériques.

Aux cours des vingt dernières années, un grand nombre d'études ont porté sur l'incorporation de charges solides dans les matrices polymères²²⁶⁻²³⁰. Dans cette partie, nous nous limiterons principalement aux MOF.

i. Les MOF comme charges dans les MMM

Les MOF et la matrice polymère ont une influence sur les propriétés perméométriques des MMM. De nombreux travaux ont porté sur l'influence du type de MOF. A titre d'exemple, nous pouvons citer ceux de Basu *et al.*²³¹ sur des MMM à matrice Matrimid contenant des MOF MIL-53(Al), ZIF-8 et HKUST-1 destinées à séparer le CO₂ du N₂ (**Tableau 16**). Ces auteurs ont montré que l'introduction des MOFs augmentait de manière simultanée la perméabilité et les sélectivités. L'augmentation de la perméabilité au CO₂ est expliquée par l'augmentation de la fraction de volumes libres et l'augmentation des sélectivités par l'effet « tamis » due à la porosité et aux interactions entre les MOF et le CO₂. Les MOF HKUST-1 et MIL-53 ont des interactions plus fortes avec le CO₂ que le ZIF-8, ce qui explique les sélectivités plus élevées. Nous pouvons constater ici que l'effet respiratoire du MIL-53 n'a pas vraiment d'influence.

Tableau 16 : Perméances aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM Matrimid / MOF avec un taux de charges de 30 %²³¹

Matrice	Charges (30 % en masse)	Tailles des pores (Å)	Pe_{CO_2} (GPU)	Pe_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
Matrimid	Sans	Sans	11,0	0,6	17,8
	HKUST-1	3,5	18,8	0,8	23,1
	MIL-53	8,5	18,9	0,9	21,7
	ZIF-8	3,4	19,3	1,0	19,1

Les travaux de Hsieh *et al.*²³² ont porté sur les propriétés perméométriques de MMM constituées de Matrimid 5218 et de MIL-53. Ils ont étudié l'effet respiratoire du MIL-53 sur deux structures différentes de réseau : le MIL-53-as pour « tel que synthétisé », MIL-53-ht pour « pore ouvert ». Les MMM ont montré des valeurs de perméabilité plus élevées que celles du Matrimid, mais la sélectivité CO₂/N₂ pour celle contenant le MIL-53-ht est légèrement diminuée alors qu'elle est fortement accrue pour celle contenant le MIL-53-as (**Tableau 17**).

Ces résultats montrent que la forme du réseau du MIL-53 affecte très fortement les propriétés perméométriques des MMM. Les auteurs ont également observé une augmentation de quelques degrés des valeurs de T_g pour les MMM, par rapport à celle du Matrimid, et en concluent que l'effet respiratoire du MIL-53 est influencé par effet restrictif du polymère, et donc que la matrice polymère peut stabiliser l'architecture des pores des MOF.

Tableau 17 : Perméabilités aux CO_2 et N_2 , et sélectivité $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ des MMM Matrimid / MIL-53 possédant différentes formes de réseau MIL-53 ²³²

Matrice	Charges (30 % en masse)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	$\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$
	Sans	8,4	0,25	33,6
Matrimid	MIL-53-ht	51	1,8	28,3
	MIL-53-as	40	0,4	100

Les polymères constituant les matrices des MMM peuvent être peu ou très perméables aux gaz. Les polymères dits à hauts flux sont les polymères utilisés à l'état caoutchoutique dont les perméabilités sont supérieures à 100 Barrer comme le poly(diméthylsiloxane), le poly(méthylphénylsiloxane) (PMPS), 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique dianhydride - 2,4,6-triméthyl-1,4-phénylènediamine (6FDA-DAM). Les polymères à faibles flux sont les polymères utilisés à l'état vitreux dont les perméabilités sont inférieures à 50 Barrer. Ils comprennent le poly(1,4-phénylène éther-éther-sulfone) (PPEES), l'acétate de polyvinyle (PVAc), le poly(étherimide) (Ultem), ou encore le poly(imide) (Matrimid).

Les MMM préparées avec des polymères thermoplastiques à l'état caoutchoutique présentent généralement une faible adhérence avec les charges créant ainsi des défauts dans les membranes aux interfaces matrice / charge. Car *et al.* ²³³ ont montré que des membranes à base de PDMS contenant différents taux de charges HKUST-1 (de 0 à 40 % en masse) présentaient des perméabilités plus élevées et une légère augmentation de la sélectivité CO_2/N_2 à 10 % de charge (**Tableau 18**). Cependant, pour des taux de charges plus élevés, ils ont observé une diminution des performances de leurs membranes qu'ils ont attribué à la présence de vides aux interfaces entre les charges et les chaînes de polymères.

Tableau 18 : Perméabilités aux CO₂ et N₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM PDMS / HKUST-1 contenant différents taux de charges ²³³

Matrice	HKUST-1 (% Massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
PDMS	0	2500	305	8,2
	10	3023	246	8,7
	20	2907	357	8,1
	30	2628	339	7,7
	40	2536	368	6,9

Bagri et Mansourpanah ²³⁴ ont également montré une faible augmentation des perméabilités aux CO₂ pour des membranes supportées en PDMS contenant de 1 à 3 % de ZIF-8 (**Tableau 19**).

Tableau 19 : Perméabilités aux CO₂ et N₂ et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM supportées PDMS / ZIF-8 contenant différents taux de ZIF-8 ²³⁴

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
PDMS	0	63	6,0	10,5
	1	90	6,6	13,6
	2	83	6,1	13,6
	3	74	5,4	12,1
	6	66	6,0	11

De manière générale, la présence de charges inorganiques ou de MOF améliore les performances des polymères thermoplastiques à l'état caoutchoutique ^{235,236}.

Les polymères thermoplastiques à l'état vitreux quant à eux sont hautement sélectifs en raison de leur forte capacité de tamisage. Parmi les polymères vitreux, les polyimides sont les plus utilisés en raison de leurs performances en séparation gazeuse ²³⁷, de leur Tg élevée et de leur stabilité thermique ²³⁸. Par exemple, Ordoñez *et al.* ²³⁹ (**Tableau 20**) ont mesuré les propriétés perméométriques de MMM constituées de Matrimid 5218 et de ZIF-8 avec des taux de charges compris entre 0 et 40 % en masse. Ils ont constaté que la perméabilité au CO₂ augmentait pour les plus hauts taux de charges (30 et 40 %) mais que la sélectivité CO₂/N₂ diminuait là aussi du fait de la présence de vides aux interfaces charges / polymères.

Tableau 20 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} des MMM Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges ²³⁹

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
Matrimid 5218	0	9,5	0,3	30,7
	20	9,0	0,3	30,1
	30	14,2	0,6	24,1
	40	24,5	1,1	23,4

Cet effet du ZIF-8 sur les perméabilités et les sélectivités des MMM Matrimid / ZIF-8 est généralement observé (**Tableau 21**) et est toujours attribué à la présence de vides aux interfaces charges / polymères.

Tableau 21 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Référence
Matrimid 5218	0	9,5	0,7	23,6	240
	10	13,1	0,6	20,5	
Matrimid 5218	0	6,4	0,2	31,4	241
	10	8,1	0,3	24,8	
	20	8,7	0,3	26,3	
Matrimid 5218	0	8,1	0,4	22,4	242
	5	10,5	0,5	21,2	
	10	13,7	0,6	21,6	
	20	16,6	0,9	19,0	
	30	28,7	1,7	17,1	

Quelques articles font référence à l'utilisation de structures MMM polymère / MOF asymétriques plutôt que denses. Par exemple, Basu *et al.* ²³¹ ont élaboré des MMM asymétriques en Matrimid contenant jusqu'à 30 % de ZIF-8 (**Tableau 22**). Ils ont constaté que la structure asymétrique permet une forte augmentation des perméances par rapport aux membranes denses. De plus, ces membranes montrent une augmentation de la perméance au CO₂ avec le taux de charges tout en conservant la sélectivité CO₂/N₂, mais les auteurs n'en expliquent pas la cause.

Tableau 22 : Perméances aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	P_{CO_2} (GPU)	P_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
Matrimid asymétrique	0	11,0	0,6	17,8
	10	15,6	0,9	17,8
	20	18,7	1,0	18,1
	30	19,3	1,2	19,1

Un troisième type de matrice polymère également très utilisé dans les MMM concerne les copolymères à blocs polyéthers, en particulier les Pebax que nous avons déjà abordés dans la partie IV.1.2. En raison de la grande mobilité de leurs chaînes macromoléculaires et de la présence des groupements éthers présents dans les blocs PEO, les défauts morphologiques, comme les vides à l'interface matrice / charge, sont moins prononcés dans les Pebax, comparé aux autres polymères comme les polyimides^{243,244}. Les Pebax sans charge montre généralement une perméabilité au CO₂ élevée (**Tableau 23**). L'ajout de ZIF-8 augmente fortement la perméabilité au CO₂ et souvent la sélectivité CO₂/N₂, et ceci pour des taux de charges très faibles. Pour des concentrations en charges plus élevées les auteurs observent généralement une chute des sélectivités au CO₂ qu'ils attribuent à la présence de vides aux interfaces charges / polymères.

Tableau 23 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} pour différentes MMM Pebax / ZIF-8

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}	Référence
Pebax 1074	0	16,6	nd	nd	245
	5	25,6	nd	nd	
	10	35,4	nd	nd	
	15	39,1	nd	nd	
	20	46,5	nd	nd	
Pebax 1657	0	55,8	1,4	39,8	246
	11	76,1	2,4	31,6	
	18	137,8	3,1	44,0	
	21	178,6	4,2	42,6	
Pebax 1657	0	70,1	1,4	50,0	172
	2	117,9	2,0	59,0	
	3	125,7	2,7	46,6	
	4	128,4	2,7	47,6	
	5	130,0	2,8	46,4	

Nafisi *et al.*²⁴⁷ ont élaboré des MMM Pebax 2533 / ZIF-8 à gradient de concentration en ZIF-8 (**Tableau 24**). Ils ont montré que la présence de deux couches de différentes concentrations en charge au sein de la membrane (une couche supérieure faiblement concentrée en ZIF-8 et une couche inférieure très fortement concentrée) permet d'augmenter très fortement la perméabilité au CO₂ tout en maintenant les sélectivités proches de celles du Pebax 2533. Ils ont attribué leurs résultats à l'augmentation de la concentration globale en ZIF-8, ce qui entraîne une augmentation de la perméabilité au CO₂.

Tableau 24 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM Pebax 2533 / ZIF-8 à gradient de concentration en ZIF-8²⁴⁷

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
Pebax 2533	0	351	10	33,8
	5	365	12	29,6
	10	427	14	31,4
	15	574	19	30,3
	20	854	30	28,9
	30	1172	37	31,6

Depuis peu, certains auteurs ont développé des membranes supportées en Pebax²⁴⁸⁻²⁵¹. Par exemple, Sutrisna *et al.*²⁵¹ ont élaboré des MMM supportées en Pebax 1657, constituées d'un support poreux en PVDF recouvert de Pebax 1657 / ZIF-8 (**Tableau 25**). Ils ont montré que l'ajout de ZIF-8 améliore les perméances aux gaz des membranes, avec une légère perte de sélectivité au CO₂. De plus, l'utilisation de membranes supportées permet d'augmenter les perméances par rapport aux membranes denses.

Tableau 25 : Perméances aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM supportées en Pebax 1657 / ZIF-8²⁵¹

Matrice	ZIF-8 (% Massique)	Pe_{CO_2} (GPU)	Pe_{N_2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
Pebax 1657 supporté	0	222	5,2	42,5
	10	241	7,9	30,7
	20	288	9,5	30,4
	30	343	11,2	30,6

ii. Combinaisons de charges

Utiliser des charges de nature différente dispersées dans la même matrice polymère est une approche nouvelle pour élaborer de nouvelles MMM performantes. L'idée est de créer un effet de synergie entre les deux charges de manière à obtenir des propriétés de perméation supérieures à celles des MMM mono-chargées. Cette méthode présente différents avantages :

- Les différences de chimie de surface, de degré d'hydrophobicité, et de composition chimique entre les charges améliorent leur dispersion et leur désagrégation au sein de la matrice polymère ²⁵².

- Le taux de charge optimal pour atteindre les meilleures propriétés perméométriques est plus faible, ce qui permet de maintenir les propriétés mécaniques des matrices polymères.

- Elle offre la possibilité de fabriquer des MMM multifonctionnelles destinées à faciliter la séparation des mélanges de gaz.

- De plus, elle offre la possibilité d'optimiser la taille, la chimie, et la porosité de chacune des charges afin d'atteindre la synergie désirée ²⁵³.

Récemment, cette technique a été mise en œuvre dans plusieurs applications visant à séparer le CO₂ du N₂ et du CH₄. Zornoza *et al.* ²⁵² ont élaboré des MMM à matrice polysulfone (PSF) en mélangeant la zéolite silicalite-1 avec l'HKUST-1 ou le ZIF-8, pour des taux de charges allant jusqu'à 16 % en masse totale. Ils ont montré l'effet synergique d'un mélange silicalite-1 et HKUST-1 sur la sélectivité au CO₂ du fait d'une meilleure adsorption. En revanche, cette amélioration n'apparaît pas pour les membranes contenant le mélange silicate-1 et ZIF-8 car les cristaux volumineux de silicalite-1 ne peuvent pas s'intercaler entre les petites particules de ZIF-8.

D'autres possibilités de combinaisons sont envisageables à partir de cette nouvelle approche pour fabriquer de nouvelles MMM. Des combinaisons MOF-zéolite, MOF-MOF, zéolithe-zéolite, ou avec des matériaux mésoporeux ordonnés, des charges non-perméables comme la silice dense, pourraient être étudiées dans le but d'améliorer la séparation des gaz ²⁴⁴.

iii. MMM ternaires

Dans les MMM ternaires, un troisième composant est incorporé à la charge et au polymère afin d'améliorer leurs interfaces ²⁵⁴ (**Figure 33**). Généralement, ce sont des additifs de faible masse molaire qui servent à combler les vides aux interfaces et améliorer ainsi la compatibilité entre la charge et le polymère ^{255, 256}.

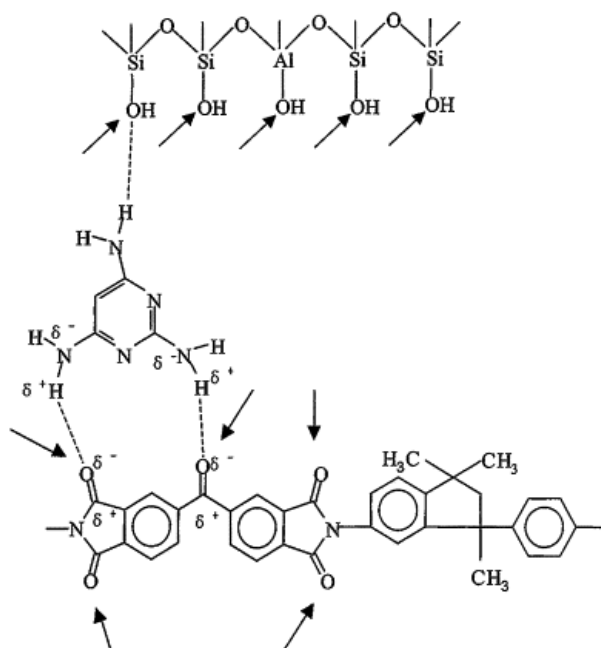


Figure 33 : Mécanisme de formation de liaisons hydrogène entre la zéolite, le TAP et le Matrimid ²⁵⁷

Yong *et al.* ²⁵⁷ ont utilisé la 2,4,6-triaminopyrimidine (TAP) dans des MMM de type Matrimid / zéolites (4A et 13X) pour former des liaisons hydrogène entre le Matrimid et les zéolites. Les résultats montrent que la membrane contenant la zéolite 13X possède une plus grande perméabilité au CO₂ mais une sélectivité CO₂/N₂ plus faible, par rapport à la membrane sans zéolite (**Tableau 26**). Un comportement opposé a été observé avec la membrane contenant la zéolite 4A. Ces résultats ont été expliqués par la différence de taille de pores entre les zéolithes. En effet, la zéolite 13X (diamètre = 7,4 Å) a une taille de pores plus grande que la zéolite 4A (diamètre = 3,8 Å), ce qui facilite la diffusion des molécules de gaz.

Tableau 26 : Perméabilités aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM, Matrimid / zéolite avec et sans TAP ²⁵⁷

Membranes	P_{CO_2} (Barrer)	P_{N_2} (Barrer)	α_{CO_2/N_2}
Matrimid (PI)	8,34	0,218	38,3
PI / 4A	9,36	0,455	4,2
PI / 13X	33,4	1,35	4,87
PI / TAP	0,194	0,00224	15,4
PI / 4A / TAP	0,185	0,00181	102
PI / 13X / TAP	0,640	0,00865	74,0

Plus récemment, Keser *et al.* ²⁵⁸ ont synthétisé des MMM ternaires PES / ZIF-8 (de 10 à 20 % en masse) / HMA (2-hydroxy 5-méthyle aniline) (de 1 à 10 % en masse). Les résultats montrent que l'incorporation de ZIF-8 dans la matrice PES améliore la perméabilité mais diminue légèrement les sélectivités. L'ajout de HMA dans les MMM PES / ZIF-8 a pour effet de diminuer les perméabilités et d'augmenter la sélectivité au CO₂. Les auteurs ont attribué cette diminution de perméabilité à un effet anti-plastifiant de l'HMA qui réduit les volumes libres des membranes.

V.2.2. MMM liquides / polymères, MMM solides / polymères liquides

Dans les MMM liquides / polymères, les auteurs utilisent des « charges » à l'état liquide comme le poly(éthylène glycol) (PEG) ou encore des amines ^{259,260}. Le principal défaut de ces membranes est leur manque de stabilité à long terme, due à la dégradation et à l'évaporation de la charge. Pour stabiliser le liquide dans la matrice polymère ²²⁵, des MMM solides / polymères liquides ont été développées. Les charges solides sont imprégnées d'un polymère à l'état liquide avant d'être incorporées dans des matrices polymères poreuses.

La société Honeywell UOP a produit dans les années 1990 des MMM liquides / polymères et solides / polymères ^{259,260}. Les membranes liquides / polymères ont été préparées en coulant une solution de silicone contenant du PEG de faible masse molaire ou une autre charge liquide sur un support poreux en PSF ou en CA ^{259,261}. Les MMM solides / polymères liquides ont été préparées en imprégnant du charbon actif par du PEG, et en le dispersant dans

une matrice polymère en silicone. Le mélange a ensuite été enduit sur une membrane polymère poreuse de CA ou de PSF.

Kulprathipanja *et al.*²⁶² ont utilisé la diéthanolamine (DEA) comme charge liquide pour imprégner une zéolite (NaX) et la disperser dans une matrice en silicone réticulé (SR). Le mélange a ensuite été enduit sur une membrane d'acétate de cellulose (membrane DEA / NaX / SR / CA) (**Tableau 27**). Les résultats montrent une augmentation de la perméance au CO₂ et de la sélectivité CO₂/N₂ avec l'ajout de la DEA. Ils ont attribué cette augmentation à la réaction entre le CO₂ et le DEA qui faciliterait le transport à travers la membrane.

Tableau 27 : Perméances aux CO₂ et N₂, et sélectivité α_{CO_2/N_2} de MMM, DEA / NaX / SR / CA en fonction de la concentration en DEA²⁶²

Membrane	% en DEA	Pe _{CO2} (GPU)	Pe _{N2} (GPU)	α_{CO_2/N_2}
DEA / NaX / SR / CA	0	21,51	1,05	20,4
	10	38,50	1,49	25,9
	20	35,85	1,62	22,1
	30	25,44	1,09	23,5

V.3. Paramètres influençant la morphologie des MMM

V.3.1. Sélection de la matrice polymère et de la charge

Koros *et al.*^{263,264,265} ont défini plusieurs critères pour obtenir des MMM de haute performance destinée à la séparation des gaz. Ils expliquent que la sélection de la charge et de la matrice en polymère doit se baser sur les performances souhaitées et doit tenir compte du procédé utilisé. La sélection adéquate des matériaux est le facteur-clé qui détermine les performances d'une MMM²⁶³. Dans une MMM sans défaut, la matrice polymère détermine les performances minimales de la membrane tandis que la charge améliore la sélectivité.

Nous avons vu dans la partie précédente que les polymères thermoplastiques vitreux, notamment le Matrimid, sont de bons candidats comme matrice polymère pour la préparation de MMM^{231,255,236}. Les Pebax sont également très utilisés depuis quelques années^{172,267,247}.

Le choix de la charge est également important, car elle doit être capable de séparer efficacement les molécules gazeuses en fonction de la taille et/ou de la forme de ces pores

^{268,269,270}. Dans le cas des MOF, un vaste choix est possible. Quatre familles de MOF sont les plus utilisées pour la séparation des gaz : les HKUST, les ZIF, les UiO et les MIL ^{271,272}. Parmi ces familles, deux MOF sont particulièrement étudiés pour la séparation du CO₂, l'HKUST-1 et le ZIF-8.

L'HKUST-1 est l'un des MOF le plus étudié pour la séparation ^{147,148} et le stockage ^{273,274} du CO₂ en raison de sa surface importante, du volume important de ses pores, et de sa bonne stabilité thermique (jusqu'à 350 °C). L'HKUST-1 peut être préparé par plusieurs méthodes de synthèse, mais les synthèses hydrothermales et solvothermales donnent les formes les plus stables ^{275,276}. Les travaux de recherche concernant l'HKUST-1 portent principalement sur l'adsorption du CO₂, mais l'effet de la vapeur d'eau y est souvent négligé. Or, l'HKUST-1 est hydrophile et les études théoriques ²⁷⁷ et expérimentales ²⁷⁸ ont montré la forte affinité des molécules d'eau pour les atomes de cuivre de son réseau. La sensibilité à la vapeur d'eau est souvent considérée comme l'inconvénient majeur des MOF.

Le ZIF-8 est également un des MOF le plus étudié pour la séparation du CO₂ ^{279,239} en raison de sa surface importante, du volume de ses pores, de son excellente stabilité chimique et de sa très bonne stabilité thermique (jusqu'à 400 °C). Le ZIF-8 est préparé par synthèse solvothermale ²⁸⁰. La particularité du ZIF-8 est sa forte résistance à l'hydrolyse, ce qui est assez exceptionnelle chez les MOF ²⁸⁰.

V.3.2. Morphologies non idéales dans les MMM

Quand les matériaux servant à la préparation des MMM sont inappropriés, on peut voir apparaître des morphologies indésirables à l'interface matrice / charge. Il existe quatre morphologies indésirables représentées dans la **Figure 34** :

- Une morphologie type « charge dans une cage », décrit une mauvaise adhésion entre la matrice et la charge avec apparition de vides à leur interface. Ces vides offrent des chemins préférentiels aux molécules de gaz, au lieu des charges. Cela entraîne une forte augmentation de la perméabilité des MMM par rapport à celle du polymère pur, avec des sélectivités équivalentes ou qui dépendent de la taille des vides.

- Une morphologie type « interface qui fuit » décrit un type particulier de morphologie « charge dans une cage ». Elle apparaît lorsque la taille des vides à l'interface matrice / charge

est plus grande que celle des molécules de gaz diffusantes, ce qui augmente très fortement les perméabilités mais diminue les sélectivités.

- Une « rigidification de matrice », est le résultat de la rigidification d'une couche de polymère à l'interface matrice / charge. Le polymère rigidifié provoque l'immobilisation des chaînes de polymère ce qui diminue la sorption²⁸¹ des gaz et la perméabilité au sein des structures semi-cristallines²⁸². Bien que l'adhérence interfaciale soit bonne, les perméabilités sont diminuées et les améliorations des sélectivités ne sont pas significatives²⁸³.

- Une « charge bouchée », est le résultat du scellage des pores des charges par le solvant ou par le polymère rigidifié. Le blocage des pores des charges a pour conséquence de diminuer les perméabilités de la MMM mais sans modifier les sélectivités.

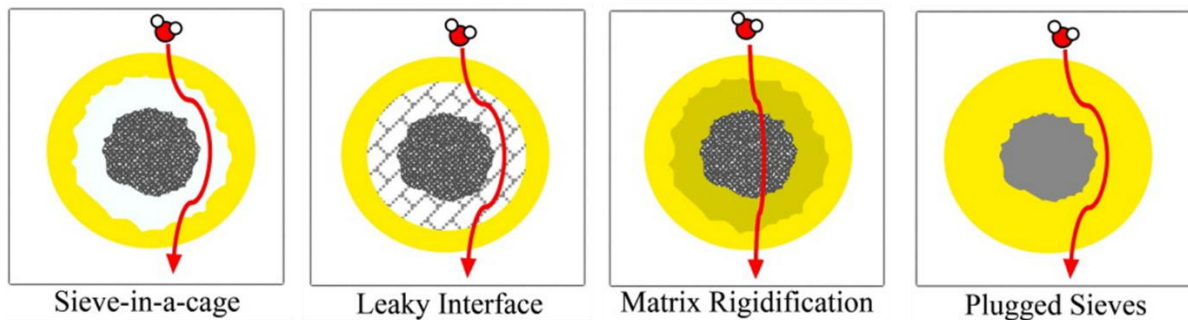


Figure 34 : Schéma des quatre types de morphologies non idéales dans les MMM²⁸³

V.3.3. Dispersion de la charge dans la matrice

Lorsqu'une trop forte quantité de charges est utilisée dans une MMM, ses propriétés peuvent être affectées. Une mauvaise dispersion des charges dans la matrice peut conduire à leur agrégation et ou à leur sédimentation. L'agrégation de particules est le plus souvent due aux différences de densité ou de polarité entre la charge et la matrice. Cette agrégation aura pour conséquence de créer des canaux non sélectifs dans la matrice polymère⁴³. Ce type de défaut aura des effets similaires à ceux rencontrés avec les morphologies indésirables « charge dans une cage » ou « interface qui fuit » sur les propriétés des MMM. Les phénomènes de sédimentation ou de flottaison de la charge apparaissent quand il y a des différences de densité entre les agrégats de charges et la matrice ce qui peut entraîner l'apparition de deux couches distinctes²⁴⁷.

Différentes techniques peuvent être appliquées pour stabiliser les suspensions et empêcher les particules de s'agréger pendant la préparation des MMM. La sonication par ultrasons est la technique la plus couramment utilisée pour obtenir une distribution homogène de charges inorganiques dans une matrice polymère ^{231,239,247}. L'utilisation d'un troisième matériau (déjà évoqué dans la partie V.3.1.) permet d'améliorer les interfaces matrices / charges ²⁵⁷ et donc la dispersion. L'utilisation de surfactant permet de stabiliser les suspensions de MOF ²⁸⁵.

V.3.4. Elaboration des MMM

La majorité des MMM décrites dans la littérature possède une structure dense et sont obtenues par une technique de coulage. Les protocoles d'élaboration des MMM sont voisins quels que soient les auteurs. Les charges sont toujours dispersées dans un solvant approprié à l'aide d'un bain à ultrasons, et le polymère est ajouté par fractions successives sous agitation. Ces ajouts successifs sont divisés au minimum en deux. Le premier est un ajout d'une faible fraction de la masse totale en polymère (< 20 %) et sert à « enduire » les charges de polymère ^{263,285} afin d'optimiser leurs interfaces. Le ou les ajouts suivants permettent d'augmenter progressivement la concentration en polymère. Les suspensions sont ensuite coulées dans des boîtes de Pétri en verre ou raclées sur un support. Le solvant est évaporé à une température qui dépend de son point d'ébullition et de la température de transition vitreuse du polymère (Figure 35).

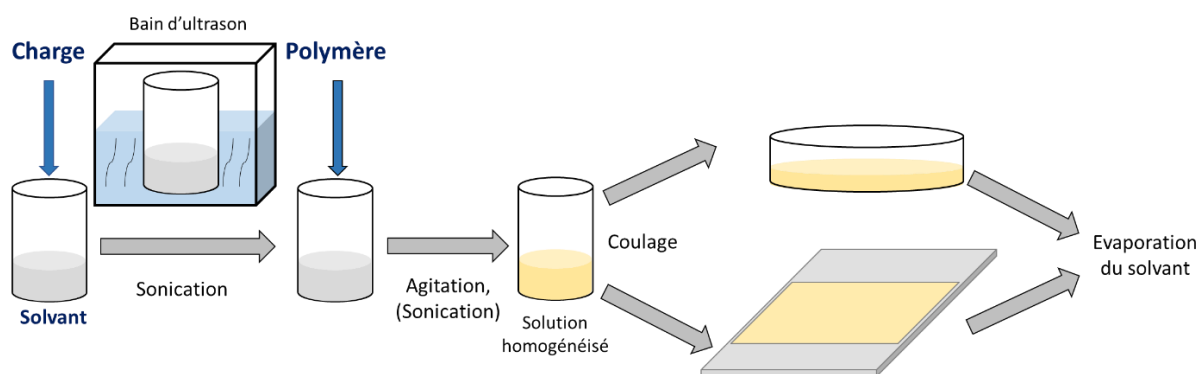


Figure 35 : Procédure générale d'élaboration des MMM denses

La plupart des travaux sur les MMM concerne les membranes denses mais des demandes pour des membranes industrielles plus performantes ont motivé les chercheurs à mettre au point des MMM asymétriques à peau dense intégrée, ou des membranes composites. Cependant, la diminution de l'épaisseur de la couche dense qui permet d'augmenter les flux, augmente également la probabilité de formation de défauts ce qui a pour effet de diminuer les sélectivités. Pour éviter ces problèmes, Henis et Tripodi²⁸⁷ ont mis au point à la fin des années 1970, des membranes multi-composants avec des matériaux thermoplastiques vitreux. Afin de colmater les défauts de surface, ils ont recouvert leurs membranes asymétriques d'une couche de polymère très perméable (silicone) pour colmater les défauts. Plus récemment, Basu *et al.*²⁸⁸ ont utilisé ce concept pour recouvrir de PDMS des MMM asymétriques Matrimid / HKUST-1. Leurs résultats ont montré qu'une augmentation de la concentration en HKUST-1 améliorerait les propriétés thermiques et mécaniques des membranes ainsi que les sélectivités CO₂/N₂ et CO₂/CH₄.

VI. Processus de formation des membranes asymétriques

Nous avons présenté dans la partie IV et V de ce chapitre les membranes asymétriques et montré leurs avantages sur les membranes denses. Dans cette partie, nous allons décrire le processus de formation de ces membranes selon la technique de coagulation par immersion.

VI.1. Diagramme de phase ternaire et processus de séparation de phases

Un diagramme de phase ternaire « polymère – solvant – non-solvant » peut être utilisé comme outil pour discuter des aspects thermodynamiques du processus de précipitation d'un polymère. Dans un diagramme de phase classique (**Figure 36**), les angles du triangle définissent les trois composants : le polymère, le solvant et le non-solvant. Les points à l'intérieur du triangle représentent un mélange des trois composants. Le système se compose de quatre régions :

- Une région **monophasique (I)** où tous les composants sont miscibles et où la solution est homogène.

- Une région **biphasique** où il y a coexistence de deux phases ternaires de concentrations différentes. La région biphasique est délimitée en premier milieu par la **courbe binodale**. Cette région comporte deux sous-régions de séparation de phases « liquide – liquide » séparées par la **courbe spinodale**. Entre les courbes binodale et spinodale, la composition de la solution est **métastable (II)**. Au-delà de la courbe spinodale, la solution est **instable (III)**. Les extrema des deux courbes (binodale et spinodale) se rejoignent en un **point critique (C)**.

- Une région caractérisée par un état de « **gel** » (**IV**) correspondant à une séparation de phases « liquide – solide ». Le terme gélification est couramment utilisé dans le vocabulaire spécifique des membranes. Il correspond à la formation d'un gel à partir d'une solution dont la concentration en polymère est élevée. Ce gel est défini comme un réseau tridimensionnel de macromolécules dont la stabilité est assurée par des liaisons physiques. Lorsque le milieu membranaire dépasse un certain seuil de viscosité pendant le processus de séparation de phases, il devient un gel.

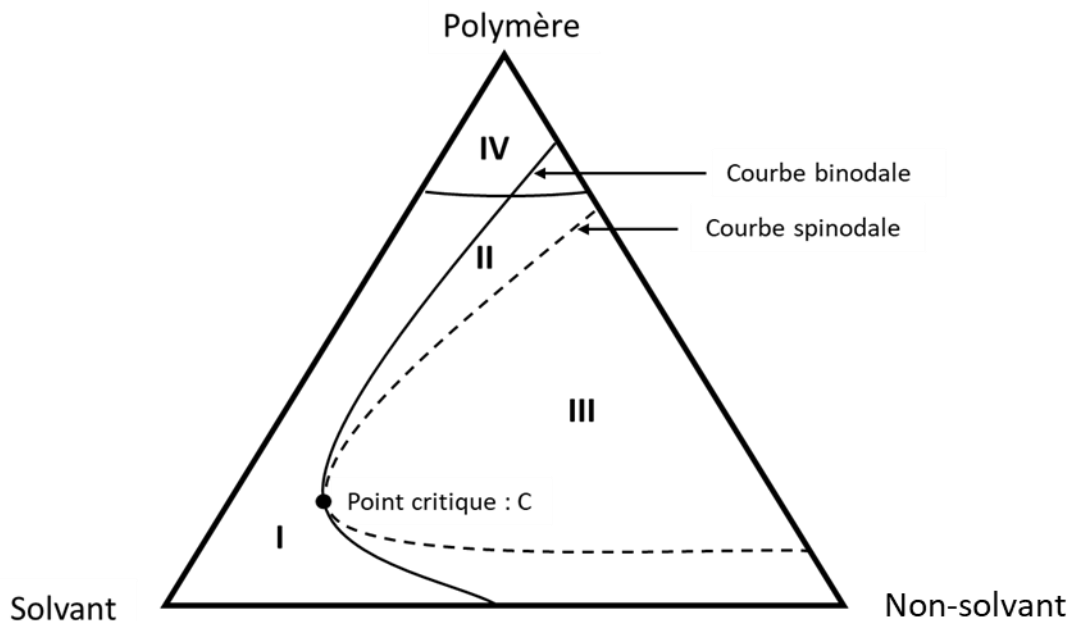


Figure 36 : Diagramme de phase ternaire montrant les différentes régions et courbes de séparations

Le processus de formation d'une membrane asymétrique peut être décrit de la manière suivante (**Figure 37**). Le système passe d'une composition **a**, qui représente la solution initiale à une composition **c**, qui représente la membrane finale. A la composition **d**, deux phases sont en équilibre, une phase solide (riche en polymère) qui forme la structure de la membrane, représentée par le point **s**, et une phase liquide (pauvre en polymère) qui constitue les pores de

la membrane remplis de non-solvant, représenté par le point **l**. La position **d** sur la ligne **s - l** détermine la porosité globale de la membrane. L'ensemble du processus de précipitation est représenté par le chemin **a - d**, durant lequel le solvant est échangé avec le non-solvant dans la solution. Le point **b** représente la concentration à laquelle le polymère précipite. À mesure que la précipitation progresse, la viscosité de la phase riche en polymère augmente jusqu'à atteindre un état où le polymère précipité est considéré comme un solide **c**.

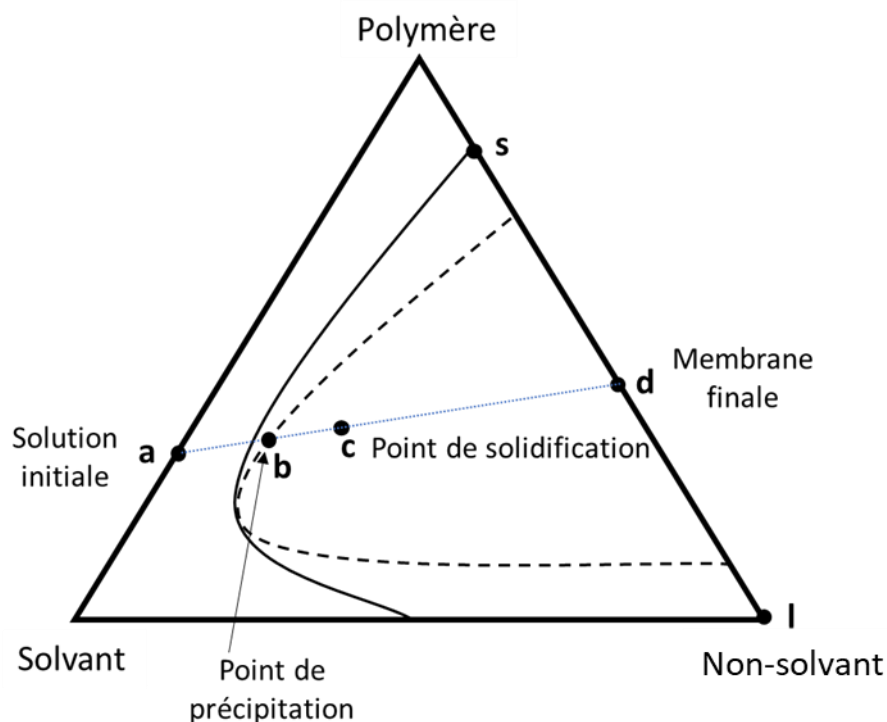


Figure 37 : Diagramme de phase ternaire montrant le chemin de précipitation d'une solution durant la formation d'une membrane

Il est à noter qu'un diagramme de phase ternaire est la description d'un état d'équilibre. Il reflète les conditions dans lesquelles un mélange est soit homogène, soit composé de deux phases distinctes. Or, dans les systèmes macromoléculaires, l'équilibre n'est généralement jamais atteint et la séparation de phases est largement régie par des paramètres cinétiques. Ainsi, un réseau de chaînes de polymères se forme graduellement durant le processus de séparation de phases. Un état métastable est présent et l'équilibre entre les deux phases peut ne pas être maintenu tout au long du processus de précipitation. Dans le cas d'un mélange polymère / charge, la thermodynamique de la séparation de phases ou de la précipitation reste la même, seule la cinétique est influencée.

VI.2. Mécanismes de formation des membranes asymétriques

De nombreux travaux se sont penchés sur le principe du procédé d'inversion de phase permettant la transformation d'une solution homogène à deux constituants en un milieu biphasique à trois constituants^{289,290,291}. Les membranes obtenues par ce procédé comportent une sous-structure poreuse et une couche superficielle appelée peau dense dont il est possible d'expliquer la formation.

VI.1.2. Formation de la sous-structure poreuse

Deux mécanismes conduisent à la séparation de phases liquide - liquide suivant le degré de stabilité de la solution.

Pour une solution dont la composition est métastable, la séparation de phase s'effectue par un mécanisme de nucléation et de croissance²⁸⁹. Une certaine quantité de non-solvant, au contact de la peau dense, provoque la formation de pores en forme de noyau rempli de non-solvant. Ces pores se développent quand leur diamètre est supérieur à une taille dite critique. Plus la quantité de non-solvant qui pénètre à travers la peau dense est importante, plus le nombre de pores augmente. Lors de leur croissance, la diffusion du solvant vers l'intérieur des pores entraîne une augmentation de la concentration en polymère à leur surface. Lorsque la phase riche en polymère atteint la composition qui correspond à la région de solidification, les pores arrêtent de croître. Au fur et à mesure que les pores se développent, ils peuvent entrer en contact entre eux, ce qui peut provoquer des ruptures de parois et créer de l'interconnectivité. Ce type de séparation de phases est assez lente ce qui mène à une membrane à peau dense plus ou moins fine et à une structure poreuse à pores fermés dits « cellulaires ».

Quand la composition de la solution est instable, elle subit une décomposition spinodale correspondant à un processus de démixtion instantanée²⁸⁹. La solution passe alors d'un système monophasique ou métastable, à un système biphasique contenant une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère. Dans ce type de système, une petite quantité de non-solvant dans un pore nouvellement formé est suffisante pour augmenter la diffusion du solvant depuis la phase riche en polymère vers la phase appauvrie. Les chaînes de polymères se regroupent alors rapidement pour exclure encore plus de solvant, ce qui a pour conséquence d'augmenter

rapidement la taille du pore. La concentration en polymère de la solution qui entoure la surface du pore augmente continuellement jusqu'à atteindre la région dite de solidification, ce qui forme la paroi poreuse. Plus il y a d'affinité entre le solvant et le polymère, plus la paroi poreuse se solidifie lentement, ce qui laisse suffisamment de temps aux pores pour croître et former des macrovides dans la membrane. Ce type de séparation de phases très rapide mène à une membrane caractérisée par une peau dense très fine voire inexistante, et une structure de soutien poreuse en forme de « doigts de gant »²⁹⁰.

VI.1.2. Formation de la peau dense

L'origine de l'asymétrie des membranes a fait l'objet de nombreuses études et plusieurs hypothèses expliquant le mécanisme de formation de la peau dense ont été proposées^{291,292}. L'hypothèse qui s'est imposée considère que l'asymétrie de la membrane apparaît au cours du processus de séparation de phase²⁹⁰. La compréhension générale du mécanisme de formation des membranes nécessite la construction et l'interprétation de diagrammes de phase ternaire polymère / solvant / non-solvant. Dès l'immersion, un départ rapide du solvant de la solution polymère vers le bain de coagulation a lieu, accompagné d'une faible pénétration du non-solvant dans la solution de polymère. La concentration en polymère à l'interface solution - bain augmente, et devient tellement importante que le système franchit la transition sol / gel. La couche mince ainsi figée (la future peau dense), agit comme une barrière à la diffusion du solvant et du non-solvant. L'arrivée lente de non-solvant sous cette couche provoque une séparation de phases liquide - liquide qui sera à l'origine de la formation de la sous-structure poreuse.

VI.1.3. Gélification de la solution monophasique

Deux mécanismes conduisent à la gélification de la solution monophasique de polymère. La gélification dépend du taux de cristallinité du polymère.

La formation de gel à partir de polymères semi-cristallins est attribuée à la présence des cristaux qui jouent un rôle de lien physique entre les chaînes²⁹³. D'autres travaux ont mis en évidence l'apparition d'agrégats de polymères précédant la formation du point de gel²⁹⁴. Les

auteurs ont relié la présence de ces agrégats à la formation antérieure de zones micro-cristallines.

La formation de gel à partir de polymères amorphes à l'état vitreux est attribuée à une séparation de phases liquide - liquide locale, suivie du passage à l'état vitreux de la phase riche en polymère ²⁹⁵. La gélification est alors assimilée à un seuil de viscosité. Lorsque ce seuil est atteint, soit par perte de solvant, soit par abaissement rapide de la température, l'augmentation de la concentration en polymère provoque une diminution de la mobilité des chaînes. L'ensemble se présente alors comme un réseau de chaînes fortement imbriquées les unes avec les autres et se comporte comme un gel ²⁹⁶. Plus les chaînes seront enchevêtrées, plus le gel et par conséquent la peau de la membrane seront denses.

VI.3. Aspects thermodynamiques et cinétiques de la formation des membranes asymétriques

La formation des membranes asymétriques se fait par un processus de séparation de phases. Il peut être décrit par les relations thermodynamiques et cinétiques caractéristiques des processus de séparation de phases binaire avec miscibilité limitée.

VI.3.1. Thermodynamique d'un système binaire à miscibilité limitée

La thermodynamique d'un système binaire peut être décrite en utilisant l'enthalpie libre ΔG_M de mélange ²⁹⁷ :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad \text{Eq.11}$$

D'après Flory-Huggins, dans le cas d'un système à miscibilité limitée, l'enthalpie du mélange ΔH_M et l'entropie du mélange ΔS_M sont égales à :

$$\Delta H_M = RT \chi_{12} N_1 \varphi_2 \quad \text{Eq.12}$$

$$\Delta S_M = -R[N_1 \ln(\varphi_1) + N_2 \ln(\varphi_2)] \quad \text{Eq.13}$$

Avec R constante des gaz parfaits, T température, χ_{12} paramètre d'interaction de Flory, N_1 et N_2 nombre de mole de solvant et de polymère, φ_1 et φ_2 fractions volumiques de solvant et de polymère.

Si on remplace ΔH_M et ΔS_M dans l'équation 11 :

$$\Delta G_M = RT[N_1 \ln(\varphi_1) + N_2 \ln(\varphi_2) + \chi_{12} N_1 \varphi_2] \quad \text{Eq.14}$$

Les variations de potentiel chimique du solvant $\Delta\mu_1$ et du polymère $\Delta\mu_2$ sont :

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{1}{x}\right) \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_2^2] \quad \text{Eq.15}$$

$$\Delta\mu_2 = RT[\ln(\varphi_2) + (x - 1) \varphi_1 + \chi_{12} \varphi_1^2] \quad \text{Eq.16}$$

Avec x , le rapport de volume molaire $\frac{V_2}{V_1}$.

La variation du potentiel chimique du solvant $\Delta\mu_1$ en fonction de la fraction volumique en polymère φ_2 , présente dans le cas d'une solubilité partielle, deux extremums sur l'ensemble du domaine de concentration, caractéristique de l'existence d'une zone d'équilibre biphasique (**Figure 38a**)).

La variation d'enthalpie libre ΔG_M en fonction de la fraction volumique en polymère φ_2 , pour un mélange de composition p compris entre p' et p'' , donne lieu à une séparation de phase dont l'énergie Q est inférieure à l'énergie Q^+ d'une phase hypothétique. La composition des deux phases est donnée par la position des points de contact de la tangente de la courbe (**Figure 38b**)).

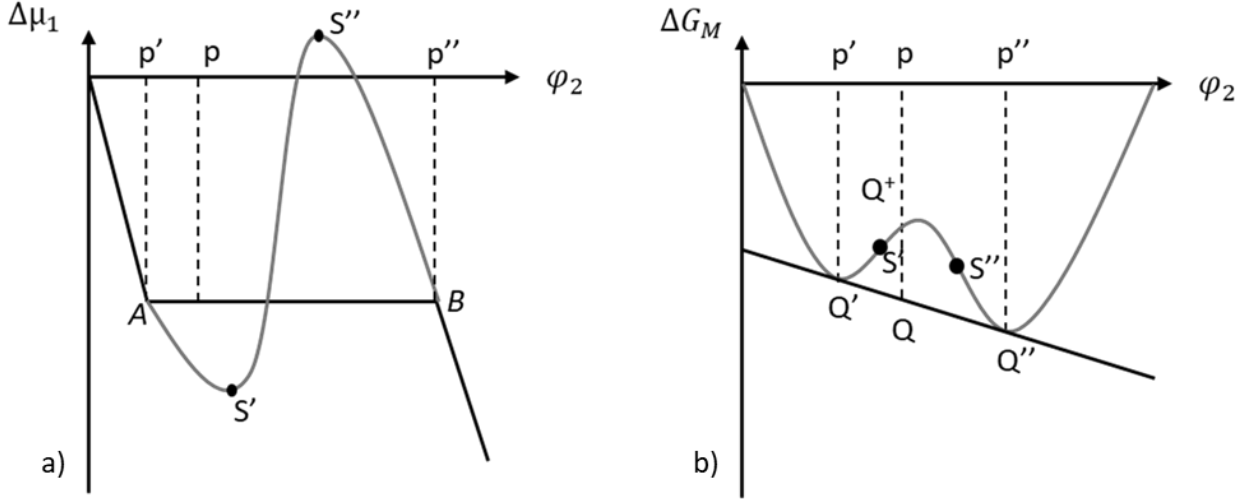


Figure 38 : a) Variation du potentiel chimique du solvant $\Delta\mu_1$ et b) variation de l'enthalpie libre ΔG_M en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ_2 , dans le cas d'une solution à miscibilité partielle

A pression et température constantes, on distingue trois états différents :

- Un état stable où une solution homogène est monophasique. Il est atteint lorsque :

$$\Delta G_M < 0 \text{ et } \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial x_2^2} \right) \quad \text{Eq.17}$$

- Un état instable où une solution homogène se sépare spontanément en deux phases en équilibre. Il est atteint lorsque la dérivée seconde de ΔG_M en fonction de x_2 s'annule, ce qui correspond à la courbe spinodale et à la séparation de phase selon la décomposition spinodale.

$$\Delta G < 0 \text{ et } \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) \leq 0 \quad \text{Eq.18}$$

- Par ailleurs, un état de métastabilité déterminé par la courbe binodale est atteint lorsque la dérivée première de ΔG_M en fonction de x_2 s'annule.

$$\Delta G = 0 \text{ et } \left(\frac{\partial \Delta G_M}{\partial x_2} \right) = 0 \quad \text{Eq.19}$$

Entre la courbe binodale et la courbe spinodale, les solutions de polymères sont métastables et peuvent donner lieu à un mécanisme de nucléation / croissance.

VI.3.2. Cinétique d'un système binaire à miscibilité limitée

La cinétique d'un système binaire ayant une miscibilité limitée peut être exprimée par le coefficient de diffusion $\langle D \rangle$ du solvant au sein du système. À pression et température constantes, on distingue une nouvelle fois les trois états différents ²⁹⁸ :

- Un état stable où une solution homogène est monophasique. Il est atteint lorsque :

$$\langle D \rangle > 0 \quad \text{Eq.20}$$

- Un état instable où une solution homogène se sépare spontanément en deux phases en équilibre. Il est atteint lorsque :

$$\langle D \rangle < 0 \quad \text{Eq.21}$$

- Un état d'équilibre déterminé par la courbe binodale. Il est atteint lorsque :

$$\langle D \rangle = 0 \quad \text{Eq.22}$$

Dans la 1^{ère} loi de Fick, (équation 18) le coefficient de diffusion $\langle D \rangle$ est considéré comme force motrice.

$$J(x, t) = -\langle D \rangle \cdot \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad \text{Eq.23}$$

Avec J le flux local de diffusion, C la concentration locale du pénétrant dans le film à l'instant t et à la position x

Cependant, dans un système binaire, la force motrice réelle d'un composant n'est pas son gradient de concentration mais son gradient de potentiel chimique. Il est ainsi possible d'être dans des situations où les gradients de concentration et de potentiel chimique sont de signes différents. Dans ce cas, le coefficient de diffusion défini par la loi de Fick sera négatif.

Le coefficient de diffusion peut être lié à la force motrice du potentiel chimique :

$$\langle D \rangle_1 = B_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right) \quad \text{Eq.24}$$

Avec $\langle D \rangle_1$ le coefficient de diffusion du solvant, μ_1 le potentiel chimique du solvant, x_1 sa fraction molaire, et B_1 un facteur de mobilité du solvant qui est toujours positif.

Le potentiel chimique d'une solution non idéale est :

$$\mu_1 = \mu_1^o + R \cdot T_{\text{abs}} \cdot \ln x_1 + R \cdot T_{\text{abs}} \cdot \ln \gamma_1 \quad \text{Eq.25}$$

Avec μ_1^o le potentiel chimique standard du solvant pur, R la constante des gaz parfait, T_{abs} la température absolue ($T_{\text{abs}} = 0 \text{ K}$), et γ_1 le coefficient d'activité de la phase pure du solvant.

En remplaçant μ_1 dans l'équation 24, on obtient :

$$\langle D \rangle_1 = \frac{B_1 \cdot R \cdot T_{\text{abs}}}{x_1} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} \right) \quad \text{Eq.26}$$

Le dernier terme de l'équation 26 détermine le signe du coefficient de diffusion. Il peut être positif, négatif ou nul selon ces trois possibilités :

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} > -1, \quad \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} < -1, \quad \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln x_1} = -1 \quad \text{Eq.27}$$

Les équations (25) à (27) indiquent que, si le coefficient d'activité du solvant d'une solution binaire augmente jusqu'à ce que $\gamma_1 \cdot x_1 > 1$, alors la séparation de phase se produit et la concentration du composant i augmente. Le flux du composant i est donc opposé au gradient de concentration mais il suit le gradient du potentiel chimique.

VI.4. Conditions d'élaboration et morphologie d'une membrane de perméation gazeuse

La maîtrise des propriétés thermodynamiques et cinétiques des systèmes polymère - solvant - non-solvant ne permet pas toujours d'obtenir la structure asymétrique avec la peau dense attendue. Dans le cas des membranes de perméation gazeuse, la peau dense doit être homogène en épaisseur et la plus fine possible car les flux sont inversement proportionnels à son épaisseur. De plus, elle ne doit pas présenter de défaut, et en particulier de pores, car la séparation des molécules gazeuse doit se faire par solubilité. L'optimisation des conditions d'élaboration est donc nécessaire.

VI.4.1. La solution polymère

Le choix de la concentration initiale en polymère a une grande importance car il influence la séparation de phases liquide - liquide lors de l'élaboration de la membrane. Une augmentation de la concentration en polymère dans la solution initiale se traduit par :

- une compétition entre la cinétique de séparation de phases liquide - liquide et l'apparition de la transition sol - gel qui fige le système ternaire,
- une augmentation de la viscosité qui est un paramètre important pour obtenir une structure membranaire en « doigts de gant »²⁹⁸,
- une augmentation de l'épaisseur de la peau dense, et par conséquent une augmentation de la sélectivité²⁹⁹.

VI.4.2. Choix du système binaire non-solvant / solvant

Le choix du non-solvant est l'un des facteurs les plus influents sur la structure finale de la membrane asymétrique. La séparation de phases liquide - liquide peut être différente selon le non-solvant utilisé²⁹⁹. La connaissance du diagramme de phase est donc essentielle car il permet de connaître la position de la courbe binodale propre à chaque système polymère / solvant / non-solvant³⁰⁰.

L'eau et les alcools sont les principaux non-solvants utilisés dans l'élaboration des membranes asymétriques. Ils sont choisis pour leur coût relativement faible et leur non-toxicité vis-à-vis de l'utilisateur et de l'environnement. Le polymère utilisé doit donc être soluble dans un solvant miscible avec l'un de ces coagulants.

La température du bain du non-solvant a également un impact sur la morphologie finale de la membrane. Son abaissement a pour effet une diminution de la porosité entraînant une augmentation de la sélectivité et une baisse la perméabilité³⁰¹.

VI.4.3. Optimisation des paramètres structuraux de la membrane

i. Paramètres influençant la peau dense

L'épaisseur de la peau est un des facteurs prépondérants qui influence les propriétés finales de la membrane. Comme nous l'avons vu précédemment, elle devra être la plus fine possible car son épaisseur affecte la perméabilité. L'épaisseur de la peau dense correspond à la distance entre la surface de la membrane et la profondeur à laquelle apparaissent les premiers pores. Elle dépend de la compétition entre la vitesse d'échange solvant / non-solvant, la cinétique de la séparation de phases, et la gélification du polymère ³⁰².

Il est possible d'augmenter l'épaisseur de la peau dense en augmentant la concentration en polymère à la surface de la solution avant la coagulation ^{303,304}. L'augmentation de l'épaisseur est généralement obtenue en évaporant une partie du solvant avant l'immersion de la solution dans le bain de non-solvant. Durant cette évaporation, la composition de la solution se sépare en deux, comme illustrée dans les **Figures 39 et 40** :

- Une partie, de composition initiale **a**, représentant la majorité de la solution, est non affectée par l'évaporation du solvant et suit donc un chemin de précipitation identique à celui décrit dans la partie VI.1.
- Une partie, de composition initiale **a'**, plus concentrée en polymère que **a** et représentant la surface de la solution affectée par l'évaporation du solvant, peut atteindre la zone de gélification du polymère avant, ou pendant l'immersion dans le bain de non-solvant et ainsi former une couche dense **d'** que l'on retrouvera à la surface de la membrane. Cette formation dépend de la température, du temps d'évaporation et de la concentration en polymère de **a'**.

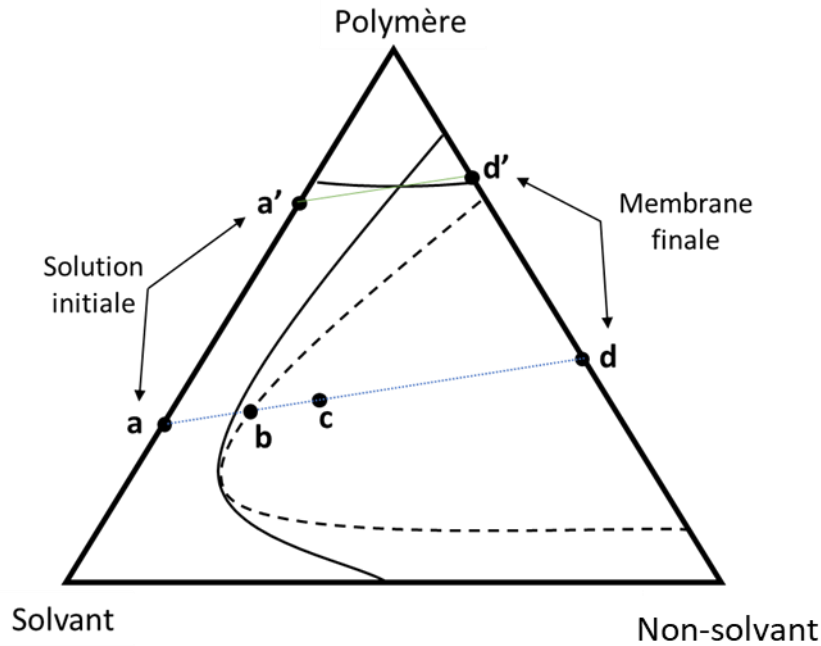


Figure 39 : Diagramme de phase ternaire montrant le chemin de précipitation d'une solution durant la formation d'une membrane avec une étape d'évaporation du solvant

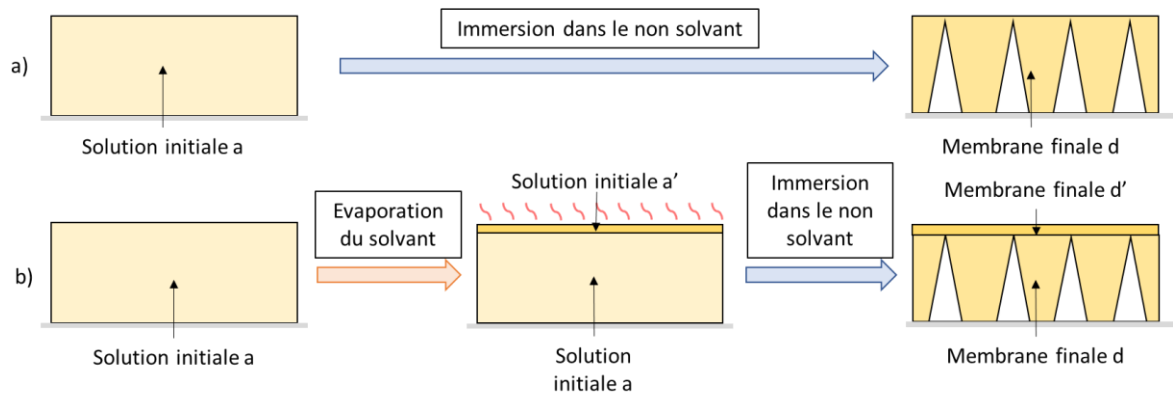


Figure 40 : Schéma de formation d'une membrane asymétrique par inversion de phase, a) sans étape d'évaporation du solvant, b) avec étape d'évaporation du solvant

ii. Paramètres influençant la sous-structure poreuse

La porosité de la sous-structure est également un élément important de la membrane. La sous-structure est généralement assez épaisse et structurée car elle doit être capable de supporter des contraintes mécaniques élevées. Elle doit également être constituée d'un réseau de pores interconnectés pour opposer une faible résistance au passage des gaz. Deux morphologies de sous-structure peuvent apparaître à l'issue de la formation de la membrane asymétrique, une

structure « cellulaire » ou une structure en « doigts de gant », toutes les deux décrites précédemment dans la partie IV.1.3.

La morphologie en « doigts de gant » est la plus rencontrée dans les membranes asymétriques. Elle est généralement plus fragile qu'une morphologie « cellulaire » car les macrovides fragilisent la membrane surtout quand de hautes pressions doivent être appliquées comme force motrice. Cependant, la morphologie en « doigts de gant » favorise un transport transmembranaire plus important ce qui permet d'avoir des perméabilités les plus élevées.

Plusieurs paramètres permettent de favoriser ou non la présence de macrovides dans la structure finale de la membrane :

- Le paramètre le plus important est l'affinité du solvant avec le non-solvant. Une affinité importante augmente la probabilité d'apparition de la structure en « doigts de gant ». Une interaction forte entraîne la précipitation rapide de la solution de polymère et une décomposition spinodale ³⁰⁵.

- Le second paramètre favorisant ou non la présence de « doigts de gant » est la concentration initiale de la solution en polymère. Les « doigts de gant » se forment pour de faibles concentrations en polymère, et son augmentation a pour conséquence de les faire disparaître ³⁰⁶.

- La présence de non-solvant dans la solution de polymère initiale, l'utilisation d'un solvant de pureté médiocre, ou encore la présence de solvant dans le bain de coagulant ont pour effet d'empêcher la formation de ces microcavités ³⁰⁷. Cela s'explique par une diminution de la diffusion du solvant dans le non-solvant. De plus, quand la concentration en solvant augmente dans le bain de coagulation, la concentration en polymère à l'interface solution / bain diminue ce qui retarde la formation de la peau dense ³⁰⁰.

Conclusion

Le réchauffement climatique causé par les gaz à effet de serre continue d'augmenter d'année en année. Parmi les gaz responsables, ceux possédant le plus grand potentiel de réchauffement comme les CFC ont été complètement interdits grâce à différentes législations. Malgré cela, le réchauffement de la Terre se poursuit, en particulier du fait des émissions de

CO₂ qui sont en hausse chaque année. Pour diminuer, ou au moins ralentir ces émissions, de nouvelles technologies de captage, de séparation et de stockage doivent être développées.

Parmi ces nouvelles technologies, la séparation par membrane est l'une des plus prometteuses. Les membranes polymères ont pour avantage d'être facilement modulables et peu coûteuses. Leur principale limitation est le compromis qu'il faut dépasser pour obtenir à la fois de fortes perméabilités et de fortes sélectivités. A la lecture de la bibliographie, nous avons constaté que de nombreux travaux proposaient des solutions pour surmonter ces limitations, comme par exemple modifier la structure ou la nature chimique des membranes.

De nouveaux matériaux comme les MOF possèdent à la fois de fortes perméabilités et sélectivités. Leur composition particulière, qui est une combinaison de groupements métalliques et de ligands organiques, permet d'adapter leurs structures ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques en fonction de leurs utilisations. Les MOF souffrent cependant d'un manque de stabilité notamment à l'eau, et d'un coût très élevé qui les rend peu utilisables à l'échelle industrielle.

Les polymères et les MOF ayant tous les deux des avantages et des inconvénients opposés, des recherches ont été menées pour les associer sous forme de membranes à matrice mixte. Les travaux sur ces membranes ont montré qu'il était possible d'améliorer significativement les propriétés de perméabilité et de sélectivité.

Les travaux sur les MMM se concentrent majoritairement sur les membranes denses. Très peu de travaux ont montré qu'il était possible d'améliorer leurs propriétés en les préparant sous forme de membranes asymétriques.

Le principal inconvénient des membranes asymétriques est leur processus de formation. En effet, il fait appel à des changements de phase ternaire qui ne sont pas toujours faciles à mettre en œuvre. Ainsi, les paramètres expérimentaux avant et pendant la formation des membranes ont une influence considérable sur leur structure finale, ce qui les rend bien plus complexes à obtenir que les membranes denses.

- ¹ Duplessy J.-C., Scientific basis and uncertainties of human induced climate change, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 333(2001), 765-773
- ² Jancovici J.-M., Quels sont les gaz à effet de serre ?, jancovici.com, (2007) <https://jancovici.com/changement-climatique/gaz-a-effet-de-serre-et-cycle-du-carbone/quels-sont-les-gaz-a-effet-de-serre-quels-sont-leurs-contribution-a-leffet-de-serre/>. Consulté le 02/04/2021
- ³ Lindsey R., Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide, <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. Consulté le 02/04/2021
- ⁴ Etheridge D.M., Steele L.P., Francey R.J., Langenfelds R.L., Atmospheric methane between 1000 A.D. and present: Evidence of anthropogenic emissions and climatic variability, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(1998), 15979-15993
- ⁵ Prather M.J., Holmes C.D., Hsu J., Reactive greenhouse gas scenarios: Systematic exploration of uncertainties and the role of atmospheric chemistry, *Geophysical Research Letters*, 39(2012), L09803
- ⁶ National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratories, Halocarbons & other Atmospheric Trace Species Data Archive, (2020) <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/data.html>. Consulté le 02/04/2021
- ⁶ Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, third assessment report of the intergovernmental panel on climate change, Cambridge, Cambridge University Press, (2001), 881 pp
- ⁷ Intergovernmental Panel on Climate Change, *Climate Change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge, Cambridge University Press, (2013), 1585 pp
- ⁸ Center for climate and energy solutions, Main Greenhouse Gases <https://www.c2es.org/content/main-greenhouse-gases/>. Consulté le 02/04/2021
- ⁹ World Meteorological Organization, Scientific assessment of ozone depletion: 2018, Global Ozone Research and Monitoring Project–Report No. 58, Geneva, (2018), 588 pp
- ¹⁰ National Oceanic and Atmospheric Administration, Earth System Research Laboratories, Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, (2020) <https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>. Consulté le 02/04/2021
- ¹¹ World Resources Institute, CAIT Country Greenhouse Gas Emissions Data (1990-2016) <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>. Consulté le 02/04/2021
- ¹² Connaissance des énergies, Capture et stockage du CO₂ <https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/capture-et-stockage-du-co2-csc>.

Consulté le 02/04/2021

- ¹³ Rubin E.S., Mantripragada H., Marks A., Versteeg P., Kitchin J., The outlook for improved carbon capture technology, *Progress in Energy and Combustion Science*, 38 (2012), 630-671
- ¹⁴ RECORD, Les procédés de capture du CO₂. Cas des unités de traitement et de valorisation thermique des déchets. Etat de l'art, n°11-0236/1A, (2013), 118 pp
- ¹⁵ Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 20(2008), 14-27
- ¹⁶ Abadanes J.C., Rubin E.S., Anthony E.J., Sorbent cost and performance in CO₂ capture systems, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 43(2004), 3462-3466
- ¹⁷ Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat, Résumé sur le Piégeage et le Stockage du Dioxyde de Carbone. Rédigé par le Groupe de Travail III du GIEC, Cambridge, Canbridge University Press, (2005), 442 pp
- ¹⁸ Lu J., Kharaka Y.K., Thordsen J.J., Horita J., Karamalidis A., Griffith C., Hakala J.A., Ambats G., Cole D.R., Phelps T.J., Manning M.A., CO₂-rock-brine inter- actions in lower Tuscaloosa formation at Cranfield CO₂ sequestration site, Mississippi, U.S.A., *Chemical Geology*, 291(2012), 269-277
- ¹⁹ Seifrttz W., CO₂ disposal by means of silicates, *Nature*, 345(1990), 486
- ²⁰ Sanna A., Steel L., Maroto-Valer M.M., Carbon dioxide sequestration using NaHSO₄ and NaOH: a dissolution and carbonation optimisation study, *Journal of Environmental Management*, 189(2017), 84-97
- ²¹ Pasquier L.C., Mercier G., Blais J.F., Cecchi E., Kentish S., Reaction mechanism for the aqueous-phase mineral carbonation of heat-activated serpentine at low temperatures and pressures in flue gas conditions, *Environmental Science & Technology*, 48(2014), 5163-5170
- ²² Morrison J., Jauffret G., Galvez-Martos J.L., Glasser F.P., Magnesium-based cements for CO₂ capture and utilisation, *Cement and Concrete Research*, 85(2016), 183-191
- ²³ Zhanga N., Santosc R.M., Smith S.M., Šiller L., Acceleration of CO₂ mineralisation of alkaline brines with nickel nanoparticles catalysts in continuous tubular reactor, *Chemical Engineering Journal*, 377 (2019), 120479
- ²⁴ International Energy Agency, Putting CO₂ to use Creating value from emissions, Paris, (2019), 86 pp
- ²⁵ RECORD, Les filières de valorisation du CO₂. Etat de l'art et avis d'experts, n° 12-0237/1A, (2014), 246 pp
- ²⁶ Vance K., Falzone G., Pignatelli I., Bauchy M., Balonis, M., Sant G., Direct carbonation of Ca(OH)₂ using liquid and supercritical CO₂: Implications for carbon-neutral cementation, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(2015), 8908-8918
- ²⁷ Artz J., Müller T.E., Thenert K., Kleinekorte J., Meys R., Sternberg A., Bardow A., Leitner

W., Sustainable conversion of carbon dioxide: An integrated review of catalysis and life cycle assessment, *Chemical Reviews*, 118(2018), 434-504

²⁸ Rao H., Schmidt L.C., Bonin J., Robert M., Visible-light-driven methane formation from CO₂ with a molecular iron catalyst, *Nature*, 548(2017), 74-77

²⁹ Peters L., Hussain A., Follmann M., Melin T., Hägg M.-B., CO₂ removal from natural gas by employing amine absorption and membrane technology—A technical and economical analysis, *Chemical Engineering Journal*, 172(2011), 952-960

³⁰ Abu-Zahraa M.R.M., Schneiders L.H.J., Niederer J.P.M., Feron P.H.M., Versteeg G.F., CO₂ capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(2007), 37-46

³¹ Rao A.B., Rubin E.S., A technical, economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control, *Environmental Science & Technology*, 36(2002), 4467-4475

³² Robert R.B., Process for separating acidic gases, U.S Patent and Trademark Office, (1930), U.S. Patent No. 1,783,901

³³ Chen E., Zhang Y., Lin Y., Nielsen P., Rochelle G., Review of recent pilot plant activities with concentrated piperazine, *Energy Procedia*, 114(2017), 1110-1127

³⁴ Rochelle G., Chen E., Freeman S., Van Wagener D., Xu Q., Voice A., Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology, *Chemical Engineering Journal*, 171(2011), 725-733

³⁵ Yuan Y., Sherman B., Rochelle G.T., Effects of viscosity on CO₂ absorption in aqueous piperazine/2-methylpiperazine, *Energy Procedia*, 114(2017), 2103-212032

³⁶ Yuan Y., Rochelle G.T., CO₂ absorption rate in semi-aqueous monoethanolamine, *Chemical Engineering Science*, 182(2018), 56-66

³⁷ Tamajón F.J., Álvarez E., Cerdeira F., Gómez-Díaz D., CO₂ absorption into N-methyldiethanolamine aqueous-organic solvents, *Chemical Engineering Journal*, 283(2016), 1069-1080

³⁸ Knudsen J., Jensen J.N., Vilhelmsen P.-J., Biede O., Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different amine solvents, *Energy Procedia*, 1(2009), 783-790

³⁹ Lin Y.-J., Rochelle G., Heat transfer enhancement and optimization of lean/rich solvent cross exchanger for amine scrubbing, *Energy Procedia*, 114(2017), 1890-1903

⁴⁰ Rochelle G., Amine scrubbing for CO₂ capture, *Science*, 325(2009), 1652-1654

⁴¹ Herzog H., Meldon J., Hatton A., Advanced post-combustion CO₂ capture, *Clean Air Task Force*, (2009), 39 pp

⁴² Folger P., Carbon Capture: A Technology Assessment, Washington, Congressional Research Service, (2013), 95pp

- ⁴³ Baker R.W., Membrane technology and applications, 3rd Edition, 3. Membranes and modules, Chichester, John Wiley & Sons Eds., (2012), 590 pp
- ⁴⁴ Schiopu A.-M., Piuleac G.C., Cojocaru C., Apostol I., Mamaliga I., Gavrilescu M., Reducing environmental risk of landfills: Leachate treatment by reverse Osmosis, Environmental Engineering and Management Journal, 11(2012), 2319-2331
- ⁴⁵ Merckel T., Membrane process to sequester CO₂ from power plant flue gas, The U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, (2009), 35pp
- ⁴⁶ Pal P., Industrial water treatment process technology, Chapter 5. Water treatment by membrane-separation technology, 1st Edition, Oxford, Butterworth-Heinemann Eds., 2017
- ⁴⁷ Morita R., Khan F.Z., Sakaguchi T., Shiotsuki M., Nishio Y., Masuda T., Synthesis, characterization, and gas permeation properties of the silyl derivatives of Cellulose Acetate, Journal of Membrane Science, 305(2007), 136-145
- ⁴⁸ Scholes C.A., Stevens, G. W., Kentish S. E., Membrane gas separation applications in natural gas processing, Fuel, 96(2012), 15-28
- ⁴⁹ Scholes C.A., Kentish S.E., Stevens G.W., Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications, Recent Patents on Chemical Engineering, 1(2008), 52-66
- ⁵⁰ Favre E., Drioli E., Lidiotta G., Comprehensive Membrane Science and Engineering, Volume 2. Membrane operations in advanced molecular separations, 2nd Edition, Oxford, Elsevier Science Eds., (2017), 1720 pp
- ⁵¹ Van Ameronge G.J., Influence of structure of elastomers on their permeability, Journal of Polymer Science, 5(1950), 307-332
- ⁵² Myers A.W., Stannett V., Szwarc M., The permeability of polypropylene to gases and vapours, Journal of Polymer Science, 35(1958), 285-288
- ⁵³ Cai Y., Wang Z., Yi C., Bai Y., Wang J., Wang S., Gas transport property of polyallylamine–poly(vinyl alcohol)/polysulfone composite membranes, Journal of Membrane Science, 310(2008), 184-196
- ⁵⁴ Kentish S.E., Scholes C.A., Stevens G.W., Carbon dioxide separation through polymeric membrane systems for flue gas applications, Recent Patents on Chemical Engineering, 1(2008), 52-66
- ⁵⁵ Sebők B., Schülke M., Réti F., Kiss G., Diffusivity, permeability and solubility of H₂, Ar, N₂, and CO₂ in poly(tetrafluoroethylene) between room temperature and 180 °C, Polymer Testing, 49(2016), 66-72
- ⁵⁶ Barbari T.A., Koros W.J., Paul D.R., Polymeric membranes based on bisphenol-A for gas separations, Journal of Membrane Science, 42(1989), 69-86
- ⁵⁷ Nakata M., Kumazawa H., Gas permeability and permselectivity of plasma-treated polyethylene membranes, Journal of Applied Polymer Science, 101(2006), 383-387

- ⁵⁸ Lin H., Freeman B.D., Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *Journal of Membrane Science*, 239(2004), 105-117
- ⁵⁹ Xu Z.K., Xiao L., Wang J.L., Springer J., Gas separation properties of PMDA/ODA polyimide membranes filling with polymeric nanoparticles, *Journal of Membrane Science*, 202(2002), 27-34
- ⁶⁰ Tin P.S., Chung T.S., Liu Y., Wang R., Liu S.L., Pramod K.P., Effects of cross-linking modification on gas separation performance of Matrimid membranes, *Journal of Membrane Science*, 225(2003), 77-90
- ⁶¹ Kim J.H., Lee Y.M., Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes, *Journal of Membrane Science*, 193(2001), 209-225
- ⁶² Favre E., Carbon dioxide recovery from post-combustion processes: Can gas permeation membranes compete with absorption ?, *Journal of Membrane Science*, 294(2007), 50-59
- ⁶³ Dai Z., Ansaloni L., Deng L., Recent advances in multi-layer composite polymeric membranes for CO₂ separation: A review, *Green Energy & Environment*, 1(2016), 102-128
- ⁶⁴ Robeson L.M., Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, *Journal of Membrane Science*, 62(1991), 165-185
- ⁶⁵ Robeson L.M., The upper bound revisited, *Journal of Membrane Science*, 320(2008), 390-400
- ⁶⁶ Islam M.N., Zhou W., Honda T., Tanaka K., Kita H., Okamoto K., Preparation and gas separation performance of flexible pyrolytic membranes by low-temperature pyrolysis of sulfonated polyimides, *Journal of Membrane Science*, 261(2005), 17-26
- ⁶⁷ Ren J., Chung T.S., Li D., Wang R., Liu Y., Development of asymmetric 6FDA- 2,6DAT hollow fiber membranes for CO₂/CH₄ separation 1. The influence of dope composition and rheology on membrane morphology and separation performance, *Journal of Membrane Science*, 207(2002), 227-240
- ⁶⁸ MacKnight W.J., Karasz F.E., 4 - Polymer blends, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, 7(1989), 111-130
- ⁶⁹ Reijerkerk S.R., Nijmeijer K.R., Freeman B.D., Wessling M., On the effects of plasticization in CO₂/light gas separation using polymeric solubility selective membranes, *Journal of Membrane Science*, 367(2011), 33-44
- ⁷⁰ Quan S., Li S.W., Xiao Y.C., Shao L., CO₂-selective mixed matrix membranes (MMMs) containing graphene oxide (GO) for enhancing sustainable CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 56(2017), 22-29
- ⁷¹ Hu J., Cai H., Ren H., Wei Y., Xu Z., Liu H., Hu Y., Mixed-matrix membrane hollow fibers of Cu₃(BTC)₂ MOF and polyimide for gas separation and adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(2010), 12605-12612

- ⁷² Kotowicz J., Chmielniak T., Janusz-Szymańska K., The Influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant, *Energy*, 35(2010), 841-850
- ⁷³ Favre E., Bounaceur R., Roizard D., Biogas, membranes and carbon dioxide capture, *Journal of Membrane Science*, 328(2009), 11-14
- ⁷⁴ Merkel T., Amo K., Baker R., Daniels R., Friat B., He Z., Lin K., Serbanescu A., Membrane process to sequester CO₂ from power plant flue gas, *Membrane Technology and Research, Inc.*, (2009), 35 pp
- ⁷⁵ Amo K., He Z., Kaschemekat J., Merkel T., Mohammed M., Pande S., Wei X., White S., Slipstream testing of a membrane CO₂ capture process, *Membrane Technology and Research, Inc.*, (2012), 19 pp
- ⁷⁶ Ruthven D.M., Principles of adsorption and adsorption processes, Hoboken, John Wiley & Sons Eds., (1984), 433 pp
- ⁷⁷ Ruthven D.M., Farooq S., Knaebel K.S., Pressure swing adsorption, Weinheim, Wiley-VCH Eds., (1994), 352 pp
- ⁷⁸ Zhang J., Webley P.A., Cycle development and design for CO₂ capture from flue gas by vacuum swing adsorption, *Environmental Science & Technology*, 42(2008), 563-569
- ⁷⁹ Delgado J.A., Uguina M.A., Sotelo J.L., Agueda V.I., Sanz A., Gomez P., Numerical analysis of CO₂ concentration and recovery from flue gas by novel vacuum swing adsorption cycle, *Computers and Chemical Engineering*, 35(2011), 1010-1019
- ⁸⁰ Shen C., Yu J., Li P., Grande C.A. et Rodrigues A.E., Capture of CO₂ from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads, *Adsorption*, 17(2011), 179-188
- ⁸¹ Li G., Xiao P., Webley P.A., Zhang J., Singh R. et Marshall M., Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X, *Adsorption*, 14(2008), 415-422
- ⁸² Zhang J., Webley P.A., Xiao P., Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas, *Energy Conversion and Management*, 49(2008), 346-356
- ⁸³ Liu Z., Grande C.A., Li P., Yu J. et Rodrigues A.E., Multi-bed vacuum pressure swing adsorption for carbon dioxide capture from flue gas, *Separation and Purification Technology*, 81(2011), 307-317
- ⁸⁴ Liu Z., Wang L., Kong X., Li P., Yu J. et Rodrigues A.E., Onsite CO₂ capture from flue gas by an adsorption process in a coal-fired power plant, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2012), 7355- 7363
- ⁸⁵ Yu C.H., Huang C.H., Tan C.S., A Review of CO₂ capture by absorption and adsorption, *Aerosol and Air Quality Research*, 12(2012), 745-769
- ⁸⁶ Bonnefant D., Kharoune M., Niquette P., Mimeault M., Hausler R., Advances in principal

factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites, *Science and Technology of Advanced Materials*, 9(2008), 13007

⁸⁷ Chue K.T., Kim J.N., Yoo Y.J., Cho S.H., Yang R.T., Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO₂ recovery from flue gas by pressure swing adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(1995), 591-598

⁸⁸ Ogungbenro A.E., Quang D.V., Al-Ali K., Abu-Zahra M.R.M., Activated Carbon from Date Seeds for CO₂ Capture Applications, *Energy Procedia*, 114(2017), 2313-2321

⁸⁹ Serafin J., Narkiewicz U., Morawski A.W., Wróbel R.J., Michalkiewicz B., Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions, *Journal of CO₂ Utilization*, 18(2017), 73-79

⁹⁰ Xu D., Zhang J., Li G., Xiao P., Webley P., Zhai Y., Effect of water vapor from power station flue gas on CO₂ capture by vacuum swing adsorption with activated carbon, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(2011), 169-174

⁹¹ Radosz M., Hu X.D., Kruktrakmelis K., Shen, Y.Q., Flue-gas carbon capture on carboneous sorbents, toward a low-cost multifunctional carbon filter for “green” energy producers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(2008), 3783-3794

⁹² Abdullahi T., Zawati H., Mohd Hafiz O., A review on sustainable synthesis of zeolite from kaolinite resources via hydrothermal process, *Advanced Powder Technology*, 28(2017), 028

⁹³ Mutsuo I., Takehito N., Thi P., Yasuo N., Atsushi G., Kenjiro H., Shinobu O., Tadashi S., Andraž K., Peter J., Denis A., NMR study of thermally activated paramagnetism in metallic low-silica X zeolite filled with sodium atoms, *Physical Review B*, 87(2012), 075138

⁹⁴ Hedin N., Andersson L., Bergström L., Yan J., Adsorbents for the postcombustion capture of CO₂ using rapid temperature swing or vacuum swing adsorption, *Applied Energy*, 104(2013), 418-433

⁹⁵ Zhang Z., Zhang W., Chen X., Xia Q., Li Z., Adsorption of CO₂ on zeolite 13X and activated carbon with higher surface area, *Separation Science and Technology*, 45(2010), 710-719

⁹⁶ Brandani F., Ruthven D.M., The effect of water on the adsorption of CO₂ and C₃H₈ on type X zeolites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(2004), 8339-8344

⁹⁷ Wang Y., LeVan M.D., Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(2010), 3189-3195

⁹⁸ Gupta M., Coyle I., Thambimuthu K., Strawman document for CO₂ capture and storage technology roadmap, Calgary, Alberta, CANMET Energy Technology Centre, (2003), 89 pp

⁹⁹ Mondal M.K., Balsora H.K., Varshney P., Progress and trends in CO₂ capture/separation technologies: A review, *Energy*, 46(2012), 431-441

¹⁰⁰ Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., Functional porous coordination polymers, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(2004), 2334-2375

- ¹⁰¹ Batten S.R., Champness N.R., Chen X.-M., Garcia-Martinez J., Kitagawa S., Öhrström L., O’Keeffe M., Suh M. P., Reedijk J., Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines, *CrystEngComm*, 14(2012), 3001-3004
- ¹⁰² Zhao X., Wang Y., Li D.S., Bu X., Feng P., Metal–organic frameworks for separation, *Advanced Materials*, 30(2018), 869-932
- ¹⁰³ Hoskins B.F., Robson R.J., Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cu}^{\text{I}}\text{Zn}^{\text{II}}(\text{CN})_4]$ and $\text{CuI}[4,4',4'',4'''\text{-tetracyanotetraphenylmethane}] \text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, *Journal of the American Chemical Society*, 112(1990), 1546-1554
- ¹⁰⁴ Li H., Eddaoudi M., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402(1999), 276-279
- ¹⁰⁵ Chui S.S.Y., Lo S.M.F., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I.D., A chemically functionalizable nanoporous material $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$, *Science*, 283(1999), 1148-1150
- ¹⁰⁶ Bradshaw D., Claridge J.B., Cussen E.J., Prior T.J., Rosseinsky M.J., Design, chirality, and flexibility in nanoporous molecule-based materials, *Accounts of Chemical Research*, 38(2005), 273-282
- ¹⁰⁷ Horike S., Shimomura S., Kitagawa S., Soft porous crystals, *Nature Chemistry*, 1(2009), 695-704
- ¹⁰⁸ Sun J., Zhang X., Zhang A., Liao C., Preparation of Fe-Co based MOF-74 and its effective adsorption of arsenic from aqueous solution, *Journal of Environmental Science*, 80(2018), 197-207
- ¹⁰⁹ To T.A., Vo Y.H., Nguyen H.T., Ha P.T., Doan S.H., Doan T.L., Phan N.T., Iron-catalyzed one-pot sequential transformations: synthesis of quinazolinones via oxidative Csp³H bond activation using a new metal-organic framework as catalyst, *Journal of Catalysis*, 370(2019), 11-20
- ¹¹⁰ He J., Li G., Hu Y., Aptamer-involved fluorescence amplification strategy facilitated by directional enzymatic hydrolysis for bioassays based on a metal-organic framework platform: Highly selective and sensitive determination of thrombin and oxytetracycline, *Microchimica Acta*, 184(2017), 2365-2373
- ¹¹¹ Li J., Yang J., Li L., Li J., Separation of CO₂/CH₄ and CH₄/N₂ mixtures using MOF-5 and Cu₃(BTC)₂, *Journal of Energy Chemistry*, 23(2014), 453-460
- ¹¹² Tranchemontagne D.J., Mendoza-Corte J.L., O’Keeffeand M., Yaghi O.M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 38(2009), 1257-1283
- ¹¹³ Rocío-Bautista P., Taima-Mancera I., Pasán J., Pino V., Metal-organic frameworks in green analytical chemistry, *Separations*, 6(2019), 33

- ¹¹⁴ Pineiro-Lopez L., Arcís-Castillo Z., Muñoz M.C., Real J.A., Clathration of five-membered aromatic rings in the bimetallic spin crossover metal-organic framework [Fe (TPT)_{2/3}{MI (CN)₂}₂].G(MI=Ag,Au), *Crystal Growth & Design*, 14(2014), 6311-6319
- ¹¹⁵ Wang D., He H., Chen X., Feng S., Niu Y., Sun D., A 3D porous metal-organic framework constructed of 1D zigzag and helical chains exhibiting selective anion exchange, *CrystEngComm*, 12(2010), 1041-1043
- ¹¹⁶ Wu J.Y., Chao T.C., Zhong M.S., Influence of counteranions on the structural modulation of silver-di (3-pyridylmethyl) amine coordination polymers, *Crystal Growth & Design*, 13(2013), 2953-2964
- ¹¹⁷ Qiu S., Zhu G., Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties, *Coordination Chemistry Reviews*, 253(2009), 2891-2911
- ¹¹⁸ Zhang Y., Bo X., Nsabimana A., Han C., Li M., Guo L., Electrocatalytically active cobalt-based metal-organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(2015), 732-738
- ¹¹⁹ Shen L., Wu W., Liang R., Lin R., Wu L., Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66 (NH₂) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst, *Nanoscale*, 5(2013), 9374-9382
- ¹²⁰ Sabouni R., Kazemian H., Rohani S., Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework, *Chemical Engineering & Technology*, 35(2012), 1085-1092
- ¹²¹ Phang W.J., Lee W.R., Yoo K., Ryu D.W., Kim B., Hong C.S., pH-dependent proton conducting behavior in a metal-organic framework material, *Angewandte Chemie International Edition*, 53(2014), 8383-8387
- ¹²² Jhung S.H., Yoon J.W., Hwang J.S., Cheetham A.K., Chang J.S., Facile synthesis of nanoporous nickel phosphates without organic templates under microwave irradiation, *Chemistry of Materials*, 17(2005), 4455-4460
- ¹²³ Zhang W.X., Yang Y.Y., Zai S.B., Ng S.W., Chen X.M., Syntheses, structures and magnetic properties of dinuclear copper (II)-lanthanide (III) complexes bridged by 2-hydroxymethyl-1-methylimidazole, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 5(2008), 679-685
- ¹²⁴ Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K., Pastre J., Metal-organic frameworks-prospective industrial applications, *Journal of Materials Chemistry*, 16(2006), 626-636
- ¹²⁵ Van Assche T.R., Desmet G., Ameloot R., De Vos D.E., Terryn H., Denayer J.F., Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158(2012), 209-213
- ¹²⁶ Campagnol N., Souza E.R., De Vos D.E., Binnemans K., Franssaer J., Luminescent terbium-containing metal-organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives, *Chemical Communications*, 50(2014), 12545-

12547

- ¹²⁷ Hoskins B.F., Robson R., Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *Journal of the American Chemical Society*, 111 (1989), 5962-5964
- ¹²⁸ Boldyrev V.V., Tkacova K., Mechanochemistry of solids: past, present, and prospects, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, 8(2000), 121-132
- ¹²⁹ Lazuen-Garay A., Pichon A., James S.L., Solvent-free synthesis of metal complexes, *Chemical Society Reviews*, 36(2007), 846-855
- ¹³⁰ Beldon P.J., Fabian L., Stein R.S., Thirumurugan A., Cheetham A.K., Friscic T., Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry, *Angewandte Chemie International Edition*, 122(2010), 9834-9837
- ¹³¹ Li B., Wen H.-M., Zhou W., Chen B., Porous Metal–organic frameworks for gas storage and separation: What, how, and why ?, *Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(2014), 3468-3479
- ¹³² Ma S., Zhou H.-C., Gas storage in porous Metal–organic frameworks for clean energy applications, *Chemical Communications*, 46(2010), 44-53
- ¹³³ Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage, *Science*, 295(2002), 469-472
- ¹³⁴ Batten S.R., Robson R., Interpenetrating nets: ordered, periodic entanglement, *Angewandte Chemie International Edition*, 37(1998), 1460-1494
- ¹³⁵ Yaghi O.M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T.L., Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids, *Accounts of Chemical Research*, 31(1998), 474-484
- ¹³⁶ Serre C., Millange F., Thouvenot C., Noguès M., Marsolier G., Louër D., Férey G., Very large breathing effect in the first nanoporous Chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002), 13519-13526
- ¹³⁷ Serre C., Millange F., Surblé S., Férey G., A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units, *Angewandte Chemie International Edition*, 43(2004), 6285-6289
- ¹³⁸ Serre C., Mellot-Draznieks C., Surble S., Audebrand N., Filinchuk Y., Férey G., Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks, *Science*, 315 (2007), 1828-1831
- ¹³⁹ Mehio N., Dai S., Jiang D., Quantum Mechanical Basis for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules, *Journal of Physical Chemistry A*, 118(2014), 1150-1154
- ¹⁴⁰ Bux H., Liang F., Li Y., Cravillon J., Wiebcke M., Caro J., Zeolitic Imidazolate Framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis,

Journal of the American Chemical Society, 131(2009), 16000-16001

¹⁴¹ Li Y.-S., Liang F.-Y., Bux H., Feldhoff A., Yang W.-S., Caro J., Molecular sieve membrane: supported metal-organic framework with high hydrogen selectivity, *Angewandte Chemie International Edition*, 49(2010), 548-551

¹⁴² Li D., Zhang P., Kang, Q., Han Y., Shen D., Investigation of the effect of energy variation and structure change on the adsorption of volatile organic compounds in ZIF-8 by a DFT approach, *Microporous and Mesoporous Materials*, 248(2017), 84-90

¹⁴³ Liang W., Babarao R., D'Alessandro D. M., Microwave-assisted solvothermal synthesis and optical properties of tagged MIL-140A metal-organic frameworks, *Inorganic Chemistry*, 52(2013), 12878-12880

¹⁴⁴ Huang A., Caro J., Covalent post-functionalization of Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 membrane for enhanced hydrogen selectivity, *Angewandte Chemie International Edition*, 50(2011), 4979-4982

¹⁴⁵ Liang W., Babarao R., Churchoan T.L., D'Alessandro D.M., Tuning the cavities of zirconium-based MIL-140 frameworks to modulate CO₂ adsorption, *Chemical Communications*, 56(2015)

¹⁴⁶ He Y., Zhou W., Qian G., Chen B., Methane storage in metal-organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 43(2014), 5657-5678

¹⁴⁷ Meek S., Teich-McGoldrick S., Perry J.J., Greathouse J.A., Allendorf M.D., Effects of polarizability on the adsorption of noble gases at low pressures in monohalogenated isorecticular metal-organic frameworks, *Journal of Chemical Physics C*, 116(2012), 9765-19772

¹⁴⁸ Hulvey Z., Lawler K., Qiao Z., Zhou J., Fairen-Jimenez D., Snurr R. Q., Ushakov S.V., Navrotsky A., Brown C. M., Forster P.M., Noble gas adsorption in Copper Trimesate, HKUST-1: An experimental and computational study, *Journal of Chemical Physics C*, 117(2013), 20116-20126

¹⁴⁹ Jeong N.C., Samanta B., Lee C.Y., Farha O.K., Hupp J.T., Coordination-chemistry control of proton conductivity in the iconic metal-organic framework material HKUST-1, *Journal of the American Chemical Society*, 134(2012), 51-54

¹⁵⁰ Torrisi A., Mellot-Draznieks C., Bell R.G., Impact of ligands on CO₂ adsorption in metal-organic frameworks: First principles study of the interaction of CO₂ with functionalized benzenes. II. Effect of polar and acidic substituents, *Journal of Chemical Physics*, 132(2010), 044705

¹⁵¹ Yu J., Xie L.-H., Li J.-R., Ma Y., Seminario J.M., Balbuena P.B., CO₂ capture and separations using MOFs: Computational and experimental studies, *Chemical Reviews*, 117(2017), 9674-9754

¹⁵² Howarth A.J., Liu Y., Li P., Li Z., Wang T.C., Hupp J.T., Farha O.K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks, *Nature Reviews Materials*, 1(2016), 15018

- ¹⁵³ Devic T., Serre C., High valence 3p and transition metal based MOFs, *Chemical Society Reviews*, 43(2014), 6097-6115
- ¹⁵⁴ Mondloch J.E., Bury W., Fairen-Jimenez D., Kwon S., DeMarco E.J., Weston M.H., Sarjeant A.A., Nguyen S.T., Stair P.C., Snurr R.Q., Farha O.K., Hupp J.T., Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal–organic framework, *Journal of the American Chemical Society*, 135(2013), 10294-10297
- ¹⁵⁵ Leus K., Bogaerts T., De Decker J., Depauw H., Hendrickx K., Vrielinck H., Van Speybroeck V., Van Der Voort P., Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” metal organic frameworks, *Microporous Mesoporous Materials*, 226(2016), 110-116
- ¹⁵⁶ Kang I.J., Khan N.A., Haque E., Jhung S.H., Chemical and thermal stability of isotypic metal–organic frameworks: effect of metal ions, *Chemistry – A European Journal*, 17(2011), 6437-6442
- ¹⁵⁷ Wu H., Yildirim T., Zhou W., Exceptional mechanical stability of highly porous zirconium metal–organic framework UiO-66 and its important implications, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(2013), 925-930
- ¹⁵⁸ Tan J.-C., Civalleri B., Lin C.-C., Valenzano L., Galvelis R., Chen P.-F., Bennett T.D., Mellot-Draznieks C., Zicovich-Wilson C.M., Cheetham A.K., Exceptionally low shear modulus in a prototypical imidazole-based metal-organic framework, *Physical Chemistry Letters*, 108 (2012), 095502
- ¹⁵⁹ Tan J.C., Cheetham A.K., Mechanical properties of hybrid inorganic–organic framework materials: establishing fundamental structure–property relationships, *Chemical Society Reviews*, 40(2011), 1059-1080
- ¹⁶⁰ Yang C., Wang X., Omary M.A., Fluorous metal–organic frameworks for high-density gas adsorption, *Journal of the American Chemical Society*, 129(2007), 15454-15455
- ¹⁶¹ Cook T.R., Zheng Y.R., Stang P.J., Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials, *Chemical Reviews*, 113(2013), 734-777
- ¹⁶² Recent developments in Metal-organic Frameworks and implications for carbon capture <https://jclfss.weebly.com/design-and-cost.html>. Consulté le 02/04/2021
- ¹⁶³ Strathmann H., Giorno L., Drioli E., Introduction to membrane science and technology, Rome, Lazio, Consiglio Nazionale delle Ricerche, (2011), 394 pp
- ¹⁶⁴ Xiao Y., Low B.T., Hosseini S.S., Chung T.S., Paul D.R., The strategies of molecular architecture and modification of polyimide-based membranes for CO₂ removal from natural gas-A, *Progress in Polymer Science*, 34(2009), 561-580
- ¹⁶⁵ Kim H.W., Park H.B., Gas diffusivity, solubility and permeability in polysulfone–poly(ethylene oxide) random copolymer membranes, *Journal of Membrane Science*, 372(2011), 116-124

- ¹⁶⁶ Kim S., Lee Y.M., High performance polymer membranes for CO₂ separation, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2(2013), 238-244
- ¹⁶⁷ Karunakaran M., Shevate R., Kumara M., Peinemann K.-V., CO₂-selective PEO–PBT (PolyActive™)/graphene oxide composite membranes, *Chemical Communications*, 75(2015), 14187-14190
- ¹⁶⁸ Yoshino M., Ito K., Kita H., Okamoto K.-I., Effects of hard-segment polymers on CO₂/N₂ gas-separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(2000), 1707-1715
- ¹⁶⁹ Park, H.B., Kim, C.K., Lee, Y.M., Gas Separation Properties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes, *Journal of Membrane Science*, 204(2002), 257-269
- ¹⁷⁰ Kargari A., Rezaeinia S., State-of-the-art modification of polymeric membranes by PEO and PEG for carbon dioxide separation: A review of the current status and future perspectives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*; 84 (2020), 1-22
- ¹⁷¹ Bandehali S., Moghadassi A., Parvizian F., Hosseini S.M., Matsuura T., Joudaki E., Advances in high carbon dioxide separation performance of poly (ethylene oxide)-based membranes, *Journal of Energy Chemistry*, 46(2020), 30-52
- ¹⁷² Meshkat S., Kaliaguine S., Rodrigue D., Mixed matrix membranes based on amine and non-amine MIL-53(Al) in Pebax® MH-1657 for CO₂ separation, *Separation and Purification Technology*, 200(2018), 177-190
- ¹⁷³ Strathmann H., *Membrane Separation Processes*, 3. Membrane Preparation and Membrane Module Constructions, Weinheim, Wiley-VCH Eds., (2011), 512 pp
- ¹⁷⁴ Ding J., Wu K., Wu P., Development of nanofiltration membranes using mussel-inspired sulfonated dopamine for interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, 598(2020), 117658
- ¹⁷⁵ Denes F. S., Manolache S., Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer, *Progress in Polymer Science*, 29(2004), 815-885
- ¹⁷⁶ Ismail A.F., Khulbe K.C., Matsuura T., *Reverse Osmosis*, Oxford, Elsevier Science Eds., (2019), 302 pp
- ¹⁷⁷ Kesting R.E., Concerning the microstructure of dry-RO membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 17(1973), 1771-1785
- ¹⁷⁸ Caneba G.T., Soong D.S., Polymer membrane formation through the thermal-inversion process. 1. Experimental study of membrane structure formation, *Macromolecules*, 18(1985), 2538-2545
- ¹⁷⁹ Buonomenna M.G., Macchi P., Davoli M., Drioli E., Poly(vinylidene fluoride) membranes by phase inversion: the role the casting and coagulation conditions play in their morphology, crystalline structure and properties, *European Polymer Journal*, 43(2007), 1557-1572

- ¹⁸⁰ Solimando X., Nouveaux matériaux polymères pour la capture du CO₂ par un procédé de séparation membranaire, Thèse, Université de Lorraine, (2016)
- ¹⁸¹ Hirayama Y., Kase Y., Tanihara N., Sumiyama Y., Kusuki Y., Haraya K., Permeation properties to CO₂ and N₂ of poly (ethylene oxide)-containing and crosslinked polymer films, *Journal of Membrane Science*, 160(1999), 87-99
- ¹⁸² Cussler E.L., Aris R., Bhowan A., On the limit of facilitated diffusion, *Journal of Membrane Science*, 43(1989), 149-164
- ¹⁸³ Ward W.J., Robb W.L., Carbon dioxide-oxygen separation: facilitated transport of carbon dioxide across a liquid film, *Science*, 156(1967), 1481-1484
- ¹⁸⁴ Way J.D., Noble R.D., Reed D.L., Ginley G.M., Jarr L.A., Facilitated transport of CO₂ in ion exchange membranes, *AIChE Journal*, 33(1987), 480-487
- ¹⁸⁵ Matsuyama H., Terada A., Nakagawara T., Kitamura Y., Teramoto M., Facilitated transport of CO₂ through polyethylenimine/poly(vinyl alcohol) blend membrane, *J Journal of Membrane Science*, 163(1999), 221-227
- ¹⁸⁶ Deng L., Kim T.-J., Hagg M.-B., Facilitated transport of CO₂ in novel PVAm/PVA blend membrane, *Journal of Membrane Science*, 340(2009), 154-163
- ¹⁸⁷ Zou J., Ho W., CO₂ selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol), *Journal of Membrane Science*, 286(2006), 310-321
- ¹⁸⁸ Bao L., Trachtenberg M.C., Facilitated transport of CO₂ across a liquid membrane: comparing enzyme, amine, and alkaline, *Journal of Membrane Science*, 280(2006), 330-334
- ¹⁸⁹ Ismail A., David L., A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 193(2001), 1-18
- ¹⁹⁰ Caro J., Noack M., Zeolite membranes – recent developments and progress, *Microporous Mesoporous Materials*, 115(2008), 215-233
- ¹⁹¹ Smart S., Lin C.X.C., Ding L., Thambimuthu K., Costa, J.C.D., Ceramic membranes for gas processing in coal gasification, *Energy & Environmental Science*, 3(2010), 268-278
- ¹⁹² Ockwig N.W., Nenoff T.M., Membranes for hydrogen separation, *Chemical Reviews*, 107(2007), 4078-4110
- ¹⁹³ Dong J., Lin Y.S., Hu M.Z.-C., Peascoe R. A., Payzant E.A., Template-removal-associated microstructural development of porous-ceramic-supported MFI zeolite membranes, *Microporous Mesoporous Materials*, 34(2000), 241-253
- ¹⁹⁴ Tiscornia I. Valencia S. Corma A. Téllez C. Coronas J. Santamaría J., Preparation of ITQ-29 (Al-free zeolite A) membranes, *Microporous Mesoporous Materials*, 110(2008), 303-309
- ¹⁹⁵ Shah M., Kwon H.T., Tran V., Sachdeva S., Jeong H.-K., One step in situ synthesis of supported zeolitic imidazolate framework ZIF-8 membranes: role of sodium formate, *Microporous Mesoporous Mater*, 165(2013), 63-69

- ¹⁹⁶ Venna S.R., Carreon M.A., Metal-organic framework membranes for carbon dioxide separation, *Chemical Engineering Science*, 124(2015), 3-19
- ¹⁹⁷ Pan Y., Lai Z., Sharp separation of C2/C3 hydrocarbon mixtures by zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) membranes synthesized in aqueous solutions, *Chemical Communications*, 47(2011), 10275-10277
- ¹⁹⁸ Ranjan R., Tsapatsis M., Microporous Metal organic framework membrane on porous support using the seeded growth method, *Chemistry of Materials*, 21(2009), 4920-4924
- ¹⁹⁹ Guerrero V.V., Yoo Y., McCarthy M.C., Jeong H.-K., HKUST-1 membranes on porous supports using secondary growth, *Journal of Materials Chemistry*, 20(2010), 3938-3943
- ²⁰⁰ Zhang Y., Gao Q., Lin Z., Zhang T., Xu J., Tan Y., Tian W., Jiang L., Constructing free standing metal organic framework MIL-53 membrane based on anodized aluminum oxide precursor, *Scientific Reports*, 4(2015), 4947
- ²⁰¹ Liu Y., Hu E., Khan E.A., Lai Z., Synthesis and characterization of ZIF-69 membranes and separation for CO₂/CO mixture, *Journal of Membrane Science*, 353 (2010), 36-40
- ²⁰² Blanchard L.A., Gu Z., Brennecke J.F., High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems, *The Journal of Physical Chemistry*, 105(2001), 2437-2444
- ²⁰³ Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R., Gas separations using non-hexafluorophosphate [PF₆]⁻ anion supported ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 238(2004), 57-63
- ²⁰⁴ Mahurin S.M., Lee J.S., Baker G.A., Luo H., Dai S., Performance of nitrile-containing anions in task-specific ionic liquids for improved CO₂/N₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 353(2010), 177-183
- ²⁰⁵ Close J.J., Farmer K., Moganty S.S., Baltus R.E., CO₂/N₂ separations using nanoporous alumina-supported ionic liquid membranes: effect of the support on separation performance, *Journal of Membrane Science*, 390-391(2012), 201-210
- ²⁰⁶ Santos E., Albo J., Irabien A., Acetate based supported ionic liquid membranes (SILMs) for CO₂ separation: Influence of the temperature, *Journal of Membrane Science*, 452(2014), 277-283
- ²⁰⁷ Bara J.E., Hoek E.M.V., Tarabara V.V., *Ionic Liquids in Gas Separation Membranes*, *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, New York, John Wiley & Sons Eds., (2013), 2390 pp
- ²⁰⁸ Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan D., Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes, *Journal of Membrane Science*, 327(2009), 41-48
- ²⁰⁹ Voss B.A., Bara J.E., Gin D.L., Noble R.D., Physically gelled ionic liquids: solid membrane materials with liquid like CO₂ gas transport, *Chemistry of Materials*, 21(2009), 3027-3029

- ²¹⁰ Bernardo P., Jansen J.C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová, V., Kačírková M., Clarizia G., Gas transport properties of Pebax®/room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97(2012), 73-82
- ²¹¹ Hu X., Tang J., Blasig A., Shen Y., Radosz M., CO₂ permeability, diffusivity and solubility in polyethylene glycol-grafted polyionic membranes and their CO₂ selectivity relative to methane and nitrogen, *Journal of Membrane Science*, 281(2006), 130-138
- ²¹² Linitch O.M., Fenelonov V.B., Lapkin A.A., Okkel L.G., Terskikh V.V., Zamaraev K.I., Intrinsic microporosity and gas transport in polyphenylene oxide polymers, *Microporous and Mesoporous Materials*, 31(1999), 97-110
- ²¹³ Budd P.M., *Sustainable Nanoscale Engineering: Chapter 9 - Polymers of Intrinsic Microporosity and Their Potential in Process Intensification*, Oxford, Elsevier Eds., (2020), 474 pp
- ²¹⁴ Ghanem B.S., McKeown N.B., Budd P.M., Al-Harbi N.M., Fritsch D., Heinrich K., Starannikova L., Tokarev A., Yampolskii Y., Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a novel group of polymers with intrinsic microporosity: PIM-polyimides, *Macromolecules*, 42(2009), 7881-7888
- ²¹⁵ Carta M., Croad M., Malpass-Evans R., Jansen J.C., Bernardo P., Clarizia G., Friess K., Lanč M., McKeown N.B., Triptycene induced enhancement of membrane gas selectivity for microporous Tröger's base polymers, *Advanced Materials*, 26(2014), 3526-3531
- ²¹⁶ Dong G., Lee Y.M., *Comprehensive Membrane Science and Engineering. 1.8 Thermally Rearranged Polymeric Membranes: Materials and Applications*, Oxford, Elsevier Eds., (2017), 1720 pp
- ²¹⁷ Han S.H., Lee J.E., Lee K.J., Park H.B., Lee Y.M., Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement, *Journal of Membrane Science*, 357(2010), 143-151
- ²¹⁸ Sanders D.F., Smith Z.P., Ribeiro Jr. C.P., Guo R., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D., Gas permeability, diffusivity, and free volume of thermally rearranged polymers based on 3,3'-dihydroxy-4,4'-diamino-biphenyl (HAB) and 2,2'-bis-(3,4-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane dianhydride (6FDA), *Journal of Membrane Science*, 409-410, (2012), 232-241
- ²¹⁹ Kim S., Seong J.G., Do Y.S., Lee Y.M., Gas sorption and transport in thermally rearranged polybenzoxazole membranes derived from polyhydroxylamides, *Journal of Membrane Science*, 474(2015), 122-131
- ²²⁰ Rizzuto C., Caravella A., Brunetti A., Park C.H., Lee Y.M., Drioli E., Barbieri G., Tocci E., Sorption and Diffusion of CO₂/N₂ in gas mixture in thermally-rearranged polymeric membranes: A molecular investigation, *Journal of Membrane Science*, 528(2017), 135-146
- ²²¹ Liu Q., Paul D.R., Freeman B.D., Gas permeation and mechanical properties of thermally rearranged (TR) copolyimides, *Polymer*, 82(2016), 378-391

- ²²² Paul D.R., Kemp D.R., The diffusion time lag in polymer membranes containing adsorptive fillers, *Journal of Polymer Science*, 41(1973), 79-93
- ²²³ Mahajan R., Vu D.Q., Koros W.J., Mixed matrix membrane materials: an answer to the challenges faced by membrane based gas separations today?, *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 33(2002), 77-86
- ²²⁴ Jeazet H.B.T., Staudt C., Janiak, C., Metal–organic frameworks in mixed-matrix membranes for gas separation, *Dalton Transactions*, 41(2012), 14003-14027
- ²²⁵ Liu C., Kulprathipanja S., Hillock A.M.W., Husain S., Koros W.J., Recent progress in mixed-matrix membranes. *Advanced membrane technology and applications*, Hoboken, John Wiley & Sons Eds., (2008), 787-819
- ²²⁶ Merkel T.C., Freeman B.D., Spontak R.J., He Z., Pinnau I., Meakin P., Hill A.J., Ultrapervious, reverse-selective nanocomposite membranes, *Science*, 296(2002), 519-522
- ²²⁷ Weng T.-H., Tseng H.-H., Wey M.-Y., Fabrication and characterization of poly(phenylene oxide)/SBA-15/carbon molecule sieve multilayer mixed matrix membrane for gas separation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2010), 6971-6983
- ²²⁸ Shen Y., Lua A.C., Preparation and characterization of mixed matrix membranes based on PVDF and three inorganic fillers (fumed nonporous silica, zeolite 4A and mesoporous MCM-41) for gas separation, *Chemical Engineering Journal*, 192(2012), 201-210
- ²²⁹ Majeed S., Filiz V., Shishatskiy S., Wind J., Abetz C., Abetz V., Pyrene-POSS nanohybrid as a dispersant for carbon nanotubes in solvents of various polarities: its synthesis and application in the preparation of a composite membrane, *Nanoscale Research Letters*, 7(2012), 296-307
- ²³⁰ Goh P.S., Ismail A.F., Sanip S.M., Ng B.C., Aziz M., Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 81(2011), 243-264
- ²³¹ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations, *Separation and Purification Technology*, 81(2011), 31-40
- ²³² Hsieh J.O., Balkus Jr. K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., MIL-53 frameworks in mixed-matrix membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196(2014), 165-174
- ²³³ Car A., Stropnik C., Peinemann K.-V., Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation, *Desalination*, 200(2006), 424-426
- ²³⁴ Bagri F., Mansourpanah Y., Improvement of the performance of PDMS top layer of mixed matrix membrane incorporated with treated ZIF-8 for gas separation, *Journal of Membrane Science & Research*, 7(2021), 111-117

- ²³⁵ Chung T.-S., Jiang L.Y., Li Y., Kulprathipanja S., Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32(2007), 483-507
- ²³⁶ Mahajan R., Burns R., Schaeffer M., Koros W.J., Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 86(2002), 881-890
- ²³⁷ Kesting R.E., *Synthetic polymeric membranes: Structural perspective* 2nd edition, New York, John Wiley & Sons Eds., (1985), 348 pp
- ²³⁸ Yampolskii Y., Pinnau P., Freeman B., *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, Chichester, John Wiley & Sons Eds., (2006), 445 pp
- ²³⁹ Ordoñez M.J.C., Balkus K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361(3010), 28-37
- ²⁴⁰ Carter D., Tezel F.H., Kruczek B., Kalipcilar H., Investigation and comparison of mixed matrix membranes composed of polyimide matrimid with ZIF – 8, silicalite, and SAPO – 34, *Journal of Membrane Science*, 544(2017), 35-46
- ²⁴¹ Van Essen M., Montrée E., Houben M., Borneman Z., Nijmeijer K., Magnetically aligned and enriched pathways of Zeolitic Imidazolate Framework 8 in Matrimid mixed matrix membranes for enhanced CO₂ permeability, *Membranes*, 7(2020), 155
- ²⁴² Song Q., Nataraj S. K., Roussenova M. V., Tan J. C., Hughes D. J., Li W., Sivaniah E., Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy & Environmental Science*, 5(2012), 8359
- ²⁴³ Kim J., Ha S.Y., Lee Y.M., Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, *Journal of Membrane Science*, 190(2001), 179-193
- ²⁴⁴ Chen X.Y., Kaliaguine S., Mixed gas and pure gas transport properties of copolyimide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 128(2013), 380-389
- ²⁴⁵ Jameh A.A., Mohammadi T., Bakhtiari O., Preparation of PEBAX-1074/modified ZIF-8 nanoparticles mixed matrix membranes for CO₂ removal from natural gas, *Separation and Purification Technology*, 231(2020), 115900
- ²⁴⁶ Xu L., Xiang L., Wang C., Yu J., Zhang L., Pan Y., Enhanced permeation performance of polyether-polyamide block copolymer membranes through incorporating ZIF-8 nanocrystals, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(2017), 882-891
- ²⁴⁷ Nafisi V., Hägg M.B., Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 459(2014), 244-255
- ²⁴⁸ Jomekian A., Behbahani R.M., Mohammadi T., Kargari A., High speed spin coating in fabrication of Pebax 1657 based mixed matrix membrane filled with ultra-porous ZIF-8 particles for CO₂/CH₄ separation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(2016), 440-453

- ²⁴⁹ Sánchez-Laínez J., Gracia-Guillén I., Zornoza B., Téllez C., Coronas J., Thin supported MOF based mixed matrix membranes of Pebax® 1657 for biogas upgrade, *New Journal of Chemistry*, 43(2019), 312-319
- ²⁵⁰ Sánchez-Laínez J., Ballester-Catalán M., Javierre-Ortín E., Téllez C., Coronas J., Pebax® 1041 supported membranes with carbon nanotubes prepared via phase inversion for CO₂/N₂ separation, *Dalton Transactions*, 49(2020), 2905-2913
- ²⁵¹ Sutrisna P.D., Hou J., Li H., Zhang Y., Chen V., Improved operational stability of Pebax-based gas separation membranes with ZIF-8: A comparative study of flat sheet and composite hollow fibre membranes, *Journal of Membrane Science*, 524(2017), 266-279
- ²⁵² Zornoza B., Seoane B., Zamaro J.M., Téllez C., Coronas J., Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes, *ChemPhysChem*, 12(2011), 2781-2785
- ²⁵³ Zornoza B., Tellez C., Coronas J., Gascon J., Kapteijn F., Metal organic framework based mixed matrix membranes: an increasingly important field of research with a large application potential, *Microporous Mesoporous Mater*, 166(2013), 67-78
- ²⁵⁴ Hudiono Y.C., Carlisle T.K., Bara J.E., Zhang Y., Gin D.L., Noble R.D., A three-component mixed-matrix membrane with enhanced CO₂ separation properties based on zeolites and ionic liquid materials, *Journal of Membrane Science*, 350(2010), 117-123
- ²⁵⁵ Karatay E., Kalıpçılar H., Yılmaz L., Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes, *Journal of Membrane Science*, 364(2010), 75-81
- ²⁵⁶ Hudiono Y.C., Carlisle T.K., LaFrate A.L., Gin D.L., Noble R.D., Novel mixed matrix membranes based on polymerizable room-temperature ionic liquids and SAPO-34 particles to improve CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 370(2011), 141-148
- ²⁵⁷ Yong H.H., Park H.C., Kang Y.S., Won J., Kim W.N., Zeolite-filled polyimide membrane containing 2,4,6-triaminopyrimidine, *Journal of Membrane Science*, 188(2001), 151-163
- ²⁵⁸ Keser N., Production and performance evaluation of ZIF-8 based binary and ternary mixed matrix gas separation membranes, *Middle East Technical University, Thesis*, (2012)
- ²⁵⁹ Kulprathipanja S., Separation of polar gases from nonpolar gases, *United States Patent*, (1986), patent number: 4,606,740
- ²⁶⁰ Kulprathipanja S., Kulkarni S.S., Funk E.W., Preparation of gas selective membranes. *United States Patent*, (1988), patent number: 4,751,104
- ²⁶¹ Kulprathipanja S., Neuzil R.W., Li N.N., Separation of gases by means of mixed matrix membranes. *United States Patent*, (1992), patent number: 5,127,925
- ²⁶² Kulprathipanja S., Soontraratpong J., Chiou J.J., Mixed matrix membrane for gas separation. *United States Patent*, (2005), patent number: 11/216823
- ²⁶³ Zimmerman C.M., Singh A., Koros W.J., Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 137(1997), 145-154

- ²⁶⁴ Mahajan R., Koros W.J., Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(2000), 2692-2696
- ²⁶⁵ Koros W.J., Hellums M.W., Gas separation membrane material selection criteria: differences for weakly and strongly interacting feed components, *Fluid Phase Equilibria*, 53(1989), 339-354
- ²⁶⁶ Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., Balkus K.J., Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS, *Journal of Membrane Science*, 313(2008), 170-181
- ²⁶⁷ Jomekian A., Behbahani R.M., Mohammadi T., Kargari A., CO₂/CH₄ separation by high performance co-casted ZIF-8/Pebax 1657/PES mixed matrix membrane, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 31(2016), 562-574
- ²⁶⁸ Jiang J., Recent development of in silico molecular modeling for gas and liquid separations in metal-organic frameworks, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1(2012), 138-144
- ²⁶⁹ Erucar I., Keskin S., Computational screening of metal organic frameworks for mixed matrix membrane applications, *Journal of Membrane Science*, 407–408 (2012), pp. 221-230
- ²⁷⁰ Bento A., Lourenço J.P., Fernandes A., Ribeiro M.R., Arranz-Andrés J., Lorenzo V., Cerrada M.L., Gas permeability properties of decorated MCM-41/polyethylene hybrids prepared by in-situ polymerization, *Journal of Membrane Science*, 415-416 (2012), 702-711
- ²⁷¹ Ebadi Amooghin A., Mashhadikhan S., Sanaeepur H., Moghadassi A., Matsuura T., Ramakrishna S., Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO₂ separation, *Progress in Materials Science*, 102(2018), 222-295
- ²⁷² Al-Janabi N., Hill P., Torrente-Murciano L., Garforth A., Gorgojo P., Siperstein F., Fan X., Mapping the Cu-BTC metal–organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO₂ adsorption from flue gases, *Chemical Engineering Journal*, 281(2015), 669-677
- ²⁷³ Lin K.-S., Adhikari A.K., Ku C.-N., Chiang C.-L., Kuo H., Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2012), 13865-13871
- ²⁷⁴ Peikert K., Hoffmann F., Froba M., Amino substituted Cu₃(btc)₂: a new metal–organic framework with a versatile functionality, *Chemical Communications*, 48(2012), 11196-11198
- ²⁷⁵ Lee Y.-R., Ahn W.-S., Kim J., Synthesis of metal–organic frameworks: a mini review, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(2013), 1667-1680
- ²⁷⁶ Biemmi E., Christian S., Stock N., Bein T., High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal–organic frameworks MOF-5 and HKUST-1, *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(2009), 111-117

- ²⁷⁷ Calero S., Gomez-Alvarez P., Insights into the adsorption of water and small alcohols on the open-metal sites of Cu-BTC via molecular simulation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(2015), 467-472
- ²⁷⁸ Gul-E-Noor F., Jee B., Poeppel A., Hartmann M., Himsl D., Bertmer M., Effects of varying water adsorption on a Cu₃(BTC)₂ metal–organic framework (MOF) as studied by ¹H and ¹³C solid-state NMR spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(2011), 7783-7788
- ²⁷⁹ Díaz K., Garrido L., López-González M., del Castillo L.F., Riande E., CO₂ transport in polysulfone membranes containing zeolitic imidazolate frameworks as determined by permeation and PFG NMR techniques, *Macromolecules*, 43(2009), 316-325
- ²⁸⁰ Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O’Keeffe M., Yaghi O.M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences U.S.A.*, 103(2006), 10186-10191
- ²⁸¹ Manson J.A., Chiu E.H., Permeation of liquid water in a filled epoxy resin, *Journal of Polymer Science*, 41(1973), 95-108
- ²⁸² Michaels A.S., Parker R.B., Sorption and flow of gases in polyethylene, *Journal of Polymer Science*, 41(1959), 53-71
- ²⁸³ Moore T.T., Koros W.J., Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes, *Journal of Molecular Structure*, 739(2005), 87-98
- ²⁸⁴ Rezakazemi M., Ebadi Amooghin A., Montazer-Rahmati M.M., Ismail A.F., Matsuura T., State-of-the-art membrane based CO₂ separation using mixed matrix membranes (MMMs): an overview on current status and future directions, *Progress in Polymer Science*, 39(2014), 817-861
- ²⁸⁵ Ponnammamma D., Sadasivuni K.K., Grohens Y., Guo Q., Thomas S., Carbon nanotube based elastomer composites—an approach towards multifunctional materials, *Journal of Materials Chemistry C*, 2(2014), 8446-8485
- ²⁸⁶ Mahajan R., Koros W.J., Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 2, *Polymer Engineering & Science*, 42(2002), 1432-1440
- ²⁸⁷ Henis J.M.S., Tripodi M.K., Composite hollow fiber membranes for gas separation: the resistance model approach, *Journal of Membrane Science*, 8(1981), 233-246
- ²⁸⁸ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 362(2010), 478-487
- ²⁸⁹ Buschow K.H.J., Cahn R.N., Flemings M.C., Ilshner B., Kramer E.J., Veyssiere P., Mahajan S., *Encyclopedia of materials: Science and Technology*, Oxford, Pergamon Eds., (2001), 9293-9296
- ²⁹⁰ Koros W.J., Fleming G.K., Review: Membrane-based gas separation. *Journal of Membrane Science*, 83(1993), 1-80

- ²⁹¹ Lonsdale H. K., Podall H. E., Reverse osmosis membrane research, the mechanism of membrane formation: Membrane structures and their relation to preparation conditions, Boston, Springer Eds., (1972), 504 pp
- ²⁹² Tanny G., Jagur-Grodzinski J., Dynamically formed polyelectrolyte membranes on partially cured cellulose acetate, *Desalination*, 13(1973), 53-62
- ²⁹³ Kunst B., Vajnaht Z., On the structure of concentrated cellulose acetate solutions, *Journal of Applied Polymer Science*, 21(1977), 2505-2514
- ²⁹⁴ Boom R.M., Wienk I.M., van den Boomgaard T.H., Smolders C.A., Microstructures in phase inversion membranes. Part 2. The role of a polymeric additive, *Journal of Membrane Science*, 73(1992), 277-292
- ²⁹⁵ Reuvers A.J., van den Berg J.W.A., Smolders C.A., Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part I. A model to describe mass transfer during immersion precipitation, *Journal of Membrane Science*, 34(1987), 45-65
- ²⁹⁶ Tan J.M.A., Matsuura T., Effect of nonsolvent additive on the surface morphology and the gas separation performance of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)oxide membranes, *Journal of Membrane Science*, 160(1999), 7-16
- ²⁹⁷ Leblanc N., Membranes asymétriques à base d'un polyimide fluoré : relation entre conditions d'élaboration, morphologies et performances en perméation gazeuse, Thèse, Université de Rouen, (2000)
- ²⁹⁸ Drioli, E., Nakagaki, M., Membranes and membrane processes preparation of microporous membranes by phase inversion processes, Boston, Springer Eds., (1986), 663 pp
- ²⁹⁹ Panine P., Membranes polymères asymétriques : instabilité diffusionnelle et initiation des macrovides, Thèse, Université de Grenoble I, (1998)
- ³⁰⁰ Perez S., Analyse des processus mis en jeu dans la formation des milieux membranaires polymères. Membranes de permeation gazeuse en polyimide, Thèse, Université Paris VI, (1991)
- ³⁰¹ Reuvers A.J., Smolders C.A., Formation of membranes by means of immersion precipitation: Part II. the mechanism of formation of membranes prepared from the system cellulose acetate-acetone-water, *Journal of Membrane Science*, 34(1987), 67-86
- ³⁰² Rosenthal U., Nechushtan J., Kedem A., Lancet D., Frommer M.A., An apparatus for studying the mechanism of membrane formation, *Desalination*, 9(1971), 193-200
- ³⁰³ Kim H.J., Tabe-Mohammadi A., Kumar A., Fouda A.E., Asymmetric membranes by a two-stage gelation technique for gas separation: formation and characterization, *Journal of Membrane Science*, 161(1999), 229-238
- ³⁰⁴ Pinnau I., Koros W.J., Qualitative skin layer formation mechanism for membranes made by dry/wet phase inversion, *Journal of Polymer Science*, 31(1996), 419-427

- ³⁰⁵ Ismail A.F., Yean L.P., Review on the development of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric membranes for gas separation through manipulation of phase inversion and rheological factors, *Journal of Applied Polymer Science*, 88(2003), 442-451
- ³⁰⁶ Uragami T., Naito Y, Sugihara M., Studies on synthesis and permeability of special polymer membranes, *Polymer Bulletin* 4(1981), 617-622
- ³⁰⁷ Frommer M.A., Messalem R.M., Mechanism of membrane formation. vi. convective flows and large void formation during membrane precipitation, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 12(1973), 328-333
- ³⁰⁸ Strathmann H., Kock K., Amar P., Baker R.W., The formation mechanism of asymmetric membranes, *Desalination*, 16(1975), 179-203

Chapitre 2

Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous allons brièvement présenter les matériaux utilisés (polymères et charges organométalliques). Nous décrirons ensuite les procédés d'élaboration des membranes polymères et MMM, à structure dense ou asymétrique. Nous finirons par expliciter les différentes techniques utilisées pour caractériser les membranes, afin d'obtenir des informations sur leur structure (par microscopie électronique à balayage), leur comportement thermique (par thermogravimétrie, calorimétrie différentielle) et mécanique (par tests de traction), et leurs propriétés de transport (par mesures de perméation gazeuse).

I. Présentation des matériaux

I.1. Matrices polymères

I.1.1. Matrimid

Le Matrimid est un polyimide thermoplastique qui est obtenu par polycondensation du 3,3',4,4'-benzophénone dianhydride tétracarboxylique (BTDA) avec un mélange de deux monomères cycloaliphatiques, le 5,6-amino-1-(40-aminophényle)-1,3,3-triméthylindane, et le BTDA–diaminophénylindane (BTDA–DAPI) ¹ (**Figure 41**). Ce polymère peut être facilement mis sous forme d'un film solide. Il présente une excellente résistance chimique, une bonne stabilité thermique ($T_g > 300$ °C et température de dégradation $T_d > 500$ °C), et une solubilité élevée dans les solvants organiques. Il est connu pour être très perméable et sélectif au CO₂ gazeux grâce à ces nombreux groupements polaires, favorisant ainsi les interactions avec des substrats polaires ². Dans nos travaux, nous avons utilisé le Matrimid 5218[®] ($M_w = 80\,000$ g.mol⁻¹, $T_g = 324$ °C et $T_d = 504$ °C) gracieusement offert par la société Huntsman (Suisse).

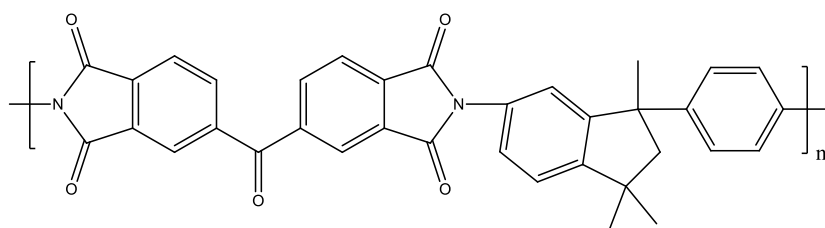


Figure 41 : Structure chimique du motif de répétition du Matrimid utilisé

I.1.2. Polydiméthylsiloxane (PDMS)

Le polydiméthylsiloxane est un polymère organominéral de la famille des siloxanes. (**Figure 42**). Il existe trois méthodes de synthèse des polysiloxanes : l'hydrolyse des chlorosilanes, la polymérisation anionique ou cationique d'un siloxane mono, di, tri, ou tétra fonctionnel³. Ce polymère est connu pour ses propriétés variées telles que son inertie chimique, sa stabilité thermique, sa flexibilité et sa perméabilité aux gaz⁴. Dans nos travaux, nous avons utilisé un kit commercial de PDMS, le Sylgard 184[®] commercialisé par la société Dow Corning (Etats-Unis). Ce kit est constitué de deux réactifs : un pré-polymère de diméthylsiloxane à terminaison vinylique (appelé « base ») et un agent de réticulation (diméthyle, méthylehydrogène siloxane). Le processus d'hydrosilylation est catalysé à l'aide d'un complexe de platine IV. La composition détaillée de la base et de l'agent de réticulation ainsi que le mécanisme de la réaction d'hydrosilylation sont présentés en Annexe I. Pour obtenir le PDMS, il faut mélanger les deux réactifs avec un ratio 10 : 1 (polymère : réticulant).

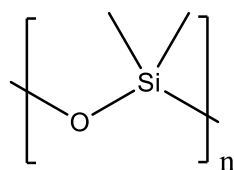


Figure 42 : Structure chimique du motif de répétition du PDMS

I.1.3. Les Pebax

Les Pebax appartiennent à une famille de copolymères thermoplastiques élastomères. Ils contiennent des chaînes linéaires de structure (A-B)_n composées de segments de polyamide (PA) dur et de polyéther mou, les deux segments formant des blocs relativement courts. À température ambiante, le segment dur est vitreux tandis que le segment mou est caoutchouteux. La proportion des blocs de polyamide et de polyéther dans le polymère détermine sa dureté. Les segments de polyamide sont responsables de la tenue mécanique du matériau et leur longueur influence le point de fusion du polymère et donc sa cristallinité. Les segments polyéther souples ayant une forte mobilité de chaînes et un volume libre important apportent des propriétés de perméabilité au matériau^{5,6,7}. La nature des segments polyéther - poly(oxyde

d'éthylène) (PEO) ou poly (oxyde de tétraméthylène) (PTMO) -, et des segments polyamide - PA₆ ou PA₁₂ - ainsi que leurs proportions respectives constituent les différents grades de Pebax.

Une augmentation de la proportion en blocs polyéther dans le copolymère aura pour effet d'augmenter la perméabilité aux gaz⁸ et inversement. De plus, le polyéther présente une forte affinité pour les molécules polaires⁹ augmentant ainsi la sélectivité du copolymère au CO₂. Dans nos travaux, nous avons utilisé plusieurs grades de Pebax contenant des pourcentages élevés en segments polyéther^{10,11,12} pour privilégier la sélectivité au CO₂. Les trois grades utilisés sont présentés ci-dessous et ont été fournis gracieusement par la société Arkema (France).

i. Pebax 2533

Le Pebax[®] 2553 est constitué de blocs polyamide 12 et de blocs poly(oxyde de tétraméthylène) (**Figure 43**) dans des proportions massiques respectives de 20 et 80 %. Parmi les trois Pebax utilisés, le Pebax 2553 est celui présentant le plus grand pourcentage en blocs polyéther. Il est donc le plus perméable au CO₂¹³.

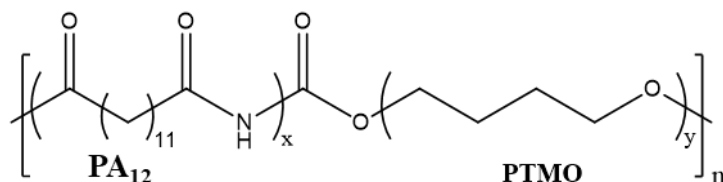


Figure 43 : Structure chimique du motif de répétition du Pebax 2533 ($x = 0,2$ et $y = 0,8$ en masse)

ii. Pebax 1657

Le Pebax 1657 est constitué de blocs polyamide 6 et de blocs poly(oxyde d'éthylène) (**Figure 44**) dans des proportions massiques respectives de 40 et 60 %. Ce grade possède un pourcentage en blocs polyéther moins élevé que le Pebax 2533. Il est moins perméable aux gaz que le Pebax 2533 mais présente une sélectivité au CO₂ plus élevée¹⁴.

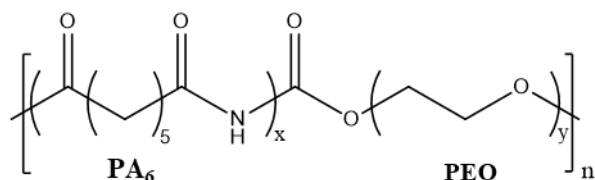


Figure 44 : Structure chimique du motif de répétition du Pebax 1657 ($x = 0,4$ et $y = 0,6$ en masse)

iii. Pebax 1074

Le Pebax 1074 est constitué de blocs polyamide 12 et de blocs poly(oxyde d'éthylène) (**Figure 45**) dans des proportions massiques respectives de 45 et 55 %. Parmi les trois Pebax utilisés, ce grade présente le plus faible pourcentage en blocs polyéther. Il est donc le moins perméable aux gaz et avec des perméabilités et des sélectivités légèrement plus faibles que celles du Pebax 1657 ¹⁵.

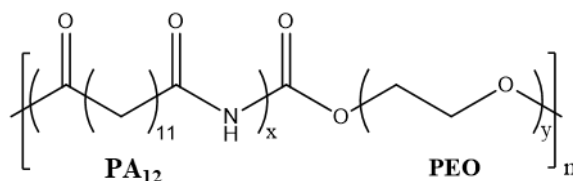


Figure 45 : Structure chimique du motif de répétition du Pebax 1074 ($x = 0,45$ et $y = 0,55$ en masse)

I.2 Charge organométallique de type MOF

Dans nos travaux, nous avons utilisé des MOF comme charges pour constituer nos MMM. Pour guider notre choix parmi les nombreux MOF existants, nous nous sommes référés à des travaux déjà publiés sur le sujet. Nous avons sélectionné deux MOF parmi ceux les plus utilisés pour la séparation du CO₂ et possédant des mécanismes de séparation des gaz différents.

I.2.1 Hong Kong University of Science and Technology-1 (HKUST-1)

L'HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) ou $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ est un MOF composé d'atomes de cuivre liés par des groupements benzène-1,3,5-tricarboxylates (**Figure 46**)¹⁶. L'enchaînement de deux atomes de cuivre liés à quatre molécules d'acide tricarboxylate dans les trois directions de l'espace donne une structure cubique à faces centrées. L'HKUST-1 possède un réseau poreux tridimensionnel constitué de deux types de cages de diamètre d'ouverture de 6,5 Å et de diamètre intérieur de 12,0 Å (sphère verte **Figure 46**)¹⁷. A ces deux types de pores, il faut en ajouter un troisième qui est délimité par six dimères de cuivre avec un diamètre d'ouverture de 3,5 Å et un diamètre intérieur de 5,0 Å (sphère mauve **Figure 46**). La coordination insaturée des sites Cu présente de fortes interactions quadripolaires qui sont susceptibles d'établir des liaisons avec les molécules de CO_2 . La séparation des gaz de l'HKUST-1 se base donc sur des interactions préférentielles entre les molécules de CO_2 et le MOF¹⁸. Dans nos travaux, nous avons utilisé de l'HKUST-1 offert gracieusement par BASF (Allemagne) et désigné sous le nom commercial de Basolite C 300.

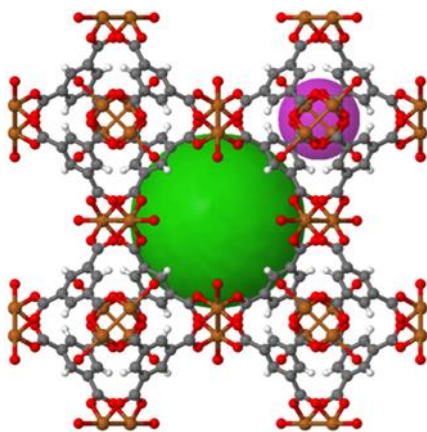


Figure 46 : Représentation de la structure de HKUST-1

I.2.2 Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)

Le ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks) est un MOF composé de nodules de zinc liés par des anneaux imidazolates (**Figure 47**). La structure résultante est neutre avec une topologie zéolithique sodalite¹⁹. Le ZIF-8 possède un réseau poreux tridimensionnel de

diamètre d'ouverture de pore de 3,4 Å et de diamètre intérieur de 11,6 Å ²⁰. La séparation du CO₂ se fait par effet tamis. En effet, le CO₂ ayant un diamètre cinétique de 3,3 Å peut diffuser à travers la structure poreuse alors que les autres molécules contenues dans l'air et le méthane de diamètre supérieur sont retenus. (**Tableau 28**) ²¹. Dans nos travaux, nous avons utilisé le ZIF-8 offert gracieusement par BASF (Allemagne) et désigné sous le nom commercial Basolite Z 1200.

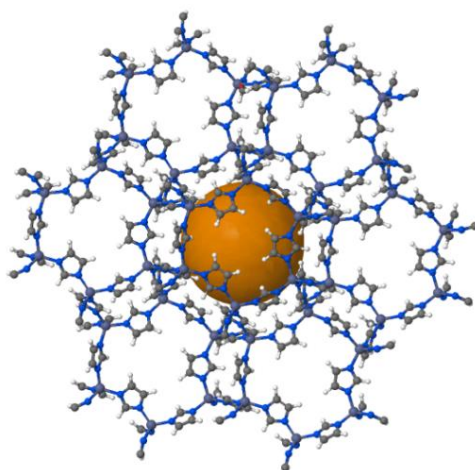


Figure 47 : Représentation de la structure de ZIF-8

Tableau 28 : Comparaison entre la taille des pores du ZIF-8 et le diamètre cinétique des molécules de gaz

ZIF-8	Diamètre des pores (Å)
	3,4
Molécule	Diamètre cinétique de la molécule (Å)
CO ₂	3,3
N ₂	3,64
O ₂	3,46
CH ₄	3,8

II. Techniques d'obtention des membranes

Deux types de membranes ont été préparés, des membranes denses par évaporation de solvant et des membranes asymétriques par inversion de phase. Nous présentons ici les méthodes et les protocoles utilisés pour la préparation de ces membranes, les travaux ayant permis de mettre au point ces protocoles seront présentés dans les chapitres suivants.

II.1. Préparation des membranes denses par évaporation de solvant

La technique de préparation de membranes par évaporation de solvant est très largement utilisée pour élaborer des membranes denses de polymères et des MMM ²². Cette méthode se divise en quatre étapes : I- préparation d'une solution de polymère ou d'une suspension polymère / charge, II- coulage de la solution ou de la suspension sur un support, III- évaporation du solvant, IV- séchage à chaud pour évaporer le solvant résiduel. Les avantages de cette technique sont la facilité de mise en œuvre et la simplicité du matériel nécessaire à sa réalisation. Elle est toutefois très dépendante du polymère, de la charge, et du solvant utilisés. Dans la bibliographie, les protocoles décrits sont similaires d'une MMM à l'autre mais ne sont jamais vraiment identiques, ce qui les rend difficile à reproduire.

II.1.1. Membranes et MMM denses en Matrimid

Les membranes denses et MMM denses en Matrimid ont été obtenues en préparant des solutions à 18 % en masse dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Les pourcentages utilisés dans les travaux décrits par la suite seront toujours des pourcentages massiques. La masse de solides correspond à la masse de Matrimid pour les membranes denses en Matrimid ou la masse additionnée de Matrimid et de MOF pour les MMM denses. Les pourcentages ont été calculés selon la formule suivante :

$$\% \text{ solides} = 18 \% = \frac{\text{masse de solides}}{(\text{masse de solides} + \text{masse de NMP})} \cdot 100 \quad \text{Eq.1}$$

Les ratios MOF / Matrimid choisis pour préparer les MMM ont été respectivement de 10, 20, 30 %. Ils ont été calculés selon l'équation suivante :

$$\% \text{ MOF} = \frac{\text{masse de MOF}}{(\text{masse de MOF} + \text{masse de Matrimid})} \cdot 100 \quad \text{Eq.2}$$

Les solutions de Matrimid destinées à élaborer les membranes denses en Matrimid ont été préparées en dissolvant la masse désirée de Matrimid ([Matrimid] = 18 %) dans la NMP pendant 24 heures à 25 °C sous agitation jusqu'à son homogénéisation.

Les solutions de Matrimid / MOF ([Matrimid + MOF] = 18 %) utilisées pour élaborer les MMM denses ont été préparées de la manière suivante. La dispersion du MOF (10, 20, 30 % de la masse de solide) dans une moitié de la masse du NMP est d'abord réalisée sous agitation

magnétique pendant 30 min. Afin de limiter la présence d'agrégats de MOF, la suspension est ensuite sonicuée à une fréquence de 40 kHz durant 30 min (sonicateur Branson 1510 (Etats-Unis)). Le Matrimid est ensuite ajouté par fractions successives, avec un premier ajout de 10 % afin d'enrober les MOF par le polymère et diminuer ainsi l'agrégation des charges ²³. Après 2 heures sous agitation, un second ajout de 10 % de Matrimid est effectué, l'agitation est poursuivie pendant 2 heures supplémentaires. 40 % de Matrimid sont ensuite additionnés et l'agitation est maintenue pendant 3 heures supplémentaires, les derniers 40 % étant finalement ajoutés avec la seconde moitié de la masse de NMP. La solution est laissée sous agitation toute une nuit. Ces étapes d'ajouts successifs ont été nécessaires pour enrober les MOF par le polymère mais également pour limiter l'agrégation des particules de Matrimid non dissoutes dans la suspension.

Les membranes et MMM denses Matrimid et Matrimid / MOF ont été obtenues de la manière suivante. Les solutions (Matrimid ou Matrimid / MOF) sont laissées au repos 1 heure avant d'être coulées sur une plaque de verre à l'aide d'une racle. L'épaisseur des solutions déposées sur la plaque est fixée à l'aide de cales de 300 µm placées sur les deux côtés de la plaque de verre (**Figure 48**). Les membranes sont obtenues après évaporation du solvant à l'étuve à 200 °C durant 48 heures.

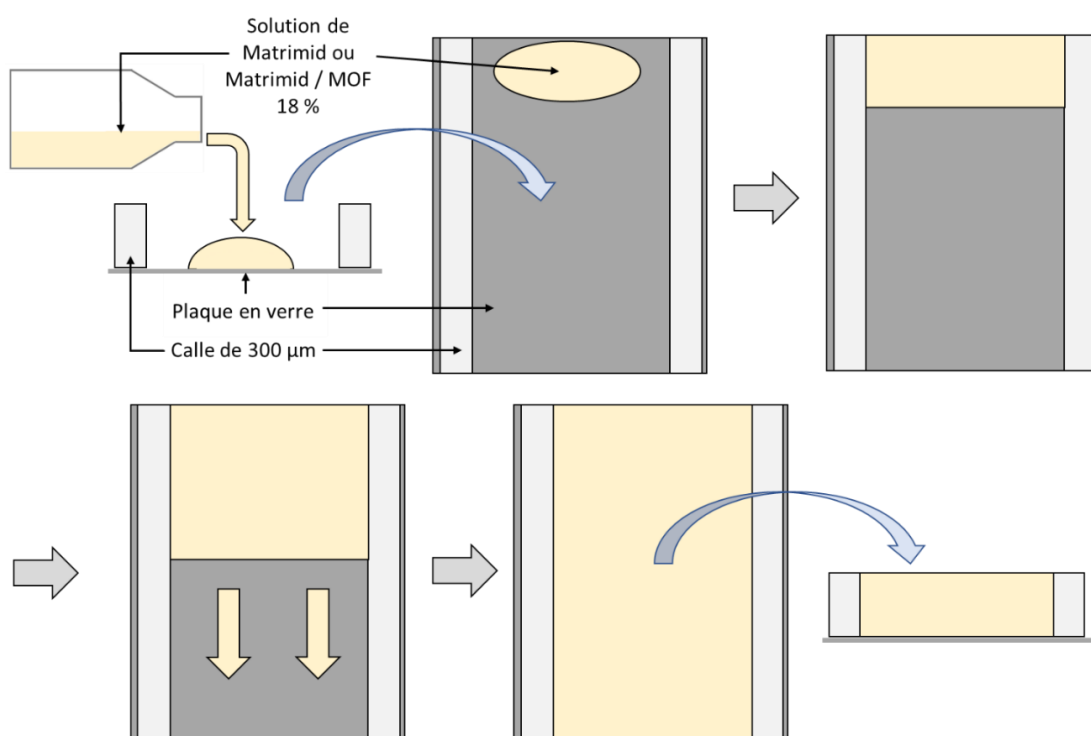


Figure 48 : Schéma résumant l'étape de coulage des membranes et MMM denses en Matrimid

II.1.2. Membranes et MMM denses en Pebax 2533

Les membranes denses et MMM en Pebax 2533 ont été obtenues par la même technique. Les solutions servant à préparer les membranes ont des concentrations en solides de 5 % (masse de Pebax 2533 ou masse de Pebax 2533 + masse de MOF) dans le solvant éthanol.

Les solutions destinées aux membranes denses Pebax 2533 ont été préparées sous agitation à 50° C pendant 24 heures.

Les solutions destinées aux MMM de ratios MOF / Pebax 2533 10, 20, 30 % ont été préparées en ajoutant d'abord la masse adéquate de MOF dans l'éthanol suivi d'une sonication pendant 30 min. Puis, après avoir ajouté le Pebax en une fois, les solutions ont été chauffées à 50 °C sous agitation pendant 24 heures.

Les membranes denses ont été obtenues de la manière suivante. 15 g de solution sont d'abord coulés dans des boîtes de Pétri en verre d'un diamètre de 20 cm. Les boîtes sont ensuite placées dans une enceinte fermée (chambre de gants gonflable ou glove bag en anglais) préalablement saturée en vapeur d'éthanol durant 24 heures afin d'évaporer lentement le solvant, puis sous hotte pendant 24 heures supplémentaires pour évaporer le reste de solvant. Les membranes sont enfin décollées des boîtes de Pétri, puis séchées dans une étuve à 60 °C durant 24 heures afin d'évaporer les dernières traces de solvant.

II.1.3. Membranes et MMM denses en Pebax 1657

Les membranes denses et MMM en Pebax 1657 ont été préparées suivant un protocole quasi identique à celui des membranes en Pebax 2533, à deux différences près. Le solvant des solutions est un mélange massique éthanol / eau (70/30). Lors de la préparation des membranes, l'évaporation du solvant se fait directement sous hotte pendant 24 heures.

II.1.4. Membranes denses en PDMS

Les membranes denses en PDMS ont été préparées en utilisant un kit commercial. Le polymère et l'agent de réticulation étant fournis séparément, il est préconisé de les mélanger

dans des proportions massiques de 10 : 1 (polymère : agent de réticulation). Pour le Pebax et le PDMS, nous avons choisi d'utiliser des solutions de même concentration pour la préparation des membranes denses et pour le recouvrement par pulvérisation (voir partie III.). Cependant, pour le PDMS, le mélange commercial s'est avéré trop visqueux pour être pulvérisé, ce qui nous a obligé à diluer le mélange polymère / amorceur à hauteur de 20 % massique dans le cyclohexane. Les deux solutions, de polymère d'une part et d'amorceur de l'autre, sont homogénéisées séparément pendant 24 heures sous agitation, puis mélangées ensemble. Pour réaliser les membranes denses, 15 g du mélange sont coulés dans une boîte de Pétri (en verre de diamètre de 20 cm). Les boîtes sont ensuite placées en étuve à 100 °C durant 48 heures pour permettre la polymérisation et l'évaporation du solvant.

II.2. Préparation des membranes asymétriques par inversion de phase

Pour rappel, les choix du solvant, du non-solvant, des concentrations et des différents paramètres permettant d'obtenir les membranes asymétriques et MMM en Matrimid feront l'objet d'une partie du chapitre 3 du manuscrit. Le protocole présenté ci-dessous correspond au protocole final utilisé pour fabriquer les membranes asymétriques.

Les protocoles de préparation des solutions de Matrimid ou de Matrimid / MOF sont les mêmes que ceux utilisées pour fabriquer les membranes et les MMM denses en Matrimid (voir paragraphe II.1.1).

Les membranes asymétriques ont été obtenues par inversion de phase par immersion dans un non-solvant. Elle s'opère pour chaque solution en cinq étapes successives (**Figure 49**) : I- préparation de la solution de Matrimid ou de Matrimid / MOF ; II- coulage de la solution sur un support en verre ; III- évaporation de la NMP à la surface de la solution pour augmenter l'épaisseur de la peau dense ($T = 60\text{ °C}$) ; IV - immersion du support - solution dans un bain d'eau pour former la membrane asymétrique, V- séchage à chaud pour évaporer la NMP résiduel.

Les solutions (Matrimid ou Matrimid / MOF) sont laissées au repos 1 heure et dégazées pour éliminer au maximum la présence de bulles de gaz dans les solutions, ce qui conduirait à des défauts dans les membranes. Les solutions sont ensuite coulées sur une plaque en verre avec une épaisseur de cale d'environ 300 μm . Immédiatement après, les plaques supportant les

solutions sont placées en étuve à 60 °C durant 5 minutes afin d'augmenter l'épaisseur de la peau dense des membranes. Les plaques sur lesquelles reposent les solutions coulées sont ensuite plongées dans un bain contenant 1 litre d'eau milli-Q à 25 °C durant 30 minutes afin de réaliser l'inversion de phase et former ainsi la structure asymétrique des membranes. Les membranes sont ensuite décollées des plaques, sorties du bain, et séchées à 25 °C sous hotte pendant 12 heures pour évaporer l'eau. Les membranes sont finalement placées en étuve à 200 °C pendant 24 heures pour évaporer la NMP et l'eau résiduelle.

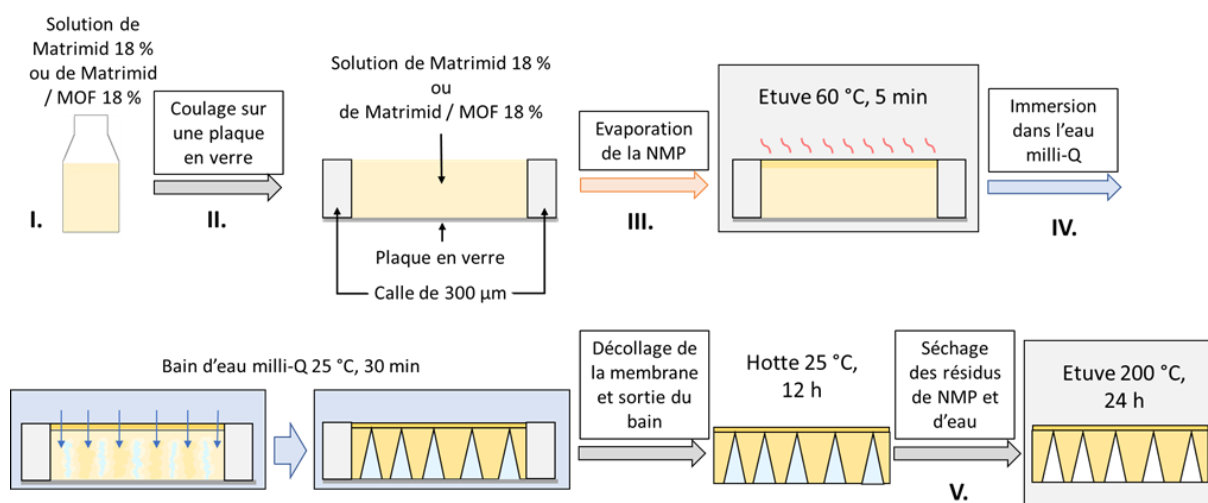


Figure 49 : Représentation schématique du protocole d'obtention d'une membrane asymétrique en Matrimid 18 % ou Matrimid / MOF 18 %

III. Recouvrement des membranes par pulvérisation

Les membranes asymétriques présentent souvent des défauts au niveau de la peau dense nécessitant un recouvrement par une couche fine de polymère pour pouvoir être utilisées pour la séparation des gaz. Nous montrerons dans le chapitre 3 qu'il sera effectivement nécessaire de recouvrir nos membranes asymétriques.

Pour ce faire, nous avons d'abord testé un recouvrement par spin-coating car cette technique est très souvent utilisée dans la bibliographie pour le recouvrement des membranes asymétriques^{24,25,26}. Cependant, le spin coater disponible au laboratoire ne possède pas de plateau de diamètre suffisamment large pour recouvrir totalement la surface des membranes. En effet, le diamètre du plateau doit être d'au moins de 4,7 cm pour pouvoir réaliser un

recouvrement d'une membrane destinées à des mesures de perméation aux gaz (diamètre interne de la cellule de perméation). Le recouvrement qui s'est avéré le plus efficace et le plus facile à mettre en œuvre a été le recouvrement par pulvérisation (**Figure 50**). Cette technique a consisté à recouvrir une surface de membrane en envoyant sous pression la solution de polymère de recouvrement à travers une buse d'un diamètre calibré et en la dispersant à l'aide d'un flux d'air comprimé.

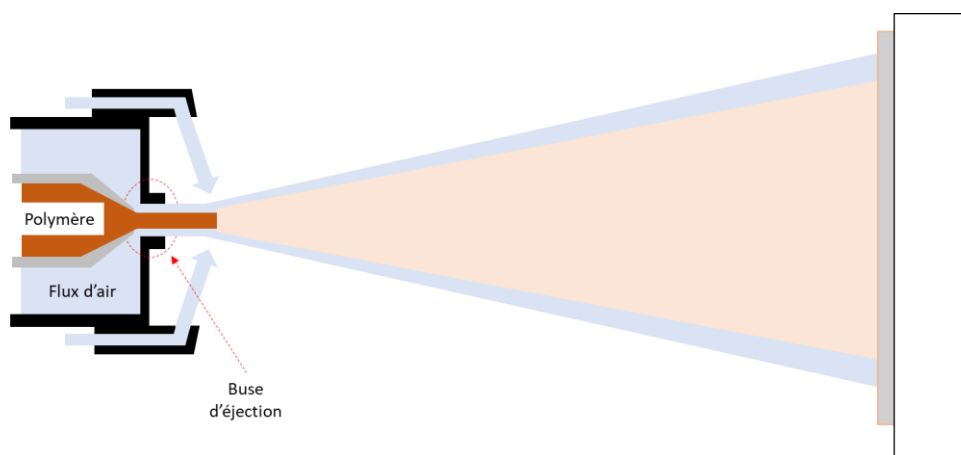


Figure 50 : Représentation schématique de la technique de pulvérisation

Pour avoir une pulvérisation efficace et homogène, il est essentiel de bien choisir la buse d'éjection, car elle contrôle la quantité de solution projetée. Cette pièce existant en différents diamètres, elle doit être choisie en fonction de la viscosité de la solution. Plus la solution est visqueuse, plus le diamètre de la buse d'éjection doit être important pour permettre une pulvérisation efficace. Le second paramètre à fixer pour obtenir un recouvrement homogène est la pression d'air comprimé utilisée pour disperser la solution. Cette pression est dépendante du modèle de pistolet ou d'aérographe utilisé, chaque modèle possédant une pression d'utilisation différente. De plus, pour avoir un recouvrement identique sur chaque membrane, la pression doit être la même à chaque utilisation.

Pour réaliser le recouvrement des membranes par pulvérisation, nous avons utilisé un pistolet HVLP « High Volume, Low Pressure » (volume élevé, pression réduite) de la marque Ipotools doté d'une buse d'éjection de 0,8 mm. Nous avons appliqué une pression d'air comprimé de 3 bar.

Au cours de notre étude, nous avons utilisé les solutions de Pebax 2533 et 1657, de Pebax (2533 ou 1657) / MOF, et de PDMS pour recouvrir les membranes et les MMM asymétriques en Matrimid.

Cette technique a également été utilisée pour préparer des membranes supportées. Des membranes microporeuses en poly(éther sulfone) (PES) de taille de pores de 0,22 μm commercialisées par la société Millipore ont été utilisées comme support pour être recouvertes par pulvérisation d'une couche de Pebax 2533, ou Pebax 1657, chargée ou non en MOF.

IV. Méthodes de caractérisation

IV.1. Mesure de densité

Des mesures de densité ont été réalisées suivant le principe hydrostatique ²⁷. Cette méthode consiste à déterminer la différence de masse d'un échantillon lorsqu'il est placé dans deux milieux différents (ici l'air et l'eau). Pour chaque mesure, l'échantillon a été pesé préalablement à l'air pour obtenir la masse m_1 , puis pesé une seconde fois après avoir été plongé dans l'eau liquide pour obtenir la masse m_2 . (**Figure 51**).

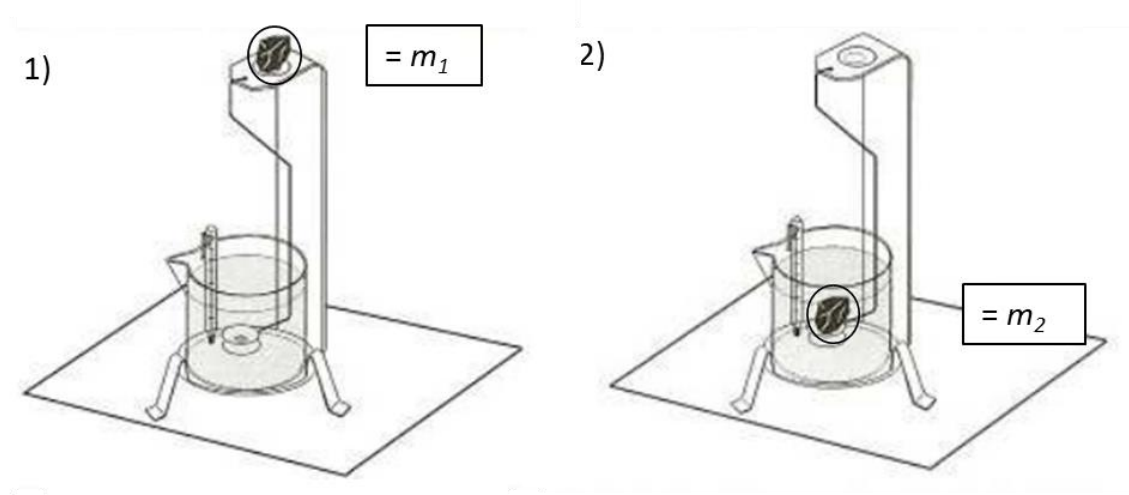


Figure 51 : Schéma de l'appareil de mesure de la densité d'un échantillon solide

On définit x_1 le rapport entre la masse pesée dans l'air m_1 et la masse pesée dans l'eau m_2 , avec m_T la masse de la tare :

$$x_1 = \frac{m_1 - m_T}{m_T - m_2} \quad \text{Eq.3}$$

La masse volumique $\rho_{éch}$, de l'échantillon, que l'on assimile à la densité $d_{éch}$, est calculée selon l'équation :

$$d_{éch} = \rho_{éch} = \frac{x_1 \cdot \rho_{eau} - \rho_{air}}{x_1 - 1} \quad \text{Eq. 4}$$

Avec ρ_{eau} et ρ_{air} les masses volumiques de l'eau et de l'air.

Les mesures ont été réalisées avec une balance OHAUS Adventurer Pro (Etats-Unis). La balance a été préalablement étalonnée avec un solide étalon (inox) à température ambiante connue. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons de 1 cm² avec une répétabilité de cinq mesures par membrane.

IV.2. Mesure de porosité

Des mesures de la porosité des membranes ont été réalisées par gravimétrie. Cette méthode consiste à mesurer la différence de masse entre une membrane asymétrique poreuse et une membrane dense. La masse m_{asym} est déterminée pour une membrane asymétrique de rayon 23,5 mm et d'épaisseur L . La masse volumique ρ_{dense} est obtenue par pesée d'une membrane dense de même diamètre et d'épaisseur connue.

Le pourcentage de vide qui correspond à la porosité de la membrane asymétrique est calculé selon l'équation :

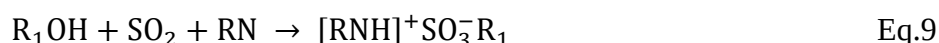
$$Porosité = Vide (\%) = \frac{(1 - m_{asym})}{(23,5^2 \cdot \pi \cdot L) \cdot \rho_{dense}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Les pesées ont été réalisées sur une balance Scaltec sbs 22 (France) sur deux échantillons par membrane. Les épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un micromètre Mitutoyo IP65 coolant proof (Japon).

IV.3. Mesure de la teneur en eau par analyse coulométrique Karl Fischer

Des mesures de la teneur en eau présente dans la NMP ont été réalisées par titrage à l'aide la méthode de Karl Fischer. Nous avons utilisé un appareil Metrohm 917 coulometer (Suisse) dans un solvant Hydranal - Coulomat AG et une prise d'essai de NMP de 3 mL.

Il existe deux méthodes de titration de Karl Fischer : volumétrique et coulométrique ²⁸. La méthode coulométrique a été utilisée pour nos mesures et est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre en présence d'eau dans un milieu basique ($5,5 < \text{pH} < 8$).



La cellule de titrage possède trois électrodes, deux électrodes en platine (une anode et une cathode) et une électrode de référence. Elle contient une solution constituée de dioxyde de soufre (SO_2), de diiode (I_2), d'imidazole (RN), et généralement du méthanol (R_1OH) qui sert de solvant.

Lors de l'oxydation du dioxyde de soufre par l'eau présente dans l'échantillon (analyte), l'iode (I_2) présent en large excès est réduit en ions iodures (I^-). Cette réaction va avoir pour effet d'augmenter l'intensité électrique I au niveau des électrodes. Quand toute l'eau disponible a réagi, la réaction s'arrête. En mesurant la variation d'intensité électrique en fonction du temps de réaction, il est possible de déterminer la quantité de charge électrique Q_e nécessaire pour consommer l'eau présente (**Figure 52**).

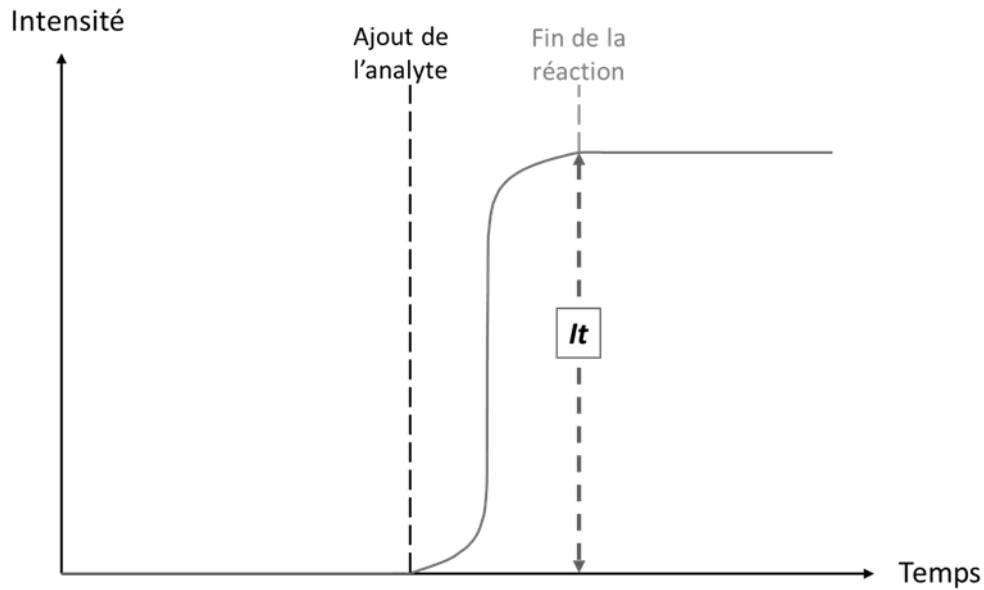


Figure 52 : Courbe caractéristique I en fonction du temps t obtenue lors d'une mesure de la teneur en eau par mesure coulométrique Karl Fischer

$$Q_e = It \quad \text{Eq.12}$$

Il est alors possible de calculer la masse d'eau $m_{\text{H}_2\text{O}}$ contenue dans l'échantillon :

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{Q_e \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{F_a \cdot n_e} \quad \text{Eq.13}$$

Avec $M_{\text{H}_2\text{O}}$ la masse molaire de l'eau, F_a la constante de Faraday, et n_e le nombre d'électron.

IV.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie reconstituée permettant d'observer la morphologie d'une surface ou d'une section de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x 10) à celle du microscope électronique en transmission (x 500 000 ou plus). Son principe repose sur l'émission d'électrons sur un échantillon, puis la détection des électrons secondaires émis. Le faisceau d'électrons émis par un canon à électrons passe par des condensateurs magnétiques et des bobines de balayage au niveau de l'objectif qui régulent et focalisent le faisceau. L'ensemble forme la colonne électronique dont la fonction est de produire à la surface de l'échantillon un faisceau

d'électrons suffisamment concentré pour que la tache électronique obtenue soit assez fine pour analyser l'échantillon avec la résolution requise (**Figure 53**).

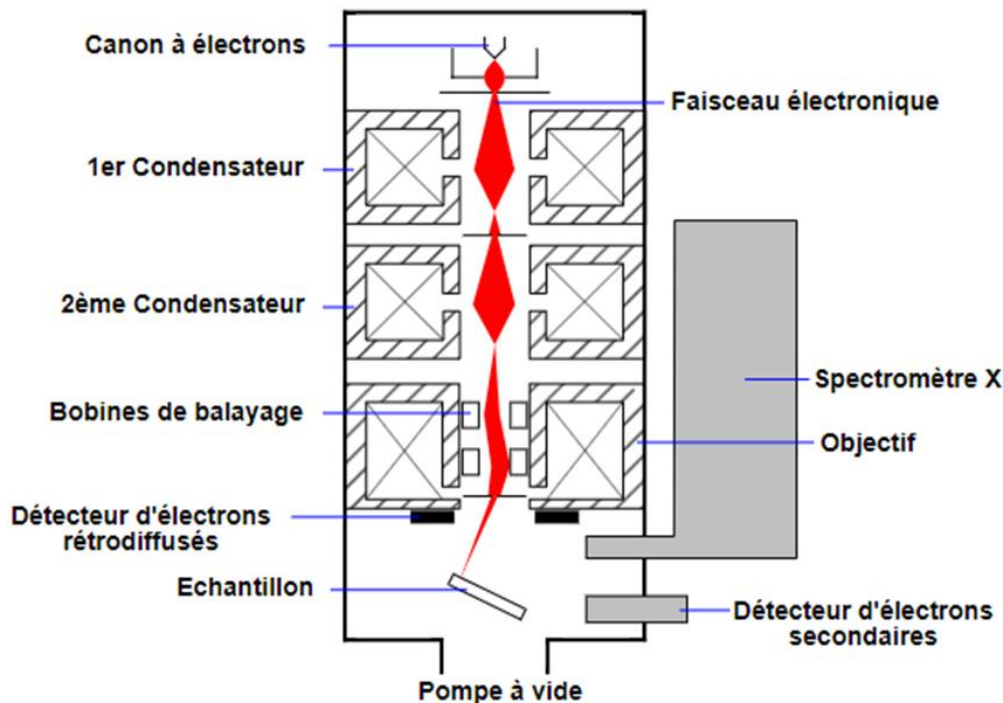


Figure 53 : Représentation schématique d'un MEB équipé d'un EDX ²⁹

L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon, forme essentiellement des électrons rétrodiffusés, des électrons secondaires, des rayons X, et des électrons Auger. Le détecteur spécifique aux électrons secondaires attire et recueille ces derniers, ce qui permet d'obtenir des informations topographiques de l'échantillon. Quant aux rayons X émis, leur énergie est propre à la nature chimique de l'élément qui les génère, ce qui permet de caractériser qualitativement les éléments présents à la surface de l'échantillon. Cette analyse connue sous le nom d'analyse dispersive en énergie (EDX) ne peut détecter que les éléments dont le numéro atomique est supérieur à celui du bore et pour une concentration supérieure à 0,1 %. Cette technique permet de dresser une cartographie chimique de l'échantillon.

Les observations ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage de marque Carl Zeiss EVO 40 EP, possédant une tension de 15 kV. Les échantillons ont été fixés sur une cible et préalablement traités au carbone pour permettre leurs observations. Les sections transversales des échantillons sont obtenues par cryofracture dans l'azote liquide.

IV.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui permet de déterminer la stabilité thermique d'un matériau en suivant l'évolution de la masse d'un échantillon lors de l'application d'une rampe de température sous atmosphère contrôlée. Les thermogrammes nous ont permis de déterminer la présence résiduelle de solvant et la température de dégradation des membranes. La température de dégradation T_d a été déterminée lorsque l'échantillon perd 5 % de sa masse initiale. Les mesures ont été réalisées sur un appareil TGA Q500 de marque TA Instrument avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une rampe de température variant de 25 à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous atmosphère d'azote.

III.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle, ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse qui permet de réaliser une étude qualitative et quantitative des transformations morphologiques d'un matériau sous contrainte thermique. Son principe repose sur la mesure de l'évolution de la capacité calorifique entre un échantillon et une référence lors d'une variation de température (**Figure 54**).

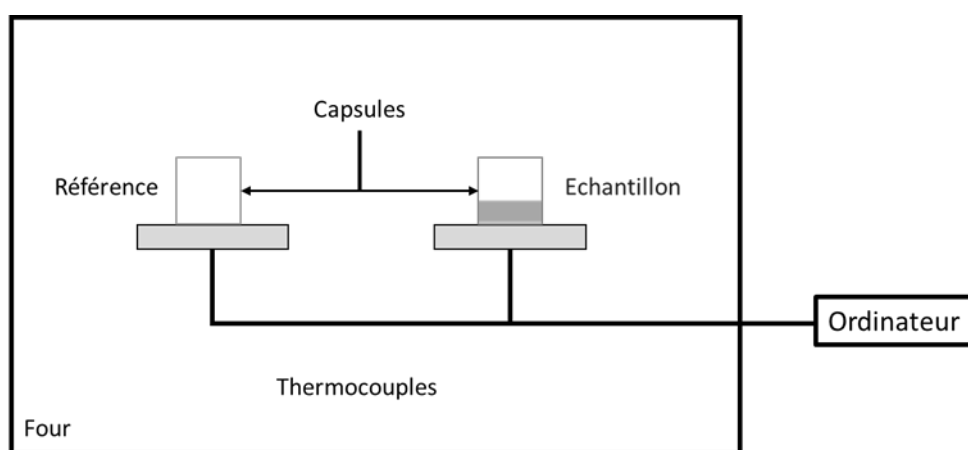


Figure 54 : Représentation schématique d'une DSC

Des évènements endothermiques (transition vitreuse, fusion) ou exothermiques (cristallisation) peuvent alors être observés ce qui permet de déterminer les températures caractéristiques d'un matériau, telles que la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) (**Figure 55**).

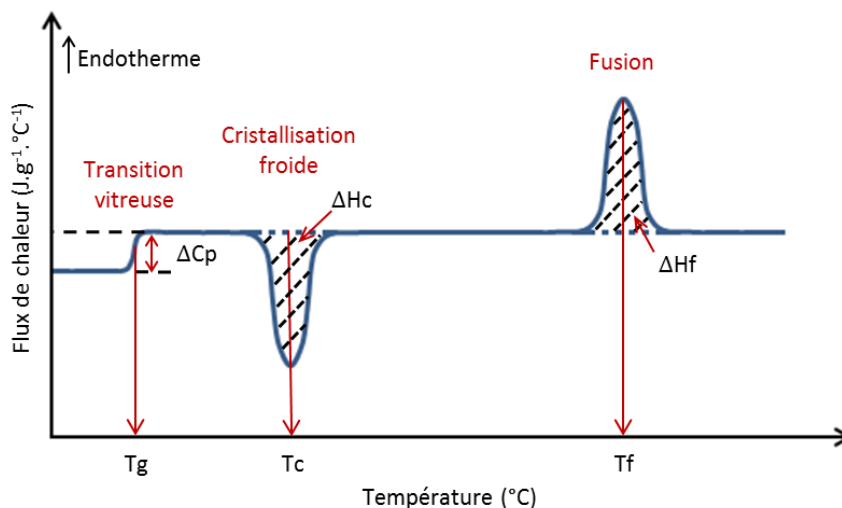


Figure 55 : Représentation schématisée des différents évènements thermiques observés sur un thermogramme obtenu par DSC

A partir des variations enthalpiques de fusion (ΔH_f), il est possible de déterminer le taux de cristallinité (X_c) d'après l'équation suivante :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{w_i \cdot \Delta H_f^0} \cdot 100 \quad \text{Eq.14}$$

Avec w_i le pourcentage en masse de polymère et ΔH_f^0 la variation d'enthalpie de fusion théorique du matériau quand il est totalement cristallin ($X_c = 100\%$). Les valeurs de ΔH_f^0 utilisées sont : $\Delta H_f^0 = 166,4 \text{ J/g}$ pour le PEO³⁰, $\Delta H_f^0 = 167 \text{ J/g}$ pour le PTMO³¹, $\Delta H_f^0 = 230 \text{ J/g}$ pour le PA 6³¹, $\Delta H_f^0 = 246 \text{ J/g}$ pour le PA 12³².

Les mesures ont été réalisées sur un appareil DSC214 Polyma de marque Netzsch. Des échantillons de masse exacte comprise entre 6 et 8 mg ont été chauffés sous atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffe de 20 °C.min^{-1} de -100 à 300 °C pour le Pebax 2533, de -70 à 300 °C pour le Pebax 1657, et de 25 à 400 °C pour le Matrimid.

Les températures des transformations morphologiques et les taux de cristallinité de chaque échantillon ont été calculés à partir de la deuxième rampe de chauffe.

IV.7. Tests de traction

Les tests de traction permettent de caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau en mesurant leur déformation sous contrainte dans une direction donnée. Ces tests ont été réalisés à l'aide d'un appareil à traction unidirectionnelle Instron 5543 équipé d'un capteur de force de 500 N. Les échantillons ont été préparés sous la forme d'éprouvettes de type haltère de 16 mm de longueur et de 4 mm de largeur. L'épaisseur moyenne des éprouvettes a été mesurée avant chaque expérience de traction. Un minimum de 20 essais par membrane a été effectué. Pour les membranes composées de Matrimid et de Matrimid / ZIF-8, une vitesse d'étirage de 1 mm.min⁻¹ a été utilisée. Pour les membranes composées de Pebax et Pebax / ZIF-8, la vitesse d'étirage était de 10 mm.min⁻¹.

Les tests de traction consistent à appliquer un déplacement longitudinal Δl constant et à mesurer la force F nécessaire pour réaliser ce déplacement. A partir de ces deux données, il est possible de calculer deux autres paramètres :

- La contrainte σ (en N.mm⁻² ou MPa) est définie comme le rapport de la force F (en N) appliquée sur l'éprouvette au cours de l'étirage sur la surface de la section transversale initiale de l'éprouvette S_0 (en mm²) :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad \text{Eq.15}$$

- L'allongement ε (en %) est le rapport entre le déplacement Δl (en mm) de la traverse et la longueur initiale de l'échantillon L_0 (en mm) :

$$\varepsilon (\%) = \frac{\Delta l}{L_0} \cdot 100 \quad \text{Eq.16}$$

En traçant la courbe de la contrainte en fonction de l'allongement : $\sigma = f(\varepsilon)$, il est possible de déterminer :

- La contrainte à la rupture σ_{rupt} qui correspond à la contrainte appliquée au matériau lors de la rupture.

- L'allongement à la rupture ε_{rupt} qui correspond à l'allongement maximum de l'échantillon à la rupture.

- Le module d'Young E exprimé en MPa, est le coefficient directeur de la courbe $\sigma = f(\varepsilon)$ sur sa partie linéaire aux plus faibles contraintes et allongements. Il correspond à la déformation élastique réversible de l'échantillon :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Eq.17}$$

IV.8. Perméation aux gaz

IV.6.1. Principe de la perméation

Le principe de la mesure de la perméation consiste à placer une membrane de polymère, de surface active S_a et d'épaisseur L , entre un compartiment amont (phase source) contenant un perméant, et un compartiment aval vide de perméant (phase réceptrice). On mesure alors la quantité de perméant traversant la membrane sous l'effet du gradient de concentration ou de pression. On utilise le terme perméation lorsque le perméant est à l'état gazeux ou vapeur, et s'il s'agit d'un liquide on utilisera alors le terme pervaporation.

Le transport des molécules à travers une membrane polymère se déroule en trois étapes (**Figure 56**) :

I- Sorption des molécules diffusantes sur la surface externe amont de la membrane.

II- Diffusion des molécules à travers l'épaisseur de la membrane.

III- Désorption des molécules sur la face aval de la membrane.

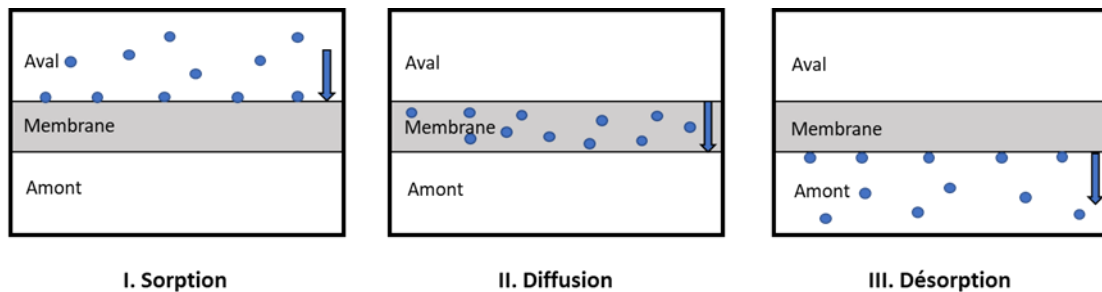


Figure 56 : Schéma du principe de la perméation

Deux méthodes de mesure de la perméation peuvent être employées.

Le dispositif de perméation différentielle est un dispositif en circuit ouvert où l'on mesure le flux instantané $J(t)$ de perméant dans le compartiment aval au cours de temps.

Le dispositif de perméation intégrale est un dispositif en circuit fermé où l'on mesure la quantité de perméant $Q(t)$ s'accumulant dans le compartiment aval au cours du temps. C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour réaliser nos mesures de perméation aux gaz.

La quantité de perméant $Q(t)$ correspond l'intégral du flux instantané $J(t)$ en fonction de la surface active de la membrane S_a :

$$Q(t) = S_a \int_0^t J(t) dt \quad \text{Eq.18}$$

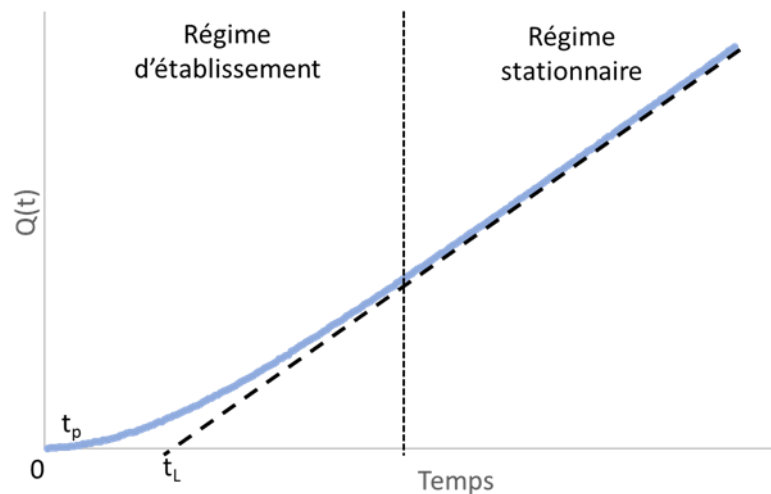


Figure 57 : Représentation d'une courbe obtenue par mesure de perméation intégrale

t_p est le temps de perçage, temps qu'il faut au perméant pour commencer à traverser la membrane, et t_L est le temps de retard à la diffusion ou « time Lag ».

La phase réceptrice (compartiment aval) s'enrichit en perméant au cours du temps jusqu'à ce que le flux devienne stationnaire ($Q(t) = f(t)$ linéaire). A partir de ce temps, les vitesses de sorption et de désorption sont égales. Ce flux à l'état stationnaire J_{st} permet d'introduire le coefficient de perméabilité P :

$$J_{st} = P \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad \text{Eq.19}$$

Avec Δp la différence de pression entre le compartiment amont et aval, et L l'épaisseur de la membrane.

Lorsqu'une membrane d'épaisseur L est placée dans un milieu (**Figure 58**) où la pression p en gaz est constante et que l'équilibre interfacial est supposé instantané (la concentration C_0 est fixée instantanément de part et d'autre de la membrane par pression), les conditions initiales et les conditions aux limites imposées au système sont :

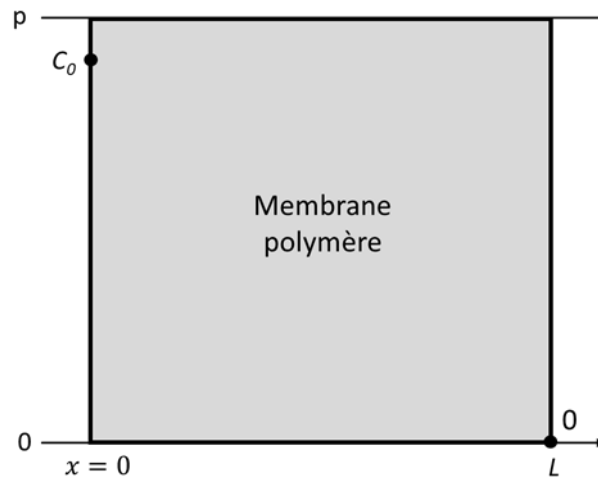


Figure 58 : Conditions initiales et aux limites en perméation

$$\text{A } t = 0 \quad C(x, 0) = 0 \quad \forall x \in]0, L[\quad \text{Eq.20}$$

$$\text{En } x = 0 \quad C(0, t) = C_0 \quad \forall t \quad \text{Eq.21}$$

$$\text{En } x = L \quad C(L, t) = 0 \quad \forall t \quad \text{Eq.22}$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites permettent de prévoir l'évolution des profils de concentrations $C(x, t)$ et de déduire la quantité de perméant accumulée.

La densité de flux $J(L, t)$ à l'interface aval permet de calculer la quantité de perméant $Q(t)$ qui traverse et s'accumule dans le milieu récepteur pendant la durée t de diffusion :

$$Q(t) = S_a \int_{t=0}^t J(L, t) \cdot dt \quad \text{Eq.23}$$

En régime stationnaire, on relie le flux stationnaire J_{st} à la quantité $Q(t)$:

$$Q_{asymptote}(t) = S_a \cdot J_{st} \cdot (t - t_L) \quad \text{Eq.24}$$

Le flux stationnaire J_{st} peut être relié au coefficient de diffusion intégral noté $\langle D \rangle$:

$$J_{st} = \frac{\langle D \rangle \cdot C_{\text{éq}}}{L} \quad \text{Eq.25}$$

La concentration en perméant dans le polymère à l'équilibre $C_{\text{éq}}$ peut être reliée à la solubilité s :

$$C_{\text{éq}} = s \cdot \Delta p \quad \text{Eq.26}$$

Par :

$$\langle D \rangle = \frac{1}{C_{\text{éq}}} \int_0^{C_{\text{éq}}} D(C) \cdot dC \quad \text{Eq.27}$$

A partir des équations 19, 25 et 26, la relation entre le coefficient de perméabilité P , de solubilité s et de diffusion $\langle D \rangle$ peut être déduite :

$$P = \langle D \rangle \cdot s \quad \text{Eq.28}$$

IV.6.2. Détermination du coefficient de perméabilité P

Lors de cette étude, nous avons réalisé des mesures de perméation intégrale au diazote (N_2), au dioxyde de carbone (CO_2) et au dioxygène (O_2).

Le dispositif expérimental de perméation aux gaz utilisé a été conçu au cours de la thèse en répliquant un modèle déjà existant dans l'équipe ³³ (**Figure 59**). Le système est composé d'une cellule à deux compartiments, amont et aval, séparés par la membrane à tester, d'une surface active S_a de 11,3 cm². L'ensemble est placé dans une enceinte thermostatée afin de le maintenir à une température programmée (ici à 25 °C).

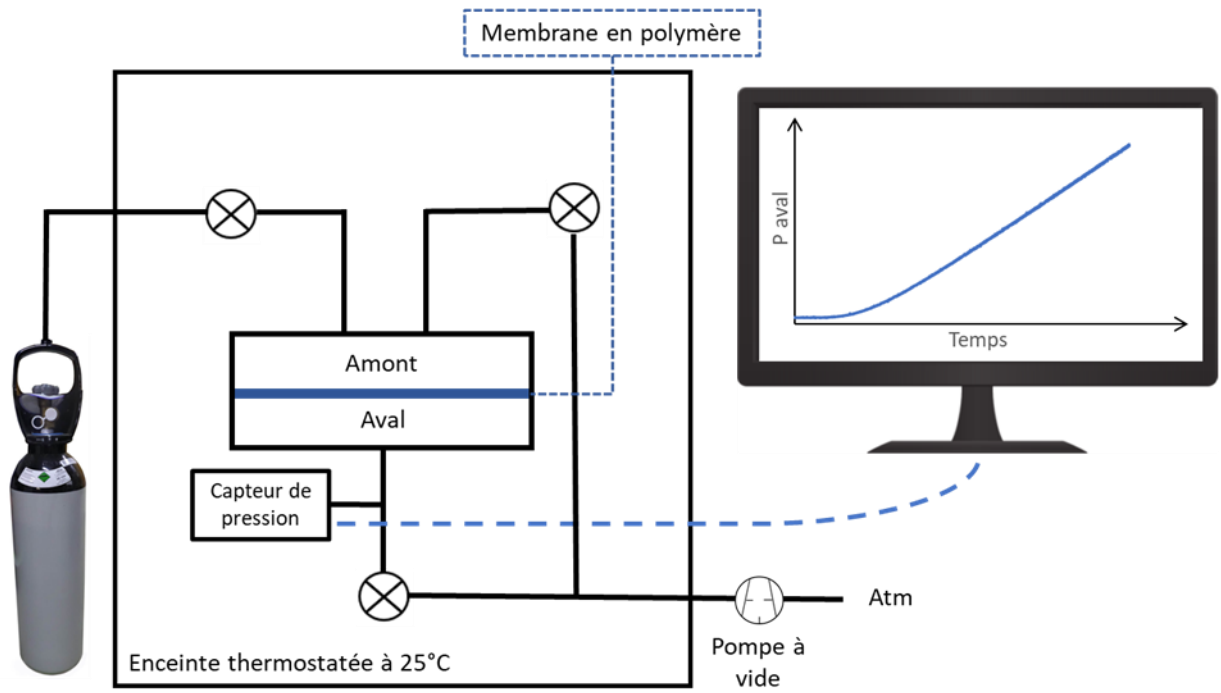


Figure 59 : Représentation schématisé du dispositif expérimental de perméation intégrale

Une mesure se déroule de la façon suivante :

Dans un premier temps, une purge est réalisée dans l'ensemble du dispositif (cellule, membrane, tubulures) afin d'éliminer les traces de gaz et d'humidité présentes. Ce vide est réalisé à l'aide d'une pompe à palette et est maintenu 2h. Le temps de purge doit être au minimum supérieur à trois fois le temps de perçage ou « time-lag »³⁴. Puis, une pression totale de gaz de 4 bar (pression de travail de 3 bar + 1 atm) est appliquée dans le compartiment amont. Sous l'effet du gradient de pression, les molécules de gaz traversent la membrane et un capteur de pression (Pfeiffer CMR 363 PT R24 621) enregistre la remontée en pression dans le compartiment aval en fonction du temps jusqu'à un maximum de 11 mbar. Le coefficient de perméabilité P est déterminé à partir de la pente de la courbe $Q(t) = f(t)$:

$$P = \frac{L}{S_a \cdot (p_1 - p_2)} \cdot \frac{dQ(t)}{dt} \quad \text{Eq. 29}$$

Avec P en Barrer ($10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$) STP signifiant en condition standard de température et de pression ($T = 273,15 \text{ K}$; $p = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), L étant l'épaisseur de la membrane en cm, S_a la surface active de la membrane en cm^2 , p_1 la pression du perméant dans le compartiment amont de la cellule en cmHg, et p_2 la pression du perméant dans le compartiment aval de la cellule en cmHg.

La quantité de perméant $Q(t)$ est égale à son nombre de mole n , multiplié par le volume molaire V_M :

$$Q(t) = n \cdot V_M \quad \text{Eq.30}$$

En utilisant la loi des gaz parfaits dans les conditions STP ($n = 1$) :

$$V_M = \frac{R \cdot T_0}{p_0} \quad \text{Eq.31}$$

Avec R la constante des gaz parfaits, $T_0 = 273,15$ K, et $p_0 = 1$ atm (ou 76 cmHg).

$Q(t)$ devient alors :

$$Q(t) = \frac{n \cdot R \cdot T_0}{p_0} \quad \text{Eq.32}$$

Dans les conditions expérimentales, la pression aval p_2 peut aussi être exprimée en fonction de R dans la loi des gaz parfaits :

$$R = \frac{p_2 \cdot V_a}{n \cdot T_m} \quad \text{Eq.33}$$

Avec T_m la température expérimentale (298,15 K), V_a le volume aval en cm^3 (230 cm^3).

$Q(t)$ devient alors :

$$Q(t) = \frac{V_a \cdot p_2 \cdot T_0}{p_0 \cdot T_m} \quad \text{Eq.34}$$

En dérivant l'équation 34 par rapport au temps, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \frac{V_a \cdot T_0}{p_0 \cdot T_m} \cdot \frac{dp_2}{dt} \quad \text{Eq.35}$$

En négligeant la pression aval du perméant devant la pression amont ($p_2 \ll p_1$) et en remplaçant $\frac{dQ_t}{dt}$ dans l'équation 29, le coefficient de perméabilité P est obtenu selon l'équation suivante :

$$P = \frac{L \cdot V_a \cdot T_0}{S_a \cdot p_1 \cdot p_0 \cdot T_m} \cdot \frac{dp_2}{dt} \quad \text{Eq.36}$$

IV.6.3. Détermination de la perméance Pe et de la sélectivité α

Dans le cas des membranes asymétriques, le processus de perméation a lieu dans la peau dense d'épaisseur inconnue ³⁵. On se réfère alors à la perméance Pe en Gas Permeation Unit (GPU) qui équivaut au Barrer divisé par l'épaisseur de la membrane :

$$Pe = \frac{P}{L} \quad \text{Eq.37}$$

Avec P le coefficient de perméabilité en Barrer et L l'épaisseur totale de la membrane en cm.

La sélectivité $\alpha_{x/y}$ correspond à la sélectivité d'une membrane pour un gaz x par rapport à un gaz y . Elle peut être calculée en utilisant le coefficient de perméabilité P ou la perméance Pe des gaz x et y :

$$\alpha_{x/y} = \frac{P_x}{P_y} = \frac{Pe_x}{Pe_y} \quad \text{Eq.38}$$

- ¹ Guiver M.D., Robertson G.P., Dai Y., Bilodeau F., Kang Y.S., Lee K.J., Jho J.Y., Won J., Structural characterization and gas-transport properties of brominated Matrimid polyimide, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 40(2002), 4193-4204
- ² Marumoto K., Xu P., Gas permeation of aromatic polyimides. II. Influence of chemical structure, *Journal of Membrane Science*, 81(1993), 23-30
- ³ ATOMER, Formation chimie des polymères : Synthèse des silicones ou polysiloxanes http://www.atomer.fr/1/1_silicone.html. Consulté le 02/04/2021
- ⁴ López M., Rubio M., Sadek S.H., Vega E.J., A simple emulsification technique for the production of micro-sized flexible powder of polydimethylsiloxane (PDMS), *Powder Technology*, 366(2020), 610-616
- ⁵ Lin H., Freeman B.D., Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures, *Journal of Molecular Structure*, 739(2005), 57-74
- ⁶ Zhao D., Ren J., Li H., Hua K., Deng M., Poly(amide-6-b-ethylene oxide)/SAPO-34 mixed matrix membrane for CO₂ separation, *Journal of Energy Chemistry*, 23(2014), 227–234
- ⁷ Guo Y., Wang X., Hu P., Peng X., ZIF-8 coated polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber for highly efficient separation of small dye molecules, *Applied Materials Today*, 5(2016), 103-110
- ⁸ Kim J.H., Ha S.Y., Lee, Y.M., Gas permeation of poly(amide-6-b-ethylene oxide) copolymer, *Journal of Membrane Science*, 190(2001), 179-193
- ⁹ Blume I., Pinnau I., Composite membrane, method of preparation and use, United States Patent, 19(1990), patent number: 4,963,165
- ¹⁰ Rezac M.E., John T., Correlation of penetrant transport with polymer free volume: Additional evidence from block copolymers, *Polymer*, 39(1998), 599-603
- ¹¹ Kim J.H., Lee Y.M., Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes, *Journal of Membrane Science*, 193(2001), 209-225
- ¹² Azizi N., Mohammad T., Behbahani R.M., Synthesis of a new nanocomposite membrane (PEBAX-1074/PEG-400/TiO₂) in order to separate CO₂ from CH₄, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 37(2017), 39-51
- ¹³ Nafisi V., Hägg M.B., Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 459(2014), 244-255
- ¹⁴ Rahman M.M., Shishatskiy S., Abetz C., Georgopoulos P., Neumann S., Khan M.M., Filiz, V., Abetz V., Influence of temperature upon properties of tailor-made PEBAX® MH 1657 nanocomposite membranes for post-combustion CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 469(2014), 344-354

- ¹⁵ Azizi N., Mohammadi T., Behbahani R.M., Synthesis of a PEBAX-1074/ZnO nanocomposite membrane with improved CO₂ separation performance, *Journal of Energy Chemistry*, 26(2017), 454-465
- ¹⁶ Chui S.S.Y., Lo S.M.F., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I. D. A., Chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃], *Science*, 283(1999), 1148-1150
- ¹⁷ Alaerts L., Maes M., Van der Veen M.A., Jacobs P.A., De Vos D.E., Metalorganic frameworks as high-potential adsorbents for liquid-phase separations of olefins, alkyl naphthalenes and dichlorobenzenes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(2009), 2903-2911
- ¹⁸ Yang Q., Xue C., Zhong, C., Chen J.F., Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gases in Cu–BTC metal organic framework, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 53(2007), 2832-2840
- ¹⁹ Tan J.C., Bennett T.D., Cheetham, A.K., Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(2010), 9938-9943
- ²⁰ Zhou T., Sang Y., Wang X., Wu C., Zeng D., Xie C., Pore size dependent gas-sensing selectivity based on ZnO@ZIF nanorod arrays, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258(2018), 1099-1106
- ²¹ Pellitero J.P., Amrouche H., Siperstein F.R., Pirngruber G., Draghi C.N., Chaplais G., Masseron A.S., Bachi D.B., Peralta D., Bats N., Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on zeolitic imidazolate frameworks: experiments and simulations, *Chemistry: A European Journal*, 16(2010), 1560-1571
- ²² Chung T.S., Jiang L. Y., Li Y., Kulprathipanja S., Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32(2007), 483-507
- ²³ Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J., Mixed-matrix membranes using carbon molecular sieves. I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 211(2003), 311-334
- ²⁴ Page C.A., Fouda A.E., Matsuura T., Pervaporation performance of polyetherimide membranes spin- and dip-coated with polydimethylsiloxane, *Journal of Applied Polymer Science*, 54(1994), 975-989
- ²⁵ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., Asymmetric membrane based on Matrimid® and polysulphone blends for enhanced permeance and stability in binary gas (CO₂/CH₄) mixture separations, *Separation and Purification Technology*, 75(2010), 15-21
- ²⁶ Haider B., Dilshad M.R., Rehmana M.A.U., Schmitz J.V., Kaspereit M., Highly permeable novel PDMS coated asymmetric polyethersulfone membranes loaded with SAPO-34 zeolite for carbon dioxide separation, *Separation and Purification Technology*, 248(2020), 116899
- ²⁷ Degallais S., *Traité des matériaux : 2. Caractérisation expérimentale des matériaux*, t. 1, Lausanne/Paris, PPUR Eds., (2007), 402 pp

- ²⁸ Noria, Karl Fischer coulometric titration explained and illustrated, practicing oil analysis, (2004) <https://www.machinerylubrication.com/Read/594/karl-fischer-coulometric-titration>. Consulté le 02/04/2021
- ²⁹ Tayeh T., Composés à base de magnésium pour le stockage et/ou la production délocalisée d'hydrogène, Thèse de l'Université Bordeaux 1 et l'Université Libanaise, (2014)
- ³⁰ Xu L., Xiang L., Wang C., Yu J., Zhang L., Pan Y., Enhanced permeation performance of polyether-polyamide block copolymer membranes through incorporating ZIF-8 nanocrystals, Chinese Journal of Chemical Engineering, 25(2017), 7273-7283
- ³¹ Grass B., Meurer B., Scheer M., Galin J.C., Segmented poly(tetramethylene oxide) zwitterionomers and their homologous ionenes. 2. Phase separation through DSC and solid state ¹H-NMR spectroscopy, Macromolecules, 30(1997), 236-245
- ³² Bondar V.I., Freeman B.D., Pinnau I., Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 38(2000), 2051-2062
- ³³ Joly C., Le Cerf D., Chappey C., Langevin D., Muller G., Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films, Separation and Purification Technology, 16 (1999), 47-54
- ³⁴ Chappey C., Etude des propriétés perméométriques à la vapeur d'eau et aux gaz dans deux films : le polyimide fluoré 6FDA-mPDA et la polyoléfine TPX®. Approches théoriques, Thèse, Université de Rouen, (2010)
- ³⁵ Solimando X., Nouveaux matériaux polymères pour la capture du CO₂ par un procédé de séparation membranaire, Thèse, Université de Lorraine, (2016)

Chapitre 3

Partie A

Chapitre 3 : Préparation et caractérisation des membranes à matrices mixtes Matrimid / MOF

Partie A : Préparation et caractérisation des MMM denses et asymétriques Matrimid / MOF

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la préparation et à la caractérisation des membranes à matrices mixtes (MMM) Matrimid / MOF denses et asymétriques. Pour les MMM denses, il s'agira d'évaluer principalement l'influence des MOF sur leurs propriétés perméométriques, thermiques et mécaniques. Pour les membranes asymétriques, nous détaillerons dans un premier temps le protocole permettant d'obtenir la structure asymétrique désirée puis nous caractériserons les membranes obtenues à l'aide des mêmes méthodes que celles utilisées pour les membranes denses.

I. Analyse structurale des charges HKUST-1 et ZIF-8

Lors de nos recherches bibliographiques sur les MOF, nous avons constaté qu'il existait des différences de taille de cristaux entre les MOF synthétisés par les auteurs et les MOF d'origine commerciale ^{1,2}. Ces derniers sont souvent de plus grande taille, or plus la taille des charges est importante et plus la présence de défauts à l'interface polymère / MOF augmente. Afin d'estimer les tailles des cristaux de nos deux MOF commerciaux, nous avons réalisé des images MEB qui sont présentées dans la **Figure 60**.

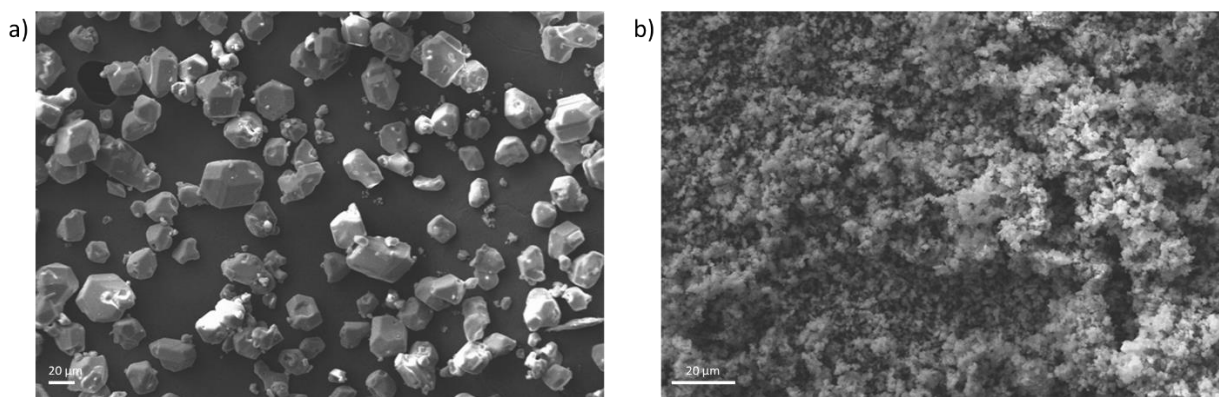


Figure 60 : Images MEB : a) cristaux d'HKUST-1, b) cristaux de ZIF-8

Nous observons que le MOF HKUST-1 se présente sous forme de cristaux de morphologie identique, dont les diamètres varient entre 4 et 47 μm avec une forte majorité de cristaux dépassant les 20 μm . Dans la plupart des travaux publiés dans la littérature où l'HKUST-1 est synthétisé par les auteurs, la taille des cristaux est comprise entre 0,5 et 3 μm ^{1,2}. L'HKUST-1 commercial (Basolite C 300) présente généralement des cristaux d'un diamètre moyen de 10 μm ¹, taille qui est deux fois plus petite que celle de nos cristaux. La très grande taille de nos cristaux est un inconvénient qui pourrait rendre ce MOF inefficace dans les membranes. En effet, même à faible concentration, il pourrait créer d'importants défauts dans les MMM, ce qui affecterait leurs propriétés de sélectivité.

Le ZIF-8 se présente également sous forme de cristaux de morphologie identique mais de diamètres homogènes d'environ 500 nm. Il est difficile d'obtenir des images agrandies des cristaux de ZIF-8 car les images MEB perdent rapidement en résolution lorsque l'on augmente le grossissement. Comme l'HKUST-1, la synthèse du ZIF-8 est décrite dans de nombreux articles, et les cristaux obtenus sont généralement d'un diamètre variant entre 50 à 300 nm^{3,4}. Le ZIF-8 commercial (Basolite Z 1200) présente généralement des cristaux d'un diamètre moyen d'environ 200 nm⁵ ce qui est comparable à nos observations. Toutefois, le ZIF-8 possède une forte tendance à l'agrégation⁶ créant des agrégats de charges, de tailles pouvant aller jusqu'à plusieurs micromètres. La présence de ces agrégats nécessite de les déstructurer pour avoir une dispersion homogène dans les matrices polymère.

II. Membranes denses à matrices mixtes en Matrimid

Afin d'étudier l'influence des MOF sur les propriétés des MMM, nous avons préparé des MMM denses Matrimid / HKUST-1 (90/10) et Matrimid / ZIF-8 de compositions (90/10), (80/20), (70/30) que nous avons caractérisé pour pouvoir les comparer aux membranes denses en Matrimid.

II.1. Analyses structurales des membranes denses

Afin d'observer la dispersion des charges dans les matrices en polymère, nous avons observé par MEB les surfaces et les tranches de la membrane dense en Matrimid et des MMM denses Matrimid / HKUST-1, et Matrimid / ZIF-8 (**Figure 61**).

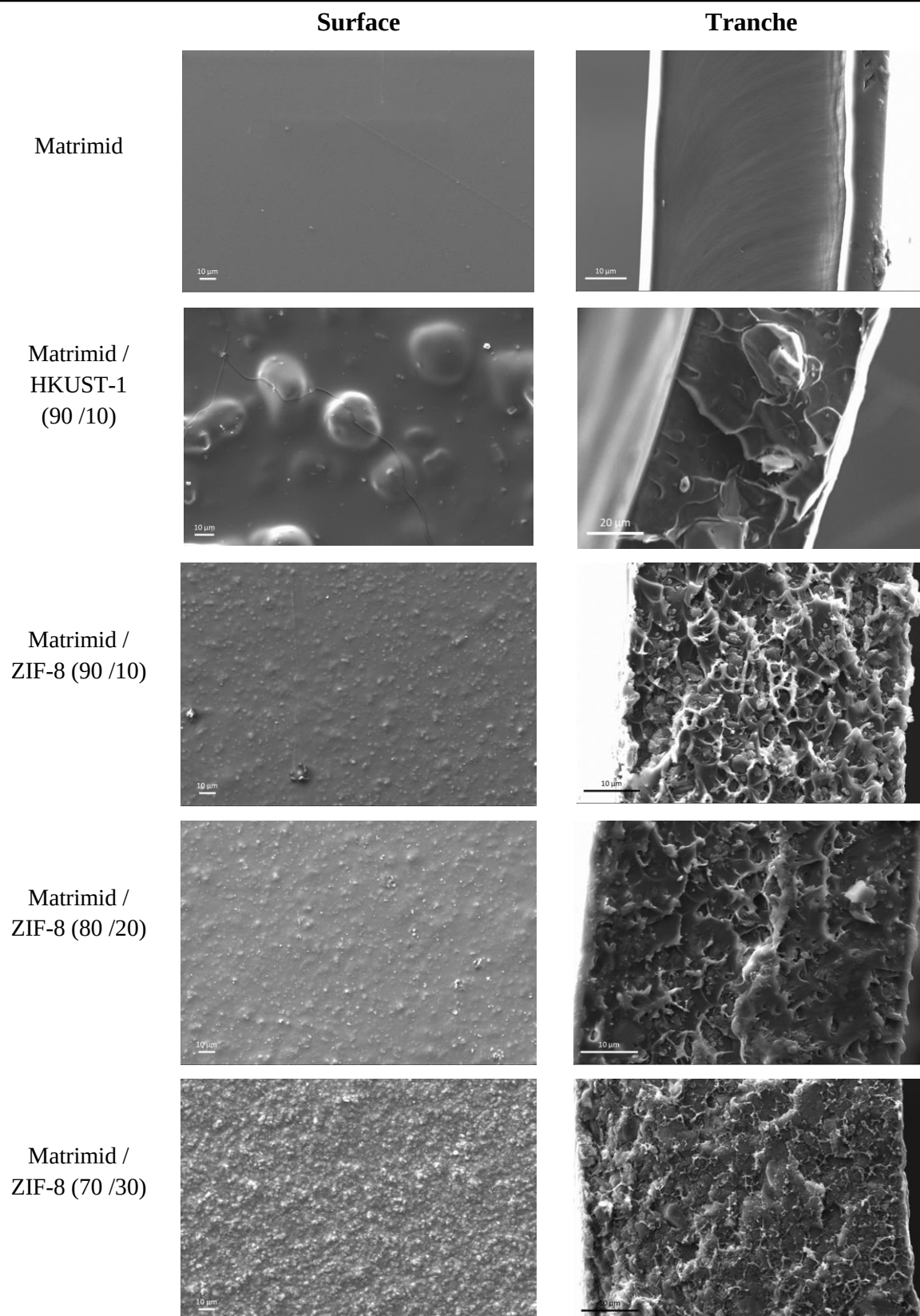


Figure 61 : Images MEB des surfaces et des tranches d'une membrane dense en Matrimid et de MMM denses Matrimid / HKUST-1 et Matrimid / ZIF-8

Les images de la membrane en Matrimid montrent une membrane dense et homogène sans défaut et sans pore visible.

Les images de la MMM Matrimid / HKUST-1 (90/10) montrent la présence de gros cristaux d'HKUST-1 de différentes tailles (jusqu'à 30 μm) et mal dispersés, lesquels apparaissent sous forme de reliefs à la surface de la membrane. L'image de la tranche ne montre cependant pas de défaut ou de discontinuité de matière aux interfaces Matrimid / HKUST-1. Ces résultats sont comparables à ceux précédemment publiés par Sorribas *et al.*¹. Leurs observations MEB ont montré des cristaux de Basolite C 300 de très grandes tailles qui ont tendance à sédimenter créant ainsi une dispersion hétérogène dans le Matrimid.

Pour les MMM Matrimid / ZIF-8, nous observons la présence de petits agrégats de cristaux de ZIF-8 de différentes tailles dispersées de manière hétérogène à la surface et dans l'épaisseur des membranes. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 augmente le nombre d'agrégats visibles sans affecter leurs tailles. Les images de la section révèlent la présence de cavités circulaires et de « veines de polymère » (segments de matrice allongés) ce qui indique des interactions fortes entre le polymère et les nanocristaux de ZIF-8^{7,8}. Cependant, ces interactions ne sont pas assez fortes pour briser les agglomérats de ZIF-8. La présence de petites cavités provient certainement du décollement des agglomérats de la matrice lors de la cryofracture^{7,9}.

Pour mieux visualiser la dispersion des charges de ZIF-8 dans les MMM, nous avons réalisé des images EDX des surfaces des MMM en détectant les atomes de Zinc présents dans le ZIF-8 (**Figure 62**).

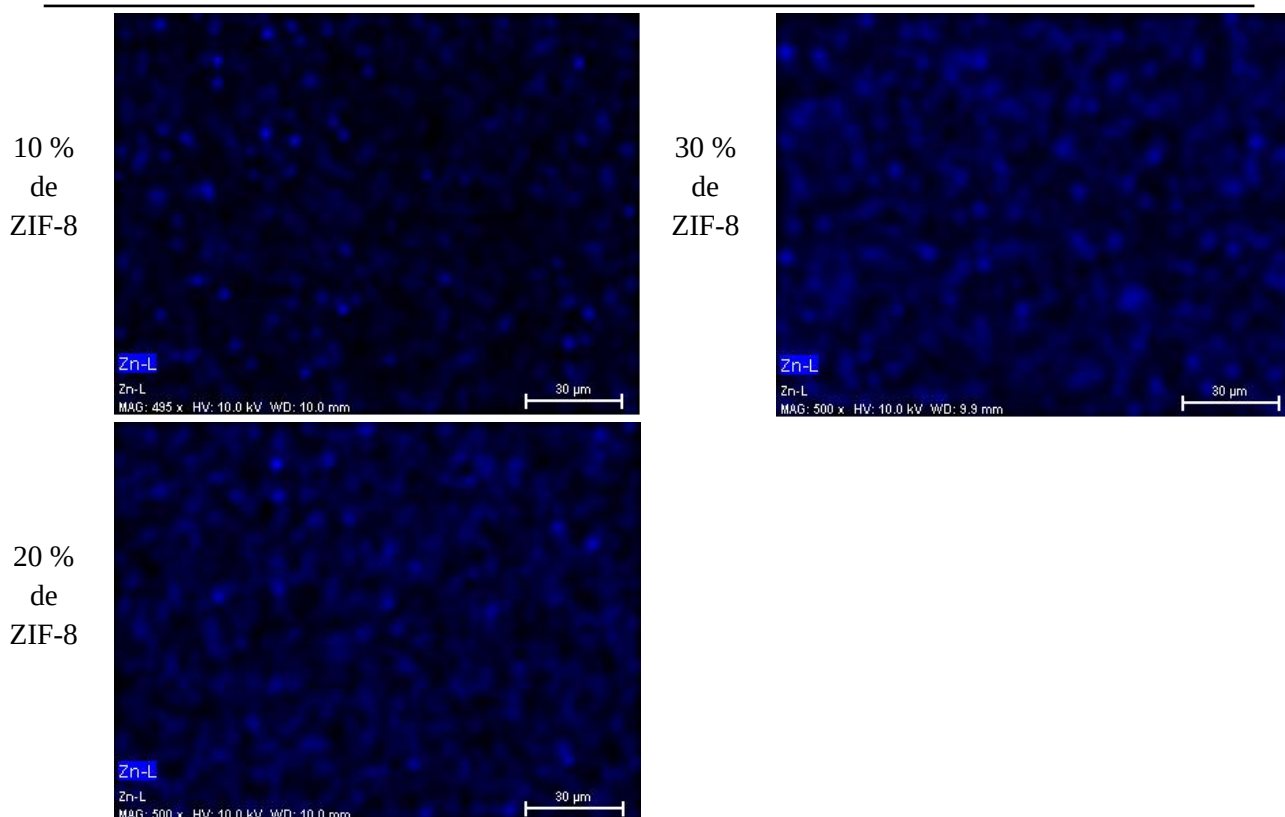


Figure 62 : Images EDX des surfaces des MMM denses Matrimid / ZIF-8 pour des concentrations en ZIF-8 de 10,20, et 30 %

Sur ces images, les atomes de Zinc sont représentés par la couleur bleu. Ainsi, plus le bleu est vif et plus le nombre d'atomes de Zinc est grand. Quel que soit le taux de charge des MMM Matrimid / ZIF-8, nous constatons que les atomes de Zinc ne sont pas uniformément répartis sur la surface des membranes. Certaines zones apparaissent noires, ce qui indique qu'aucun ZIF-8 n'est présent alors que d'autres zones concentrent de nombreux « points » bleus vifs, ce qui prouve la présence d'agrégats. Avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8, les zones dépourvues de ZIF-8 diminuent et le nombre d'agrégats augmente. La taille des plus gros agrégats est identique quelle que soit la concentration en charge, ce qui indique que leur taille n'est pas dépendante de la concentration en ZIF-8.

L'agrégation des nanoparticules de ZIF-8 a pour conséquence d'entraîner la création de vides entre les nanocristaux ce qui pourrait impacter les propriétés de perméabilité et de sélectivité des membranes. Dans la majorité des publications sur les MMM utilisant des ZIF-8, les charges sont généralement non agglomérées^{10,11}. Cependant, les travaux d'Ordoñez *et al.*¹² sur des MMM Matrimid / ZIF-8 montrent que malgré l'agrégation du ZIF-8, les MMM possèdent des perméabilités et des sélectivités supérieures à celles des membranes denses en Matrimid. Ces résultats montrent que la présence d'agrégats n'est pas un paramètre limitant.

Cependant, lorsque nous comparons les tailles des nanoparticules et des agrégats de ZIF-8 observés dans ces publications ^{10,11,12} avec celles de nos travaux, nous constatons que nos nanocristaux et nos agrégats sont plus grands. Ceci peut être dû au fait que nous utilisons de la Basolite Z 1200 dont la taille est supérieure à la plupart des ZIF-8 synthétisés par les auteurs. La différence entre les agglomérats provient probablement des méthodes de dispersion qui sont différentes. Toutes les publications sur les MMM avec le ZIF-8 utilisent la sonication comme technique de dispersion des charges, mais très peu d'auteurs précisent le type de sonication utilisé (direct ou indirect) et la fréquence du sonicateur. Or, les différences de puissance entre les bains de sonication et les sondes peuvent atteindre un facteur 1000 ¹³. Le bain de sonication Branson 1510 que nous utilisons possède une fréquence de 40 kHz et semble être insuffisant pour détruire tous les agrégats de ZIF-8.

II.2. Perméation aux gaz des membranes denses

Les mesures des perméabilités aux gaz des MMM denses Matrimid / HKUST-1 et Matrimid / ZIF-8 ont été réalisées en utilisant N₂, CO₂, et O₂. Les valeurs des coefficients de perméabilité et de sélectivité sont regroupées dans la **Figure 63**.

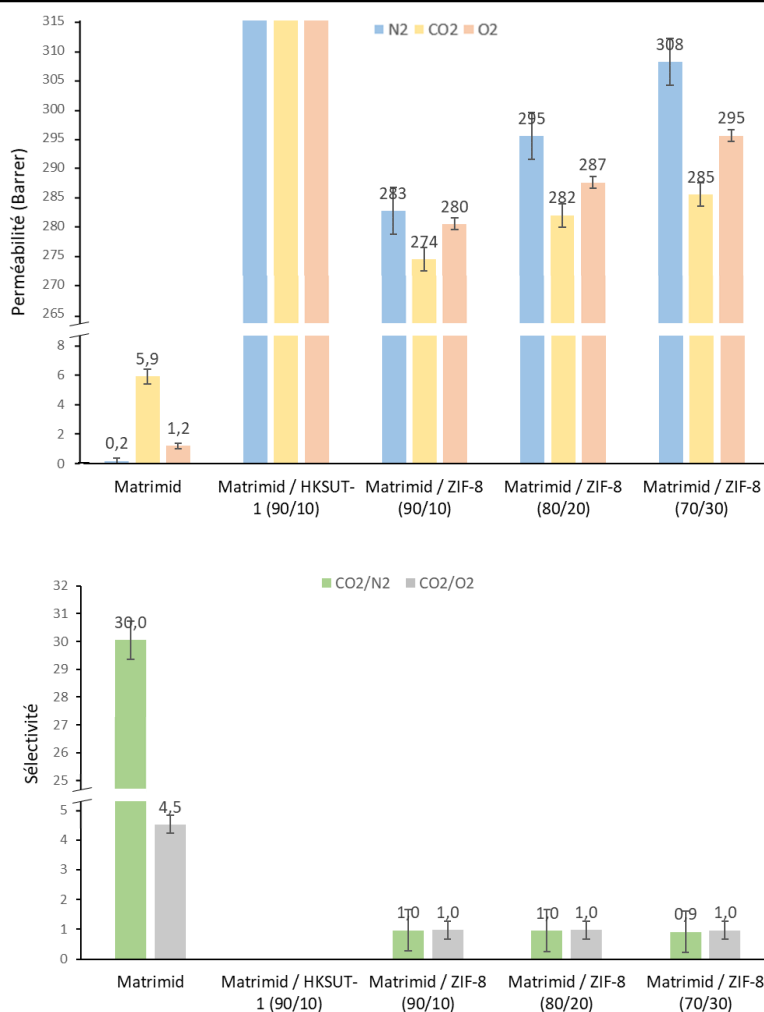


Figure 63 : Perméabilités et sélectivités pour une membrane dense en Matrimid et des MMM denses Matrimid / HKUST-1 et Matrimid / ZIF-8

Le Matrimid montre une perméabilité au CO₂ de 5,9 Barrer et des sélectivités CO₂/N₂, et CO₂/O₂ de 30,0 et 4,5. Ces résultats sont comparables à ceux rencontrés dans la littérature¹⁴⁻¹⁸. Les sélectivités au CO₂ du Matrimid sont dues à la mobilité intra-segmentaire des chaînes de polymères dans les polyimides¹⁸, au plus petit diamètre cinétique des molécules de CO₂ (3,3 Å pour CO₂ contre 3,64 Å et 3,46 Å pour N₂ et O₂) favorisant sa diffusion, et aux fonctions polaires du polymère augmentant la solubilité des molécules polaires comme le CO₂¹⁹.

Pour la MMM Matrimid / HKUST-1 (90/10), nous n'avons pas pu calculer les valeurs de perméabilité car la remontée de pression dans le compartiment aval de la cellule de mesure était instantanée. Ces résultats indiquent que la taille excessive des cristaux d'HKUST-1 crée des défauts suffisamment importants au sein des MMM pour altérer leurs propriétés de

résistance aux gaz, ce qui rend l'HKUST-1 inutilisable comme charge dans les membranes à matrices mixtes pour la séparation des gaz. Nous avons donc décidé de ne plus utiliser ce MOF dans nos travaux et d'utiliser uniquement le ZIF-8.

Les résultats obtenus avec les MMM Matrimid / ZIF-8 montrent une très forte augmentation des perméabilités par rapport à la membrane dense en Matrimid et une diminution très importante des sélectivités. Ces résultats signifient que l'ajout de ZIF-8 dans le Matrimid a induit suffisamment de défauts dans la matrice pour altérer les propriétés de séparation des gaz. Les travaux publiés montrent que l'ajout de ZIF-8 (agrégé ou non) dans une matrice polymère entraîne généralement une augmentation des perméabilités et des sélectivités au CO₂ pour de faibles taux de charges (entre 5 et 20 % de taux de charges)^{10,11,12}. Lorsque les taux de charges augmentent, les perméabilités augmentent et les sélectivités diminuent. Les travaux d'Ordoñez *et al.*¹² sur des systèmes comparables aux nôtres montrent de bonnes sélectivités ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2}$ diminue de 32 à 19,3) pour des concentrations en ZIF-8 allant jusqu'à 60 %. Or, dans le cas de nos MMM, une concentration en ZIF-8 de 10 % est suffisante pour rendre la membrane non sélective.

Les concentrations en ZIF-8 que nous utilisons sont trop faibles pour être responsables de cette absence de sélectivité. La principale différence entre nos MMM et celles décrites dans les publications concerne la taille des agrégats. Les observations MEB ont montré que les agrégats de ZIF-8 présents dans nos membranes étaient de tailles supérieures à ceux des travaux publiés. Cela signifie qu'il existerait une taille critique pour les agrégats de ZIF-8 au-delà de laquelle les défauts créés dans les MMM seraient suffisamment importants pour diminuer, voire annihiler les propriétés de sélectivité des membranes. De plus, si nous nous intéressons aux perméabilités, nous constatons que les perméabilités au CO₂ des MMM sont toujours plus faibles que celles des autres gaz, N₂ et O₂, ce qui est en contradiction avec les propriétés attendues du ZIF-8. Avec le ZIF-8, la séparation du CO₂ se fait par effet tamis²⁰. Dans le cas d'une MMM où le ZIF-8 forme de gros agrégats, les vides entre les nanocristaux forment des chemins de moindres résistances aux perméants. Le CO₂, à l'inverse des autres gaz, peut pénétrer dans les pores du ZIF-8, qui dans ce cas agissent comme une colonne d'exclusion stérique. Les molécules de CO₂ sont alors « retenues » dans les pores du ZIF-8 ce qui diminue la perméabilité au CO₂ par rapport aux autres gaz. Finalement, le seul comportement de nos MMM commun avec la littérature concerne l'augmentation des perméabilités conjointe avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8^{10,11} en raison de l'augmentation du nombre de défaut dans les MMM.

Les résultats de perméation ont montré que nos MMM possédaient des défauts de structure suffisamment importants pour impacter leurs propriétés de perméabilité. Nous avons donc voulu savoir si ces défauts impactaient les autres propriétés des MMM.

II.3. Mesure de densité des membranes denses

Pour déterminer si les défauts des MMM Matrimid / ZIF-8 étaient des macrovides, nous avons réalisé des mesures de densité sur les membranes. Les densités théoriques ont été calculées à partir de la densité mesurée du Matrimid et de la densité théorique d'une particule de ZIF-8 déterminée par Park *et al.*²¹. Les densités théoriques et expérimentales sont regroupées dans le **Tableau 29**.

Tableau 29 : Densités théoriques et expérimentales à 26 °C pour une membrane dense en Matrimid et des MMM Matrimid / ZIF-8 avec différents taux de charges

	Densité théorique (g.cm ⁻³)	Densité (g.cm ⁻³)
Matrimid	nd	1,18 ± 0,02
Matrimid / ZIF-8 (90/10)	1,16	1,14 ± 0,02
Matrimid / ZIF-8 (80/20)	1,13	1,12 ± 0,02
Matrimid / ZIF-8 (70/30)	1,11	1,10 ± 0,02
ZIF-8	0,95 ²¹	nd

Les résultats montrent une baisse de la densité avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8. Ces résultats sont cohérents avec les mesures réalisées par Song *et al.*²² qui observent une baisse similaire de densité avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8. Cependant, nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur les écarts entre les densités théoriques et les densités mesurées, car les incertitudes sur les mesures sont trop importantes. En effet, ces mesures sont facilement affectées par des perturbations telles qu'un mauvais positionnement sur la balance ou la présence de microbulles d'air sur les surfaces des échantillons, en particulier pour des matériaux dont la densité est proche de 1 (comme la majorité des polymères et le ZIF-8). Les mesures de densité sont également très sensibles à la température, une différence de quelques dixièmes de degrés Celsius est suffisante pour modifier les valeurs des densités mesurées. Pour

nos mesures, l'écart de température est au maximum de 0,13 °C ce qui est suffisant pour influencer la valeur de densité obtenue. Même si cet écart n'est pas inclus dans le calcul des incertitudes, il faut en tenir compte dans l'analyse des résultats. Les mesures de densité ne sont donc pas assez précises pour déterminer si les défauts des MMM Matrimid / ZIF-8 ont une influence sur leurs valeurs.

II.4. Analyses thermiques des MMM denses

II.4.1. Analyse thermogravimétrique

Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques pour étudier l'influence du ZIF-8 sur la stabilité thermique des MMM. (**Figure 64**).

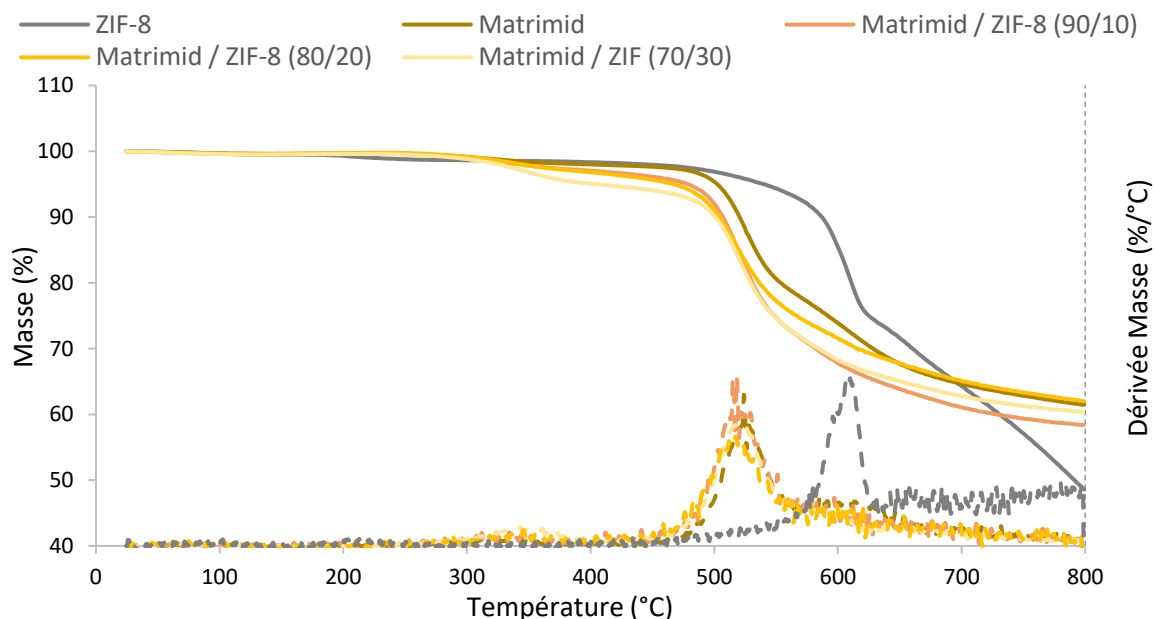


Figure 64 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour le ZIF-8, la membrane dense en Matrimid, et les MMM denses Matrimid /ZIF-8

Le thermogramme du ZIF-8 montre deux pertes de masses différentes. A 100 °C, la perte de masse du ZIF-8 est de 0,6 %. Elle est attribuée à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée dans le ZIF (pour rappel, le ZIF-8 n'est pas préalablement séché lors de la préparation des MMM). La perte de masse principale observée entre 450 et 800 °C est attribuée à la

décomposition du ZIF-8 ²². A 800 °C, sa perte de masse est de 52 %, les 48 % de matières restantes étant des oxydes métalliques (ZnO) provenant des groupements inorganiques ²³.

Pour le Matrimid, deux types de perte de masse se produisent également. La première très faible entre 280 et 400 °C est attribuée à une perte de solvant résiduel piégé dans le polymère ^{24,25}. Au-dessus de la T_g du Matrimid ($T_g = 318$ °C), la mobilité des chaînes du polymère accrue par la chaleur (passage à l'état caoutchoutique) favorise la désorption du solvant ²⁶. La seconde perte de masse observée entre 470 à 650 °C correspond à la dégradation thermique du Matrimid ²⁴. Les chaînes de polyimide subissent une décomposition de leurs fractions imide ²⁷. A la température finale de 800 °C, la membrane Matrimid a perdu 39 % de sa masse initiale.

Les MMM Matrimid / ZIF-8 ont un comportement similaire au Matrimid. La perte de masse entre 280 et 400 °C est également attribuée au solvant résiduel piégé dans le polymère ^{24,25} et dans le MOF ²⁸. Les pertes de masses suivantes correspondent aux dégradations successives du Matrimid puis du ZIF-8 ^{24,27,28}.

Pour la détermination de la température de dégradation T_d , la convention la plus utilisée consiste à la déterminer quand l'échantillon perd 5 % de sa masse. Or cette méthode ne peut être utilisée que si l'échantillon ne subit aucune perte de masse avant sa dégradation. Cependant, la majorité des auteurs déterminent cette valeur pour caractériser les MMM malgré la perte de masse du solvant résiduel sans préciser la méthode utilisée. Pour déterminer les T_d , nous avons utilisé les courbes dérivées en soustrayant la perte initiale de solvant (**Tableau 30**).

Tableau 30 : Températures de dégradation du ZIF-8 et des membranes denses en Matrimid, des MMM Matrimid / ZIF-8

	T_d (°C)
ZIF-8	566
Matrimid	511
Matrimid / ZIF-8 (90/10)	503
Matrimid / ZIF-8 (80/20)	501
Matrimid / ZIF-8 (70/30)	502

Nous constatons une baisse de T_d d'environ 10 °C avec l'ajout de ZIF-8, puis la valeur reste constante quelle que soit la teneur en ZIF-8. Dans la littérature, les T_d des MMM sont comprises entre celle du polymère et celle de la charge ^{24,27,28}. Dans le cas des MMM Matrimid / ZIF-8, les auteurs observent une augmentation des T_d qu'ils attribuent à la grande stabilité thermique des nanoparticules et à la présence d'interactions favorables entre le polymère et le ligand du ZIF-8 ²⁹. Or nous observons une tendance inverse, qui est certainement due à des perturbations dans les arrangements des chaînes du polymère avec l'ajout de ZIF-8 ³⁰, et plus particulièrement en présence d'agrégats de grandes tailles.

Enfin, si nous nous intéressons aux masses résiduelles à 800 °C, celle du ZIF-8 (48 %) est inférieure à celle du Matrimid (61 %). Les valeurs pour les MMM sont plus proches de celle du Matrimid ce qui est cohérent avec la faible teneur en ZIF-8. La valeur élevée de la MMM Matrimid / ZIF-8 (70/30) (supérieure à celle de la MMM Matrimid / ZIF-8 (80/20)) est certainement due à la dispersion hétérogène des charges dans la matrice (voir images de microscopie). Cela signifie également que les masses résiduelles à 800 °C ne peuvent pas être utilisés pour calculer les taux en charge dans les MMM.

Ces résultats montrent que la stabilité thermique des MMM Matrimid / ZIF-8 est suffisamment élevée pour les applications envisagées.

II.4.2. Analyse calorimétrique différentielle

Afin d'étudier l'influence du ZIF-8 sur la T_g du Matrimid, nous avons réalisé des mesures de DSC sur des membranes denses en Matrimid et en Matrimid / ZIF-8. Les thermogrammes obtenus lors de la seconde montée en température sont présentés dans la **Figure 65**.

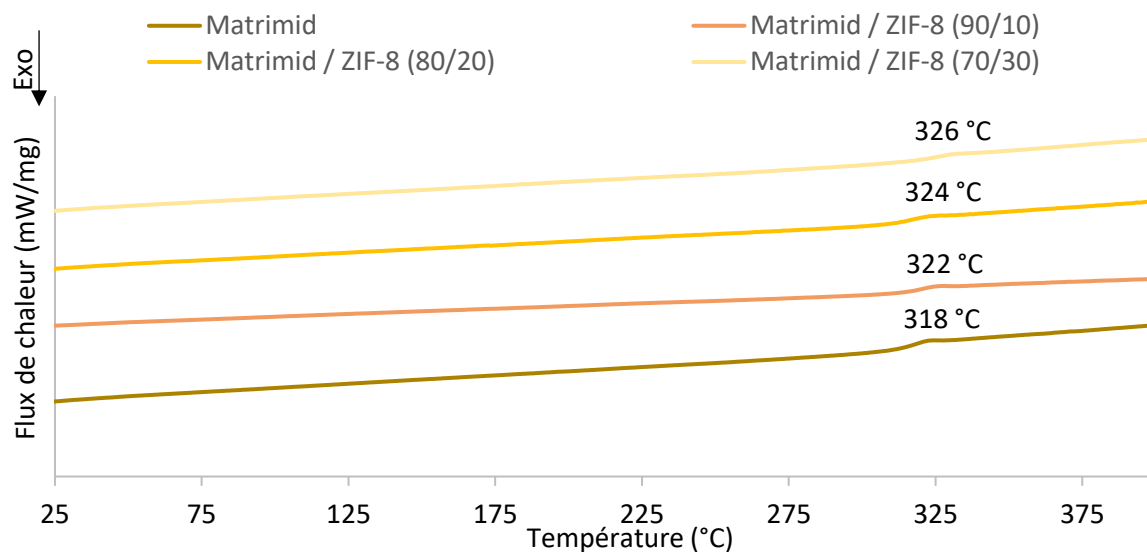


Figure 65 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température d'une membrane dense en Matrimid et des MMM denses Matrimid / ZIF-8

Pour la membrane dense en Matrimid, nous observons une transition unique correspondant à la T_g du Matrimid ³¹ à 318 °C. Cette valeur est comparable à celle habituellement rencontrée dans la littérature ^{28,32,33,34}. Lorsque le ZIF-8 est ajouté au Matrimid, nous observons une augmentation de la T_g . Cette augmentation est attribuée à une réduction de la flexibilité des chaînes de polymère du fait de la présence des particules, car ces dernières entraînent une certaine rigidification des chaînes aux interfaces ³⁵. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 induit une augmentation des valeurs de T_g , ce qui est généralement observé dans la littérature ^{28,37}.

II.5. Tests de traction des MMM denses

Les paramètres mécaniques des membranes denses en Matrimid et des MMM denses Matrimid / MOF ont été mesurés par traction uniaxiale et sont regroupés dans la **Figure 66**.

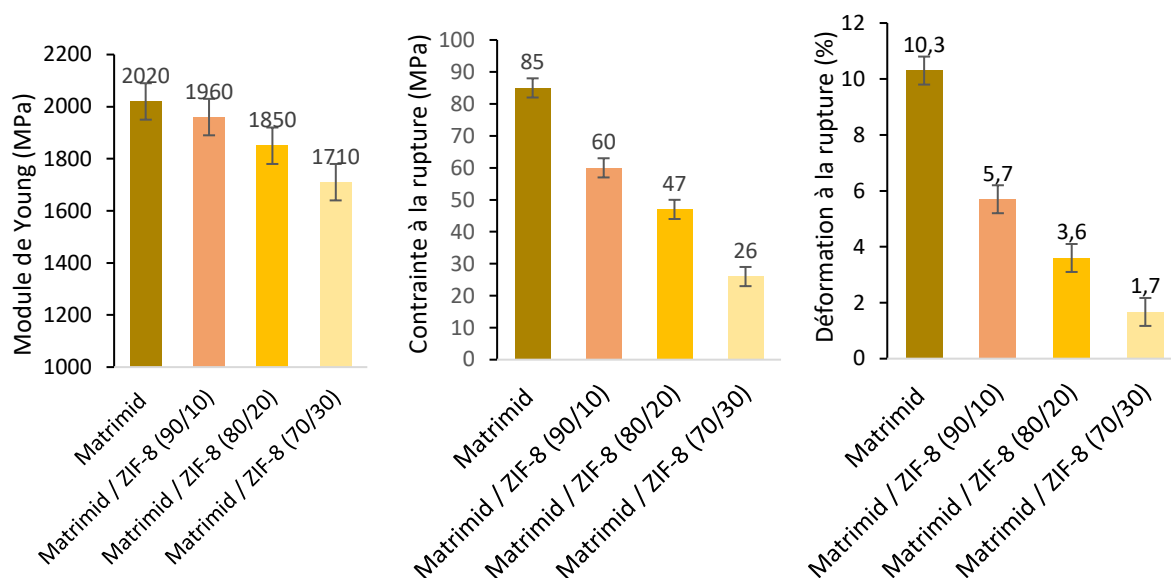


Figure 66 : Comparaison des propriétés mécaniques des membranes denses en Matrimid et des MMM denses Matrimid / ZIF-8

Les membranes denses en Matrimid montrent des valeurs de module de Young légèrement inférieures à celles de la littérature^{12,15,36}. Les écarts sont d'environ 400 MPa ce qui n'est pas significatif. Ils proviennent certainement des différences entre les protocoles de fabrication des membranes. Les valeurs de contrainte et d'élongation à la rupture sont quant à elles similaires à celles généralement publiées^{12,15,36}.

Les MMM Matrimid / ZIF-8 montrent une diminution du module de Young, de la contrainte et de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8. Pour le module de Young, une tendance inverse est généralement observée dans la littérature^{12,15,36}. Cette diminution provient des faibles contacts aux interfaces ZIF-8 / Matrimid du fait de l'aggrégation des particules³⁷. Les diminutions de la contrainte et de la déformation à la rupture avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8 suivent les mêmes tendances que celles habituellement observées^{12,15,36}. Elles sont également dues à l'agglomération des charges dans la matrice polymère³⁸. Les agrégats agissent comme des concentrateurs de contraintes ce qui réduit la résistance à la traction et l'allongement à la rupture³⁹. Ces résultats mettent en évidence des structures plus rigides et plus fragiles pour les MMM en raison de la présence des MOF¹⁵.

II.6. Influence de la sonication sur les agrégats de ZIF-8

L'ensemble des analyses réalisées sur les MMM Matrimid / ZIF-8 a montré que la présence d'agrégats diminuait leurs performances perméométriques, thermiques et mécaniques. Afin de les améliorer, nous avons cherché à réduire la taille des agrégats en jouant sur les temps de sonication du ZIF-8. Pour cela, nous avons élaboré quatre MMM Matrimid / ZIF-8 (90/10) avec des temps de sonication de 0, 15, 30, et 60 min.

II.6.1 Analyses structurales

Afin d'observer la dispersion des charges, nous avons réalisé des images EDX des surfaces des quatre membranes (**Figure 67**).

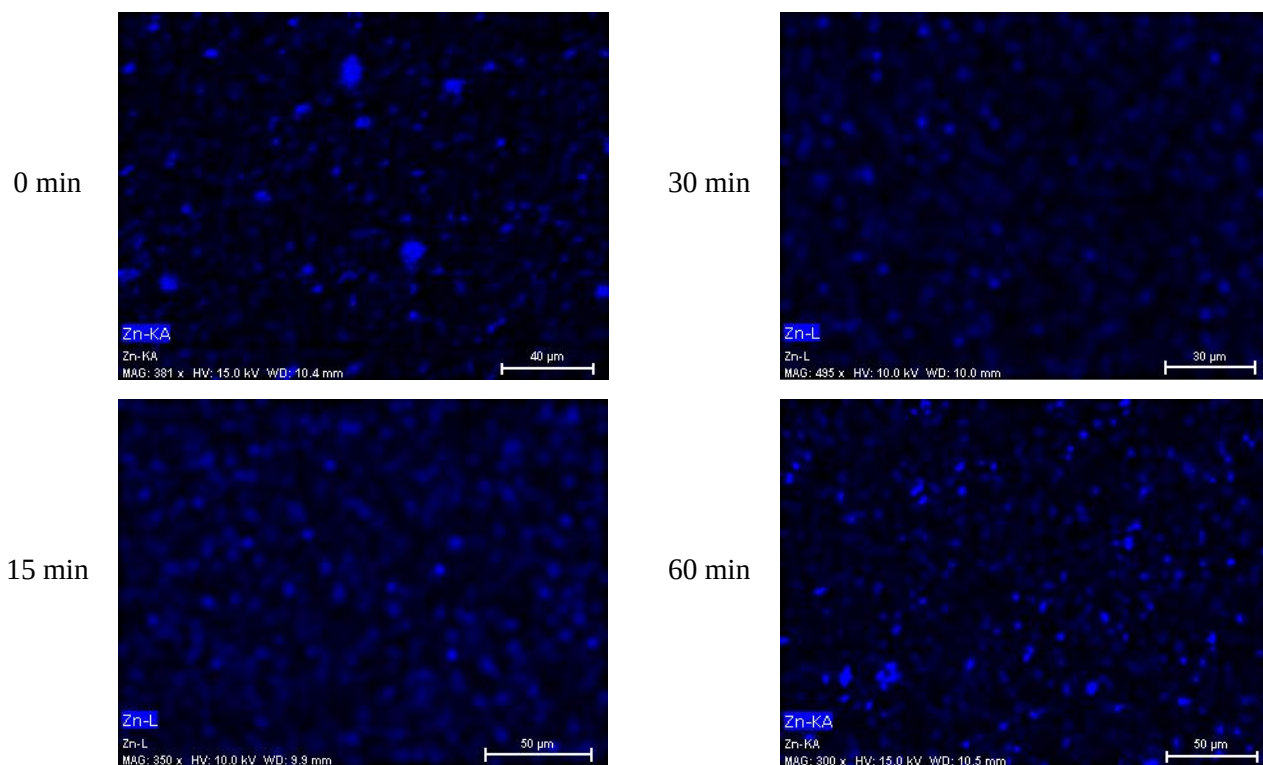


Figure 67 : Images EDX des surfaces des MMM denses Matrimid / ZIF-8 pour des temps de sonication de 0, 15, 30, et 60 min

Comme sur les précédentes images EDX, la couleur bleue indique la présence des atomes de Zinc du ZIF-8. Les résultats montrent qu'un temps de sonication de 15 minutes permet de briser uniquement les agrégats les plus gros. Les temps plus longs n'améliorent pas la dispersion. La sonication indirecte ne permet donc pas la destruction de l'ensemble des agrégats. Thompson *et al.* ⁴ ont étudié l'effet de la sonication indirecte et directe sur la dispersion du ZIF-8. Ils ont conclu que les MMM préparées avec sonication indirecte présentent une forte agglomération des nanoparticules, tandis que la sonication directe produit des nanoparticules plus dispersées avec des tailles variables.

II.6.2 Perméation aux gaz

Afin de déterminer si la variation du temps de sonication du ZIF-8 a une influence sur les propriétés perméométriques des MMM, nous avons réalisé des mesures de perméation aux CO₂, O₂ et N₂ sur des MMM denses Matrimid / ZIF-8 (90/10) avec des temps de sonication du ZIF-8 de 0, 15, 30, et 60 minutes. Les résultats obtenus sont regroupés dans la **Figure 68**.

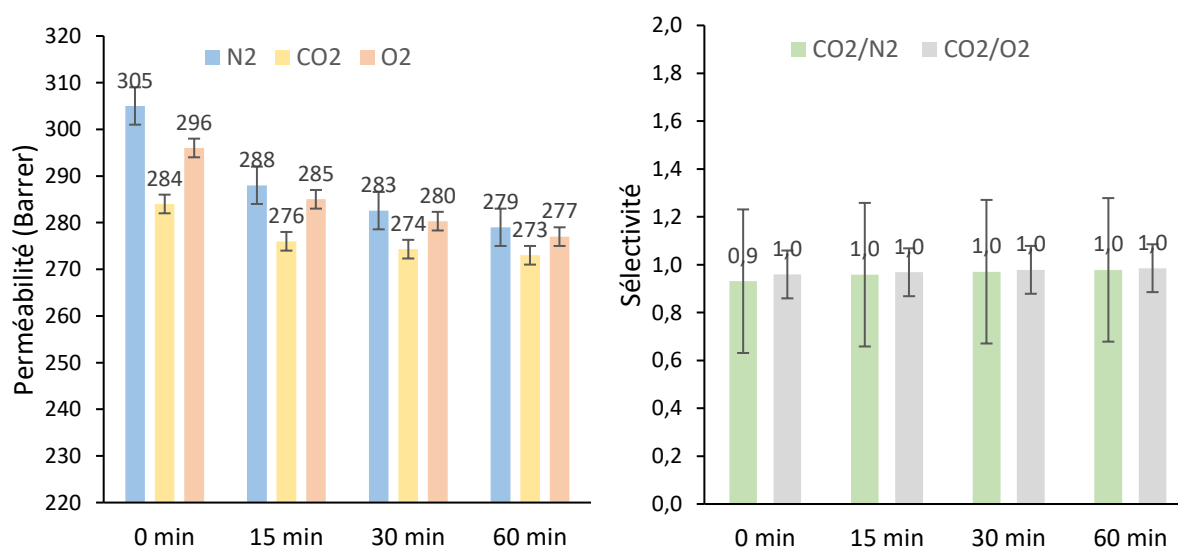


Figure 68 : Perméabilités et sélectivités de MMM dense Matrimid / ZIF-8 (90/10) pour des temps de sonication de 0, 15, 30, et 60 min

Les résultats montrent que l'augmentation du temps de sonication du ZIF-8 diminue les perméabilités des MMM aux trois gaz et augmente très légèrement les sélectivités CO₂/N₂ et

CO₂/O₂. Ces légères améliorations peuvent être attribuées à la présence d'agrégats de plus petites tailles comme nous l'avons observé par microscopie EDX. Toutefois ces différences sont minimales, les valeurs de sélectivités proches de 1 montrent que la sonication a peu d'influence sur la taille des agrégats.

Nous pouvons donc conclure que l'appareil de sonication utilisé n'est pas assez puissant pour permettre une dispersion efficace du ZIF-8 dans les MMM denses en Matrimid. Afin d'obtenir des agrégats suffisamment petits, voir aucun agrégat, il serait nécessaire de synthétiser les ZIF-8 par nous-même et/ou d'utiliser un sonicateur direct.

III. Membranes asymétriques à matrices mixtes en Matrimid

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, l'utilisation des membranes asymétriques est une des solutions envisageables pour améliorer les performances des MMM. Cependant, il y a peu de travaux sur les MMM à structure asymétrique car elles sont beaucoup plus complexes à élaborer et leur structure finale est très dépendante des paramètres expérimentaux. Dans cette partie, nous présenterons les différentes expérimentations qui ont abouti à la fabrication des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8, puis nous étudierons l'influence de la structure asymétrique sur leurs propriétés.

III.1. Mise au point du protocole d'élaboration des membranes asymétriques

Le protocole d'élaboration des membranes asymétriques que nous utilisons dans nos travaux est basé sur des travaux réalisés précédemment au sein du laboratoire PBS. Christine Joly ⁴⁰ a étudié les relations entre conditions d'élaboration et propriétés de perméation gazeuse de membranes denses en polyimide 4,4'-(hexafluoroisopropylidène) diphthalique dianhydride-(6FDA) m-phénylènediamine (mPDA) (6FDA-mPDA) et Nathalie Leblanc ⁴¹ a réalisé une étude similaire sur les membranes asymétriques. En plus de ces deux thèses, plusieurs publications consacrées aux MMM asymétriques Matrimid / MOF ont été utilisées ^{36,42,43,44}.

III.1.1. Choix du système polymère / solvant / non-solvant et de ses concentrations

La première étape dans l'élaboration de membranes asymétriques a été de déterminer le système ternaire polymère / solvant / non-solvant à utiliser. Pour ce travail, nous avons utilisé le Matrimid 5218 comme polymère.

Nous avons cherché le solvant idéal de notre système ternaire. Pour ce faire, nous avons utilisé les résultats obtenus par Christine Joly ⁴⁰ sur le 6FDA-mPDA (**Tableau 31**).

Tableau 31 : Principales caractéristiques des solvants utilisés par Christine Joly ⁴⁰

Solvant	$T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$	Densité
NMP	197	1,033
Diméthylacetamide (DMA)	165	0,937
Dioxane	101	1,034
Dichlorométhane	40	1,325
N,N-Diméthylformamide (DMF)	153	0,944

Christine Joly a conclu que la NMP et la DMA étaient les meilleurs solvants du 6FDA-mPDA (plus faibles viscosités intrinsèques, faibles coefficients d'Huggins et des paramètres d'interaction polymère-solvant inférieurs au paramètre d'interaction critique). Pour le Matrimid, la NMP est majoritairement utilisée ^{36,42,43,44} seule ⁴⁴, ou avec un co-solvant ⁴³. Pour nos travaux, nous avons choisi d'utiliser la NMP pour deux raisons. Premièrement, si on utilise un autre solvant, les membranes asymétriques pourraient avoir une structure et des propriétés perméométriques différentes ce qui limiterait les comparaisons avec la bibliographie ⁴¹. Deuxièmement, parmi les solvants du Matrimid, la NMP possède la température d'ébullition la plus élevée. Or dans le Chapitre 1, nous avons vu que des changements de concentration dues à l'évaporation du solvant peuvent modifier la morphologie des membranes asymétriques.

Pour le choix du non-solvant du Matrimid, nous nous sommes inspirés de ceux testés par Nathalie Leblanc ⁴¹ qui sont regroupés dans le **Tableau 32**.

Tableau 32: Principales caractéristiques des non-solvants utilisés par Nathalie Leblanc ⁴¹

Non solvant	$T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$	Densité
Eau	100	1,00
Méthanol	65	0,79
Ethanol	78	0,79
Propane-2-ol	82	0,78

Nathalie Leblanc a montré que pour un même solvant, la position de la courbe de démixtion varie selon le non-solvant utilisé avec toujours le même ordre de précipitation : eau < méthanol < éthanol < propane-2-ol. Cela signifie que la compatibilité entre le polymère et les alcools est meilleure que la compatibilité entre le polymère et l'eau. L'eau est donc un meilleur non-solvant que les alcools. Un modèle a été proposé ^{45,46} montrant que l'augmentation des interactions non-solvant / solvant déplace la courbe binodale vers l'axe polymère / solvant du diagramme de phase ternaire. Il en résulte une augmentation de la vitesse de coagulation car la quantité de non-solvant nécessaire à la démixtion diminue. Nous avons donc choisi d'utiliser l'eau comme non-solvant pour nos membranes asymétriques. Un autre facteur dans le choix du non-solvant a été son coût, car pour chaque membrane nous devons utiliser un litre de non-solvant et les alcools coûtent beaucoup plus cher que l'eau.

Nous avons donc décidé pour nos expériences d'utiliser comme système ternaire polymère / solvant / non-solvant, le Matrimid 5218 comme polymère, la NMP comme solvant et l'eau comme non solvant.

Pour obtenir des membranes asymétriques avec ce système ternaire, nous devons déterminer les concentrations des trois constituants permettant l'obtention de la structure asymétrique. Pour cela, il faut déterminer la position de la courbe binodale sur le diagramme ternaire en déterminant les points de trouble du système ternaire pour différentes concentrations en polymère. Pour les systèmes ternaires Matrimid / NMP / eau, ces travaux ont déjà été réalisés et publiés par différents auteurs. Nous avons donc décidé d'utiliser la courbe de démixtion tracée par William Wallace ⁴⁷ lors de sa thèse (**Figure 69**).

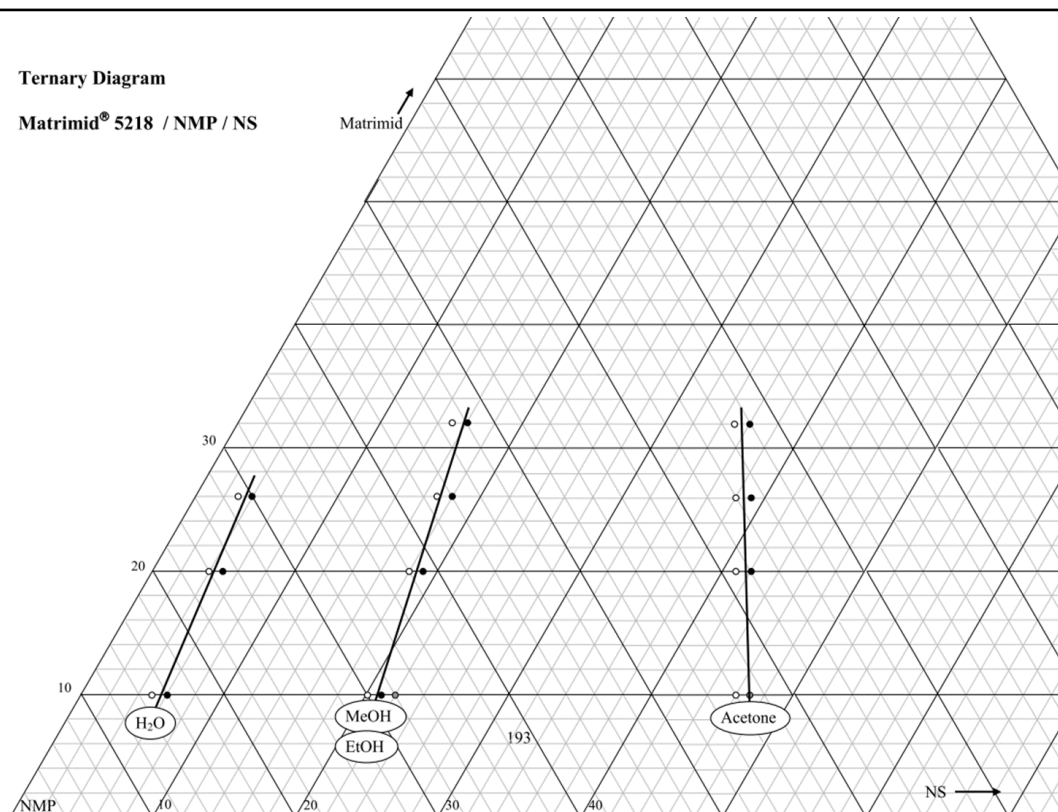


Figure 69 : Diagramme de phase ternaire et lignes binodales des systèmes Matrimid / NMP / non-solvant pour différents non-solvants réalisé par William Wallace ⁴⁷

Une fois notre système ternaire défini, nous avons dû choisir une concentration initiale en polymère. Les concentrations utilisées dans la littérature pour obtenir la structure asymétrique varient entre 14 et 21 % massique, mais 18 % est la concentration la plus fréquemment rencontrée ^{41,43,44}. Nous avons donc choisi d'utiliser cette concentration.

Un des objectifs de notre travail est de comparer des MMM Matrimid / ZIF-8 et des MMM Pebax / ZIF-8. Or il y a toujours une présence d'eau dans les solvants des Pebax (éthanol et mélanges éthanol / eau), nous avons donc décidé de ne pas sécher les constituants de nos systèmes ternaires. Cela implique de déterminer la concentration en eau initialement présente dans nos solutions afin de déterminer leurs concentrations exactes.

i. Détermination de la teneur en eau dans le Matrimid et le ZIF-8

Afin de mesurer le pourcentage d'humidité dans le Matrimid et le ZIF-8, nous avons réalisé des mesures de pertes de masse sur des échantillons de masse de 10 mg après séchage à 100 °C durant 12 heures.

Les résultats montrent que la teneur en eau dans le Matrimid est de $0,39 \pm 0,01$ %. Nous pouvons donc considérer que le pourcentage d'eau est négligeable. Pour le ZIF-8, la teneur en eau est de $0,91 \pm 0,02$ % et peut être également négligée lors des calculs de concentration.

ii. Détermination de la teneur en eau dans NMP

Afin de mesurer la teneur en eau dans la NMP, nous avons réalisé une série de mesure par analyse coulométrique Karl Fischer. Les analyses montrent un pourcentage en eau de $0,16 \pm 0,01$ %. Ce taux peut donc être négligé lors de la préparation des solutions destinées à préparer des membranes.

La teneur en eau d'une solution de 18 % de Matrimid dans la NMP pour 10 g de solution sera donc de 0,2 %. A cette concentration en polymère, la courbe binodale est atteinte pour une concentration en non-solvant de 4,7 %. La concentration initiale en eau de notre solution Matrimid / NMP étant inférieure à 4,7 %, nous devrions obtenir une membrane asymétrique à partir de cette solution en suivant notre protocole d'inversion de phase.

III.1.2. Protocole d'élaboration des membranes asymétriques

Nous avons suivi le protocole d'inversion de phase suivant :

- 1) Les solutions sont coulées sur une plaque en verre avec une épaisseur de cale d'environ 100 μm .
- 2) Les plaques sont ensuite plongées dans un bain contenant 1 litre d'eau milli-Q à 25 °C durant 30 minutes.

- 3) Les membranes sont décollées des plaques, sorties du bain, et séchées à 25 °C sous hotte pendant 12 heures pour évaporer l'eau. Les membranes sont ensuite placées en étuve à 200 °C pendant 24 heures pour évaporer l'eau et la NMP résiduelle.

Notre protocole est relativement similaire à ceux décrits de la littérature. La plus grande différence se situe dans l'étape 3, car les auteurs lavent le plus souvent leurs membranes avec différents non-solvants (eau puis alcools ou mélange eau /alcools) avant de les sécher à 60 °C^{43,44}. Pour le séchage, nous avons préféré sécher à 200 °C car nos membranes ne se dégradent pas à cette température. De plus, les travaux de Christine Joly⁴⁰ ont montré qu'à partir de 24 heures de séchage à cette température, des membranes denses (en 6FDA-MPDA) ne contenaient plus que 1,75 % de NMP résiduelle. Enfin, en utilisant un traitement thermique plutôt que des lavages successifs, nous économisons de grande quantité de non-solvant (principalement des alcools) réduisant ainsi le coût et le volume des déchets. Cependant, les traitements thermiques peuvent influencer les propriétés de perméation des membranes Matrimid. Les travaux de Ansaloni *et al.*⁴⁸ ont montré qu'en augmentant leur température de séchage de 50 à 200 °C, la perméabilité au CO₂ diminuait sensiblement (de 18 à 9,5 barrer).

III.1.3. Structures des membranes asymétriques et épaisseurs des peaux denses

Afin de confirmer les structures asymétriques des membranes en Matrimid préparées selon notre protocole, nous avons réalisé des images MEB de leurs surfaces et tranche (**Figure 70**).

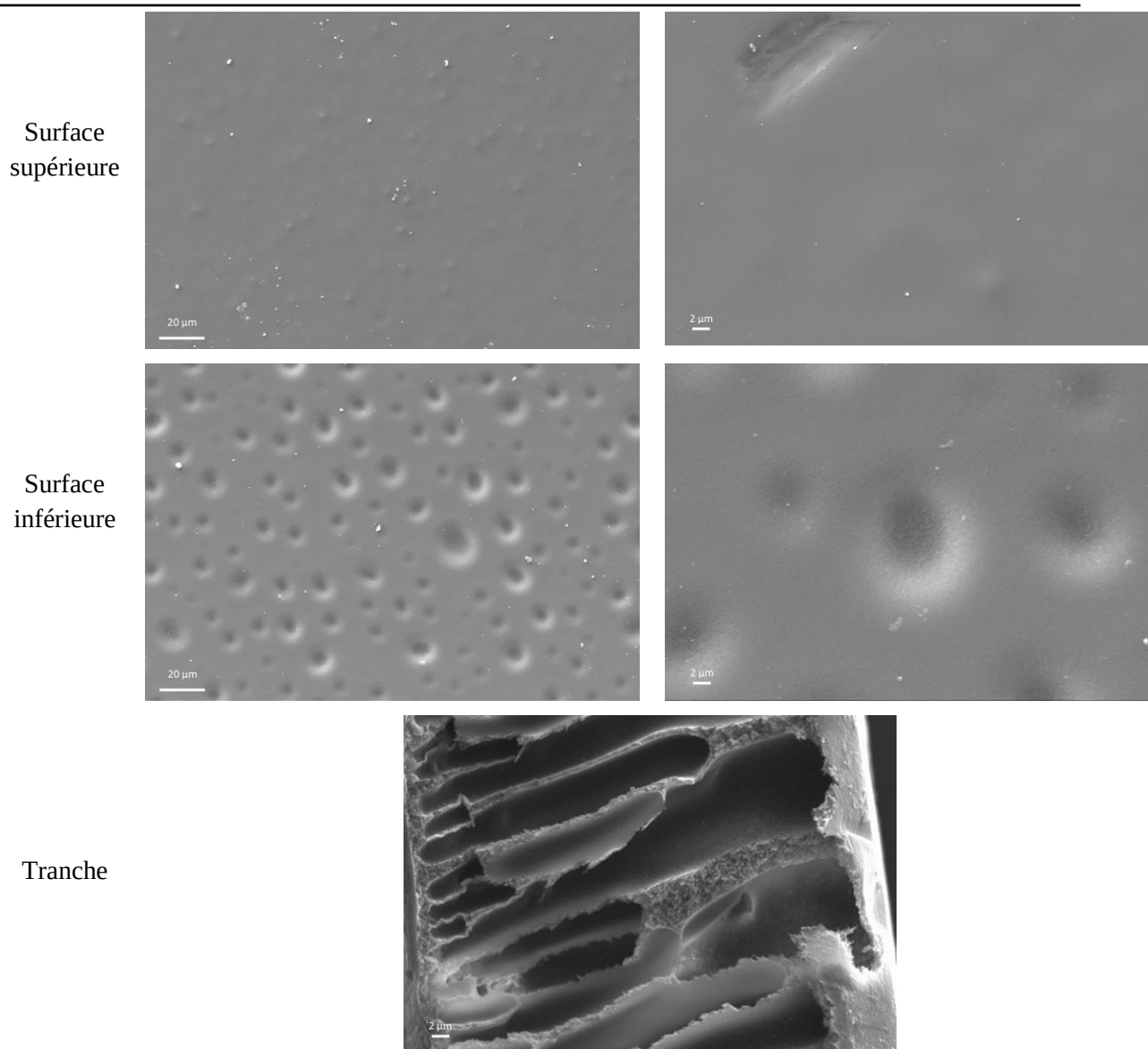


Figure 70 : Images MEB des surfaces supérieure et inférieure, et de la tranche d'une membrane asymétrique en Matrimid

Les images de la surface supérieure montrent une surface qui semble dense, avec toutefois des reliefs suggérant la présence de pores fermés. La présence de ces pores fermés en surface indique que la peau dense de la membrane asymétrique est extrêmement fine. Nous constatons aussi quelques défauts de surface qui pourraient impacter la résistance aux gaz de la peau dense. Les images de la surface inférieure montrent également la présence de pores. Cependant, ils présentent une structure plus ouverte avec des diamètres plus importants. Ceci indique un élargissement des pores sur l'épaisseur de la membrane.

L'image de la tranche de la membrane met bien en évidence une structure asymétrique de la membrane avec présence de nombreux macropores sous forme de « doigts de gant ». Ils

sont étroits du côté de la surface supérieure (côté gauche de l'image MEB) et s'élargissent vers la surface inférieure. La peau dense apparaît peu homogène en épaisseur (entre 2 et 5 μm). La présence de cette structure asymétrique valide donc notre protocole d'élaboration de membranes asymétriques.

À la suite de ces observations, nous avons souhaité augmenter l'épaisseur de la peau dense. Pour cela, nous avons modifié notre protocole en ajoutant une étape d'évaporation, de 1 minute à 25 °C, après l'étape du coulage et avant celle de l'immersion de la membrane dans le bain de non-solvant (voir Chapitre 1, paragraphe VI.4.3.i.). Les images MEB des membranes obtenues sont regroupées dans la **Figure 71**.

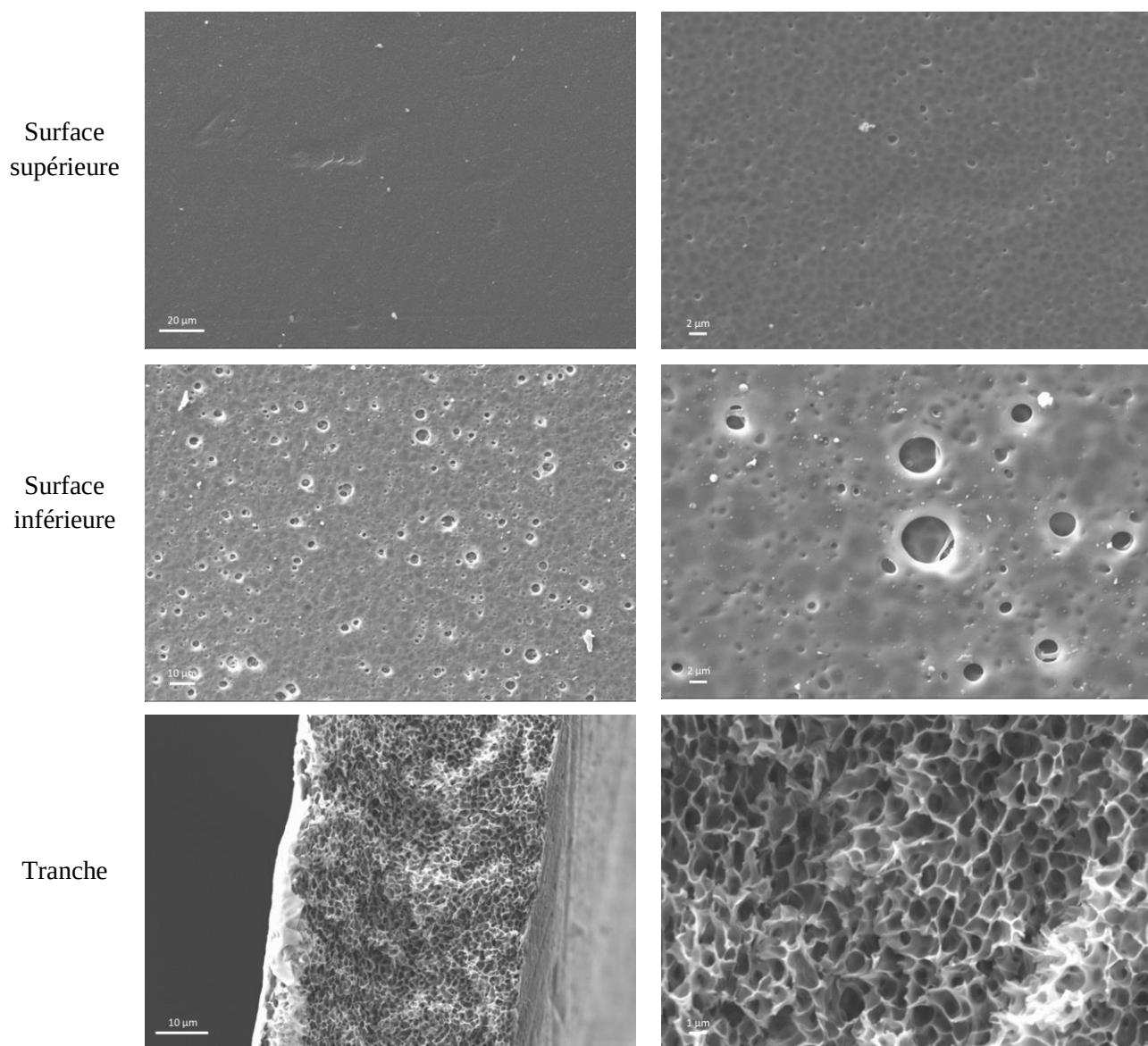


Figure 71 : Images MEB des surfaces supérieure et inférieure, et de la tranche d'une membrane en Matrimid préparée avec une étape d'évaporation du solvant

Les images de la surface supérieure montrent la présence de quelques pores de diamètre d'environ 0,6 μm . Leur présence risque d'affecter la résistance au gaz de la peau dense. Nous pouvons également observer des nuances de couleur indiquant la présence de pores fermés, de diamètre relativement homogène.

Les images de la surface inférieure montrent également la présence de ces pores, mais en plus grand nombre et de diamètres hétérogènes variant de 0,5 à 7 μm . Nous observons de nouveau la présence des pores fermés.

Les images de la tranche montrent la présence de pores communicants, de forme sphérique d'environ 2 μm de diamètre, répartis de manière homogène sur l'ensemble de l'épaisseur de la membrane. L'étape d'évaporation a donc modifié la structure poreuse des membranes asymétriques. La structure dite en « doigts de gant » a été remplacée par une structure microporeuse à pores ouverts vers la surface, ce qui rend ces membranes inadaptées pour la séparation des gaz.

Pour comprendre le changement de structure des membranes, il faut s'intéresser à leur mécanisme de formation. Pour une solution en polymère de concentration initiale a (point a **Figure 72**), l'augmentation de la concentration en non-solvant forme des micropores sphériques ⁴⁹ dans la région métastable (point b), ou des pores en « doigts de gant » ⁵⁰ dans la région biphasique (point c). Pour augmenter l'épaisseur de la peau dense, il faut augmenter la concentration en polymère dans la région où la peau dense se forme avant la séparation de phases ^{51,52} (point a'). Ce processus empêche la décomposition spinodale et la formation de pores dans la couche dense, conduisant ainsi une peau dense plus épaisse.

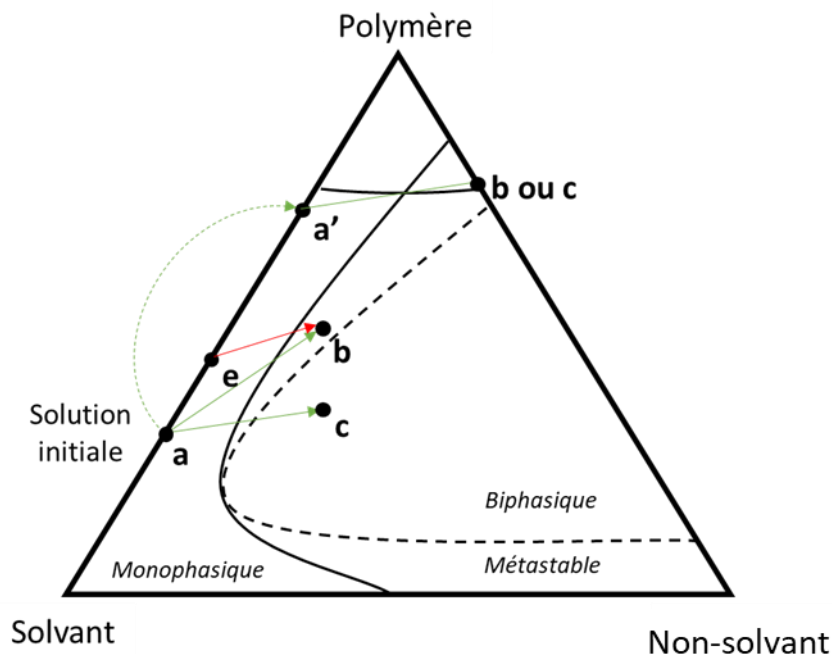


Figure 72 : Représentation des évolutions possibles des concentrations d'une solution de polymère lors de l'inversion de phase

Les membranes asymétriques préparées avec le protocole initial suivent un chemin qui va du point a au point c, ce qui donne une structure en « doigts de gant ». L'étape d'évaporation du solvant avant l'immersion devait créer une couche de concentration a' à la surface de la membrane et augmenter ainsi l'épaisseur de la peau dense. A la place, nous avons modifié la structure poreuse et perdu la peau dense. Au lieu d'augmenter la concentration à la surface de la solution, nous avons modifié la concentration sur l'ensemble de la solution. Schématiquement, nous avons modifié la concentration initiale a, pour une nouvelle concentration e, qui lorsqu'elle subit l'inversion de phase donne une structure microporeuse b.

Afin d'empêcher ce phénomène, nous avons augmenté l'épaisseur des cales utilisées pour calibrer le dépôt de nos solutions (de 100 à 300 μm) sur la plaque de verre, et diminuer ainsi la fraction de la solution affectée par l'évaporation du solvant. Nous avons également augmenté la température d'évaporation du solvant (de 25 à 60 $^{\circ}\text{C}$), pour accélérer son évaporation à la surface de la solution. Nous avons aussi étudié l'influence du temps d'évaporation sur la formation de la peau dense (de 0 à 30 min). Ainsi, des membranes asymétriques ont été préparées en suivant ce nouveau protocole, sur lesquelles nous avons réalisé des images MEB des tranches et des surfaces (**Figures 73, 74, et 75**).

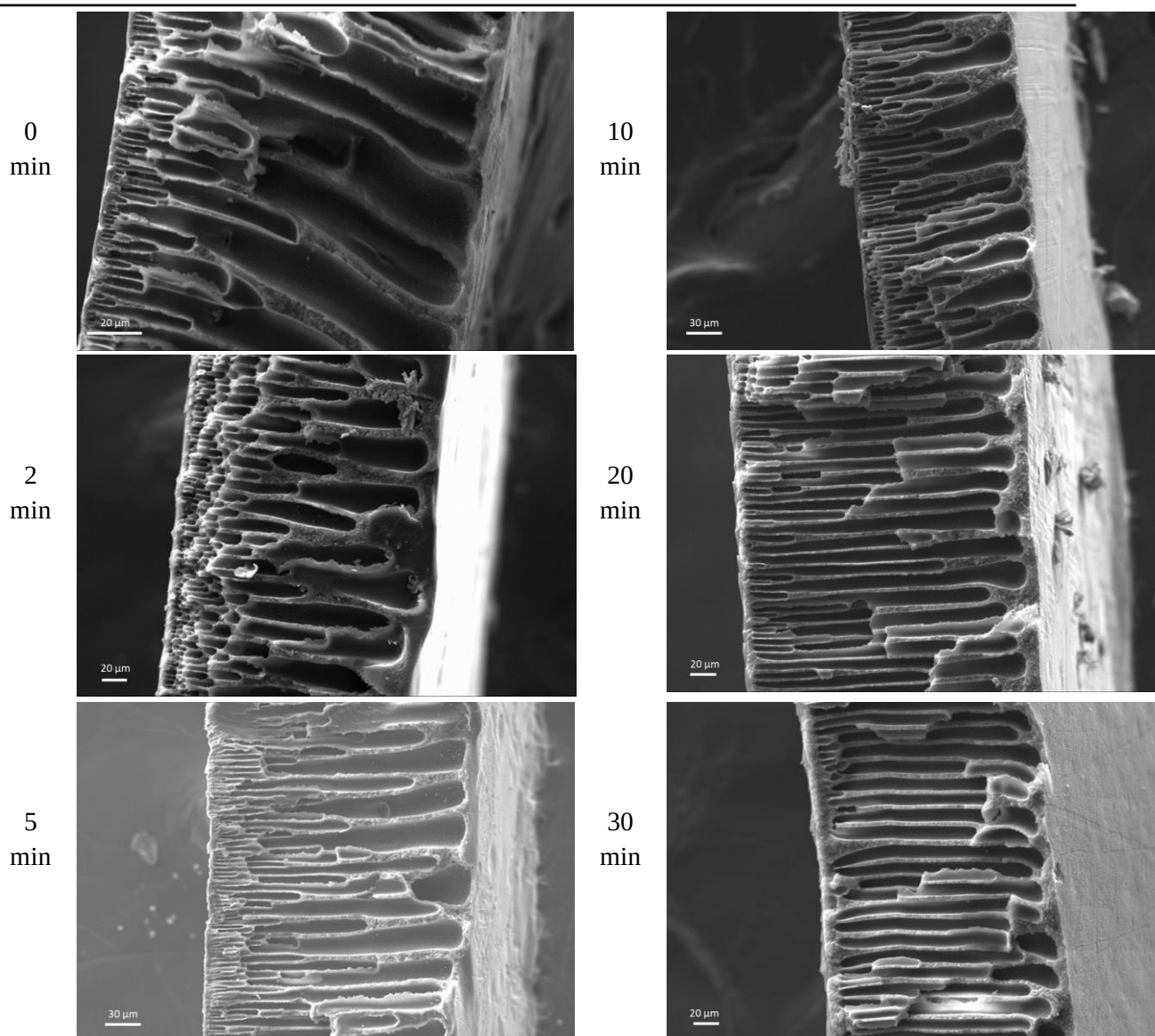


Figure 73 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques en Matrimid pour différents temps d'évaporation du solvant à 60 °C

L'image MEB de la membrane élaborée sans étape d'évaporation du solvant (0 min) montre une structure poreuse en « doigts de gant ». Cette structure est similaire aux premières membranes asymétriques que nous avons préparées. Nous pouvons donc en conclure que la quantité de la solution coulée, dépendante de l'épaisseur des cales, n'a pas d'influence sur la structure de la membrane asymétrique.

Les membranes préparées avec 2, 5, et 10 min de temps d'évaporation montrent des structures identiques à la précédente. Ainsi, augmenter les épaisseurs des solutions coulées et la température d'évaporation du solvant permet de conserver la structure en « doigts de gant » des membranes.

Pour les membranes préparées avec 20 et 30 min d'évaporation, nous observons une modification de la structure des pores. Les pores apparaissent plus réguliers avec une largeur constante sur l'ensemble de l'épaisseur de la membrane.

Chaque membrane asymétrique présente une peau dense, y compris celle préparée sans étape d'évaporation. Jusqu'à 20 min, le temps d'évaporation ne semble pas modifier l'épaisseur de la peau dense.

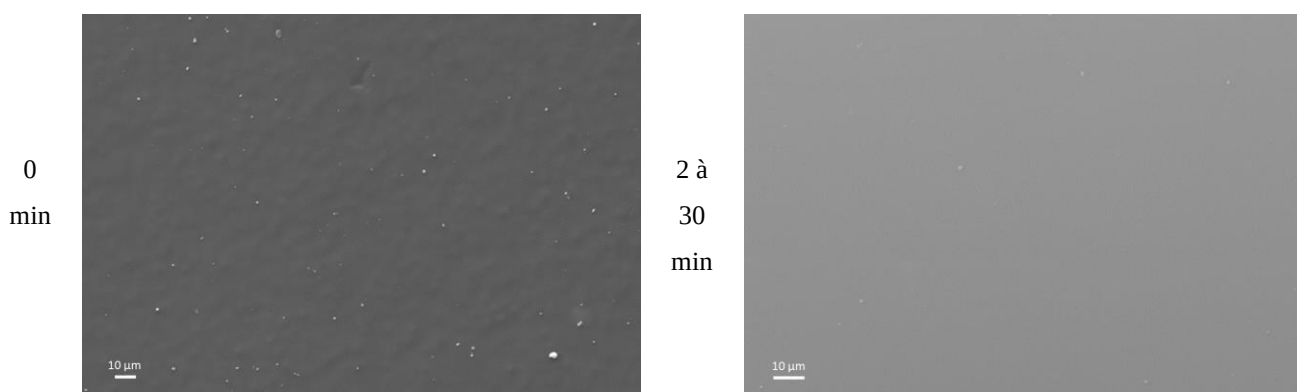


Figure 74 : Images MEB des surfaces (supérieures) des membranes asymétriques en Matrimid pour 0 min et de 2 à 30 min d'évaporation du solvant à 60 °C

L'image MEB de la surface supérieure d'une membrane asymétrique (**Figure 74**) obtenue sans étape d'évaporation montre une surface dense avec la présence de reliefs que nous avons attribués à des pores fermés. Cela indique que la peau dense de la membrane asymétrique est très fine.

Pour un temps d'évaporation allant de 2 à 30 min, nous observons une surface dense et sans relief, ce qui prouve que l'épaisseur de la peau dense augmente avec l'ajout de l'étape d'évaporation du solvant. Nous observons parfois la présence de défauts sur la surface de certaines membranes (**Figure 75**). Ces défauts sont ponctuels, et seuls trois d'entre eux ont été observés sur l'ensemble des 5 membranes (échantillon de 3 mm²). Cependant, leur taille est relativement importante, entre 10 et 25 μm, ce qui risque d'altérer la résistance aux gaz des membranes. Une des solutions envisageables pour s'affranchir de ces défauts serait de recouvrir la peau dense par un second polymère.

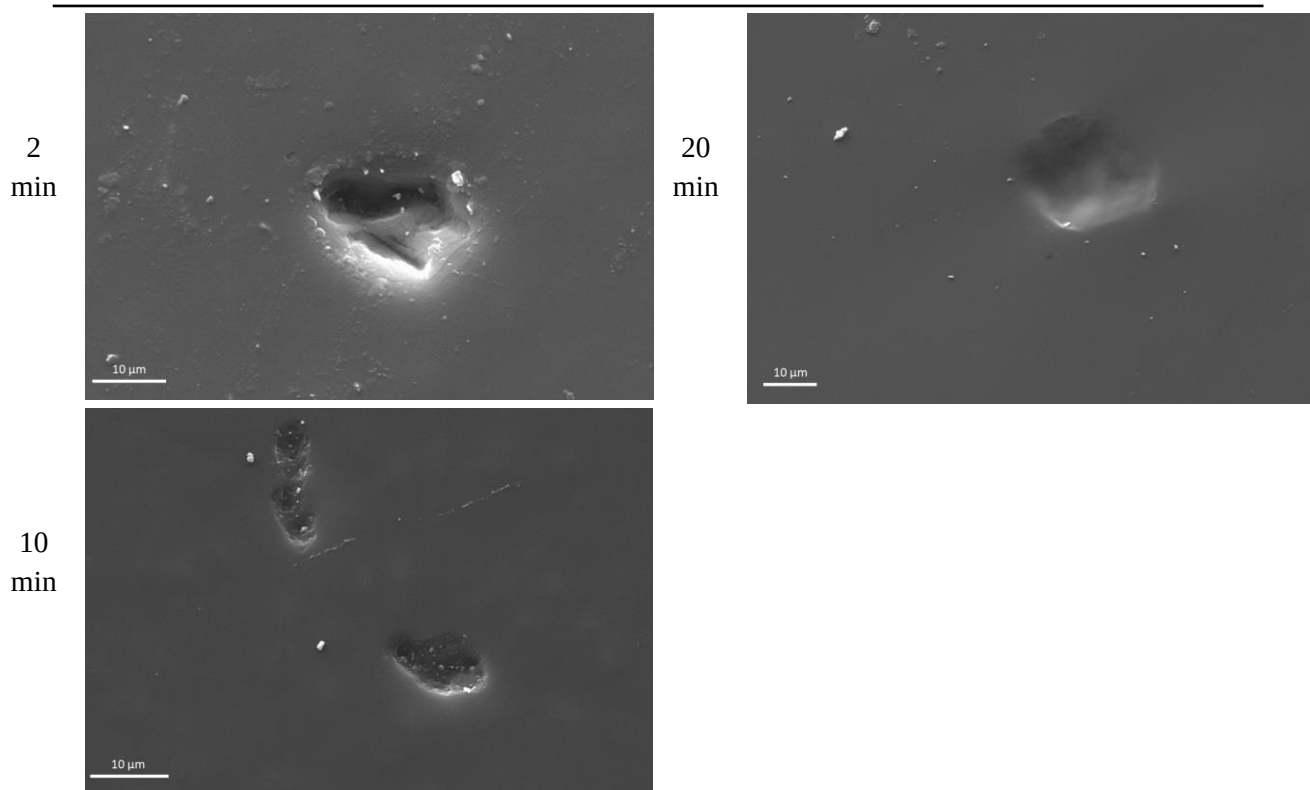


Figure 75 : Images MEB des défauts de surface des membranes asymétriques en Matrimid préparées avec différents temps d'évaporation du solvant à 60 °C

L'augmentation du temps d'évaporation du solvant entre 2 et 10 min ne semble pas avoir d'effet sur l'épaisseur de la peau dense et la structure des pores. Nous avons donc choisi arbitrairement un temps d'évaporation de 5 min pour la préparation de toutes nos membranes asymétriques. La membrane de structure différente obtenue avec 30 min d'évaporation nous a paru également intéressante à étudier.

Le but de nos travaux est d'obtenir des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8. Avant de valider le protocole établi pour les membranes, nous devons déterminer si l'ajout de ZIF-8 dans le Matrimid aura un impact sur la structure finale des membranes. Nous avons donc préparé deux MMM Matrimid / ZIF-8 (90/10) avec des temps d'évaporation du solvant de 5 et de 30 min. Les images MEB des tranches des membranes obtenues sont regroupées dans la **Figure 76**.

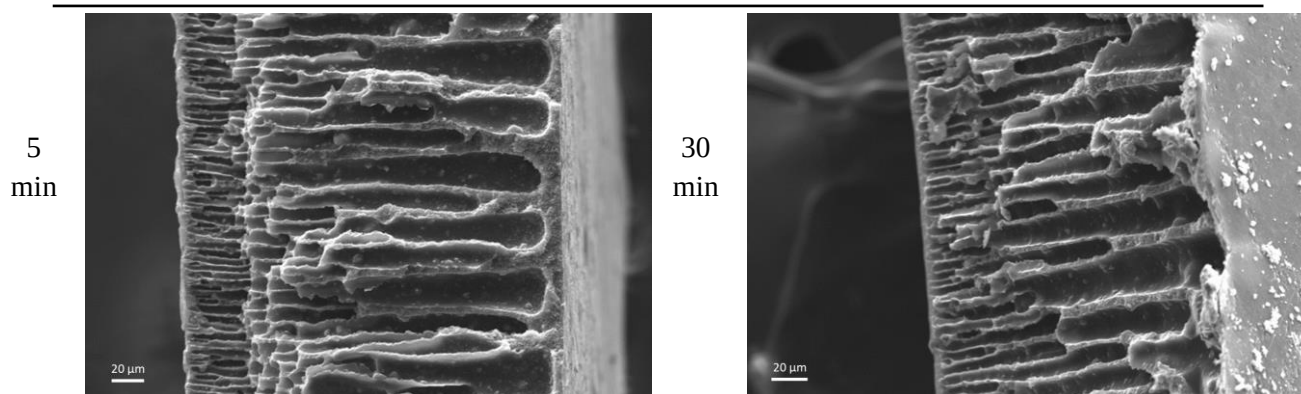


Figure 76 : Images MEB des tranches des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 (90/10) pour 5 et 30 min d'évaporation du solvant à 60 °C

Les MMM préparées avec des temps d'évaporation de 5 min et de 30 min apparaissent similaires. Elles montrent toutes les deux la présence de pores en « doigts de gant » semblables à ceux précédemment observés sur les membranes asymétriques en Matrimid préparées avec un temps d'évaporation de 5 min. Nous observons également la présence d'une peau dense et fine à la surface supérieure de la membrane. Nous pouvons donc en conclure que l'ajout du ZIF-8 n'a pas modifié la structure des pores. Cependant, la structure particulière de la membrane asymétrique en Matrimid obtenue avec 30 min d'évaporation de solvant n'est pas conservée avec l'ajout de ZIF-8. Nous avons donc décidé de ne pas poursuivre l'étude de cette structure.

Une étape d'évaporation du solvant de 5 min à 60 °C avant l'étape d'immersion dans le bain de non-solvant permet ainsi d'obtenir des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8. Nous avons donc inclus cette étape dans notre protocole d'inversion de phase qui est maintenant le suivant :

- 1) Les solutions sont coulées sur une plaque en verre avec une épaisseur de cale d'environ 300 µm.
- 2) Le solvant des solutions coulées est évaporé à 60 °C durant 5 min.
- 3) Les solutions sont plongées dans un bain d'un litre d'eau milli-Q à 25 °C durant 30 min.
- 4) Les membranes sont décollées des plaques, sorties du bain et séchées à 25 °C sous hotte pendant 12 heures.
- 5) Les membranes sont finalement placées en étuve à 200 °C pendant 24 heures.

Ce protocole sera utilisé par la suite pour la fabrication de toutes les membranes et MMM asymétriques.

III.1.4. Choix des concentrations en Matrimid dans les MMM asymétriques

Nous avons expliqué dans le Chapitre 1 que la structure des pores dans les membranes asymétriques est dépendante de la concentration en polymère. Dans la partie précédente de ce chapitre, nous avons choisi une concentration en Matrimid de 18 % dans la NMP. Cependant, notre objectif étant d'élaborer des MMM Matrimid / ZIF-8, cela signifie que nous devons ajouter des charges solides à nos solutions et donc modifier les concentrations.

Nous souhaitons préparer trois MMM avec des concentrations en ZIF-8 de 10, 20, et 30 % dans le Matrimid (à 18 % dans la NMP). Nous avons alors deux possibilités :

- Conserver la concentration en Matrimid à 18 % et ajouter la masse correspondante de ZIF-8, ce qui a pour conséquence d'augmenter la concentration de solide en solution (solide = Matrimid + ZIF-8).
- Diminuer la concentration en Matrimid lors des ajouts de ZIF-8 afin de maintenir la concentration en solide à 18 %.

Dans les deux cas, le principal risque d'un changement de concentration est la modification de la structure des MMM. D'après la littérature, les deux approches sont envisageables. Une concentration constante en polymère est moins utilisée^{53,54} qu'une diminution de la concentration^{36,43,44,55,56}, mais les deux méthodes ont conduit à des améliorations de la perméabilité et de la sélectivité aux gaz. Cependant, certains articles sont peu ou pas explicites sur la méthode et le choix des concentrations^{36,43,57}. De plus, nous n'avons pas trouvé d'article comparant les deux méthodes.

Suite à ce manque d'information, nous avons donc décidé de préparer nos membranes en utilisant les deux méthodes, c'est-à-dire :

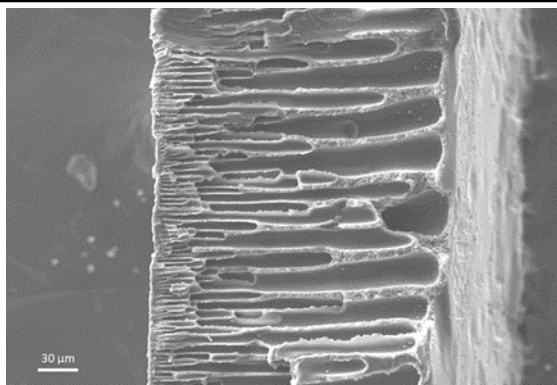
- des membranes asymétriques en Matrimid à 18 % dans la NMP, appelées par la suite Mat 18%,
- des MMM Matrimid / ZIF-8 de concentration constante en Matrimid (18 %), appelées Mat 18% / ZIF-8 (90/10), Mat 18% / ZIF-8 (80/20), Mat 18% / ZIF-8 (70/30),

- des MMM Matrimid / ZIF-8 de concentrations décroissantes en Matrimid (pour maintenir de la concentration en solide à 18%), appelées Mat 16,2% / ZIF-8 (90/10), Mat 14,4% / ZIF-8 (80/20), Mat 12,6% / ZIF-8 (70/30).

III.2. Analyses structurales

Les images MEB des membranes préparées selon les deux méthodes sont regroupées dans la **Figure 77**.

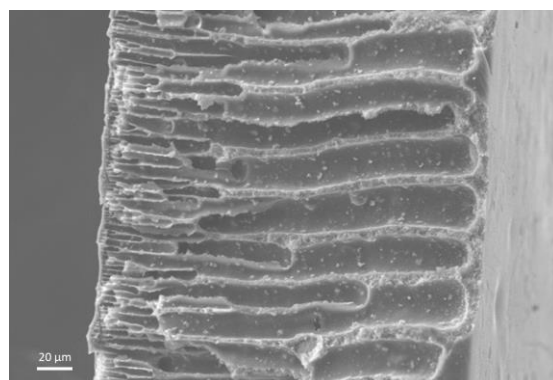
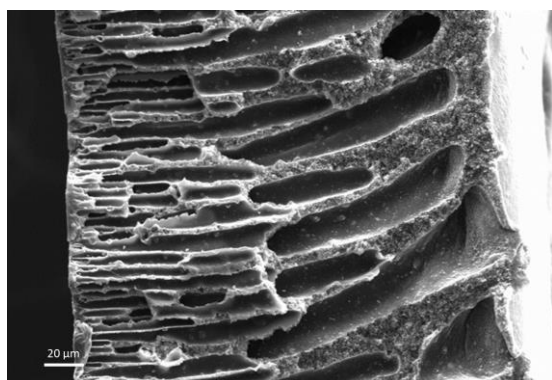
0 %
de
ZIF-8



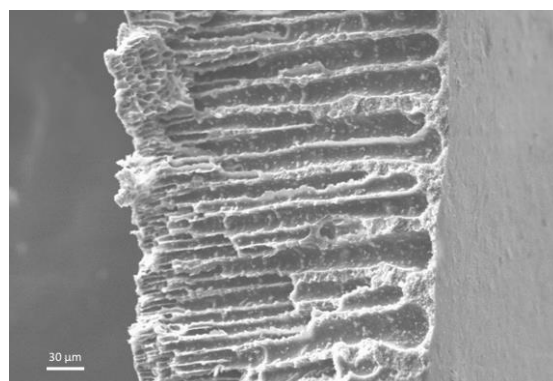
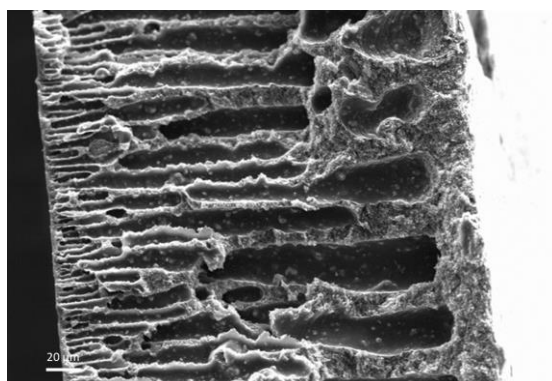
[Matrimid] constante

[Matrimid] décroissante

10 %
de
ZIF-8



20 %
de
ZIF-8



30 %
de
ZIF-8

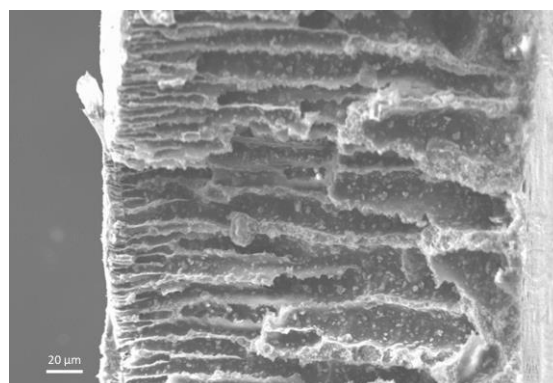
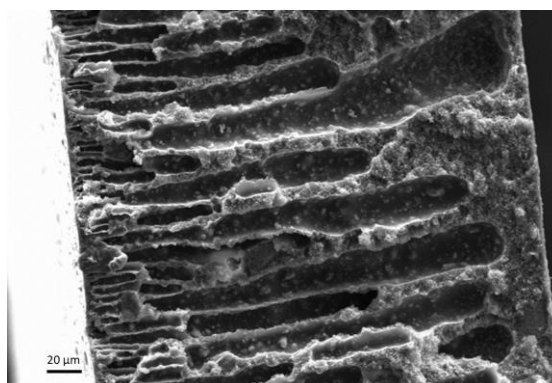


Figure 77 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques sans et avec ZIF-8 (concentrations en ZIF-8 de 10 %, 20 %, et 30 %). A gauche, concentration en Matrimid constante (18 %) ; à droite concentration en Matrimid décroissante (16,2 %, 14,4 %, 12,6 %)

Les images montrent que les structures des membranes sont très similaires les unes par rapport aux autres. Pour l'ensemble des membranes, nous observons la présence des pores sous forme de « doigts de gant ». Comme pour les MMM denses Matrimid / ZIF-8, nous observons la présence d'agrégats de ZIF-8 de différentes tailles sur la totalité de l'épaisseur des membranes.

Les pores des membranes apparaissent plus irréguliers en présence de ZIF-8. Plusieurs « niveaux » de pores sont visibles sur certaines images comme par exemple sur celle de la MMM Matrimid 14,4% / ZIF-8 (80/20). De plus, la cryofracture des membranes montre des ruptures des parois membranaires plus irrégulières avec les MMM. Cela laisse penser que les propriétés mécaniques des membranes asymétriques sont fragilisées par l'ajout de ZIF-8. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats issus des essais mécaniques réalisés précédemment sur les membranes denses montrant que l'ajout de ZIF-8 diminue les propriétés mécaniques des membranes.

Finalement, les deux méthodes de préparation des MMM montrent uniquement des différences dans la structure des pores. Quand la concentration en Matrimid est constante, les pores sont moins nombreux et leur paroi est plus épaisse.

Pour étudier la dispersion des ZIF-8 dans la matrice en Matrimid, nous avons réalisé des images EDX des surfaces des membranes préparées selon les deux méthodes (**Figure 78**).

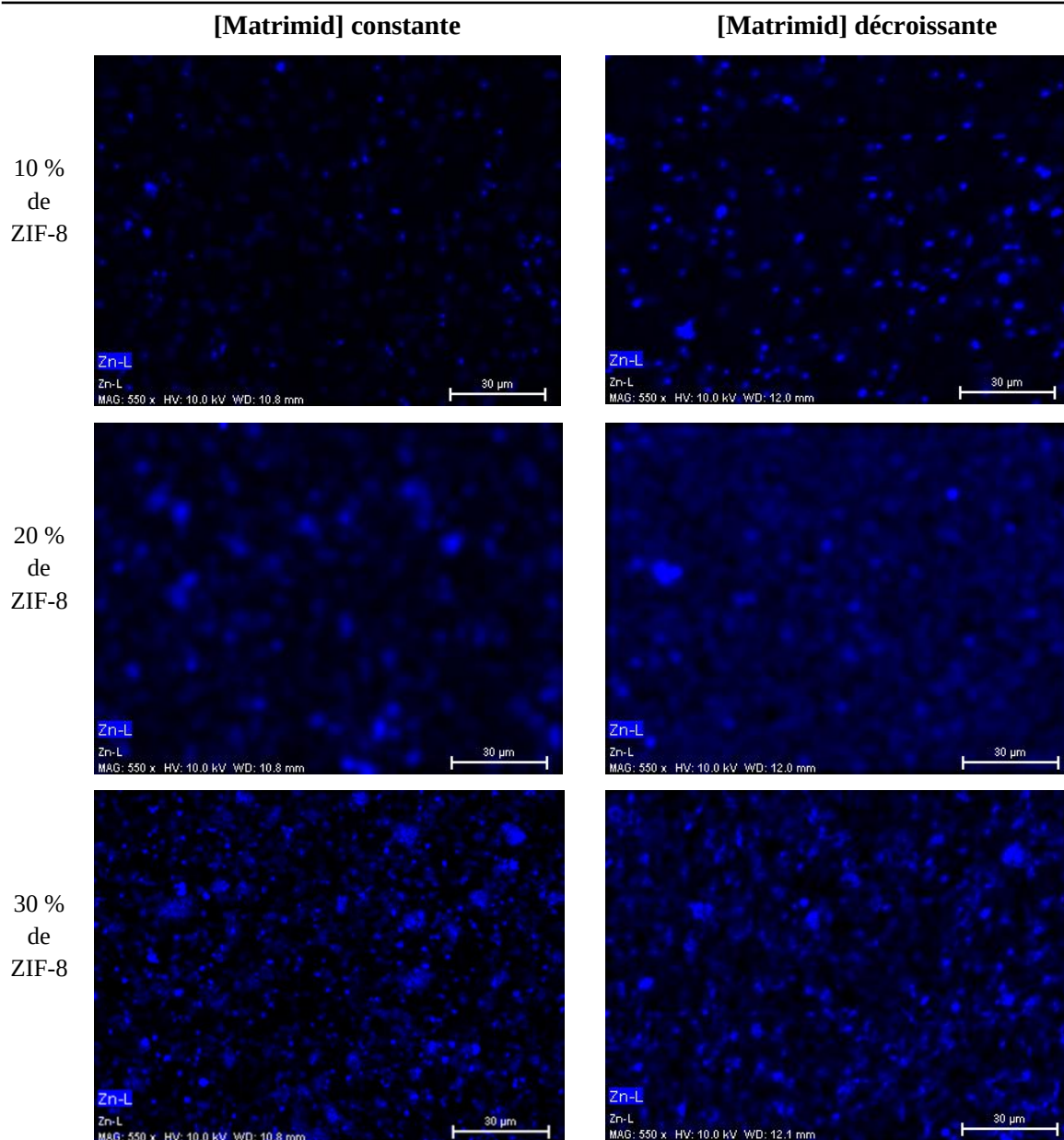


Figure 78 : Images EDX des MMM de concentrations en ZIF-8 de 10 %, 20 %, et 30 %. A gauche, concentration en Matrimid constante (18 %) ; à droite concentration en Matrimid décroissante (16,2 %, 14,4 %, 12,6 %)

Comme pour les précédentes images EDX, les points bleus montrent la présence des atomes de Zinc caractérisant le ZIF-8. Nous observons pour les deux méthodes, une dispersion hétérogène des charges dans les matrices, la présence d'agrégats de ZIF-8 de différentes tailles, et une taille maximale d'agrégats quelle que soit la concentration en ZIF-8. Les différences de concentration en Matrimid dans les MMM asymétriques n'ont donc pas d'influence sur la dispersion des charges. De plus, ces images sont similaires à celles obtenues pour les MMM

denses Matrimid / ZIF-8. Nous pouvons en conclure que le passage d'une structure dense à une structure asymétrique n'a pas eu d'effet sur la dispersion des charges.

III.3. Porosité des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8

Afin de déterminer la porosité des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8, nous avons évalué un pourcentage de pores par mesure gravimétrique. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 33**.

Tableau 33 : Pourcentage de pores des membranes asymétriques Matrimid et MMM préparées avec des concentrations en Matrimid constante (18 %) et décroissantes (16,2 %, 14,4 %, 12,6 %)

[ZIF-8]	Pourcentage de pores (%)	
	[Matrimid] constante	[Matrimid] décroissante
0% de ZIF-8	73,4 ± 0,1	73,4 ± 0,1
10% de ZIF-8	71,7 ± 0,2	73,1 ± 0,1
20% de ZIF-8	69,7 ± 0,2	73,3 ± 0,5
30% de ZIF-8	63,2 ± 0,2	73,3 ± 0,2

Les résultats montrent que le pourcentage de pores des membranes asymétriques constituées uniquement de Matrimid est de 73,4 %. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la littérature pour ce type de membrane (entre 57 et 80 %) ^{58,59}. Cette valeur élevée indique que la sous-structure poreuse constitue la majeure partie de la membrane, ce qui est en accord avec les images MEB.

Les mesures montrent également que le pourcentage de porosité des MMM, préparées avec une concentration constante en Matrimid, diminue avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8. Par contre, les MMM préparées avec une concentration décroissante en Matrimid présentent des porosités identiques à celles des membranes asymétriques en Matrimid. Khosravifard *et al.* ⁶⁰ ont montré que les taux de porosité sont dépendants des concentrations en polymère : plus la concentration en polymère est élevée et moins les membranes sont poreuses. Nos résultats montrent que dans le cas des MMM c'est la concentration en solide (Matrimid + ZIF-8) et non la concentration en polymère qui influe sur la structure finale de la membrane.

III.4. Perméation aux gaz

Des mesures de perméation ont été réalisées sur les membranes asymétriques. Nous avons constaté une remontée de pression instantanée ce qui signifie qu'elles n'opposent aucune résistance à la diffusion d'un perméant. Les observations MEB nous ont montré la présence de défauts de plusieurs micromètres de diamètre à la surface des membranes asymétriques. Ces défauts, même s'ils sont très peu nombreux, sont certainement responsables de la rapide remontée de pression. La présence de défauts dans les peaux denses des membranes asymétriques est un problème connu et récurrent^{61,62,63}. De nombreux auteurs ont cherché à élaborer des membranes asymétriques sans défaut^{63,64,65}. Leurs résultats montrent qu'il est possible d'obtenir de telles membranes en optimisant les paramètres des protocoles de préparation. Cependant, ces optimisations nécessitent de nombreuses expériences qui ne sont pas adaptables à toutes les concentrations. Certains auteurs préfèrent masquer les défauts en recouvrant les membranes avec une fine couche d'un second polymère, souvent du PDMS^{36,43,44}. Nous utiliserons également cette technique pour nos membranes asymétriques dans la partie 2 de ce chapitre.

III.5. Analyses thermiques

II.5.1. Analyse thermogravimétrique

Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques pour étudier l'influence de la concentration en Matrimid sur la stabilité thermique des MMM asymétriques. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 79**.

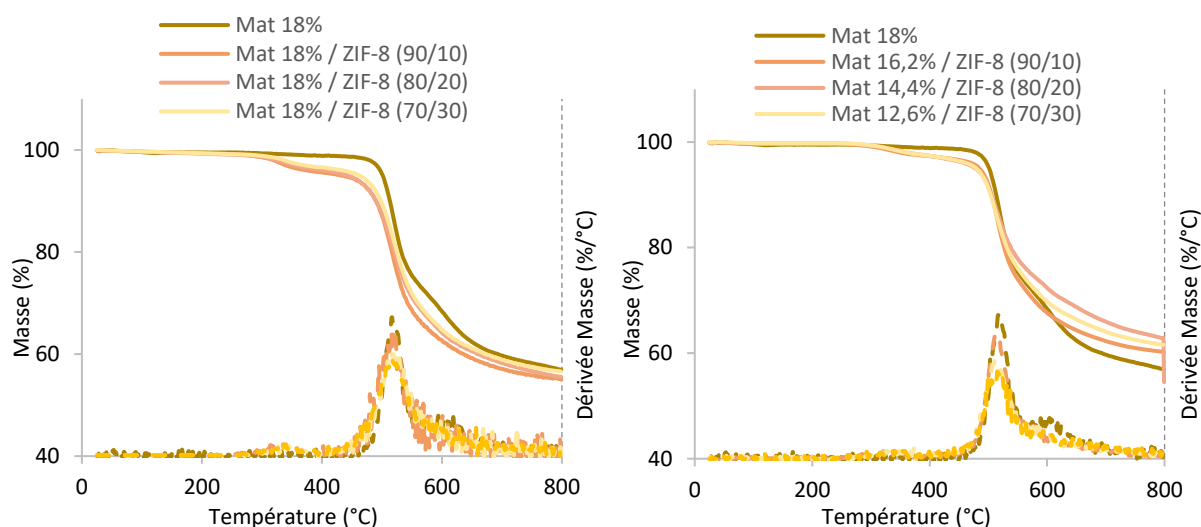


Figure 79 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour la membrane asymétrique en Matrimid, et des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8. A gauche, concentration en Matrimid constante ; à droite, concentration en Matrimid décroissante

Le thermogramme de la membrane Matrimid asymétrique est similaire à celui de la membrane dense. Une première perte de masse d'environ 1 % est observée entre 290 et 400 °C, attribuable à une perte de solvant (NMP) emprisonné dans le polymère ^{24,25}. Ce faible pourcentage de solvant et non-solvant résiduel montre que le traitement thermique réalisé pour sécher les membranes asymétriques est efficace. Une seconde perte de masse se produit entre 450 et 650 °C correspondant à la dégradation du Matrimid ^{24,27}.

Les MMM asymétriques montrent un comportement similaire à celui des membranes denses. La perte de masse observée entre 300 et 430 °C provient du solvant emprisonné dans le polymère ^{24,25} et dans le ZIF-8 ²⁸. Nous observons une perte de masse plus élevée pour les MMM préparées avec une concentration en Matrimid constante ($\approx 4,5 - 5$ %) que pour les MMM à concentration en Matrimid décroissante ($\approx 3 - 3,3$ %). Les écarts de porosité entre ces deux types de MMM peuvent expliquer ces différences, une quantité plus importante de solvant étant piégée dans les membranes les plus denses, donc les moins poreuses. Les secondes pertes de masse correspondent également aux dégradations successives du Matrimid puis du ZIF-8 ^{24,27,28}.

Les températures de dégradation calculées pour 5 % de perte de masses sont regroupées dans le **Tableau 34**.

Tableau 34 : Températures de dégradation du ZIF-8, de la membrane et des MMM asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8

[ZIF-8]	Td (°C)	
	[Matrimid] constante	[Matrimid] décroissante
0 % de ZIF-8	505	505
10 % de ZIF-8	487	500
20 % de ZIF-8	492	498
30 % de ZIF-8	488	499

La température de dégradation de la membrane asymétrique en Matrimid est de 505 °C, valeur très proche de la Td de la membrane dense (511 °C). Ces valeurs de Td sont comparables à celles données dans la littérature pour des membranes denses ²⁴ et pour des membranes asymétriques ^{36,43,44}.

L'ajout de ZIF-8 a pour effet de diminuer les Td. Cette tendance a déjà été observée dans le cas des membranes denses et a été attribuée à des réarrangements très perturbés des chaînes de polymère avec l'ajout de ZIF-8 ³⁰. Par contre, la baisse de Td est moins importante pour les MMM asymétriques à concentration en Matrimid décroissante, ce qui met en évidence des interactions polymères - charges globalement plus nombreuses dues à une plus forte densité de charge dans la paroi des pores (plus forte porosité). Dans la littérature, les MMM Matrimid / ZIF-8 montrent des Td comprises entre celle Matrimid et du ZIF-8. Ces augmentations sont attribuées à la présence d'interactions favorables entre le polymère et le ligand du ZIF-8 ²⁹.

II.5.2. Analyse calorimétrique différentielle

Nous avons également réalisé des mesures de DSC pour étudier l'influence de la concentration en Matrimid sur des MMM asymétriques. Les thermogrammes obtenus lors de la seconde montée en température sont présentés dans la **Figure 80**.

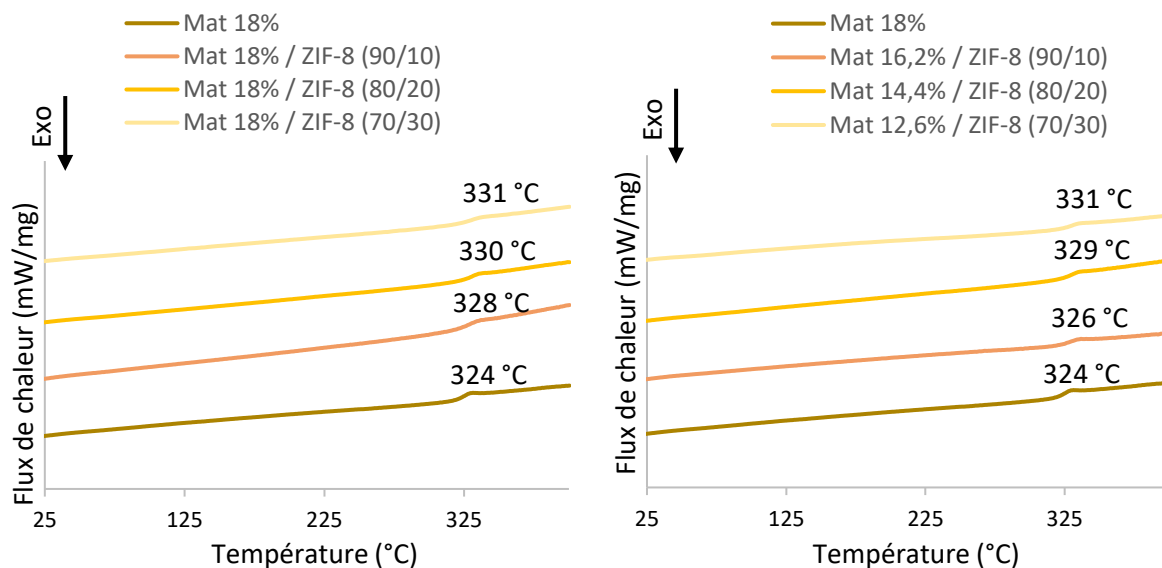


Figure 80 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8

Pour la membrane asymétrique en Matrimid, nous observons une seule transition correspondant à la T_g du Matrimid³¹ à 324 °C. Cette valeur est similaire à celles de la littérature^{32,28,33}. En comparant cette valeur à celle d'une membrane dense, nous constatons que la T_g de la membrane asymétrique est supérieure de 6 °C. Cette différence est attribuée à une diminution du volume libre dans les peaux denses des membranes asymétriques par rapport à celui des membranes denses⁶⁶.

Pour les deux types de MMM, nous observons une augmentation de la T_g du Matrimid avec la concentration en ZIF-8. Cette augmentation est similaire à celle préalablement observée pour les MMM denses. Elle est attribuée à une réduction de la flexibilité des chaînes de polymère due à la présence des particules de ZIF-8³⁵.

III.6. Tests de traction

Les propriétés mécaniques des membranes asymétriques en Matrimid et sous forme de MMM ont été mesurées par traction uniaxiale. Les valeurs obtenues sont regroupées dans les **Figures 81 et 82**.

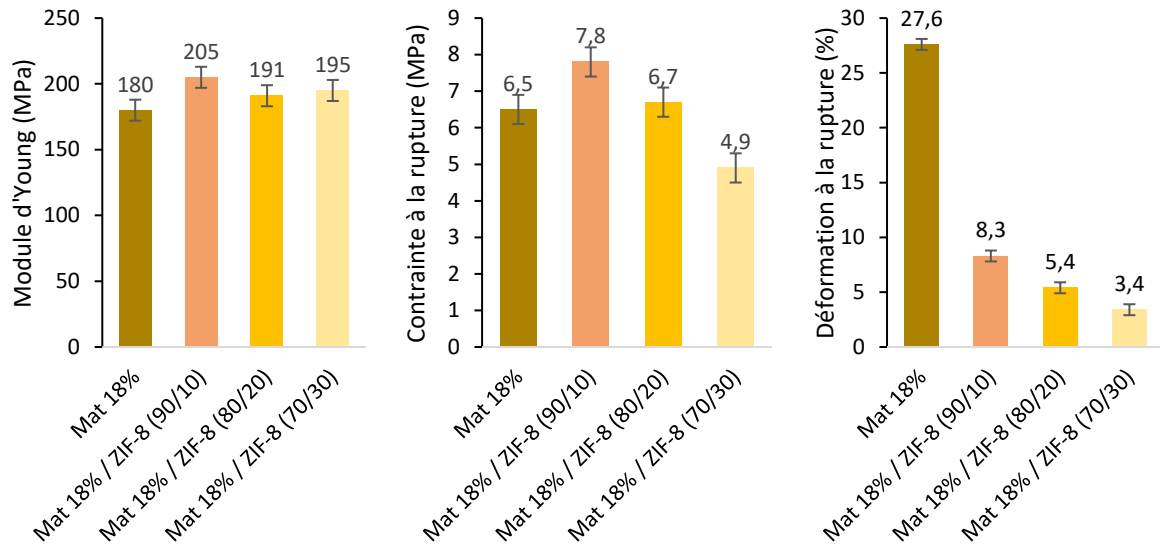


Figure 81 : Propriétés mécaniques des membranes asymétriques en Matrimid et des MMM Matrimid / ZIF-8 avec concentration en Matrimid constante

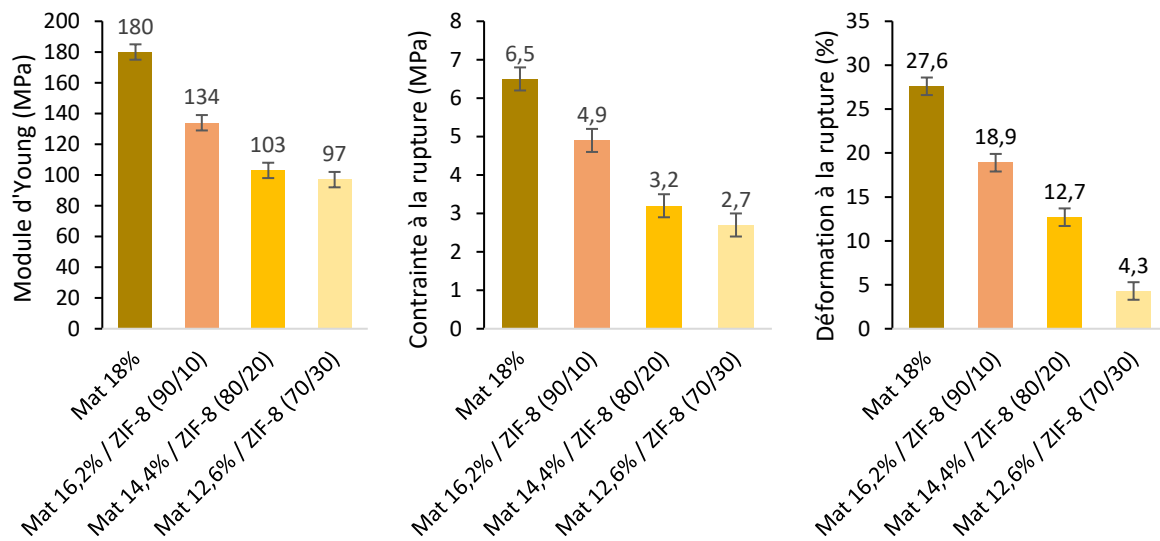


Figure 82 : Propriétés mécaniques des membranes asymétriques en Matrimid et des MMM Matrimid / ZIF-8 avec concentration en Matrimid décroissante

Les membranes asymétriques en Matrimid possèdent un module de Young E de 180 MPa, une contrainte à la rupture σ_{rupt} de 6,5 MPa et une déformation à la rupture ε_{rupt} de 27,6 %. Pour rappel, les membranes denses en Matrimid possèdent un module de Young de 2020 MPa, une contrainte à la rupture de 85 MPa et une déformation à la rupture de 10,3 %. Les fortes

diminutions de E et de σ_{rupt} signifient que la structure asymétrique fragilise fortement les membranes. L'augmentation de ε_{rupt} est due à la présence des pores qui permettent un allongement de la membrane.

Pour les MMM asymétriques préparées avec une concentration en Matrimid constante, nous observons que les valeurs de E restent constantes avec l'augmentation du taux en ZIF-8. Les valeurs de σ_{rupt} augmentent avec l'ajout de ZIF-8 puis diminuent avec l'augmentation du taux de charge, alors que les valeurs de ε_{rupt} diminuent fortement. Ces évolutions sont dues aux effets cumulés de la présence de ZIF-8 et de l'augmentation de la concentration en matière solide (Matrimid + ZIF-8). Pour les MMM denses, nous avons montré que la présence de ZIF-8 diminuait les valeurs de E , σ_{rupt} et ε_{rupt} du fait de l'agrégation du ZIF-8^{37,38}. L'augmentation de la concentration en solide entraîne la diminution de la porosité des membranes, et donc une augmentation de leur rigidité (E) et de leur résistance à la rupture (σ_{rupt}) et une diminution de leur élasticité (ε_{rupt}).

Les MMM asymétriques préparées avec une concentration en Matrimid décroissante montrent une diminution de l'ensemble des paramètres mécaniques avec l'augmentation du taux de ZIF-8. Le comportement de ces membranes asymétriques est ainsi similaire à celui des membranes denses. Elles sont dues aux faibles interactions ZIF-8 / Matrimid et à l'agrégation des particules de ZIF-8^{37,38} qui agissent comme des concentrateurs de contraintes³⁹. Nous pouvons en conclure que les structures asymétriques diminuent les résistances mécaniques mais ne semblent pas affecter pas les interactions polymère / charges.

Il est difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature, car les études concernant les propriétés mécaniques des membranes asymétriques sont rares. De plus, les valeurs publiées sont très dépendantes des épaisseurs des peaux denses et des porosités. Les travaux qui se rapprochent le plus des nôtres sont ceux de Basu *et al.*⁴³ qui ont élaboré des MMM asymétriques en Matrimid 9725 / Ultrason S6010 (polyimide / poly(éther sulfone)) contenant de l'HKUST-1. Leurs résultats montrent une augmentation des valeurs de E qu'ils ont attribué aux interactions favorables entre le MOF et les chaînes de polymères, et une diminution des σ_{rupt} et ε_{rupt} liée à la rigidification de la structure. Ces comportements en présence de MOF sont similaires à ceux observés dans la littérature pour des MMM denses¹².

Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie mettent en évidence des problèmes liés à la présence des charges au sein de nos MMM. Les cristaux d'HKUST-1 (Basolite C 300) se sont révélés être de trop grande taille (jusqu'à 30 μm) pour être utilisés comme charge dans les MMM. Le ZIF-8 pose quant à lui des problèmes d'aggrégation.

Les résultats sur les membranes denses Matrimid / ZIF-8 montrent que les agrégats altèrent les sélectivités aux gaz, diminuent leur stabilité thermique et leurs propriétés mécaniques. Seules les T_g ont été augmentées.

Pour les MMM asymétriques, la mise au point du protocole a abouti à deux types de MMM possédant des porosités différentes. Les MMM à concentration en Matrimid constante sont moins poreuses, avec des stabilités thermiques plus faibles mais avec de meilleures propriétés mécaniques que les MMM à concentration en Matrimid décroissante. Les propriétés de perméation gazeuse des membranes asymétriques n'ont pas pu être déterminées du fait de la présence de défauts dans les peaux denses. Un recouvrement avec un second polymère permettant de masquer ces défauts est donc nécessaire.

Partie B

Partie B : Recouvrement des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8

Nous avons constaté dans la partie précédente la présence de défauts dans les peaux denses qui altèrent la sélectivité des membranes asymétriques. Afin de masquer ces défauts, nous avons décidé de recouvrir les membranes par un second polymère par pulvérisation. Notre choix s'est porté sur le Pebax 2533 et le PDMS. Le Pebax 2533 est connu pour être perméable et sélectif au CO₂ alors que le PDMS est très souvent utilisé pour le recouvrement des membranes asymétriques. Dans cette partie nous étudierons les influences de la pulvérisation et du recouvrement des membranes asymétriques par ces deux polymères.

I. Recouvrement des MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 par le Pebax 2533

Les mesures de perméation réalisées sur les MMM asymétriques ont montré la présence de défauts (vides) dans leurs peaux denses qui ont pour effet d'altérer leurs résistances aux gaz. Pour masquer ces défauts, la méthode généralement utilisée consiste à recouvrir les membranes avec une fine couche d'un second polymère^{36,43,44,57}. La technique de recouvrement la plus employée est le spin-coating^{36,43,44,57}. Nous avons envisagé cette technique mais le spin-coateur disponible au laboratoire s'est avéré inadapté. En effet, il est équipé d'un plateau rotatif inamovible de 2 cm alors que nos appareils de perméation gazeuse nécessitent des membranes de 4,7 cm de diamètre. L'achat d'un nouvel appareil étant coûteux^{67,68} et nécessitant une source de vide pour maintenir la membrane sur le plateau rotatif, nous avons préféré nous intéresser à d'autres techniques de recouvrement⁶. La technique par pulvérisation possède les mêmes avantages (rapidité, peu de solution utilisée) et les mêmes contraintes (utilisation de solvants volatils et de solutions de faible viscosité) que le spin-coating mais peut être appliquée sur toutes formes et dimensions de membranes. La pulvérisation nécessite seulement un pulvérisateur de type pistolet à peinture et un compresseur pour générer le flux d'air et est facile à mettre en œuvre. Nous avons donc décidé de l'utiliser pour recouvrir nos membranes asymétriques.

Concernant le polymère de recouvrement, la très grande majorité des travaux utilisent le PDMS^{41,43,54,55}. Pour nos travaux, nous avons choisi d'utiliser le Pebax 2533, car ce copolymère est moins perméable que le PDMS mais plus sélectif au CO₂⁷⁰⁻⁷⁴. D'ailleurs, il est parfois utilisé comme matrice dans les MMM^{70,71,75,76}.

Dans un premier temps, nous devons déterminer si la technique de pulvérisation et le Pebax sont compatibles. Nous nous sommes fixés une épaisseur de couche de 16 µm et avons utilisé l'éthanol comme solvant du Pebax 2533. Dans ce cas, la concentration des solutions doit être inférieure à 8 % pour empêcher la gélification (voir Chapitre 4). Nous avons donc choisi d'utiliser une concentration de 5 %. Comme cette concentration ne permet pas d'obtenir une couche de 16 µm, nous avons dû répéter la pulvérisation trois fois. Nous avons ainsi recouvert des membranes asymétriques en Matrimid et des MMM par pulvérisations de solutions de Pebax 2533. Les épaisseurs des couches de Pebax mesurées à l'aide d'un micromètre sont regroupées dans le **Tableau 35**.

Tableau 35 : Epaisseurs des couches de Pebax 2533 pulvérisées sur les membranes asymétriques en Matrimid et des MMM Matrimid / MOF

	Epaisseur de la couche de Pebax 2533 (µm)
Mat 18%	15,8 ± 0,3
Mat 18% / ZIF-8 (90/10)	16,2 ± 0,2
Mat 18% / ZIF-8 (80/20)	16,4 ± 0,3
Mat 18% / ZIF-8 (70/30)	15,9 ± 0,3
Mat 16,2% / ZIF-8 (90/10)	15,8 ± 0,3
Mat 14,4% / ZIF-8 (80/20)	16,2 ± 0,2
Mat 12,6% / ZIF-8 (70/30)	16,0 ± 0,4

Les résultats montrent que quel que soit le support, les épaisseurs des couches de Pebax sont très proches et ont de faibles amplitudes. Cela signifie que la pulvérisation permet d'obtenir des recouvrements homogènes et reproductibles. La nécessité de devoir répéter la pulvérisation trois fois pour obtenir l'épaisseur désirée est contraignante mais montre une bonne répétabilité. Ainsi, il est possible de déposer précisément une couche de recouvrement d'épaisseur définie en adaptant la concentration en solution de Pebax et le nombre de pulvérisation. Un autre avantage du Pebax 2533 est que ses solutions dans l'éthanol sont stables et peuvent être conservées plusieurs semaines, ce qui permet de les réutiliser pour d'autres recouvrements.

I.1. Analyses structurales

Afin de déterminer si les couches de recouvrement sont continues et homogènes, nous avons observé par MEB les surfaces et les tranches des membranes asymétriques en Matrimid et en Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax. Les images sont regroupées dans les **Figures 83 et 84**.

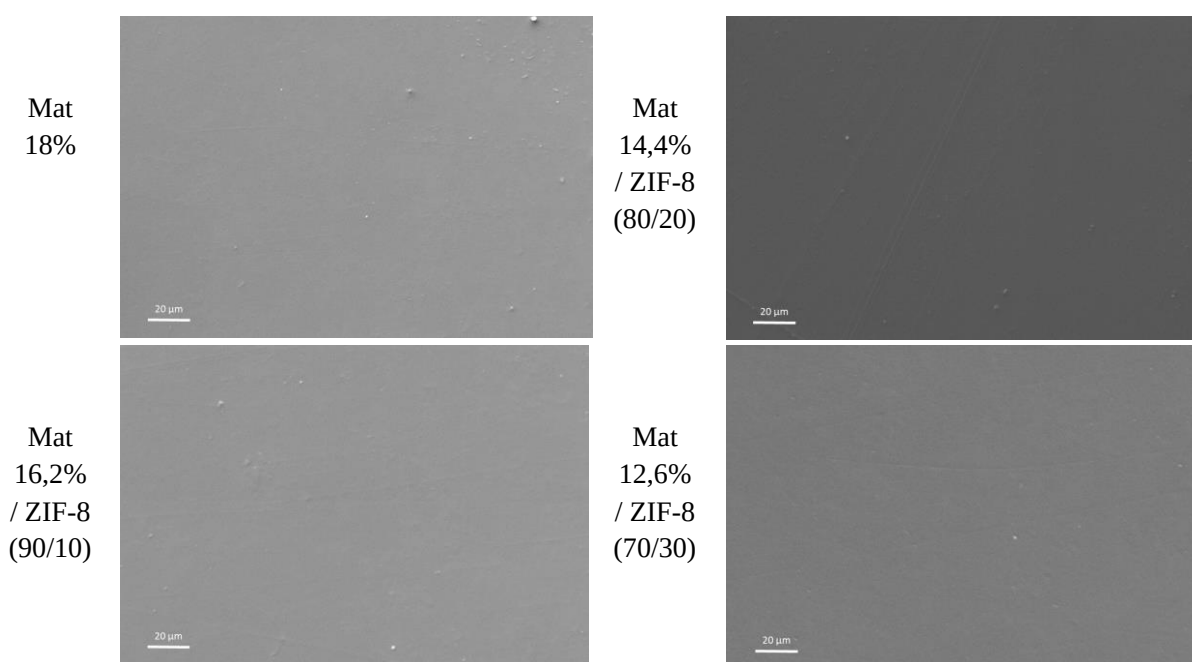
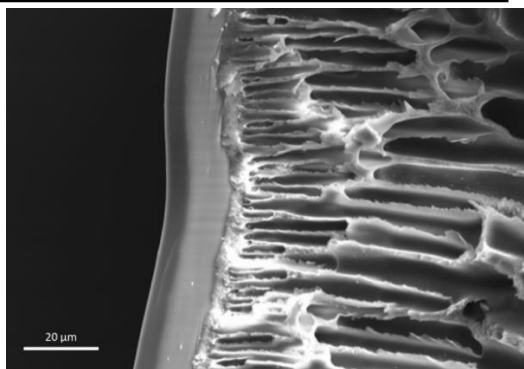
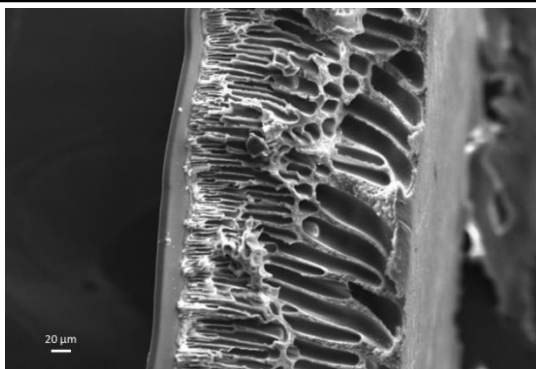


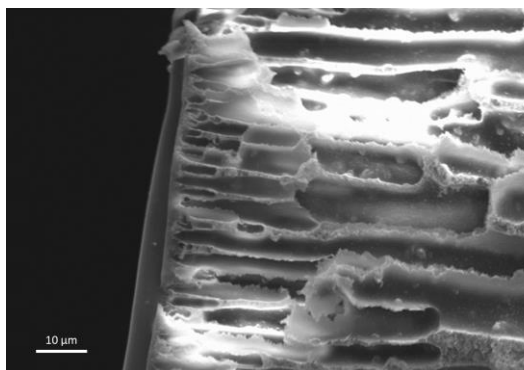
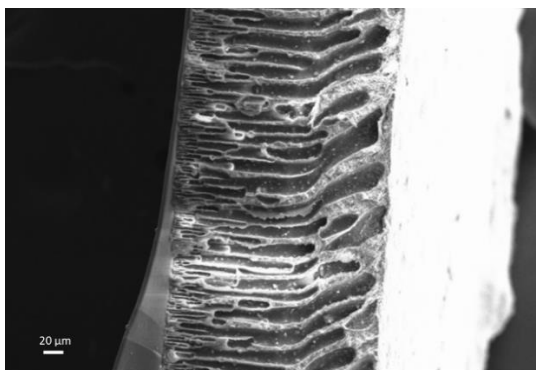
Figure 83 : Images MEB des surfaces des membranes asymétriques en Matrimid et en Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 2533

Les images des surfaces des membranes montrent que les couches de Pebax 2533 pulvérisées sont continues et homogènes. Cela confirme que la pulvérisation permet de déposer une couche dense de Pebax à la surface d'une membrane. Cependant, quelques particules incrustées dans les couches sont observables. Ces particules sont probablement des poussières en suspension dans l'air qui se sont déposées sur les surfaces durant l'étape de séchage. Nous avons pourtant protégé les membranes mais cela semble insuffisant. Ces particules ne sont pas présentes avec le PDMS (voir Partie II.) car les conditions de séchage sont différentes. Cette hypothèse est confirmée par Gao *et al.* ⁷⁶ pour des membranes en Pebax 2533 préparées par évaporation de solvant, dont les images MEB des surfaces montrent également la présence de particules.

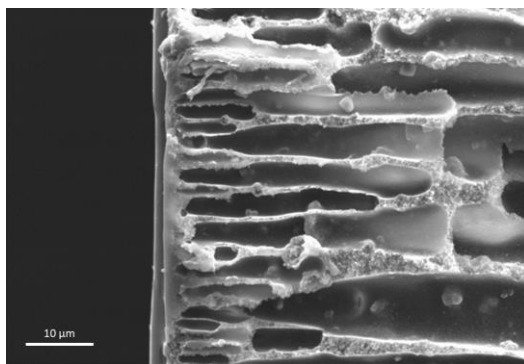
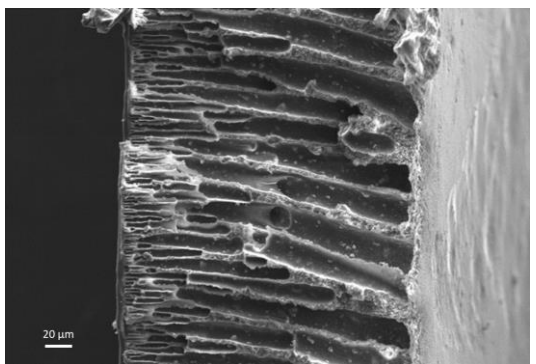
Mat 18%



Mat 16,2%
/ ZIF-8
(90/10)



Mat 14,4%
/ ZIF-8
(80/20)



Mat 12,6%
/ ZIF-8
(70/30)

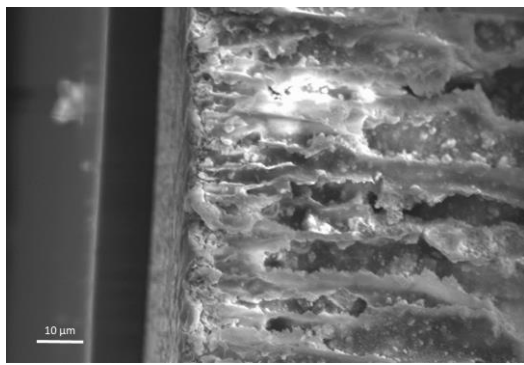
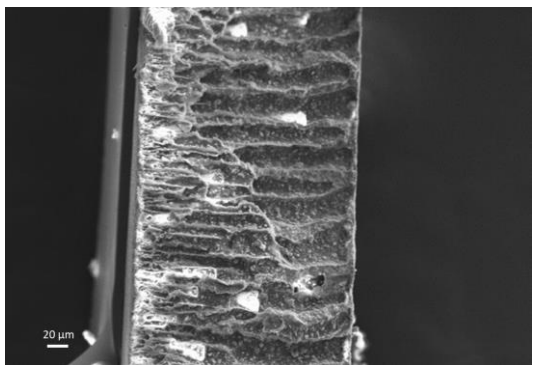


Figure 84 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques en Matrimid et en Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 2533

Les images MEB des tranches montrent des membranes constituées de deux parties distinctes, la partie asymétrique poreuse et la couche de Pebax. Cette dernière apparaît dense et sans défaut visible quelle que soit la membrane. Nous n'observons pas de vide ou de défaut aux

interfaces des deux polymères, ce qui prouve une bonne adhésion entre le Pebax 2533 et le Matrimid. Cependant, les épaisseurs des couches de Pebax ne sont pas constantes. Les différences d'épaisseur proviennent de la fracturation qui étire la couche de Pebax au lieu de la fracturer nette. Ces images MEB sont comparables à celles publiées par Basu *et al.*³⁶ et Haider *et al.*⁷⁷ sur des membranes asymétriques en Matrimid mais dont le dépôt été réalisé avec du PDMS par spin-coating.

Les images MEB ont montré que la pulvérisation permet un recouvrement continu et homogène des membranes asymétriques par le Pebax 2533. Les recouvrements sont apparus constants et reproductibles. Nous pouvons donc conclure que la technique de pulvérisation peut être substituée au spin-coating et permet un recouvrement efficace des membranes destinées à la séparation gazeuse.

I.2. Perméation aux gaz

Afin de mesurer la perméabilité aux gaz du Pebax 2533 et déterminer si la pulvérisation a une influence sur les mesures, nous avons élaboré une membrane dense en Pebax 2533 par coulage et pulvérisé une couche de 15 μm de Pebax 2533 sur une membrane microporeuse commerciale en poly(éther sulfone) (PES). Nous avons réalisé des mesures de perméation sur ces deux membranes (**Figure 85**).

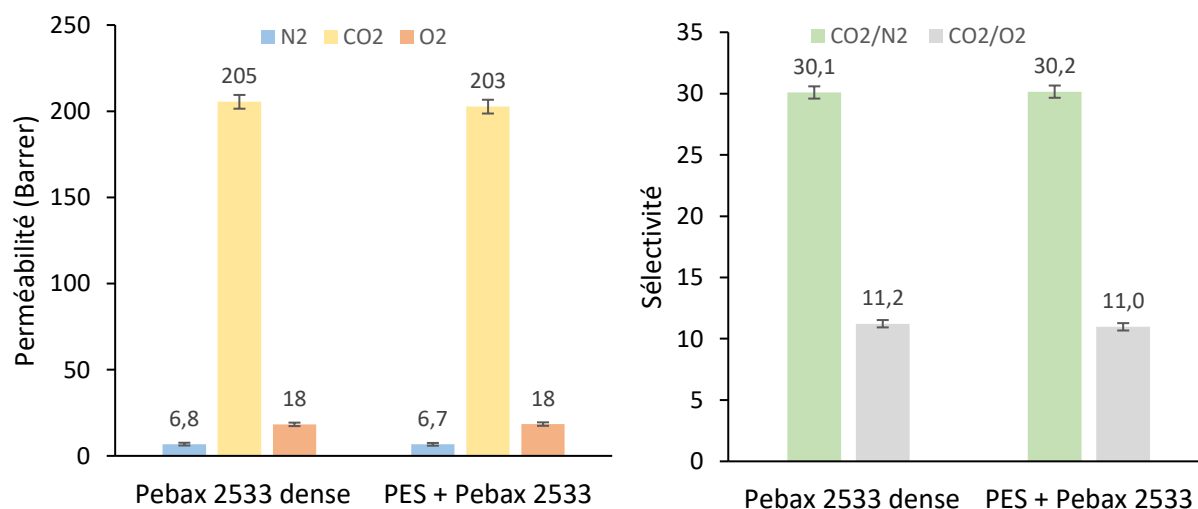


Figure 85 : Perméabilités et sélectivités d'une membrane dense en Pebax 2533 et d'une membrane poreuse en PES recouverte de Pebax 2533

Les mesures de perméation montrent que le Pebax 2533 possède une perméabilité au CO₂ bien plus élevée que celles aux N₂ et O₂. Le Pebax 2533 est un copolymère à bloc de composition PTMO / PA₁₂ (80/20) dont les blocs souples de PTMO sont responsables des fortes perméabilités au CO₂ du Pebax. Les groupements terminaux hydroxyle (-OH) favorisent les interactions entre le polymère et les molécules polaires comme le CO₂⁷², ce qui explique la forte sélectivité pour ce gaz. Les valeurs de perméabilité publiées dans la littérature pour le Pebax 2533^{70,73} varient entre 6,5 et 10 Barrer pour N₂, et de 226 à 351 Barrer pour CO₂. Les sélectivités CO₂/N₂ sont comprises entre 25 et 41. Le Pebax que nous utilisons avec $P = 205$ barrer est donc moins perméable au CO₂. Cette différence de perméabilité pourrait être due à une cristallinité plus élevée.

Pour la membrane PES recouverte de Pebax, nous avons calculé les perméabilités en considérant que l'épaisseur de la couche de Pebax équivaut à l'épaisseur totale de la membrane car le support poreux en PES n'a montré aucune résistance aux gaz. Les résultats montrent que les valeurs de perméabilité et de sélectivité sont identiques pour la membrane dense et la couche déposée. La pulvérisation n'a donc pas d'influence sur les perméabilités du Pebax 2533.

Afin de vérifier que le recouvrement des membranes asymétriques par le Pebax 2533 permet de sceller les défauts des peaux denses, nous avons recouvert les deux types de membranes asymétriques. Les résultats des mesures de perméation sont regroupés dans les **Figure 86 et 87**.

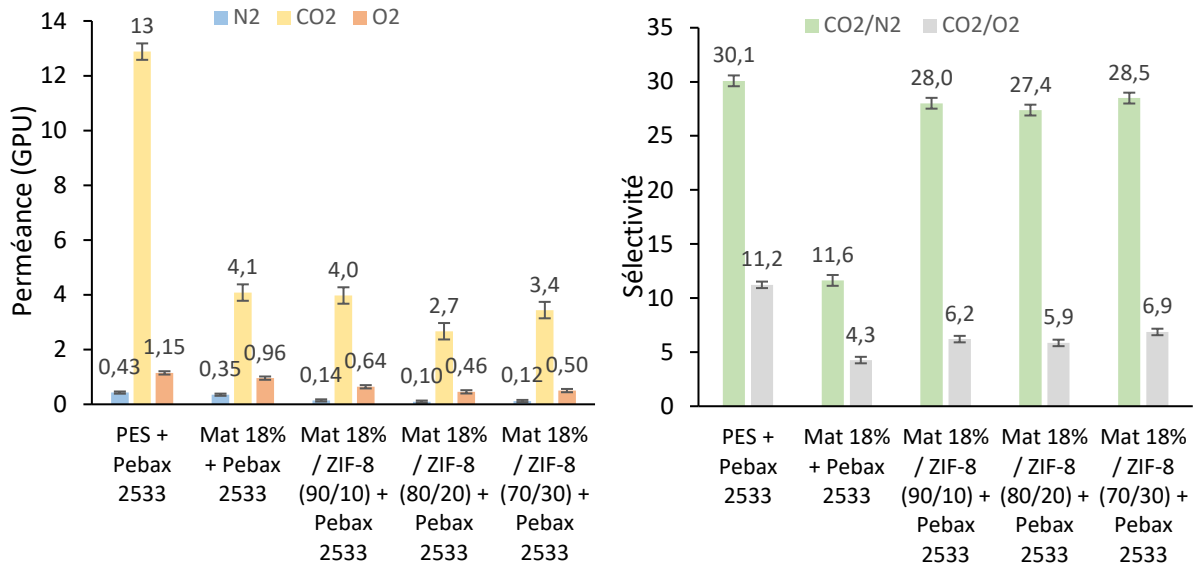


Figure 86 : Perméances et sélectivités d'une membrane PES + Pebax 2533 et de membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 avec une concentration en Matrimid constante, recouvertes de Pebax 2533

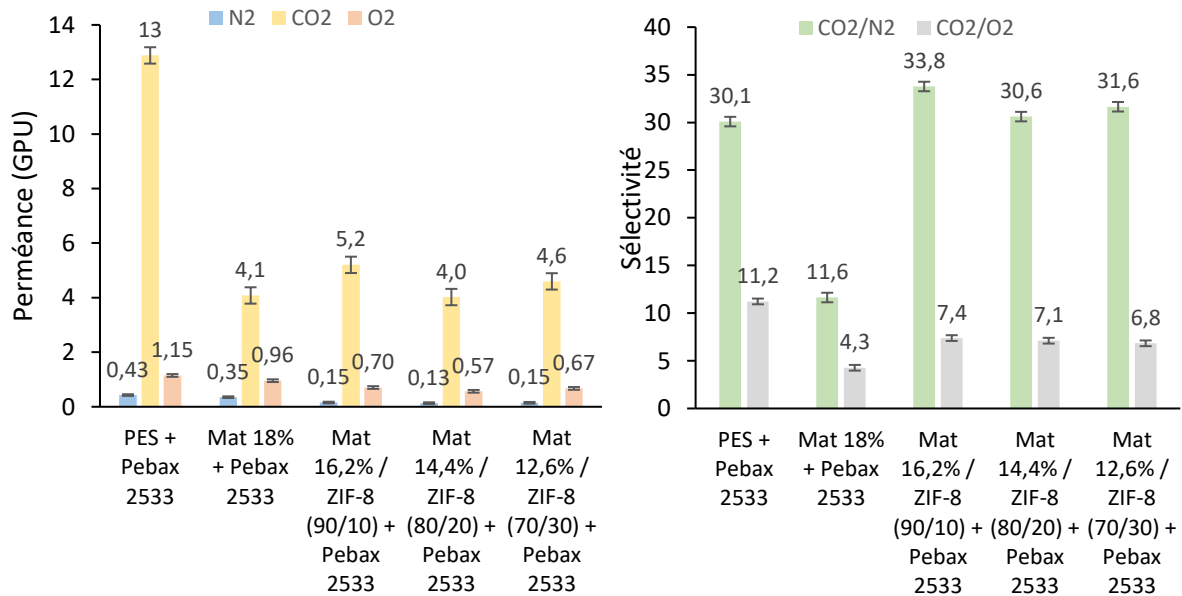


Figure 87 : Perméances et sélectivités d'une membrane PES + Pebax 2533 et de membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 avec une concentration en Matrimid décroissante, recouvertes de Pebax 2533

Pour toutes les membranes asymétriques recouvertes de Pebax, nous constatons des valeurs de sélectivité supérieures à 1. Ceci prouve que les défauts présents dans les peaux denses sont bien masqués. Nous pouvons donc conclure que la pulvérisation permet de recouvrir efficacement les membranes asymétriques pour les rendre utilisables pour la séparation des gaz.

Afin de déterminer si la peau dense des membranes asymétriques contribue aux propriétés de séparation des gaz, nous pouvons comparer les valeurs obtenues pour les membranes recouvertes de Pebax, asymétriques en Matrimid et PES. Cependant, nous ne pouvons pas utiliser les valeurs de perméance car elles sont dépendantes des épaisseurs des membranes, lesquelles sont différentes. En effet, la membrane asymétrique mesure 268 μm et la couche de Pebax de la membrane supportée en PES fait 15 μm d'épaisseur. Nous pouvons donc uniquement comparer les sélectivités au CO_2 . Ces valeurs sont plus élevées pour celle dont le support est le PES ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30,1$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 11,2$) que celle dont le support est en Matrimid ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 11,6$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 4,3$). Pour cette dernière, il existe donc une seconde barrière au passage des gaz responsable de la diminution de sélectivité. Cela signifie que la peau dense en Matrimid a une influence sur les propriétés de séparation des gaz des membranes.

Nous avons montré précédemment que le Matrimid et le Pebax 2533 avaient des sélectivités CO_2/N_2 voisines ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30$). Basu *et al.*^{36,43} ont mesuré des sélectivités CO_2/N_2 allant de 15,8 à 22,6 (pour des mélanges CO_2/N_2 de 90/10, 50/50, et 75/25) pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de PDMS. Le PDMS étant plus perméable et moins sélectif que le Pebax 2533^{70,78}, leur membrane recouverte de PDMS devrait être moins sélective que notre membrane recouverte de Pebax 2533. Les images MEB des membranes utilisées par Basu *et al.*^{36,43} montrent des peaux denses d'environ 15 μm d'épaisseur alors que les peaux denses de nos membranes sont inférieures à 5 μm . Cette différence pourrait expliquer les écarts de sélectivité. Afin de pouvoir comparer plus facilement nos membranes avec celles de la littérature, nous recouvrons nos membranes avec du PDMS, ce qui fera l'objet la partie II.

Les MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 préparées avec une concentration en Matrimid constante montrent que l'ajout de 10 % de ZIF-8 diminue les perméances aux N_2 et O_2 , mais la perméance au CO_2 reste similaire. Cela a pour effet d'augmenter les sélectivités CO_2/N_2 et CO_2/O_2 . Lorsque la concentration en ZIF-8 augmente, les perméances des MMM diminuent légèrement mais les sélectivités restent constantes. Les travaux de Zhu *et al.*⁷⁹ et Ghadimi *et al.*⁸⁰ ont montré que la diminution de la porosité et/ou la diminution de la taille des pores réduisent fortement les perméances des membranes asymétriques. La diminution de la porosité augmente également la contribution de la sous-structure poreuse vis-à-vis des perméances⁸⁰. Or, les mesures de perméation sur les MMM denses Matrimid / ZIF-8 ont montré que les agrégats de ZIF-8 altèrent les sélectivités des MMM. Plus la porosité diminue, plus les perméances des membranes diminuent et plus l'agrégation du ZIF-8 a une influence négative sur les sélectivités. Afin d'éliminer cet effet de porosité sur les résultats de perméation, nous

avons donc décidé d'étudier dans la suite de nos travaux uniquement les MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 préparées avec des concentrations en Matrimid décroissantes.

La MMM asymétrique Matrimid / ZIF-8 (90/10) de concentration en Matrimid 16,4 % montre une diminution des perméances à N_2 et O_2 , une augmentation de la perméance au CO_2 et des sélectivités CO_2/N_2 et CO_2/O_2 . A la différence des MMM denses, l'introduction du ZIF-8 dans les membranes asymétriques permet une amélioration des perméselectivités. Les résultats obtenus sur les membranes denses ont montré que la présence d'agrégats de grande taille crée des défauts de structure qui impactent fortement les propriétés des membranes. Dans le cas des membranes asymétriques, ces agrégats sont de taille voisine de l'épaisseur de la peau dense. Ils agissent alors comme des vides facilitant le passage des gaz que le recouvrement permet de masquer.

L'augmentation de la concentration en ZIF-8 ne semble pas avoir d'effet sur les perméances et les sélectivités. La littérature montre que l'augmentation de la concentration en MOF dans des membranes asymétriques en Matrimid a pour effet d'augmenter la perméance au CO_2 et de diminuer les sélectivités vis-à-vis du CO_2 ^{36,43,44}. Le ZIF-8 doit agir comme un canal facilitant le passage du CO_2 . Si nous n'observons pas d'augmentation des perméances pour le CO_2 avec le taux de ZIF-8, cela signifie certainement que le flux de CO_2 parvenant aux MMM est identiques quelle que soit la membrane. Nous pouvons donc supposer que le flux de CO_2 est limité en amont de la membrane asymétrique, c'est-à-dire par la couche de Pebax. Pour valider cette hypothèse, nous devons recouvrir nos MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 avec du PDMS (plus perméable que le Pebax 2533 ⁷⁰⁻⁷⁴) afin d'observer si les perméances au CO_2 varient en fonction de la concentration en ZIF-8.

Le recouvrement d'une membrane asymétrique par une couche de Pebax 2533 permet de masquer les défauts de la peau dense mais semble limiter la perméance au CO_2 . Pour augmenter la perméance de la couche de Pebax, il faudrait diminuer son épaisseur. Une autre solution serait d'ajouter le ZIF-8 dans la couche de Pebax car nous avons montré précédemment qu'ils étaient compatibles. Cette idée sera développée dans le Chapitre 4.

I.3. Analyses thermiques

I.3.1. Analyse thermogravimétrique

Afin de déterminer l'effet du recouvrement du Pebax 2533 sur la stabilité thermique des membranes asymétriques, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 88**.

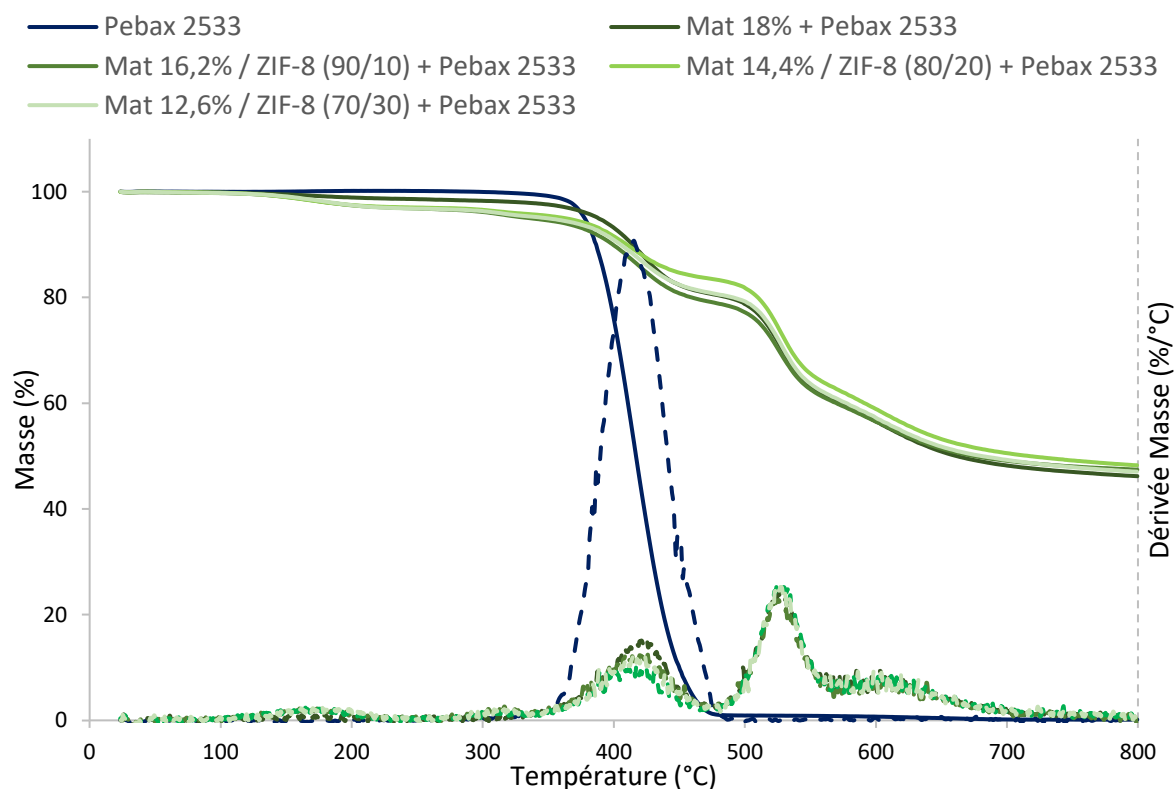


Figure 88 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour une membrane dense en Pebax 2533 et des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533

Le thermogramme du Pebax 2533 montrent une seule perte de masse entre 340 et 480 °C correspondant à sa décomposition ^{81,82}.

Les membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533 montrent une première perte de masse d'environ 2,5 % entre 100 et 200 °C correspondant à l'évaporation du solvant résiduel. Une deuxième perte de masse est observée à partir de 280 °C qui correspond à l'évaporation du solvant emprisonnés dans la matrice polymère ^{24,25} et dans les MOF ²⁸. Cette perte de masse se

superpose avec la dégradation du Pebax 2533 à partir de 350 °C. Nous ne pouvons donc pas calculer le pourcentage de NMP résiduel dans les MMM et déterminer la température de la fin de l'évaporation. Une troisième perte de masse apparaît entre 350 et 480 °C qui correspond à la dégradation de la couche de Pebax 2533. Bien que cette dégradation soit superposée à celle liée à l'évaporation de la NMP, nous pouvons estimer la perte de masse due au Pebax à environ 14,5 %. Une quatrième perte de masse, la plus importante, est observée entre 450 et 680 °C. Elle correspond à la dégradation du Matrimid et du ZIF-8 ^{27,28} comme nous l'avons observé précédemment sur les MMM asymétriques non recouvertes.

Les températures de dégradation calculées pour 5 % de perte de masses sont regroupées dans le **Tableau 36**.

Tableau 36 : Températures de dégradation d'une membrane dense en Pebax 2533 et des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533

Membrane	Td (°C)	
	Pebax 2533 (°C)	Matrimid (°C)
Pebax 2533	376	nd
Mat 18% + Pebax 2533	403	515
Mat 16,2% / ZIF-8 (90/10) + Pebax 2533	401	515
Mat 14,4% / ZIF-8 (80/20) + Pebax 2533	406	516
Mat 12,6% / ZIF-8 (70/30) + Pebax 2533	405	517

La température de dégradation du Pebax 2533 sous forme d'une membrane dense est de 376 °C et d'environ 404 °C quand il est sous forme d'une couche de recouvrement.

Cette augmentation de Td est attribuée à l'augmentation de la température de fusion du PTMO suite à la pulvérisation ⁸³ et aux interactions entre les fonctions alcool du PTMO et les groupements carbonyle du Matrimid ^{84,85}. La Td du Matrimid est d'environ 516 °C pour l'ensemble des membranes et n'est pas affectée par la présence du Pebax.

I.3.2. Analyse calorimétrique différentielle

L'effet du recouvrement des membranes sur les transitions de phases du Pebax 2533 et du Matrimid a été étudié par DSC. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 89**.

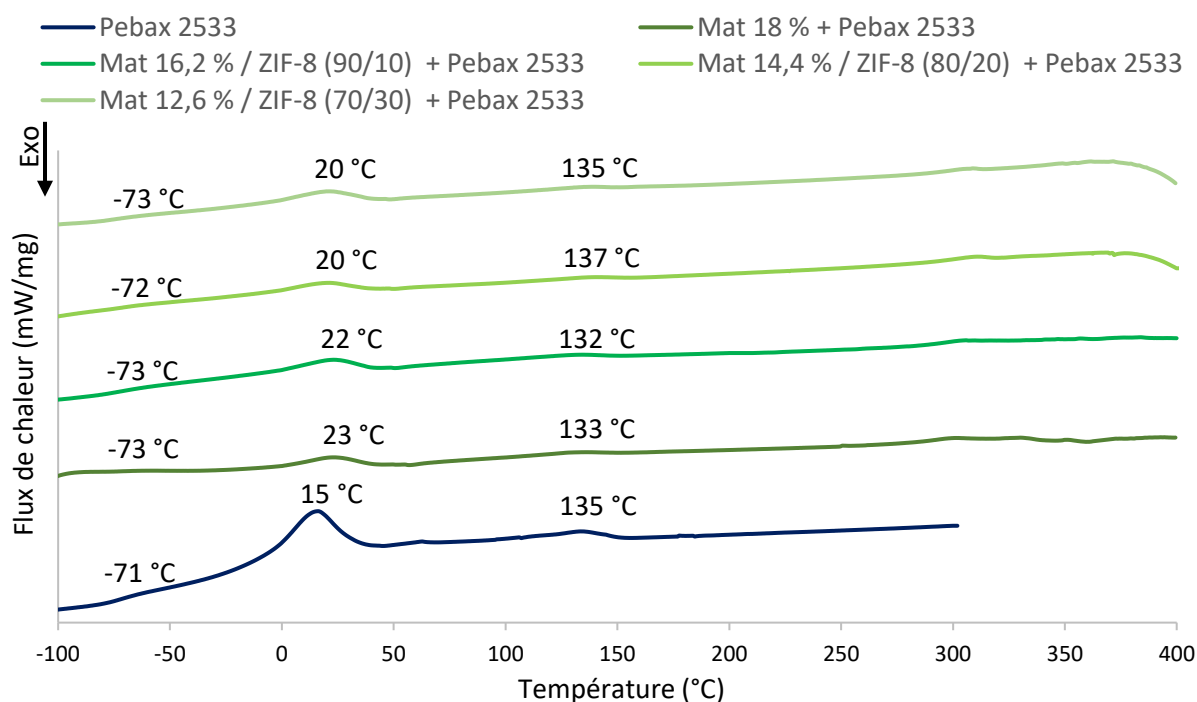


Figure 89 : Thermogramme DSC de la seconde montée en température d'une membrane dense en Pebax 2533 et des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533

Les analyses sur la membrane en Pebax ont été réalisées à une température maximale de 300 °C afin d'éviter sa dégradation. Nous observons trois transitions de phases : la T_g du PTMO à -71 °C, la T_f du PTMO à 15 °C et la T_f du PA₁₂ à 135 °C. Ces valeurs sont similaires à celles publiées dans la littérature^{73,86,87}. La transition vitreuse du PA₁₂ (T_g entre 40 et 43 °C) est trop faible pour être observable en DSC.

Nous avons calculé les pourcentages de cristallinité du Pebax 2533 (**Tableau 37**). Le taux de cristallinité des segments PTMO est environ 6 % plus élevé que ceux habituellement rencontrés dans la littérature ($16,5 \leq X_{\text{PTMO}} \leq 18 \%$)⁸⁸. Le taux de cristallinité des segments PA₁₂ est comparable à ceux de la littérature ($5,5 \leq X_{\text{PA12}} \leq 14 \%$)^{89,90}. Le Pebax 2533 que nous

utilisons est donc légèrement plus cristallin ce qui explique nos plus faibles valeurs de perméabilité par rapport à celle de la littérature.

Afin de savoir si la plus forte cristallinité du PTMO provient du polymère ou du protocole d'élaboration des membranes, nous avons comparé les thermogrammes du Pebax 2533 sous forme granulé et de film préparé par coulage (**Figure 90**).

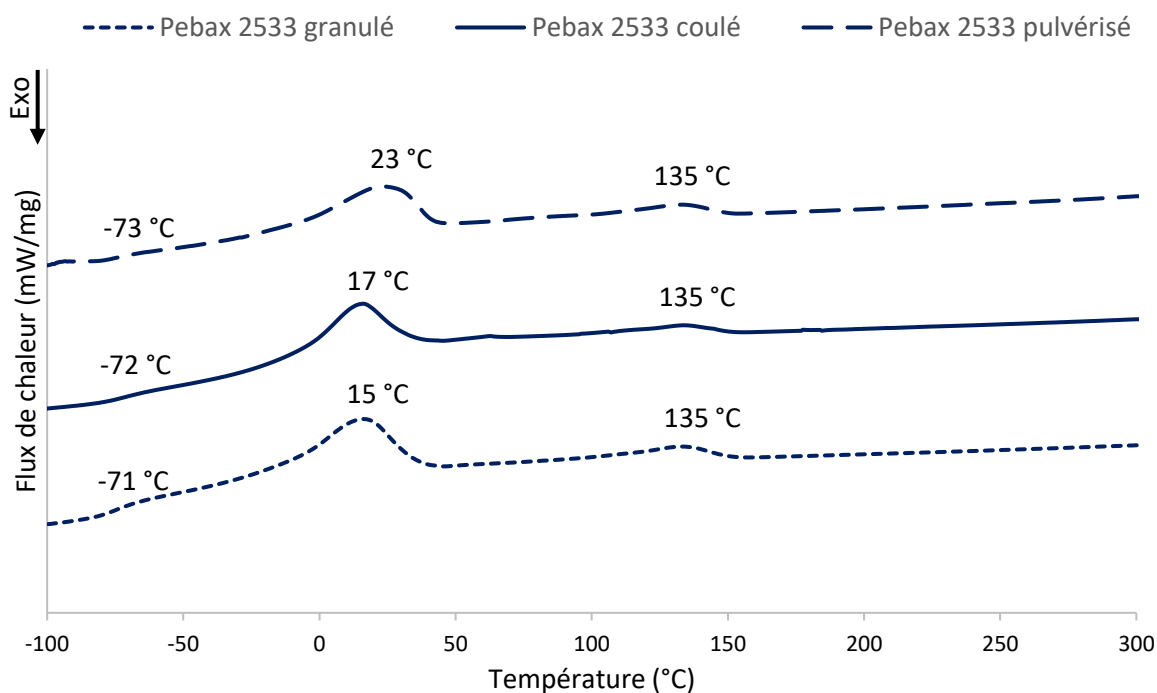


Figure 90 : Thermogramme DSC de la seconde montée en température du Pebax 2533 sous forme granulé, et de films préparés par coulage et par pulvérisation

Les résultats montrent que le protocole d'élaboration des membranes par coulage n'a pas d'influence sur les températures de transition du Pebax 2533. Les calculs des taux de cristallinité (**Tableau 37**) montrent une diminution de la cristallinité totale du Pebax dans les membranes coulées. Le plus fort taux de cristallinité du granulé peut s'expliquer par son vieillissement, le plus faible taux pour le film coulé peut s'expliquer par la désorganisation de la structure cristalline lors de la solubilisation du Pebax.

Tableau 37 : Enthalpies de fusion et taux de cristallinité du Pebax 2533

Pebax 2533	ΔH_f PTMO (J/g)	ΔH_f PA12 (J/g)	X_{PTMO} (%)	X_{PA12} (%)	X_{tot} (%)
Granulé	33,8	6,6	25,3	13,4	22,9
Coulé	27,1	4,1	20,3	8,4	17,9
Pulvérisé	28,5	5,7	23,5	11,6	21,1

Pour les membranes asymétriques avec et sans ZIF-8 recouvertes de Pebax (**Figure 89**), seules les trois transitions caractéristiques du Pebax sont visibles. La T_g du PTMO et la T_f du PA₁₂ sont identiques mais la T_f du PTMO augmente d'environ 6 °C quand le Pebax 2533 recouvre le Matrimid. Nous supposons que cette différence de T_f est due aux interactions PTMO / Matrimid. Afin de vérifier notre hypothèse, nous avons recouvert par pulvérisation de Pebax 2533 des supports de nature chimique différente. Les T_f du PTMO ont été mesurées et sont regroupées dans le **Tableau 38**.

Tableau 38 : Température de fusion des segments PTMO de Pebax 2533 pulvérisé sur différents supports

Support	T_f PTMO (°C)
Matrimid	23
PES	21
PET	23
Cellulose	22

Les résultats montrent que la nature chimique du support n'influe pas sur la T_f des segments PTMO du Pebax. Les interactions PTMO / Matrimid ne sont donc pas la cause de l'augmentation de la T_f . La seule différence entre les membranes denses en Pebax 2533 et les membranes recouvertes de Pebax est la technique d'élaboration. Les membranes denses sont obtenues par coulage alors que les recouvrements sont réalisés par pulvérisation.

Pour étudier les effets de la pulvérisation sur les transitions de phases du Pebax, nous avons comparé les thermogrammes de films denses obtenus par pulvérisation et par coulage (**Figure 90**). Les résultats montrent que la T_f du PTMO augmente de 6 °C lorsque le Pebax est pulvérisé. Cette différence de T_f est attribuée à la vitesse d'évaporation du solvant qui est plus rapide lors de la pulvérisation, ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des cristaux ⁹¹

et le taux de cristallinité^{92,93} d'environ 3 % (**Tableau 37**). La pulvérisation augmente également la cristallinité du PA₁₂.

Nous observons une instabilité des flux de chaleur pour les membranes recouvertes de Pebax à partir de 291 °C (**Figure 89**). Les résultats d'ATG ont montré pour ces membranes des pertes de masses entre 280 et 350 °C. Elles ont été attribuées à l'évaporation de la NMP emprisonnée dans le Matrimid^{24,25} et dans le ZIF-8²⁷. Les vapeurs de NMP diffusent alors à travers la couche de Pebax car les groupements PTMO sont très perméables aux solvants polaires⁹⁴. Ceci a pour effet d'augmenter la mobilité des chaînes polymères⁹⁵ et masque la Tg du Matrimid précédemment calculée (Tg = 324 °C). Une ATG couplée à un spectromètre de masse serait une technique intéressante à utiliser pour confirmer l'évaporation de la NMP.

II. Recouvrement des membranes asymétriques à matrice mixte en Matrimid par le PDMS

Comme nous l'avons écrit précédemment, le PDMS est souvent utilisé pour le recouvrement des membranes asymétriques destinées à la séparation des gaz^{36,43,44,57}, car il est très perméable, chimiquement et thermiquement stable et facile à mettre en forme^{67,68}. Afin de faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons recouvert nos MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 avec du PDMS (Sylgard 184).

Le Sylgard 184 est fourni sous la forme d'un kit à deux composants liquides (une base et un agent de réticulation) qui doivent être mélangés. Une fois le mélange réalisé, il doit être immédiatement utilisé. Cependant, pour pouvoir être pulvérisé, le Sylgard doit être dilué pour diminuer sa viscosité. Nous avons choisi le cyclohexane car c'est un de ses bons solvants⁹⁶. Les dilutions posent alors deux problèmes. D'abord, il est nécessaire d'agiter les solutions pendant plusieurs heures pour les rendre homogènes. Cela signifie qu'il faut diluer séparément la base et l'agent de réticulation afin d'empêcher la réticulation dans les solutions. Ceci nécessite donc la préparation de nouvelles solutions pour chaque pulvérisation. Ensuite, la concentration en Sylgard doit être optimisée car les solutions faiblement concentrées (< 15 %) ne permettent pas un recouvrement homogène des membranes, mais des concentrations légèrement plus élevées (> 22 %) augmentent fortement l'épaisseur de la couche (par exemple, 76 µm pour une solution à 25 %). Après de nombreux essais, nous avons établi qu'une

concentration de 20 % (base + agent de réticulation) permet d'obtenir des couches de PDMS d'environ 16 - 17 μm d'épaisseur après une seule pulvérisation.

Les épaisseurs des couches déposées sur des membranes asymétriques ont été mesurées à l'aide d'un micromètre et sont regroupées dans le **Tableau 39**.

Tableau 39 : Epaisseur des couches de PDMS pulvérisées sur les membranes asymétriques

	Epaisseur de la couche de PDMS (μm)
Mat 18%	$16,6 \pm 0,3$
Mat 16,2% / ZIF-8 (90/10)	$16,2 \pm 0,3$
Mat 14,4% / ZIF-8 (80/20)	$16,0 \pm 0,3$
Mat 12,6% / ZIF-8 (70/30)	$16,3 \pm 0,3$

Les couches de PDMS sont homogènes en épaisseur et reproductibles. Après dépôt, le Sylgard 184 doit être chauffé pour permettre sa réticulation. Souvent cette réaction de réticulation est incomplète du fait de la présence de cyclohexane résiduel, ce qui pose des problèmes de répétabilité de l'expérience⁹⁷.

Finalement, les étapes de préparation et de pulvérisation des solutions de Pebax 2533 sont plus faciles à mettre en oeuvre que celles du PDMS. Les solutions sont stables dans le temps et ne nécessitent donc pas d'être renouvelées pour chaque pulvérisation. Une large gamme de concentrations peut être utilisée ce qui permet un contrôle précis de l'épaisseur déposée. Enfin, la solvation du Pebax 2533 ne pose de problème de répétabilité.

II.1. Analyses structurales

Afin de vérifier que la couche de recouvrement en PDMS est continue et homogène, nous avons observé par MEB les surfaces et les tranches des membranes asymétriques après dépôt (**Figure 91** et **92**).

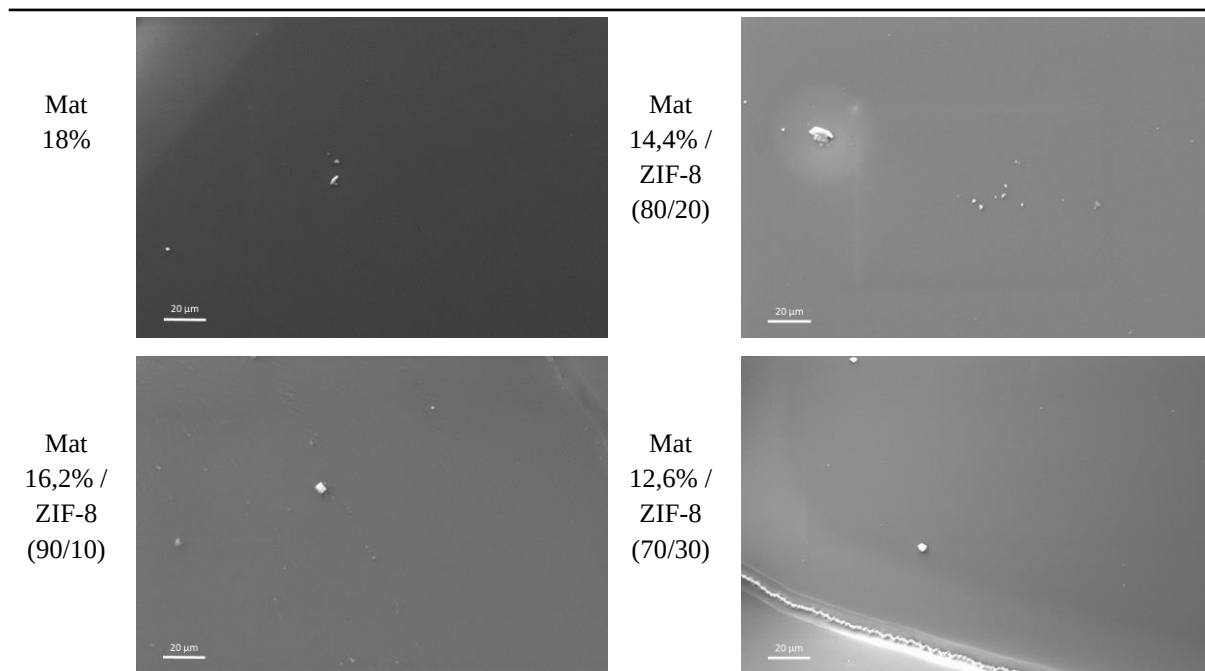


Figure 91 : Images MEB des surfaces des membranes asymétriques recouvertes de PDMS

Les images MEB des surfaces des membranes montrent que les couches de PDMS déposées par pulvérisation sont denses, continues et homogènes. Le défaut observé en bas de l'image de la membrane Matrimid 12,6% / ZIF-8 (70/30) provient de la préparation de l'échantillon et non du recouvrement. Nous pouvons observer la présence de quelques poussières sur les surfaces des membranes, mais contrairement au Pebax 2533 elles ne sont pas incrustées dans la matrice.

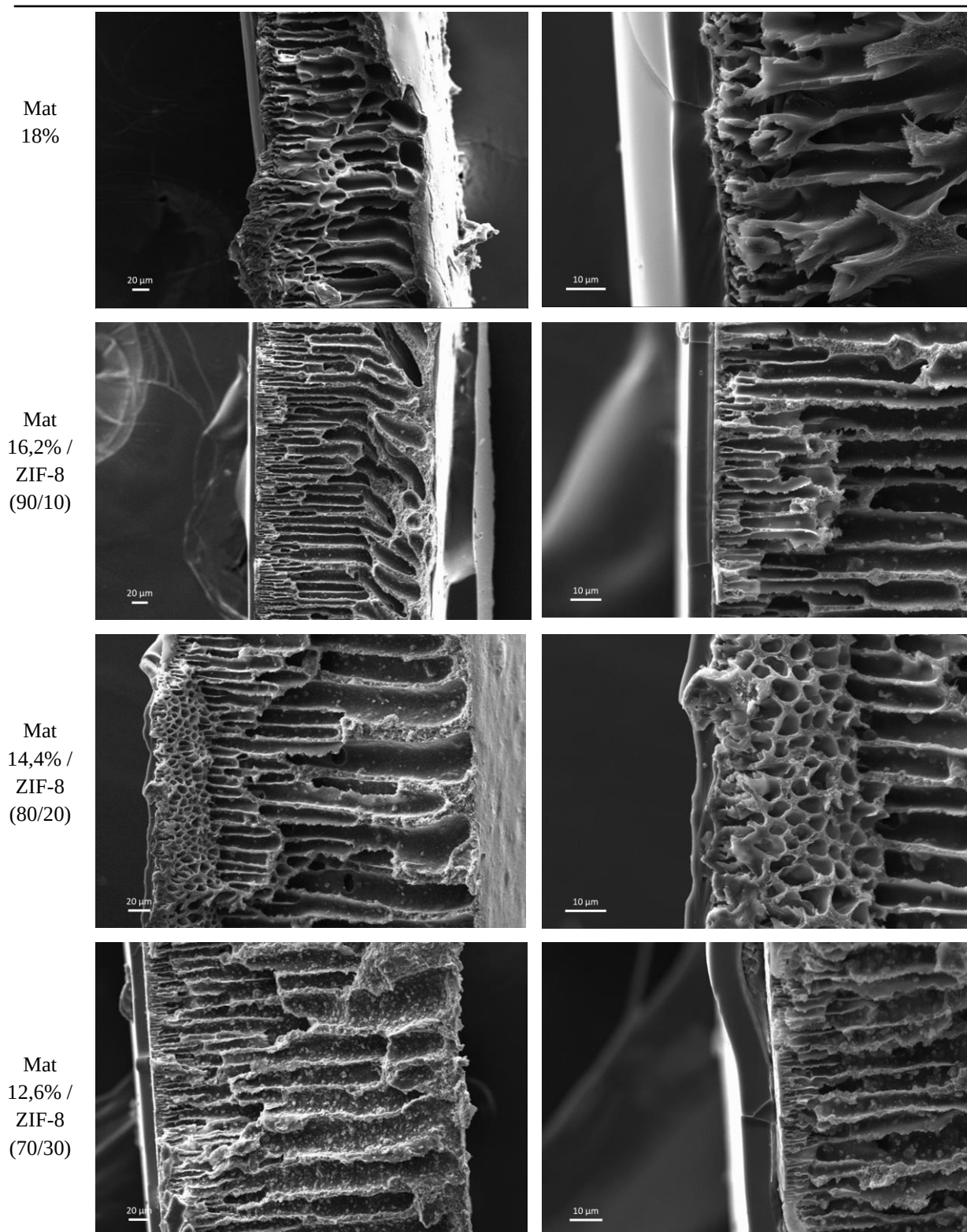


Figure 92 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques recouvertes de PDMS

Les images des tranches montrent distinctement les couches de PDMS déposées sur les membranes asymétriques. Ces couches sont denses et ne présentent aucun défaut visible. La couche de PDMS élastomère adhère parfaitement au Matrimid thermoplastique.

II.2. Perméation aux gaz

Afin de déterminer les perméabilités et sélectivités du PDMS, nous avons réalisé des mesures de perméation sur une membrane dense en PDMS (**Figure 93**).

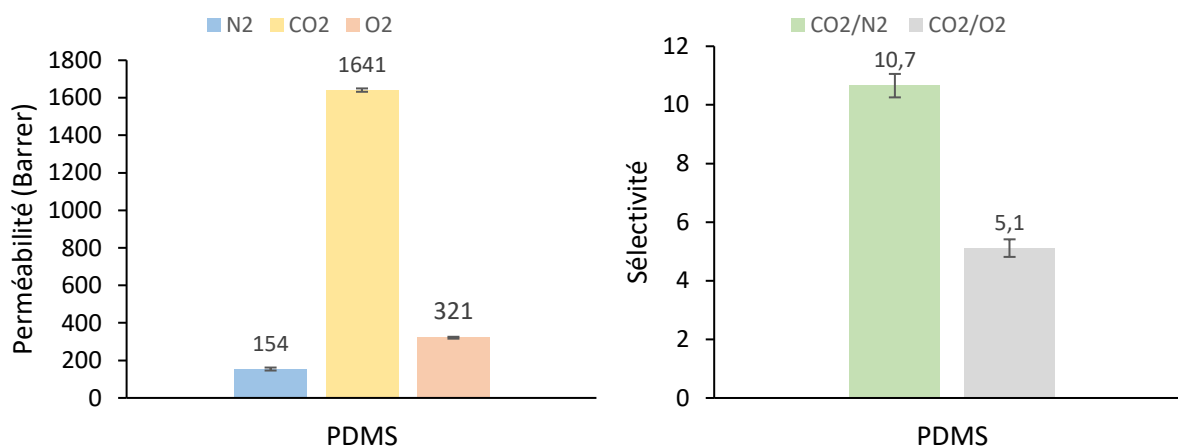


Figure 93 : Perméabilités et sélectivités d'une membrane dense en PDMS

Les mesures de perméation montrent que le PDMS est très perméable aux trois gaz et est sélectif au CO₂. Les valeurs obtenues sont comparables à celles de la littérature ⁷⁴. Les sélectivités élevées vis-à-vis du CO₂ proviennent des interactions entre les groupements polaires Si-O et le CO₂ ⁷⁸. La grande flexibilité des chaînes Si-O entraîne des volumes libres très importants dans le PDMS ce qui permet une diffusion rapide des gaz à travers la membrane ⁷⁸. Dans le cas du Sylgard 184, le ratio « base : agent de réticulation » a également une influence sur les perméabilités. Plus le pourcentage d'agent réticulant est élevé et moins le polymère est perméable ⁹⁸. Le ratio base : agent de réticulation utilisé est de 10 : 1. Il correspond à la composition standard suggérée par le fabricant pour avoir la quantité minimum de réactif non réticulé. La température de réticulation a également une très forte influence sur les perméabilités du PDMS. Berean *et al.* ⁷⁴ ont obtenu des membranes dont la perméabilité au CO₂ est de 3180 Barrer quand elles sont réticulées à 25 °C, alors qu'à 150 °C leur perméabilité au CO₂ chute à 1150 Barrer. Comme nous l'avons expliqué précédemment, l'utilisation d'un solvant est obligatoire pour le recouvrement de nos membranes par pulvérisation. Cela implique un temps et/ou une température de réticulation plus élevée pour permettre l'évaporation du solvant, ce qui a pour effet de diminuer les perméabilités des membranes.

Nous avons recouvert des membranes asymétriques par du PDMS afin de déterminer son influence sur les mesures de perméance et de sélectivité. Nous avons calculé les perméances du PDMS en considérant un film d'épaisseur théorique de 16 μm (**Figure 94**).

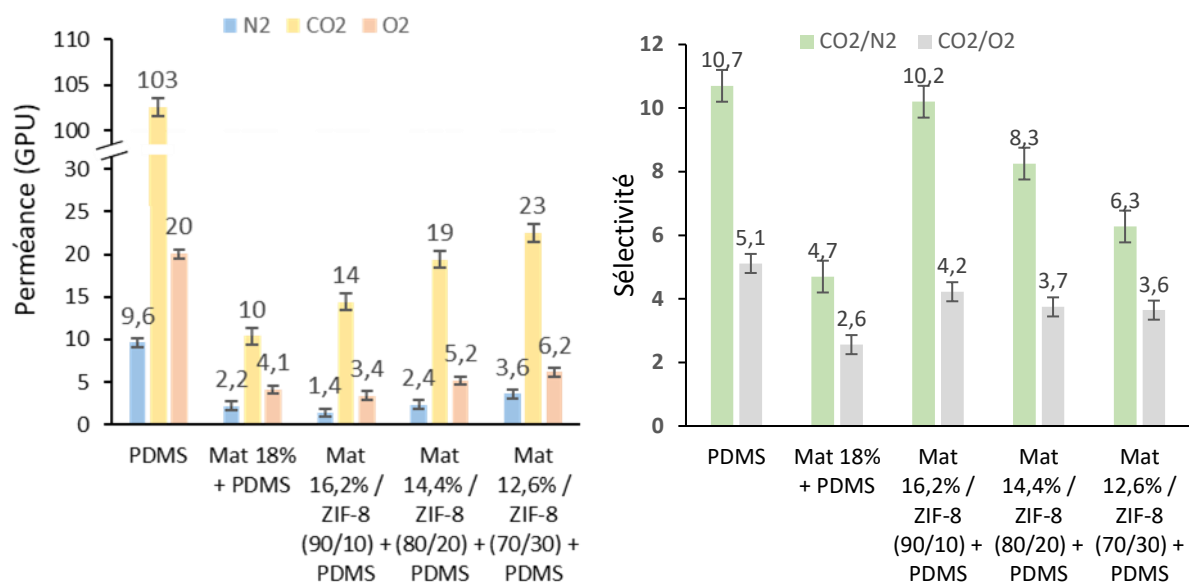


Figure 94 : Perméances et sélectivités d'une membrane dense en PDMS et de membranes asymétriques recouvertes de PDMS

Nous observons une baisse des sélectivités pour la membrane asymétrique en Matrimid recouverte de PDMS par rapport au film de PDMS. Ces baisses de sélectivité sont dues à l'effet de la peau dense sur la séparation des gaz, ce qui a déjà été observé avec les membranes recouvertes de Pebax 2533. Pour des membranes asymétriques de même composition, Basu *et al.*^{36,43} ont mesuré des perméances pour le CO₂ d'environ 10 GPU et des sélectivités CO₂/N₂ variant de 15,8 à 22,6. Les valeurs de perméance obtenues pour nos membranes sont similaires mais les sélectivités sont plus faibles. Dans la partie précédente avec le Pebax 2533, nous avons émis l'hypothèse que la différence d'épaisseur des peaux denses était responsable des diminutions de sélectivité^{36,43}.

Cependant, il y a peu d'information dans la littérature sur les membranes asymétriques en Matrimid recouvertes pour faire d'autres comparaisons. D'abord, la plupart des travaux concernent les fibres creuses et les membranes planes non recouvertes. Ensuite, les auteurs ne tiennent pas compte des conditions de réticulation du PDMS qui sert au recouvrement. Or, nous savons que les perméabilités dépendent de la réticulation^{78,89,90}. Enfin, les épaisseurs des

membranes ne sont pas souvent précisées, ce qui ne permet pas la comparaison précise des valeurs de perméance entre les différents travaux.

L'ajout de ZIF-8 dans le Matrimid diminue les perméances aux N_2 et O_2 , augmente la perméance pour le CO_2 et les sélectivités CO_2/N_2 et CO_2/O_2 . Pour rappel, le ZIF-8 agit comme une barrière physique pour N_2 et O_2 , et comme canal facilitant le passage du CO_2 au sein des MMM. Lorsque la concentration en ZIF-8 augmente, les perméances des MMM augmentent mais les sélectivités diminuent. Ce comportement est souvent observé avec les MMM contenant des MOF et est attribué à l'augmentation des défauts aux interfaces^{36,43,44}.

La comparaison des valeurs de perméation des membranes recouvertes de Pebax 2533 et de PDMS montrent que ces dernières sont plus perméables mais moins sélectives. Le recouvrement par le Pebax limitant la perméance au CO_2 des membranes asymétriques, le PDMS semble donc être le plus intéressant à utiliser pour le recouvrement.

II.3. Analyses thermiques

II.3.1. Analyse thermogravimétrique

Afin de déterminer l'influence du recouvrement en PDMS sur la stabilité thermique des membranes asymétriques, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 95**.

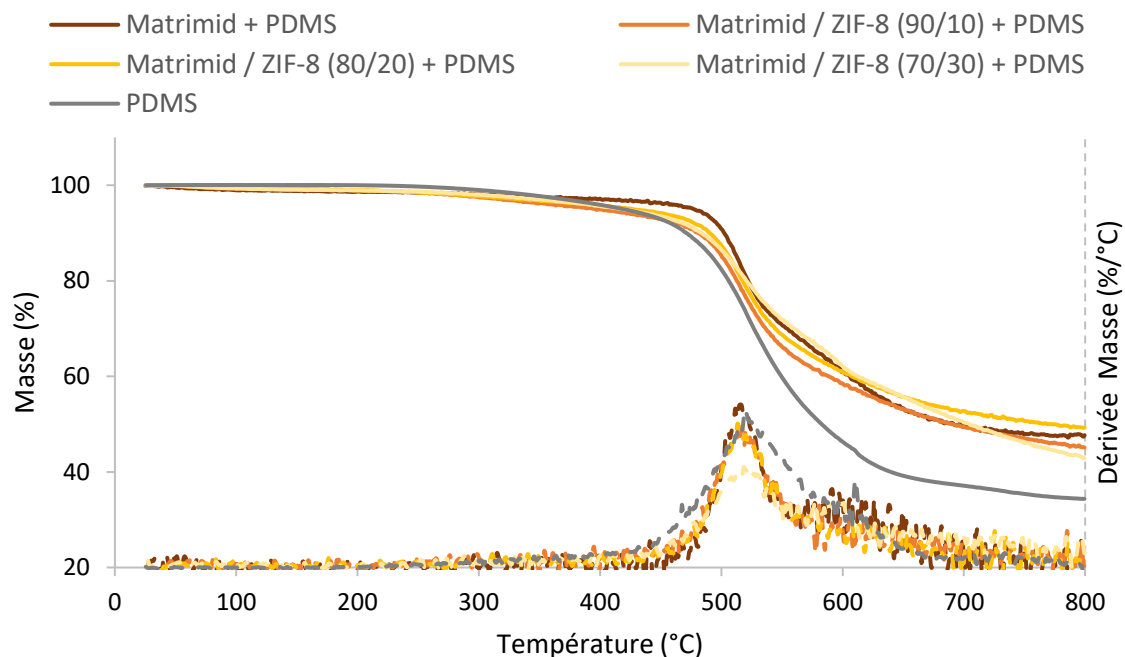


Figure 95 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour une membrane dense en PDMS et des membranes asymétriques recouvertes de PDMS

Nous observons une légère perte de masse du PDMS à 240 °C. Elle est attribuée aux pré-polymères résiduels provenant de la base et l'agent de réticulation ^{99,100}. Elle augmente fortement vers 400 °C du fait de réactions de dégradation, et ralentit après 700 °C.

Les thermogrammes des membranes recouvertes de PDMS montrent la même perte de masse. Les températures de dégradation du PDMS, du Matrimid et du ZIF-8 étant proches, les pertes de masses se confondent.

La plage de dégradation du PDMS étant très grande et les dégradations des constituants se superposant, il n'a pas été possible de déterminer la température de dégradation de ces membranes.

II.3.2. Analyse calorimétrique différentielle

L'effet du recouvrement des membranes sur les transitions de phases du PDMS et du Matrimid a été étudié par DSC. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 96**.

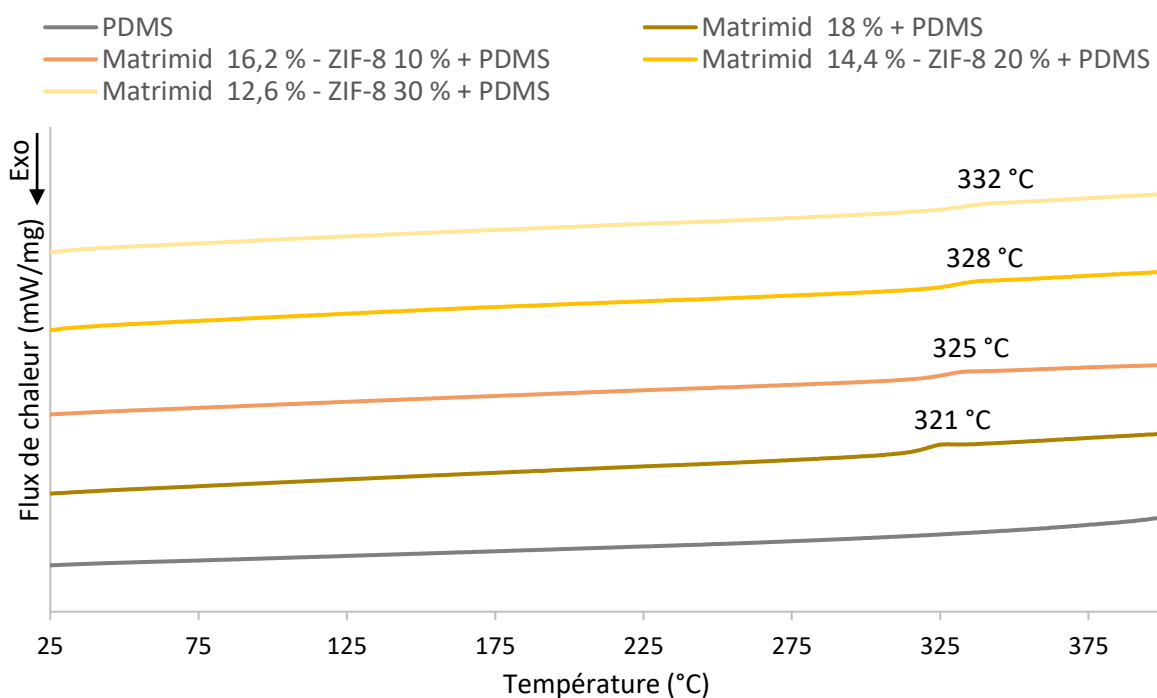


Figure 96 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température d'une membrane dense en PDMS, et des membranes asymétriques recouvertes de PDMS

Le PDMS ne présente aucune transition visible sur la gamme de température étudiée. Sa T_g est de -125 °C ¹⁰¹ et n'est pas observable avec le calorimètre utilisé.

Les membranes asymétriques recouvertes de PDMS présentent une seule transition correspondant à la T_g du Matrimid³¹. Le recouvrement n'a aucune influence sur sa T_g . Ceci s'explique par le caractère flexible du PDMS (état caoutchoutique). La T_g augmente avec la concentration en ZIF-8, ce que nous avons déjà observé avec les MMM asymétriques non recouvertes.

Conclusion

Les observations MEB des membranes asymétriques recouvertes nous ont montré qu'il était possible de déposer par pulvérisation du Pebax 2533 ou du PDMS sous forme de couches denses, homogènes et reproductibles.

Les mesures calorimétriques ont montré que la pulvérisation augmentait le taux de cristallinité du Pebax déposé. Cette augmentation n'a pas d'influence sur la perméabilité aux gaz.

Les résultats de perméation nous ont prouvé que le recouvrement par pulvérisation permettait de masquer les défauts des peaux denses des membranes. La technique de pulvérisation peut donc être utilisée pour recouvrir efficacement des membranes asymétriques destinées à la séparation des gaz.

Nous avons choisi le Pebax 2533 comme polymère de recouvrement car il est connu pour ses propriétés de séparation du CO₂. Cependant, le Pebax que nous avons utilisé s'est avéré légèrement moins perméable que ceux étudiés dans la littérature du fait de sa plus forte cristallinité.

Les membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533 se sont avérées efficaces pour séparer le CO₂ de N₂ et O₂. Cependant, nous avons observé de plus faibles sélectivités par rapport aux membranes denses en Matrimid ou en Pebax, que nous avons attribuées à la faible épaisseur des peaux denses des membranes asymétriques. De plus, la présence du Pebax limite le flux de CO₂ qui traverse les membranes. Ces membranes sont stables thermiquement, mais au-delà de 280 °C la NMP résiduelle piégée dans le Matrimid s'évapore, ce qui a pour conséquence de plastifier le Pebax et d'augmenter la perméabilité aux gaz. La présence d'interactions favorables entre le Pebax et le Matrimid a été mise en évidence par une amélioration de la résistance thermique du Pebax 2533. L'introduction de ZIF-8 dans le Matrimid a pour conséquence de diminuer les perméances à N₂ et O₂ des membranes, et d'augmenter la sélectivité au CO₂. Cependant, nous n'avons pas constaté l'augmentation de la perméance au CO₂ qui est habituellement observée. Ceci est dû à la présence de la couche de Pebax qui a limité le flux de CO₂.

Nous avons décidé de recouvrir les membranes asymétriques par du PDMS afin de faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature. Ces membranes asymétriques se sont avérées efficaces pour séparer le CO₂ du N₂ et de O₂. Elles sont stables thermiquement et le caractère flexible du PDMS n'influence pas la T_g du Matrimid. L'ajout de ZIF-8 dans le Matrimid augmente la perméance et les sélectivités au CO₂ des membranes. L'augmentation de sa concentration augmente les perméances mais diminue les sélectivités.

Le Pebax nous a paru plus simple à utiliser que le PDMS. La préparation des solutions de Pebax est moins contraignante et les solutions se conservent dans le temps. De plus, la

réticulation du PDMS pose un problème de répétabilité. Les membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533 sont moins perméables mais plus sélectives vis-à-vis du CO₂ que celles recouvertes de PDMS. Cependant, en présence de ZIF-8 la couche de Pebax limite les effets favorables censés être apportés par la charge sur la perméance au CO₂. Les performances du recouvrement par le Pebax pourraient être améliorées en diminuant l'épaisseur de la couche déposée ou en ajoutant du ZIF-8 dans une matrice en Pebax.

- ¹ Sorribas S., Kudasheva A., Almendro E., Zornoza B., Iglesia O., Téllez C., Coronas J., Pervaporation and membrane reactor performance of polyimide based mixed matrix membranes containing MOF HKUST-1, *Chemical Engineering Science*, 124(2015), 37-44
- ² Basu S., Maes M., Cano-Odena A., Alaerts L., De Vos D.E., Vankelecom I.F.J., Solvent resistant nanofiltration (SRNF) membranes based on metal-organic frameworks, *Journal of Membrane Science*, 344(2009), 190-198
- ³ Song E., Wei K., Lian H., Hua J., Tao H., Wu T., Pan Y., Xing W., Improved propylene/propane separation performance under high temperature and pressures on in-situ ligand-doped ZIF-8 membranes, *Journal of Membrane Science*, 617(2021), 118655
- ⁴ Thompson J.A., Chapman K.W., Koros W.J., Jones C.W., Nair S., Sonication-induced Ostwald ripening of ZIF-8 nanoparticles and formation of ZIF-8/polymer composite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 158(2012), 292-299
- ⁵ Panchariya D.K., Rai R.K., E. I Kumar A., Singh S.K., Core-Shell zeolitic imidazolate frameworks for enhanced hydrogen storage, *ACS Omega*, 3(2018), 167-175
- ⁶ Sánchez-Laínez J., Zornoza B., Friebe S., Caro J., Cao S., Sabetghadam A., Seoane B., Gascon J., Kapteijn F., Le Guillouzer C., Clet G., Daturi M., Téllez C., Coronas J., Influence of ZIF-8 particle size in the performance of polybenzimidazole mixed matrix membranes for pre-combustion CO₂ capture and its validation through interlaboratory test, *Journal of Membrane Science*, 515(2016), 45-53
- ⁷ Rong M.Z., Zhang M.Q., Zheng Y.X., Zeng H.M., Walter R., Friedrich K., Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites, *Polymer*, 42(2001), 167-183
- ⁸ Perez E.V., Balkus Jr. K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 328(2009), 165-173
- ⁹ Zhang M.Q., Rong M.Z., Zhang H.B., Friedrich K., Mechanical properties of low nano-silica filled high density polyethylene composites, *Polymer Engineering & Science*, 43(2003), 490-500
- ¹⁰ Diestel L., Liu X.L., Li Y.S., Yang W.S., Caro J., Microporous and mesoporous materials comparative permeation studies on three supported membranes: pure ZIF-8, pure polymethylphenylsiloxane, and mixed matrix membranes, *Microporous Mesoporous Materials*, 189(2014), 210-215
- ¹¹ Askari M., Chung T., Natural gas purification and olefin/paraffin separation using thermal cross-linkable co-polyimide/ZIF-8 mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 444(2013), 173-183
- ¹² Ordoñez J.C., Balkus Jr K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., Molecular sieving realized with ZIF-8/matrimid® mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361(2010), 28-37
- ¹³ <https://www.hielscher.com/probe-type-sonication-vs-ultrasonic-bath-an-efficiency-comparison.htm>. Consulté le 02/04/2021

- ¹⁴ Chung T.-S., Chan S.S., Wang R., Lu Z., He C., Characterization of permeability and sorption in Matrimid/C60 mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 211(2003), 91-99
- ¹⁵ Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., Balkus Jr. K.J., Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS, *Journal of Membrane Science*, 313(2008), 170-181
- ¹⁶ David O.C., Gorri D., Urtiaga A., Ortiz I., Mixed gas separation study for the hydrogen recovery from H₂/CO/N₂/CO₂ post combustion mixtures using a Matrimid membrane, *Journal of Membrane Science*, 378(2011), 359-368
- ¹⁷ Hsieh J.O., Balkus Jr. K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., MIL-53 frameworks in mixed-matrix membranes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196(2014), 165-174
- ¹⁸ Kim T.H., Koros W.J., Husk G.R., O'Brien K.C., Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides, *Journal of Membrane Science*, 37(1988), 45-62
- ¹⁹ Ebadi Amooghin A., Omidkhah M., Kargari A., Enhanced CO₂ transport properties of membranes by embedding nano-porous zeolite particles into Matrimid®5218 matrix, *RSC Advances*, 12(2015), 8552-8565
- ²⁰ Pellitero J.P., Amrouche H., Siperstein F.R., Pirngruber G., Draghi C.N., Chaplais G., Masseron A.S., Bachi D.B., Peralta D., Bats N., Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on zeolitic imidazolate frameworks: experiments and simulations, *Chemistry-A European Journal*, 16(2010), 1560-1571
- ²¹ Park K.S., Ni Z., Côté A.P., Choi J.Y., Huang R., Uribe-Romo F.J., Chae H.K., O'Keeffe M., Yaghi O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(2006), 10186-10191
- ²² Zheng W., Ding R., Yang K., Dai Y., Yan X., He G., ZIF-8 nanoparticles with tunable size for enhanced CO₂ capture of Pebax based MMMs, *Separation and Purification Technology*, 214(2019), 111-119
- ²³ Taheri M., Enge T.G., Tsuzuki T., Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses, *Materials Today Chemistry*, 16(2020), 100231
- ²⁴ Castro-Muñoz R., Fila V., Martin-Gil V., Muller C., Enhanced CO₂ permeability in Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for separating binary CO₂/CH₄ mixtures, *Separation and Purification Technology*, 210(2019), 553-562
- ²⁵ Joly C., Le Cerf D., Chappey C., Langevin D., Muller G., Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films, *Separation and Purification Technology*, 16(1999), 47-54
- ²⁶ Akbari A., Karimi-Sabet J., Ghoreishi S.M., Intensification of helium separation from CH₄ and N₂ by size-reduced Cu-BTC particles in Matrimid matrix, *Separation and Purification Technology*, 251(2020), 117317

- ²⁷ Davoodi S.M., Sadeghi M., Naghsh M., Moheb A., Olefin–paraffin separation performance of polyimide Matrimid®/silica nanocomposite membranes, *RSC Advances*, 6(2016), 23746-23759
- ²⁸ Shahid S., Nijmeijer K., High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC), *Journal of Membrane Science*, 459 (2014), 33-44
- ²⁹ Song Q., Nataraj S.K., Roussanova M.V., Tan J.C., Hughes D.J., Li W., Bourgoïn P., Alam M.A., Cheetham A.K., Al-Muhtaseb S.A., Sivaniah E., Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) based polymer nanocomposite membranes for gas separation, *Energy & Environmental Science*, 5(2012), 8359-8369
- ³⁰ Meshkat S., Kaliaguine S., Rodrigue D., Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation, *Separation and Purification Technology*, 235(2020), 116150
- ³¹ Rajati H., Navarchian A.H., Rodrigue D., Tangestaninejad S., Improved CO₂ transport properties of Matrimid membranes by adding amine-functionalized PVDF and MIL-101(Cr), *Separation and Purification Technology*, 235(2020), 116149
- ³² Khan A.L., Klaysom C., Gahlaut A., Khan A.U., Vankelecom I.F., Mixed matrix membranes comprising of Matrimid and–SO₃H functionalized mesoporous MCM-41 for gas separation, *Journal of Membrane Science*, 447(2013), 73-79
- ³³ Vu D.Q., Koros W.J., Miller S.J., Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results, *Journal of Membrane Science*, 211(2003), 311-334
- ³⁴ Chen X.Y., Razzaz Z., Kaliaguine S., Rodrigue D., Mixed matrix membranes based on silica nanoparticles and microcellular polymers for CO₂/CH₄ separation, *Journal of Cellular Plastics*, 54(2016), 309-331
- ³⁵ Shahid S., Nijmeijer K., Matrimid®/polysulfone blend mixed matrix membranes containing ZIF-8 nanoparticles for high pressure stability in natural gas separation, *Separation and Purification Technology*, 189(2017), 90-100
- ³⁶ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations, *Separation and Purification Technology*, 81(2011), 31-40
- ³⁷ Patel N.P., Zielinske J.M., Samseth J., Spontak R.J., Effects of pressure and nanoparticle functionality on CO₂ selective nanocomposite derived from crosslinked poly(ethylene glycol), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(2004), 2409-2419
- ³⁸ Nicolais L., Narkis M., Stress–strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region, *Polymer Engineering & Science*, 11(1971), 194-199
- ³⁹ Thomas S.P., Thomas S., Bandyopadhyay S., Polystyrene-calcium phosphate nanocomposites preparation morphology and mechanical behaviour, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(2009), 97-104

- ⁴⁰ Joly C., Films denses d'un polyimide fluoré : relation entre la caractérisation en solution, les conditions d'élaboration, et les propriétés en perméation gazeuse, Thèse, Université de Rouen, (1997)
- ⁴¹ Leblanc N., Membranes asymétriques à base d'un polyimide fluoré : relation entre conditions d'élaboration, morphologies et performances en perméation gazeuse, Thèse, Université de Rouen, (2000)
- ⁴² Grosso V., Vuono D., Bahattab M.A., Di Profio G., Curcio E., Al-Jilil S.A., Alsubaie F., Alfife M., Nagy J.B., Drioli E., Fontananova E., Polymeric and mixed matrix polyimide membranes, *Separation and Purification Technology*, 132(2014), 684-696
- ⁴³ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 362(2010), 478-487
- ⁴⁴ Dorosti F., Omidkhah M., Abedini R., Enhanced CO₂/CH₄ separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25(2015), 88-102
- ⁴⁵ Yilmaz L., McHugh A.J., Analysis of nonsolvent–solvent–polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modelling, *Journal of Applied polymer Science*, 31(1986), 997-1018
- ⁴⁶ McHugh A.J., Miller D.C., The dynamics of diffusion and gel growth during nonsolvent-induced phase inversion of polyethersulfone, *Journal of Membrane Science*, 105(1995), 121-136
- ⁴⁷ Wallace D.W., Crosslinked hollow fiber membranes for natural gas purification and their manufacture from novel polymers, Thesis, University of Texas at Austin, (2004)
- ⁴⁸ Ansaloni L., Minelli M., Giacinti Baschetti M., Sarti G.C., Effects of thermal treatment and physical aging on the gas transport properties in Matrimid®, *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 70(2014), 367-379
- ⁴⁹ Buschow K.H.J., Cahn R.N., Flemings M.C., Ilshner B., Kramer E. J., Veyssiere P., Mahajan S., *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Oxford, Pergamon Eds.(2001), 9293-9296
- ⁵⁰ Koros W.J., Fleming G.K., Review: Membrane-based gas separation. *Journal of Membrane Science*, 83(1993), 1-80
- ⁵¹ Pinnau I., Koros W.J., Qualitative skin layer formation mechanism for membranes made by dry/wet phase inversion, *Journal of Polymer Science*, 31(1996), 419-427
- ⁵² Ismail A.F, Yean L.P., Review on the development of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric membranes for gas separation through manipulation of phase inversion and rheological factors, *Journal of Applied Polymer Science*, 88(2003), 442-451

- ⁵³ Zhu H., Wang L., Jie X., Liu D., Cao Y., Improved interfacial affinity and CO₂ separation performance of asymmetric mixed matrix membranes by incorporating postmodified MIL-53(Al), *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(2016), 22696-22704
- ⁵⁴ Ren H., Jin J., Hu J., Liu H., Affinity between metal–organic frameworks and polyimides in asymmetric mixed matrix membranes for gas separations, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(2012), 10156-10164
- ⁵⁵ Dai Y., Johnson J.R., Karvan O., Sholl D.S., Koros W.J., Ultem®/ZIF-8 mixed matrix hollow fiber membranes for CO₂/N₂ separations, *Journal of Membrane Science*, 401-402(2012), 76-82
- ⁵⁶ Lim S.Y., Choi J., Kim H.-Y., Kim Y., Kim S.-J., Kang Y.S., Won J., New CO₂ separation membranes containing gas-selective Cu-MOFs, *Journal of Membrane Science*, 467(2014), 67-72
- ⁵⁷ Zulhairun A.K., Fachrurrazi Z.G., Nur Izwanne M., Ismail A. F., Asymmetric hollow fiber membrane coated with polydimethylsiloxane–metal organic framework hybrid layer for gas separation, *Separation and Purification Technology*, 146(2015), 85-93
- ⁵⁸ Wickramanayake S., Hopkinson D., Myers C., Hong L., Feng J., Seol Y., Plasynskiak D., Zeh M., Luebke D., Mechanically robust hollow fiber supported ionic liquid membranes for CO₂ separation applications, *Journal of Membrane Science*, 470(2014), 52-59
- ⁵⁹ Wickramanayake S., Hopkinson D., Myers M., Sui L., Luebke D., Investigation of transport and mechanical properties of hollow fiber membranes containing ionic liquids for pre-combustion carbon dioxide capture, *Journal of Membrane Science*, 439(2013), 58-67
- ⁶⁰ Khosravifard S., Hosseini S.S., Boddohi S., Development and tuning of Matrimid membrane oxygenators with improved biocompatibility and gas permeance by plasma treatment, *Journal of Applied Polymer Science*, 137(2020), 48824
- ⁶¹ Datta R., Dechapanichkul S., Kim J.S., Fang, L.Y., Uehara, H., A generalized model for the transport of gases in porous, non-porous, and leaky membranes. I. Application to single gases, *Journal of Membrane Science*, 75(1992), 245-263
- ⁶² Pinnau I., Koros W.J., Gas-permeation properties of asymmetric polycarbonate, polyestercarbonate, and fluorinated polyimide membranes prepared by the generalized dry–wet phase inversion process, *Journal of Applied Polymer Science*, 46(1992), 1195-1204
- ⁶³ Fauzi A., Lai I., Yean P., Review on the development of defect-free and ultrathin-skinned asymmetric membranes for gas separation through manipulation of phase inversion and rheological factors, *Journal of Applied Polymer Science*, 88(2003), 442-451
- ⁶⁴ Yong S.K., Kim H.J., Kim U.Y., Asymmetric membrane formation via immersion precipitation method. I. Kinetic effect, *Journal of Membrane Science*, 60(1991), 219-232
- ⁶⁵ Dai Y., Li Q., Ruan X., Hou Y., Jiang X., Yan X., He G., Meng F., Wang Z., Fabrication of defect-free Matrimid® asymmetric membranes and the elevated temperature application for N₂/SF₆ separation, *Journal of Membrane Science*, 577(2019), 258-265

- ⁶⁶ Kawakami H., Mikawa M., Nacaoka S., Gas Permeability and Selectivity Through Asymmetric Polyimide Membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 62(1996), 965-971
- ⁶⁷ <https://www.ossila.com/products/spin-coater?variant=1200242585>. Consulté le 02/04/2021
- ⁶⁸ <https://www.mtixtl.com/DesktopSpinCoater-VTC-50.aspx>. Consulté le 02/04/2021
- ⁶⁹ Cohen E., Lightfoot E. J., *Coating Processes*, Hoboken, John Wiley & Sons Eds., (2011), 68 pp
- ⁷⁰ Ehsani A., Pakizeh M., Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax® 2533 mixed matrix membranes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66(2016), 414-423
- ⁷¹ Nafisi V., Hägg M.-B., Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 459(2014), 244-255
- ⁷² Lin H., Freeman B.D., Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures, *Journal of Molecular Structure*, 739(2005), 57-74
- ⁷³ Bernardo P., Jansen J.C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová V., Kacířková M., Clarizia G., Gas transport properties of Pebax / room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97(2012), 73-82
- ⁷⁴ Berean K., Ou J.Z., Noura M., Latham K., McSweeney C., Paull D., Halime A., Kentishe S., Doherty C.M., Hill A.J., Kalantar-Zadeh K., The effect of crosslinking temperature on the permeability of PDMS membranes: Evidence of extraordinary CO₂ and CH₄ gas permeation, *Separation and Purification Technology*, 122(2014), 96-104
- ⁷⁵ Dorosti F., Alizadehdakhel A., Fabrication and investigation of PEBAX/Fe-BTC, a high permeable and CO₂ selective mixed matrix membrane, *Chemical Engineering Research and Design*, 136(2018), 119-128
- ⁷⁶ Gao J., Mao H., Jin H., Chen C., Feldhoff A., Li Y., Functionalized ZIF-7/Pebax® 2533 mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 297(2020), 110030
- ⁷⁷ Haider B., Dilshad M.R., Ur Rehman M.A., Schmitz J.V., Kaspereit M., Highly permeable novel PDMS coated asymmetric polyethersulfone membranes loaded with SAPO-34 zeolite for carbon dioxide separation, *Separation and Purification Technology*, 248(2020), 116899
- ⁷⁸ Merkel T.C., Bondar V.I., Nagai K., Freeman B.D., Pinnau I., Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane), *Polymers Physics*, 38(2000), 415-434
- ⁷⁹ Zhu L., Jia W., Kattula M., Ponnuru K., Furlani E.P., Lin H., Effect of porous supports on the permeance of thin film composite membranes: Part I. Track-etched polycarbonate supports, *Journal of Membrane Science*, 514(2016), 684-695
- ⁸⁰ Ghadimi A., Norouzbahari S., Lin H., Rabiee H., Sadatnia B., Geometric restriction of microporous supports on gas permeance efficiency of thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 563(2018), 643-654

- ⁸¹ Kardani R., Asghari M., Mohammadi M., Afsari M., Effects of nanofillers on the characteristics and performance of PEBA-based mixed matrix membranes, *Reviews in Chemical Engineering*, 34(2018), 797-836
- ⁸² Kim S.Y., Cho Y., Kang S.W., Correlation between functional group and formation of nanoparticles in PEBAX/Ag salt/Al salt complexes for olefin separation, *Polymers*, 12(2020), 667
- ⁸³ Erceg M., Kovačić T., Klarić I., Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate, *Polymer Degradation and Stability*, 90(2005), 313-318
- ⁸⁴ Santra R.N., Mukundo P.G., Chaki T.K., Nando G.B., Thermogravimetric studies on miscible blends of ethyleneemethyl acrylate copolymer (EMA) and poly dimethyl siloxane rubber (PDMS), *Thermochimica Acta*, 219(1993), 283-292
- ⁸⁵ Lizymol P.P., Thomas S., Thermal behavior of polymer blends: a comparison of the thermal properties of miscible and immiscible systems, *Polymer Degradation and Stability*, 41(1993), 59-64
- ⁸⁶ Rahman M., Filiz V., Shishatskiy S., Abetz C., Neumann S., Bolmer S., Khan M.M., Abetz V., PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 437(2013), 286-297
- ⁸⁷ Casadei R., Baschetti M.G., Yoo M.J., Park H.B., Giorgini L., Pebax® 2533/graphene oxide nanocomposite membranes for carbon capture, *Membranes*, 10(2020), 188
- ⁸⁸ Clarizia G., Bernardo P., Gorrasi G., Zampino D., Carroccio S.C., Influence of the preparation method and photo-oxidation treatment on the thermal and gas transport properties of dense films based on a poly(ether-block-amide) copolymer, *Materials*, 18(2018), 1326
- ⁸⁹ Bondar V.I., Freeman B.D., Pinnau I., Gas sorption and characterization of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(1999), 2463-2475
- ⁹⁰ Kim J., Structural effect of different Pebax/ZIF-8 MMMs on CO₂ permeability, Thesis, Seoul National University, (2019)
- ⁹¹ Ramasundaram S., Kap S.Y., Kim J., Lee J.S, Direct preparation of nanoscale thin films of poly(vinylidene fluoride) containing β -crystalline phase by heat-controlled spin coating, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(2008), 2516-2526
- ⁹² Pramod K., Gangineni R.B., Influence of solvent evaporation rate on crystallization of poly(vinylidene fluoride) thin films, *Bulletin of Materials Science*, 38(2015), 1093-1098
- ⁹³ Li M., Wondergem H.J., Spijkman M.J., Asadi K., Katsouras I., Blom P.W., de Leeuw D.M., Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films, *Nature Materials*, 12(2013), 433-438
- ⁹⁴ Yilgor I., Yilgor E., Hydrophilic polyurethaneurea membranes: influence of soft block composition on the water vapor permeation rates, *Polymer*, 40(1999), 5575-5581

- ⁹⁵ Wolinska-Grabczyk A., Effect of the hard segment domains on the permeation and separation ability of the polyurethane-based membranes in benzene/cyclohexane separation by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 282(2006), 225-236
- ⁹⁶ Lee J.N., Park C., Whitesides G.M., Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices, *Analytical Chemistry*, 75(2003), 6544-6554
- ⁹⁷ Chappey C., Données non publiées
- ⁹⁸ Lamberti A., Marasso S.L., Cocuzza M., PDMS membranes with tunable gas permeability for microfluidic applications, *RSC Advances*, 4(2014), 61415-61419
- ⁹⁹ Jiao K., Zhou C., Becerra-Mora N., Fiske J., Kohli P., Vapor-enhanced covalently bound ultra-thin films on oxidized surfaces for enhanced resolution imaging, *Journal of Materials Chemistry C*, 37(2016), 8634-8647
- ¹⁰⁰ Cui M., Wang, W., Thermal properties study on the ablation materials of inorganic silicon compound from organosilicone in high percent conversion, *Chinese Science Bulletin*, 52(2007), 2048-2053
- ¹⁰¹ Risse S., Kussmaul B., Krüger H., Kofod G., A versatile method for enhancement of electromechanical sensitivity of silicone elastomers, *RSC Advances*, 2(2012), 9029-9035

Chapitre 4

Chapitre 4 : Membranes à matrice mixte Pebax / ZIF-8

I. Membranes asymétriques en Pebax

Au début de la thèse, nous avons envisagé l'élaboration de membranes asymétriques en Pebax. Des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire ¹ ont porté sur la solubilisation de plusieurs Pebax, les grades 2533 ², 1657 ³, et 1074 ⁴, connus pour leurs propriétés de séparation du CO₂. Nous nous sommes appuyés sur ces travaux pour mettre au point un protocole d'inversion de phase similaire à celui utilisé pour préparer les membranes asymétriques en Matrimid. Nous avons d'abord étudié la solubilisation du Pebax grade 2533 dans l'éthanol. En solution à 5 % en masse, celui-ci s'avère trop fluide pour être coulé sur une plaque en verre (voir protocole d'élaboration des membranes asymétriques). En augmentant progressivement la concentration, nous constatons qu'il n'est pas soluble au-delà de 18 %. De plus, à partir de 10 %, les solutions gélifient à 25 °C, ce qui nous oblige à augmenter les températures des plaques en verre et des bains de non-solvant (eau). A des températures supérieures à 45 °C, des bulles de gaz provenant de l'évaporation du solvant se forment dans les solutions ce qui crée des trous dans les membranes. Nous avons donc choisi une concentration de 10 % afin de limiter la gélification. En remplaçant l'éthanol par le propan-1-ol afin d'augmenter la température d'ébullition du solvant, nous ne constatons pas de différence visible par rapport aux solutions préparées avec de l'éthanol. L'utilisation de butan-1-ol quant à lui permet un coulage de solutions de Pebax 2533 sans gélification et également sans bulle de gaz. Cependant, les films obtenus sont trop fins pour être décollés des plaques en verre sans les rompre. L'augmentation de la concentration en Pebax donne des solutions inutilisables car gélifiées. Nous sommes donc limités par la solubilité du Pebax 2533 dans les alcools. Enfin, il est presque impossible de décoller les films de Pebax 2533 des plaques de verre sans les déformer.

Nous avons donc décidé d'utiliser un autre Pebax, le Pebax de grade 1074. Bigonneau et Mourglia ¹ ont montré qu'un mélange butan-1-ol / chloroforme permettait de le solubiliser. Nous avons optimisé ce mélange à 50/50. Les membranes obtenues par notre protocole d'inversion de phase sont présentées dans la **Figure 97**.

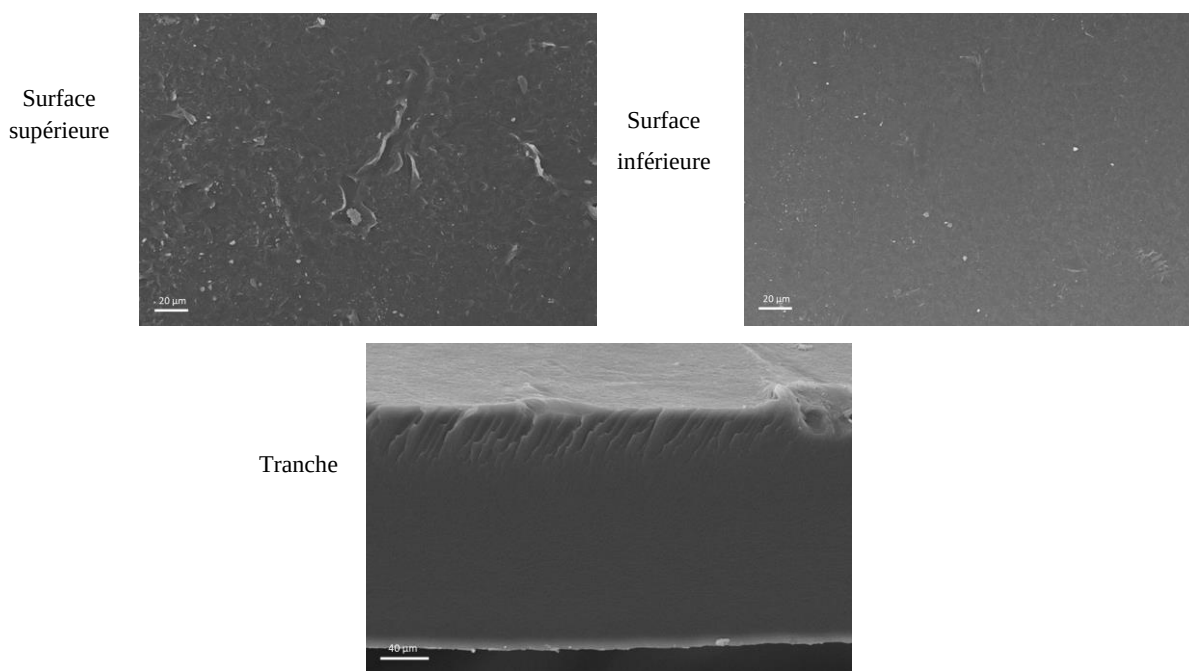


Figure 97 : Images MEB des surfaces et de la tranche d'une membrane en Pebax grade 1074 préparées par inversion de phase

Les images montrent une membrane dense et homogène sans pore visible. L'inversion de phase ne permet donc pas d'obtenir une structure asymétrique.

Nous avons testé plusieurs concentrations, températures et solvants (mélange propan-1-ol / butan-1-ol, propan-1-ol et butan-1-ol) avec comme non-solvant l'eau. Toutes les membranes obtenues sont denses. De plus, l'utilisation de la NMP comme solvant donne des solutions de Pebax prenant immédiatement en masse au contact de la plaque en verre, et ce quelle que soit la température.

Les expériences réalisées sont résumées dans le **Tableau 40**.

Tableau 40 : Solvants, concentrations et températures testés pour obtenir des membranes asymétriques en Pebax 2533 et 1074

Pebax	Solvants	Concentration en polymère (%)	Température de la plaque de verre (°C)	Observations
2533	Ethanol	5 - 18	25 - 65	- gélification des solutions à 25 °C dès 10 %
	Propan-1-ol	10	25 - 45	- T > 45 °C pour l'éthanol et le propanol : apparition de bulles de gaz dans les membranes
	Butan-1-ol	10	25 - 45	
1074				- membranes trop fines
	Butan-1-ol / Chloroforme	5 - 10	25 - 60	- membranes denses quel que soit l'alcool
	Propan-1-ol / Butan-1-ol	5 - 10	25 - 50	
	Propan-1-ol	10	50	- formation instantanée de la membrane avec la NMP
	Butan-1-ol	10	25 - 35	
	NMP	10	25 - 90	

A la suite de ces expériences infructueuses, nous avons conclu qu'il était impossible d'obtenir des membranes asymétriques en Pebax avec la technique d'inversion de phase. Cela est certainement dû aux différences de solubilité / insolubilité entre les blocs polyamide et polyéther. Nous n'avons pas poursuivi ce travail, mais ces résultats nous ont servi pour optimiser le recouvrement des membranes asymétriques en Matrimid par les Pebax.

II. Membranes à matrice mixte Pebax 2533 / ZIF-8

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le recouvrement des membranes asymétriques par le Pebax grade 2533 limite leurs perméances. Une des solutions envisagées pour remédier à ce problème consiste à ajouter le ZIF-8 dans la couche de recouvrement.

II.1. Membrane PES + Pebax 2533 / ZIF-8

Nous avons étudié la couche de recouvrement Pebax 2533 / ZIF-8 indépendamment du support Matrimid afin de mettre en évidence l'effet du ZIF-8 sur le Pebax. Des membranes denses ont d'abord été préparées par coulage d'une solution de Pebax dans l'éthanol dans une boîte de Pétri en verre. Les solutions ont été placées sous atmosphère saturée en éthanol afin de réduire la vitesse d'évaporation^{5,6} et d'éviter la présence de déformations (par formation de vagues) à la surface du film. De plus, en présence de charge l'évaporation rapide du solvant est susceptible de conduire à l'agglomération des charges en surface par effet Marangoni^{6,7}. Comme le ZIF-8 utilisé s'est avéré agrégé, la réduction de la vitesse d'évaporation a entraîné la sédimentation du ZIF-8 et la formation d'un gradient de concentration de la charge dans les membranes². Pour éviter ces phénomènes de sédimentation et de déformation, nous avons décidé de pulvériser les solutions de Pebax. Ces membranes étant très fines et fragiles, nous avons été obligés de les déposer sur un support microporeux en poly(éther-sulfone) (PES).

II.1.1 Analyses structurales

Nous avons observé par MEB la dispersion du ZIF-8, à différents taux dans la matrice Pebax 2533, déposée à la surface des membranes PES (**Figure 98**).

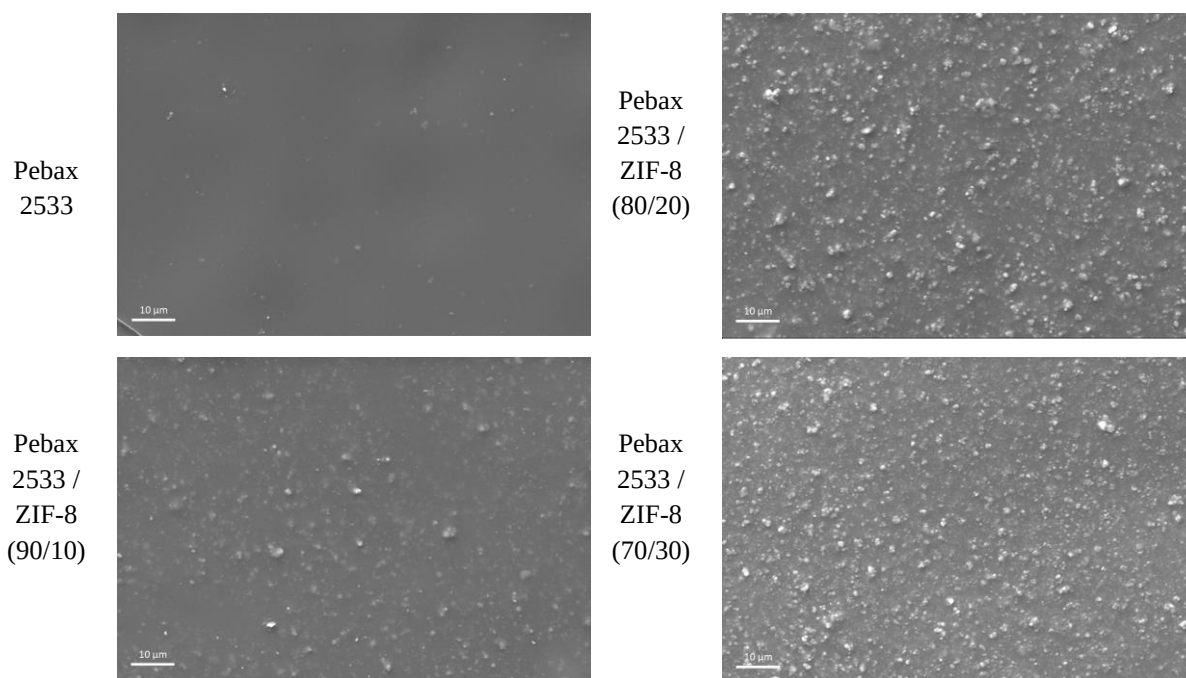


Figure 98 : Images MEB des surfaces des membranes en PES recouvertes de Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8

L'image de la couche de Pebax 2533 montre que la couche pulvérisée est continue et homogène.

Sur les images des couches Pebax / ZIF-8, nous observons des agrégats de ZIF-8 de différentes tailles, dispersés de manière hétérogène. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 augmente le nombre d'agrégats visibles sans affecter leurs tailles. La dispersion du ZIF-8 dans le Pebax apparaît similaire à celle observée dans le Matrimid.

Nous avons cherché à réaliser des images des tranches des membranes, mais elles sont inexploitable car le PES s'écrase durant la fracturation ce qui masque la couche de Pebax. Nous avons également réalisé des analyses EDX des surfaces. Cependant, le faisceau d'électrons dégrade le Pebax ce qui ne permet pas l'obtention d'images exploitables.

II.1.2 Perméation aux gaz

Nous avons réalisé des mesures de perméation sur les membranes en PES recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8. Les résultats sont regroupés dans la **Figure 99**.

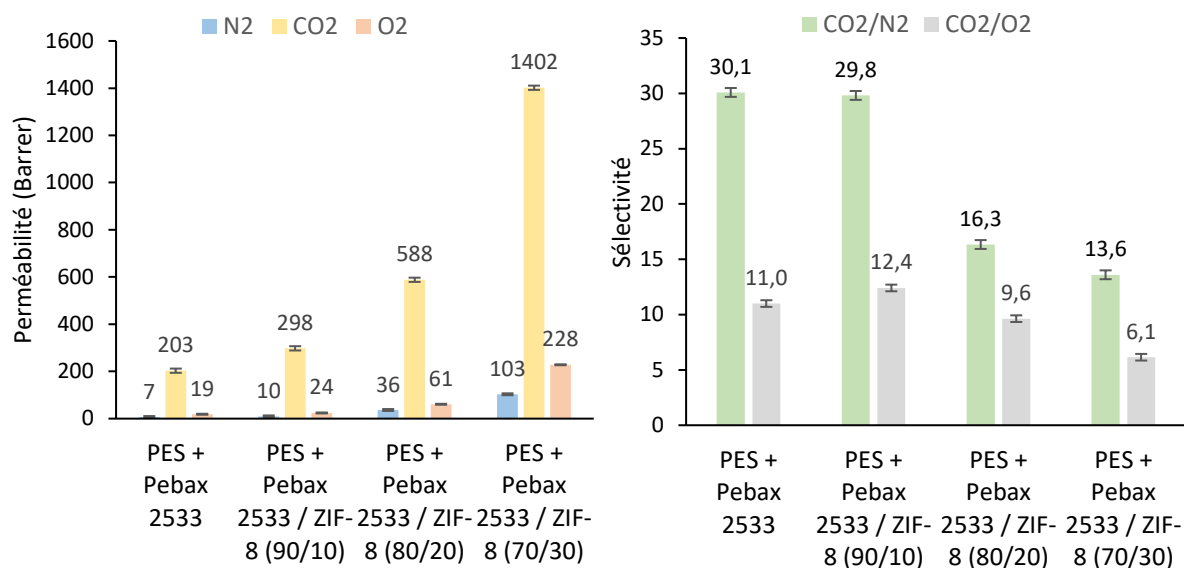


Figure 99 : Perméabilités et sélectivités de membranes PES + Pebax 2533 et PES + Pebax 2533 / ZIF-8

Pour rappel, le support microporeux en PES ne possède aucune résistance aux gaz. La membrane en PES recouverte de Pebax 2533 montre une forte perméabilité au CO₂ qui est due aux groupements terminaux hydroxyle (-OH) présents dans les blocs PTMO. Ces groupements favorisent les interactions avec les molécules polaires⁸. Le coefficient de perméabilité au CO₂ du Pebax est légèrement inférieur à ceux habituellement rencontrés dans la littérature^{5,9}. Cette différence provient certainement de la plus forte cristallinité des segments PTMO de notre Pebax en comparaison avec la littérature ($X_{\text{PTMO}} = 25,3\%$ dans ce travail vs. Clarizia *et al.*¹⁰ $X_{\text{PTMO}} = 18\%$). Notre film avec un taux de cristallinité plus élevé présente logiquement un coefficient de perméabilité plus faible, la phase cristalline jouant un rôle de barrière à la diffusion des molécules.

La membrane recouverte de Pebax 2533 / ZIF-8 (90/10) apparaît plus perméable au CO₂ mais avec une sélectivité CO₂/N₂ équivalente à la membrane non chargée. La plupart des publications sur les MMM contenant des MOF montrent une augmentation de la perméabilité et de la sélectivité au CO₂ avec l'ajout de la charge^{11,12,13}. Nous retrouvons cette tendance dans le cas de membranes en Pebax 2533 / ZIF-7¹⁴. Nous pouvons donc supposer que le ZIF-8 devrait présenter le même comportement dans le Pebax, ce qui n'est pas le cas dans nos travaux. Ceci peut être expliqué par l'agrégation du ZIF-8 et sa dispersion hétérogène qui créent des vides dans les membranes permettant la diffusion du CO₂. Cette hypothèse a été confirmée

notamment par les travaux de Nafisi *et al.* ² où un comportement similaire a été observé pour des membranes en Pebax 2533 à gradient de ZIF-8.

L'augmentation de la concentration en ZIF-8 a pour effet d'augmenter les coefficients de perméabilité, notamment celui du CO₂, mais avec une perte de sélectivité. Cette tendance est souvent observée avec l'augmentation de la concentration en MOF ^{11,12,13}. Elle est expliquée par une augmentation du taux de défauts aux interfaces ^{15,16}. L'agrégation du ZIF-8 augmente d'autant plus la présence de vides aux interfaces ce qui entraîne une perte de sélectivité.

II.1.3. Analyses thermiques

Pour réaliser les analyses thermiques, nous avons séparé les couches de Pebax de leur support en PES. Cela permet de simplifier l'analyse des résultats et d'éliminer l'influence du support.

i. Analyse thermogravimétrique

Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques pour étudier l'influence du ZIF-8 sur la stabilité thermique du Pebax 2533 (**Figure 100**).

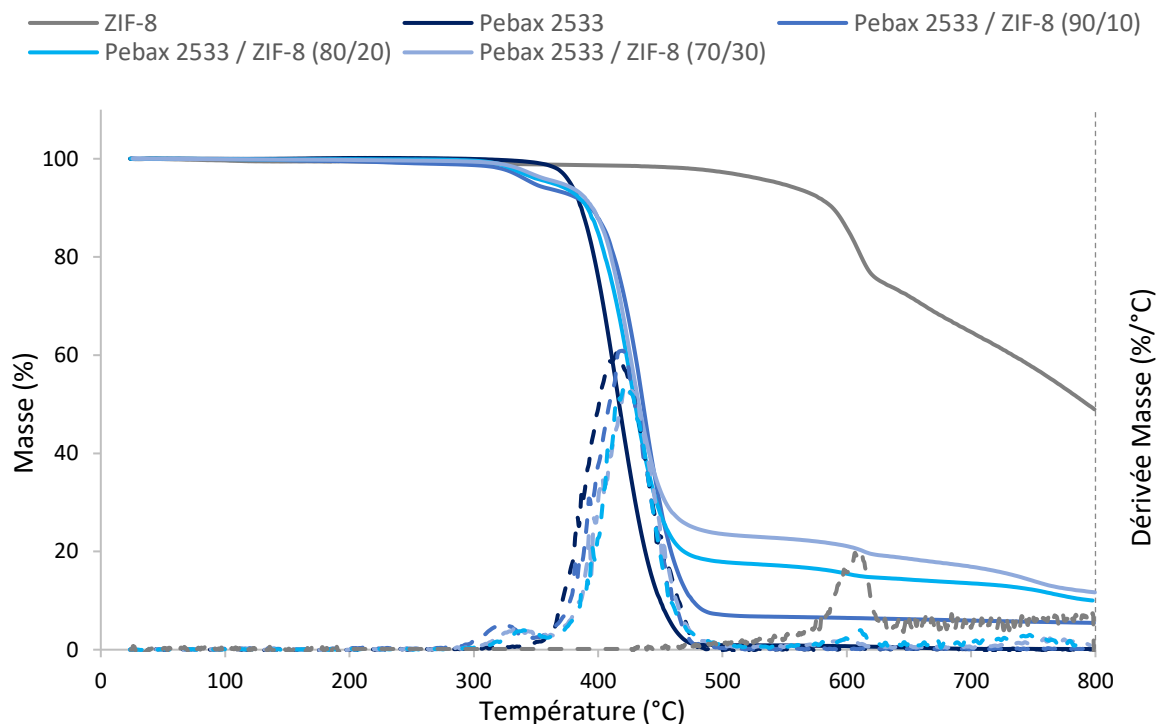


Figure 100 : Thermogrammes ATG de la perte de masse et de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation

Nous avons vu au chapitre 3 que la dégradation du ZIF-8 commence à partir de 450 °C^{17, 18} avec un taux de résidu de 48 % à 800 °C. La faible perte de masse de 0,6 % constatée vers 100 °C est liée à l'évaporation de molécules d'eau adsorbées¹⁷. La masse résiduelle est constituée d'oxydes métalliques, principalement du ZnO, provenant des groupements inorganiques^{19,20}.

Pour le Pebax 2533, nous observons une perte de masse principale à partir de 340 °C^{21,22}.

Le début de décomposition des MMM Pebax / ZIF-8 se produit à une température plus faible, à environ 290 °C. Chen *et al.*²³ et Meshkat *et al.*²⁴ l'attribuent à une stabilité thermique intrinsèque plus faible de la charge, ce qui n'est pas notre cas. Pour l'ensemble des MMM Pebax / ZIF-8, la perte de masse au-delà de 370 °C est dû à la carbonisation du polymère. Une autre perte de masse à partir de 580 °C est perceptible, notamment pour les MMM les plus chargées en ZIF-8, et correspond à la dégradation du ZIF-8²⁵. Nous observons également une masse résiduelle qui augmente en fonction de la concentration en ZIF-8. Cette perte de masse est supérieure de 1,2 et 1,6 % à celle attendue pour des concentrations en ZIF-8 de 10 et 20 % et inférieure de 3,3 % pour 30 % de ZIF-8. Cela peut signifier que la concentration locale en

charge n'est pas constante et confirme la dispersion hétérogène du ZIF-8 dans le Pebax. Les masses résiduelles ne permettent donc pas de déterminer avec exactitude le taux de ZIF-8 dans le Pebax.

Les températures de dégradation calculées pour 5 % de perte de masse (T_d) sont regroupées dans le **Tableau 41**.

Tableau 41 : Températures de dégradation des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation

	T_d (°C)
ZIF-8	566
Pebax 2533	376
Pebax 2533/ ZIF-8 (90/10)	365
Pebax 2533 / ZIF-8 (80/20)	366
Pebax 2533 / ZIF-8 (70/30)	365

L'ajout de ZIF-8 dans le Pebax a pour effet de légèrement décaler le début de la dégradation (290 °C vs 340 °C). Cependant, la concentration en ZIF-8 ne semble pas avoir d'influence supplémentaire. D'après la bibliographie, l'ajout de ZIF entraîne une faible augmentation des T_d des Pebax^{2,26} mais les auteurs n'en expliquent pas la cause. Ce constat semble en contradiction directe avec nos observations. Cependant, les auteurs n'ont pas associé la double dégradation du Pebax en présence de MOF, observable sur leurs thermogrammes (en fonction de l'échelle donnée pour les axes) (**Figure 101**), avec la valeur de la T_d en prenant cette valeur uniquement à partir de la dégradation majeure du film Pebax / ZIF. Ainsi, ils n'ont pas considéré la première dégradation de faible amplitude, ce que nous avons fait. En partant du postulat des auteurs, c'est-à-dire de considérer uniquement la dégradation principale du Pebax, nous pouvons aboutir à la même conclusion puisque nous constatons un décalage vers des températures plus élevées de la dégradation principale.

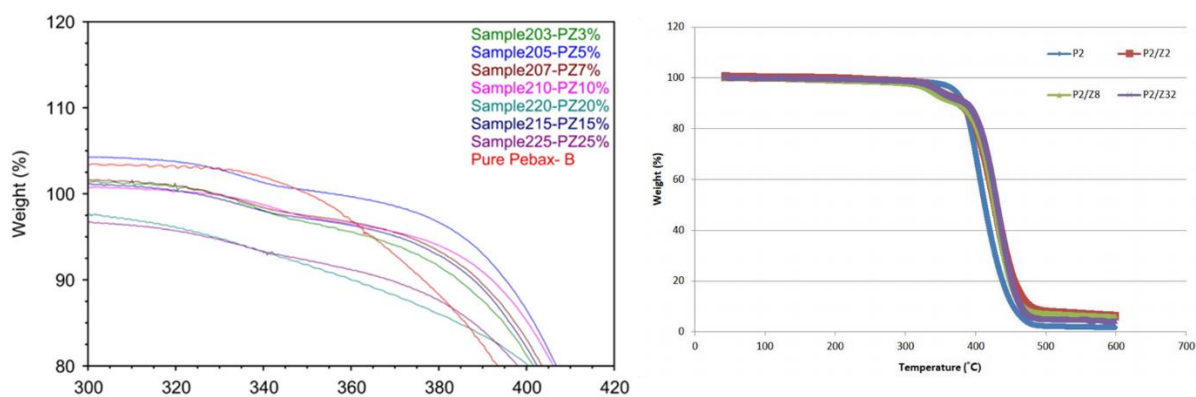


Figure 101 : Copies des thermogrammes ATG de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8. A gauche des travaux de Nafisi et al. ² ; à droite des travaux de Kim ²⁶

Un léger décalage du début de la dégradation du polymère a précédemment été observé pour des MMM Matrimid / ZIF-8 (Chapitre 3). Nous l'avions attribué à un arrangement fortement perturbé des chaînes de polymère par l'ajout de ZIF-8.

Pour les MMM Pebax / ZIF-8, la dégradation du Pebax se dédouble (vers 305 °C et 395 °C) en deux dégradations d'amplitudes différentes. Nous pourrions attribuer ce phénomène à une stabilité thermique intrinsèque plus faible de la charge. Dans la littérature, la T_d du ZIF-8 varie de 250 à 400 °C en fonction de la publication ^{17,18}. Toutefois, pour que la stabilité de la charge soit responsable de la première dégradation, il faudrait que la résistance thermique du ZIF-8 soit inférieure à celle du Pebax 2533, ce qui n'est pas le cas dans nos travaux. Les pertes de masses successives pourraient alors correspondre à la dégradation du PA₁₂ ($T_{d\text{ PA}_{12}} = 247\text{ °C}$ ²⁷) puis à la dégradation du PTMO ($T_{d\text{ PTMO}} = 345\text{ °C}$ ²⁸). En s'appuyant sur les courbes de dérivées des pertes de masse, les températures associées à la dégradation du PA₁₂ et du PTMO dans les MMM seraient alors d'environ 304 °C et 394 °C (**Tableau 42**, T_{onset}). Ce phénomène de dédoublement de la dégradation du copolymère pourrait être attribué à des interactions stabilisantes préférentielles entre le PTMO et le ZIF-8. Ceci est conforté par le fait de la dégradation associée au PTMO est décalée vers des températures plus élevées. Pour les segments de PA₁₂, les agrégats de charges créeraient plutôt du volume libre perturbant ainsi l'arrangement de chaînes macromoléculaires de PA₁₂ car la dégradation se fait à des températures légèrement plus basses.

Cependant, si les travaux publiés ^{24,25,29} présentent des interactions favorables entre le Pebax et le ZIF, les auteurs ne décrivent pas le dédoublement de la dégradation du Pebax bien

que celle-ci soit visible sur leurs thermogrammes. Nous ne pouvons donc pas complètement confirmer notre hypothèse.

En s'appuyant sur ces résultats, nous pouvons considérer que la stabilité thermique des MMM Pebax / ZIF-8 est suffisamment élevée pour les applications envisagées.

Tableau 42 : Températures prises au sommet du pic de la dérivée de la perte de masse (T_{onset}) pour les segments PA₁₂ et PTMO du Pebax 2533 dans des MMM Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation

Pebax 2533	T_{onset} (°C)	
	413	
	$T_{\text{onset PA12}}$ (°C)	$T_{\text{onset PTMO}}$ (°C)
Pebax 2533/ ZIF-8 (90/10)	322	421
Pebax 2533 / ZIF-8 (80/20)	333	422
Pebax 2533 / ZIF-8 (70/30)	339	424

ii. Analyse calorimétrique différentielle

L'effet du ZIF-8 sur les transitions de phase du Pebax 2533 a été étudié par DSC. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 102**.

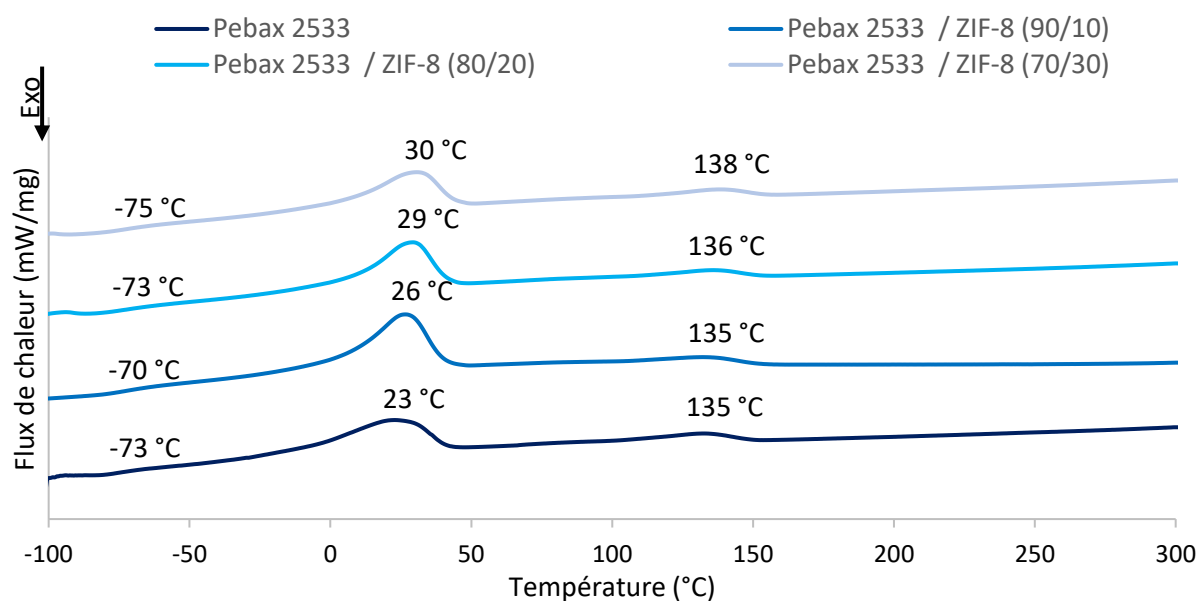


Figure 102 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température des membranes en Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8 préparées par pulvérisation

Nous observons trois transitions de phase pour le Pebax 2533. La T_g du PTMO apparaît à $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$ et les T_f du PTMO et du PA_{12} sont respectivement à 23 et $135\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces températures de transition sont similaires à celles publiées dans la littérature^{30,31}.

Il est difficile de conclure à une influence du ZIF-8 sur la T_f du PTMO car la fusion du PTMO du Pebax 2533 se produit sur un large domaine de température. Ce domaine de fusion est plus étroit en présence de ZIF-8 ce qui prouverait une présence de cristaux plus homogène. La littérature montre que l'ajout de MOF dans le Pebax augmente faiblement la T_g du PTMO, mais n'a pas d'influence sur les températures de fusion^{17,32}. Par exemple, Zheng *et al.*¹⁷ ont mesuré une augmentation de T_g de seulement $1,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un ajout de 30% de ZIF-8. Cette augmentation a été expliquée par une plus faible mobilité des chaînes de polymères, et à la rigidification des chaînes de polymère à la surface des charges ou à l'interface polymère / charge^{33,34}. Dans notre cas, nous ne pouvons pas conclure que le ZIF-8 a un effet notable sur la T_g du Pebax 2533 car le signal est de trop faible amplitude ce qui diminue la précision de la mesure de la T_g .

Nous avons calculé les taux de cristallinité des membranes (**Tableau 43**).

Tableau 43 : Enthalpies de fusion et taux de cristallinité du Pebax 2533 et Pebax 2533 / ZIF-8

Membrane	ΔH_f PTMO (J/g)	ΔH_f PA ₁₂ (J/g)	X_{PTMO} (%)	X_{PA12} (%)	X_{tot} (%)
Pebax 2533	28,5	5,7	23,5	11,6	21,1
Pebax 2533 / ZIF-8 (90/10)	32,5	3,8	24,3	7,7	21,0
Pebax 2533 / ZIF-8 (80/20)	26,7	3,9	20,0	7,9	17,6
Pebax 2533 / ZIF-8 (70/30)	23,3	4,1	17,4	8,4	15,6

La cristallinité des segments PTMO et PA_{12} sont respectivement de $23,5$ et $11,6\%$ pour le Pebax 2533. Nous avons vu dans le Chapitre 3 que le taux de cristallinité des segments PTMO de notre Pebax est supérieur à ceux rencontrés habituellement dans la littérature ($16,5 \leq X_{\text{PTMO}} \leq 18\%$)¹⁰ et que la pulvérisation a augmenté la cristallinité en raison d'une vitesse d'évaporation du solvant plus rapide^{35,36}.

La présence de ZIF-8 a pour effet de diminuer les taux de cristallinité du PTMO et du PA_{12} ce qui est en accord avec la bibliographie^{24,37,38}. Les auteurs attribuent ce comportement à un volume libre plus élevé en présence de la charge par modification des arrangements des

chaînes macromoléculaires³⁹. Cependant, la diminution du taux de cristallinité peut être plus importante en présence de ZIF-8. Dans le cas de nos membranes, le ZIF-8 étant agrégé, la distribution hétérogène dans le polymère conduit à la présence de zones appauvries en charge ce qui induit un effet moins important sur la mobilité des chaînes de polymères, et donc peu d'effet notable sur la T_g , et sur la réduction du taux de cristallinité.

II.2. Membrane asymétrique en Matrimid recouverte de Pebax 2533 / ZIF-8

II.2.1 Analyses structurales

Nous avons observé par MEB la dispersion du ZIF-8 dans la couche de recouvrement en Pebax 2533 / ZIF-8. Les images obtenues des tranches sont regroupées dans la **Figure 103**.

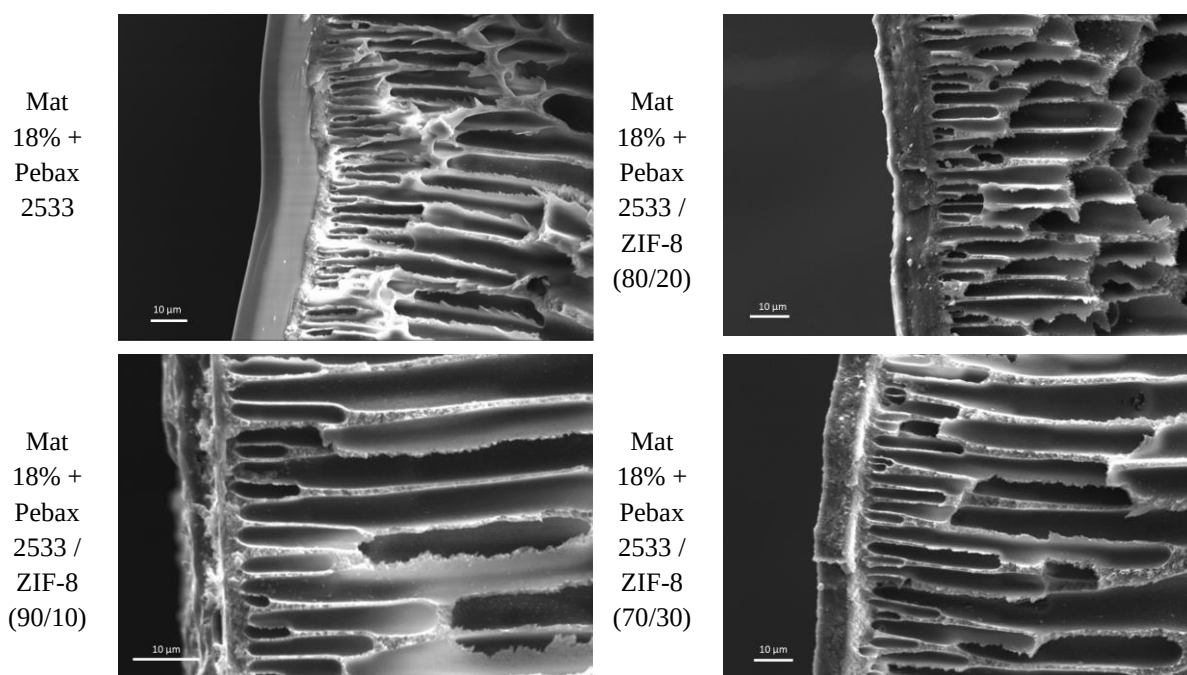


Figure 103 : Images MEB des tranches de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8

Pour l'ensemble des membranes, nous constatons que les couches de Pebax déposées sont denses et sans défaut visible. Nous n'observons aucun vide ou défaut aux interfaces des deux polymères.

Pour les couches contenant du ZIF-8, nous observons la présence d'agrégats de différentes tailles sur toute l'épaisseur déposée. La présence de ZIF-8 n'a pas d'influence sur l'adhésion du Pebax 2533 sur le Matrimid. Nous avons une couche uniforme qui n'est pas marquée par les dépôts successifs. La pulvérisation n'a donc pas d'influence sur la dispersion des charges dans la matrice en Pebax.

II.2.2 Perméation aux gaz

Afin d'étudier l'effet du ZIF-8 sur les perméabilités des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 / ZIF-8, nous avons réalisé des mesures de perméation aux gaz. Les résultats sont regroupés dans la **Figure 104**.

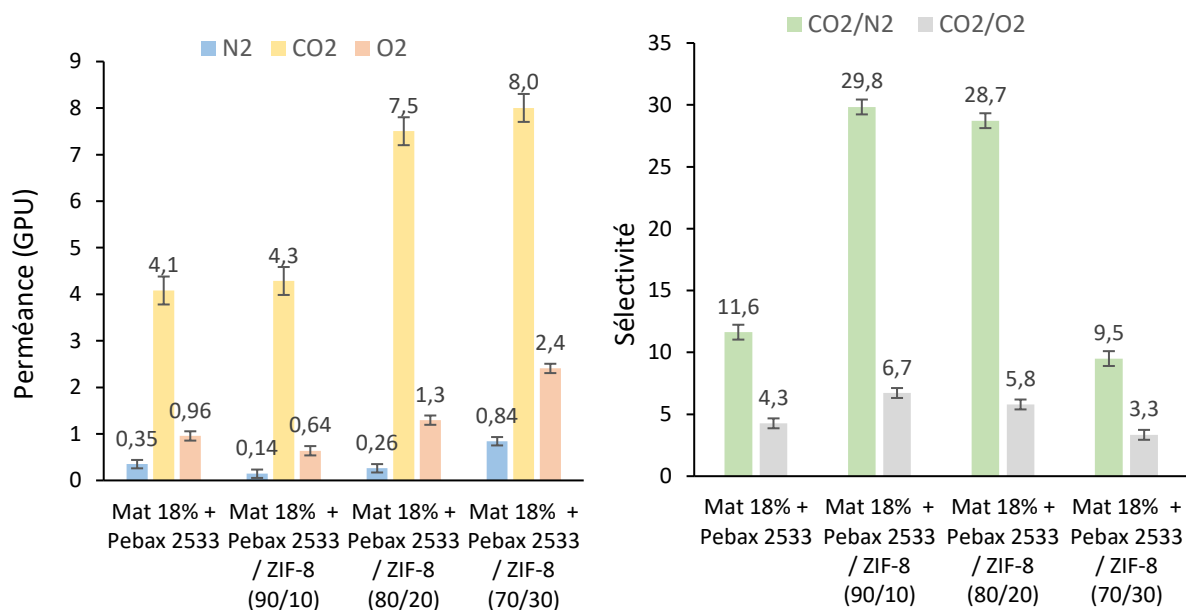


Figure 104 : Perméances et sélectivités de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8

Les résultats obtenus pour la membrane Mat 18% + Pebax 2533 ont déjà été discuté dans le Chapitre 3. Nous avons observé une baisse des sélectivités au CO₂ par rapport aux membranes Pebax 2533 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30,1$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 11,2$) et Matrimid ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30,0$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 4,5$). Elle a été attribuée à l'épaisseur très fine des peaux denses des membranes asymétriques

en Matrimid. Nous avons également constaté que le recouvrement par le Pebax limitait les perméances au CO₂ des membranes.

L'ajout de ZIF-8 dans la couche de Pebax 2533 augmente faiblement la perméance au CO₂ et diminue celles aux N₂ et O₂, ce qui a pour conséquence d'augmenter les sélectivités au CO₂. Ce comportement est habituellement observé pour les membranes Pebax / ZIF-8^{24,40,41} et plus généralement pour les MMM chargées avec du ZIF-8^{12,42}. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 entraîne une forte augmentation des perméances et une baisse des sélectivités. Cette tendance est souvent observée pour les MMM contenant des MOF^{12,42} et est reliée à l'augmentation des défauts aux interfaces polymère / charge^{15,43,44}. Dans notre cas, la présence d'agrégats de ZIF-8 amplifie ce phénomène.

L'ajout de ZIF-8 dans la couche de recouvrement en Pebax 2533 permet donc d'augmenter les perméances des membranes asymétriques en Matrimid, ce qui n'était pas le cas quand elles étaient recouvertes de Pebax seul.

A la lecture des résultats présentés dans les chapitres 3 et 4, nous constatons que le Matrimid et le Pebax ont des comportements similaires pour la séparation du CO₂. Pour ces deux polymères, l'ajout du ZIF-8 améliore la permsélectivité. Cependant, les membranes en Pebax sont plus perméables et l'agrégation des charges impacte moins la sélectivité. Nous pouvons donc nous poser la question de l'utilité du Matrimid.

Si nous comparons les permsélectivités d'une membrane en Pebax de 15 µm d'épaisseur à celles d'une membrane asymétrique en Matrimid recouvertes de 15 µm de Pebax, nous constatons que les perméances et les sélectivités au CO₂ du Pebax seul sont plus élevées. Cependant, la perméance est fonction de l'épaisseur de la membrane. Or, les membranes asymétriques sont bien plus épaisses que les membranes en Pebax. De plus, l'épaisseur des membranes asymétriques est essentiellement constituée de pores qui ont une faible influence sur les permsélectivités^{45,46}, contrairement à la peau dense.

Ainsi, pour permettre la comparaison des perméances d'une membrane en Pebax (15 µm d'épaisseur) et d'une membrane asymétrique recouverte, nous avons considéré la membrane asymétrique comme uniquement constituée d'une peau dense (≈ 5 µm) et de la couche de recouvrement en Pebax (≈ 15 µm). Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 105**. Ils montrent que les perméances de la membrane asymétrique sont beaucoup plus élevées que celles de la membrane en Pebax, sans perte de sélectivité (par rapport à la membrane de 265 µm). Cette différence est due à la finesse de la peau dense et à la présence de défauts qui

rendent la membrane asymétrique très perméable ($Pe_{CO_2} = 54$ barrer) et peu sélective ($\alpha_{CO_2/N_2} = 11,6$).

Cependant, quand nous fixons l'épaisseur de la membrane en Pebax à 15 μm dans un but comparatif, cette membrane n'est pas suffisamment épaisse pour résister à la pression appliquée pour les mesures de perméation (3 bars). Pour cette raison, nous avons testé une membrane Pebax d'épaisseur 70 μm . Or, une membrane de cette épaisseur présente de faibles perméances (**Figure 105**). Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser une membrane de faible épaisseur déposée sur un support.

Quelques travaux récents ont été publiés sur ce type de membrane ^{47,48,49}. Les auteurs ont utilisé des supports en polysulfone, poly(éther sulfone) ou polyimides car ces polymères présentent de bonnes résistances thermique et mécanique. Le choix d'une membrane asymétrique en Matrimid recouverte de Pebax est donc judicieux. De plus, il répond à la fois aux exigences de recouvrement et de support. Les épaisseurs des couches de Pebax dans les membranes supportées sont souvent très fines ($< 5 \mu m$) ^{45,46,47} afin d'obtenir de fortes perméances ($Pe_{CO_2} = 6,0$ GPU ⁴⁸, Pe_{CO_2} variant de 2,7 à 19,0 GPU ⁴⁹). Pour nos travaux, nous avons étudié des couches de Pebax de 15 μm d'épaisseur pour pouvoir faire des comparaisons avec les résultats publiés sur le recouvrement par le PDMS ^{15,33,42}.

L'utilité du ZIF-8 dans les membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax sera discutée dans la partie suivante.

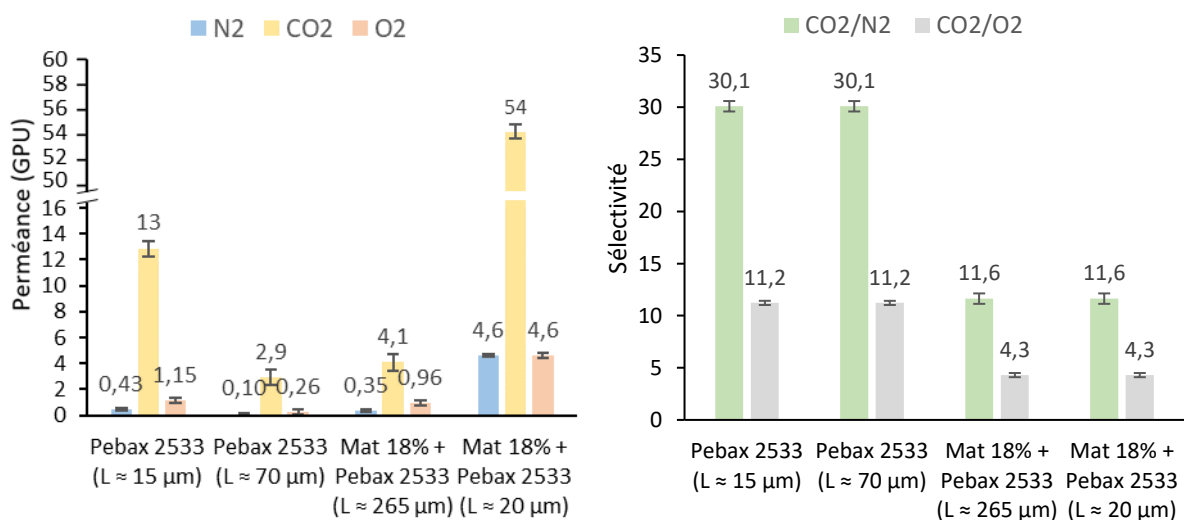


Figure 105 : Perméances et sélectivités de membranes de différentes épaisseurs en Pebax 2533 et en Matrimid recouvertes Pebax 2533

II.2.3 Analyses thermiques

i. Analyse thermogravimétrique

Afin de déterminer l'influence du recouvrement sur la stabilité thermique des membranes asymétriques recouvertes de Pebax 2533 / ZIF-8, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 106**.

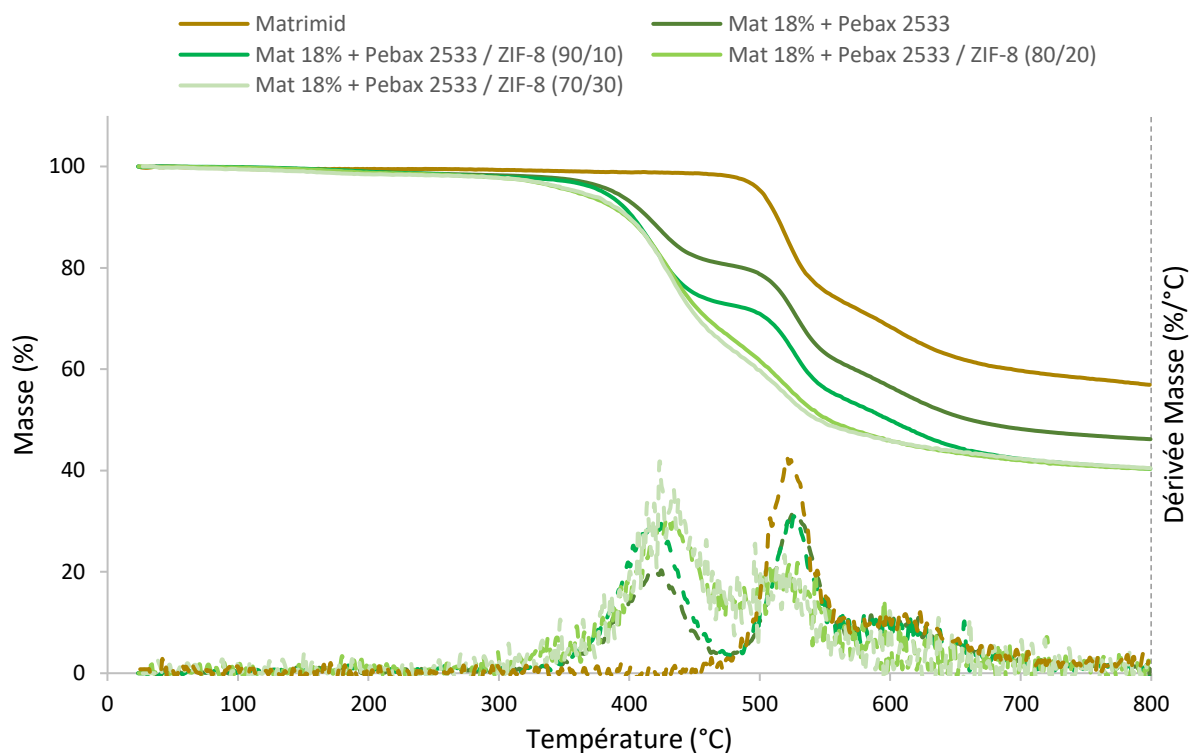


Figure 106 : Thermogrammes ATG regroupant la perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8

Le thermogramme de la membrane asymétrique en Matrimid montre une première perte de masse d'environ 1 % entre 290 et 400 °C, attribuable à une perte de solvant (NMP) emprisonné^{50,51}. La seconde entre 450 et 650 °C correspondant à la dégradation du Matrimid⁵¹.

Pour les membranes en Matrimid recouvertes de Pebax et de Pebax / ZIF-8 (90/10), nous observons trois pertes de masse distinctes. La première qui se produit après 200 °C est de très faible amplitude et correspond à l'évaporation de la NMP résiduelle, à hauteur de 1,6 %.

La deuxième entre 340 et 480 °C correspond à la dégradation du Pebax 2533 ^{21,22}. La troisième perte de masse, située entre 480 et 650 °C, correspond à la dégradation du Matrimid.

Pour les membranes recouvertes de Pebax / ZIF-8 (80/20) et (70/30), des pertes de masse similaires sont observées. Le début de la dégradation du Pebax 2533 se produit cependant à plus basse température (290 °C) avec une superposition du phénomène avec la dégradation du Matrimid après 400 °C. Cette superposition peut être en ligne avec le décalage en température de la dégradation du PTMO attribué à des interactions stabilisantes entre le PTMO et le ZIF-8.

La dégradation du ZIF-8 n'est pas visible car elle se produit entre 450 et 800 °C ^{52,53}. Elle est donc masquée par la dégradation du Matrimid d'autant plus que la masse de ZIF-8 présente dans les échantillons est très faible devant celles du Pebax et du Matrimid.

Les températures de dégradation calculées pour 5 % de perte de masse sont regroupées dans le **Tableau 44**.

Tableau 44 : Températures de dégradation des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8

Membrane	Td (°C)	
	Pebax 2533 (°C)	Matrimid (°C)
Mat 18 %	nd	505
Mat 18% + Pebax 2533	403	510
Mat 18% + Pebax 2533 / ZIF-8 (90/10)	394	508
Mat 18% + Pebax 2533 / ZIF-8 (80/20)	382	nd
Mat 18% + Pebax 2533 / ZIF-8 (70/30)	384	nd

Pour toutes les membranes, nous observons une augmentation de la Td du Pebax déposé par rapport à celle du Pebax seul (376 °C). Cette augmentation est due aux interactions favorables entre le PTMO et le Matrimid ^{54,55}. Le Matrimid a donc pour effet d'augmenter la résistance thermique du Pebax 2533.

Nous observons une baisse des Td du Pebax quand il contient du ZIF-8. Nous avons vu précédemment que le ZIF-8 diminuait légèrement la résistance thermique du Pebax. Le dédoublement de la dégradation du Pebax observé précédemment n'est pas visible sur les thermogrammes. Le PA₁₂ ne constituant que 20 % de la masse de Pebax, il est probable que sa dégradation ne soit pas visible lorsque le Pebax ne représente qu'environ 20 % de la masse

totale d'une membrane Matrimid recouvert de Pebax. La baisse de la T_d du Pebax se poursuit avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8. Elle peut être attribuée à la perturbation de l'arrangement des chaînes de polymère en raison de l'augmentation du nombre d'agrégats de ZIF-8 ²⁴.

ii. Analyse calorimétrique différentielle

L'effet du recouvrement des membranes sur les transitions de phase du Pebax 2533 et du Matrimid a été étudié par DSC. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 107**.

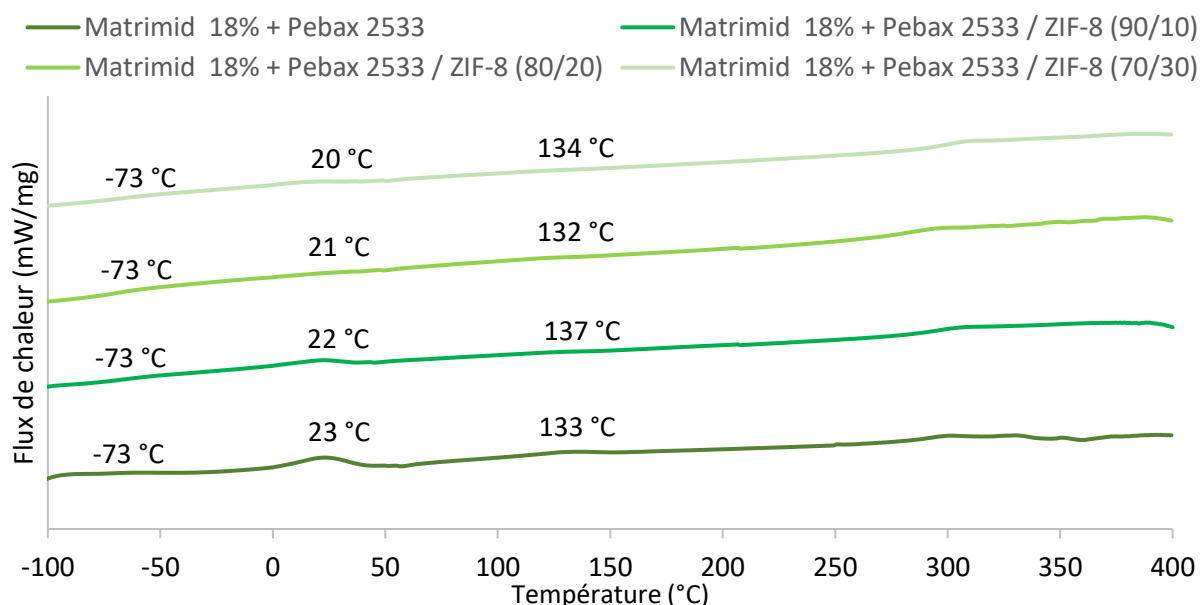


Figure 107 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8

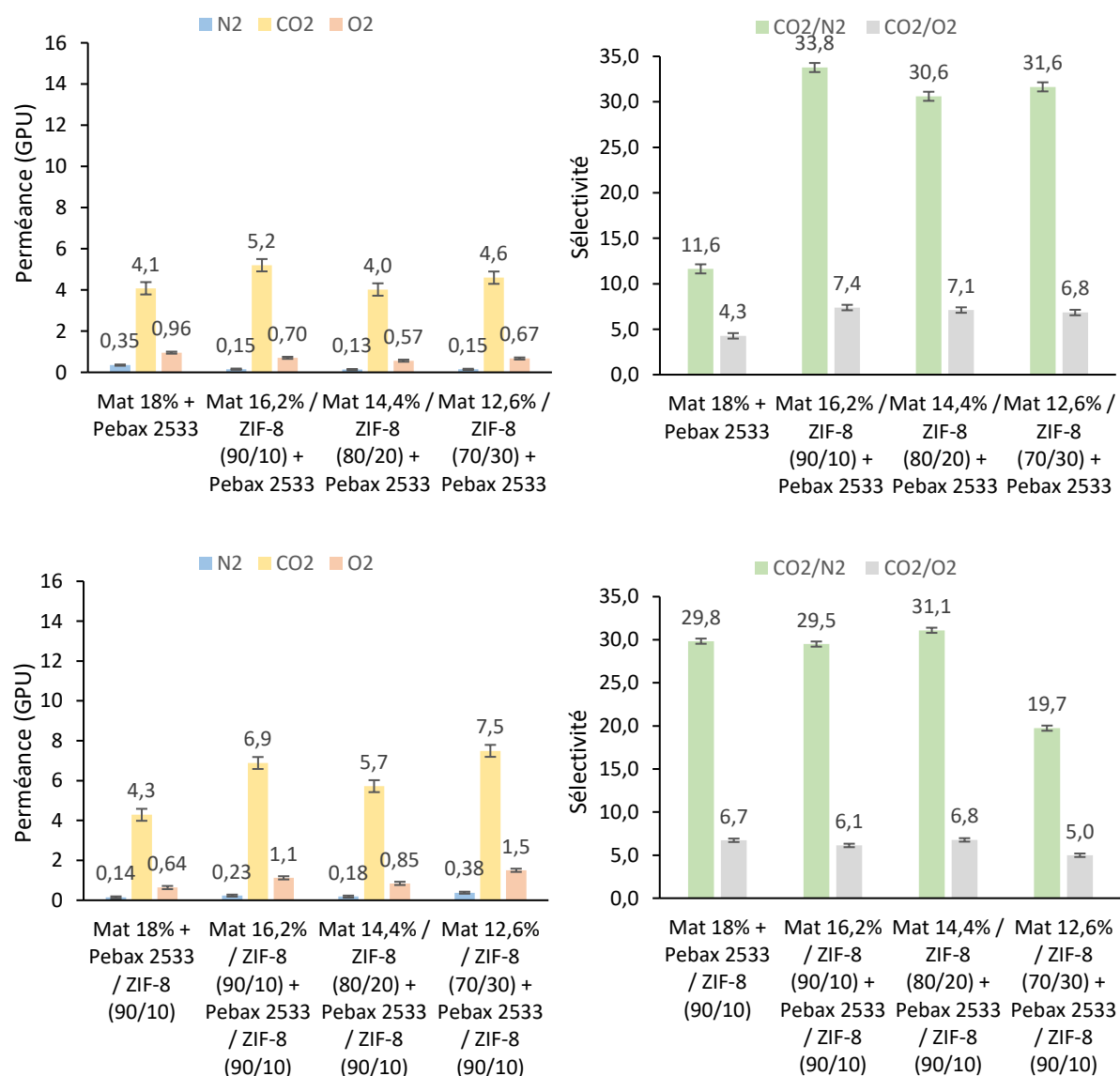
Pour l'ensemble des membranes, nous observons les trois transitions de phase du Pebax 2533 : la T_g du PTMO à -73 °C, la T_f du PTMO vers 21 °C et la T_f du PA₁₂ vers 134 °C. Le support Matrimid n'influence donc pas ces températures caractéristiques.

Au-delà de 290 °C, nous observons une instabilité des flux de chaleur. Cette instabilité a déjà été observée pour les membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax. Elle est attribuée à l'évaporation de la NMP piégée dans le Matrimid et

le ZIF-8^{50,51} qui a pour effet d'augmenter la mobilité des chaînes de Pebax par plastification⁵⁶. Ce phénomène masque ainsi la T_g du Matrimid précédemment mesurée ($T_g = 324\text{ °C}$).

II.3. Membrane asymétrique en Matrimid / ZIF-8 recouverte de Pebax 2533 / ZIF-8

Dans les parties précédentes, nous avons étudié l'effet de l'ajout du ZIF-8, dans le Matrimid ou dans le Pebax 2533, pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax. Nous avons décidé d'approfondir cette étude en introduisant le ZIF-8 dans les deux polymères. Nous avons réalisé des mesures de perméation sur ces membranes. Les résultats sont comparés à ceux précédemment obtenus et sont regroupés dans la **Figure 108**.



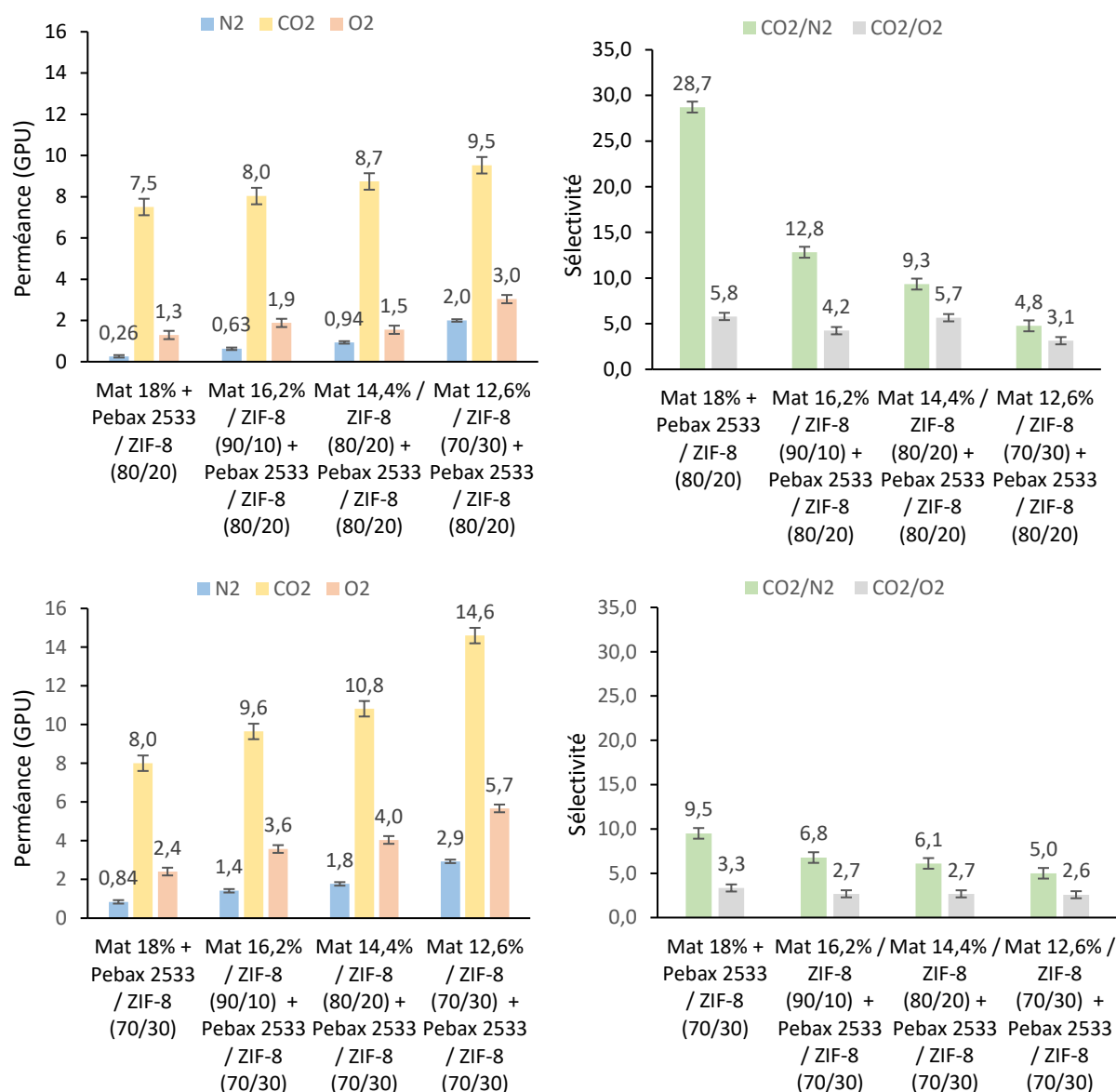


Figure 108 : Perméances et sélectivités des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 2533 ou de Pebax 2533 / ZIF-8

Nous constatons que l'ajout de ZIF-8 conjointement dans le Matrimid et dans le Pebax a pour effet d'augmenter les perméances et sélectivités au CO₂ par rapport à une membrane non chargée. Ce résultat est généralement attendu quand on disperse un MOF dans une matrice polymère et est fréquemment observé dans la littérature^{12,24,42}.

L'ajout de ZIF dans la couche de recouvrement en Pebax d'une membrane asymétrique en Matrimid / ZIF-8 a pour effet d'augmenter les perméances et de diminuer les sélectivités. Nous avons vu précédemment que le recouvrement avec du Pebax limitait les perméances des

membranes. En ajoutant le ZIF-8 à cette couche, nous augmentons sa perméabilité et donc la perméance de la membrane. L'agrégation du ZIF est responsable des diminutions de sélectivité.

L'ajout de ZIF dans le Matrimid augmente les perméances de la membrane asymétrique en Matrimid recouverte de Pebax / ZIF-8 du fait de l'augmentation de la perméabilité du Matrimid.

L'augmentation de la concentration en ZIF-8 dans le Matrimid et dans le Pebax a pour effet d'augmenter les perméances et de diminuer les sélectivités au CO₂. Ce comportement est souvent observé dans la littérature ^{12,42}. Le ZIF-8 a donc le même effet sur les deux polymères. Nous observons également que l'augmentation de la concentration en ZIF-8 provoque une augmentation des perméances et une baisse des sélectivités qui est plus importante quand le ZIF-8 est ajouté au Pebax. Nous pouvons en conclure que c'est la couche de recouvrement qui influence le plus les propriétés de perméabilités des membranes.

L'influence du ZIF-8 étant similaire sur les deux polymères, nous pouvons nous demander quel est l'intérêt d'utiliser la charge dans la couche de recouvrement.

Une des limitations de l'utilisation des MOF est leur prix. Nous avons montré dans le Chapitre 1 que malgré leurs bonnes propriétés de séparation des gaz, leurs coûts de fabrication les rendent inutilisables à grande échelle. Nous avons donc calculé le coût du MOF en euros par m² de membranes asymétriques. Nous avons considéré des membranes en Matrimid de 250 µm recouvertes d'une couche de 16 µm de Pebax, plus ou moins chargées avec de la Basolite Z 1200 (38,2 €/g ⁵⁵) (**Tableau 45**).

Tableau 45 : Coût du ZIF-8 en €/m² de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax

Membrane	Coût du ZIF-8 (€/m ²)			
	Mat 18%	Mat 16,2% / ZIF-8 (90/10)	Mat 14,4% / ZIF-8 (80/20)	Mat 12,6% / ZIF-8 (70/30)
Pebax 2533	-	152	304	463
Pebax 2533 / ZIF-8 (90/10)	49	202	353	513
Pebax 2533 / ZIF-8 (80/20)	99	251	403	562
Pebax 2533 / ZIF-8 (70/30)	148	300	452	611

Nous constatons une différence de prix importante entre les membranes suivant le polymère dans lequel est ajouté le ZIF-8. Le coût du ZIF-8 est globalement trois fois moins élevé quand il est utilisé dans la couche de recouvrement en Pebax.

Comme les propriétés de perméabilités entre ces deux types de membranes sont proches, il sera préférable d'utiliser des membranes avec du ZIF-8 dans la couche de recouvrement si on souhaite envisager des applications à grande échelle. L'optimisation de fines couches de polymère / MOF supportées est donc plus rentable que le développement de MMM asymétriques qui sont de plus complexes à élaborer.

Les coûts des membranes peuvent encore être optimisés en diminuant les épaisseurs des couches déposées. Jomekian *et al.*⁴⁷ ont élaboré des membranes Pebax 1657 / ZIF-8 de 4 μm déposées sur un support asymétrique en PES. Ils ont constaté une augmentation de la perméabilité et de la sélectivité vis-à-vis du CO_2 . Cela signifie que le prix du recouvrement Pebax / ZIF-8 pourrait être divisé par quatre.

III. Membranes à matrice mixte en Pebax 1657

Dans les parties précédentes, nous avons montré que le Pebax 2533 possédait de bonnes propriétés perméométriques pour la séparation du CO_2 et de bonnes propriétés thermiques.

Les Pebax sont constitués de segments polyéther et polyamide dont la nature chimique et les pourcentages de chaque bloc varient en fonction des grades commercialisés. Nous avons cherché à savoir si l'influence du ZIF-8 sur les propriétés du Pebax 2533 (80 % PTMO / 20 % PA_{12}) était identique sur un autre grade. Pour ce faire, nous avons reproduit les expériences précédentes sur le Pebax 1657 (60 % PEO / 40 % PA_6).

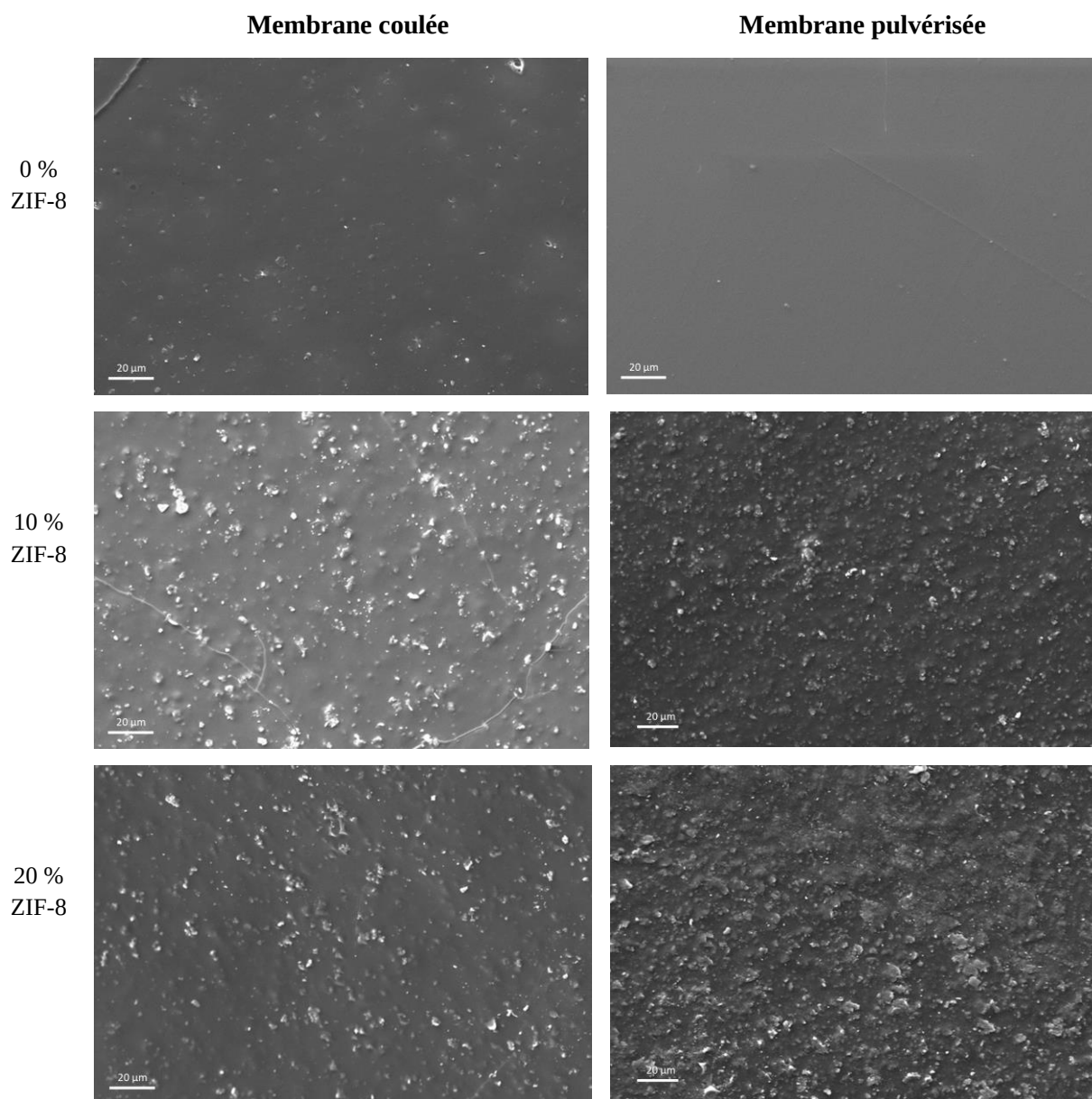
III.1. Membrane Pebax 1657 / ZIF-8

Comme pour le Pebax 2533, nous avons étudié l'effet du ZIF-8 sur un film de Pebax 1657 avant de le déposer sur une membrane asymétrique en Matrimid. Pour cela, nous avons

préparé des membranes en Pebax 1657 avec et sans ZIF-8, par coulage ou par pulvérisation sur un support microporeux en PES.

II.1.1 Analyses structurales

Nous avons étudié par MEB l'influence de la technique d'élaboration des membranes sur la dispersion du ZIF-8. Les images des surfaces et des tranches des membranes Pebax obtenues par coulage ou pulvérisation avec et sans ZIF-8 sont données en **Figure 109 et 110**.



30 %
ZIF-8

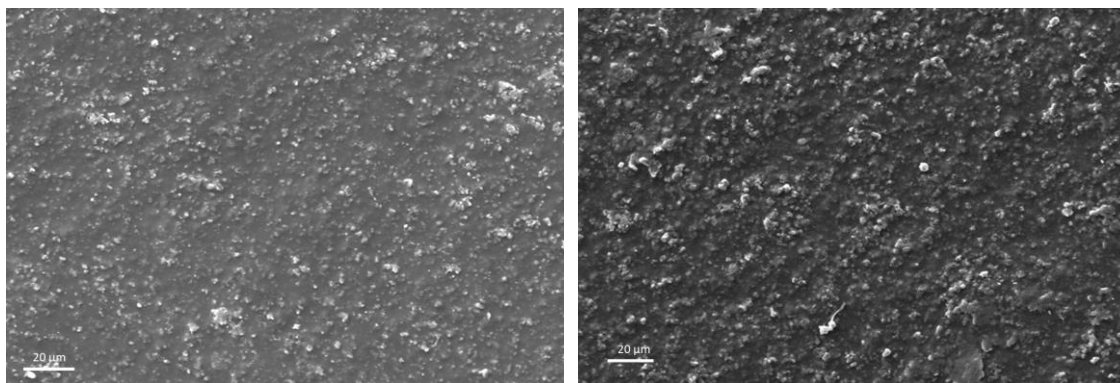


Figure 109 : Images MEB des surfaces des membranes en Pebax 1657 et en Pebax 1657 / ZIF-8 élaborées par coulage ou par pulvérisation

Les surfaces de membranes en Pebax 1657 sont denses et homogènes. Nous observons la présence de poussières incrustées en surface, et plus particulièrement pour la membrane préparée par coulage. Ces poussières proviennent du séchage des membranes. Le temps de séchage est de 1 heure pour les membranes préparées par pulvérisation et de 24 heures pour celles obtenues par coulage.

Pour les membranes Pebax / ZIF-8, nous observons des agrégats de ZIF-8 de différentes tailles dispersées de manière hétérogène quelle que soit la méthode de préparation. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 augmente le nombre d'agrégats visibles sans affecter leurs tailles. Le nombre d'agrégat sur les surfaces est différent suivant la technique de préparation. Il est toujours plus élevé pour les membranes préparées par pulvérisation ce qui prouve que la dispersion du ZIF dans le Pebax 1657 dépend de la méthode de préparation.

Les images des membranes préparées par pulvérisation sont similaires à celles observées pour le Pebax 2533. Nous pouvons donc supposer que le grade de Pebax n'a pas d'influence sur la dispersion du ZIF-8.

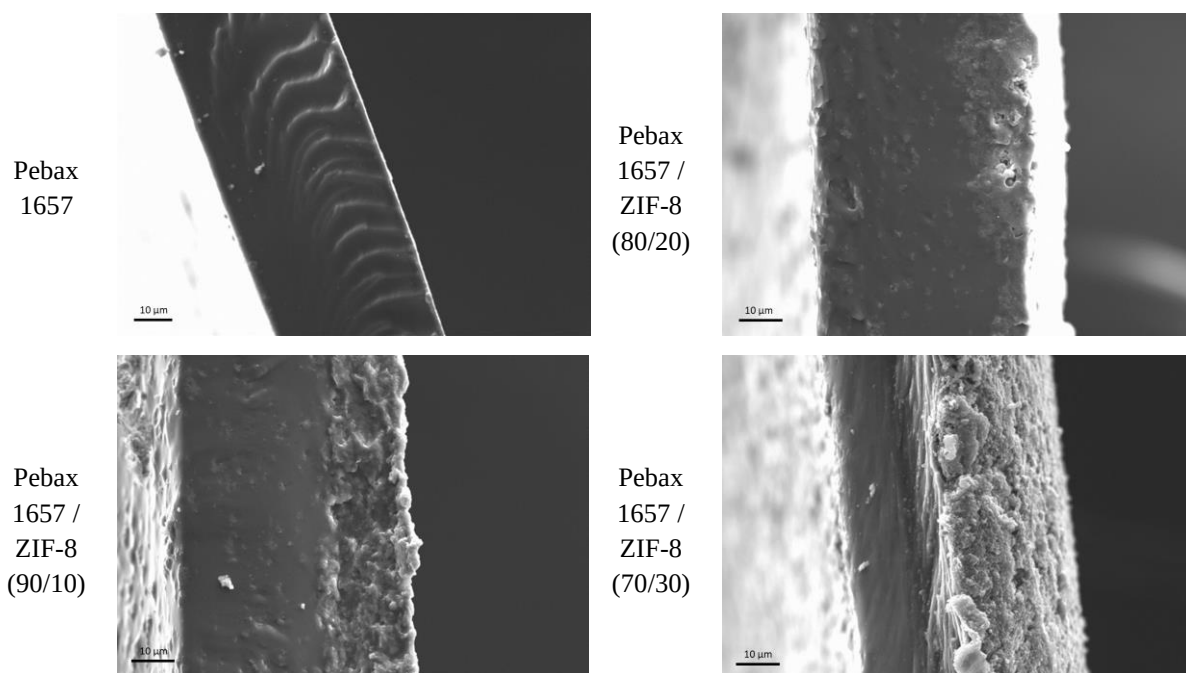


Figure 110 : Images MEB des tranches des membranes en Pebax 1657 et en Pebax 1657 / ZIF-8 élaborées par coulage

L'image de la tranche de la membrane en Pebax préparée par coulage, montre que la structure est dense et sans défaut visible, excepté des pliures qui sont dues à la fracture.

Pour les membranes Pebax / ZIF-8 préparées par coulage, nous observons la présence de deux couches différentes. La couche supérieure (sur la gauche des images présentées à droite de la figure) présente une structure dense contenant une faible concentration en ZIF-8. La couche inférieure est principalement composée d'agrégats de ZIF-8. L'augmentation de la concentration en charge augmente l'épaisseur de la couche inférieure. Ce résultat est contraire à ce qui est habituellement rencontré dans la littérature ^{11,24,58}. Les auteurs observent généralement une dispersion homogène des charges avec ce protocole de préparation des membranes. La différence de dispersion peut être attribuée à l'agrégation du ZIF-8 qui favorise sa sédimentation et l'apparition du gradient de concentration. Cependant, nos membranes sont similaires à celles élaborées par Nafisi *et al.* ² qui ont tout de même observé une amélioration des permselectivités.

Les images des tranches des membranes préparées par pulvérisation ne sont malheureusement pas exploitables car le support en PES masque la couche de Pebax. Comme pour le Pebax 2533, les images EDX des surfaces sont inutilisables car le Pebax 1657 est dégradé par le faisceau d'électron.

II.1.2 Perméation aux gaz

Nous avons réalisé des mesures de perméation sur les membranes Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage ou par pulvérisation. Les résultats sont regroupés dans les **Figures 111 et 112**.

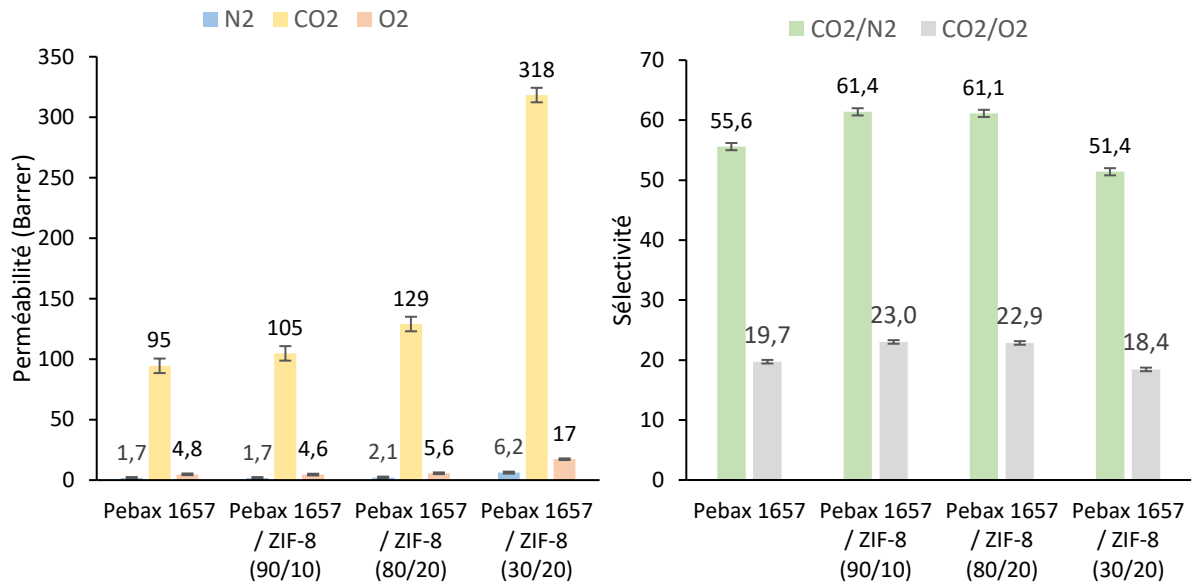


Figure 111 : Perméabilités et sélectivités de membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8

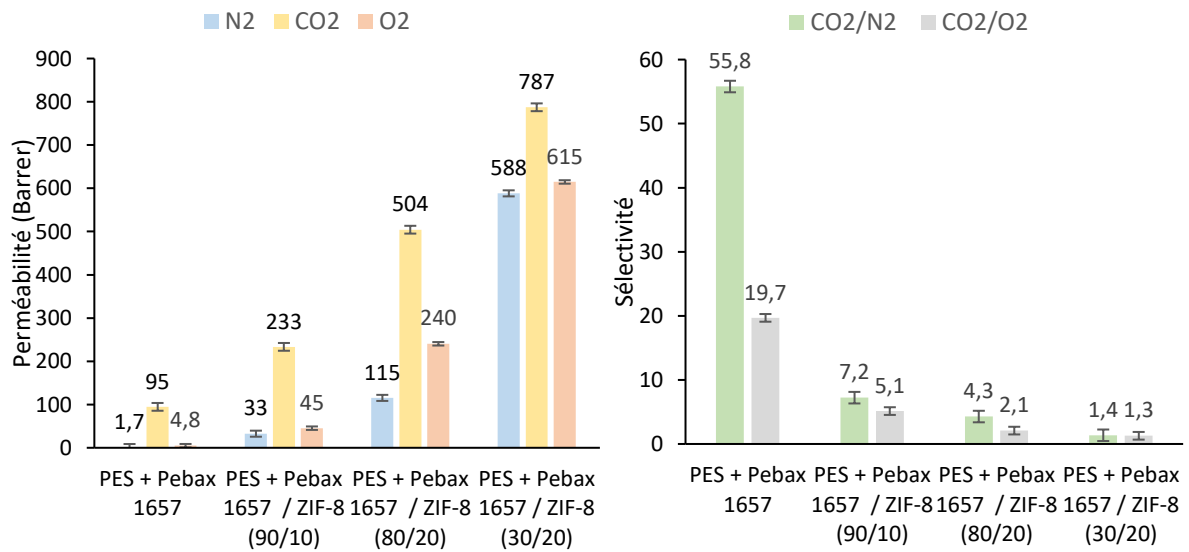


Figure 112 : Perméabilités et sélectivités de membranes PES + Pebax 1657 et PES + Pebax 1657 / ZIF-8

Les membranes en Pebax 1657 apparaissent très perméables et sélectives au CO₂. Il n'y a pas d'influence de la méthode de préparation. Les propriétés de séparation du Pebax 1657 proviennent des interactions entre les molécules polaires de CO₂ et les groupements hydroxyle des segments PEO⁸. Les valeurs de perméabilité et de sélectivité au CO₂ de nos membranes sont similaires à celles habituellement rencontrées dans la littérature^{59,60,61}.

Pour les membranes Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage, l'ajout de ZIF-8 augmente faiblement la perméabilité et les sélectivités au CO₂ (**Figure 111**). Nafisi *et al.*² ont préparé des membranes à gradient de concentration en ZIF-8 similaires aux nôtres. Ils ont observé une augmentation des perméabilités et une diminution de la sélectivité CO₂/N₂ avec l'ajout de ZIF-8. Ils ont attribué ces variations à la création de volume libre dans la matrice polymère causé par les charges dispersées et par la présence de pores dans la couche riche en charge. Les augmentations de sélectivité que nous observons peuvent être attribuées au gradient de concentration des charges dans la membrane. Les images MEB publiées par Nafisi *et al.*² montrent que pour 10 % de ZIF-8, la couche fortement concentrée en charge constitue environ 25 % de l'épaisseur de la membrane. Dans notre cas, cette couche est plus fine ce qui réduit le nombre de défauts de la membrane. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 a pour effet d'augmenter les perméabilités et de légèrement baisser les sélectivités. L'épaisseur de la couche de ZIF-8 augmente avec la concentration en charge, ce qui a pour effet d'augmenter les perméabilités. La présence de la couche supérieure en Pebax faiblement concentrée en ZIF-8 limite la perte de sélectivité. Ce comportement a été également observé par Nafisi *et al.*².

Les membranes préparées par pulvérisation montrent une forte augmentation de leur perméabilité et une importante chute de sélectivité avec l'ajout de ZIF-8 (**Figure 112**). L'augmentation de la concentration en charge poursuit cette tendance. Les baisses de sélectivité sont dues aux agrégats de ZIF-8 qui créent de nombreux défauts dans les membranes.

Les baisses de sélectivité sont beaucoup plus importantes pour le Pebax 1657 que pour le Pebax 2533. Cette différence de comportement est attribuée aux différences de polarité et de nombre des segments souples entre les deux Pebax (PEO/PA₆ 60/40 pour le Pebax 1657 et PTMO/PA₁₂ 80/20 pour le Pebax 2533). La rigidité des segments PA facilite les interactions avec le ZIF-8 en favorisant la formation de liaisons hydrogène⁶². Cependant, ces liaisons PA / ZIF-8 affaiblissent les interactions polyéther / polyéther et accroissent le volume libre⁶². Le copolymère PEO/PA₆ (1657) contenant une plus forte concentration de liaisons éther que le

copolymère à base de PTMO (2533)⁶³ et une quantité de segments PA plus grande, est donc plus affecté par la présence du ZIF-8.

II.1.3. Analyses thermiques

Comme pour le Pebax 2533, nous avons séparé les couches de Pebax 1657 de leur support en PES pour réaliser les analyses thermiques afin d'éliminer l'influence du support.

i. Analyse thermogravimétrique

Afin d'observer l'effet du ZIF-8 sur le Pebax 1657, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques sur les deux types de membranes (**Figure 113**).

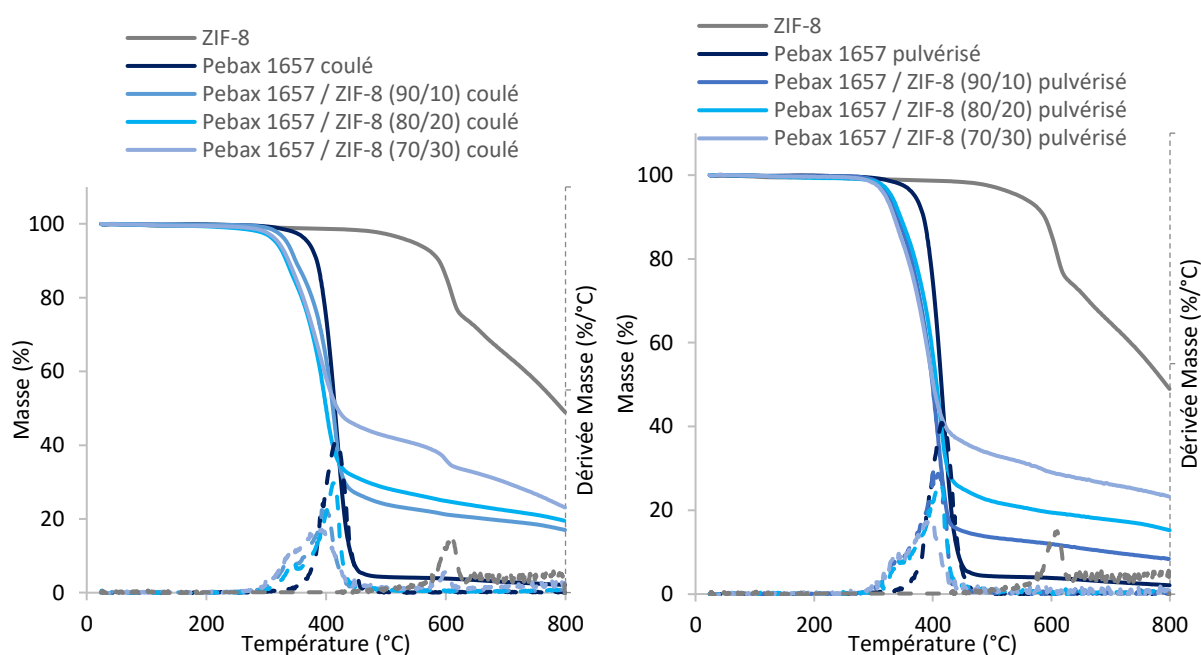


Figure 113 : Thermogrammes ATG regroupant la perte de masse et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8. A gauche, préparées par coulage ; à droite, préparées par pulvérisation

Le thermogramme du ZIF-8 a déjà été analysé dans la partie précédente. La dégradation du ZIF-8 se produit entre 500 et 800 °C¹⁷ et sa masse résiduelle est constituée d'oxydes métalliques¹⁹.

Quelle que soit la méthode de préparation de la membrane en Pebax 1657, nous observons une unique perte de masse entre 320 et 470 °C correspondant à sa dégradation^{64,65}.

Les thermogrammes des MMM Pebax / ZIF-8 montrent deux pertes de masses. La première entre 260 et 470 °C correspond à la dégradation du Pebax 1657 et la seconde entre 550 et 630 °C est liée à la dégradation du ZIF-8.

Les températures de dégradation calculées pour 5 % de perte de masse sont regroupées dans le **Tableau 46**.

Tableau 46 : Températures de dégradation pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage ou par pulvérisation

	Td (°C)	
	ZIF-8	
	566	566
Membrane	Td du Pebax 1657 (°C)	
	Coulage	Pulvérisation
Pebax 1657	370	369
Pebax 1657/ ZIF-8 (90/10)	332	327
Pebax 1657 / ZIF-8 (80/20)	317	331
Pebax 1657 / ZIF-8 (70/30)	320	321

Pour les deux techniques de préparation, on peut constater que l'ajout de ZIF-8 dans le Pebax décale le début de la dégradation vers des températures plus basses. La concentration en ZIF-8 ne semble pas avoir d'impact direct sur la température de dégradation. Le dédoublement de la dégradation du Pebax ne semble être visible que pour les concentrations de 20 et de 30 % de ZIF-8, et uniquement pour les membranes coulées. Pour ce grade, nous constatons plutôt une augmentation de la plage de température de dégradation. Le décalage en température de la dégradation du PEO semble moins important ce qui signifierait que les interactions PEO / ZIF-8 sont moins stabilisantes que celles entre le PTMO et le ZIF-8. Les résultats publiés montrent généralement une faible, voire parfois aucune augmentation de la résistance thermique du Pebax 1657 avec l'ajout de ZIF-8^{17,26}. La baisse de Td pour nos membranes peut être attribuée

à la présence des agrégats de ZIF-8 qui désorganisent l'arrangement entre les segments des chaînes de Pebax²⁴.

Nous n'observons pas de différence de comportement entre les Pebax 1657 et 2533. La présence des agrégats de ZIF-8 décale le début de la dégradation et ce qui diminue leur stabilité thermique.

ii. Analyse calorimétrique différentielle

L'effet du ZIF-8 sur les transitions de phase du Pebax 1657 a été étudié par DSC. Les thermogrammes des membranes coulées et pulvérisées sont regroupés dans les **Figures 114** et **115**.

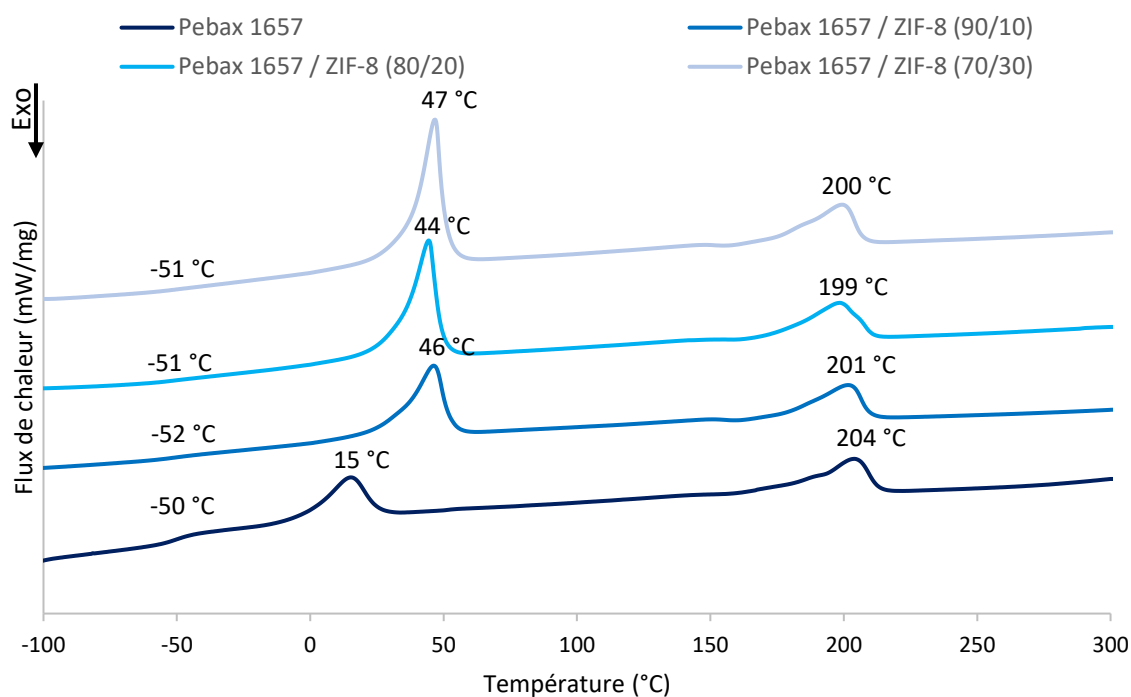


Figure 114 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage

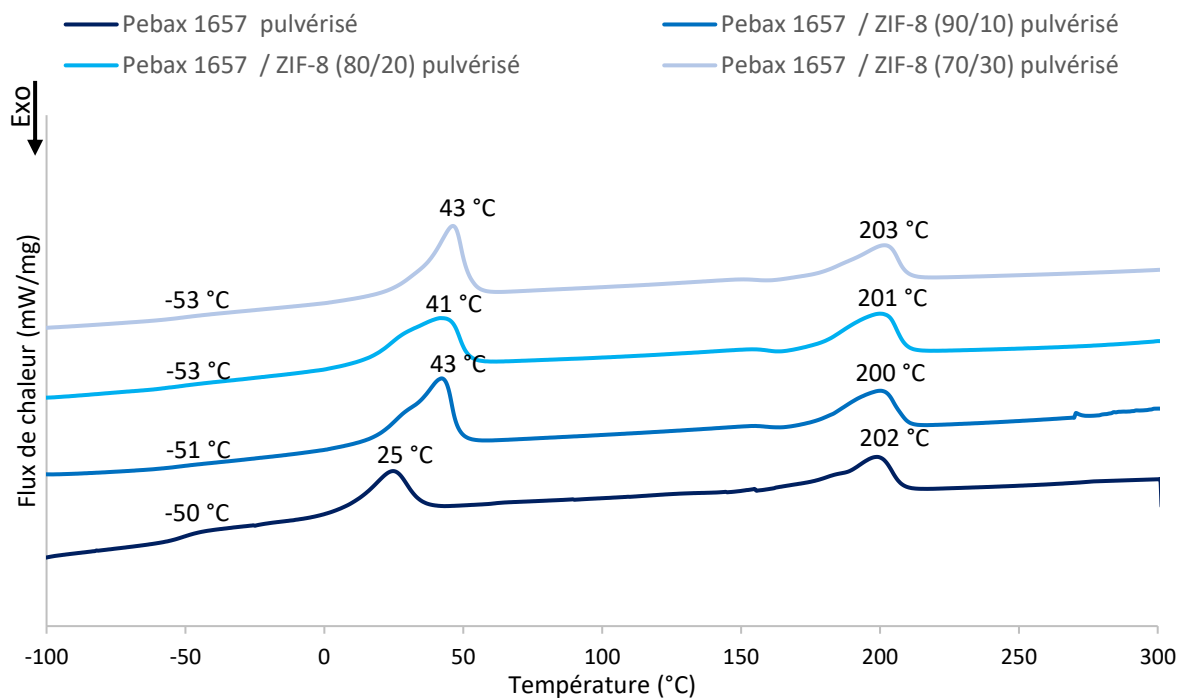


Figure 115 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes en Pebax 1657 et Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par pulvérisation

Pour le Pebax 1657, nous observons trois transitions de phase. La T_g du PTMO apparaît à -50 °C, la T_f du PEO à 15 °C lorsque la membrane est coulée et à 25 °C lorsque la membrane est pulvérisée, et la T_f du PA₆ vers 200 °C. Ces valeurs sont similaires à celles publiées dans la littérature^{17,24,59}. Le signal de la T_g du PA₆ ($\approx$ 52 °C) est trop faible pour être visible et exploitable en DSC. Nous observons également que la pulvérisation a pour effet d'augmenter la T_f du PEO de 10 °C. Ce phénomène a déjà été observé pour le Pebax 2533 dans le Chapitre 3. Il a été attribué à une augmentation de la vitesse d'évaporation du solvant pour les solutions pulvérisées, ce qui a pour conséquence d'augmenter la taille des cristaux⁶⁷ et le taux de cristallinité^{35,36}.

L'ajout de ZIF-8 a pour effet d'augmenter la T_f du PEO (de 41 à 47 °C) selon le taux de charge et la technique de préparation. Cette augmentation de T_f signifie que les cristaux de PEO dans les MMM sont de plus grande taille que ceux présents dans les membranes en Pebax. Les résultats de la littérature montrent que le ZIF-8 n'a pas d'influence sur les T_f des Pebax^{17,32}. La différence avec nos résultats proviendrait de l'agrégation du ZIF-8 car les agrégats peuvent agir comme des agents de nucléation qui ont pour effet d'augmenter la T_f du PEO⁶⁸. Cependant, la présence de ZIF-8 n'a que peu d'effet sur la T_g du PEO et pas sur la T_f du PA₆.

Nous avons calculé les taux de cristallinité pour l'ensemble de nos membranes (Tableau 47).

Tableau 47 : Enthalpies de fusion et taux de cristallinité du Pebax 1657 et du Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage ou par pulvérisation

	Membrane	ΔH_f PTMO (J/g)	ΔH_f PA6 (J/g)	X_{PEO} (%)	X_{PA6} (%)	X_{tot} (%)
Coulage	Pebax 1657	18,9	19,6	19,0	19,9	19,4
	Pebax 1657 / ZIF-8 (90/10)	28,2	19,4	28,2	19,7	24,8
	Pebax 1657 / ZIF-8 (80/20)	40,0	21,6	39,7	22	32,6
	Pebax 1657 / ZIF-8 (70/30)	45,0	21,3	45,1	21,6	35,7
Pulvérisation	Pebax 1657	29,0	21,7	29,0	22,1	26,3
	Pebax 1657 / ZIF-8 (90/10)	35,2	21,0	35,2	21,3	29,7
	Pebax 1657 / ZIF-8 (80/20)	32,2	22,8	32,3	23,2	28,7
	Pebax 1657 / ZIF-8 (70/30)	27,4	21,4	27,5	21,8	25,2

Pour la membrane Pebax 1657 obtenue par coulage, le taux de cristallinité des segments PEO est de 19 % ce qui est comparable à ceux publiés dans la littérature ($18,5 \leq X_{PEO} \leq 20$ %) ^{24,65}, et celui des segments PA₆ est de 19,9 %, taux légèrement moins élevé que les valeurs de la bibliographie ($22 \leq X_{PA6} \leq 32$ %) ^{24,65}. Comme pour le Pebax 2533, la pulvérisation augmente le pourcentage de cristallinité du Pebax 1657 due à l'augmentation de la vitesse d'évaporation du solvant ^{35,36} avec un taux de cristallinité des segments PEO de 29 % et des segments PA6 de 22 %. Ce résultat est en ligne avec l'augmentation de la Tf des segments PEO.

Le ZIF-8 n'a pas la même influence sur la cristallinité du Pebax suivant la méthode de préparation des membranes. Pour les membranes coulées, le taux de cristallinité des segments PEO (X_{PEO}) augmente fortement avec la concentration en ZIF-8 alors qu'il augmente plus faiblement pour les segments PA₆ (X_{PA6}). Pour rappel, les membranes obtenues par coulage présentent un gradient de concentration en ZIF-8. Les fortes concentrations locales en charge semblent entraîner un effet de confinement du polymère ce qui a pour effet d'augmenter la cristallinité ⁶⁹. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 augmente l'épaisseur de la couche concentrée en charge, et donc le nombre de chaînes de Pebax confinées.

Pour les membranes obtenues par pulvérisation, le taux de cristallinité des segments PEO (X_{PEO}) augmente avec la concentration en ZIF-8 alors que celui des segments PA6 (X_{PA6})

ne semble pas être affecté. Une plus forte concentration en charge diminue X_{PEO} . La littérature montre que la cristallinité du Pebax diminue en présence de charge ^{24,37,38}. Ce comportement est attribué aux faibles interactions entre le Pebax et les charges qui entraînent un volume libre plus grand ⁹. Dans ces publications, les charges sont dispersées de manière homogène. Le ZIF-8 que nous utilisons étant agrégé, il semble agir comme un agent de nucléation ce qui provoque l'augmentation de la cristallinité du PEO ⁶⁸. A plus forte concentration en ZIF-8, le nombre d'interactions ZIF-8 / PEO et donc le volume libre du polymère augmentent ce qui conduit à une diminution de la cristallinité.

Le ZIF-8 n'avait pas le même effet sur le Pebax 2533. Cette différence provient du nombre et de la polarité des segments éthers. Pour le Pebax 1657, le PEO constitue 60 % du copolymère contre 80 % pour le PTMO dans le Pebax 2533. De plus, le PEO possède une plus forte tendance à la cristallisation que le PTMO ⁸.

III.2. Membrane asymétrique en Matrimid recouverte de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8

Des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 ont été recouvertes par pulvérisation de Pebax 1657 avec et sans ZIF-8.

II.2.1 Analyses structurales

Les images MEB des tranches des membranes obtenues sont regroupées dans les **Figures 116 et 117**.

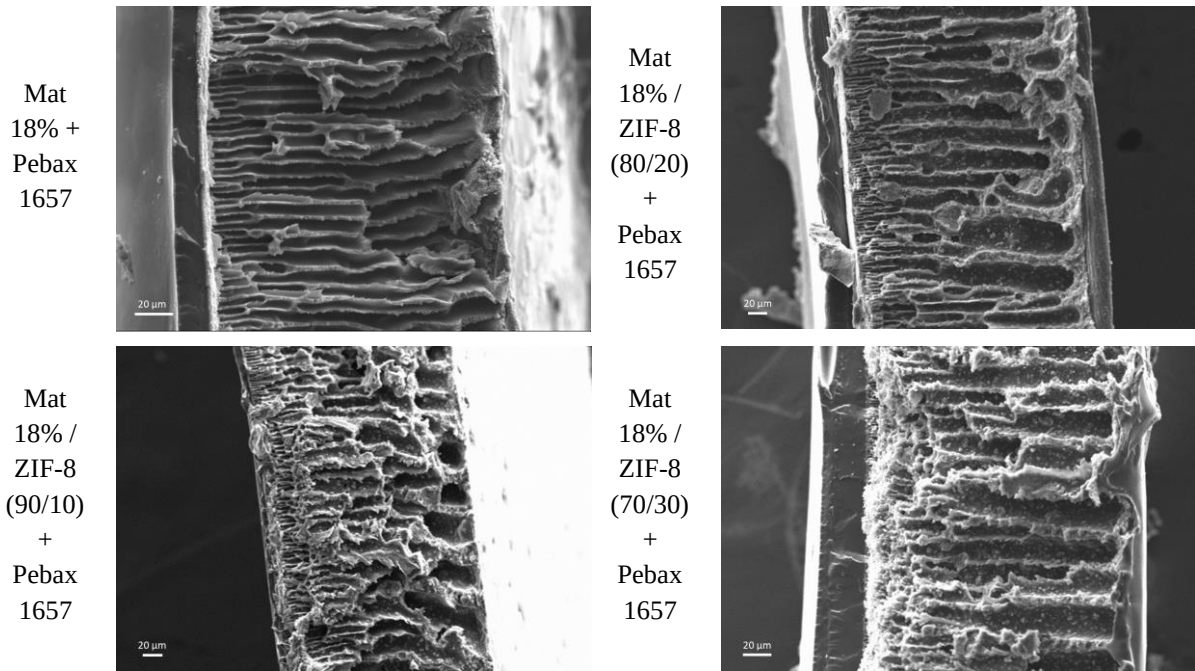


Figure 116 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 1657

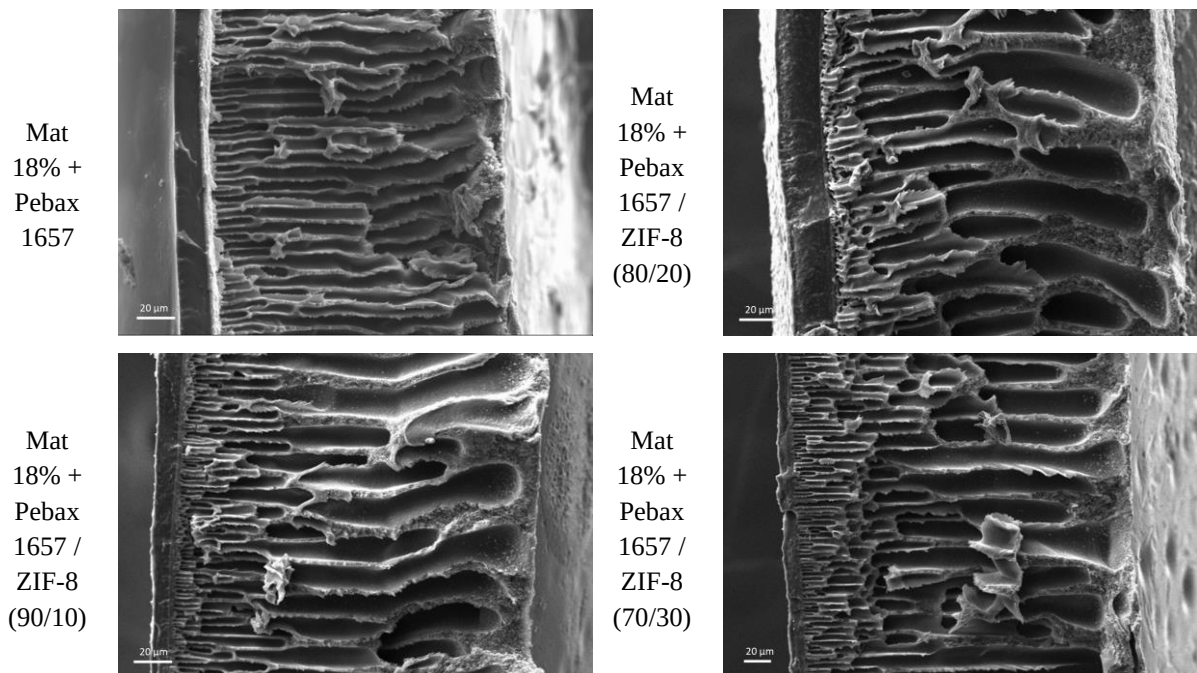


Figure 117 : Images MEB des tranches des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8

Les couches de Pebax 1657 pulvérisées sur les membranes asymétriques apparaissent denses et sans défaut visible.

Les couches contenant du ZIF-8 montrent la présence d'agrégats de différentes tailles sur l'ensemble des épaisseurs. Comme pour le Pebax 2533, la pulvérisation ne semble pas avoir d'influence sur la dispersion des charges.

Pour l'ensemble des membranes, aucun vide ou défaut aux interfaces Pebax / Matrimid n'est visible.

Ces observations sont identiques à celles du Pebax 2533. Nous pouvons donc en conclure que le grade de Pebax n'a pas d'influence visible sur la dispersion des charges et sur l'aspect des couches déposées par pulvérisation.

II.2.2 Perméation aux gaz

Nous avons réalisé des mesures de perméation sur les membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657. Les résultats sont regroupés dans la **Figure 118**.

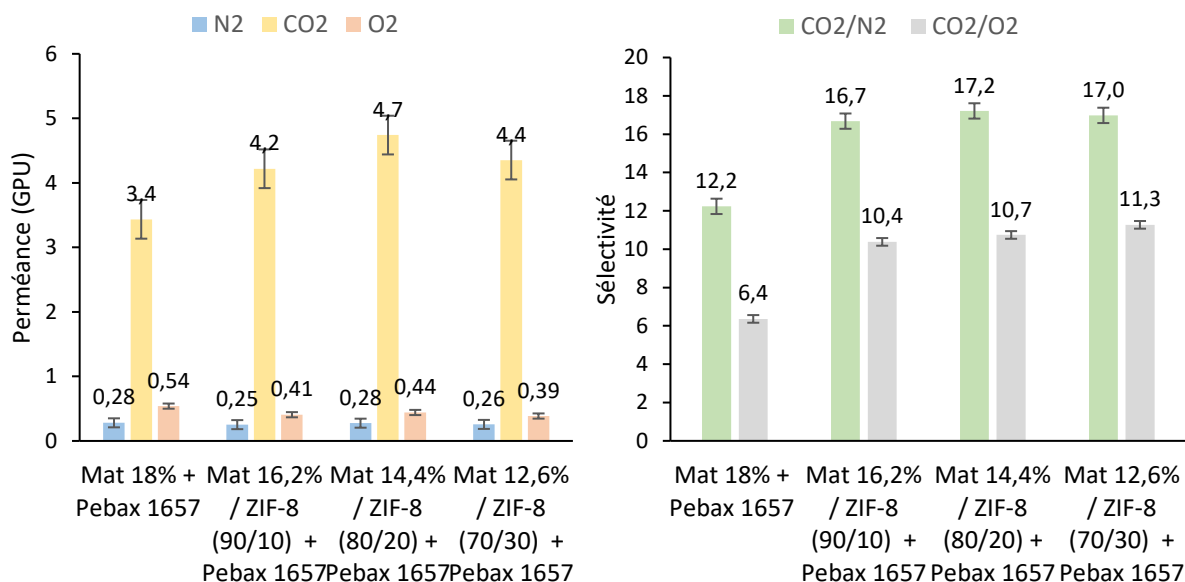


Figure 118 : Perméances et sélectivités de membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 1657

Pour la membrane en Matrimid recouverte de Pebax 1657, nous observons une baisse des sélectivités au CO₂ par rapport aux membranes denses en Pebax 1657 ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 55,6$ et

$\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 19,7$) et en Matrimid ($\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 30,0$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 4,5$). Nous avons déjà observé ces baisses de sélectivité avec les membranes recouvertes de Pebax 2533. Nous les avons attribuées à la très faible épaisseur des peaux denses des membranes asymétriques en Matrimid. De plus, la membrane recouverte de Pebax 1657 est moins perméable et plus sélective que celle recouverte de Pebax 2533 ($P_{\text{N}_2} = 0,35$ GPU, $P_{\text{CO}_2} = 4,1$ GPU, $P_{\text{O}_2} = 0,96$ GPU, $\alpha_{\text{CO}_2/\text{N}_2} = 11,6$ et $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2} = 4,2$). Ce résultat était attendu puisque le Pebax 1657 est moins perméable et plus sélectif au CO_2 que le Pebax 2533.

L'ajout de ZIF-8 dans le Matrimid a pour effet d'augmenter la perméance et les sélectivités au CO_2 des membranes et de légèrement diminuer les perméances au N_2 et O_2 . L'augmentation de la concentration en ZIF-8 n'a pas d'effet spécifique sur les perméances et les sélectivités. Ce comportement est identique à celui que nous avons observé dans le précédent chapitre pour les membranes recouvertes de Pebax 2533. Nous avons conclu que le Pebax limitait le flux de CO_2 en amont des membranes asymétriques. Comme précédemment, pour parvenir à une amélioration des perméances et des sélectivités, nous avons ajouté le ZIF-8 dans la couche de Pebax 1657 plutôt que dans le Matrimid. Les résultats de perméation sont regroupés dans la **Figure 119**.

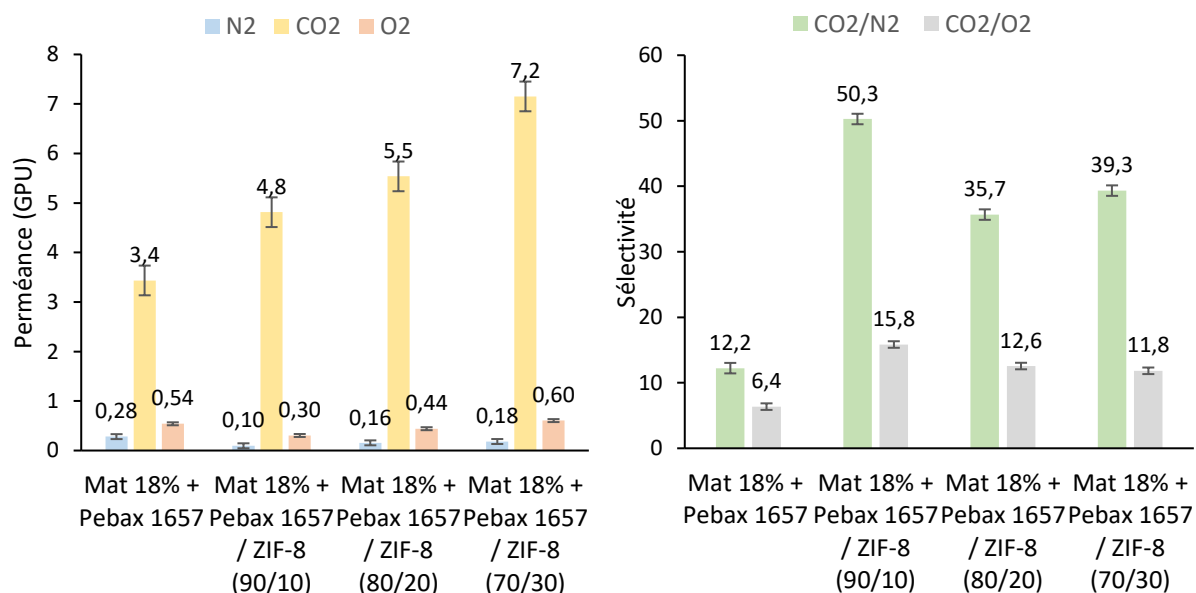


Figure 119 : Perméances et sélectivités de membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8

L'ajout de ZIF-8 dans le Pebax augmente la perméance au CO₂, diminue les perméances au N₂ et O₂, et augmente les sélectivités au CO₂ des membranes. Cet effet de la charge est identique à celui observé pour les membranes recouvertes de Pebax 2533 et de manière générale à ce qui est observé dans la bibliographie^{24,40,41}. L'augmentation de la concentration en ZIF-8 entraîne une augmentation des perméances et une baisse des sélectivités. Cet effet est attribué à l'augmentation des défauts aux interfaces polymère / charge^{15,43,44}, ce qui est habituellement observé dans les MMM contenant des MOF^{12,42}.

Nous observons également que la présence du support asymétrique en Matrimid limite fortement les pertes de sélectivités constatées précédemment pour les membranes Pebax 1657 / ZIF-8. Pour toutes les membranes préparées au cours de la thèse, l'agrégation du ZIF-8 a favorisé la présence de défauts et ce qui a fait chuter les sélectivités. Dans le cas du Pebax 1657, la présence du support en Matrimid a permis de masquer ces défauts.

Si nous comparons les perméabilités des membranes recouvertes par les deux grades de Pebax chargés en ZIF-8, nous constatons que leurs perméances sont similaires mais que les sélectivités apportées par le Pebax 1657 sont meilleures quelle que soit la concentration en ZIF-8. Ces différences de sélectivité étaient attendues car le grade 1657 est plus sélectif que le grade 2533. Cependant, les perméances du grade 2533 devraient être plus élevées que celles du grade 1657. Or, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, le recouvrement par le Pebax limite le flux de CO₂. De plus, l'augmentation des perméances provenant de l'ajout de ZIF-8 est similaire quel que soit le Pebax utilisé.

Nous savons que l'épaisseur des couches de Pebax a un impact sur les perméances des membranes et que cette épaisseur est plus élevée que celle généralement rencontrée dans la bibliographie^{47,48,49}. En diminuant l'épaisseur des couches de Pebax, nous augmenterions leurs perméances, et avec une épaisseur suffisamment fine, nous pourrions alors mesurer une différence de perméances en fonction du grade de Pebax. Nous n'avons pas réalisé de telles membranes car nous savons que plus l'épaisseur diminue, plus les agrégats de ZIF-8, qui sont de grande taille (≈ 3 à $4 \mu\text{m}$), altèrent les sélectivités. Pour obtenir de telles membranes, il faudrait parvenir à une dispersion homogène des charges, dispersion que nous ne sommes pas en mesure d'obtenir avec les équipements disponibles dans le laboratoire.

II.2.3. Analyses thermiques

i. Analyse thermogravimétrique

Nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques sur les membranes en Matrimid (avec et sans ZIF-8) recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8. Les thermogrammes sont regroupés dans la **Figure 120**.

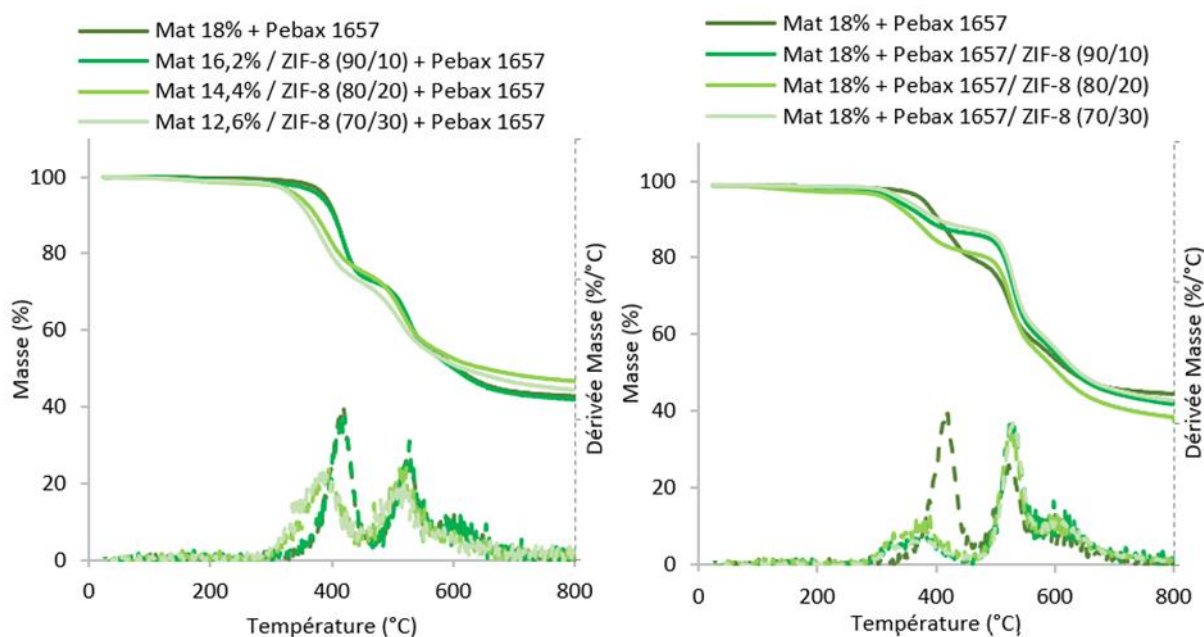


Figure 120 : Thermogrammes ATG regroupant la perte de masse et la courbe dérivée de la masse en fonction de la température. A gauche, pour des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF8 recouvertes de Pebax 1657 ; à droite, pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 et de Pebax 1657 / ZIF-8

Pour l'ensemble des membranes contenant du ZIF-8, nous observons deux pertes de masse. La première entre 280 et 470 °C correspond à la dégradation du Pebax 1657 ^{64,65}, et la seconde entre 470 à 700 °C correspond aux dégradations successives du Matrimid et du ZIF-8 ^{42,53}.

Précédemment, pour les membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax, nous avons observé une première perte de masse à partir de 290 °C attribuée à l'évaporation de la NMP emprisonnée dans le Matrimid ^{50,51}. Cette perte de masse, se produisant à des températures similaires à celle de la dégradation du Pebax 1657, n'est donc pas visible sur nos thermogrammes.

Les températures de dégradation calculées pour 5 % de perte de masse sont regroupées dans le **Tableau 48**.

Tableau 48 : Températures de dégradation des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8

Membrane	Td (°C)	
	Pebax 1657 (°C)	Matrimid (°C)
Mat 18% + Pebax 1657	392	510
Mat 16,2% / ZIF-8 (90/10) + Pebax 1657	390	511
Mat 14,4% / ZIF-8 (80/20) + Pebax 1657	357	nd
Mat 12,6% / ZIF-8 (70/30) + Pebax 1657	345	nd
Mat 18% + Pebax 1657 / ZIF-8 (90/10)	367	515
Mat 18% + Pebax 1657 / ZIF-8 (80/20)	364	513
Mat 18% + Pebax 1657 / ZIF-8 (70/30)	364	516

Pour toutes les membranes, nous observons une augmentation de la *Td* du Pebax par rapport à celle mesurée pour les membranes en Pebax 1657 (369 °C) et Pebax / ZIF-8 (≈ 326 °C). Cette augmentation est associée aux interactions entre les segments de PEO et le Matrimid^{54,55}, ce qui a déjà été observé pour le Pebax 2533.

L'ajout de ZIF-8 dans le Matrimid a pour effet de diminuer la *Td* du Pebax 1657 pour des concentrations en ZIF-8 supérieures à 10 %. Ceci est étonnant car le ZIF-8 n'est pas présent dans le Pebax. Nous pouvons supposer qu'à partir de 10 % de charges, les agrégats présents à l'interface Pebax / Matrimid sont suffisamment nombreux pour avoir une influence sur l'agencement des chaînes de Pebax et diminuer leur *Td*. Ce phénomène n'a pas été observé pour le Pebax 2533. Nous avons vu que les liaisons hydrogène entre les segments PA et le ZIF-8 affaiblissaient les interactions polyéther / polyéther du Pebax, ce qui amenait du volume libre⁶². La différence du nombre de segments PA entre les deux grades de Pebax pourrait expliquer la différence de comportement observée.

L'ajout de ZIF-8 dans le Pebax 1657 a pour effet de diminuer la *Td* du Pebax. Cette diminution provient de la désorganisation des chaînes de polymère à la périphérie des agrégats de ZIF-8²⁴. Cette tendance est similaire à celle observée pour le Pebax 2533.

Pour l'ensemble des MMM, nous observons une baisse des Td du Pebax quand il contient du ZIF-8. Nous constatons que la présence de ZIF-8 diminue donc légèrement la résistance thermique du Pebax. Cette diminution est clairement visible sur les courbes des dérivés de perte de masse qui sont décalées par rapport à celles du Matrimid recouvert de Pebax.

ii. Analyse calorimétrique différentielle

Nous avons réalisé des analyses DSC sur les membranes en Matrimid (avec et sans ZIF-8) recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8. Les thermogrammes sont regroupés dans les **Figures 121** et **122**.

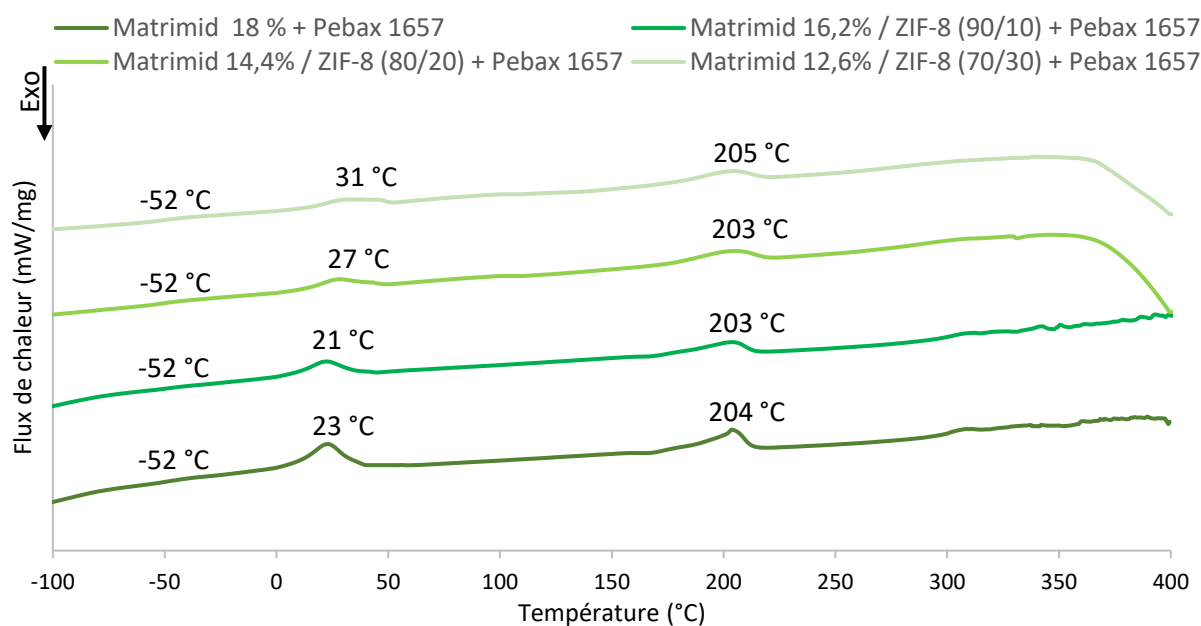


Figure 121 : Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes asymétriques en Matrimid et Matrimid / ZIF-8 recouvertes de Pebax 1657

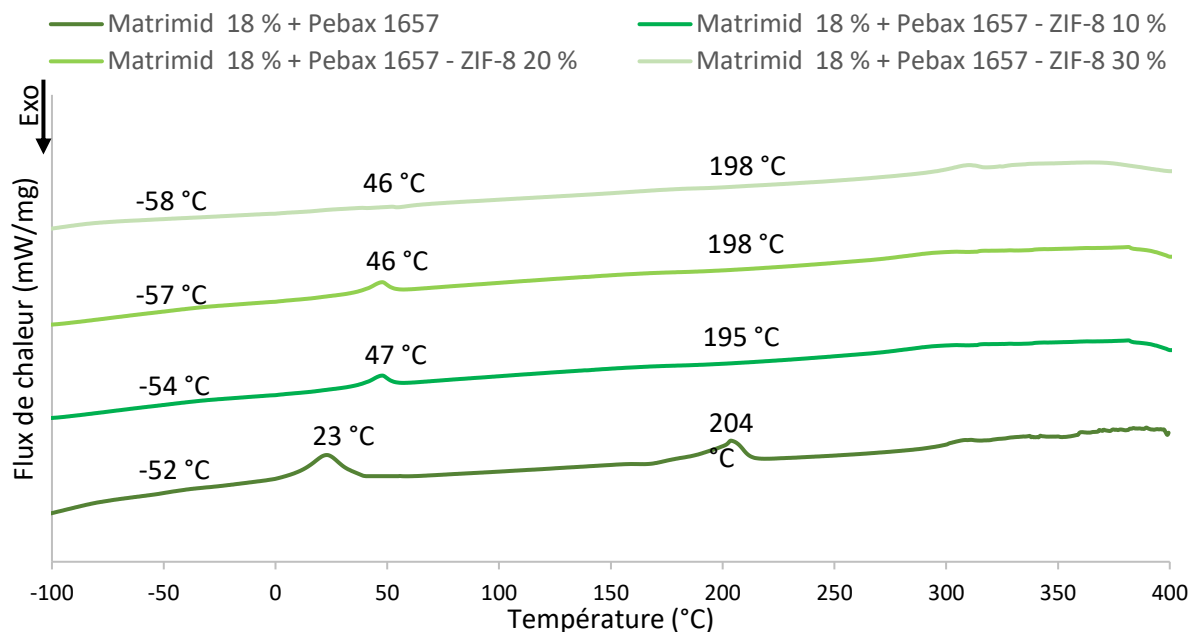


Figure 122: Thermogrammes DSC de la seconde montée en température pour des membranes asymétriques en Matrimid recouvertes de Pebax 1657 ou de Pebax 1657 / ZIF-8

Pour toutes les membranes, nous observons les trois transitions de phase spécifiques du Pebax 1657, la T_g du PEO entre -58 °C et -52 °C , la T_f du PEO entre 23 et 47 °C , et la T_f du PA_6 entre 195 et 204 °C . Ces transitions sont identiques à celles observées pour les membranes en Pebax 1657 et en Pebax 1657 / ZIF-8. Comme pour le Pebax 2533, le Matrimid n'a pas d'effet sur les T_g et T_f du Pebax.

Pour les membranes en Matrimid recouvertes de Pebax (**Figure 122**), nous observons une diminution de l'aire du pic de la T_f du PEO avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8 dans le Matrimid. Cela signifie que la cristallinité du PEO diminue, ce qui vient renforcer l'hypothèse que les interactions entre les segments de PA et le ZIF-8 présent à l'interface Matrimid / Pebax créent du volume libre dans les segments PEO.

Pour l'ensemble des membranes, nous observons une instabilité des flux de chaleur partir de 290 °C . Cette instabilité provient de l'évaporation de la NMP emprisonnée dans le Matrimid et le ZIF-8^{50,51} ce qui a pour conséquence d'augmenter la mobilité des chaînes de Pebax⁵⁶. Ce phénomène masque la T_g du Matrimid précédemment mesurée ($T_g = 324\text{ °C}$), ceci pour toutes les membranes en Matrimid recouvertes de Pebax.

Conclusion

Les membranes asymétriques en Matrimid avec et sans ZIF-8 ont montré la présence de défauts dans leurs peaux denses ce qui les rendaient trop perméables. Le Pebax nous a paru intéressant à utiliser pour séparer le CO₂, mais les expériences réalisées pour élaborer des membranes asymétriques se sont avérées infructueuses. L'idée d'un recouvrement des membranes asymétriques en Matrimid par du Pebax nous a alors paru judicieux pour masquer les défauts (Chapitre 3), orientation souvent appliquée dans la littérature avec du PDMS. L'idée d'introduire du ZIF-8 dans la couche de recouvrement nous a semblé également intéressante à développer pour améliorer les perméabilités.

Nous avons d'abord étudié les propriétés d'une couche de recouvrement en Pebax 2533 contenant du ZIF-8. Les observations MEB ont montré que la nature chimique de la matrice polymère n'avait pas d'influence sur l'agrégation de la charge. Les mesures de perméation ont montré une augmentation des perméabilités et une diminution des sélectivités avec la concentration en ZIF-8 que nous avons attribué à la présence de vides aux interfaces charge / charge et charge / matrice. Les analyses thermiques ont révélé que l'agrégation du ZIF-8 perturbait l'arrangement des chaînes de polymère à proximité des charges, en diminuant la T_d du Pebax 2533 et la cristallinité des segments PTMO.

La combinaison couche de recouvrement / support asymétrique est efficace pour la séparation du CO₂ car elle permet à la fois de répondre au besoin du recouvrement du Matrimid et à la nécessité d'utiliser un support pour le Pebax. Le recouvrement des membranes Matrimid avec du Pebax 2533 contenant du ZIF-8 améliore les perméances et les sélectivités des membranes par rapport à celles recouvertes uniquement de Pebax. Les analyses thermiques ont montré que les interactions Matrimid / Pebax permettent d'augmenter les T_d du Pebax 2533 et n'ont pas d'influence sur les T_g et T_f des segments PTMO et PA₁₂. La présence de ZIF-8 dans le Pebax n'influence pas ces interactions.

La présence de ZIF-8, à la fois dans le Matrimid et le Pebax 2533, augmente les perméances des membranes mais diminue les sélectivités. Cette tendance a été attribuée aux agrégats de ZIF-8 qui augmentent la présence de vides dans les membranes. La comparaison des membranes a montré qu'il était préférable d'introduire le ZIF-8 uniquement dans la couche de recouvrement pour limiter leur coût tout en conservant de bonne perméabilité au CO₂.

Nous avons envisagé de tester le Pebax 1657 pour savoir si les résultats obtenus avec le Pebax 2533 étaient généralisables à un autre grade.

Les membranes Pebax 1657 / ZIF-8 préparées par coulage montre un gradient de concentration en ZIF-8 provenant de la sédimentation des agrégats, ce qui n'est pas observé quand elles sont préparées par pulvérisation. Les mesures de perméation sur les membranes avec gradient de concentration montrent que les fortes concentrations locales en ZIF-8 permettent d'améliorer les perméabilités et que les couches de Pebax faiblement concentrées en charge permettent de conserver de bonnes sélectivités. Dans le cas des membranes préparées par pulvérisation, l'agrégation du ZIF-8 entraîne une forte augmentation des perméabilités accompagnée d'une chute de sélectivité. Pour les deux types de membranes, l'agrégation des charges entraîne une désorganisation localisée des chaînes de polymère ce qui provoque une diminution de la T_d du Pebax 1657. L'agrégation occasionne également une augmentation de la T_f du PEO et de la cristallinité du Pebax. Dans le cas des membranes avec un gradient de concentration, ces augmentations sont dues à un effet de confinement entraîné par les fortes concentrations locales en charge. Pour les membranes préparées par pulvérisation, les agrégats de ZIF-8 agissent comme des agents de nucléation. Les perméabilités restent élevées malgré l'augmentation de la cristallinité du fait de vides inhérents à la présence des charges au sein des membranes.

Les membranes asymétriques en Matrimid contenant du ZIF-8 et recouvertes de Pebax 1657 voient leurs sélectivités augmentées mais pas leurs perméances du fait de la trop faible perméabilité au CO_2 du Pebax 1657. L'introduction de ZIF-8 dans la couche de recouvrement en Pebax 1657 permet d'augmenter les perméances. Le support asymétrique masque les défauts créés par l'agrégation du ZIF-8, ce qui améliore les sélectivités.

La comparaison des résultats obtenus avec les deux Pebax montrent que l'agrégation du ZIF-8 entraîne pour le Pebax 1657 une augmentation de sa cristallinité et une plus forte baisse de sa sélectivité vis-à-vis du CO_2 . Toutefois, la présence du support en Matrimid permet de masquer les défauts causés par l'agrégation des charges et de rendre ces membranes plus sélectives que celles recouvertes de Pebax 2533.

En conclusion, pour le recouvrement des membranes asymétriques en Matrimid, il est plus intéressant d'utiliser un grade de Pebax très sélectif comme le Pebax 1657 plutôt qu'un grade plus perméable comme le Pebax 2533. Une des solutions pour augmenter les perméances

serait d'utiliser des couches plus fines ($< 16 \mu\text{m}$) mais le risque serait de perdre en sélectivité du fait de l'augmentation de l'influence des défauts apportés par les charges.

- ¹ Bigonneau P., Mourglia E., Conception de membranes asymétriques. Application à la fabrication de membranes composites pour l'extraction du CO₂ des gaz, Rapport de stage INSA - Université de Rouen, (2005), 52 pp
- ² Nafisi V., Hägg M.B., Development of dual layer of ZIF-8/PEBAX-2533 mixed matrix membrane for CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 459(2014), 244-255
- ³ Rahman M.M., Shishatskiy S., Abetz C., Georgopoulos P., Neumann S., Khan M.M., Filiz V., Abetz V., Influence of temperature upon properties of tailor-made PEBAX® MH 1657 nanocomposite membranes for post-combustion CO₂ capture, *Journal of Membrane Science*, 469(2014), 344-354
- ⁴ Azizi N., Mohammadi T., Behbahani R.M., Synthesis of a PEBAX-1074/ZnO nanocomposite membrane with improved CO₂ separation performance, *Journal of Energy Chemistry*, 26(2017), 454-465
- ⁵ Ehsani A., Pakizeh M., Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax® 2533 mixed matrix membranes, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66(2016), 414-423
- ⁶ Mahajan R., Burns R., Schaeffer M., Koros W.J., Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials, *Journal of Applied Polymer Science*, 86(2002), 881-890
- ⁷ Chung T.-S., Jiang L.Y., Li Y., Kulprathipanja S., Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 32 (2007), 483-507
- ⁸ Lin H., Freeman B.D., Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures, *Journal of Molecular Structure*, 739(2005), 57-74
- ⁹ Bernardo P., Jansen J.C., Bazzarelli F., Tasselli F., Fuoco A., Friess K., Izák P., Jarmarová V., Kacířková M., Clarizia G., Gas transport properties of Pebax / room temperature ionic liquid gel membranes, *Separation and Purification Technology*, 97(2012), 73-82
- ¹⁰ Clarizia G., Bernardo P., Gorrasi G., Zampino D., Carroccio S.C., Influence of the preparation method and photo-oxidation treatment on the thermal and gas transport properties of dense films based on a poly(ether-block-amide) copolymer, *Materials*, 18(2018), 1326
- ¹¹ Ordoñez J.C., Balkus Jr K.J., Ferraris J.P., Musselman I.H., Molecular sieving realized with ZIF-8/matrimid® mixed-matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 361(2010), 28-37
- ¹² Car A., Stropnik C., Peinemann K.-V., Hybrid membrane materials with different metal-organic frameworks (MOFs) for gas separation, *Desalination*, 200(2006), 424-426
- ¹³ Zhang Y., Musselman I.H., Ferraris J.P., Balkus Jr K.J., Gas permeability properties of Matrimid® membranes containing the metal-organic framework Cu-BPY-HFS, *Journal of Membrane Science*, 313(2008), 170-181

- ¹⁴ Gao J., Mao H., Jin H., Chen C., Feldhoff A., Li Y., Functionalized ZIF-7/Pebax® 2533 mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 297(2020), 110030
- ¹⁵ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations, *Separation and Purification Technology*, 81(2011), 31-40
- ¹⁶ Grosso V., Vuono D., Bahattab M.A., Di Profio G., Curcio E., Al-Jilil S.A., Alsubaie F., Alfife M., Nagy J.B., Drioli E., Fontananova E., Polymeric and mixed matrix polyimide membranes, *Separation and Purification Technology*, 132(2014), 684-696
- ¹⁷ Zheng W., Ding R., Yang K., Dai Y., Yan X., He G., ZIF-8 nanoparticles with tunable size for enhanced CO₂ capture of Pebax based MMMs, *Separation and Purification Technology*, 214(2019), 111-119
- ¹⁸ Huang D., Xin Q., Ni Y., Shuai Y., Wang S., Li Y., Ye H., Lin L., Ding X., Zhang Y., Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation, *RSC Advances*, 8(2018), 6099-6109
- ¹⁹ Taheri M., Enge T.G., Tsuzuki T., Water stability of cobalt doped ZIF-8: a quantitative study using optical analyses, *Materials Today Chemistry*, 16(2020), 100231
- ²⁰ Cravillon J., Münzer S., Lohmeier S. J., Feldhoff A., Huber K., Wiebcke M., Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework, *Chemistry of Materials*, 21(2009), 1410-1412
- ²¹ Kardani R., Asghari M., Mohammadi M., Afsari M., Effects of nanofillers on the characteristics and performance of PEBA-based mixed matrix membranes, *Reviews in Chemical Engineering*, 34(2018), 797-836
- ²² Kim S.Y., Cho Y., Kang S.W., Correlation between functional group and formation of nanoparticles in PEBAX/Ag salt/Al salt complexes for olefin separation, *Polymers*, 12(2020), 667
- ²³ Chen X.Y., Hoang V.-T., Rodrigue D., Kaliaguine S., Optimization of continuous phase in amino-functionalized metal-organic framework (MIL-53) based co-polyimide mixed matrix membranes for CO₂/CH₄ separation, *RSC Advances*, 3(2013), 24266-4279
- ²⁴ Meshkat S., Kaliaguine S., Rodrigue D., Comparison between ZIF-67 and ZIF-8 in Pebax® MH-1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation, *Separation and Purification Technology*, 235(2020), 116150
- ²⁵ Xu L., Xiang L., Wang C., Yu J., Zhang L., Pan Y., Enhanced permeation performance of polyether-polyamide block copolymer membranes through incorporating ZIF-8 nanocrystals, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(2017), 882-891
- ²⁶ Kim J., Structural effect of different Pebax/ZIF-8 MMMs on CO₂ permeability, Thesis, Seoul National University, (2019)

- ²⁷ https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html?refINRS=PLASTIQUES_polymere_7. Consulté le 02/04/2021
- ²⁸ Costa L., Camino G., Luda M.P., Cameron G.G., Qureshi M.Y., Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(trimethylene oxide) and its complexes with NaCNS and LiClO₄, *Polymer Degradation and Stability*, 62(1998), 49-56
- ²⁹ Wu X., Liu W., Wu H., Zong X., Yang L., Wu Y., Ren Y., Shi C., Wang S., Jiang Z., Nanoporous ZIF-67 embedded polymers of intrinsic microporosity membranes with enhanced gas separation performance, *Journal of Membrane Science*, 548(2018), 309-318
- ³⁰ Rahman M., Filiz V., Shishatskiy S., Abetz C., Neumann S., Bolmer S., Khan M.M., Abetz V., PEBAX® with PEG functionalized POSS as nanocomposite membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 437(2013), 286-297
- ³¹ Casadei R., Baschetti M.G., Yoo M.J., Park H.B., Giorgini L., Pebax® 2533/graphene oxide nanocomposite membranes for carbon capture, *Membranes*, 10(2020), 188
- ³² Wang Q., Dai Y., Ruan X., Zheng W., Yan X., Li X., He G., ZIF-8 hollow nanotubes based mixed matrix membranes with high-speed gas transmission channel to promote CO₂/N₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 630(2021), 119323
- ³³ Li X., Cheng Y., Zhang H., Efficient CO₂ capture by functionalized graphene oxide nanosheets as fillers to fabricate multi-permselective mixed matrix membranes, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(2015), 5528-5537
- ³⁴ Shen J., Liu G., Huang K., Membranes with fast and selective gas-transport channels of laminar graphene oxide for efficient CO₂ capture, *Angewandte Chemie International Edition*, 127(2015), 588-592
- ³⁵ Pramod K., Gangineni R.B., Influence of solvent evaporation rate on crystallization of poly(vinylidene fluoride) thin films, *Bulletin of Materials Science*, 38(2015), 1093-1098
- ³⁶ Li M., Wondergem H.J., Spijkman M.J., Asadi K., Katsouras I., Blom P.W., de Leeuw D.M., Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films, *Nature Materials*, 12(2013), 433-438
- ³⁷ Zhao D., Ren J., Wang Y., Qiu Y., Li H., Hua K., Li X., Ji J., Deng M., High CO₂ separation performance of Pebax®/CNTs/GTA mixed matrix membranes, *Journal of Membrane Science*, 521(2016), 104-113
- ³⁸ Li Y., Chung T.S., Molecular-level mixed matrix membranes comprising Pebax® and POSS for hydrogen purification via preferential CO₂ removal, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(2010), 10560-10568
- ³⁹ Shin E., Lee S.K., Cho Y.H., Park H.B., Effect of PEG-MEA and graphene oxide additives on the performance of Pebax®1657 mixed matrix membranes for CO₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 572(2019), 300-308

- ⁴⁰ Seoane B., Coronas J., Gascon I., Etxeberria Benavides M., Karvan O., Caro J., Kapteijn F., Gascon J, Metal-organic framework based mixed matrix membranes: a solution for highly efficient CO₂ capture ?, *Chemical Society Reviews*, 44(2015), 2421-2454
- ⁴¹ Amedi H.R., Aghajani M., Aminosilane-functionalized ZIF-8/PEBA mixed matrix membrane for gas separation application, *Microporous and Mesoporous Materials*, 247(2017), 124-135
- ⁴² Jameh A.A., Mohammadi T., Bakhtiari O., Preparation of PEBAX-1074/modified ZIF-8 nanoparticles mixed matrix membranes for CO₂ removal from natural gas, *Separation and Purification Technology*, 231(2020), 115900
- ⁴³ Basu S., Cano-Odena A., Vankelecom I.F.J., Asymmetric Matrimid®/[Cu₃(BTC)₂] mixed-matrix membranes for gas separations, *Journal of Membrane Science*, 362(2010), 478-487
- ⁴⁴ Dorosti F., Omidkhah M., Abedini R., Enhanced CO₂/CH₄ separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25(2015), 88-102
- ⁴⁵ Zhu L., Jia W., Kattula M., Ponnuru K., Furlani E.P., Lin H., Effect of porous supports on the permeance of thin film composite membranes: Part I. Track-etched polycarbonate supports, *Journal of Membrane Science*, 514(2016), 684-695
- ⁴⁶ Ghadimi A., Norouzbahari S., Lin H., Rabiee H., Sadatnia B., Geometric restriction of microporous supports on gas permeance efficiency of thin film composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 563(2018), 643-654
- ⁴⁷ Jomekian A., Behbahani R.M., Mohammadi T., Kargari A., High speed spin coating in fabrication of Pebax 1657 based mixed matrix membrane filled with ultra-porous ZIF-8 particles for CO₂/CH₄ separation, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(2016), 440-453
- ⁴⁸ Sánchez-Laínez J., Gracia-Guillén I., Zornoza B., Téllez C., Coronas J., Thin supported MOF based mixed matrix membranes of Pebax® 1657 for biogas upgrade, *New Journal of Chemistry*, 43(2019), 312-319
- ⁴⁹ Sánchez-Laínez J., Ballester-Catalán M., Javierre-Ortín E., Téllez C., Coronas J., Pebax® 1041 supported membranes with carbon nanotubes prepared via phase inversion for CO₂/N₂ separation, *Dalton Transactions*, 49(2020), 2905-2913
- ⁵⁰ Castro-Muñoz R., Fila V., Martin-Gil V., Muller C., Enhanced CO₂ permeability in Matrimid® 5218 mixed matrix membranes for separating binary CO₂/CH₄ mixtures, *Separation and Purification Technology*, 210(2019), 553-562
- ⁵¹ Joly C., Le Cerf D., Chappey C., Langevin D., Muller G., Residual solvent effect on the permeation properties of fluorinated polyimide films, *Separation and Purification Technology*, 16(1999), 47-54

- ⁵² Davoodi S.M., Sadeghi M., Naghsh M., Moheb A., Olefin–paraffin separation performance of polyimide Matrimid®/silica nanocomposite membranes, *RSC Advances*, 6(2016), 23746-23759
- ⁵³ Shahid S., Nijmeijer K., High pressure gas separation performance of mixed-matrix polymer membranes containing mesoporous Fe(BTC), *Journal of Membrane Science*, 459 (2014), 33-44
- ⁵⁴ Santra R.N., Mukundo P.G., Chaki T.K., Nando G.B., Thermogravimetric studies on miscible blends of ethylenemethyl acrylate copolymer (EMA) and poly dimethyl siloxane rubber (PDMS), *Thermochimica Acta*, 219(1993), 283-292
- ⁵⁵ Lizymol P.P., Thomas S., Thermal behavior of polymer blends: a comparison of the thermal properties of miscible and immiscible systems, *Polymer Degradation and Stability*, 41(1993), 59-64
- ⁵⁶ Wolinska-Grabczyk A., Effect of the hard segment domains on the permeation and separation ability of the polyurethane-based membranes in benzene/cyclohexane separation by pervaporation, *Journal of Membrane Science*, 282(2006), 225-236
- ⁵⁷ <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/691348?lang=fr&region=FR>. Consulté le 02/04/2021
- ⁵⁸ Wang D., Song S., Zhang W., He Z., Wang Y., Zheng Y., Yao D., Pan Y., Yang Z., Meng Z., Li Y., CO₂ selective separation of Pebax-based mixed matrix membranes (MMMs) accelerated by silica nanoparticle organic hybrid materials (NOHMs), *Separation and Purification Technology*, 241(2020), 116708
- ⁵⁹ Li H., Tuo L., Yang K., Jeong H.-K., Dai Y., He G., Zhao W., Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO₂ selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid, *Journal of Membrane Science*, 511(2016), 130-142
- ⁶⁰ Wang Y., Li H., Dong G., Scholes C., Chen V., Effect of fabrication and operation conditions on CO₂ separation performance of PEO–PA block copolymer membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(2015), 7273-7283
- ⁶¹ Sharma P., Kim Y.-J., Kim M.-Z., Alama S.K., Cho C.H., A stable polymeric chain configuration producing high performance PEBAX-1657 membranes for CO₂ separation, *Nanoscale Advances*, 1(2019), 2633-2644
- ⁶² Sutrisna P.D., Hou J., Li H., Zhang Y., Chen V., Improved operational stability of Pebax-based gas separation membranes with ZIF-8: A comparative study of flat sheet and composite hollow fibre membranes, *Journal of Membrane Science*, 524(2017), 266-279
- ⁶³ Bondar V.I., Freeman B.D., Pinnau I., Gas transport properties of poly(ether-b-amide) segmented block copolymers, *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 38(2000), 2051-2062
- ⁶⁴ Xiang L., Pan Y., Zeng G., Preparation of poly(ether-block-amide)/attapulgite mixed matrix membranes for CO₂/N₂ separation, *Journal of Membrane Science*, 500(2016), 66-75

- ⁶⁵ Thankamony R.L., Li X., Das S.K., Ostwal M.M., Lai Z., Porous covalent triazine piperazine polymer (CTPP)/PEBAX mixed matrix membranes for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations, *Journal of Membrane Science*, 591(2019), 117348
- ⁶⁶ https://www.inrs.fr/publications/bdd/plastiques/polymere.html?refINRS=PLASTIQUES_polymere_9. Consulté le 02/04/2021
- ⁶⁷ Ramasundaram S., Kap S.Y., Kim J., Lee J.S, Direct preparation of nanoscale thin films of poly(vinylidene fluoride) containing β -crystalline phase by heat-controlled spin coating, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(2008), 2516-2526
- ⁶⁸ Borysiak, S., Klapiszewski, L., Bula, K. Jesionowski T., Nucleation ability of advanced functional silica/lignin hybrid fillers in polypropylene composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(2016), 251-262
- ⁶⁹ Massa M.V., Carvalho J.L., Dalnoki-Veress K., Confinement effects in polymer crystal nucleation from the bulk to few-chain systems, *Physical Review Letters*, 97 (2006), 247802

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Les membranes à matrices mixtes ont pour avantage d'accroître les propriétés de séparation des gaz par rapport aux membranes polymères. Les MMM à matrice Matrimid ou Pebax contenant des MOF sont très étudiées pour la séparation du CO₂ car ces deux polymères et de nombreux MOF possèdent de très bonnes propriétés de perméabilité et des stabilités thermiques nécessaires pour le traitement des fumées en postcombustion. Comme pour les membranes polymères, les propriétés de séparation des gaz des MMM peuvent être optimisées en utilisant des structures membranaires asymétriques plutôt que denses.

Au cours de ce travail de recherche, nous avons donc cherché à développer des MMM asymétriques Matrimid / MOF possédant de bonnes propriétés de séparation du CO₂.

Avant d'élaborer les membranes asymétriques, nous avons étudié des membranes denses en Matrimid contenant deux types de MOF commerciaux, la Basolite C 300 (HKUST-1) et la Basolite Z 1200 (ZIF-8).

Les observations MEB des charges et des membranes chargées montrent que les cristaux d'HKUST-1 possèdent des diamètres élevés (jusqu'à 47 μm), plus importants que ceux rapportés habituellement pour ce type de MOF. La taille des cristaux de ZIF-8 est de seulement 500 nm mais avec de nombreux agrégats pouvant mesurer plusieurs micromètres. La dispersion des deux charges dans les membranes est hétérogène. Les mesures de perméation montrent que la taille excessive des charges et des agrégats a créé des défauts aux interfaces charge / matrice et charge / charge dans les membranes qui ont pour conséquences d'altérer les perméabilités. Ces résultats nous ont contraints à renoncer à utiliser l'HKUST-1 et à poursuivre notre étude uniquement avec le ZIF-8. Les analyses thermiques montrent que l'agrégation du ZIF-8 augmente la T_g du Matrimid, mais elle perturbe l'arrangement des chaînes de polymère ce qui diminue sa résistance thermique. Pour déstructurer les agrégats de ZIF-8, nous avons cherché à optimiser le temps de sonication des charges avant d'élaborer les membranes. Cependant, les résultats de perméation montrent que l'augmentation de ce temps ne permet d'améliorer les sélectivités des membranes. Pour diminuer la taille des agrégats, il aurait fallu utiliser une puissance de sonication supérieure mais cet appareillage n'existe pas au laboratoire.

Pour préparer des membranes asymétriques à matrice Matrimid, nous avons choisi d'utiliser un système ternaire Matrimid / NMP / eau. Certains paramètres expérimentaux ont été optimisés pour obtenir une peau dense très fine et la structure en « doigt de gant » désirée,

en particulier la quantité de solution déposée, le temps et la température d'évaporation du solvant avant l'étape de coagulation dans le bain de non-solvant.

L'ajout de ZIF-8 ne modifie pas la structure asymétrique mais aboutit à l'obtention de membranes à porosités différentes suivant la concentration en Matrimid. Les membranes dont la concentration en Matrimid est constante présentent une porosité qui diminue avec l'augmentation de la concentration en ZIF-8 alors que celles à concentrations en Matrimid décroissantes montrent une porosité constante. Dans les deux cas, les observations MEB mettent en évidence la présence de défauts sous forme de vides à la surface des peaux denses. Ces défauts rendent les membranes trop perméables aux gaz. De plus, la structure de la membrane n'influence pas l'agrégation des charges.

Le problème de défaut des peaux denses a été résolu en les recouvrant d'un second polymère par pulvérisation. Nous avons choisi le Pebax 2533 pour ses propriétés de séparation du CO₂. Cette technique nous permet d'obtenir un recouvrement homogène et reproductible des membranes asymétriques. Ces membranes présentent de bonnes propriétés de séparation du CO₂. La présence de ZIF-8 dans le Matrimid permet d'augmenter leurs sélectivités au CO₂. Cependant, le Pebax n'est pas suffisamment perméable au CO₂ ce qui limite l'effet du ZIF-8. Les analyses thermiques montrent que le recouvrement par le Pebax n'a pas influence sur le Matrimid mais sur la dégradation du Pebax du fait d'interactions favorables entre le Pebax et le Matrimid. Les mesures de perméation montrent également une baisse des perméabilités avec la diminution de la porosité. En conséquence, nous avons écarté de la suite de l'étude les membranes à concentration en Matrimid constante.

Afin de faciliter la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons recouvert les MMM asymétriques Matrimid / ZIF-8 avec du PDMS. Les membranes apparaissent beaucoup plus perméables mais moins sélectives que les membranes recouvertes de Pebax. De plus, le PDMS ne limite pas la perméance des membranes au CO₂ ce qui permet d'augmenter les perméances avec la concentration en ZIF-8. Cependant, le ZIF-8 crée des défauts aux interfaces charge / charge et charge / matrice ce qui a pour conséquence de diminuer les sélectivités en particulier pour les plus fortes concentrations en charges. Les analyses thermiques ne montrent pas d'influence du recouvrement sur le Matrimid et sur le PDMS.

Nous avons tenté d'obtenir de membranes asymétriques en Pebax en adaptant le protocole utilisé pour le Matrimid. Pour cela nous avons testé deux grades de Pebax, le 2533 et

le 1074. Avec le Pebax 2533 les membranes se sont avérées inutilisables, avec le Pebax 1074 nous n'avons obtenu que des membranes denses.

L'ajout du ZIF-8 dans le Pebax 2533 améliore les perméances au CO₂ mais l'agrégation empêche l'amélioration des sélectivités. La nature de la matrice n'influence donc pas l'agrégation de la charge. Le ZIF-8 diminue le taux de cristallinité du Pebax 2533 dû aux faibles interactions Pebax / charge ce qui entraînent une augmentation du volume libre.

Le recouvrement des membranes asymétriques en Matrimid par le Pebax 2533 contenant du ZIF-8 permet d'augmenter la perméance et les sélectivités au CO₂. Nous constatons ainsi une dépendance des deux « parties » constituant la membrane, la membrane asymétrique en Matrimid doit être recouverte pour pouvoir séparer les gaz, et la couche de Pebax nécessite l'utilisation d'un support pour obtenir des perméances élevées.

La présence du ZIF-8 dans le Matrimid et le Pebax 2533 permet d'augmenter les perméances mais les sélectivités diminuent avec l'augmentation de la concentration en charge. Nous n'observons pas de réelles améliorations des permsélectivités par rapport aux membranes contenant les charges uniquement dans le Matrimid ou le Pebax. Cependant, du fait du coût élevé du ZIF-8, il serait préférable d'ajouter la charge uniquement dans la couche de recouvrement en Pebax.

Afin de vérifier si le ZIF-8 possède le même effet quel que soit le Pebax utilisé, nous avons remplacé le Pebax 2533 par du Pebax 1657.

La structure des membranes Pebax 1657 contenant du ZIF-8 dépend de leur méthode de préparation. Les membranes préparées par coulage montrent un gradient de concentration en ZIF-8 causé par la sédimentation de la charge alors que les membranes préparées par pulvérisation présentent une dispersion identique à celle observée dans le Matrimid et le Pebax 2533. Pour les membranes coulées, la présence de la couche concentrée en charge permet une amélioration de la perméabilité au CO₂ alors que la couche contenant essentiellement du Pebax permet la conservation des sélectivités. Dans le cas des membranes pulvérisées, l'agrégation du ZIF-8 altère fortement les sélectivités des membranes ce qui les rend inutilisables pour la séparation du CO₂. Nous avons également observé une différence de comportement en DSC où le ZIF-8 augmente les T_f des segments PEO du Pebax ainsi que les pourcentages de cristallinité pour les couches coulées. Dans ces dernières, la forte concentration locale en charges entraîne un effet de confinement. Pour les membranes pulvérisées, les agrégats de ZIF-8 agissent comme des agents nucléants. Dans les deux cas l'agréation du ZIF-8 diminue les températures de

dégradation du Pebax 1657 comme pour le Pebax 2533 et le Matrimid. L'ensemble de ces résultats montrent que l'agrégation du ZIF-8 entraîne des effets différents en fonction du grade de Pebax utilisé.

Finalement, le recouvrement des membranes asymétriques en Matrimid avec le Pebax 1657 montre des tendances similaires à celles des membranes recouvertes avec le Pebax 2533. Les sélectivités des membranes recouvertes de Pebax 1657 / ZIF-8 sont supérieures à celles observées pour le Pebax 2533. Le grade 1657 étant plus sélectif que le grade 2533, ce résultat était attendu. La peau dense des membranes asymétriques en Matrimid permet donc de masquer les défauts causés par le ZIF-8 dans le Pebax 1657, et de diminuer l'impact négatif de l'agrégation.

Les perspectives à donner à ce travail sont nombreuses, mais nous ne retiendrons ici que les plus pertinentes.

Pour les membranes asymétriques en Matrimid, il serait intéressant d'augmenter les épaisseurs des peaux denses afin de diminuer l'effet des défauts et d'augmenter les sélectivités des membranes. Nous avons montré que c'était possible en augmentant le temps d'évaporation du solvant à 60 °C avant l'étape de coagulation. Cette idée pourrait être poursuivie en testant d'autres températures car une évaporation plus rapide permettrait de former plus rapidement la couche dense solide de Matrimid, voir de l'obtenir plus épaisse. Cependant, afin de minimiser l'impact sur la structure des pores, il est fort probable que la concentration en polymère devra être adaptée. Dans la même optique, en modifiant le non-solvant eau pour un mélange eau / alcool, il serait possible de diminuer les interactions solvants / non-solvant et donc la vitesse de formation de la sous structure-poreuse.

Concernant la couche de recouvrement en Pebax, la diminution de son épaisseur permettrait d'augmenter les perméances des membranes. Ceci aurait certainement pour conséquence de diminuer les sélectivités des membranes et plus particulièrement dans le cas d'une couche chargée. Pour limiter cet inconvénient, il serait donc intéressant d'utiliser des couches à gradient de concentration en charge. Ceci pourrait être réalisé en pulvérisant successivement des solutions de différentes concentrations en charges.

Le problème récurrent de l'agrégation du ZIF-8 pourrait être résolu en utilisant une sonde de sonication afin de déstructurer efficacement les agrégats. Une autre solution serait de

ne plus utiliser un ZIF-8 commercial mais de le synthétiser in situ car l'agrégation se produit lors du séchage des cristaux après la synthèse.

Nous avons tout de même observé une amélioration des permselectivités malgré l'agrégation du ZIF-8. Il serait donc intéressant d'utiliser d'autres types de MOF dans nos membranes. Nous pourrions également utiliser une charge différente dans le support asymétrique et dans la couche de recouvrement.

Annexe

Annexe I : Composition et mécanisme de réticulation du Sylgard 184

Les principales utilisations des élastomères de silicone à base de polydiméthylsiloxane (PDMS) concernent les joints, les moules souples, les revêtements antiadhérents ¹, les implants pour la chirurgie esthétique, ou encore les dispositifs microfluidiques et d'encapsulation de circuits imprimés ^{2,3,4}. Pour les applications d'encapsulation, le caractère hydrophobe du PDMS apporte la protection contre l'humidité. De plus, la possibilité de pouvoir mouler facilement le PDMS sous différentes formes et consistances en fait un polymère polyvalent.

Le PDMS est également utilisé en séparation membranaire. C'est un polymère caoutchouteux ayant une forte perméabilité au gaz mais une faible sélectivité, et de bonnes interactions avec les charges ⁵. Le PDMS est souvent utilisé pour le revêtement des membranes destinées à la séparation des gaz car il permet de combler leurs défauts de surface et les éventuels trous ^{6,7}.

Le PDMS est un polymère synthétique dont le motif de répétition est $[(CH_3)_2SiO]_n$. Il existe de nombreux grades de PDMS commerciaux. Nous avons utilisé le kit Sylgard 184 vendu par Dow Corning (Etats-Unis). Il est constitué d'une base siloxane - silice et d'un agent de réticulation dont les compositions sont données dans les **Tableaux 49** et **50**. Les deux composés doivent être mélangés dans un ratio massique 10 : 1.

Tableau 49 : Sylgard 184 : Constituants de la base

Sylgard® 184 : Base

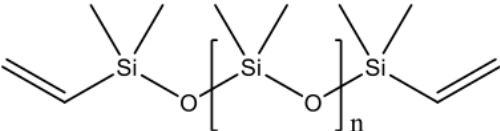
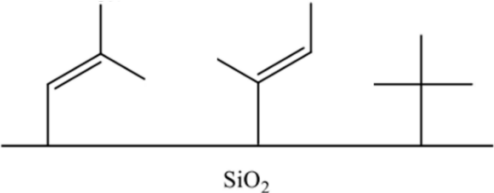
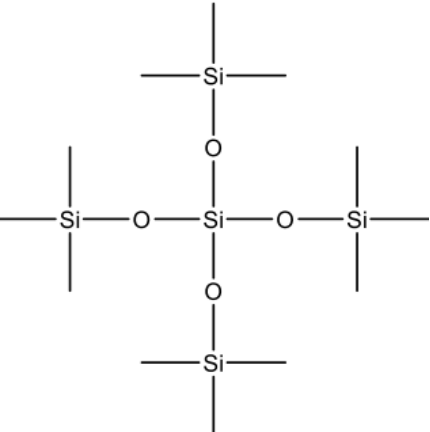
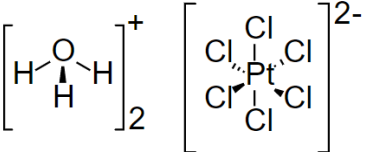
Molécule	Schéma de la molécule	Pourcentage massique
Diméthylsiloxane à terminaison diméthylvinyle		50 à 70 %
Silice diméthylvinylée et triméthylée		30 à 50 %
Tétra(triméthylsiloxy)silane		1 à 5 %
Acide hexachloroplatinique ⁸		≈ 10 ppm ⁹

Tableau 50 : Sylgard 184 : Constituants de l'agent de réticulation

Sylgard® 184 : Agent de réticulation

Molécule	Schéma de la molécule	Pourcentage massique
Diméthyl, méthylhydrogène siloxane		50 à 70 %
Diméthylsiloxane à terminaison diméthylvinyle		20 à 30 %
Silice diméthylvinylée et triméthylée		10 à 20 %
Tétraméthyltétravinyne cyclotétrasiloxane		1 à 5 %

Les élastomères de PDMS sont formés par réaction entre la base, en particulier le diméthylsiloxane à terminaison diméthylvinyle, avec les agents réticulants, comme le diméthyl, méthylhydrogène siloxane. Le processus de réticulation est habituellement catalysé à l'aide du platine sous forme H_2PtCl_6 (catalyseur de Karstedt). Il se fait suivant le mécanisme d'hydrosilylation décrit par Chalk et Harrod en 1965 ¹⁰ (**Figure 123**). L'espèce Pt(IV) est d'abord réduite en Pt(II) qui est le catalyseur actif, lequel va se coordonner avec les groupements vinyliques terminaux du diméthylsiloxane diméthylvinyle et du tétraméthyltétravinyne cyclotétrasiloxane. Ensuite, une addition oxydante avec le diméthyl, méthylhydrogène siloxane (HSiR_3) se produit pour former l'espèce b) en équilibre avec l'espèce c). Puis, le SiR_3 réticulé au diméthylsiloxane diméthylvinyle (et/ou au

tétraméthyltétravinyloxy cyclotétrasiloxane) est libéré par un processus d'élimination réductrice et réactivation du catalyseur.

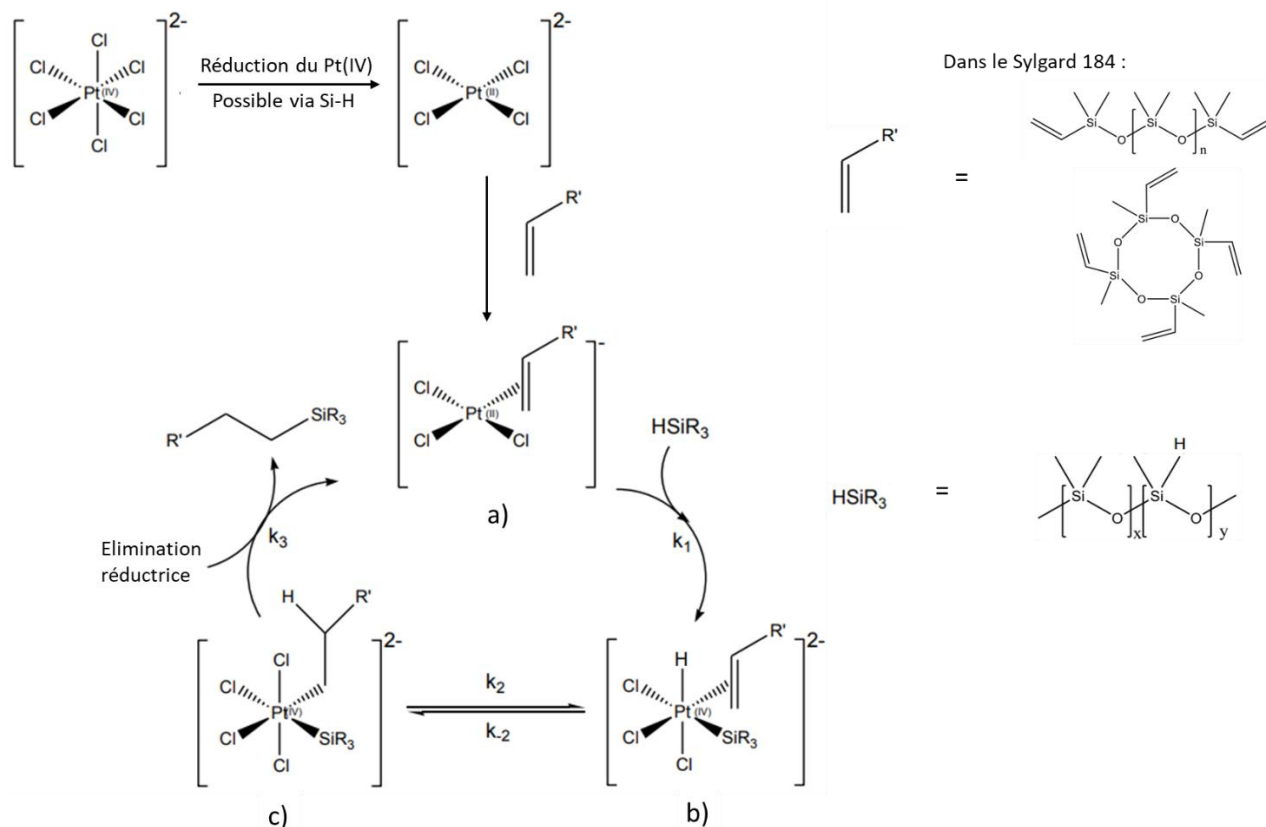


Figure 123 : Schéma du mécanisme d'hydrosilylation catalysée par le Platine (IV) (proposé par Chalk et Harrod ¹⁰)

Un aspect important de ce mécanisme est que le catalyseur à base de platine peut être empoisonné ou inhibé par des impuretés, ce qui affectera les propriétés du produit final. Ainsi, ces réactifs concurrents peuvent se lier au catalyseur platine ce qui empêchera les groupements vinyliques de se coordonner au catalyseur, et donc inhibera le processus de réticulation du matériau ^{11,12}. Les inhibiteurs et poisons connus du catalyseur sont les composés organométalliques, les composés contenant du soufre, des amines, des phosphines, ou des hydrocarbures insaturés. De plus, des réactions secondaires indésirables avec d'autres groupes fonctionnels tels que des éthers cycliques, l'eau, des alcools et des amines peuvent se produire pendant le processus de durcissement, et créer des polyéthers, des alcoxysilanes et des silizanes.

- ¹ Ghannam M.T., Esmail M.N., Rheological properties of poly(dimethylsiloxane), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1998), 1335-1340
- ² Zhuang X., Lin D.-S., Oralkan O., Khuri-Yakub B.T., Flexible transducer arrays with through-wafer electrical interconnects based on trench refilling with PDMS, 2007 IEEE 20th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, (2007), 73-76
- ³ Ratner B., Hoffman A., Schoen F., Lemons J., *Biomaterials Science. An introduction to materials in medicine: 3rd edition*, Cambridge, Academic Press Eds., (2013), 1573 pp
- ⁴ Lee J.N., Park C., Whitesides G.M., Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices, *Analytical Chemistry*, 75(2003), 6544-6554
- ⁵ Chauhan R.S., Pandey P., Membranes for gas separation, *Progress in Polymer Science*, 26(2001), 853-893
- ⁶ Madaeni S.S., Badiieh M.M.S., Vatanpour V., Effect of coating method on gas separation by PDMS/PES membrane, *Polymer Engineering & Science*, 53(2013), 1878-1885
- ⁷ Sadrzadeh M., Saljoughi E., Shahidi K., Mohammadi T., Preparation and characterization of a composite PDMS membrane on CA support, *Polymers for Advanced Technologies*, 21(2010), 568-577
- ⁸ Fawcett A.S., *Interchain silicone interactions: structuring silicone elastomers using physical, covalent, and interfacial chemistry*, these, McMaster University, (2013)
- ⁹ Lee W.S., Yeo K.S., Andriyana A., Shee Y.G., Adikan F.R., Effect of cyclic compression and curing agent concentration on the stabilization of mechanical properties of PDMS elastomer, *Materials & Design*, 96(2016), 470-475
- ¹⁰ Chalk A.J., Harrod J.F., Homogeneous catalysis. II. The mechanism of the hydrosilation of olefins catalyzed by group VIII metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 87(1965), 16-21
- ¹¹ Salamone J.C., *Polymeric materials encyclopedia*, Boca Raton, CRC Press Eds., (1996), 576 pp
- ¹² Brook M.A., *Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry*, New York, John Wiley and Sons Eds., (2000), 704 pp

Elaboration de membranes mixtes polymère / réseau métallo-organique pour l'élimination du CO₂

L'objectif de ce travail de thèse a été d'élaborer et de caractériser des membranes à matrice mixte polymère / réseau organométallique (MOF) destinées à la séparation du CO₂ de l'air. La séparation des gaz par les membranes denses en polymère est limitée par un compromis qu'il faut atteindre pour obtenir de fortes perméabilités et sélectivités. Il est possible d'améliorer les propriétés de séparation au CO₂ des membranes en ajoutant à la matrice polymère des charges très perméables et sélectives, comme les MOF. Ces membranes sont appelées membranes à matrice mixte (MMM). L'utilisation d'une structure membranaire asymétrique plutôt que dense permet également d'augmenter les perméabilités. Dans ce contexte, nous avons élaboré des membranes asymétriques en Matrimid dans lesquelles nous avons dispersé deux types de MOF d'origine commerciale, l'HKUST-1 et le ZIF-8 connus pour posséder de très bonnes propriétés de séparation du CO₂. L'HKUST-1 a rapidement été abandonné car ses cristaux étaient de trop grandes tailles, et donc inadaptés à nos membranes. Il s'est très vite avéré que les membranes asymétriques préparées possédaient quelques micro-perforations sur leur peau dense qui anihilaient leurs propriétés de séparation. Il a donc été nécessaire de les recouvrir d'une couche d'un second polymère. Pour ce faire, nous avons déposé par pulvérisation des copolymères à bloc polyamide - polyéther (Pebax de grades 2533 et 1657) qui sont connus pour posséder de bonnes perméabilités au CO₂. Afin de réaliser des comparaisons avec les rares données disponibles dans la bibliographie, nous avons également testé un recouvrement par du poly(diméthyle siloxane) (PDMS). Cette technique ayant améliorée les propriétés de perméabilité des membranes, nous avons également testé l'influence de la présence du ZIF-8 dans la couche de recouvrement. Sa présence améliore les perméabilités des membranes, et elle évite d'utiliser du ZIF-8 dans la membrane asymétrique ce qui réduit les coûts de fabrication. La thèse a mis en évidence l'importance de la dispersion de la charge pour obtenir des membranes performantes.

Mots-clés : CO₂, Membranes à Matrice Mixte, Réseau organo-métallique, Membranes asymétriques, Mesures de perméation, Matrimid, Pebax, ZIF-8, HKUST-1, Pulvérisation

Elaboration of mixed membranes polymer / metal-organic framework for CO₂ elimination

The objective of the thesis was to develop and characterize asymmetric mixed matrix membranes containing metal-organic frameworks (MOF) for CO₂ separation from air. Gas separation in dense polymer membranes is limited by the trade-off between permeability and selectivity. To improve CO₂ separation, some authors had highly permeable and selective fillers like MOF to the polymer matrix. These membranes are called mixed matrix membrane (MMM). The use of asymmetric membrane structures rather than dense allows the increase of the permeability. In this work, asymmetric Matrimid membranes were also prepared with two MOF (HKUST-1 and ZIF-8) to improve the CO₂ separation. However, HKUST-1 was quickly abandoned due to its large crystals size. The prepared asymmetric membranes presented some micro-perforations on their dense skin. It was necessary to cover them by spray-coating with a second polymer. Pebax 2533 and 1657 were used for their high permselectivity to CO₂. In order to make comparisons with the scarce data available in the bibliography, we also tested a coating with poly(dimethyl siloxane) (PDMS). As this technique improved the permselectivities of the membranes, we also tested the influence of the ZIF-8 in the cover layer. ZIF-8 improved the permselectivities of the membranes and showed similar properties than with ZIF-8 in the asymmetric membrane. The thesis highlighted the importance of the dispersion of the filler to obtain high-performance membranes.

Keywords : CO₂, Mixed Matrix Membranes, Metal-organic frameworks, Asymmetric membranes, Permeation measurements, Matrimid, Pebax, ZIF-8, HKUST-1, Spray-coating