



**HAL**  
open science

# Étude de la fonctionnalisation des polymères de coordination poreux (MOF) par procédé plasma de type décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (IDBD)

Aymane Najah

## ► To cite this version:

Aymane Najah. Étude de la fonctionnalisation des polymères de coordination poreux (MOF) par procédé plasma de type décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (IDBD). Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université de Lorraine, 2022. Français. NNT : 2022LORR0041 . tel-03775010

**HAL Id: tel-03775010**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03775010>**

Submitted on 12 Sep 2022

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

## UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale : **Chimie Mécanique Matériaux Physique****Institut Jean Lamour**

Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces

**THESE**

Soutenue le 29 Mars 2022

Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Physique – Matériaux et plasmas

Par

**Aymane NAJAH**

---

Etude de la fonctionnalisation des polymères de coordination poreux (MOF) par procédé plasma de type décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (IDBD)

---

**Membres du jury :**

<b>Président :</b>	<b>Patrice RAYNAUD</b>	Directeur de recherche, Laplace, CNRS, Université de Toulouse
<b>Rapporteurs :</b>	<b>Stéphanie ROUALDES</b>	Maître de Conférences, IEM, CNRS Université de Montpellier
	<b>Myrtil KAHN</b>	Directrice de recherche, LCC, CNRS, Université de Toulouse
<b>Examineurs :</b>	<b>Christophe CARDINAUD</b>	Directeur de recherche, IMN, CNRS, Université de Nantes
<b>Directeur de thèse :</b>	<b>Gérard HENRION</b>	Directeur de recherche, IJL, CNRS, Université de Lorraine
<b>Encadrant de thèse :</b>	<b>Stéphane CUYNET</b>	Chargé de recherche, IJL, CNRS, Université de Lorraine



## Remerciements

---

*Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit n'aurait pas été possible sans la contribution et le soutien de nombreuses personnes que je tiens à remercier chaleureusement.*

*Je tiens à remercier vivement mon directeur de thèse, Gérard HENRION, pour son intérêt, son soutien, sa grande disponibilité, ainsi pour sa rigueur scientifique qui m'ont beaucoup aidé durant cette thèse.*

*J'adresse un remerciement spécial à Stéphane CUYNET, mon encadrant de thèse, pour la confiance qui m'a accordé pour relever le défi que représente ce projet. Je te remercie vivement pour ton esprit scientifique, tes encouragements, tes motivations, ta grande disponibilité et ton implication sur ce sujet, ainsi que pour nos échanges scientifiques qu'on faisait fréquemment dans la salle de manip, mais aussi dans ton bureau. Grâce à toi, j'ai pu apprendre et apprécier plus cette activité qui est la recherche scientifique. Je n'oublierai jamais que lors des moments de difficulté, de doute et de faiblesse, tu étais toujours là pour me remonter le moral et pour m'aider que ça soit dans le côté scientifique ou personnel. Je te suis reconnaissant, et je te dirai que nos échanges scientifiques ne s'arrêteront pas à cette thèse ;)*

*Je tiens à remercier Thierry BELMONTE, directeur de l'institut Jean Lamour, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, ainsi que pour sa bienveillance et pour les échanges scientifiques qu'on a eu par rapport à mon sujet de thèse dont t'as toujours témoigné un grand intérêt scientifique.*

*Je souhaite adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté sur ce sujet de thèse, pour leurs remarques pertinentes, et les échanges scientifiques qu'on a eu lors de la soutenance de thèse. En premier lieu, Mesdames Stéphanie ROUALDES, maître de conférences à l'université de Montpellier et Myrtil KAHN, directrice de recherche à l'université de Toulouse pour avoir rapporté mon travail de thèse et pour leur qualité de relecture. Je tiens à remercier Monsieur Patrice RAYNAUD, directeur de recherche à l'université de Toulouse de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma thèse. Je remercie Monsieur*

*Christophe CARDINAUD, directeur de recherche à l'université de Nantes d'avoir évalué mon travail de thèse.*

*Je tiens également à remercier les personnes qui ont participé au bon déroulement de ces travaux. Ce sont les différents personnels techniques ; Ghouti MEDJAHDI du département CC X-Gamma de m'avoir formé et assisté dans quelques mesures de DRX avec l'Xpert Pro MPD, notamment celles qui requièrent de travailler sous atmosphère contrôlée à haute température. Merci pour la patience dont tu as fait preuve lors de mes allers-retours dans ton bureau pour chacune de mes requêtes. Je tiens également à remercier avec vigueur Lionel ARANDA, de m'avoir formé sur l'analyse thermogravimétrique, couplé avec la spectrométrie de masse, dont je suis devenu autonome. Merci également pour ta disponibilité et ton aide précieuse pour interpréter les différents résultats obtenus. Un grand merci particulier pour Vanessa FIERRO, Alain CELZARD, et Rafael CANEVESI du site d'IJL à l'Epinal pour leurs fortes implications aux mesures d'adsorption des MOFs. Je tiens également à remercier vivement Maria TERESA IZQUIERDO du Instituto de Carboquímica ICB CSIC, à Saragosse, en Espagne pour les mesures XPS réalisées sur nos échantillons. Merci également à Sandrine Mattieu, de m'avoir formé sur le MEB, dont je suis devenu autonome et qui m'a vraiment servi durant toute ma thèse. Un grand merci à Cédric NOEL, de m'avoir assisté avec les différentes mesures par spectroscopie d'émission optique, dont ton expertise et ta disponibilité furent une aide précieuse à la fois pour synchroniser l'acquisition du spectromètre avec la durée de la décharge plasma, et aussi pour l'interprétation des spectres obtenus. Je remercie aussi l'ensemble du département CC Ermione pour l'assistance informatique efficace.*

*Un merci est également adressé aux personnels administratifs qui ont également assuré le bon déroulement de mes travaux. Ce travail de fond ne se voit pas mais il est pourtant bien là. C'est pourquoi je remercie profondément Amandine REITER pour ta disponibilité aux diverses démarches administratives. Je remercie également Valérie FRANK, et Marine JACQUEMIN, pour vos gestions de mes commandes, mes ordres de mission, etc. Et je remercie Christine SARTORI, pour son soutien administratif à l'école doctorale.*

*Je tiendrais à remercier l'ensemble des personnes que j'ai côtoyé à l'IJL pour vos gentillesse, vos bienveillances, pour les petites discussions partagées dans les couloirs, dans la cafétéria, etc.*

*Durant ces trois ans et demi, j'ai pu partager de très bons moments en compagnie des doctorants, post-doctorants. Je ne peux pas les citer tous mais je remercie tout particulièrement Dimitri, Ronny, Ferial, Arthur, Vincent, Corentin, Anya, Ziad, Abderrezak, Fahd, Christy, Alexis, Olivier, Lilian... pour leur aide tout le long de cette thèse.*

*Je tiens à rendre hommage également à tous mes professeurs, chercheurs avec qui j'ai eu l'occasion d'apprendre et me développer durant mes huit années d'études universitaires, plus particulièrement à Saïd BENMOKHTAR, Abdeslam EL BOUARI, et Brahim ORAYECH.*

*Je tiens à témoigner ma gratitude à ma mère Khadija, de m'avoir toujours poussé de donner le meilleur de moi-même, et qui m'a toujours soutenu et encouragé à suivre mes rêves « et voilà un grand rêve s'est réalisé !! ». Je remercie également mon frère Zakaria, et ma sœur Abir pour leur soutien et encouragement. Cette réussite est la vôtre aussi.*

*Mes derniers remerciements iront à la personne qui m'a beaucoup surmonté aux moments de stress, déception, larmes, chagrins, craintes, etc., mais aussi qui a cru en moi depuis le premier jour, qui a partagé avec moi des moments de joie, de bonheur et de réussite. Merci pour tout ce que t'as fait pour moi Débora, les mots ne suffira pas pour t'exprimer, tu es spéciale, et je te rends hommage dans ce manuscrit.*





Human potential is not of any kind of measurable limit. It can go as far as you have the courage to walk.

“Sadhguru”



# Table des matières

<b>Table des matières</b> .....	vii
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I. Etat de l'art</b> .....	7
<b>1.1. Les MOF (metal-organic frameworks)</b> .....	7
1.1.1. Contexte .....	7
1.1.2. Synthèse des MOF .....	11
1.1.3. Propriétés .....	15
1.1.4. Fonctionnalisation des MOF .....	21
<b>1.2. Conception des MOF fonctionnalisés par traitement plasma</b> .....	30
1.2.1. Traitement plasma .....	30
1.2.2. Décharge à barrière diélectrique .....	32
<b>1.3. Objectif principal de la thèse</b> .....	39
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b> .....	41
<b>2.1. Description du dispositif expérimental</b> .....	41
2.1.1. Le réacteur plasma DBD .....	41
2.1.2. Le système électrique DBD impulsionnel .....	43
2.1.3. Système de mesure de la pression .....	45
2.1.4. Le système de contrôle de gaz .....	45
<b>2.2. Structure et propriétés des MOF étudiés</b> .....	46
2.2.1. MOF-5 .....	46
2.2.2. MIL-53 Al .....	48
<b>2.3. Outils de diagnostics de la décharge DBD impulsionnelle</b> .....	49
2.3.1. Mesures électriques .....	49
2.3.2. Spectroscopie d'émission optique (SEO) .....	50
<b>2.4. Outils de caractérisation des matériaux</b> .....	52
2.4.2. Diffraction des rayons X (DRX) .....	53
2.4.3. L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM) .....	54
2.4.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) .....	55

2.4.5.	Caractérisation texturale et d'adsorption des MOF .....	56
2.4.6.	Stockage, conservation et préparation des échantillons en boîte à gants .....	57
<b>Chapitre III : Pré-fonctionnalisation par greffage des groupements amine sur le ligand organique acide téréphtalique par DBD.</b> .....		<b>59</b>
<b>3.1. Etude des conditions expérimentales pour la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique.</b>		<b>59</b>
3.1.1.	Décharge DBD impulsionnelle en mélange N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	59
3.1.2.	Décharge DBD impulsionnelle en mélange Ar/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> .....	64
3.1.3.	Décharge DBD impulsionnelle en NH <sub>3</sub> .....	66
3.1.4.	Caractéristiques courant-tension d'une décharge DBD impulsionnelle en ammoniac avec variation de la distance inter-électrode.....	70
<b>3.2. Etude de la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique par DBD.</b>		<b>73</b>
3.2.1.	Diagnostic plasma : caractéristiques courant-tension de la décharge .....	74
3.2.2.	Diagnostic plasma : spectroscopie d'émission optique .....	77
3.2.3.	Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage.....	79
3.2.4.	Analyse structurale par diffraction des rayons X .....	81
3.2.5.	Analyse thermogravimétrique-spectrométrie de masse .....	82
3.2.6.	Analyse chimique par XPS .....	84
<b>3.3. Résumé/Conclusion</b>		<b>87</b>
<b>Chapitre IV. Etude de la fonctionnalisation par greffage/insertion de fonctions azotés sur des MOF par DBD</b> .....		<b>89</b>
<b>4.1. Etude de la fonctionnalisation de MOF-5 par DBD</b>		<b>89</b>
4.1.1.	Diagnostic plasma durant le traitement DBD du MOF-5 .....	89
4.1.2.	Caractérisation du MOF-5 .....	91
4.1.3.	Synthèse des résultats sur la fonctionnalisation par DBD en NH <sub>3</sub> du MOF-5 .....	114
<b>4.2. Etude de la fonctionnalisation du MIL-53 Al par DBD</b>		<b>115</b>
4.2.2.	Caractérisation du MIL-53 Al.....	116
4.2.3.	Synthèse des résultats sur la fonctionnalisation du MIL-53 Al par DBD en NH <sub>3</sub> .....	138
<b>4.3. Résumé/conclusion</b>		<b>139</b>
<b>Conclusion et perspectives</b> .....		<b>143</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....		<b>151</b>
<b>Abstract</b> .....		<b>173</b>
<b>Résumé</b> .....		<b>174</b>





# Introduction générale

---

La découverte des polymères de coordination poreux, communément connus sous le nom « MOF » (Metal-Organic Frameworks) dans les années 1990 fut perçue comme une avancée primordiale dans le monde des matériaux poreux. Ces composés sont des matériaux hybrides construits à partir d'entités inorganiques métalliques et organiques, qui interagissent entre elles par le biais d'interactions iono-covalentes pour former des matériaux multidimensionnels, cristallins et poreux. De par leur caractère poreux, les réseaux organométalliques suscitent un intérêt particulier auprès de la communauté scientifique. On les retrouve par conséquent dans de nombreux domaines applicatifs, tels que les domaines liés au stockage et à la séparation des gaz, à la catalyse, à l'optique, etc.

Par ailleurs, l'un des avantages principaux de ces matériaux repose sur la possibilité de moduler leurs propriétés telles que la taille des pores pour en améliorer les propriétés d'adsorption, la stabilité chimique, les propriétés optiques, etc. En effet, la grande variété d'ions métalliques combinée aux abondantes possibilités de synthèse de ligands organiques permet de concevoir et d'élaborer une multitude de MOF avec des propriétés uniques. De plus, leurs propriétés peuvent également être modifiées, voire améliorées par le biais de fonctionnalisations ciblées. Cette fonctionnalisation des réseaux organométalliques fait encore l'objet d'études spécifiquement consacrées au développement de MOF, notamment pour les domaines applicatifs suscités. D'une manière générale, deux approches principales par voie chimique humide sont utilisées pour fonctionnaliser ces composés. La première s'attache à une étape de pré-fonctionnalisation : cette approche implique l'ajout d'un groupement fonctionnel (-Br, -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, etc.) sur le ligand organique de base, avant la synthèse du MOF. La seconde consiste en une étape de modification post-synthétique. Contrairement à la pré-fonctionnalisation, cette approche vise à modifier chimiquement le matériau après sa synthèse. Pour cette dernière fonctionnalisation, le type et le nombre de groupements fonctionnels qui peuvent être introduits sont contrôlés.

Néanmoins, quelle que soit l'approche choisie, la fonctionnalisation d'un MOF par voie chimique humide peut rencontrer certaines contraintes. En effet, la formation d'un MOF à travers

des ligands pré-fonctionnalisés est généralement limitée par la synthèse solvothermale elle-même. Dans des conditions solvothermales, les ligands contenant des fonctionnalités qui sont thermiquement labiles (par exemple, des hydroxyles, des acides carboxyliques) ou qui ont une solubilité limitée empêcheront la formation du MOF. L'introduction de tels groupes nécessite des conditions de réaction alternatives qui sont souvent non triviales et chronophages. Par ailleurs, le solvant utilisé dans la procédure pourrait également entraver l'efficacité du mécanisme chimique de la modification post-synthétique. À ce jour, la plupart des modifications post-synthétiques réussies doivent être réalisées en conditions hétérogènes (solide-liquide) en rinçant un MOF solide dans une solution liquide contenant un agent réactif. Cependant, les conditions synthétiques des modifications post-synthétiques nécessitent des temps de réaction relativement longs et des températures élevées que de nombreux MOF ne peuvent supporter sans que leur intégrité structurale ne soit compromise. Pour les MOF pouvant résister à de telles conditions, les rendements ne sont que faibles à modérés.

Compte tenu de ces limitations, et dans le cadre de ce sujet de thèse, une troisième voie de fonctionnalisation est considérée par voie chimique sèche, par le biais d'un traitement plasma froid de type décharge à barrière diélectrique (DBD). Il s'agit donc d'une nouvelle thématique multidisciplinaire à part entière. En effet, les traitements plasmas sont largement utilisés pour fonctionnaliser différents matériaux, par exemple les polymères, les cotons, les bois, les métaux etc. Les atouts des traitements par plasma froid reposent sur des facteurs tels que :

- ✓ le bombardement de la surface d'un matériau par des espèces énergétiques du plasma pouvant engendrer une rupture de certaines liaisons covalentes et la formation de radicaux libres. Ces radicaux réagissent avec les espèces actives du plasma, ce qui se traduit par la formation de groupements chimiques fonctionnels à la surface des matériaux selon la nature de la phase gazeuse initiale ;
- ✓ des conditions sèches, réduisant ainsi l'utilisation de produits chimiques et de solvants, et donc l'énergie pour recycler ou éliminer les produits résiduels. Cela peut contribuer à rendre un procédé de traitement global plus écologique.



Le projet de recherche de cette thèse est ici orienté vers l'étude de la fonctionnalisation des MOF par voie chimique sèche, précisément par procédé plasma de type DBD impulsionnelle (IDBD - impulse dielectric barrier discharge). À notre connaissance, aucun procédé de fonctionnalisation généralisée des MOF par plasma n'est encore établi dans la bibliographie. Il s'agit donc de travaux de recherche de thèse à portée exploratoire. Pour cela, une étude paramétrique de la décharge en régime IDBD est réalisée afin de déterminer les conditions optimales permettant la fonctionnalisation des MOF par des groupements de type amine. Les variables paramétriques du procédé IDBD mis en œuvre concernent la tension de la décharge, la pression du gaz environnant, la nature du gaz ou du mélange gazeux, la distance inter-diélectriques. Une fois ces paramètres définis, la suite consiste donc à réaliser des traitements plasma sur un ligand organique, ici de l'acide téréphtalique, connu comme étant le ligand le plus utilisé dans la synthèse des MOF, et étudier la pré-fonctionnalisation par greffage/insertion de groupements amine. Le procédé IDBD est ensuite également investigué dans le cadre de la modification post-synthétique des MOF par greffage de groupements amine. Deux matériaux en particulier font l'objet de cette partie de l'étude, il s'agit d'un MOF à base de zinc dit « MOF-5 » et un MOF à base d'aluminium dénommé « MIL-53 Al ».

Ce manuscrit de thèse se divise ainsi en quatre chapitres présentés succinctement ci-dessous.

- ✓ Le premier chapitre présente d'abord l'état de l'art sur les réseaux organométalliques (MOF), leur synthèse et leurs propriétés, ainsi que sur les différentes voies de fonctionnalisation de ces matériaux. Des généralités et notions sur les traitements plasma sont également présentées. Cela concerne plus particulièrement la décharge à barrière diélectrique (DBD), le principe de fonctionnement de ce procédé, la stratégie adoptée pour réaliser les traitements DBD dans le but de greffer des groupements amine sur les matériaux étudiés. Les objectifs de travail de cette thèse y sont également détaillés.
- ✓ Le deuxième chapitre est dédié à la description du matériel mis en œuvre durant cette thèse. Les deux premières parties de ce chapitre concernent la description du réacteur utilisé pour réaliser les traitements DBD, ainsi que ses différentes composantes et les outils de diagnostics des plasmas mis en œuvre. La troisième partie est dédiée à la description des

techniques utilisées d'analyse et de caractérisation structurale, texturale et chimique des matériaux.

- ✓ Le troisième chapitre présente les tout premiers résultats obtenus de cette thèse exploratoire. Celui-ci est divisé en deux parties. La première partie est une étude paramétrique de la décharge DBD impulsionnelle permettant ainsi d'identifier et de déterminer les paramètres plasma DBD optimum permettant la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique par des groupements amine. Différentes conditions de décharge sont étudiées pour définir laquelle est la plus propice à réaliser les traitements sur notre matériau de base, dans notre cas sous forme de poudre. L'étude est réalisée par des caractéristiques courant-tension, permettant ainsi d'avoir un suivi de l'évolution et du développement du courant et de la tension de la décharge au cours du traitement DBD. Entre temps, des mesures par spectroscopie d'émission optique (SEO) sont réalisées pour avoir une idée sur les espèces actives présentes dans le plasma. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude de la pré-fonctionnalisation du ligand organique « acide téréphtalique » par un traitement DBD pour des conditions plasma prédéfinies. L'objectif de cette étude est de valider la faisabilité et l'efficacité du traitement DBD pour pré-fonctionnaliser l'acide téréphtalique. Le déploiement des diagnostics plasma suscités durant le traitement de l'acide téréphtalique est également évoqué. L'acide téréphtalique traité par DBD est ensuite caractérisé par MEB, par DRX, par ATG-SM et par XPS pour valider si le greffage des groupements amine est atteint grâce au traitement DBD.
- ✓ Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de la fonctionnalisation par un traitement DBD de deux MOF commerciaux préalablement synthétisés à base d'acide téréphtalique comme ligand organique. En l'occurrence, le procédé de type IDBD établi dans le troisième chapitre est employé cette fois-ci pour le traitement de ces matériaux. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties. La première partie traite l'étude de la fonctionnalisation du MOF-5 par DBD ; la deuxième partie concerne l'étude de la fonctionnalisation du MIL-53 Al par DBD. Similairement, dans les deux parties, des diagnostics plasma sont mis en œuvre, en réalisant des mesures de courant et de tension, ainsi que de la spectroscopie d'émission optique. En outre, la caractérisation des matériaux après traitement est également réalisée

par MEB, par DRX, par ATG-SM, par XPS, et finalement par des mesures d'isothermes d'adsorption pour la caractérisation texturale. Pour le côté applicatif, des mesures de capacité d'adsorption d'hydrogène sont également étudiées.

- ✓ La conclusion générale reprend les principaux résultats de ce travail et discute de quelques perspectives de poursuite de ces études de fonctionnalisation des MOF par plasma.



# Chapitre I. Etat de l'art

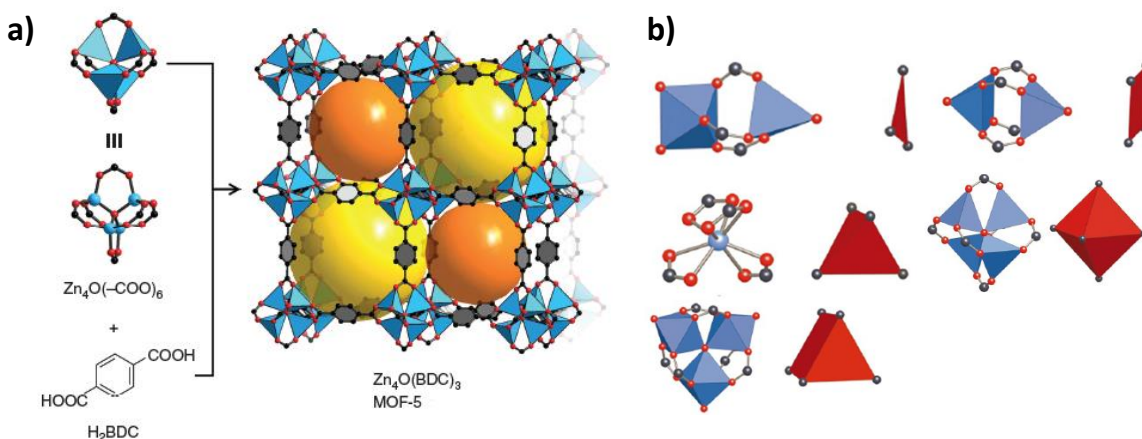
## 1.1. Les MOF (metal-organic frameworks)

### 1.1.1. Contexte

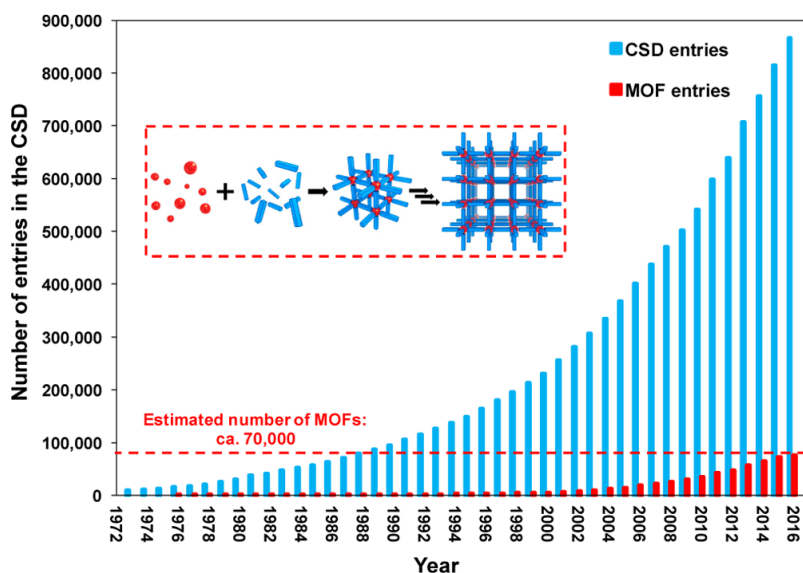
Les metal-organic frameworks (MOF), également connus comme polymères de coordination poreux sont des solides hybrides formés par auto-assemblage de blocs d'unités secondaires (secondary building units - SBU) d'entités inorganiques métalliques connectées entre elles par des ligands organiques via des interactions iono-covalentes. Une illustration de ce type de structure est proposée en figure 1.1. Les MOF sont alors des matériaux de réseaux multidimensionnels, cristallins et poreux présentant une grande diversité de structure et de composition. Dès lors, leur nature intrinsèque leur confère des propriétés physico-chimiques impressionnantes, notamment une porosité élevée avec une grande variété de tailles et topologies de pores pouvant aller jusqu'à 98 Å, et de grandes surfaces spécifiques qui peuvent atteindre des valeurs de 10000 m<sup>2</sup>/g (modèle de Langmuir) [1]. La grande variété d'ions métalliques qui peuvent être utilisés avec différents ligands organiques permet de concevoir et d'élaborer théoriquement une multitude de MOF avec les propriétés souhaitées [2]. Les premiers travaux publiés sur ces matériaux ont été réalisés par le groupe de Yaghi *et al.* [3-6]. En effet, ces auteurs ont réussi à démontrer qu'en reliant les ions métalliques avec des ligands organiques carboxylate, il était alors possible de former des structures rigides et stables avec une porosité considérable. La rigidité et la stabilité du réseau provient de la forte liaison chimique du couple métal-oxygène (M-O) qui lui permet de ne pas s'écrouler sur lui-même lors d'étapes d'activation du matériau après la synthèse ou lors de cycles de stockage et relargage de gaz par exemple [7].

Le centre de données cristallographiques de Cambridge (CCDC), référence mondiale pour la classification et la codification des structures cristallines connues [8] recense aujourd'hui plus de 70000 structures de MOF connues avec une augmentation drastique au cours de la dernière décennie (fig. 1.2). Selon la tendance qui s'affiche, le nombre de MOF synthétisés ne cesse d'augmenter, ce qui les rend applicables aux divers domaines scientifiques, en particulier au

stockage et à la séparation des gaz [9-12], à la catalyse hétérogène [13-15], à la détection chimique [16-18] ou encore à la luminescence optique [19-21].

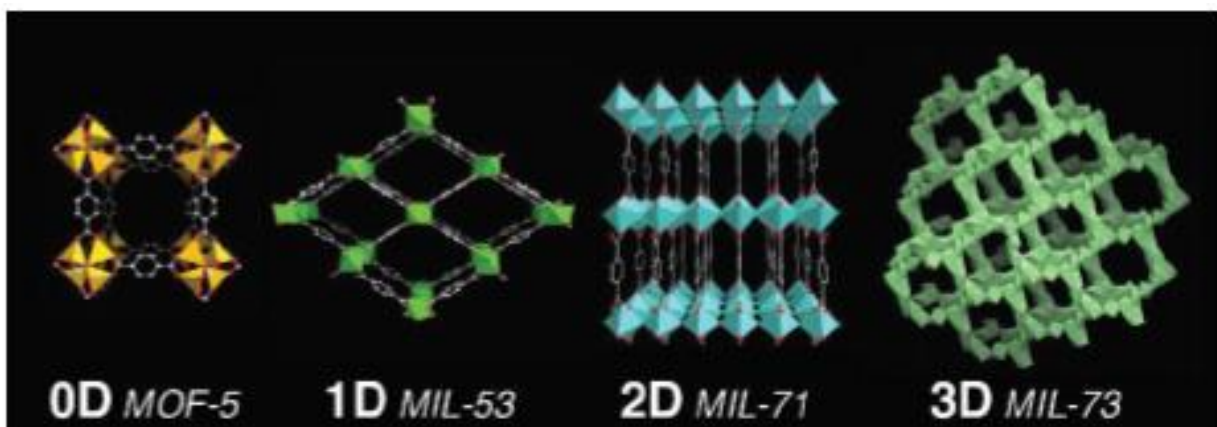


**Figure 1.1. a.** Structure du MOF-5 construite à partir de blocs d'unités secondaires de Zn<sub>4</sub>O (-COO)<sub>6</sub> liés entre eux par des ligands organiques H<sub>2</sub>BDC (acide téréphtalique). La structure comporte une alternance de cavités larges (sphères jaunes de diamètre 15.1 Å) et de cavités petites (sphères orange de diamètre 11 Å). Légende ; noir : C, rouge : O, polyèdre bleu ciel : Zn [22], **b.** Exemples de blocs d'unités secondaires (SBU) inorganiques avec leur représentation géométrique associée (en rouge) selon O. Yaghi. Légende : noir : C, rouge : O, polyèdre bleu: métal [23]



**Figure 1.2.** Croissance d'entrées de CSD et MOF entre 1972 et 2016 [24]

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques, dont les MOF font partie, représentent des réseaux multidimensionnels variés. La classification de ces composés est conditionnée par la dimensionnalité de leurs entités inorganiques, comme démontrée en figure 1.3, ainsi que de leurs connectivités organiques M-L-M (métal-ligand-métal). La somme de ces deux éléments donne la dimensionnalité générale de la structure, qui se résume sur cette notation  $I^nO^m$  (I : inorganique, O : organique, avec n et m la dimensionnalité de l'entité inorganique et la dimensionnalité du ligand de pontage M-L-M). Les différentes combinaisons possibles des matériaux hybrides organiques-inorganiques sont regroupées dans le tableau 1. À titre d'exemple le MOF-5 : la dimensionnalité de son réseau inorganique est de 0, tandis que la connectivité organique M-L-M est égale à 3 ( $I^0O^3$ ). En l'occurrence, la structure est tridimensionnelle.



**Figure 1.3.** Exemples de MOF (MOF-5, MIL-53, MIL-71, MIL-73) aux quatre dimensionnalités des réseaux inorganiques selon Férey et al. [25]

**Tableau 1.1.** Classification des matériaux hybrides organiques-inorganiques [26]

**Dimensionnalité de la connectivité inorganique ( $I^n$ ,  $n=0-3$ )**

	$0$	$1$	$2$	$3$
$0$	Complexes moléculaires $I^0O^0$	Chaînes inorganiques hybrides $I^1O^0$	Couches inorganiques hybrides $I^2O^0$	Hybrides inorganiques 3D $I^3O^0$
$1$	Chaîne de polymères de coordination $I^0O^1$	Couches organiques-inorganiques mélangées $I^1O^1$	Réseaux 3D organiques-inorganiques mélangés $I^2O^1$	-
$2$	Polymères de coordination en couches $I^0O^2$	Réseaux 3D organiques-inorganiques mélangés $I^1O^2$	-	-
$3$	Polymères de coordination 3D $I^0O^3$	-	-	-

Connectivité Métal-Organique-Métal ( $O^m$ ,  $m=0-3$ )

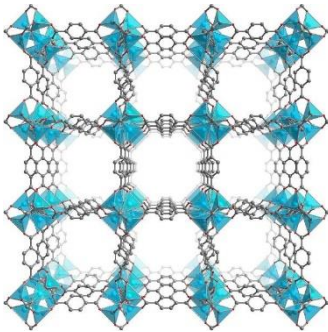
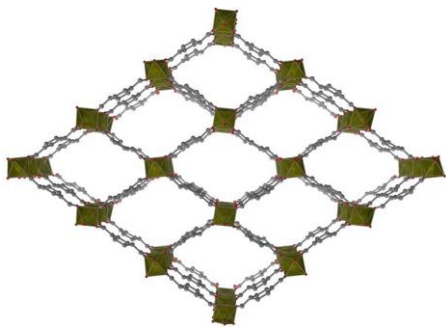
La terminologie des MOF fait référence aux propriétés du réseau ou au nom de l'institut/université du groupe qui l'a synthétisé. Plusieurs nomenclatures sont utilisées. On présente les plus répandues, avec  $n$  représentant un nombre entier d'ordre chronologique/incrémental :

- MOF- $n$  : (metal-organic frameworks) le terme général utilisé [27],
- HKUST- $n$  : (Hong Kong University of Science and Technology) [28],
- MIL- $n$  : (Materials of Institut Lavoisier) [29],
- UiO- $n$  : (University of Oslo) [30].

Le tableau 1.2 présente les différents MOF commerciaux utilisés dans le cadre de cette thèse. Il s'agit du MOF-5 et MIL-53 Al (Basolite A100).

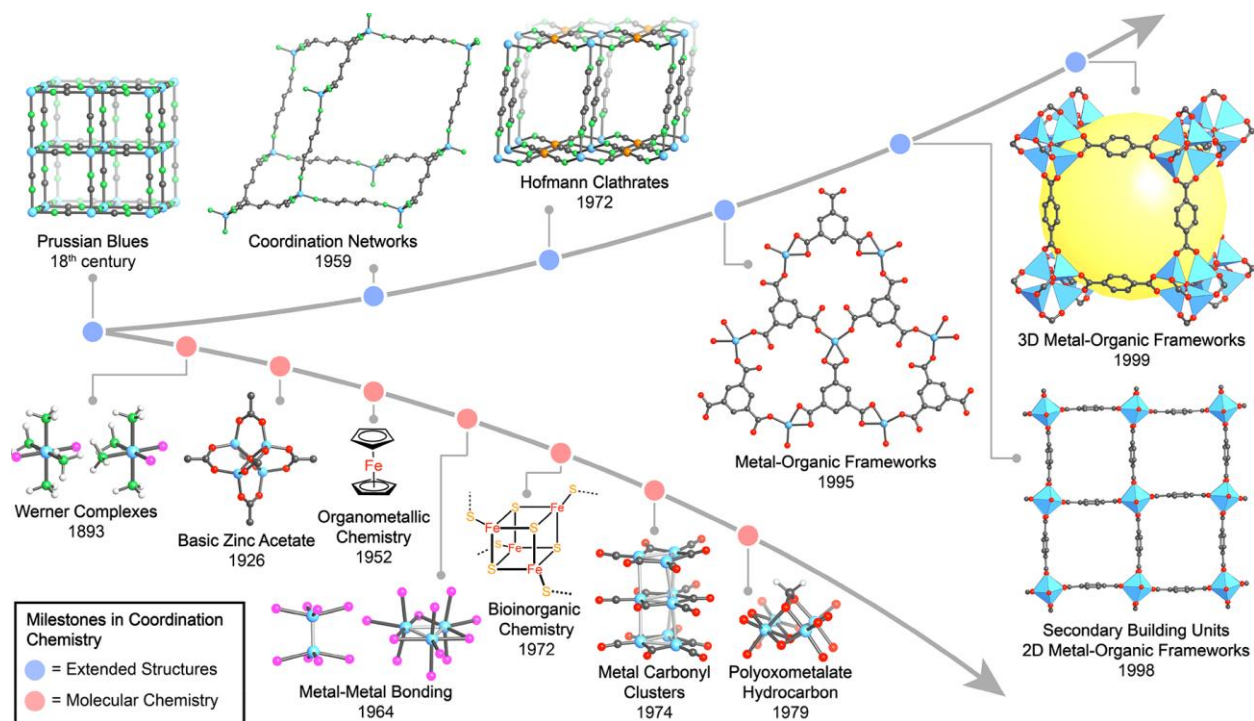


**Tableau 1.2.** Liste des MOF utilisés dans le cadre de cette thèse.

Nom commercial	MOF-5	MIL-53 Al
Métal	Zn	Al
Ligand	Acide téréphtalique	Acide téréphtalique
1 <sup>ère</sup> élaboration	1999 par Yaghi <i>et al.</i> [6]	2004 par Férey <i>et al.</i> [32]
Structure		
Fournisseur commercial	Material Center TU Dresden	Sigma Aldrich

### 1.1.2. Synthèse des MOF

Historiquement, il semble que la synthèse de MOF soit issue des recherches menées dans le domaine de la chimie de coordination, précisément depuis la publication en 1893 des travaux fondateurs d'Alfred Werner sur l'arrangement spatial des ligands autour des centres métalliques aux complexes de coordination [33]. Le domaine de la chimie de coordination a connu un développement remarquable favorisé par la compréhension des liaisons de coordination aux domaines des complexes moléculaires et structures étendues. Par la suite, de nombreux composés ont été synthétisés, en particulier les polymères de coordination [34], les organométalliques [35], les composés clathrates [36] et, dernièrement, les MOF [3,6]. La figure 1.4 illustre une chronologie du développement de la chimie de coordination.



**Figure 1.4.** Chronologie de progrès de la chimie de coordination depuis la synthèse de la première structure étendue “bleu de Prusse” et l’élaboration de complexes métalliques de Werner jusqu’au développement des MOF [37]

La synthèse des MOF nécessite d’établir des conditions spécifiques afin de former des blocs d’unités secondaires (SBU) d’entités métalliques bien définies sans décomposer le ligand organique. En parallèle, d’un point de vue thermodynamique et cinétique, la cristallisation doit être appropriée pour permettre la nucléation et la croissance de la phase désirée. La formation des MOF est alors conditionnée par de nombreux paramètres. Ceux-ci peuvent être compositionnels tels que le rapport molaire et la concentration des réactifs, les solvants utilisés, le pH, etc. Il peut également s’agir des paramètres du procédé tels que la pression, la température voire le temps de la réaction. En l’occurrence, ces paramètres ont une influence non seulement sur la topologie du matériau obtenu, mais également sur la taille des cristaux et la pureté atteinte du composé. De nombreuses méthodes de synthèse se sont développées pour optimiser ces caractéristiques, la figure 1.5 regroupe les différentes voies de synthèse des MOF. On peut les classer en deux types : méthodes conventionnelles et non conventionnelles.

### Méthodes conventionnelles:

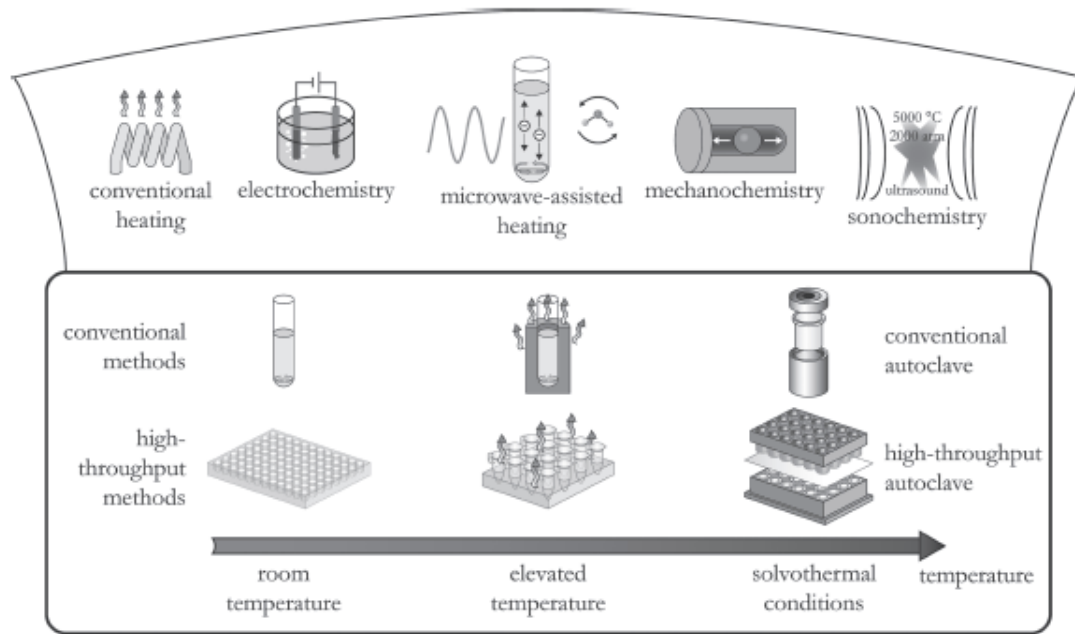
- **La synthèse solvothermale** est la méthode la plus connue et utilisée pour synthétiser les MOF [38-41]. Elle consiste à faire réagir le précurseur de sel métallique et de ligand organique comme produits de départ dans un solvant (eau, alcool, acétone, diméthyle, etc.) au-dessus de la température d'ébullition du solvant dans un récipient fermé de type autoclave métallique avec réacteur en téflon ou tubes en verre scellés par exemple. Ceci génère une pression autogène qui contribue à améliorer la solubilité du matériau.
- **La méthode d'évaporation lente** ne requiert pas d'énergie supplémentaire pour la synthèse puisqu'elle est généralement effectuée à température ambiante. L'inconvénient de cette technique repose sur la durée de synthèse qui est relativement longue par rapport à la synthèse solvothermale. Selon cette voie de synthèse, les précurseurs sont mélangés dans une solution ; on laisse ensuite le solvant s'évaporer à température ambiante pour récupérer le matériau formé [42].

### Méthodes non conventionnelles:

- **La synthèse électrochimique** présente de nombreux avantages par rapport aux méthodes conventionnelles de synthèse, notamment un temps court de synthèse, la non nécessité de sel métallique, et donc la séparation des anions n'est pas requise, ou encore des conditions douces de synthèse. En 2005, les chercheurs de la société BASF ont réussi à synthétiser le HKUST-1 à grande échelle industrielle [43]. Depuis lors, cette méthode a été largement utilisée pour former des MOF de type Zn-MOF, Cu-MOF et Al-MOF [44]. La dissolution anodique est la voie de synthèse électrochimique la plus répandue pour préparer les MOF [45]. Dans ce cas, une électrode est immergée dans une solution contenant un électrolyte de support et un ligand organique. Lorsqu'une tension positive est appliquée à l'électrode (anode), celle-ci se dissout et les ions métalliques sont libérés près de la surface d'électrode. Ces ions métalliques réagissent ensuite chimiquement avec les ligands organiques pour former une couche de MOF à la surface de l'électrode.
- **La synthèse assistée par irradiation micro-onde** : l'apport d'énergie par irradiation micro-onde est une méthode principalement utilisée en chimie organique [46, 47]. Son

principe est basé sur l'interaction entre les ondes électromagnétiques et les charges électriques mobiles, telles que les molécules polaires du solvant ou des ions dans la solution. Les avantages de cette voie de synthèse incluent une efficacité élevée, un temps de cristallisation court par rapport à la synthèse hydrothermale, une cinétique rapide de réaction, une sélectivité de phase et une grande pureté du produit. [48, 49].

- **La synthèse mécano-chimique :** la mécano-chimie consiste à effectuer une réaction chimique via une force mécanique. Cette méthode est largement utilisée en chimie inorganique et en chimie des polymères [50, 51]. En 2006, Stuart James *et al.* [52] sont les premiers à synthétiser un MOF ( $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ ) en broyant par mécano-synthèse l'acétate de cuivre et l'acide isonicotinique. Cette méthode présente de nombreux avantages, en particulier un faible coût de synthèse puisqu'elle peut s'effectuer à température ambiante sans solvant et avec un temps de réaction court. De plus, dans certains cas, les sels métalliques peuvent être remplacés par des oxydes métalliques, ce qui résulte en la formation d'eau comme seul produit secondaire après la synthèse.
- **La synthèse sono-chimique :** la sono-chimie désigne toutes réactions chimiques en solution qui utilisent l'énergie d'ondes acoustiques, notamment des ultrasons, traversant un solvant. Les ultrasons en se propageant dans un liquide produisent un phénomène physique appelé cavitation ; il s'agit de la formation, dans le liquide, de petites bulles de vapeur qui grossissent jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent d'une façon extrêmement violente. L'énergie ponctuelle ainsi libérée peut être utilisée par des réactifs présents dans le liquide qui joue le rôle de solvant et donner lieu à une réaction chimique, chaque bulle de cavitation se comportant comme un micro-réacteur. La sono-chimie a été largement utilisée pour la synthèse organique et la synthèse de nanomatériaux [53, 54]. Bien que déjà utilisée pour la synthèse des MOF [55], cette voie reste peu explorée pour la synthèse de ces matériaux.



**Figure 1.5.** Aperçu des méthodes de synthèse et des températures de réaction possibles pour la formation des MOF [56].

### 1.1.3. Propriétés

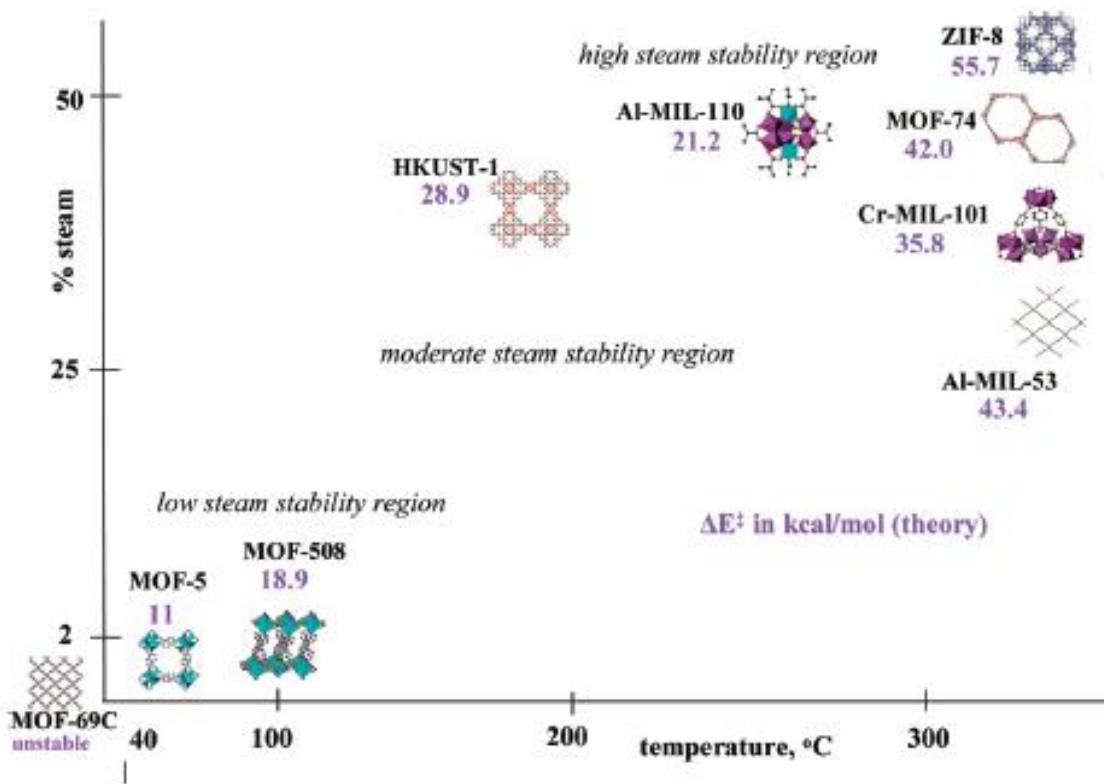
#### 1.1.3.1. Stabilité des MOF

Bien qu'un nombre important de MOF aient été rapportés dans la bibliographie au cours des deux dernières décennies, ces matériaux souffrent généralement d'une faible stabilité chimique et thermique, en particulier dans des conditions où le taux d'humidité est élevé. Il s'agit pour l'heure d'un des principaux freins à une utilisation généralisée des MOF. Un accent particulier a donc été mis ces dernières années sur ce problème par la communauté scientifique afin d'y remédier.

#### ➤ Stabilité à l'eau

Le manque de stabilité des MOF face à l'eau est sans doute considéré comme l'un des enjeux majeurs à leur utilisation pour des applications pratiques nécessitant un contact direct avec l'eau.

C'est le cas, par exemple, pour les processus de séparation des gaz de combustion, qui peuvent contenir des quantités considérables d'eau, ou pour la catalyse de craquage de l'eau [57, 58], mais également pour des applications propres comme le stockage d'hydrogène au bénéfice des systèmes de piles à combustible [59]. La stabilité de ces matériaux en conditions humides est essentiellement liée à la force des liaisons de coordination. Si la liaison de coordination métal-ligand est assez forte, il est difficile pour la molécule d'eau de substituer la liaison métal-ligand existante via des réactions de déplacement du ligand et/ ou d'hydrolyse [60]. Ainsi, la structure des MOF peut être a priori stable à l'humidité/l'eau. Selon le concept HSAB (Acide-Base de Pearson), les interactions entre les acides et bases de Lewis durs, ou les acides et bases de Lewis mous sont beaucoup plus fortes que celles entre les acides durs et bases molles ou l'inverse [61]. Les métaux ayant des états d'oxydation faibles tels que  $Zn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  (acides mous), qui sont coordonnés avec des ligands carboxylates donneurs d'oxygène O, montrent une faible stabilité chimique vis-à-vis de l'humidité/l'eau. Le MOF-5, ici pris en exemple, est à base du cluster  $Zn_4O$  : il est donc très sensible à l'humidité et est facilement transformé en composé de type MOF-69 [62]. En revanche, les métaux ayant des états d'oxydation élevés avec des densités de charges élevées (acides durs), y compris  $Zr^{4+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ , ont tendance à se coordonner avec des ligands donneurs d'oxygène O (bases dures) pour former des MOF avec une forte liaison de coordination : ces derniers présentent ainsi une bonne stabilité chimique [63]. Les MOF de la famille MIL-n tels que le MIL-53 [32], MIL-100 [64] et MIL-101 [65], ainsi que les MOF de type UiO-n, notamment le UiO-66, UiO-67 et UiO-68 [30] présentent une stabilité remarquable à l'humidité/l'eau. D'autres types de composés stables ont été synthétisés à base de ligands donneurs d'azote N (y compris les imidazoles, pyrazoles, triazoles et tétrazoles) avec des ions métalliques d'acides faibles (tels que  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc). Les ZIFs (Zeolitic Imidazole Frameworks-ZIFs) sont considérés comme parmi les matériaux les plus stables chimiquement et thermiquement [66]. La figure 1.6 présente une carte de stabilité de quelques MOF vis-à-vis de l'eau et de la température [61].



**Figure 1.6.** Diagramme présentant la stabilité hydrothermale de quelques MOF. La position de la structure des MOF présente leur stabilité structurale évaluée par DRX. L'énergie d'activation pour le déplacement du ligand par une molécule d'eau déterminée par modélisation moléculaire est indiquée par les numéros violets (en kcal/mol) [61].

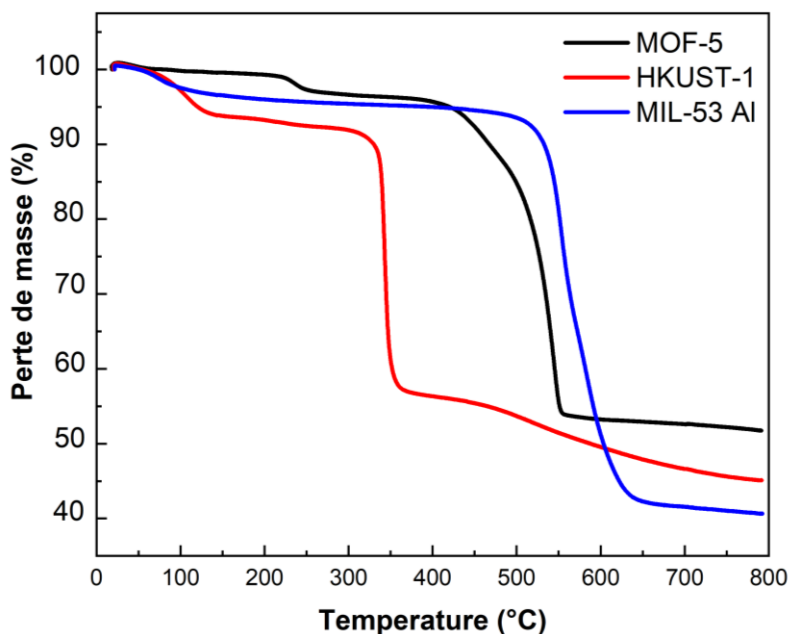
### ➤ Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un MOF est généralement définie par sa capacité à éviter des changements physico-chimiques irréversibles au sein de sa structure lors de chauffages à des températures relativement élevées. Pendant le processus thermique, la dégradation de la structure des MOF peut conduire à une amorphisation [67], à une fusion [68], à une déshydrogénation ou encore à une graphitisation du ligand organique [70, 71]. Ces phénomènes se produisent progressivement au cours de l'étape de chauffage ou lorsque des températures au-delà de la température de décomposition de ces composés sont atteintes ; ceci s'accompagne généralement

par la libération et/ou par la combustion des molécules hôtes, ainsi que par la rupture des liaisons métal-ligand. Il en résulte la formation de sous-produits tels que des oxydes métalliques ou des résidus organiques qui peuvent être utiles comme matériaux [72-74]. D'une manière générale, les caractéristiques d'un ion métallique (état d'oxydation, rayon ionique, nombre de coordination, etc.) jouent un rôle important dans la stabilité thermique d'un MOF. De nombreuses conclusions peuvent être tirées de la bibliographie : un ion métallique dans son état d'oxydation le plus stable conduit à une stabilité thermique plus élevée par rapport aux cations possédant plusieurs états d'oxydation. À titre d'exemple, le  $\text{Fe}^{2+}$  est sensible à l'oxygène. Lors du chauffage, et en présence d'oxygène, il sera toujours converti en  $\text{Fe}^{3+}$  : par conséquent, la cristallinité du MOF possédant cet ion va diminuer, conduisant progressivement à un effondrement de l'ensemble du réseau [75]. En outre, dans le cas des métaux possédant des états d'oxydation les plus stables, plus l'état d'oxydation est élevé, plus la stabilité du MOF est importante. Lorsque des ligands donneurs d'oxygène sont liés avec des ions métalliques trivalents et tétravalents tels que  $\text{Cr}^{3+}$  [29],  $\text{Al}^{3+}$  [32],  $\text{Ln}^{3+}$  [76],  $\text{Zr}^{4+}$  [30], leur stabilité thermique est beaucoup plus élevée qu'avec des métaux monovalents et divalents. Le MIL-53 Al et le UiO-66 restent stable au-dessus de 500 °C [32, 69]. La nature du ligand organique est également un paramètre crucial pour déterminer la stabilité thermique des MOF. Deux types de ligands sont distingués : les ligands oxygénés et les ligands azotés. Les ligands contenant de l'azote sont efficaces pour synthétiser des MOF avec des centres métalliques divalents plutôt qu'avec des ions métalliques de degrés d'oxydation supérieurs. Les ZIFs présentent un excellent exemple dans ce cas, puisqu'il n'y a qu'un seul type de liaison de coordination entre le site azoté et le centre métallique. Cela donne lieu dans la plupart des cas à une stabilité thermique élevée (> 500 °C), contrairement aux autres MOF à base de métaux divalents produits avec des ligands organiques oxygénés [6].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une des techniques les plus utilisées pour déterminer la stabilité thermique de ces matériaux. La figure 1.7 représente des courbes d'ATG de trois MOF (MOF-5, HKUST-1 et MIL-53 Al) réalisées au sein de notre institut. Globalement, ces trois matériaux perdent leurs masses en deux phases principales. La première perte de masse correspond à l'évaporation des solvants (l'eau, DMF...), et la deuxième perte de masse est due à la décomposition du matériau causée par le dépassement de la température de stabilité thermique de chaque matériau. De ces trois matériaux, le MIL-53 Al s'avère être le plus stable thermiquement ( $T^{\circ}_{\text{stabilité}} > 500$  °C), suivi de MOF-5 ( $T^{\circ}_{\text{stabilité}} \sim 400$  °C) et de HKUST-1 ( $T^{\circ}_{\text{stabilité}} \sim 300$  °C).



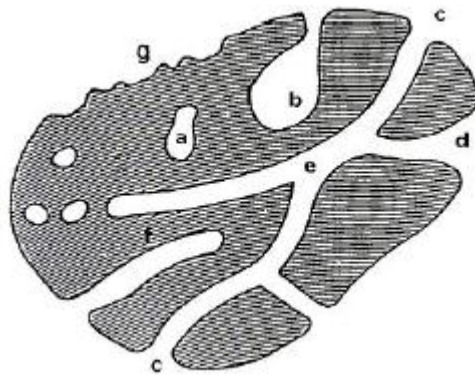


**Figure 1.7.** Courbes d'ATG de MOF-5, HKUST-1 et MIL-53 Al illustrant la stabilité thermique de ces matériaux.

### 1.1.3.2. Porosité

La porosité est indubitablement considérée comme l'une des propriétés principales des MOF. Cette grandeur physique représente l'ensemble des vides perméables aux liquides et gaz accessibles sur un matériau. Elle est définie par le rapport entre le volume des pores et le volume total du matériau considéré.

Les pores d'un matériau peuvent être classés en fonction de leur accessibilité à l'entourage. La schématisation de la figure 1.8 montre que les cavités sont de deux types : les pores ouverts tels que (b), (c), (d), (e) et (f) sont en contact avec la surface externe, et donc peuvent être accessibles aux molécules, ainsi qu'aux ions de l'entourage. Sur ce même type de pore, il est également possible de distinguer les pores borgnes qui sont ouverts uniquement à une extrémité (cas du (b) et (f)), et les pores de passage qui sont ouverts aux deux extrémités (cas du (e)). L'autre type de cavités, nommées pores fermés (a), n'a aucune communication avec la surface externe, et donc ne permet pas l'accès aux molécules et ions [77].

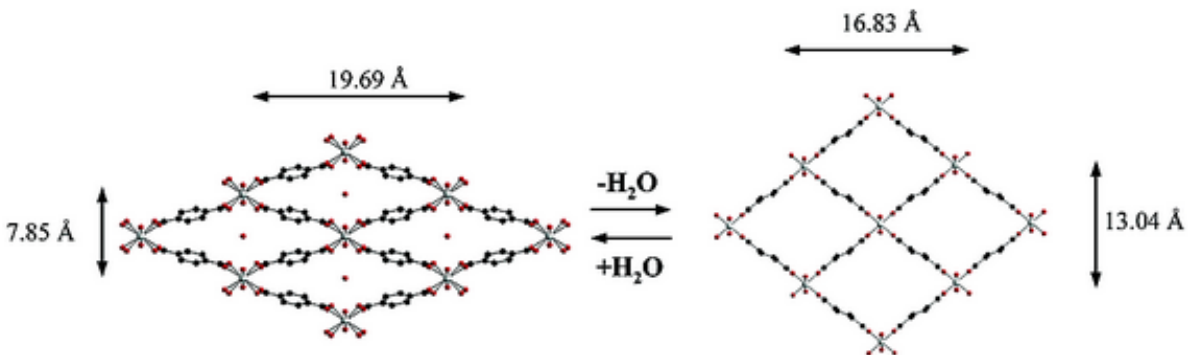


**Figure 1.8.** Schéma représentant les types de cavités présentes dans un matériau poreux [78].

De plus, d'autres classifications des pores sont présentes. L'international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) classe les matériaux poreux en trois catégories, en se basant sur la taille des pores [78] :

- a. les pores dont la largeur dépasse environ 50 nm sont dénommés « macropores » ;
- b. les pores de largeur comprise entre 2 nm et 50 nm sont dénommés « mésopores » ;
- c. les pores avec une largeur inférieure à 2 nm sont dénommés « micropores ».

Sur la base de ce classement, les MOF sont considérés comme des matériaux microporeux, voire mésoporeux avec des tailles de pores pouvant atteindre 98 Å [1]. La porosité des MOF peut être classée en deux types : rigide et flexible. Les composés rigides correspondent à des structures robustes, présentant une porosité constante [79]. Les matériaux MIL-100 [64] et UiO-66 [30] sont des exemples de MOF rigides. Quant aux MOF flexibles, ceux-ci sont connus pour leur flexibilité à gonfler ou à respirer sous des stimuli externes tels que la pression, la température, l'adsorption de gaz ou d'un solvant. Le MIL-53 (Al) est connu pour sa grande amplitude respiratoire réversible entre la forme hydratée et la forme sèche, dont le volume augmente de 50%, comme présenté sur la figure 1.9 [29].



**Figure 1.9.** Phénomène de respiration (breathing) sur le MIL-53 Al [29]

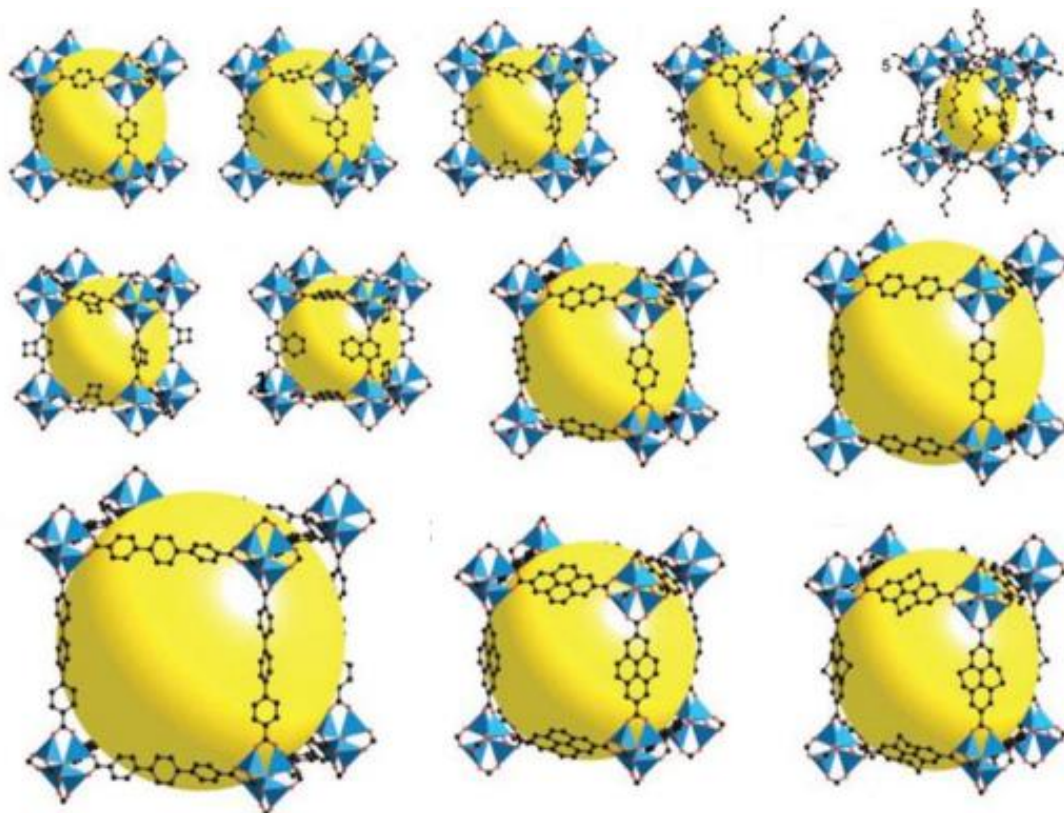
#### 1.1.4. Fonctionnalisation des MOF

Outre la grande variété de combinaisons d'entités organiques et inorganiques utilisées pour concevoir des MOF avec des topologies et caractéristiques désirées, leurs propriétés peuvent également être modulées par le biais de la fonctionnalisation. L'enjeu de cette approche est la synthèse des matériaux possédant des propriétés physico-chimiques optimisées en vue de l'application souhaitée. Il existe deux approches pour fonctionnaliser les MOF : la pré-fonctionnalisation où le ligand organique est fonctionnalisé avant d'être utilisé dans la synthèse du MOF [80-82], et la modification post-synthèse dans laquelle la fonctionnalisation a lieu après la synthèse du MOF [83-85].

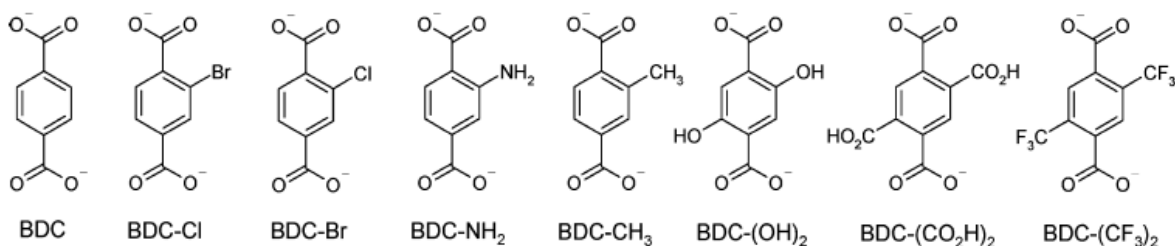
##### 1.1.4.1. Pré-fonctionnalisation

La pré-fonctionnalisation d'un MOF s'effectue au niveau du ligand organique bien avant qu'il soit appliqué dans la synthèse du matériau poreux. Quoique la pré-fonctionnalisation du ligand puisse modifier la topologie du MOF [86], en majeure partie elle ne modifie pas la structure globale du matériau d'origine. En revanche, la porosité du matériau (volume et taille des pores, surface spécifique) est impactée [80]. La pré-fonctionnalisation implique l'ajout d'un groupement fonctionnel sur le ligand organique de base. Cette approche a été initialement développée par le groupe de Yaghi, où une série d'IRMOF (Isorecticular MOF) a été synthétisée à partir de l'acide téréphtalique du MOF-5 (également connu comme IRMOF-1) [80]. Ce ligand de pontage a été pré-fonctionnalisé par des groupements fonctionnels tels que -Br, -NH<sub>2</sub>, -OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -OC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>,

etc. (fig. 1.10). Tous les IRMOF adoptent la même topologie que la structure d'IRMOF-1. Cependant, la taille des pores varie de 3,8 Å à 28,8 Å [80]. Par cette voie, d'autres séries de MOF avec différentes fonctionnalités organiques et topologies isostructurales ont été synthétisés, comme la série du MIL-53- $X_n$  ( $X_n$  : Cl, Br,  $NH_2$  etc.) synthétisée par le groupe de Férey (fig. 1.11) [81].



**Figure 1.10.** La série d'IRMOF synthétisée par le groupe de Yaghi [80]



**Figure 1.11.** Liste des téréphthalates fonctionnalisés utilisés pour la synthèse de MIL-53- $X_n$  [81]

Bien qu'il soit possible d'inclure des groupes fonctionnels relativement simples sur un MOF en utilisant un ligand organique pré-fonctionnalisé dans la synthèse, cette approche reste quand même limitée par le fait que de nombreux groupements fonctionnels ne sont pas tolérants aux conditions de synthèse des MOF (typiquement aux conditions solvothermales) qui nécessitent généralement des températures et pressions élevées pour obtenir les phases cristallines désirées [87]. Aux conditions solvothermales, les ligands ne peuvent pas contenir des groupements fonctionnels thermiquement labiles, pouvant par conséquent influencer sur les paramètres de synthèse du matériau désiré. Parmi ces groupements on peut citer les alcools (phénols), les acides carboxyliques, les aldéhydes, les nitriles, les alkylamines ou encore les phosphines [88]. L'introduction de ces fonctions requiert l'identification de nouvelles conditions pour obtenir les topologies souhaitées. Ces limitations peuvent être résolues par la modification post-synthétique pour obtenir des MOF fonctionnalisés.

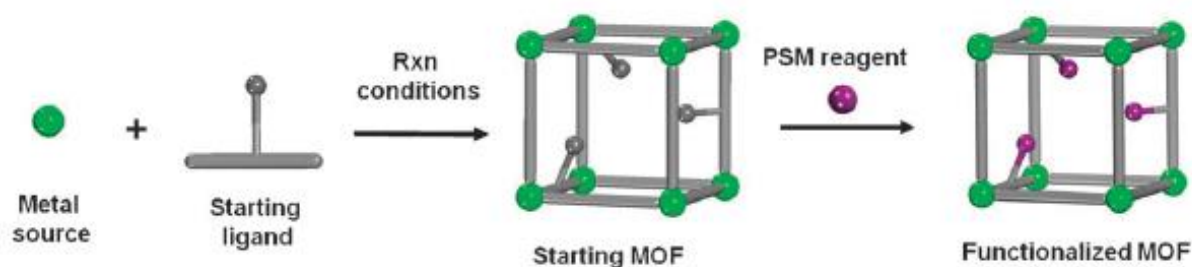
#### 1.1.4.2. *La modification post-synthétique (PSM)*

La modification post-synthétique est définie comme toute modification chimique d'un réseau après avoir été synthétisé. Contrairement à la méthode de pré-fonctionnalisation, cette voie permet de synthétiser un MOF et de le modifier chimiquement après la formation du réseau solide. Cette voie alternative est avantageuse puisque le type et le nombre des groupements fonctionnels qui peuvent être incorporés dans le réseau est contrôlé, ce qui permet de préparer des MOF topologiquement identiques avec des fonctionnalités diverses. Dans l'ensemble, les MOF qui sont formés via la PSM ont des propriétés physico-chimiques différentes des MOF de départ, notamment au niveau de la porosité et de l'affinité envers certains gaz. Ainsi, il est possible d'ajuster les propriétés de ces matériaux par modification post-synthétique en introduisant des fonctionnalités spécifiques au niveau des pores [89].

Différentes voies ont été développées pour accéder aux MOF post-fonctionnalisés, basées sur différentes interactions chimiques tout en gardant la même structure initiale. Les principales stratégies de fonctionnalisation des MOF par modification post-synthétique comprennent les modifications covalentes, datives et celles par encapsulation de nanoparticules métalliques.

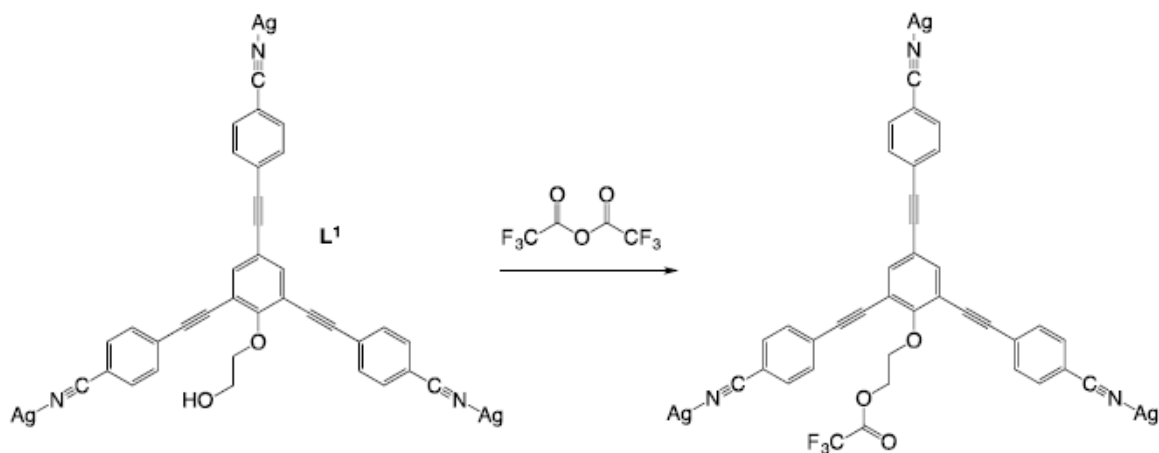
### ➤ Modification post-synthétique covalente

La modification post-synthétique covalente est de loin la méthode de fonctionnalisation post-synthèse la plus étudiée. Elle s'effectue par modification chimique du ligand organique composant d'un MOF. Dans cette approche, le MOF doit posséder un groupe réactif présent dans le ligand. Ce dernier doit être stable et non définissant de la structure lors de la formation du MOF, mais il doit en revanche permettre une modification post-synthétique [90]. La figure 1.12 schématise le principe de cette méthode.

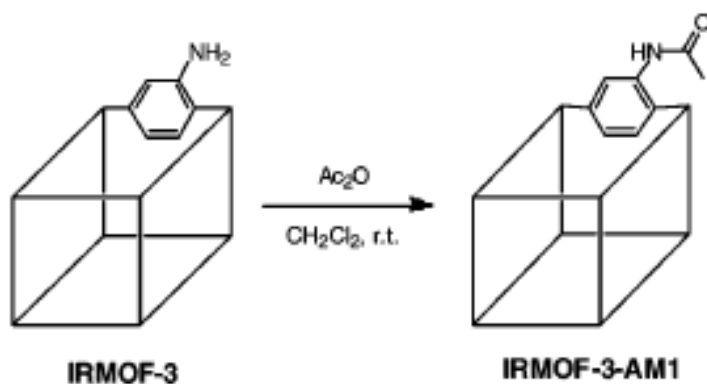


**Figure 1.12.** Schéma de la modification post-synthétique covalente d'un MOF [87].

Le premier exemple de fonctionnalisation par modification post-synthétique covalente a été rapporté par le groupe de Kiang *et al.* en 1999. Ces derniers ont décrit la modification post-synthèse covalente du MOF [Ag(L<sup>1</sup>)OTf] effectuée par substitution du groupement hydroxyle en un groupement ester via l'anhydride trifluoroacétique [91] (fig. 1.13). En 2007, Wang et Cohen ont réalisé une étude détaillée de la modification post-synthétique covalente en modifiant le groupement amine de l'IRMOF-3 avec de l'anhydride acétique pour former un MOF contenant des substituants méthylamides, appelé IRMOF-3-AM-1 [83] (fig. 1.14). Dès lors, d'autres MOF à base d'aluminium, gadolinium, fer, chrome et de zirconium ont également été étudiés [92-96].



**Figure 1.13.** Représentation schématique de la substitution du groupement hydroxyle par un groupement ester sur  $[Ag(L^1)OTf]$  [92].

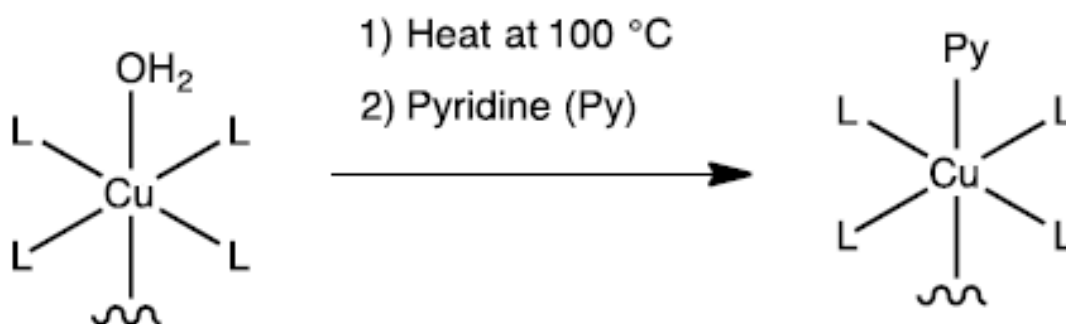


**Figure 1.14.** Schéma de la modification post-synthétique de l'IRMOF-3 [95].

### ➤ Modification post-synthétique dative

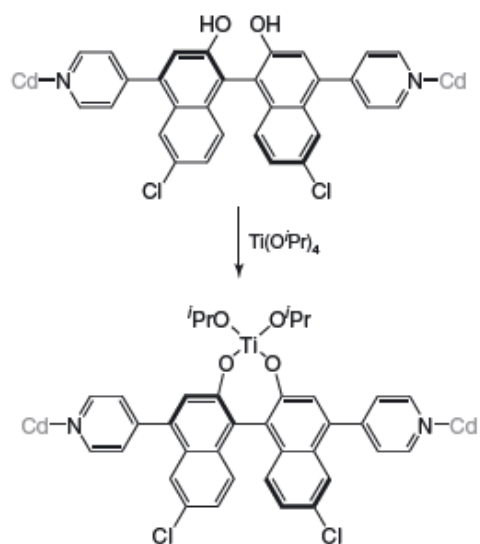
Contrairement à la modification post-synthétique covalente, la modification post-synthétique dative implique des changements dans l'environnement de coordination des blocs d'unités secondaire inorganique sur le réseau sans modifier sa topologie. Deux approches sont distinguées pour cette méthode. Dans le premier scénario, des ligands de coordination tels que les alkylamines ou les pyridines peuvent être introduits dans le réseau pour se lier aux nœuds métalliques où des

sites métalliques insaturés sont présents [97, 98]. À titre d'exemple, Williams *et al.* [99] ont étudié la labilité des ligands axiaux aqueux sur les clusters métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  de HKUST-1, et leur remplacement par d'autres molécules. Après avoir été déshydraté en étuvant à  $110^\circ\text{C}$ , le matériau a été traité par la pyridine. Le résultat est un réseau contenant la pyridine liée aux centres métalliques comme ligand axial, la topologie du matériau demeure inchangée (fig. 1.15). Pour le deuxième scénario, le ligand organique du MOF peut avoir des groupes de liaisons métalliques (par exemple  $-\text{OH}$ ), qui n'ont aucun rôle sur la structure du réseau et en l'occurrence peuvent être métallisés par PSM [87]. Lin *et al.* ont synthétisé un MOF à base de cadmium et le dérivé de BINOL (1,1'-Bi-2-naphtol). Le MOF obtenu a été traité avec  $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ , qui déprotone les groupements OH du ligand BINOL non impliqués dans la coordination des atomes  $\text{Cd}^{2+}$  [100] (fig. 1.16).



**Figure 1.15.** Introduction de groupement pyridine par PSM native sur le HKUST-1 [99].





**Figure 1.16.** Schéma de la PSM dative du MOF à base de cadmium et de BINOL par  $Ti(OiPr)_4$  [100].

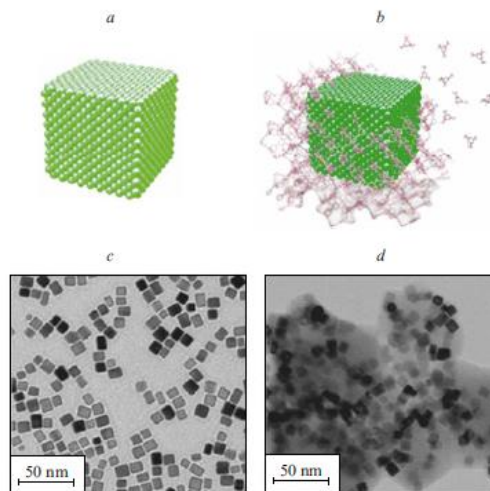
➤ **Modification post-synthèse par encapsulation de nanoparticules métalliques.**

La chimie hôte-invité unique des MOF peut être utilisée pour modifier ou générer de nouvelles propriétés en dopant leurs cages par des nanoparticules métalliques sans compromettre l'intégrité de leur structure. Pour doper les MOF par des nanoparticules, deux approches principales sont suivies :

- *Navire dans la bouteille* (ship in the bottle) : dans cette première approche, les nanoparticules métalliques sont encapsulées à l'intérieur de la matrice du MOF par différentes méthodes de synthèse, en particulier l'infiltration de solution [101-104] et le dépôt chimique en phase vapeur [105-107]. Dans la première voie de synthèse, les cristaux de MOF sont utilisés comme support pour immobiliser les nanoparticules métalliques à l'intérieur de la matrice [102]. Pour cela, les cristaux du MOF synthétisé sont immergés dans la solution de précurseur métallique, ces précurseurs métalliques chargés dans la matrice de MOF seront convertis en nanoparticules métalliques via différentes réactions chimiques de réduction et décomposition [108]. Par la suite, les MOF chargés de

nanoparticules métalliques subissent une phase de calcination pour éliminer les composants volatiles et ainsi obtenir des catalyseurs métalliques au sein du MOF. L'étape de calcination est effectuée sans atteindre la température de décomposition du MOF pour ne pas détériorer le réseau cristallin. Le dépôt chimique en phase vapeur, initialement introduit par Hermes et *al.* [105], est quant à lui une méthode émergente et à fort potentiel pour incorporer toutes sortes de précurseurs métalliques sur les MOF [105-107]. Avec cette technique, le MOF est placé à l'intérieur d'un tube de Schlenk scellé sous vide, ensuite soumis aux vapeurs de précurseurs métalliques volatiles tels que Au(CO)Cl pour Au [109], à une température et pression de vapeur appropriées du précurseur métallique sous pression statique pour insérer le métal choisi dans les pores du MOF. Le MOF traité est ensuite réduit par un agent réducteur pour produire des composites de type MOF-NP [107].

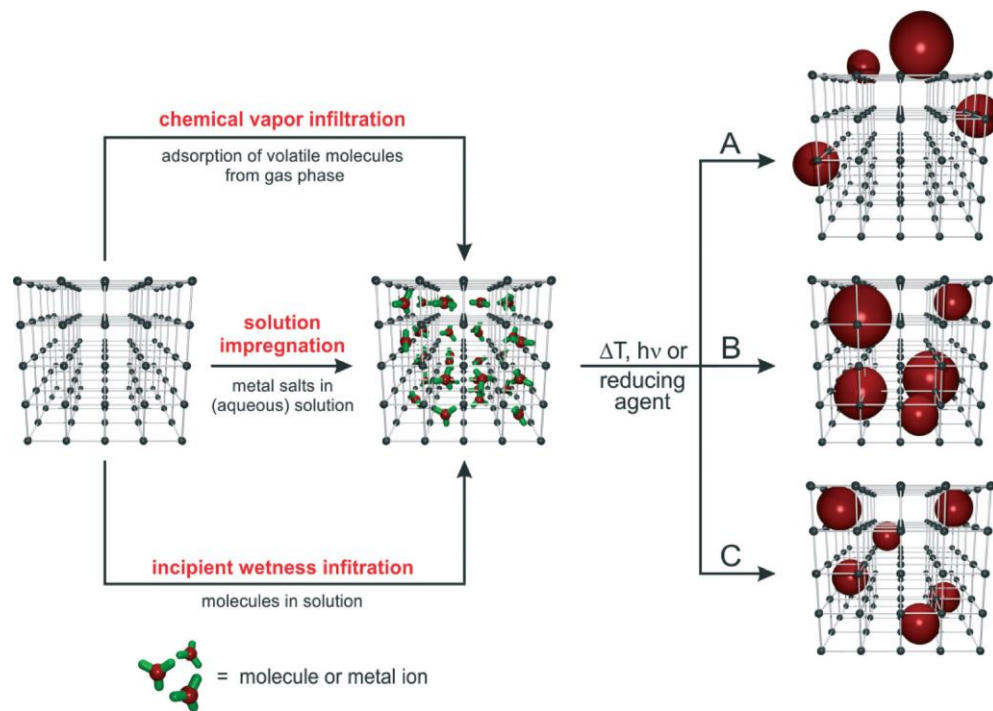
- *Construire la bouteille autour du navire* (build the bottle around the ship) : par cette deuxième approche, la croissance du MOF s'effectue autour des nanoparticules métalliques par addition ultérieure de précurseurs chimiques via différentes méthodes de synthèse telles que les synthèses hydrothermales/solvothermales. Un exemple de cette méthode a été rapporté par Li *et al.* qui ont synthétisé le HKUST-1 dans une solution contenant des nanoparticules de palladium (fig. 1.17) [110].



**Figure 1.17.** *a.* Modèle schématisant les cubes de palladium, *b.* Cube de palladium inséré dans la matrice de HKUST-1, *c* et *d* : images MET des cubes de palladium (*c*) et cubes de palladium dopés sur le HKUST-1 (*d*) [110].

Les composites MOF-NPs peuvent être divisés en trois classes en fonction de la position et de la taille des nanoparticules (fig. 1.18) [111] :

- A. le dépôt des nanoparticules métalliques s'effectue à la surface externe du MOF, lorsque la taille des particules est plus grande que la taille de pores accessibles ;
- B. les nanoparticules sont réparties dans le volume du MOF et la taille des particules demeure plus grande que la taille des pores ;
- C. les nanoparticules sont réparties dans tout le MOF et leurs tailles correspondent à la taille des pores du réseau.



**Figure 1.18.** Synthèse de composites MOF-NP et leurs classifications [111].

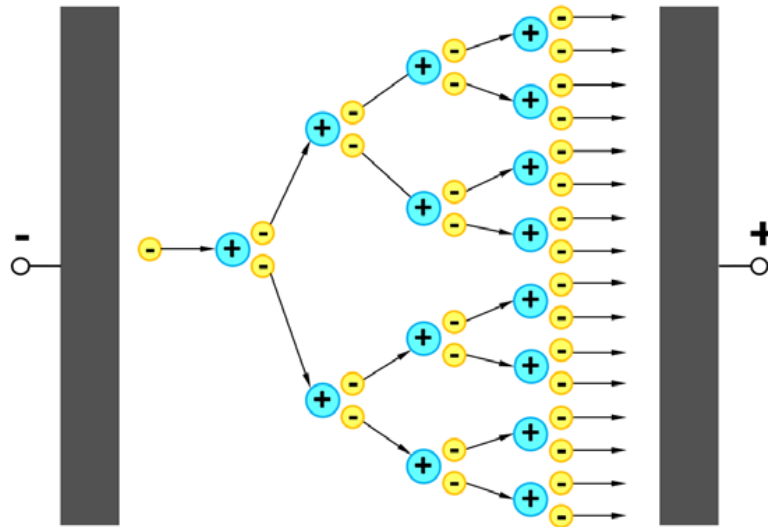
Dans cette section, nous avons abordé les deux approches majoritairement utilisées dans la bibliographie pour fonctionnaliser les MOF : i) la pré-fonctionnalisation où le ligand organique est fonctionnalisé avant d'être utilisé dans la synthèse du MOF, ii) la modification post-synthétique dans laquelle la fonctionnalisation a lieu après la synthèse du MOF. Ces processus de fonctionnalisation des MOF s'effectuent encore aujourd'hui en grande majorité par voie chimique humide. Une troisième voie à laquelle nous avons pensé dans le cadre de cette thèse vise à

fonctionnaliser les ligands organiques de ces matériaux par plasma froid, c'est-à-dire par voie chimique sèche. La prochaine partie de ce chapitre sera dédiée à des généralités sur les traitements plasma, et en particulier sur la décharge à barrière diélectrique (DBD) qui est utilisée dans le cadre de cette thèse pour l'étude de la fonctionnalisation des MOF par plasma.

## 1.2. Conception des MOF fonctionnalisés par traitement plasma

### 1.2.1. Traitement plasma

Durant ses travaux sur le comportement des gaz ionisés dans les tubes électroniques, Irving Langmuir a introduit le terme plasma en 1929 pour décrire les gaz ionisés [112]. Théoriquement, un plasma est défini comme un gaz ionisé qui est globalement électriquement neutre. Un plasma comporte généralement des atomes et des molécules neutres, des ions, des électrons libres, des espèces excitées ainsi que des radicaux et des photons [113]. L'ionisation d'un gaz s'effectue lorsqu'un atome ou une molécule reçoit assez d'énergie par le biais d'une source extérieure ou à travers une collision avec une autre particule. Initialement, un gaz contient toujours quelques charges libres qui sont produites, par exemple, sous l'effet d'ionisation par rayons cosmiques. Il est ainsi possible d'accélérer ces particules chargées au sein de champs électriques suffisamment intenses pour enclencher une série de cascades collisionnelles qui permettront à leur tour d'entretenir la décharge par génération de paires électron-ion dans le volume gazeux (fig. 1.19) [114]. Dans un plasma, les charges libres de plus grande mobilité sont les électrons qui peuvent produire des paires électron-ion par collisions avec les autres espèces neutres ou ionisées du plasma (atomes, molécules, radicaux). En outre, l'équilibre de charges électriques du plasma est préservé par la production d'autant de charges positives que de charges négatives et par les recombinaisons de charges en volume et aux parois [115].



**Figure 1.19.** Concept de développement d'une avalanche électronique [114].

Les plasmas sont classés par leur degré d'ionisation et leurs températures (d'électrons, ions, neutres). Le degré d'ionisation  $\alpha$  est défini par le rapport du nombre d'ions positifs au nombre total des particules dans le gaz. Ceci est exprimé dans l'équation 1.1, avec  $n_e$  représentant la densité électronique et  $N$  étant la densité des espèces neutres. Le degré d'ionisation est un indicateur du comportement des particules dans le plasma. Il varie énormément selon la nature du plasma, de  $10^{-8}$  pour les plasmas faiblement ionisés à 1 pour les plasmas complètement ionisés. Les plasmas sont classés en deux catégories distinctes :

- ✓ les plasmas froids : ces types de plasma sont partiellement ionisés, et sont hors équilibre thermodynamique. En effet, leur température électronique  $T_e$  est beaucoup plus importante que celle des ions  $T_i$  et du gaz  $T_g$ . A titre d'exemple, ces plasmas sont présents naturellement dans la nature comme dans le cas d'aurores boréales, et artificiellement dans nos bâtiments comme dans l'exemple des tubes néons ;
- ✓ les plasmas chauds : ces types de plasma sont fortement ionisés, et sont proches de l'équilibre thermodynamique, où la température des espèces lourdes ( $T_i, T_g$ ) est proche de la température électronique  $T_e$  qui est extrêmement élevée atteignant des centaines de

milliers de kelvins, et où il n'y a presque plus de molécules neutres. Un exemple typique de ce type de plasma chaud est le soleil.

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + N} \quad (1.1)$$

Les plasmas sont utilisés dans des domaines multiples et variés. On les trouve ainsi dans les domaines de la fusion nucléaire [116-118], des procédés de dépôt de couches minces [119-121] et de gravure [122-124], du traitement des eaux [125-127], de la médecine [128-130] et des traitements de surface [131-133]. Les traitements de surface des matériaux par plasma ont pour but d'améliorer leurs propriétés comme l'adhésion [131] ou la mouillabilité [132]. Dans le but de moduler les propriétés de surface des matériaux, la fonctionnalisation par plasma fait partie des procédés de traitement de surface qui consiste à substituer ou à greffer des groupements chimiques fonctionnels au niveau de la surface des matériaux traités. Parmi les procédés plasmas les plus couramment utilisés pour la fonctionnalisation, on retrouve les procédés plasmas par décharge à barrière électrique (DBD) [134-136], la résonance cyclotron électronique (ECR) [137, 138], le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [139, 140], dépôt physique en phase vapeur (PVD) [141, 142]. La fonctionnalisation de MOF par plasma de type DBD est au cœur de mon travail dans le but de substituer ou de greffer des groupements fonctionnels au niveau des ligands organiques. Le fonctionnement et l'intérêt de cette méthode sont détaillés dans les prochains paragraphes.

## 1.2.2. Décharge à barrière diélectrique

### 1.2.2.1. *Historique et principe de fonctionnement*

Exploitées depuis plus qu'un siècle, grâce aux premiers travaux de Werner Von Siemens en 1857 sur la synthèse d'ozone [143], les décharges à barrière diélectrique font partie des plasmas hors équilibre thermodynamique (plasmas froids). Le principe de ce procédé repose sur

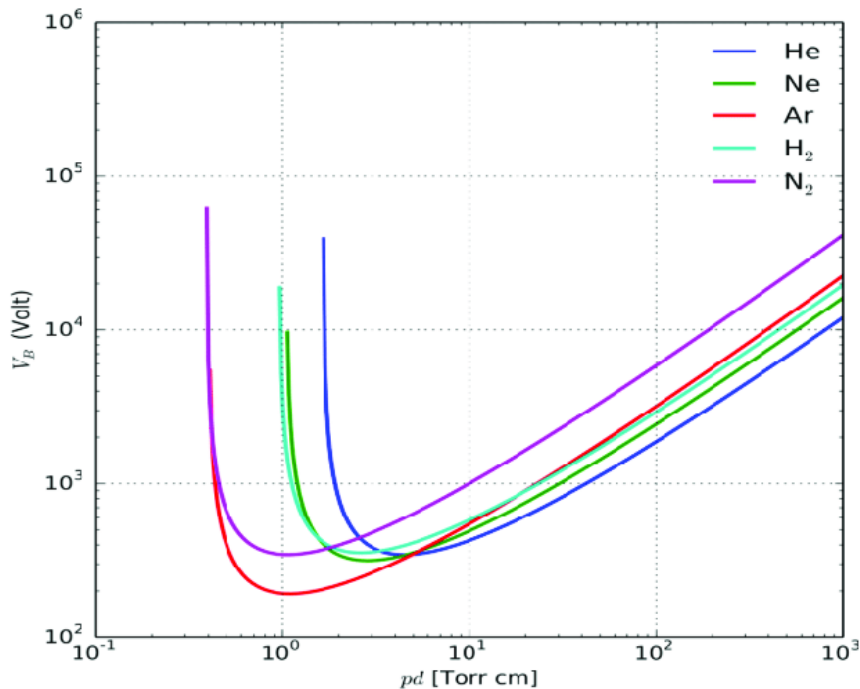
l'application d'une tension entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz, en présence d'au moins un diélectrique, élément essentiel pour l'opération de la décharge permettant d'éviter la transition au régime d'arc [144].

### ➤ Les décharges électriques dans les gaz

Afin de comprendre le principe de fonctionnement de la décharge à barrière diélectrique, il est important d'aborder les aspects fondamentaux de ce type de décharge. Lors de l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes, séparées par un gaz, un courant électrique peut être établi suite à l'ionisation du gaz. Ainsi, une décharge électrique s'amorce lorsque la tension appliquée dépasse la tension de claquage du gaz. Considéré initialement comme isolant, le gaz devient alors conducteur par la présence en volume d'électrons libres et d'ions. En fonction de la pression, de la distance inter-électrodes et de la nature des électrodes, différents régimes de décharges se distinguent.

La tension de claquage d'un gaz  $V_B$  est la tension pour laquelle une décharge s'amorce. Cette tension dépend généralement du type de gaz, de la pression ( $p$ ) et de la distance entre les électrodes ( $d$ ). En 1889, Paschen [145] a formulé une loi (équation 1.2) établissant que, pour un gaz donné, la tension de claquage n'est qu'une fonction du produit  $p.d$  et du coefficient d'émission d'électrons secondaires à la cathode  $\gamma_{es}$ . Pour tous les gaz, il existe une tension de claquage minimale  $V_{bmin}$  pour une valeur spécifique de  $p.d$ , et des constantes A et B qui dépendent de la nature du gaz. La figure 1.20 présente les courbes de Paschen de différents gaz. La tension de claquage est donnée par :

$$V_B = \frac{B.p.d}{\ln(A.p.d) - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{es}}\right)\right]} \quad (1.2)$$



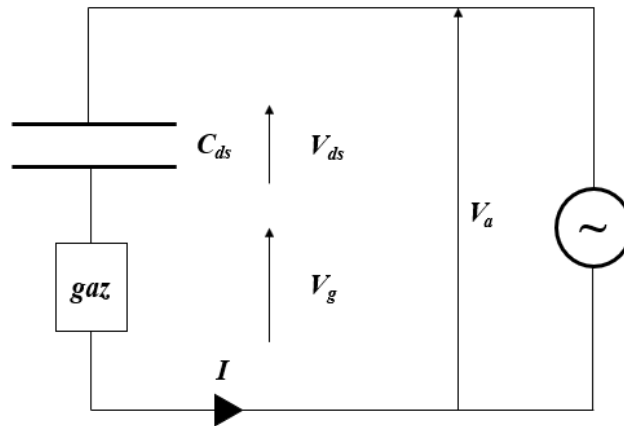
**Figure 1.20.** Courbes de Paschen montrant les variations de la tension de claquage en fonction du produit  $p.d$  pour quelques gaz courants [146].

➤ **Principe de fonctionnement d'une décharge à barrière diélectrique (DBD)**

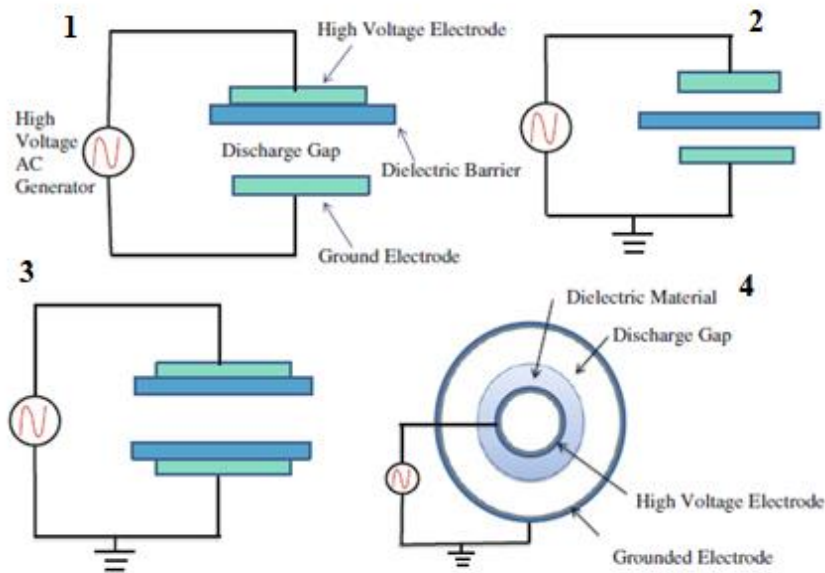
Le principe d'une décharge à barrière diélectrique est illustré par le schéma de la figure 1.21, basé sur l'ajout d'au moins un diélectrique entre deux électrodes. Pour des valeurs du produit  $p.d$  élevées, l'amorçage de la décharge nécessite l'application d'une tension élevée et il est alors fréquent que la décharge bascule dans un régime d'arc suite à une augmentation brutale de l'intensité du courant de décharge [147]. Pour éviter la transition à l'arc, l'ajout d'un diélectrique est primordial. Le diélectrique se comporte comme une capacité en série avec l'espace dans lequel se trouve le gaz, ce qui permet de limiter le courant local de la décharge. Suite à l'application d'une tension  $V_a$  sur les électrodes, le claquage du gaz implique la formation d'un courant de décharge. Le passage du courant induit une accumulation de charges sur la surface du diélectrique, et donc l'apparition d'une tension à ses bornes ( $V_{ds}$ ). Si l'augmentation de cette tension  $V_{ds}$  au fur et à mesure du développement de la décharge est plus rapide que l'augmentation de la tension d'alimentation ( $V_a$ ), elle entraîne une chute de la tension appliquée sur le gaz ( $V_g$ ), ce qui conduit



à l'extinction de la décharge avant d'atteindre un degré d'ionisation suffisamment élevé pour favoriser la transition à l'arc. Typiquement, les diélectriques couramment utilisés sont à base de verre, quartz, céramique, téflon ou alumine. De nombreuses configurations sont possibles pour effectuer ce type de décharge, la figure 1.22 illustre l'ensemble des configurations utilisées en DBD [148].



**Figure 1.21.** Exemple d'un schéma électrique d'une décharge à barrière diélectrique.



**Figure 1.22.** Différentes configurations de décharges à barrière diélectrique [148].

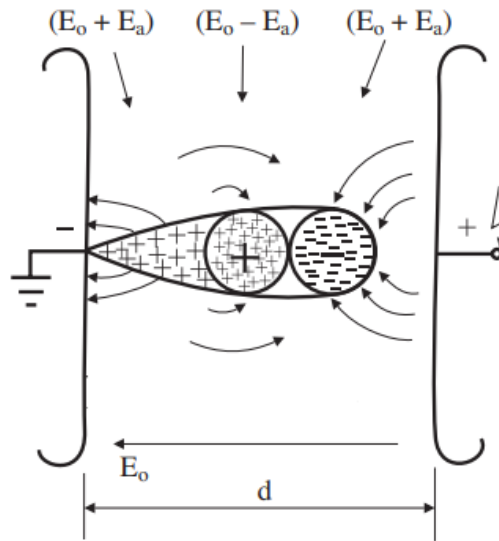
Dans une décharge DBD, deux principaux régimes de décharge se distinguent : un régime homogène (Townsend pour les gaz rares) et un régime filamentaire (streamer). Ces deux modes de décharge peuvent être facilement distingués, où la décharge homogène est une décharge uniforme couvrant l'électrode, et la décharge filamentaire est générée sous forme de nombreux filaments, comme le montre la figure 1.23.



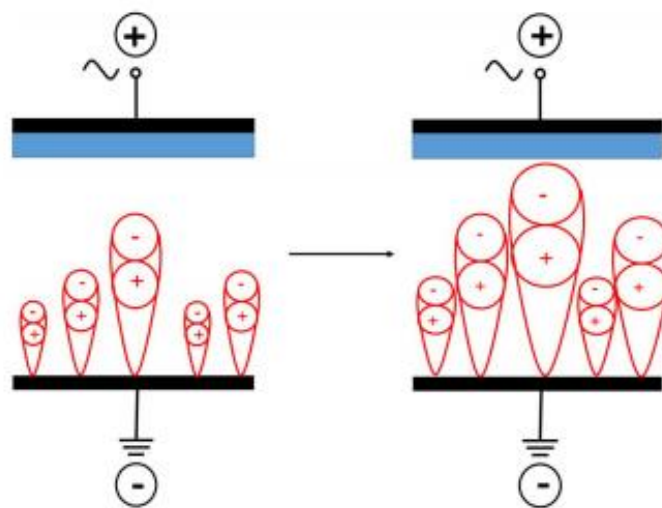
**Figure 1.23** : Image d'une décharge DBD. *a.* en régime homogène, *b.* en régime filamentaire [149].

- Le mécanisme de Townsend** : le mécanisme de Townsend commence par le développement de plusieurs avalanches d'électrons, par l'ionisation de particules de gaz lourdes par des électrons libres. Les avalanches d'électrons se développent directement de la cathode à l'anode. La quantité d'électrons libres augmente de façon exponentielle lors du développement vers l'anode et les cations, qui ont été produits au cours des processus d'ionisation, restent derrière les électrons libres. L'espace, où les électrons libres sont concentrés, est nommé le front de l'avalanche. La queue est la région où se trouvent les cations. En raison de la différence de mobilité entre les ions et les électrons, un front d'électrons se dirige vers l'anode, laissant derrière lui un nuage d'ions. Par conséquent, un champ de charge d'espace est généré. La figure 1.24 illustre une avalanche à partir d'un électron unique avec la tête chargée négativement, la queue chargée positivement et le champ de charge d'espace résultant [150]. Le champ de charge d'espace interagit avec le champ électrique appliqué dont l'intensité est alors augmentée vers la tête et la queue de

l'avalanche de la quantité du champ de charge d'espace ( $E_0 + E_a$ ) et réduite dans la région chargée positivement juste derrière la tête ( $E_0 - E_a$ ). Il en résulte un plasma spatialement homogène comme la décharge lumineuse, qui recouvre toute la surface de l'électrode. Ce mécanisme de Townsend est illustré sur la figure 1.25.

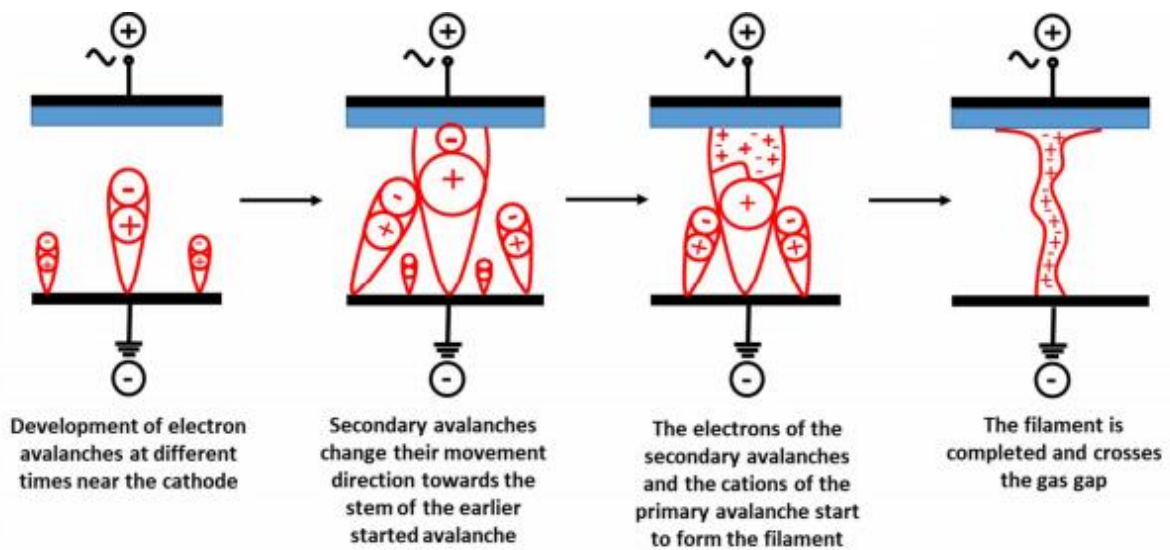


**Figure 1.24.** Schéma d'une avalanche à partir d'un électron unique [150].



**Figure 1.25.** Développement d'une décharge de Townsend [151].

- Le mécanisme de streamer** : contrairement au mécanisme Townsend, le champ de charge d'espace n'est pas négligeable dans le mécanisme de streamer. La raison en est que la première avalanche d'électrons crée une quantité critique de porteurs de charge libres et que le champ de charge d'espace de cette avalanche déforme localement et fortement le champ électrique appliqué entre les deux électrodes. Par conséquent, les avalanches de départ produites sont alors dirigées dans la queue de la première avalanche, notamment par une augmentation locale de l'intensité du champ dans la queue du streamer. Dès lors, les électrons des avalanches secondaires et les cations de la première avalanche forment un canal conducteur entre les deux électrodes, visible macroscopiquement sous la forme de filaments, qui sont distribués aléatoirement dans l'espace et au cours du temps. Le mécanisme de streamer est illustré figure 1.26.



*Figure 1.26. Mécanisme de décharge streamer [151]*

### 1.2.2.2. Greffage des groupements fonctionnels par DBD

Comme citée précédemment, la fonctionnalisation des MOF s'effectue dans le but d'améliorer et de moduler leurs propriétés physico-chimiques initiales. Cette approche est à ce jour exclusivement réalisée par voie humide et aucun traitement de fonctionnalisation par voie sèche physico-chimique n'est encore établi. C'est notamment le cas pour des traitements de MOF par procédés plasma. Il s'agit donc d'une nouvelle thématique multidisciplinaire à part entière. En revanche et comme évoqué précédemment, les décharges à barrières diélectriques permettent d'ores et déjà de fonctionnaliser la surface de certains matériaux ; de nombreux exemples existent dans la littérature, notamment sur les polymères dans le but de greffer des groupements fonctionnels tels que les groupements amine, carboxylique [152-154]. L'idée est donc de pouvoir utiliser cette approche physico-chimique par voie plasma sur les MOF.

## 1.3. Objectif principal de la thèse

Dans le but d'examiner la faisabilité et l'efficacité du procédé DBD à permettre le greffage/l'insertion des fonctions azotées au niveau des ligands organiques des MOF, il est important d'abord d'étudier et de définir les paramètres de décharge les plus susceptibles de permettre cette fonctionnalisation. Le régime de traitement par plasma choisi pour cette thèse est de type IDBD (impulse dielectric barrier discharge). Pour l'étude du procédé, ce terme IDBD est rappelé systématiquement dans le corps du manuscrit. La dénomination DBD est quant à elle utilisée par simplification lorsqu'il s'agit du traitement plasma effectué sur les matériaux considérés. Dans un premier temps, une étude paramétrique des décharges de type IDBD est réalisée, en jouant sur les paramètres de la décharge tels que la pression, la tension de la décharge, la distance inter-électrodes et la nature du gaz/mélange gazeux.

Une fois atteint l'objectif de définir les paramètres de décharge favorisant une production maximale des radicaux amine de type  $\text{NH}_x$  dans le plasma, un traitement initial est effectué sur l'acide téréphtalique. Ceci nous permet de faire une étude de pré-fonctionnalisation de ce ligand de pontage, et de maîtriser aussi le procédé de traitement DBD sur les matériaux. Les mesures

expérimentales des diagnostics plasmas doivent permettre un suivi de l'évolution temporelle de la tension et du courant de la décharge au cours du traitement DBD, examiner la stabilité du procédé, et d'avoir une idée sur les espèces chimiques actives dans le plasma par spectroscopie d'émission optique. En outre, la caractérisation physico-chimique du ligand organique traité va permettre de vérifier si des changements au niveau morphologique, structural, thermique et chimique ont eu lieu. Subséquemment, le traitement des MOF est la deuxième étape. L'étude est alors réalisée aux conditions définies précédemment lors du traitement de l'acide téréphtalique.

## Chapitre II : Partie expérimentale

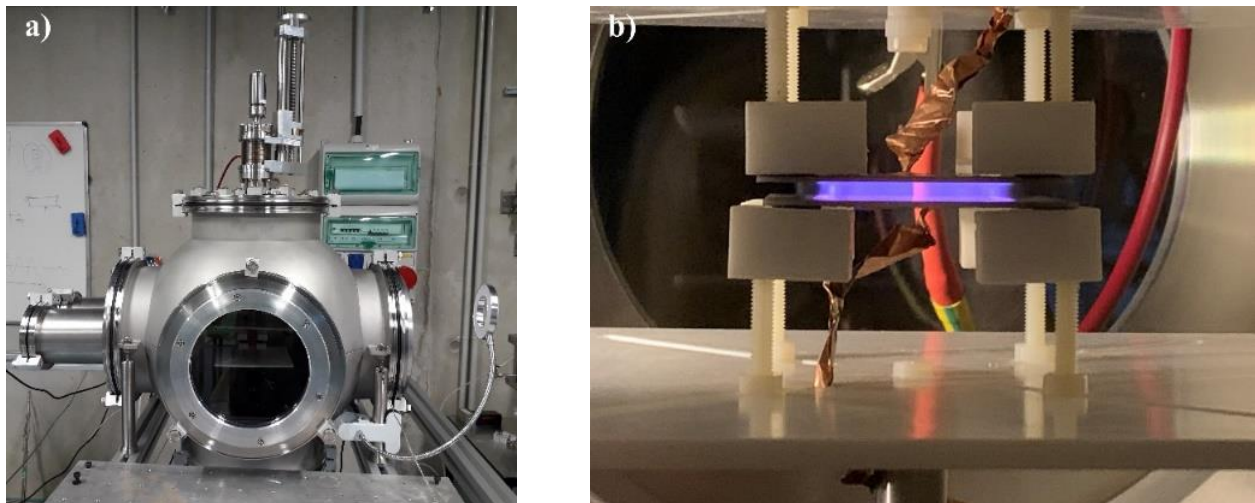
Ce chapitre est dédié à la présentation du dispositif expérimental utilisé pour la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique seul, ligand organique composant certains MOF, et pour la fonctionnalisation directe de MOF commerciaux et synthétisés sur la base de ce même ligand. Le plasma choisi est de type décharge à barrière diélectrique impulsionnel (IDBD). Pour rappel, le terme IDBD est rappelé systématiquement dans le corps du manuscrit. La dénomination DBD est quant à elle utilisée par simplification lorsqu'il s'agit du traitement plasma effectué sur les matériaux considérés. Ce chapitre présente également les outils de caractérisation des plasma mis en œuvre et les méthodes de caractérisation des matériaux traités.

### 2.1. Description du dispositif expérimental

#### 2.1.1. Le réacteur plasma DBD

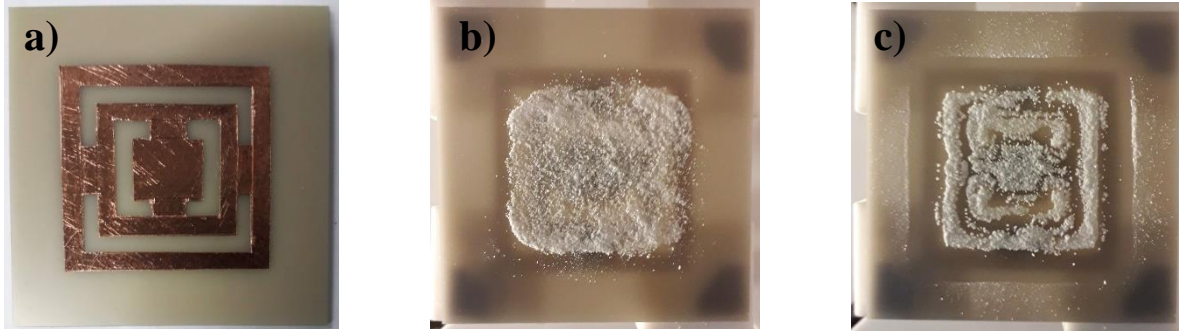
La cellule de décharge DBD utilisée pour cette étude est maintenue à l'intérieur d'une enceinte sphérique en acier inoxydable de 60 L de volume (fig. 2.1.a), permettant ainsi de travailler sous atmosphère et pression contrôlées. Cette enceinte est raccordée à un système de pompage qui comprend deux pompes en série : une pompe à vide sèche (Adixen ACP 15 G) et une pompe turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum HiPace 80) permettant d'atteindre une pression de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa. Ce système de pompage permet en outre de dégazer l'enceinte avant tout traitement. La cellule de décharge DBD de type plan-plan (fig. 2.1.b) est placée au centre de l'enceinte. Elle est notamment constituée de deux plaques diélectriques en nitrure d'aluminium (AlN), nitrure métallique offrant un excellent caractère réfractaire, une grande conductivité thermique comprise entre  $170 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $200 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ainsi qu'une forte résistivité ( $> 10^{13} \Omega.\text{m}$ ). Ces deux plaques diélectriques de forme carrée avec des dimensions de  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  et de 1 mm d'épaisseur sont placées sans contact en vis-à-vis. Sur la face arrière de chaque plaque diélectrique est collée une électrode en cuivre. L'électrode supérieure est reliée à l'alimentation haute tension et l'électrode inférieure est reliée à la masse (potentiel de référence du système). L'électrode supérieure de forme carrée a

une surface pleine de  $10 \text{ cm}^2$ . L'électrode inférieure est également carrée et de même surface apparente mais elle a en revanche une géométrie particulière lui conférant une surface spécifique de  $8 \text{ cm}^2$ . En effet, les ligands comme les MOF à traiter se présentent sous forme de poudres et ont donc fortement tendance à se charger électrostatiquement sous l'effet du plasma, conduisant ces dernières à se repousser entre elles par répulsion coulombienne. La géométrie de l'électrode (fig. 2.2) permet aux poudres de s'échapper vers les cavités de l'électrode où le champ électrique appliqué est faible. En l'occurrence, la géométrie utilisée permet un confinement amélioré des poudres de ligands et de MOF au sein de la décharge plasma DBD. L'ensemble de la cellule DBD est fixé sur des supports en téflon pour que le système soit électriquement le mieux isolé possible. Enfin, la distance inter-électrodes est ajustée via un système de translation linéaire (UHV Design CLSM38-150-H-ES) manipulable depuis l'extérieur du dispositif.



**Figure 2.1 :** *a. Photographie du réacteur DBD. b. Image de la cellule de décharge DBD à l'intérieur du réacteur, avec un plasma d'argon à  $3 \text{ kV}_{pp}$ , fréquence de  $4 \text{ kHz}$ , à pression atmosphérique et avec une distance inter-électrodes de  $3 \text{ mm}$ .*



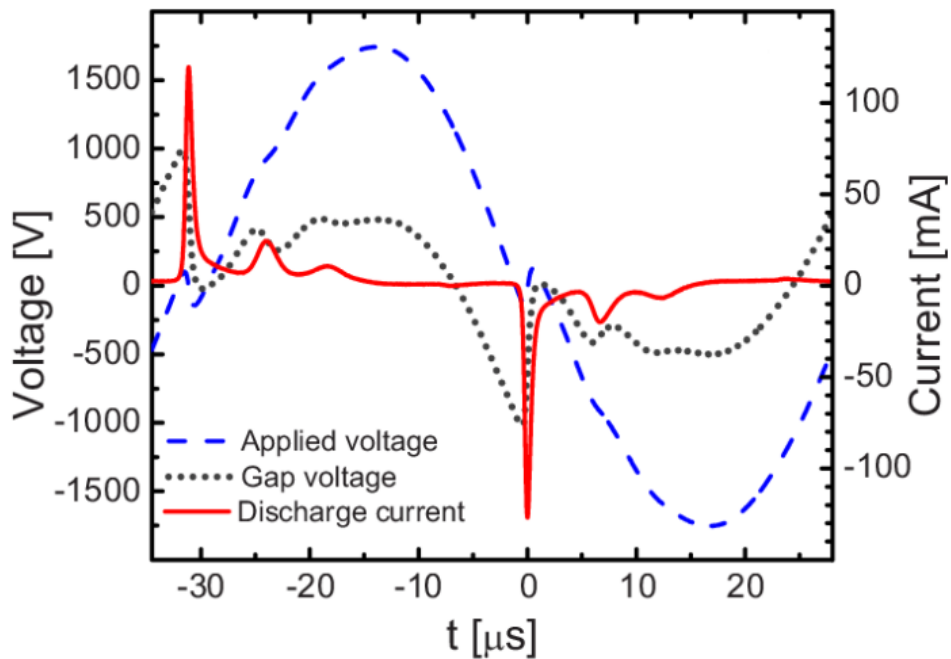


**Figure 2.2.** *a. Image illustrant la géométrie de l'électrode inférieure utilisée dans le système DBD, b. Echantillon de l'acide téréphtalique étalé sur le diélectrique inférieur avant traitement DBD, c. Echantillon de l'acide téréphtalique traité par un traitement DBD en argon  $3\text{ kV}_{pp}$ , fréquence de  $4\text{ kHz}$ , à pression atmosphérique et avec une distance inter-électrodes de  $3\text{ mm}$ , montrant l'effet de confinement des poudres grâce à la géométrie de l'électrode inférieure.*

### 2.1.2. Le système électrique DBD impulsionnel

Les décharges de type DBD fonctionnent classiquement en régime sinusoïdal [155-158], avec une amplitude de l'ordre de quelques dizaines de kilovolts et une fréquence de quelques kilohertz. Le choix de ces paramètres dépend principalement de la distance inter-électrodes et de la nature du gaz plasmagène. Dans ce travail, une source d'alimentation impulsionnelle a été utilisée afin de réaliser des traitements DBD en appliquant une tension dont la variation extrêmement rapide et brève permet d'éviter des transitions à l'arc qui peuvent être néfastes pour les matériaux à traiter, notamment lorsqu'il s'agit de matériaux poudreux. Cela n'est en effet pas garanti par l'utilisation d'une tension sinusoïdale, puisque la valeur absolue de la tension appliquée ne cesse d'augmenter au cours du temps jusqu'à atteindre une tension crête  $V_{\max}$  (fig. 2.3). Le système électrique de la DBD impulsionnelle (IDBD) utilisée est un assemblage de deux générateurs haute tension raccordés à un interrupteur haute fréquence. Les générateurs haute tension (Technix SR15-R-1200) ont une tension ajustable et réversible de  $\pm 15\text{ kV}_{\max}$  (polarité selon branchement). Ces générateurs sont reliés à un interrupteur haute fréquence (Behlke HTS 301-03-GSM) capable de délivrer à l'électrode supérieure de la cellule DBD des impulsions de tension alternative jusqu'à  $\pm 30\text{ kV}$  sous un courant maximal de  $\pm 30\text{ A}$  et à une fréquence maximale de  $4\text{ kHz}$ . Cependant, il est à noter que notre dispositif expérimental a une limite d'opérabilité à  $4\text{ kHz}$  en fréquence et à  $6$

$kV_{pp}$  en tension. En effet, augmenter la tension au-delà de cette valeur induit un courant plus intense qui transite au niveau de l'interrupteur haute fréquence. Cela tend à augmenter le phénomène d'échauffement des résistances de roulage, faiblement inductives et dont l'impédance augmente avec la température, conduisant à l'endommagement de l'interrupteur haute fréquence comme cela a pu arriver au cours de cette thèse avec un précédent interrupteur haute fréquence. L'interrupteur haute fréquence est piloté par un générateur de signal basse fréquence (Yokogawa FG120) pour fournir la forme de signal appropriée à la fréquence souhaitée, à 4 kHz dans notre cas.



**Figure 2.3.** Exemple d'une mesure courant-tension d'une décharge DBD en hélium en régime sinusoïdal, illustrant la tension appliquée, la tension sur le gaz et le courant de la décharge [155]

### 2.1.3. Système de mesure de la pression

La mesure précise de pression est assurée par deux jauges de pression :

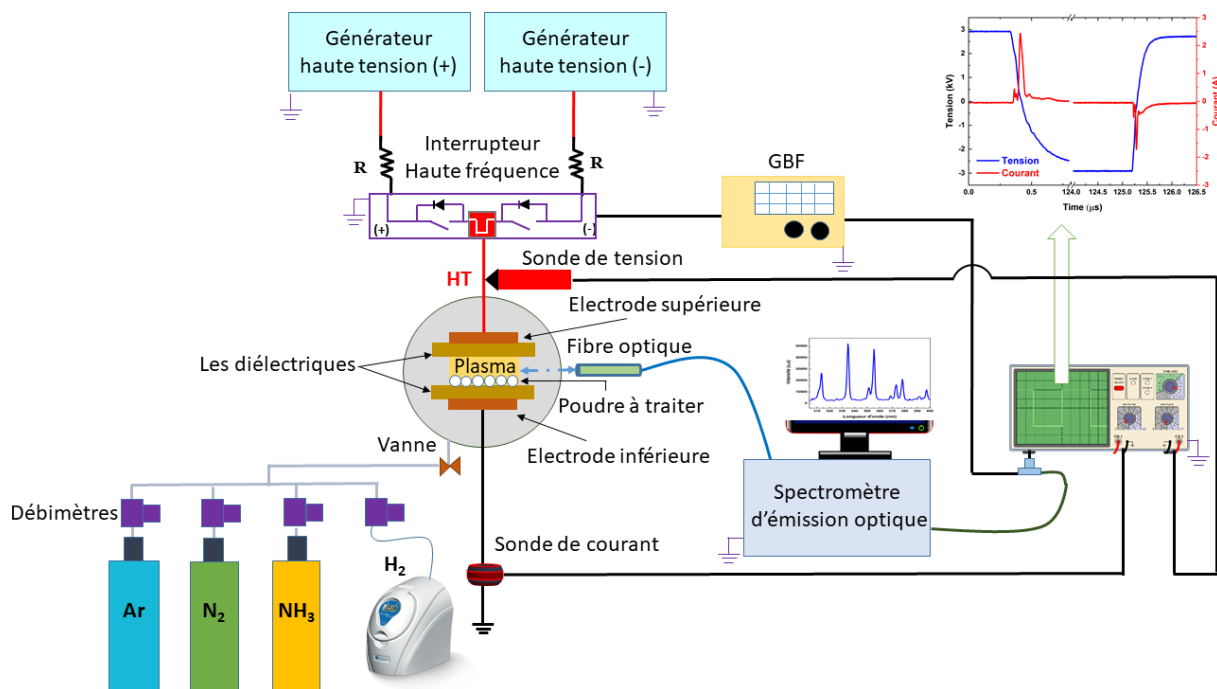
- ❖ une jauge de type Pirani (Pfeiffer Vacuum PKR 360) qui permet d'obtenir une mesure à basse pression allant jusqu'à  $10^{-6}$  Pa. Avant chaque traitement DBD, un vide de l'ordre de  $10^{-4}$  Pa est obtenu ;
- ❖ une jauge capacitive (Pfeiffer Vacuum CMR 361) pour une mesure précise de pression entre  $10^2$  Pa et  $10^5$  Pa, indépendamment de la nature du gaz injecté. En l'occurrence, la jauge à vide capacitive est utilisée pour suivre en temps réel l'augmentation et la variation de pression lorsque les gaz sont injectés dans le réacteur DBD.

### 2.1.4. Le système de contrôle de gaz

L'introduction des gaz réactifs dans le réacteur DBD est assuré par quatre débitmètres massiques (Brooks Smart Mass Flow 5850S). Ces débitmètres sont reliés à quatre lignes de gaz : argon, azote, ammoniac, et hydrogène. Les trois premiers gaz proviennent de la société Air Liquide, avec une excellente pureté (Alphagaz 2  $\geq 99,9999$  %), tandis que l'hydrogène est produit par dissociation électrolytique via un générateur d'hydrogène (FDGS H<sub>2</sub> Generator). Les débitmètres massiques permettent d'introduire jusqu'à 50 L/min d'Ar, 5 L/min d'N<sub>2</sub>, 3 L/min d'NH<sub>3</sub> et 0,4 L/min d'H<sub>2</sub>.

Les traitements par DBD ont été réalisés en mode statique afin d'éviter que les matériaux à traiter ne soient soufflés par le flux de gaz. Ce mode statique est assuré en remplissant le réacteur par le/les gaz nécessaire(s) pour réaliser le traitement. Dès que la pression souhaitée est atteinte, l'enceinte du réacteur est isolée, permettant ainsi de maintenir la pression constante tout au long du procédé.

L'ensemble du système DBD avec les éléments détaillés ci-dessus est schématisé sur la figure 2.4.



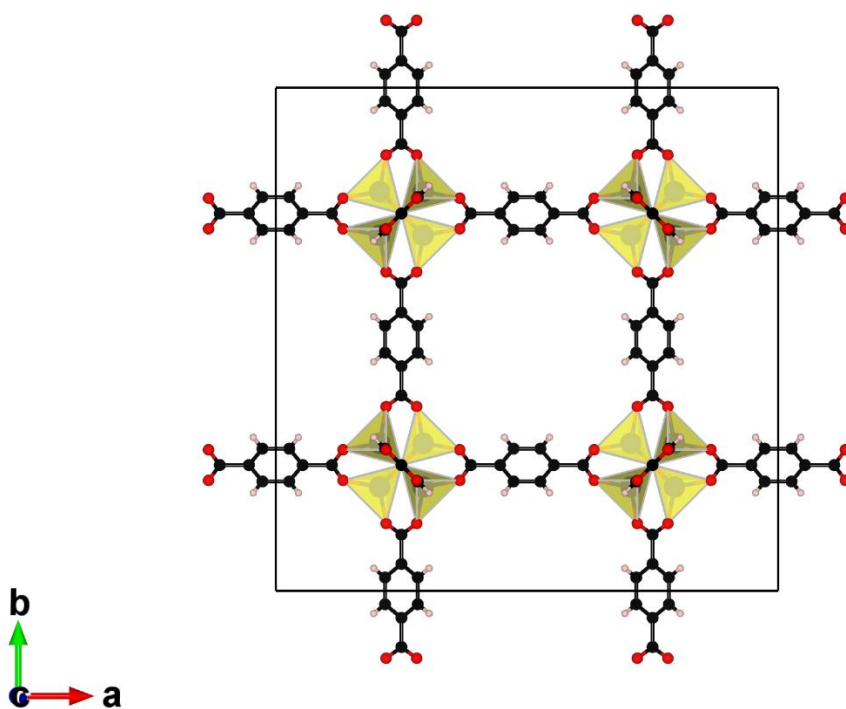
**Figure 2.4.** Dispositif expérimental utilisé pour réaliser des traitements DBD, avec les outils de diagnostics électriques et optiques.

## 2.2. Structure et propriétés des MOF étudiés

### 2.2.1. MOF-5

Le MOF-5, également connu comme IRMOF-1 est l'un des représentants les plus connus de la famille des MOF. Il a fait l'objet de plusieurs études grâce à ses propriétés physico-chimiques, en particulier sa porosité élevée et sa grande surface spécifique [159-163]. La structure de ce matériau est représentée par un assemblage de centres métalliques tétraédriques  $[\text{Zn}_4\text{O}]^{6+}$  pontés par l'acide téréphtalique de manière à former une structure de topologie cubique, comme le montre la figure 2.5. Bien que ce matériau possède des propriétés intéressantes, il est quand même limité vis-à-vis de sa stabilité chimique et thermique insuffisante. En effet, ce composé est très sensible à l'humidité, et sa cristallinité et sa surface spécifique chutent drastiquement en milieu humide.

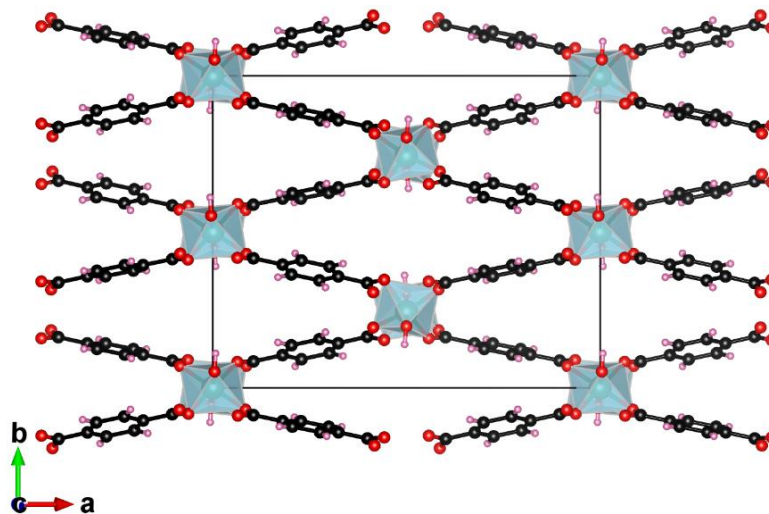
L'instabilité des MOF à base de zinc est liée au cation métallique utilisé ( $Zn^{2+}$ ), puisque la liaison métal-ligand entre Zn et O est faible [164-166]. Comme évoqué dans le premier chapitre, ce comportement est observé pour les MOF à base de cations mono ou divalents. Depuis, il a été démontré que travailler avec des cations fortement chargés (trivalents, tétravalents, etc...) permet d'avoir des matériaux avec un caractère hydrophobe remarquable, et donc moins facilement hydrolysables [167-170]. Des études ont également identifié des MOF instables en présence de fortes concentrations de quelques gaz corrosifs tels que le sulfure d'hydrogène [171-173] ou l'ammoniac [174-176]. Ceci sera exploré en détail au chapitre 4.



**Figure 2.5.** Structure du MOF-5 selon l'axe *c* construite à partir de blocs d'unités secondaires de tétraèdres  $[Zn_4O]$  connectés entre eux par l'acide téréphtalique. Légende ; C : noir, O : rouge, Zn : bleu, H : rose, tétraèdres  $[Zn_4O]$  : jaune.

## 2.2.2. MIL-53 Al

Les MOF de type MIL-53 constituent l'une des familles de MOF les plus étudiées et les plus florissantes puisqu'ils existent avec divers métaux trivalents tels que Al, Ga, Sc, Cr, Fe, V, etc. Parmi eux, le MIL-53 Al est particulièrement intéressant puisqu'il possède une structure flexible, capable d'adsorber les molécules d'eau de manière réversible [177]. Ce phénomène intrinsèque nommé « effet de respiration » induit un changement de phase au niveau du matériau, notamment causé par un changement au niveau de la taille et la forme des pores. Lors de l'élimination des molécules de solvant en étuvant l'échantillon à des températures modérées, le MIL-53 Al a une structure ouverte et présente un grand volume interne, en l'occurrence avec des pores larges ( $P_1$ ). En revanche, lorsqu'il est en contact avec de l'humidité ou simplement de l'eau, il réduit considérablement le volume de la maille en rétrécissant les pores selon l'axe c. Les pores deviennent donc étroits ( $P_e$ ). Une image illustrant l'effet de respiration sur le MIL-53 Al a été présentée dans le premier chapitre (voir I.1.1.3.2, fig. 1.9). La structure du MIL-53 Al se compose d'un réseau tridimensionnel, formé d'unités octaédriques  $AlO_4(OH)_2$  reliées par l'acide téréphtalique, comme le montre la figure 2.6. Les micropores de ce matériau peuvent atteindre jusqu'à 9 Å.



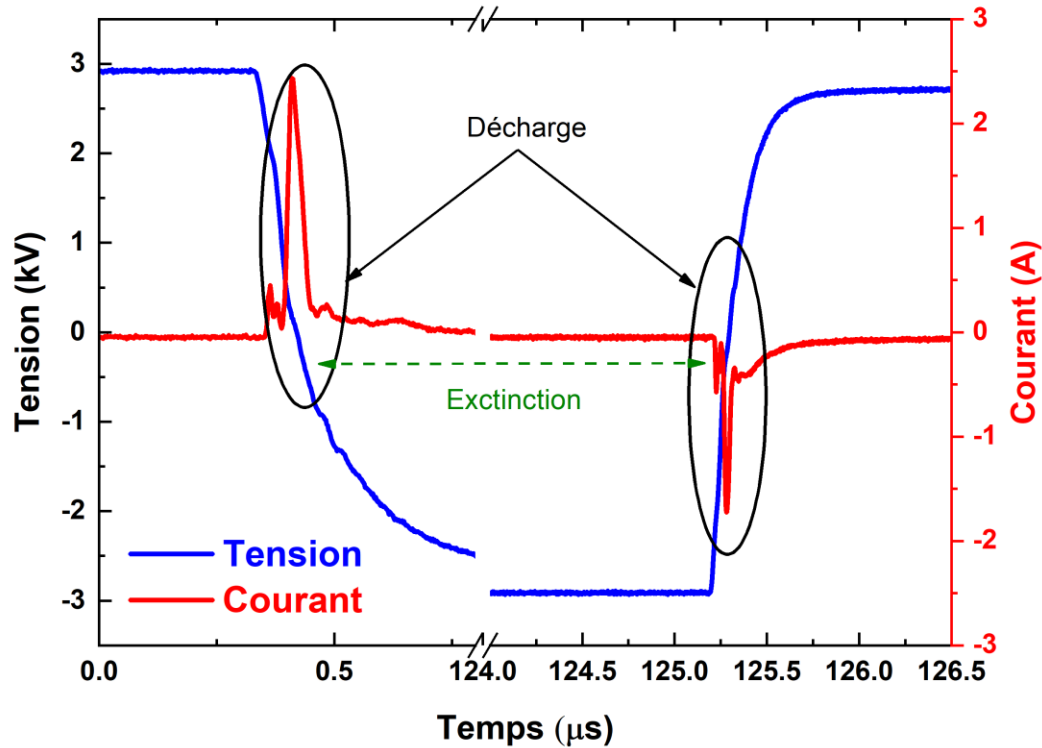
**Figure 2.6.** Structure du MIL-53 Al selon l'axe c construite à partir de blocs d'unités secondaires d'octaèdres  $[AlO_4(OH)_2]$  connectés entre eux par l'acide téréphtalique. Légende ; C : noir, O : rouge, Al : vert, H : rose, Octaèdres  $[AlO_4(OH)_2]$  : bleu.

## 2.3. Outils de diagnostics de la décharge DBD impulsionnelle

### 2.3.1. Mesures électriques

Les paramètres électriques des décharges DBD étudiées ont été relevés par une sonde de tension (Cal Test CT4028, avec une bande passante de DC à 220 MHz) et une sonde de courant (Magnelab CT-D1.0- B, avec une bande passante comprise entre 200 Hz et 500 MHz). Les deux sondes sont reliées à un oscilloscope (LeCroy 104Xi, de fréquence d'acquisition de 10 Gsa/s et une bande passante de 1 GHz).

La mesure de tension est effectuée à la sortie de l'interrupteur haute fréquence ; la tension mesurée est alors représentative de la tension appliquée sur l'électrode de puissance. La sonde de courant est insérée dans le circuit électrique, au niveau de l'électrode à la masse. La figure 2.7 représente les chronogrammes de courant et de tension d'une décharge DBD impulsionnelle en  $\text{NH}_3$  pur à une pression de  $10^4$  Pa, avec des impulsions de tension de 6 kV pic à pic, une fréquence de 4 kHz et une distance inter-électrodes de 3 mm. Il s'avère que ce type de décharge a une durée très courte, de l'ordre de quelques dizaines, voire centaines de nanosecondes. De plus, la chute et la montée rapides de la tension à une valeur maximale sur ce régime induisent des valeurs de courant plus élevées, de l'ordre de quelques ampères, contrairement aux sources DBD en régime sinusoïdal pour lesquelles les courants mesurés sont relativement faibles ( $\sim$  quelques mA) (voir fig. 2.3).



**Figure 2.7.** Chronogrammes de courant et de tension d'une décharge DBD impulsionnelle en  $\text{NH}_3$  à une tension de  $6 \text{ kV}_{pp}$ , fréquence de  $4 \text{ kHz}$ , et distance inter-électrode de  $3 \text{ mm}$ .

### 2.3.2. Spectroscopie d'émission optique (SEO)

La spectroscopie d'émission optique (SEO) est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour le diagnostic optique des plasmas. C'est une méthode non intrusive permettant la caractérisation du spectre lumineux du plasma. En effet, dans un plasma, se trouvent des espèces actives (atomes, molécules ou ions) qui sont excitées par collision ou par absorption d'un photon. En l'occurrence, ces espèces excitées à un niveau d'énergie  $E_j$  sont sujettes à se désexciter vers un niveau d'énergie inférieur  $E_i$  en émettant un photon par transition radiative. L'énergie des photons émis lors de la transition du niveau  $j$  au niveau  $i$  est donné par la loi de Planck :

$$\Delta E = E_j - E_i = h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}} \quad (2.1)$$



Avec  $h$  la constante de Planck ( $h = 6,62.10^{-34}$  J.s),  $\nu_{ij}$  la fréquence du photon émis en  $s^{-1}$ ,  $c$  la vitesse de lumière dans le vide ( $c \approx 3.10^8$  m.s $^{-1}$ ),  $\lambda_{ij}$  la longueur d'onde associée à cette transition.

Dans le cas des plasmas atomiques et moléculaires, l'émission lumineuse se traduit ainsi par un spectre de raies correspondant aux transitions entre niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels. La présence d'un continuum d'émission peut traduire des phénomènes de recombinaison radiative, de Bremstrahlung ou encore d'émission de type corps noir. Cependant, dans les plasmas de DBD tels que ceux étudiés dans ce travail, ces rayonnements sont insignifiants. Par conséquent, en analysant les longueurs d'ondes émises par le plasma, on peut identifier une grande partie des éléments et espèces chimiques de celui-ci.

Dans le cadre de cette thèse, la spectroscopie d'émission optique (SEO) doit permettre, a priori, d'avoir une idée sur les conditions de décharge les plus favorables pour avoir un maximum d'émission des radicaux amine de type  $NH_x$  dans le plasma, notamment par rapport au mélange gazeux utilisé, la tension, et la pression. Les mesures de SEO ont été obtenues avec un spectromètre Jobin-Yvon Triax 550 de distance focale 550 mm, équipé d'un réseau de diffraction de 1200 traits/mm avec une résolution spectrale de 0,07 nm. La lumière émise par la décharge a été collectée par une fibre optique multibrin qui transporte la lumière collectée jusqu'à l'entrée du monochromateur. Cette fibre est placée face à la cellule DBD. La largeur de la fente d'entrée du monochromateur a été fixée à 50  $\mu$ m. La distance entre le centre du plasma et la fibre optique est de 27 cm. La lumière diffractée par le réseau est collectée par un détecteur ICCD. Les spectres globaux ont été enregistrés entre 250 et 900 nm. Le générateur de signaux basse fréquence utilisé pour piloter le système électrique de la DBD est également utilisé pour synchroniser les mesures de spectroscopie avec les impulsions de tension de la décharge DBD. Dans ce cas, le signal TTL sert au déclenchement du détecteur ICCD qui fonctionne en mode porte, dont la largeur est réglée à 5  $\mu$ s. Cela permet de collecter le signal lumineux uniquement pendant l'impulsion de courant et pendant la post-décharge temporelle. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les mesures optiques ont été moyennées sur 200 000 impulsions de tension.

## 2.4. Outils de caractérisation des matériaux

Afin de comprendre ce qui résulte de l'interaction plasma-surface après avoir effectué des traitements DBD sur les différents matériaux étudiés, de nombreuses techniques de caractérisation physico-chimique des matériaux sont utilisées. Les caractéristiques investiguées concernent en particulier la morphologie, la structure cristalline, la stabilité thermique et chimique, la composition chimique et la texture/porosité de ces matériaux. Ces propriétés sont analysées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectrométrie photoélectronique des rayons X (XPS) et des mesures d'adsorption.

### 2.4.1. Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique utile pour avoir des informations sur la morphologie, la structure et la composition d'un matériau.

Le microscope utilisé pour l'analyse morphologique des matériaux est un MEB Zeiss GeminiSEM 500 à canon à effet de champ (FEG). Ce microscope permet l'imagerie des échantillons conducteurs ou isolants à l'échelle nanométrique, à haute résolution même aux basses tensions d'accélération. Ce microscope permet de travailler avec une tension d'accélération entre 20 V et 30 kV. La résolution spatiale de ce microscope est de 0,6 nm à 15 kV et de 1,1 nm à 1 kV. Ceci permet donc d'acquérir des images en haute résolution, à fort contraste et fort rapport signal sur bruit. Le microscope est équipé de plusieurs détecteurs notamment un détecteur SE In-lens pour la détection sensible en surface, un détecteur ESB pour la détection des électrons rétrodiffusés, un détecteur SE pour l'imagerie des matériaux isolants. Ce microscope est également équipé d'un système EDS de type SDD (Octane Elite).

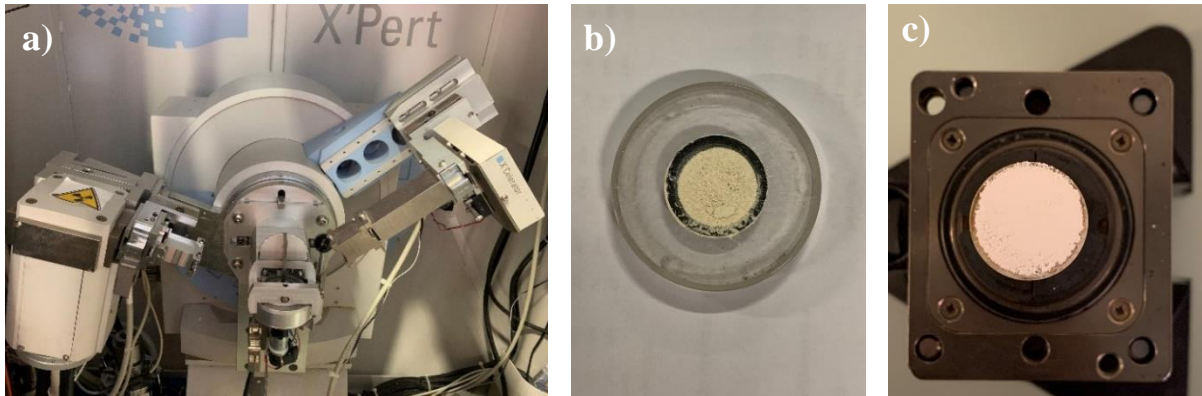
Les porte-échantillons ont été préparés par dépôt d'une fine couche de carbone amorphe (scotch carbone) afin de rendre la surface conductrice et éviter les effets d'aberrations optiques dus à la charge de l'échantillon par excès d'électrons provenant du faisceau d'électrons. Par la suite, les échantillons prêts à analyser sont donc déposés sur le scotch carbone des porte-

échantillons pour faire les mesures. Le MEB a été utilisé à la fois pour l'observation, l'analyse et la comparaison de la morphologie des matériaux, et également pour faire l'analyse qualitative des éléments présents sur chaque échantillon par l'EDS.

#### 2.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive qui permet de déterminer la nature cristalline ou amorphe d'un matériau, qu'il soit massif, sous forme de poudre ou de dépôt. En outre, cette méthode d'analyse est également utilisée pour déterminer les différentes phases cristallines présentes, l'orientation cristalline préférentielle et d'autres paramètres structuraux tels que les paramètres de maille, la taille des grains ou la cristallinité d'un matériau.

Les mesures de diffraction des rayons X sont faites pour l'étude et la caractérisation structurale de nos matériaux avant et après traitement plasma, ce qui nous permet d'avoir des indications sur ce qu'il se passe lors de l'interaction plasma/matériau (changement de phase, présence de nouvelles phases...). Les mesures DRX réalisées à température ambiante ou sous environnement contrôlé (haute température, atmosphère inerte) ont été effectuées en utilisant un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD (fig. 2.8.a). Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode de cuivre ( $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ ), fonctionnant à une tension de 40 kV et un courant de 40 mA, dans une géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ - $\theta$ ). Le diffractomètre est équipé d'un monochromateur, d'un détecteur linéaire de type X'celerator et d'un porte-échantillon tournant. Le domaine angulaire est choisi en fonction du matériau d'étude mais toujours avec un pas de  $0,02^\circ$ , et une vitesse de mesure de  $5^\circ/\text{min}$ . Les échantillons analysés à température ambiante ont été préparés sur des porte-échantillons à « bruit de fond nul » en silicium monocristallin (fig. 2.8.b) à cavité peu profonde. Pour les analyses sous changement de température, les échantillons ont été préparés sur un porte-échantillon en pyrophyllite (fig. 2.8.c) pour son excellent caractère réfractaire. L'indexation et l'identification des diffractogrammes obtenus ont été effectuées avec le logiciel DiffractEva, en utilisant une base de données cristallographiques PDF-4 (Powder Diffraction File-4).



**Figure 2.8.** *a. Image du diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD. b. Image du porte échantillon de Si monocristallin à cavité peu profonde, rempli par un échantillon à analyser. c. Image du porte échantillon utilisé pour la DRX à haute température.*

### 2.4.3. L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (ATG-SM)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Cette méthode permet ainsi d'étudier et de déterminer certaines propriétés des matériaux telles que leur stabilité thermique, les températures de dégradation, l'adsorption d'humidité....

Un appareil ATG typique se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon (air ambiant, vide, gaz inerte), d'une balance de précision, un four programmable en température, d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur pour contrôler l'appareil, ainsi que pour visualiser et collecter les données de mesures. Les mesures sont réalisées avec des quantités de matière à analyser relativement faibles, quelques milligrammes dans notre cas. Deux types de creusets réfractaires peuvent être utilisés : en alumine ou en platine pour leurs caractères inertes, ainsi que pour leurs caractères réfractaires permettant de travailler à des températures aux alentours de 1000 °C pour l'alumine et 1500 °C pour le platine. Un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, est utilisé afin de protéger les parties sensibles de l'équipement, excepté le creuset, de la haute température et donc éviter que le creuset transmette de la chaleur vers ces parties sensibles.

Le plus souvent, l'ATG est couplée à un spectromètre de masse qui permet d'identifier les composés qui ont été entraînés dans le gaz porteur au cours du traitement thermique et de les associer aux pertes de masses observées par l'ATG. La spectrométrie de masse fournit de l'information complémentaire à l'identification et à une compréhension plus fine des mécanismes des transformations impliquées lors du traitement DBD plasma.

Les mesures ATG-SM ont été effectuées à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique (SETARAM Setsys Evolution) et d'un spectromètre de masse (OmniStarGSD301C-Pfeiffer Vacuum). L'appareil ATG permet de réaliser des mesures dans un domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à 1200 °C. Le système de pompage de l'appareil permet d'atteindre une pression de l'ordre de 1 Pa. L'injection du gaz porteur peut se faire avec un débit compris entre 4 mL/min et 0,2 L/m. Dans notre étude, la température maximale atteinte pour tous les échantillons est de 600 °C, avec un débit d'hélium de 20 L/min, et une quantité d'échantillon de 10 à 15 mg posée sur le creuset en platine. Le spectromètre de masse est maintenu sous vide à une pression de  $10^{-6}$  Pa durant la mesure afin d'éviter d'éventuelles collisions entre les ions gazeux produits et les molécules du gaz porteur (libre parcours moyen élevé) lors du transport des ions entre leur source et le détecteur.

#### 2.4.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est une technique de caractérisation de surface non destructive qui permet d'analyser un échantillon sur une profondeur de 2 à 10 nanomètres. Cette technique révèle quels éléments chimiques sont présents à la surface et la nature de la liaison chimique qui existe entre ces éléments. Tous les éléments du tableau périodique sont détectables sauf l'hydrogène et l'hélium. Cette technique d'analyse fournit des informations uniques sur l'environnement chimique des atomes à l'échelle locale, la composition chimique élémentaire d'un matériau et les états d'oxydation des atomes.

L'analyse chimique de surface des échantillons est réalisée par un spectromètre photoélectronique à rayons X SPECS GmbH, équipé d'une source Mg K $\alpha$  non monochromatisée (1253,6 eV) et d'un analyseur d'énergie PHOIBOS 150 9MCD. Les échantillons sont introduits

dans la chambre d'analyse où la pression est inférieure à  $6,6 \cdot 10^{-7}$  Pa. L'analyseur d'énergie électronique hémisphérique fonctionne à une énergie de passage de 50 eV pour l'étude et de 20 eV pour les spectres à haute résolution. La taille du spot de l'analyse est de 100  $\mu\text{m}$ . Les énergies de liaison (BE) sont référencées au pic  $\text{C}_{1s}$  (284,5 eV). Le logiciel de traitement des données CASA XPS est utilisé pour le lissage, la soustraction du bruit de fond, l'ajustement des pics et la quantification des types de liaisons énergétiques.

#### 2.4.5. Caractérisation texturale et d'adsorption des MOF

La caractérisation texturale et d'adsorption des MOF étudiés est effectuée dans le but de déterminer la porosité de ces composés, en déterminant des caractéristiques telles que la surface spécifique, la distribution de tailles de pores et la forme des pores à partir des isothermes d'adsorption.

Lorsqu'une surface solide est exposée à un gaz, une partie des molécules se fixe sur la surface (adsorbant), formant une couche adsorbée (adsorbat). La nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption. L'adsorption physique ou physisorption est l'adsorption dans laquelle les forces mises en jeu sont des forces intermoléculaires (forces de van der Waals) de même nature que celles responsables de la condensation des vapeurs, et qui n'impliquent pas de modification significative sur la structure de l'adsorbant (phénomène réversible). Quant à l'adsorption chimique ou chimisorption, celle-ci est obtenue par un partage substantiel d'électrons entre la surface de l'adsorbant et de l'adsorbat pour créer une liaison covalente ou ionique. Ainsi, l'adsorption chimique peut ne pas être entièrement réversible.

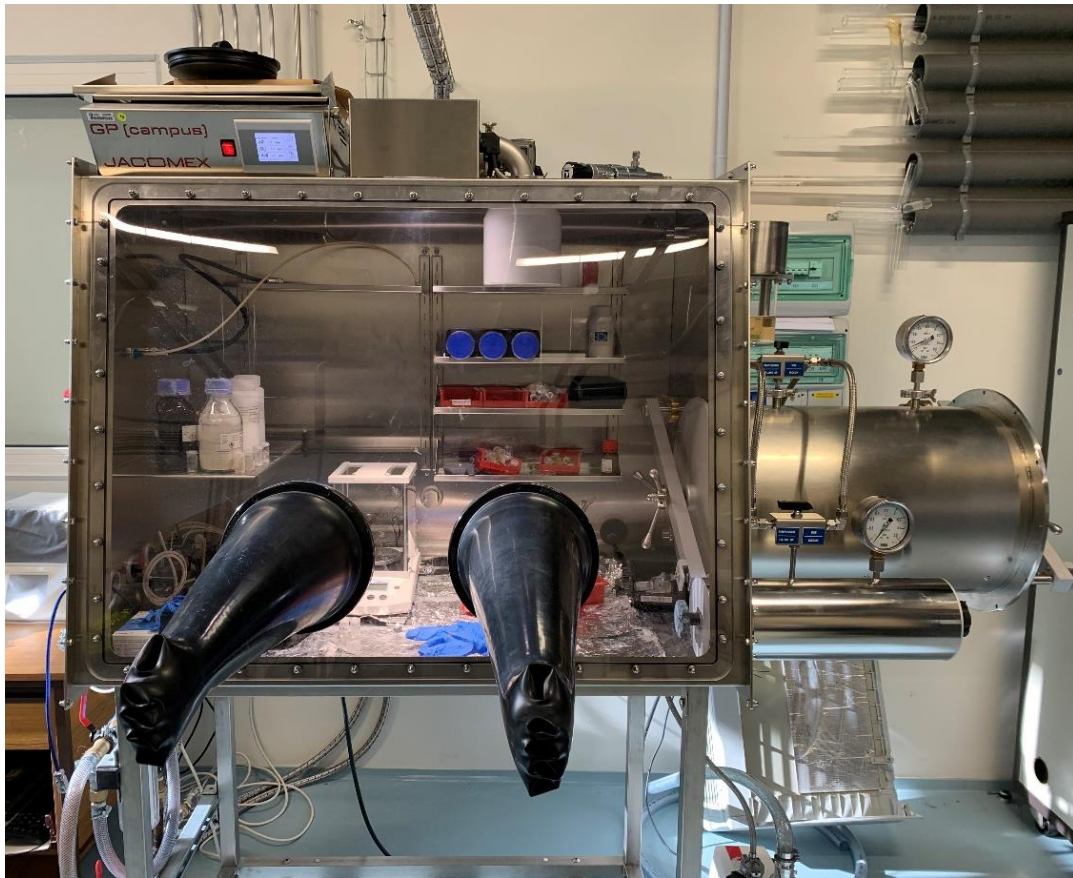
Les propriétés texturales des MOF ont été obtenues par la théorie fonctionnelle de la densité non locale bidimensionnelle (2D-NLDFT) en utilisant comme gaz de sonde l'azote ( $\text{N}_2$ ), l'argon (Ar) et l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ). Les isothermes d'adsorption  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$  sont effectuées à 77 K et les isothermes d'argon à 87 K, sur un analyseur d'adsorption volumétrique entièrement automatisé 3Flex (Micromeritics, Atlanta, USA). Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées après un dégazage sous vide poussé ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Pa) et à 110 °C pendant au moins 12 h. Après évacuation, la pression a été augmentée jusqu'à  $10^5$  Pa. Les températures inférieures à 0 °C ont été atteintes au

moyen d'un réfrigérateur cryogénique à cycle fermé à un étage qui peut fournir un contrôle précis de la température avec une marge d'erreur de  $\pm 0,005$  K. Les températures supérieures à 0 °C ont été obtenues à l'aide d'un bain-marie. Le volume total des pores, la surface spécifique, ainsi que la distribution de la taille des pores ont été calculées à l'aide des modèles de 2D-NLDFT du logiciel SAIEUS (Micromeritics, Atlanta, USA) [178, 179].

#### 2.4.6. Stockage, conservation et préparation des échantillons en boîte à gants

Compte tenu du caractère hydrophile de quelques MOF, il était nécessaire de stocker nos échantillons hors de toute humidité pouvant drastiquement impacter leurs propriétés. Ainsi, les MOF ont été stockés dans une boîte à gants (fig. 2.9) qui est une enceinte parfaitement hermétique destinée au stockage et manipulation de produits sensibles aux composants atmosphériques (notamment O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O), dans un environnement sous gaz neutre (azote, argon, etc.). Une boîte à gants fonctionne en surpression par rapport à la pression de l'extérieur, et assure une barrière permettant la séparation entre le volume de travail à l'intérieur et l'espace environnant où se trouvent les opérateurs.

L'utilité de la boîte à gant dans le travail de cette thèse est à la fois pour stocker nos MOF dans une atmosphère inerte d'azote, et également pour la préparation des échantillons qui seront par la suite traités par plasma, et caractérisés.



*Figure 2.9. Image de la boîte à gants utilisée dans le cadre de cette thèse pour le stockage et la préparation des échantillons.*



## Chapitre III : Pré-fonctionnalisation par greffage des groupements amine sur le ligand organique acide téréphtalique par DBD.

Ce premier chapitre de résultats consiste à identifier et déterminer les paramètres plasmas DBD optimaux permettant la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique. Plus particulièrement, le but est d'établir la faisabilité et l'efficacité du traitement DBD pour le greffage/insertion de groupements azotés au niveau de ce ligand de pontage. De nombreux procédés plasmas visant à greffer des fonctions azotées sur la surface de quelques matériaux ont été étudiés par de nombreux chercheurs, sous différentes atmosphères gazeuses contenant de l'azote ( $N_2$ ,  $N_2/H_2$ ,  $NH_3$ , etc.) [153, 180-190]. D'une manière générale, les groupements fonctionnels obtenus dans les plasmas contenant de l'azote comprennent les amines primaires, secondaires et tertiaires, ainsi que les groupes imines et nitriles. Les différents procédés plasmas utilisés dans la littérature pour greffer ces groupements amine impliquent des traitements plasmas à basse pression [180, 182, 183, 185, 186, 188] et également des traitements plasmas à la pression atmosphérique [153, 184]. De ce fait, compte tenu des études mentionnées précédemment, différentes études sur notre système DBD ont été effectuées pour déterminer la condition la plus favorable à l'obtention des radicaux aminés de type  $NH_x$  au niveau de la décharge plasma. En l'occurrence, trois conditions de mélanges gazeux ont été étudiées :

- en mélange  $Ar/N_2/H_2$  à pression atmosphérique,
- en mélange  $N_2/H_2$  à basse pression,
- en atmosphère  $NH_3$  à basse pression (de l'ordre de  $10^4$  Pa).

### 3.1. Etude des conditions expérimentales pour la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique.

#### 3.1.1. Décharge DBD impulsionnelle en mélange $N_2/H_2$

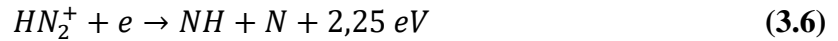
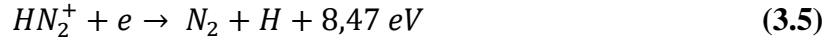
L'étude commence avec une analyse par diagnostic optique du plasma, en particulier par l'analyse spectroscopique des raies d'émissions radiatives de ce dernier sous différentes conditions de décharge DBD. Cette analyse est réalisée afin de déterminer les espèces potentiellement actives et présentes dans le plasma favorisant un traitement de notre ligand. En l'occurrence, il s'agit de savoir si des radicaux de type  $NH_x$  peuvent être observés dans ces conditions de décharge. Le mélange gazeux utilisé pour commencer l'étude est un mélange  $N_2/H_2$  dont les proportions peuvent changer mais sous une pression gardée constante et inférieure à la pression atmosphérique. Une décharge plasma dans les gaz contenant de l'azote et de l'hydrogène produit un grand nombre d'espèces transitoires. Certaines d'entre elles ont une réactivité suffisante pour modifier la surface des matériaux. Parmi elles se trouvent les photons, les radicaux  $NH$ ,  $NH_2$ ,  $H$ ,  $N$ , les ions, les métastables de  $NH$ ,  $N_2$ ,  $N$  et d'autres espèces excitées. Les radicaux, ions et métastables en particulier méritent un intérêt particulier car ils sont candidats au greffage de fonctions azotées. L'étude faite par Christian Sarra-Bournet *et al.* [153] sur l'effet de la composition chimique et de l'ajout de l'hydrogène dans une décharge DBD d'azote à pression atmosphérique montre que lors de l'ajout de  $H_2$  dans une décharge de  $N_2$ , de nouvelles espèces telles que  $H$ ,  $N_2^+$ ,  $NH_x$ ,  $H_2^+$ ,  $H^+$ , etc., sont produites dans la décharge. Afin d'avoir des espèces  $NH_x$ , diverses voies de réaction avec  $H$ ,  $N$  et  $H_2$  excités sont possibles. Les recombinaisons de  $N$  avec  $H$  ou  $H_2$  pourraient fournir  $NH$  ou  $NH_2$  suivant ces schémas réactionnels :



Une autre voie existe également pour la formation des radicaux  $NH_x$ . Dans ce scénario, les ions dominants générés par la décharge dans le mélange  $N_2/H_2$  sont  $N_2^+$  ou  $H_2^+$ . Cependant, ces espèces réagiront rapidement par recombinaison avec  $H_2$  ou  $N_2$  pour former  $HN_2^+$  [192].



Il faut prendre en considération le fait que  $HN_2^+$  ne réagit pas avec les autres espèces neutres présentes dans le gaz ; il peut donc devenir l'ion dominant dans une décharge  $N_2/H_2$  et ne peut être dissocié que par une recombinaison dissociative :



Le coefficient de recombinaison total du  $N_2H^+$  à 300 K est élevé ( $(1 \pm 0,1) \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ ), les travaux de Geppert *et al.* [192] montrent que les rapports de branchement des réactions 3.5 et 3.6 sont respectivement de 36 % et 64 %. Il devient ainsi une source d'énergie importante pour la production de radicaux N, H et NH directement sur la surface, pouvant contribuer directement et efficacement à la fonctionnalisation de la surface d'un matériau.

Il faut savoir qu'il existe d'autres mécanismes et modèles de production et de perte des espèces  $NH_x$  [193-195]. A titre d'exemple, Gordiets *et al.* [193] proposent un modèle cinétique des processus de surface dans les décharges  $N_2/H_2$  permettant ainsi de calculer les pertes d'atomes N et H en phase gazeuse, et de radicaux NH,  $NH_2$ , ainsi que la production de molécules en phase gazeuse  $N_2$ ,  $H_2$ , NH,  $NH_2$  et  $NH_3$ . Ce modèle prend en compte :

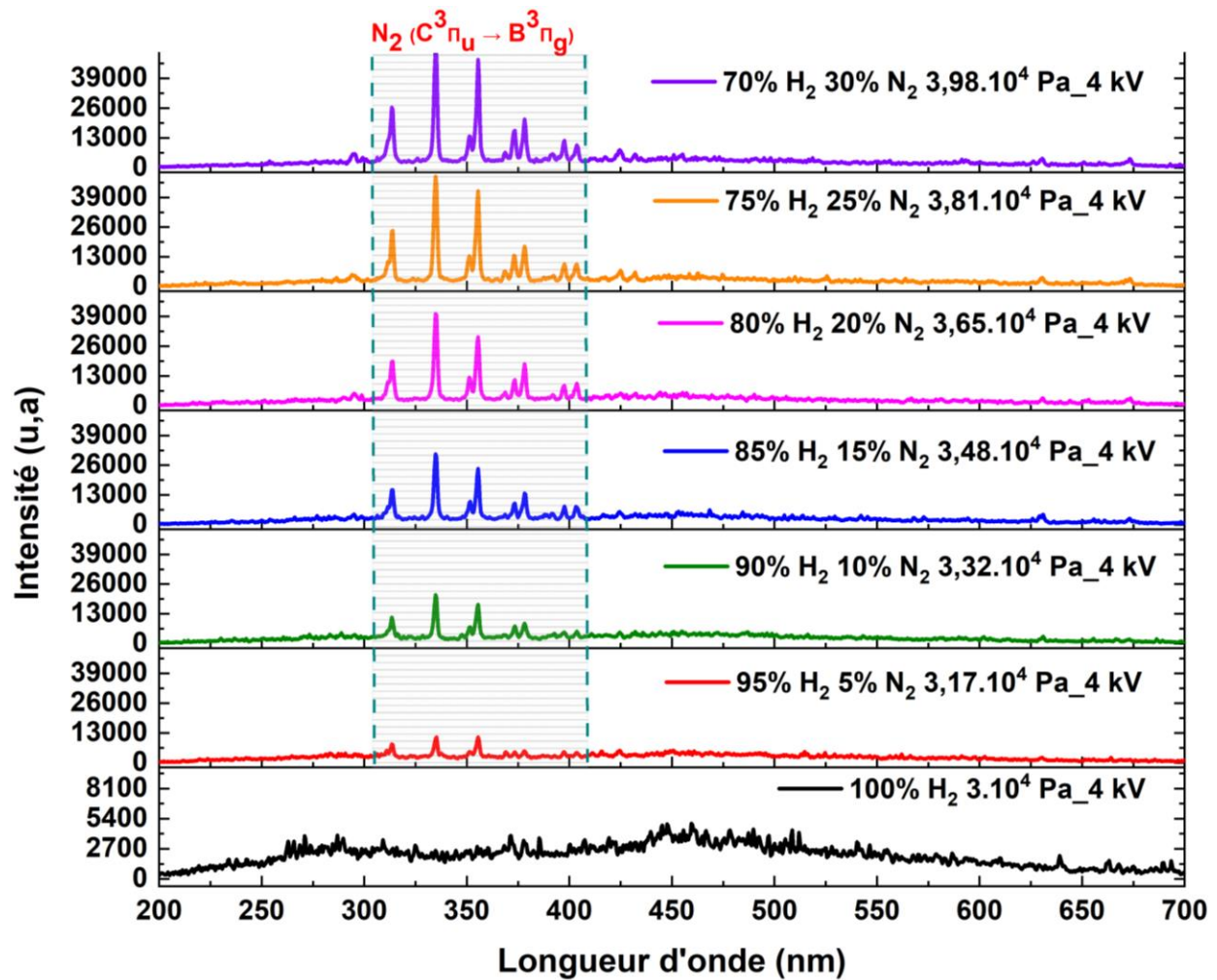
- ✓ l'adsorption et la désorption physiques des atomes N et H,
- ✓ l'adsorption chimique et la désorption de N et H, ainsi que des radicaux NH,  $NH_2$  sur des sites vacants chimiquement actifs sur la surface,
- ✓ la diffusion en surface des atomes  $N_{(p)}$  et  $H_{(p)}$  physisorbés,
- ✓ les réactions des atomes  $N_{(c)}$  et  $H_{(c)}$  chimisorbés avec les atomes N et H en phase gazeuse (mécanisme d'Eley-Rideal) et les atomes  $N_{(p)}$  et  $H_{(p)}$  physisorbés (mécanisme de Langmuir-Hinshelwood) qui conduisent à la formation de  $N_2$  et  $H_2$  en phase gazeuse, ainsi que des molécules  $NH_{(c)}$  chimisorbées. Ces dernières molécules peuvent être désorbées ou réagir avec H,  $H_{(p)}$  et  $H_2$  pour produire des radicaux  $NH_{2(c)}$  chimisorbés et des molécules  $NH_3$  en phase gazeuse.

Il est à noter que le travail de cette thèse n'a pas pour objet d'explorer en détail toutes ces possibilités réactionnelles, mais simplement de trouver les conditions idoines pour favoriser la

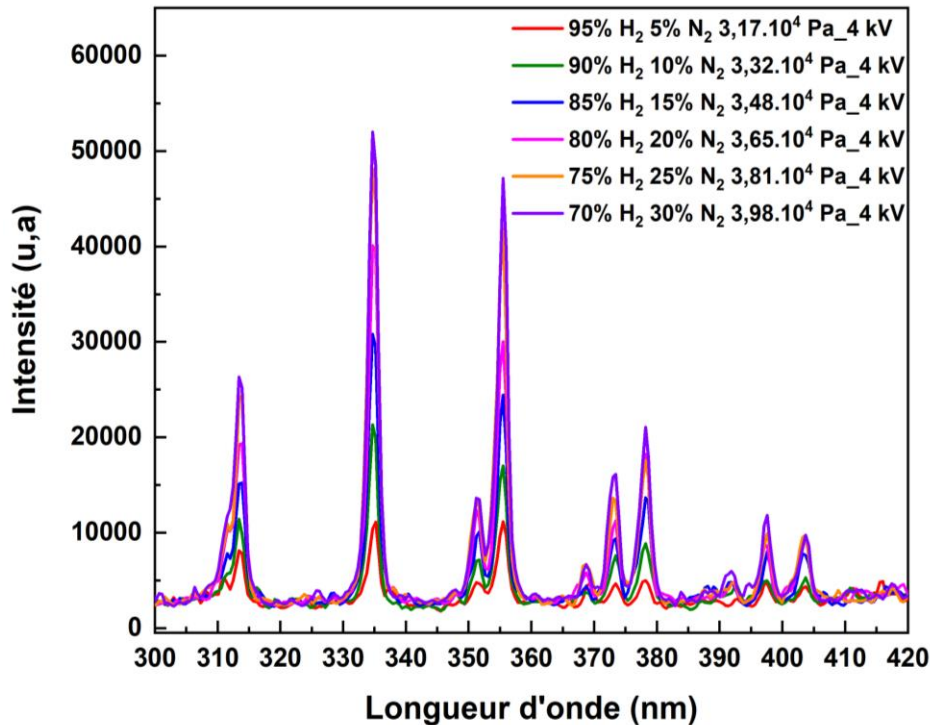
production des radicaux  $\text{NH}_x$ . Notons que les mesures de SEO ne permettent pas d'accéder aux radicaux  $\text{HN}_2^+$ , en l'occurrence, les mécanismes proposés (3.3-3.6) ne peuvent pas être déduits par ces mesures.

La figure 3.1 présente l'ensemble des spectres obtenus entre 100 %  $\text{H}_2$  jusqu'à 70 %  $\text{H}_2$ + 30 %  $\text{N}_2$ . Au-delà de 30 %  $\text{N}_2$ , l'évolution des spectres devient négligeable et n'est alors pas représentée sur la figure 3.1. Il est remarquable qu'à 100 %  $\text{H}_2$ , un continuum est observé entre 200 nm et 600 nm environ sur l'ensemble du spectre d'émission. Ce continuum peut être attribué à l'hydrogène moléculaire. En effet, le spectre continu de l'hydrogène moléculaire s'étend entre 160 nm et 600 nm, il est associé à la transition moléculaire de  $\text{H}_2$  ( $a^3 \Sigma_g^+ \rightarrow b^3 \Sigma_u^+$ ) [196]. En revanche, aucune raie d'émission d'hydrogène atomique n'est observée. En l'état, l'absence de raies d'émission d'hydrogène atomique suggère que les mécanismes de décomposition de la molécule  $\text{H}_2$  n'ont pas lieu dans ces conditions de décharge.

Dès lors que l'azote est ajouté dans le mélange gazeux, de nouvelles raies d'émission sont enregistrées. Ces dernières se situent entre 310 nm et 410 nm et correspondent au second système positif de l'azote moléculaire  $\text{N}_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) (fig. 3.2). Tout en gardant la pression de travail constante, l'intensité des raies d'émission de  $\text{N}_2$  ne cesse d'augmenter avec l'ajout successif d'azote dans le mélange gazeux. Néanmoins, aucune raie d'émission signant la détection des radicaux  $\text{NH}$  n'est observée, notamment à 336 nm. Le fait de ne pas observer la raie d'émission de  $\text{NH}$  suggère que les phénomènes de dissociation et de recombinaison discutés précédemment (voir eq 3.2 et eq 3.6) n'ont pas eu lieu. Nous pensons que ceci peut éventuellement être lié aux conditions de décharge impulsionnelle, notamment le temps de la décharge qui est relativement court de l'ordre de quelques dizaines, voire centaines de nanosecondes par rapport à une longue post décharge de l'ordre de quelques centaines de microsecondes pendant lesquelles la décharge demeure éteinte. En l'occurrence, ces conditions de décharge ne sont pas appropriées pour favoriser les mécanismes de dissociation des molécules  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ , ainsi que pour les mécanismes de recombinaison des atomes  $\text{N}$  et  $\text{H}$ . En conséquence, nous avons décidé de travailler cette fois-ci à des pressions proches de la pression atmosphérique dans le même mélange gazeux, en ajoutant de l'argon comme gaz porteur afin de permettre le claquage de la décharge plasma dans cette gamme de pression, cette approche sera détaillée dans le paragraphe suivant.



**Figure 3.1.** Spectres d'émission optique obtenus aux différents pourcentages de gaz en mélange  $N_2/H_2$  à 4 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz et à une distance inter-électrode de 3 mm. Toutes les échelles d'intensité sont identiques à l'exception du spectre en  $H_2$  pur. Les valeurs d'intensité sont toutes comparables.

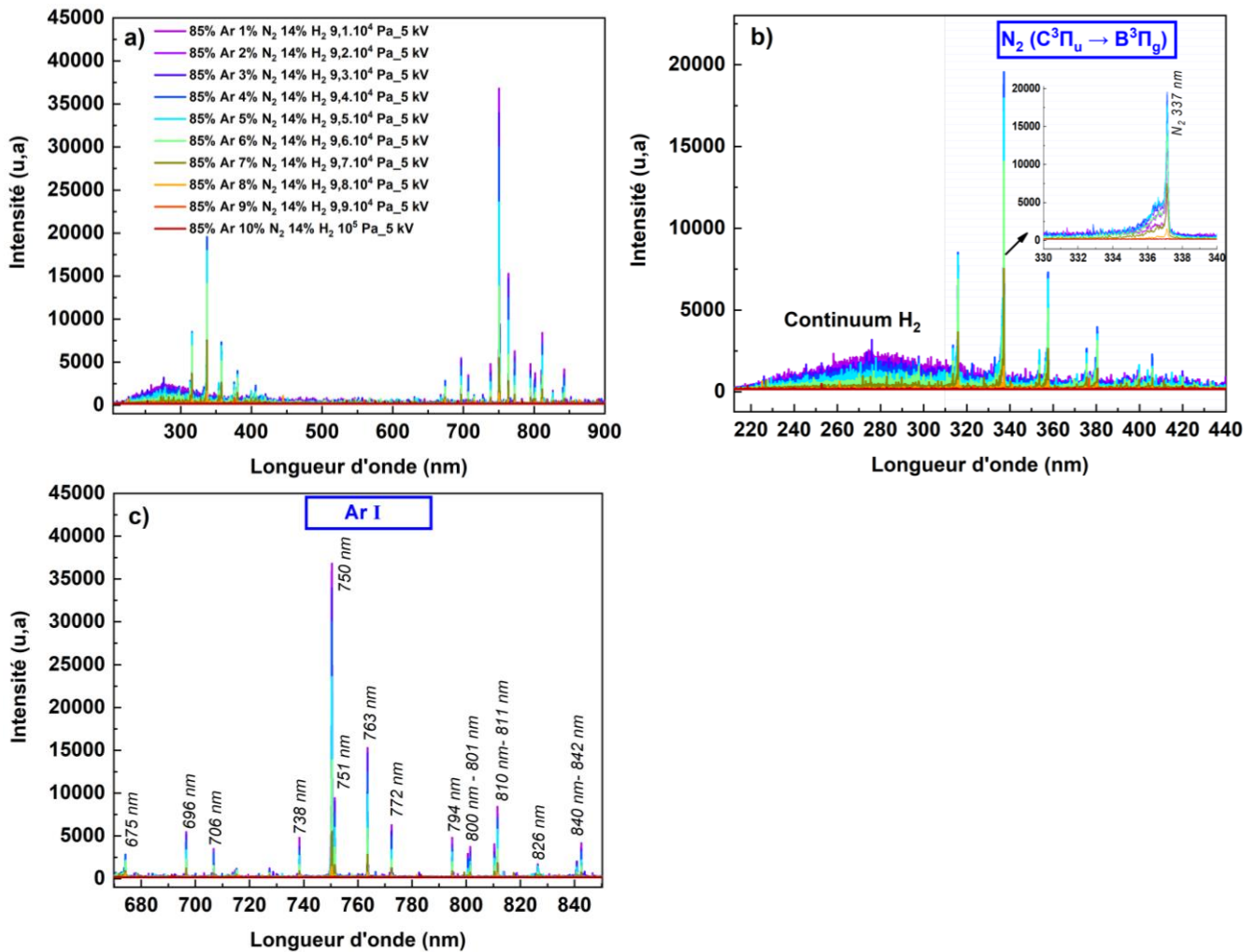


**Figure 3.2.** Evolution de raies d'émission du second système positif de l'azote moléculaire  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) avec l'augmentation de la teneur en azote dans le mélange  $N_2/H_2$ .

### 3.1.2. Décharge DBD impulsionnelle en mélange Ar/ $N_2$ / $H_2$

L'étude est réalisée dans les conditions de décharge suivantes : tension appliquée de 5 kV<sub>pp</sub> à une fréquence de 4 kHz et une distance inter-électrodes de 3 mm. Pour le mélange gazeux, le pourcentage d'hydrogène est dans ce cas fixé à 14%, et seules les teneurs en argon et en azote varient (de 85% → 76% Ar et 1% → 10%  $N_2$ ). La figure 3.3.a présente l'ensemble des spectres obtenus dans ces conditions. Comme observé précédemment dans le cas du mélange  $N_2/H_2$  (fig. 3.1), un continuum d'hydrogène moléculaire est également visible. Néanmoins, ce continuum observé ne s'étale pas jusqu'au visible ; il est plutôt présent dans le domaine UV, en l'occurrence entre 200 nm et 350 nm. Stapelmann *et al.* [197] rapportent que les plasmas d'hydrogène délivrent une quantité élevée de rayonnement UV-C (de longueur d'onde comprise entre 100 et 280 nm), représentant 70 % des photons UV dans la gamme UV-C et que, de plus, les plasmas d'hydrogène offrent une grande quantité de photons dans la gamme VUV (120-200 nm), en raison du continuum

de l'hydrogène  $H_2$  de  $\lambda = 158\text{--}350$  nm. Il s'avère que l'intensité de ce continuum diminue avec l'ajout progressif d'azote dans le mélange gazeux. On constate également la présence des raies d'émission du second système positif de l'azote moléculaire  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ) (fig. 3.3.b), ainsi que celles de l'argon entre 690 nm et 850 nm (fig. 3.3.c). En revanche, comme constaté dans l'étude précédente en mélange  $N_2/H_2$ , aucune raie d'émission de l'hydrogène atomique (notamment  $H_\alpha$  à 656 nm) et aucune raie d'émission des radicaux  $NH$  à 336 nm (fig. 3.3.b) n'est détectée.



**Figure 3.3 :** *a.* Spectres d'émission optique obtenus aux différents pourcentages de gaz en mélange  $Ar/N_2/H_2$  à 5 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz et à une distance inter-électrodes de 3 mm, *b.* Spectres d'émission optique entre 210 nm et 440 nm montrant l'émission de  $H_2$  et  $N_2$ , avec un agrandissement de la région 330 nm - 340 nm prouvant l'absence de la raie d'émission de  $NH$  à 336 nm, *c.* Spectres d'émission optique entre 670 nm et 850 nm, montrant l'émission de l'Ar.

Cela étant, ces résultats par SEO suggèrent que pour ces conditions expérimentales et avec notre système DBD impulsionnel nous ne soyons pas non plus en mesure d'obtenir des radicaux NH en mélange Ar/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. De toute évidence et en l'état, la stratégie consistant à dissocier N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> pour permettre une recombinaison atomique de type NH<sub>x</sub> ne marche pas avec notre dispositif DBD plasma impulsionnel. L'approche suivante consistera donc à travailler à partir d'un gaz pouvant produire directement par mécanismes dissociatifs les radicaux NH recherchés, en l'occurrence en gaz d'ammoniac.

### 3.1.3. Décharge DBD impulsionnelle en NH<sub>3</sub>

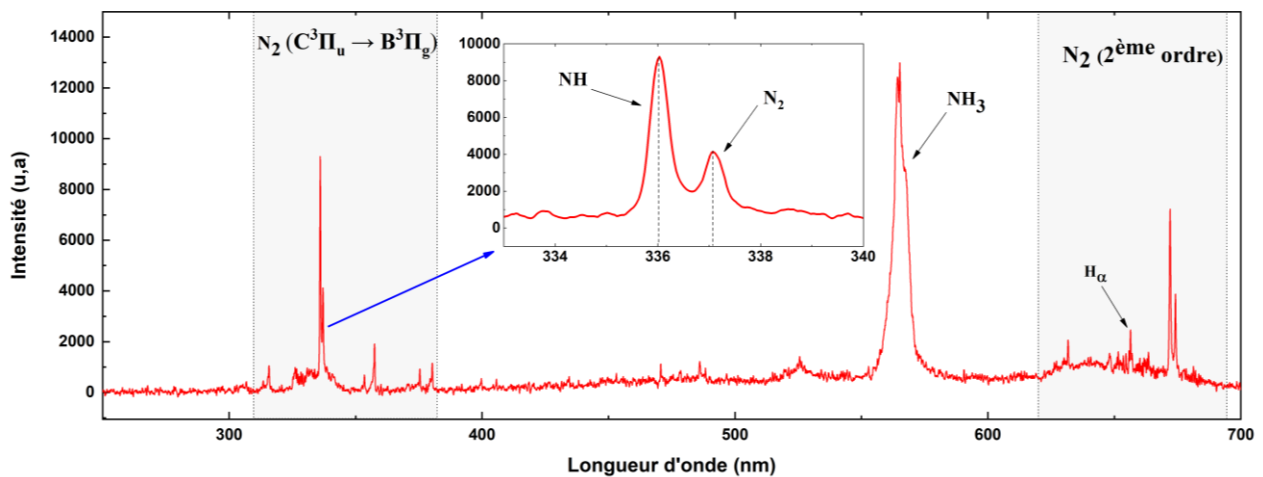
Au cours des dernières décennies, la décomposition de NH<sub>3</sub> par les plasmas a été étudiée expérimentalement par de nombreux chercheurs [198–202]. Les collisions électroniques dans les plasmas représentent le mécanisme principal de dissociation de NH<sub>3</sub>. Venugopalan et Vepřek [203] ont indiqué que la dissociation de NH<sub>3</sub> est un processus d'excitation vibrationnelle de la molécule d'ammoniac lors d'une collision avec un électron. Les espèces NH et NH<sub>2</sub> ont été identifiées comme des espèces intermédiaires successives dans le processus de décomposition complète de NH<sub>3</sub> en N et 3H. Nicholas *et al.* [201] donnent un scénario plus détaillé ; pour le processus de dissociation de NH<sub>3</sub> par dissociation par impact électronique, les réactions suivantes sont les plus favorisées :



En prenant en compte ces études, nous avons donc décidé de réaliser des études par spectroscopie d'émission optique des traitements DBD en ammoniac. Les décharges plasmas sont effectuées sous une tension appliquée de 6 kV<sub>pp</sub>, à une fréquence de 4 kHz et une distance inter-électrodes de 3 mm. Seule la pression varie. En effet, compte tenu des limitations du système expérimental précédemment décrites et applicables dans une certaine mesure au gaz NH<sub>3</sub>, les



analyses par spectrométrie d'émission sont ici réalisées entre  $10^4$  Pa et  $2,5 \cdot 10^4$  Pa. Au-delà de  $2,5 \cdot 10^4$  Pa, le maintien de la décharge est compromis puisque l'augmentation de la pression induit un libre parcours moyen plus faible des électrons, donc à une thermalisation précoce de ces derniers qui par voie de conséquence ne permet pas de maintenir la décharge. Pour pallier cette limitation, deux possibilités : soit augmenter la tension appliquée, soit diminuer la distance entre les diélectriques de manière à maintenir le produit  $p.d$  proche du minimum de la courbe de claquage équivalente de Paschen pouvant être associée à l'ammoniac. L'étude se faisant sans faire varier les paramètres de la décharge exceptée la pression, nous avons donc travaillé aux conditions où la décharge est maintenue, a priori entre  $10^4$  Pa et  $2,5 \cdot 10^4$  Pa. La figure 3.4 présente, pour l'exemple, un spectre d'émission optique mesuré entre 200 et 700 nm à  $10^4$  Pa.

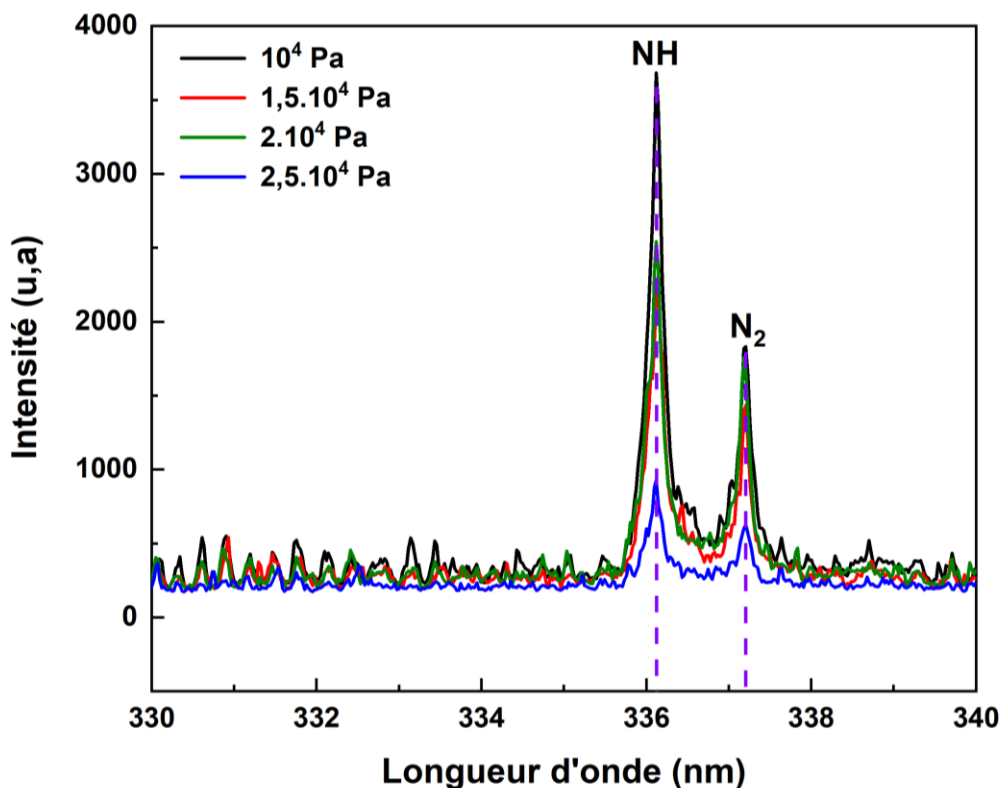


**Figure 3.4.** Spectre d'émission optique d'une décharge DBD en ammoniac à  $10^4$  Pa,  $6 \text{ kV}_{pp}$ ,  $4 \text{ kHz}$  et  $3 \text{ mm}$  de distance inter-électrode.

À partir du spectre obtenu, quelques raies d'émissions sont observables. En ordre de longueur d'onde croissant, les premières identifiées sont les raies du second système positif de  $\text{N}_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ), avec une bande particulièrement intense à  $337 \text{ nm}$ . À côté de cette bande d'azote moléculaire se trouve une autre bande intense à  $336 \text{ nm}$ , qui correspond à la transition vibrationnelle de  $\text{NH}$  ( $A^3\Pi \rightarrow X^3\Sigma^-$ ) [204]. La raie  $\text{H}_\alpha$  à  $656 \text{ nm}$  est également observée. Ceci valide donc le schéma réactionnel présenté à l'équation 3.8, et montre que la molécule d'ammoniac

a subi une dissociation par impact électronique, produisant ainsi des radicaux NH dans le plasma. Par ailleurs, une large bande d'émission est également observée autour de 563-567 nm que nous attribuons au système de Schuster de la molécule NH<sub>3</sub> excitée vibrationnellement, mais ne participant à aucune réaction [205, 206].

Les spectres optiques mesurés pour les décharges DBD réalisées entre 10<sup>4</sup> Pa et 2,5.10<sup>4</sup> Pa sont présentés sur la figure 3.5. Etant donné que l'intérêt de ces mesures est de déterminer la présence des radicaux NH dans le plasma, les spectres sont acquis par la suite uniquement entre 330 et 340 nm. Il est clair que pour tous les spectres obtenus, la bande d'émission de NH est présente à 336 nm, à côté de la bande d'émission de N<sub>2</sub> à 337 nm. Une diminution de l'intensité des raies est constatable avec l'augmentation de la pression en ammoniac dans le système. Ce comportement peut s'expliquer, comme nous l'avons déjà évoqué, par le fait que le libre parcours moyen des espèces énergétiques du plasma devient plus faible en augmentant la pression. Ainsi, les électrons accélérés dans le champ électrique subissent davantage de collisions avec les molécules du gaz ce qui modifie nécessairement leur fonction de distribution en énergie. En outre, et comme cela a pu être rapporté dans le cas de l'azote [207], l'énergie moyenne des électrons tend à diminuer puisque ces derniers interviennent davantage dans des mécanismes de dissociation et d'excitation des molécules initiales du gaz lorsque la pression de travail augmente. Comme nous l'avons précisé au deuxième chapitre, avec notre système impulsif, nous ne pouvons pas dépasser une tension appliquée de 6 kV<sub>pp</sub> pour compenser cette modification éventuelle de la fonction de distribution en énergie des électrons, ce qui conduit inexorablement à la diminution de l'intensité des raies d'émission du plasma dans son ensemble avec l'augmentation de la pression.



*Figure 3.5. Spectres d'émission optique obtenus à différentes pressions aux décharges DBD en ammoniac à, 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz et 3 mm de distance inter-électrode.*

Afin de déterminer laquelle de ces conditions est la plus favorable pour la production de NH, nous avons fait un calcul de rapport entre les raies NH/N<sub>2</sub> (tableau 3.1). A partir des données obtenues, il s'avère que travailler à une pression de 10<sup>4</sup> Pa en ammoniac semble être plus favorable puisque pour cette condition, un maximum de ratio et un maximum d'émission des radicaux NH sont obtenus. Ce rapport NH/N<sub>2</sub> n'a pas valeur à quantifier la production des radicaux NH dans le plasma mais il permet simplement de déterminer la condition la plus propice pour avoir un maximum d'émission de NH. Ainsi, le traitement de l'acide téréphtalique par DBD sera donc effectué à 10<sup>4</sup> Pa, 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz et à une distance inter-électrode de 3 mm.

**Tableau 3.1.** Calcul du rapport NH/N<sub>2</sub> aux différentes conditions DBD.

<i>Traitement DBD</i>	<i>Rapport NH (336 nm)/N<sub>2</sub> (337 nm)</i>
<i>100% NH<sub>3</sub> 10<sup>4</sup> Pa_6 kV</i>	2,01
<i>100% NH<sub>3</sub> 1,5.10<sup>4</sup> Pa_6 kV</i>	1,58
<i>100% NH<sub>3</sub> 2.10<sup>4</sup> Pa_6 kV</i>	1.44
<i>100% NH<sub>3</sub> 2,5.10<sup>4</sup> Pa_6 kV</i>	1.47

### 3.1.4. Caractéristiques courant-tension d'une décharge DBD impulsionnelle en ammoniac avec variation de la distance inter-électrode.

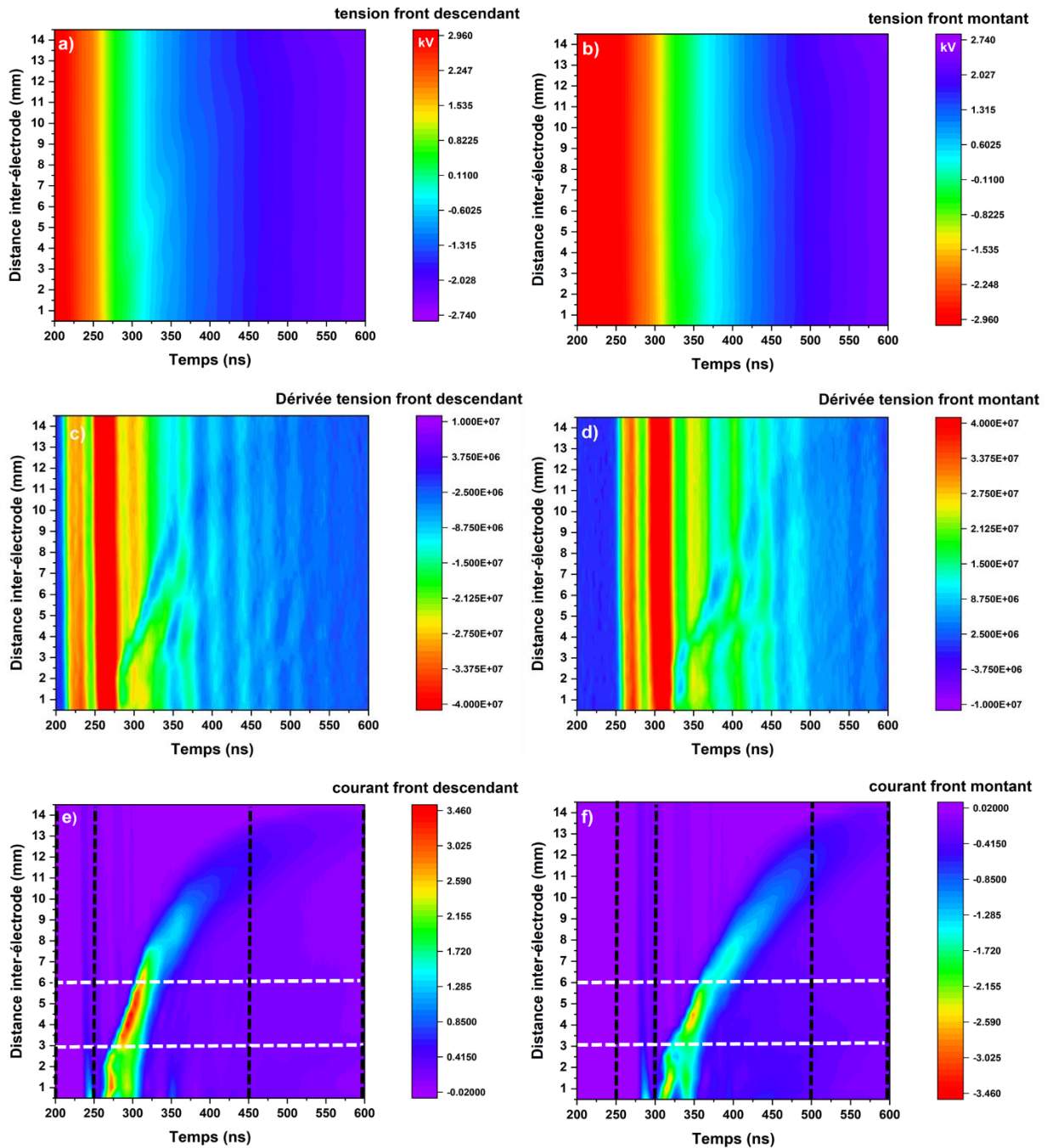
Le but ici est d'observer et de comprendre ce qu'il se passe au niveau d'une décharge DBD impulsionnelle d'un point de vue électrique. L'étude de la décharge se fait sans matériaux à traiter, en gaz d'ammoniac pur à 10<sup>4</sup> Pa, à une tension impulsionnelle de 6 kV<sub>pp</sub> et à une fréquence de 4 kHz. Pour les besoins de l'étude, la distance entre les diélectriques varie de 0,5 mm à 14,5 mm par pas de 0,5 mm.

La figure 3.6 présente des cartographies résolues en temps des mesures de tension et de courant en fonction de la distance entre les diélectriques. Ces cartographies ont été obtenues par interpolation de mesures des courbes de tension et de courant sur les fronts de tensions positives et négatives délivrés par le système impulsionnel. A partir des cartographies d'évolution de la tension (fig. 3.6 a,b), une légère variation de la tension au cours du temps et en fonction de l'écart entre les électrodes est observable, notamment lorsque la décharge a lieu à une distance inter-diélectrique comprise entre 0,5 mm et 14,5 mm. Cette variation semble également dépendre du courant de décharge associé (fig. 3.6 e,f), ce dernier montrant une tendance à diminuer et à s'étendre au cours du temps aux temps longs lorsque la distance entre les diélectriques augmente. En traçant la cartographie correspondante aux dérivées de tension au cours du temps (fig. 3.6 c,d), ces variations de tension sont d'avantage mises en évidence. Deux phénomènes électriques peuvent être distingués. Le premier phénomène est lié aux variations successives de la tension au cours du temps mais qui n'évoluent pas quel que soit l'écart entre les diélectriques. Ces dernières

sont par exemple aisément visibles sur les intervalles compris entre 200 et 250 ns ainsi qu'entre 450 et 600 ns lors du front descendant et entre 250 et 300 ns ainsi qu'entre 500 et 600 ns lors du front montant. Il s'agit dans notre cas de variations que l'on peut associer au courant de déplacement, repérable sur les mesures (fig. 3.6 e,f), selon l'équation générale de Maxwell-Ampère suivante :

$$\overrightarrow{rot} \vec{B} = \mu_0 \left( \vec{j} + \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (3.9)$$

Avec  $\mu_0$  la perméabilité,  $\vec{j}$  le vecteur de densité de courant (associé au courant de conduction),  $\varepsilon_0$  la permittivité et où  $\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$  est associé au courant de déplacement. Dans notre cas, ces courants de déplacement sont dus à la composante capacitive équivalente du circuit électrique du système expérimental de notre DBD impulsienne, plus particulièrement par le condensateur qui constitue le système DBD. Il n'est donc pas possible de s'en affranchir totalement, malgré toutes les précautions qui ont été mises en œuvre pour limiter les composantes capacitatives du circuit électrique lui-même. Le deuxième phénomène électrique que l'on peut observer sur les cartographies semble de toute évidence dépendant de la distance inter-électrodes, où la variation de la tension au cours du temps est associée à un courant de conduction. Ce courant de conduction est dû au claquage du gaz entre les deux diélectriques en AlN, qui suit bien l'évolution du courant de la décharge (fig. 3.6 e,f), sur le front montant comme descendant. Un maximum de courant est atteint pour une distance inter-électrodes comprise entre 3 mm et 6 mm. Les mesures de courant réalisées entre 0,5 et 3 mm sur les deux fronts montrent une variation du courant, où un maximum d'intensité de courant est obtenu entre 0,5 mm et 1,5 mm. Ces deux maximums de courant obtenus dans cet intervalle de distances inter-électrodes est lié à la superposition du courant de conduction et du courant de déplacement, causée par le fait que plus la distance inter-électrodes est petite, plus le courant de conduction tend vers les temps les plus courts, et donc les deux courants se superposent. En revanche, au-delà de 6 mm, l'intensité du courant de la décharge diminue et intervient aux temps plus longs, jusqu'au moment où il n'est plus possible d'amorcer une décharge au-delà de 14,5 mm. Par ailleurs, une différence au niveau de la valeur absolue de l'intensité de courant maximal obtenue entre le front montant et le front descendant de la tension peut également être observée : la valeur absolue de l'intensité de courant maximal est plus importante au front descendant qu'au front montant. Cette distinction est, dans notre cas, attribuée à l'asymétrie des deux électrodes.



**Figure 3.6.** Cartographies résolues en temps de la tension (a,b), sa dérivée (c,d) et du courant (e, f) de la décharge DBD en ammoniac à  $10^4$  Pa, 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz, à 250  $\mu$ s de durée d'impulsion de tension, en fonction de la distance entre les diélectriques, pour les fronts montants et descendants de la tension.

Cette étude a montré les caractéristiques courant-tension d'une décharge DBD impulsionnelle en ammoniac pour une pression et tension fixes. Le changement de la distance entre les diélectriques est associé à une variation de tension et de courant due à la décharge. En effet, la variation de cet écart entre les électrodes induit un changement aux conditions de la décharge, en particulier la tension du maintien de la décharge qui demeure à 6 kV<sub>pp</sub> jusqu'à 14 mm. Au-delà de 14 mm la décharge s'éteint puisque la tension appliquée n'est plus suffisante pour maintenir le plasma. Puisque le courant maximum obtenu se situe dans l'intervalle de 3-6 mm, une distance inter-électrodes de 3 mm est alors choisie comme distance de référence afin d'être dans les conditions de décharge les plus favorables en présence d'acide téréphtalique ou de MOF (chapitre 4) entre les deux diélectriques.

### 3.2. Etude de la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique par DBD.

Sur la base des résultats obtenus précédemment, nous avons réalisé des traitements DBD de l'acide téréphtalique en ammoniac pur, à 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz, à une distance inter-électrodes de 3 mm, pendant une heure. L'idée de cette étude est de valider la faisabilité et l'efficacité du traitement DBD pour pré-fonctionnaliser l'acide téréphtalique. L'intérêt de cette étude est de prouver que le greffage peut être réalisé par voie chimique sèche, en l'occurrence par un traitement plasma hors équilibre de type DBD.

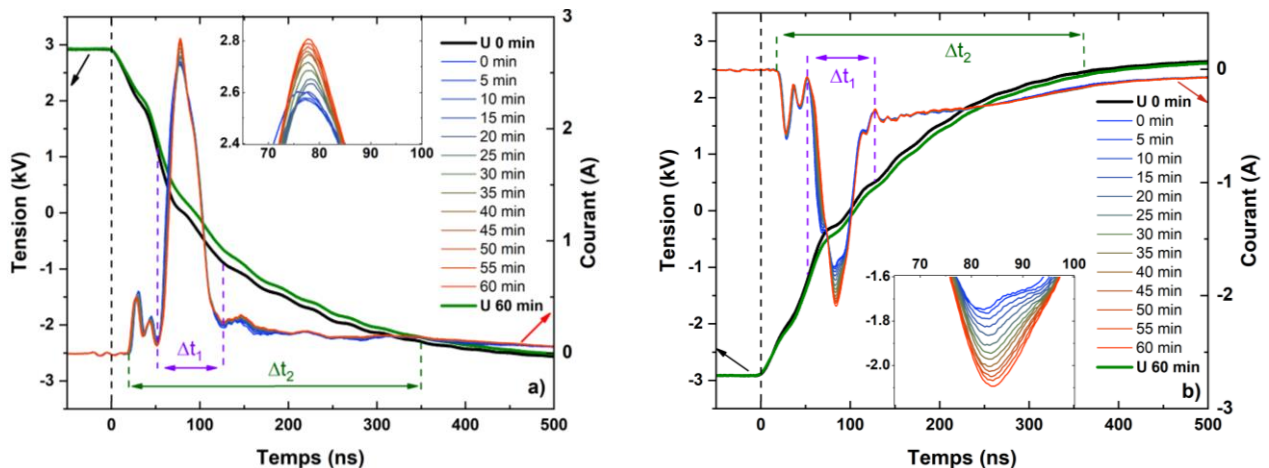
Afin de valider l'efficacité du procédé avec les paramètres DBD choisis, des mesures de diagnostic plasma durant le traitement DBD ont été réalisées. Ces dernières ont pour but d'examiner l'évolution de la décharge en régime IDBD au cours du traitement et de déterminer les espèces chimiques actives présentes dans le plasma. Le traitement DBD effectué, le ligand traité est ensuite caractérisé pour analyser et vérifier la faisabilité du procédé DBD pour le greffage des groupements amine.

### 3.2.1. Diagnostic plasma : caractéristiques courant-tension de la décharge

Nous avons tout d'abord réalisé des mesures courant-tension d'une décharge en régime IDBD sans poudre en tant que mesure de référence aux mêmes conditions que celles définies précédemment. Une comparaison de mesures avec et sans poudres est ensuite réalisée, cela nous permettra de constater d'éventuelles modifications au niveau de la décharge qui pourraient être dues à la présence de poudre d'acide téréphtalique. Ces mesures sont effectuées aux mêmes conditions que celles qui seront ensuite utilisées pour le traitement du ligand organique. Les chronogrammes de courant et de tension ont été enregistrés toutes les 5 minutes afin de suivre finement l'évolution de ces grandeurs au cours du temps. La figure 3.7 présente l'évolution temporelle de la tension appliquée et du courant de décharge pendant une heure de fonctionnement de la DBD, sans matériau à traiter. A partir du tracé de la tension, il s'avère qu'une différence de potentiel d'environ 2 kV est suffisante pour amorcer la décharge pour une distance inter-électrodes de 3 mm et à une pression de  $10^4$  Pa. En regardant les courbes de Paschen (voir chapitre 1), pour des mêmes valeurs de pression et de distance inter-électrodes, la tension de claquage en gaz d'ammoniac pur semble être quasiment la même que celle de l'azote. Comparativement, elle semble être supérieure d'un facteur 2 par rapport à l'argon et l'hydrogène, où les deux gaz nécessitent une même valeur de 1 kV pour s'amorcer. Ceci semble indiquer qu'il est possible de descendre soit en pression, soit en distance ( $p.d$ ) pour se mettre au minimum de la courbe de Paschen. Cependant, si l'on réduit davantage cette distance inter-électrodes, il est probable que les conditions de décharge et de maintien favorisent des transitions à l'arc, même si l'on cherche à réduire la pression. En comparant les deux tracés de la tension entre le début (U 0 min) et la fin (U 60 min) du traitement, il est évident qu'une variation au niveau de la courbe de tension a eu lieu durant la décharge, qu'il s'agisse du front de tension montant ou descendant. Cette variation au niveau de la courbe de tension entre le début et la fin de la décharge semble être liée à un changement au niveau de l'impédance globale du système électrique au cours du temps, qui peut être causé par un échauffement des composants du circuit électrique, et également dû à l'échauffement des diélectriques. Ces variations sont plus apparentes au niveau des courbes de courant. En effet, en regardant les courbes de courant obtenues, et comme discuté précédemment (§1.4), il est constaté dans le cadre de ces nouvelles mesures que deux types de courant coexistent une fois encore pour chaque courbe. Le premier type de courant obtenu, ici entre  $t_0 + 30$  ns et  $t_0 +$

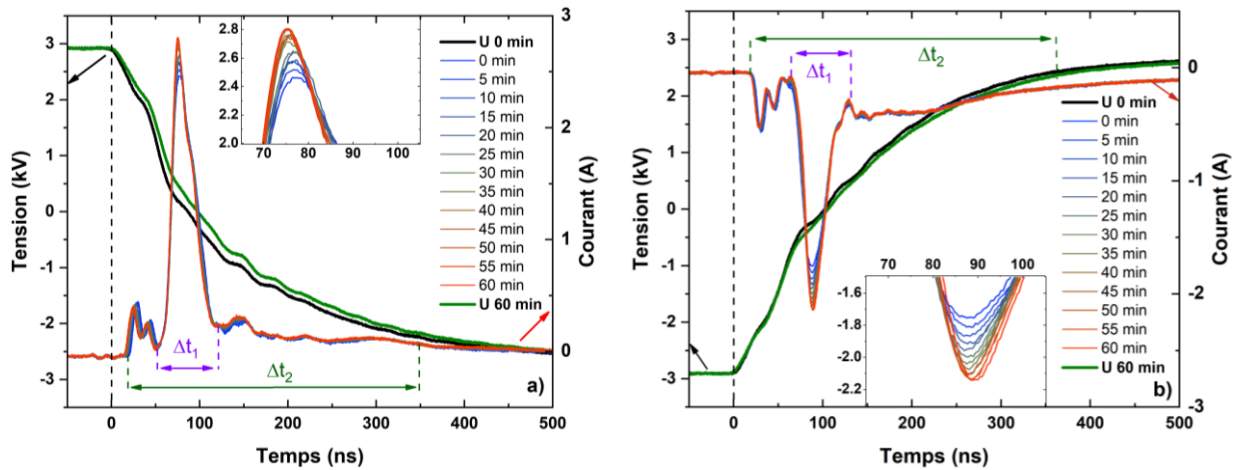


65 ns aux deux fronts de montée et de descente de la tension, est associé à un courant de déplacement dû aux effets capacitifs du système électrique. En outre, sur ce même intervalle de temps, on peut remarquer que les courbes de tension entre le début et la fin du traitement à 60 minutes se superposent bien. Il n'y a donc que très peu de variations, tant en amplitude qu'en déplacement temporel au cours du temps de procédé (minutes). Ces courbes montrent également le courant de conduction de la décharge, caractérisé par un courant crête d'une durée  $\Delta t_1 \sim 76$  ns. Dès le début du courant de conduction, c'est-à-dire à partir de  $t_0 + 65$  ns, on observe que le développement du courant de conduction de la décharge est associé à une variation de la courbe de tension entre le début et la fin du traitement, signifiant ainsi que cette différence au niveau de la tension entre le début et la fin de la décharge, comme nous l'avons déjà précisé est attribué au changement d'impédance globale du système. Ceci se manifeste au niveau du courant de la décharge, où on constate que l'intensité du courant augmente progressivement au cours du traitement DBD. En effet, le courant passe d'une valeur de 2,5 A à 2,8 A sur le front montant de la tension, et de -1,7 A à -2,1 A sur le front descendant. Par conséquent, cela montre qu'une légère variation de l'impédance du système peut entraîner une variation de la tension et du courant de conduction de la décharge. Le courant total représentant les deux types de courant a une durée  $\Delta t_2 \sim 332$  ns.



**Figure 3.7.** Mesures courant-tension du traitement plasma sans matériau à traiter à  $10^4$  Pa, 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz, 3 mm, **a.** au front descendant de la tension, **b.** au front montant de la tension.

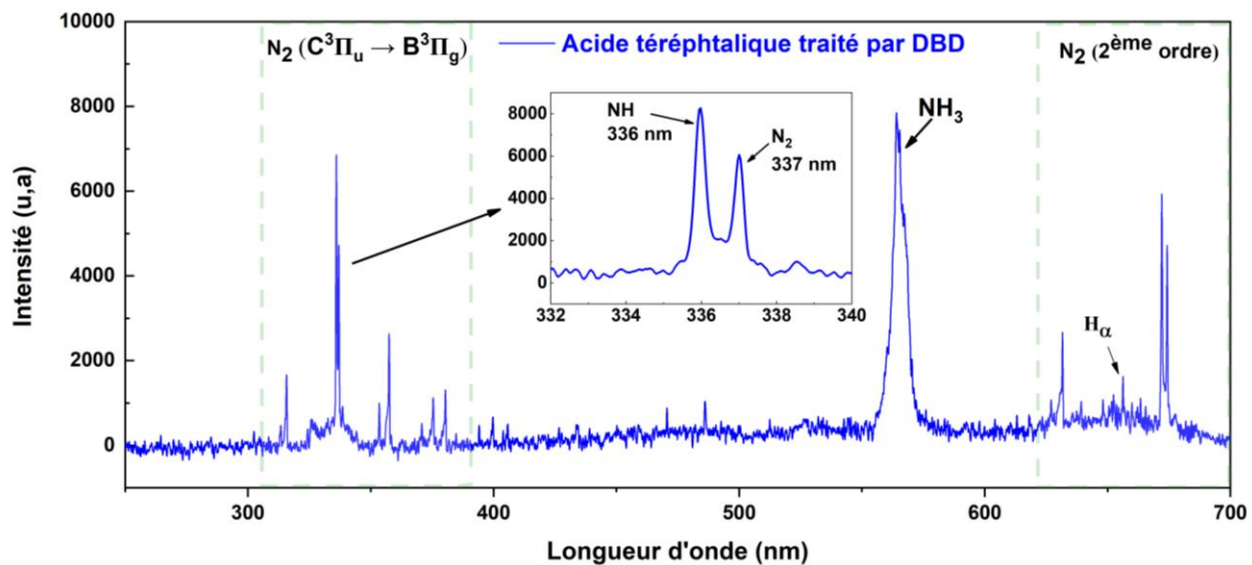
L'évolution temporelle de la tension appliquée et du courant de décharge pendant le traitement DBD de l'acide téréphtalique est ensuite illustrée sur la figure 3.8. Selon le tracé de la tension mesurée, une valeur de tension de 2 kV semble également suffisante pour allumer le plasma. Quant au courant de décharge mesuré, on retrouve un courant de déplacement entre  $t_0 + 20$  ns et  $t_0 + 60$  ns, et un courant de conduction caractérisé par un courant crête d'une durée  $\Delta t_1 \sim 73$  ns. En outre, l'intensité du courant crête évolue progressivement tout au long du traitement DBD. Entre le début ( $t = 0$  min) et la fin du traitement ( $t = 60$  min), le courant passe au front descendant de 2,46 A à 2,80 A, et de -1,75 A à -2,13 A au front montant. Comme nous l'avons précisé dans la mesure de courant-tension sans poudre, l'augmentation du courant peut être dû au système électrique, dont ses composants chauffent et qui par conséquent génèrent une variation de l'impédance du système qui peut induire une variation de la tension et du courant de conduction de la décharge. En outre, des variations temporelles au niveau de la tension et du courant de la décharge peuvent se manifester lors du traitement d'une poudre. En effet, le rajout d'une poudre dans le système induit un changement au niveau de la constante diélectrique du système, et comme la poudre est à la base isolante, ceci implique qu'il faut fournir plus de tension pour claquer le gaz, qui intervient aux temps plus longs. La nature asymétrique des deux électrodes peut éventuellement justifier la différence des valeurs absolues de courant entre les polarités positive et négative. En effet, le rapport entre la surface de l'électrode inférieure ( $8 \text{ cm}^2$ ) et la surface de l'électrode supérieure ( $10 \text{ cm}^2$ ) est de 0,80, tandis que le rapport de la valeur absolue d'intensité de courant entre le front montant (2,1 A) et le front descendant (2,7 A) vaut 0,76. Par conséquent, la cinétique du mécanisme de claquage avec des impulsions positives et négatives n'est pas exactement le même : la densité surfacique de charge électronique et donc l'écoulement de charge lors des inversions de polarités peut ne pas se réaliser symétriquement d'une électrode à l'autre. Cette hypothèse est confortée par le calcul de l'intégrale du courant total sur la durée  $\Delta t_2$  (330 ns), que l'on trouve similaire avec presque la même quantité de charges cumulées aux polarités positive et négative d'une valeur de  $\sim 1,29 \cdot 10^{-7} \text{ C}$ .



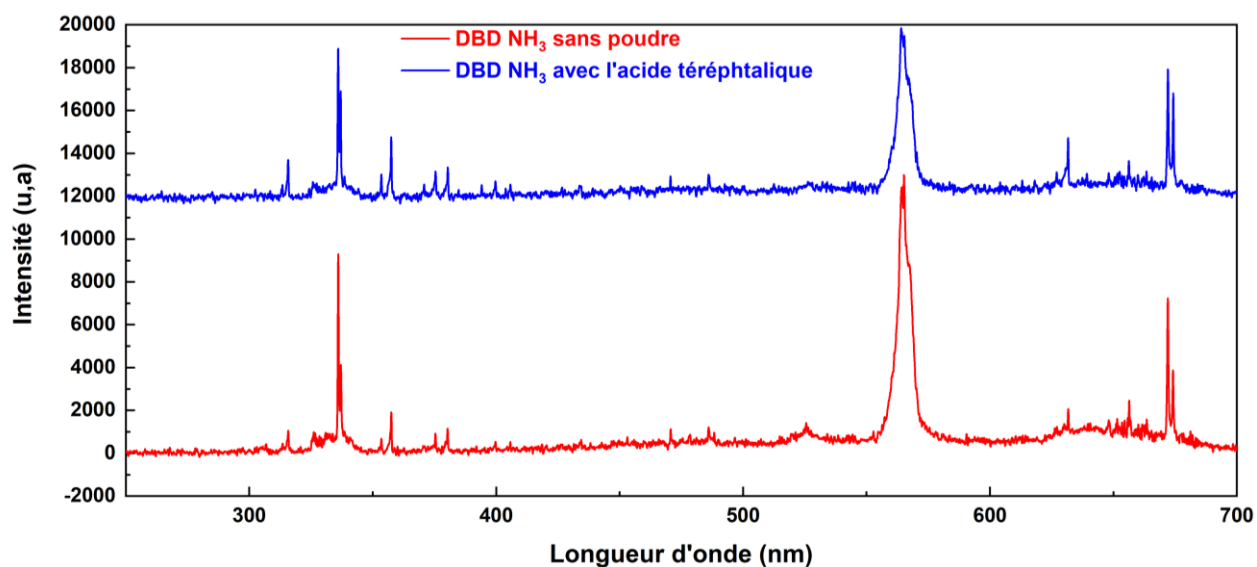
**Figure 3.8.** Mesures courant-tension du traitement plasma de l'acide téréphtalique à  $10^4$  Pa,  $6\text{ kV}_{pp}$ ,  $4\text{ kHz}$ ,  $3\text{ mm}$ , **a.** au front descendant de la tension, **b.** au front montant de la tension.

### 3.2.2. Diagnostic plasma : spectroscopie d'émission optique

Le spectre d'émission optique enregistré durant le traitement DBD de l'acide téréphtalique est présenté sur la figure 3.9. Le spectre révèle de nombreuses raies d'émissions ; celles du second système positif de  $\text{N}_2$  entre 315 et 380 nm, avec la présence de la raie d'émission de  $\text{NH}$  à 336 nm. La raie d'émission d'ammoniac du système de Schuster est également observée entre 563 nm et 567 nm. En outre, la raie  $\text{H}_\alpha$  est détectée à 656 nm, ainsi que les raies correspondant au second ordre de  $\text{N}_2$ . Le spectre obtenu semble être similaire à celui d'une décharge DBD en ammoniac (cf § III.1.3), comme le montre la figure 3.10 qui présente une comparaison des deux spectres. La différence entre les deux spectres se manifeste au niveau de l'intensité des raies qui est plus importante dans le cas du traitement DBD sans poudre. De plus aucune autre raie d'émission n'a été détectée.



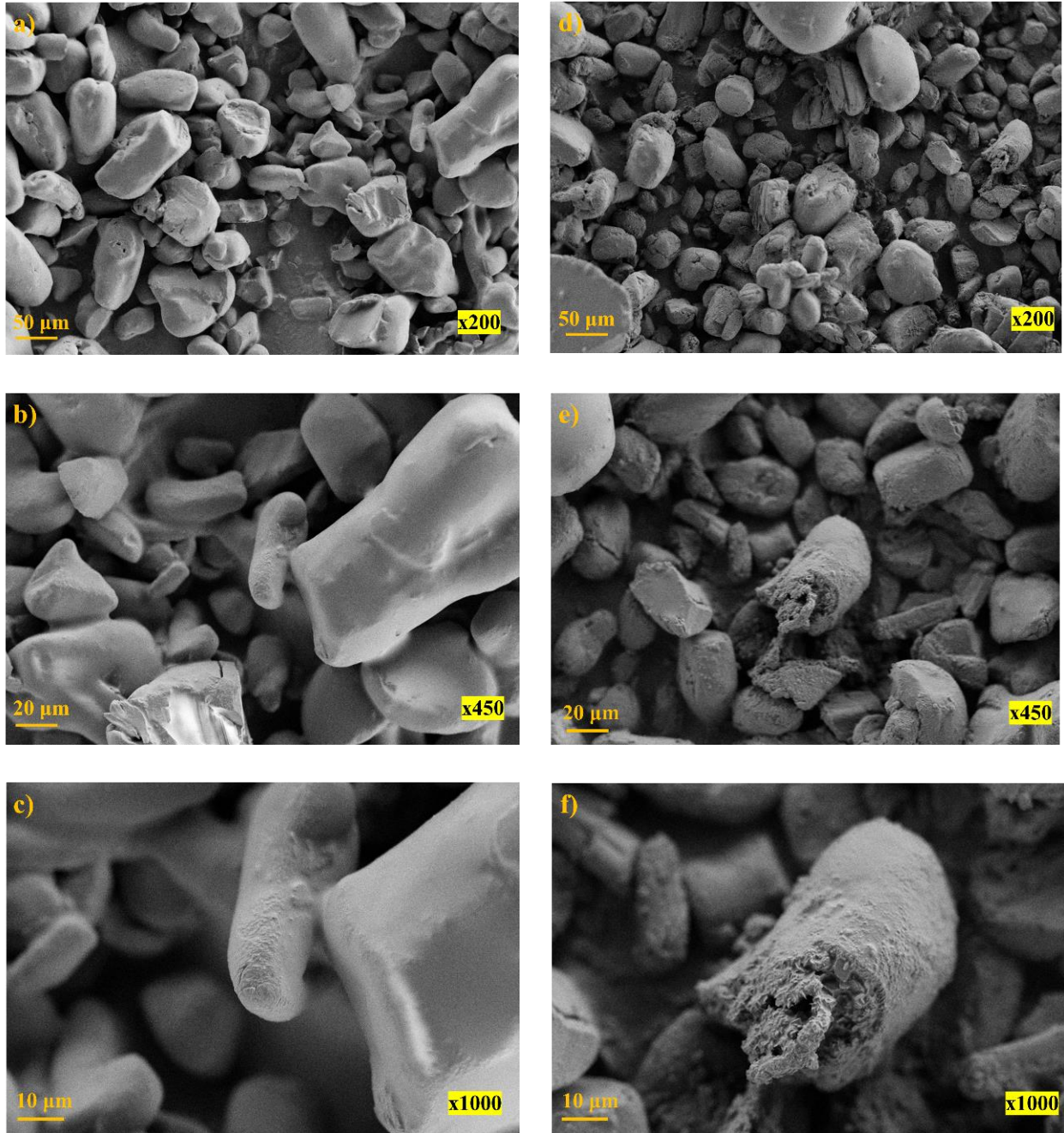
*Figure 3.9.* Spectre d'émission optique enregistré durant le traitement DBD de l'acide téréphtalique à  $10^4$  Pa, 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz et 3 mm en distance inter-électrodes.



*Figure 3.10.* Comparaison des spectres d'émission obtenus des décharges DBD en ammoniac sans poudre et avec l'acide téréphtalique dans les conditions opératoires de la figure 3.9.

### 3.2.3. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage

Les images MEB obtenues de l'acide téréphtalique avant et après traitements DBD sont présentées sur la figure 3.11. Les deux échantillons présentent une morphologie similaire, avec une distribution de la taille des particules quasi-identique de l'ordre de quelques centaines de micromètres. En revanche, il s'avère qu'il y a une différence considérable observée au niveau de la surface entre le ligand non traité et traité ; la surface des particules de l'acide téréphtalique non traité est bien lisse. En revanche, dans le cas de l'acide téréphtalique traité par DBD, des craquelures, fissures et un effritement des particules apparaissent en surface. Ce premier aperçu morphologique de la différence au niveau surfacique entre les deux échantillons indique qu'une modification a eu lieu sous l'effet du plasma d'ammoniac. En l'état, il n'est pas possible d'établir s'il s'agit d'une modification issue d'un changement structural et/ou chimique au niveau du matériau, la réponse sera dévoilée dans les paragraphes suivants.



**Figure 3.11.** Images MEB obtenues de l'acide téréphtalique avant traitement (a, b, c) et l'acide téréphtalique traité par DBD (d, e, f).

### 3.2.4. Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de l'acide téréphtalique non traité et traité par DBD sont présentés sur la figure 3.12. La base de données de diffraction de poudre (PDF-4) a été utilisée pour l'identification des phases. Le diffractogramme obtenu de l'acide téréphtalique correspond bien à sa phase trouvée dans la base de données (PDF 00-031-1916), justifiant ainsi la pureté du matériau de base. En outre, pour l'acide téréphtalique traité par DBD, de nouveaux pics correspondant à une seconde phase sont présents en plus de la phase de l'acide téréphtalique. L'indexation de ces pics de diffraction (tableau 3.2) montre que cette nouvelle phase correspond au téréphtalate d'ammonium (PDF 00-052-2145). Des données plus détaillées sur la structure cristalline du téréphtalate d'ammonium peuvent être trouvées dans l'article de R.E. Cobbley et R.W. Small [208]. Les paramètres de maille de l'acide téréphtalique et de l'ammonium téréphtalate sont donnés dans le tableau 3.3. Ceci implique que le traitement plasma par DBD semble bien mener à des modifications structurales du ligand organique.

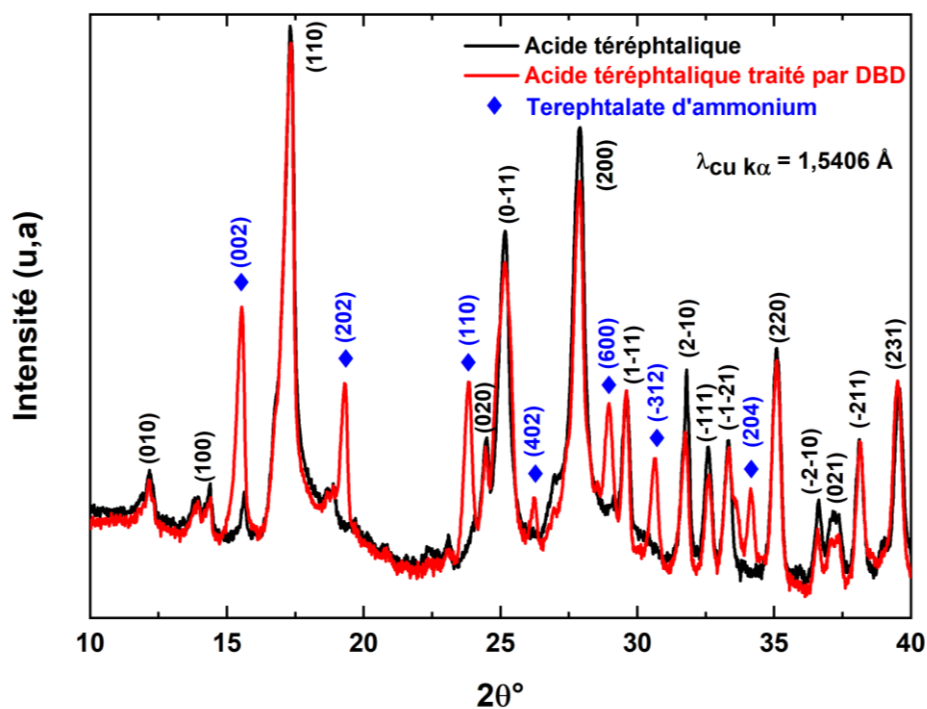


Figure 3.12. Diffractogrammes de l'acide téréphtalique non traité et traité par DBD.

**Tableau 3.2.** Indexation de la phase téréphtalate d'ammonium du diffractogramme de l'acide téréphtalique traité par DBD.

<b>2θ (°)</b>	<b>15,54</b>	<b>19,31</b>	<b>23,83</b>	<b>26,23</b>	<b>28,96</b>	<b>30,66</b>	<b>34,15</b>
<b>d (Å)</b>	5,68	4,58	3,72	3,38	3,12	2,91	2,61
<b>Plan</b>	(002)	(202)	(110)	(402)	(600)	(-312)	(204)

**Tableau 3.3.** Paramètres de maille de l'acide téréphtalique et du téréphtalate d'ammonium.

<b>Phase</b>	<b>Structure cristalline</b>	<b>Paramètres de maille</b>
<b>Acide téréphtalique</b>	Triclinique	a= 6,43 Å, b= 7,39 Å, c= 3,73Å α= 99,37°, β= 91,51°, γ= 83,23°
<b>Téréphtalate d'ammonium</b>	Monoclinique	a= 18,92 Å, b= 3,79 Å, c= 11,48 Å α= γ = 90°, β= 97,44°

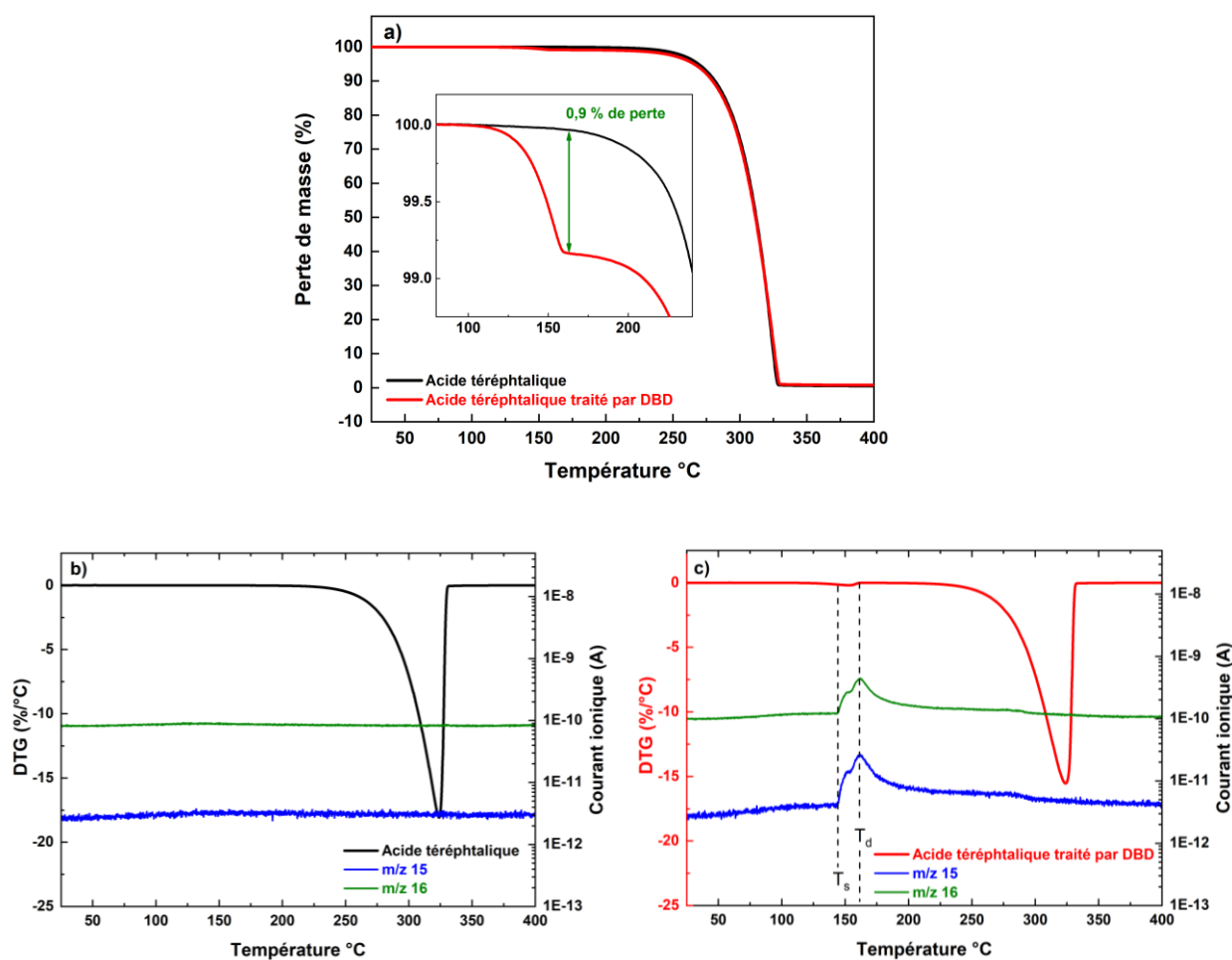
### 3.2.5. Analyse thermogravimétrique-spectrométrie de masse

Les analyses thermogravimétriques (ATG) de l'acide téréphtalique non traité et de l'acide téréphtalique traité par DBD sont présentées sur la figure 3.13. Les courbes ATG des deux matériaux (fig. 3.13.a) montrent que les deux échantillons présentent la même stabilité thermique, la perte totale de masse des deux matériaux se produit aux alentours de 325 °C. De plus, pour l'acide téréphtalique, la perte de masse s'est produite en une seule étape entre 250 °C et 325 °C, comme montré par la courbe de la dérivée DTG (fig. 3.13.b). Cette perte de masse correspond à la dégradation totale du matériau. Cependant, pour l'acide téréphtalique traité par DBD, la perte de masse s'effectue en deux étapes. La première perte de masse qui est relativement faible de 0,9 % se produit entre 125 °C et 165 °C. La seconde perte de masse, comme pour l'acide téréphtalique



non traité se situe entre 250 °C et 325 °C qui correspond à la dégradation de l'échantillon (fig. 3.12.c). Pour déterminer l'origine de la première perte de masse observée au niveau de l'acide téréphtalique traité par DBD, une analyse par spectrométrie de masse est réalisée lors de l'analyse thermogravimétrique.

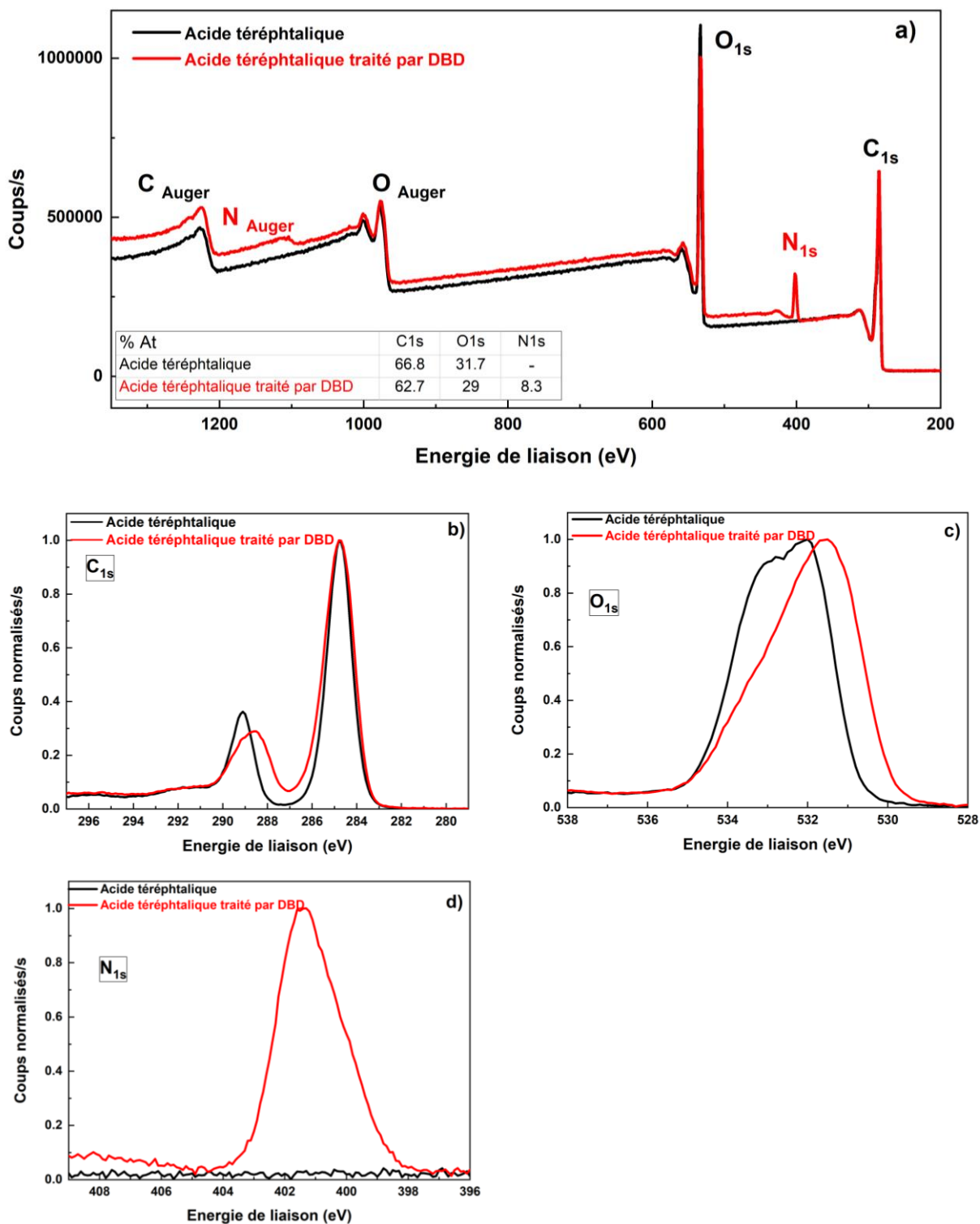
L'analyse révèle que la première perte de masse est attribuée aux masses  $m/z = 15$  et  $m/z = 16$  (fig. 3.13.c), avec une température seuil ( $T_s$ ) de 142 °C et une température maximale de dégazage ( $T_g$ ) de 162 °C. Cela indique que la première perte de masse observée pourrait être attribuée au dégazage des groupes amine NH et  $NH_2$ .



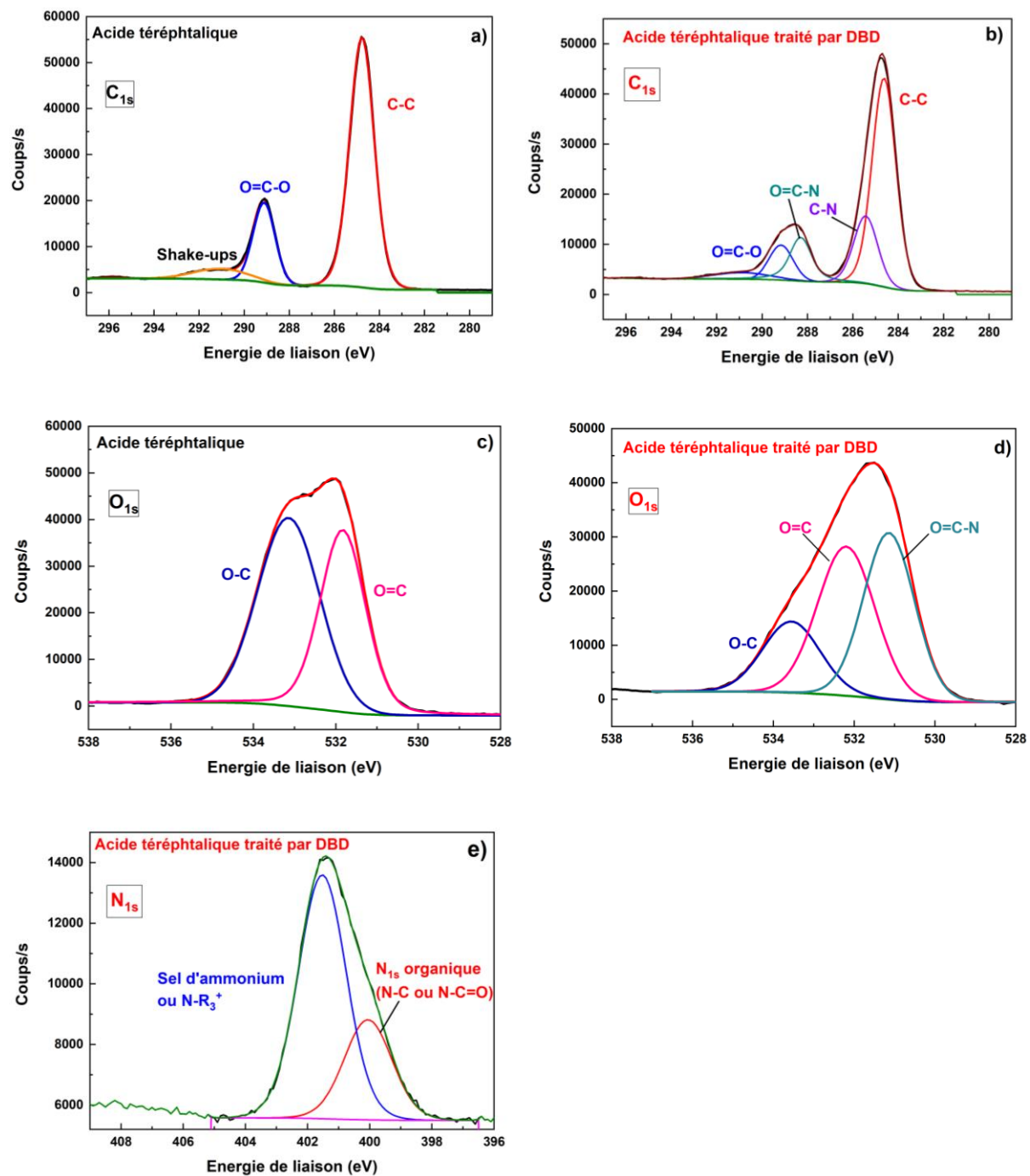
**Figure 3.13.** *a.* Courbes ATG de l'acide téréphtalique non traité et traité par DBD, *b.* Signal DTG avec mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux canaux  $m/z = 15$  et  $m/z = 16$  de l'acide téréphtalique, *c.* Signal DTG avec mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux canaux  $m/z = 15$  et  $m/z = 16$  de l'acide téréphtalique traité par DBD.

### 3.2.6. Analyse chimique par XPS

Les spectres XPS de l'acide téréphtalique non traité et traité par DBD sont tracés figure 3.14.a. Ces spectres révèlent la présence de carbone et d'oxygène dans le matériau non traité, ainsi que la présence d'azote uniquement pour l'échantillon traité par DBD. Le pourcentage atomique de carbone, d'oxygène et d'azote est mentionné sur le spectre global (fig. 3.14.a). Les spectres de  $C_{1s}$  (fig. 3.14.b) et  $O_{1s}$  (fig. 3.14.c) révèlent un décalage des pics d'environ 0,6 eV entre le matériau non traité et le matériau traité. Par ailleurs, les différentes contributions chimiques (nature des liaisons chimiques) de chaque spectre ont été déterminées afin de comprendre l'origine des décalages observés entre les deux matériaux dans les spectres  $C_{1s}$  et  $O_{1s}$ . Le spectre  $C_{1s}$  de l'acide téréphtalique non traité (fig. 3.15.a) affiche des contributions des liaisons C-C ( $sp^2$ ) à 284,8 eV et carboxyl C(=O)-O à 289,2 eV. Dans le cas de l'acide téréphtalique traité par DBD, une nette évolution de la structure chimique est montrée dans le spectre  $C_{1s}$  (fig. 3.15.b). En plus des contributions de C-C et C(=O)-O obtenues comme pour le matériau de référence non traité, le spectre  $C_{1s}$  du matériau traité montre des contributions à 285,4 eV, 288,3 eV, correspondant aux liaisons C-N et C(=O)-N. De plus, la comparaison des deux spectres met en évidence une diminution des liaisons C-C et C=O au profit des liaisons C-N et C(=O)-N. Cela permet d'expliquer le décalage de 0,6 eV évoqué précédemment vers une énergie de liaison plus faible autour de 289 eV dans le spectre  $C_{1s}$  de l'acide téréphtalique traité par DBD (fig. 3.14.b). Pour les spectres  $O_{1s}$  (fig. 3.15.c,d), les deux échantillons révèlent deux contributions principales, provenant des liaisons O=C et O-C. En outre, le spectre  $O_{1s}$  du ligand organique traité par DBD révèle une troisième contribution autour de 531 eV qui pourrait être attribuée aux liaisons O=C-N. Ainsi, le décalage observé précédemment de 0,5 eV entre les deux échantillons (fig. 3.14.c) est lié à la présence d'une troisième contribution dans le spectre  $O_{1s}$  de l'acide téréphtalique traité par DBD. Concernant le spectre  $N_{1s}$  (fig. 3.15.e), il révèle la présence de deux contributions : la première, à 401,5 eV, correspond au sel d'ammonium, dont la phase a été préalablement confirmée par XRD (section 2.4), et la seconde, à 400,1 eV, correspondant à des liaisons N-C ou N-C=O. Toutes ces données suggèrent que le greffage a lieu au niveau du groupement carboxyle (-COOH) de l'acide téréphtalique, en substituant la liaison C-OH par la liaison C-NH<sub>2</sub>.



**Figure 3.14:** *a.* Spectres XPS complets de l'acide téréphtalique non traité et traité par DBD, *b.* Spectres  $C_{1s}$  normalisés, *c.* Spectres  $O_{1s}$  normalisés, *d.* Spectres  $N_{1s}$  normalisés.



**Figure 3.15:** *a.* Spectre  $C_{1s}$  de l'acide téréphtalique non traité, *b.* spectre  $C_{1s}$  de l'acide téréphtalique traité par DBD, *c.* Spectre  $O_{1s}$  de l'acide téréphtalique non traité, *d.* Spectre  $O_{1s}$  de l'acide téréphtalique traité par DBD, *e.* Spectre  $N_{1s}$  de l'acide téréphtalique traité par DBD.

### 3.3. Résumé/Conclusion

Dans ce chapitre, une étude de pré-fonctionnalisation par greffage de groupements amine de l'acide téréphtalique par un traitement plasma DBD en  $\text{NH}_3$  a été réalisée. Le but principal était de définir les conditions de décharge DBD les plus favorables au greffage de groupements amine sur les matériaux traités. L'objectif était également de vérifier l'efficacité du traitement DBD pour permettre une pré-fonctionnalisation du ligand organique sous les conditions précédemment définies.

La première partie de ce chapitre a donc été consacrée à l'étude paramétrique de la décharge en régime IDBD. Trois types de mélange gazeux ont été étudiés pour essayer de trouver la condition de mélange la plus favorable à la production de radicaux de type  $\text{NH}_x$  évaluée par spectroscopie d'émission optique : en mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , en mélange  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  et en  $\text{NH}_3$  pur. Les résultats obtenus par spectroscopie d'émission optique ont montré qu'il est plutôt judicieux de travailler avec le gaz  $\text{NH}_3$  pour produire des radicaux  $\text{NH}$  puisque ces derniers sont produits par dissociation par impact électronique de la molécule  $\text{NH}_3$ . La production des radicaux  $\text{NH}$  n'était pas optimale en travaillant en mélange  $\text{N}_2/\text{H}_2$ , puisque ce dernier requiert des mécanismes de dissociation de  $\text{N}_2$  et  $\text{H}_2$ , suivi par des recombinaisons atomiques pour former ces radicaux. Or dans nos conditions de décharge en régime IDBD, ces mécanismes ne sont pas favorables pour produire des radicaux  $\text{NH}$ . De ce fait, les conditions les plus favorables pour avoir un maximum d'émission des radicaux  $\text{NH}$  ont été définies en atmosphère d'ammoniac, à 6 kV<sub>pp</sub>, 4 kHz, et avec une distance entre les diélectriques de 3 mm.

La deuxième partie de ce chapitre a été dédiée à l'étude de la pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique par un traitement DBD aux conditions de décharge optimisées précédemment. Le suivi de la tension et du courant de décharge au cours du traitement DBD a révélé une évolution de la tension et du courant de la décharge au cours du traitement DBD. Cette évolution de ces deux paramètres a été associée principalement à un effet du système électrique qui subit un échauffement de ses composants au cours du temps, générant une variation de l'impédance du système et donc des variations observées sur les mesures de la tension et du courant de décharge. En outre, les courants mesurés ont révélé la coexistence d'un courant de déplacement dû au système électrique et un courant de conduction associé à la décharge plasma.

En parallèle, les mesures par SEO ont montré la présence des raies d'émission du second système positif de  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ), ainsi que la présence de la raie NH à 336 nm. D'autres raies d'émission ont également été observées, notamment le système de Schuster de l'ammoniac entre 563 nm et 567 nm et la raie d'hydrogène atomique  $H_\alpha$  à 656 nm. Ces résultats montrent l'efficacité du plasma DBD à permettre une dissociation partielle de la molécule  $NH_3$ .

La caractérisation morphologique par MEB des échantillons a montré un changement morphologie de surface du ligand traité par rapport au ligand de référence non traité par DBD. La surface des particules de l'acide téréphtalique non traité est bien lisse. En revanche, dans le cas de l'acide téréphtalique traité par DBD, des fissures et un effritement des particules apparaissent en surface, donnant ainsi une première indication d'un éventuel changement au niveau du matériau. La caractérisation structurale par DRX de l'acide téréphtalique traité par DBD a révélé la présence de deux phases : l'une correspondant au matériau de base, et l'autre mettant en évidence la présence d'une phase téréphtalate d'ammonium. Enfin, outre le maintien de la stabilité thermique après traitement, les analyses thermogravimétriques ont mis en évidence la présence de groupements amine sur le matériau traité par DBD. Ce greffage a été confirmé par les analyses XPS qui suggèrent que le greffage a eu lieu au niveau du groupement carboxyle (-COOH) de l'acide téréphtalique, en substituant la liaison C-OH par la liaison C-NH<sub>2</sub>.

Ainsi, le traitement plasma en régime IDBD en gaz  $NH_3$  a prouvé sa capacité à pré-fonctionnaliser le ligand organique, ce qui pourrait être utile pour synthétiser des MOF avec des ligands organiques ayant des groupements amine sur leurs structures.

De plus, comme nous l'avons vu au premier chapitre, de nombreuses études dans la bibliographie montrent également la possibilité de fonctionnaliser les MOF après leur synthèse, l'efficacité du traitement DBD à greffer/insérer des fonctions azotées sur nos MOF commerciaux fera l'objet du prochain chapitre.

## Chapitre IV. Etude de la fonctionnalisation par greffage/insertion de fonctions azotés sur des MOF par DBD

Au chapitre précédent, nous avons confirmé la possibilité de pré-fonctionnaliser, par greffage de groupements amine, un ligand organique à l'aide d'un traitement plasma de type DBD. Dans la suite de ces résultats, ce quatrième chapitre a pour objet d'étudier la fonctionnalisation de MOF commerciaux (modification post-synthétique) par le même procédé plasma DBD dans les conditions précédemment optimisées pour la production de radicaux  $\text{NH}_x$ . Deux MOF à base d'acide téréphtalique comme ligand organique de pontage ont été utilisés pour cette étude : le MOF-5 et le MIL-53 Al.

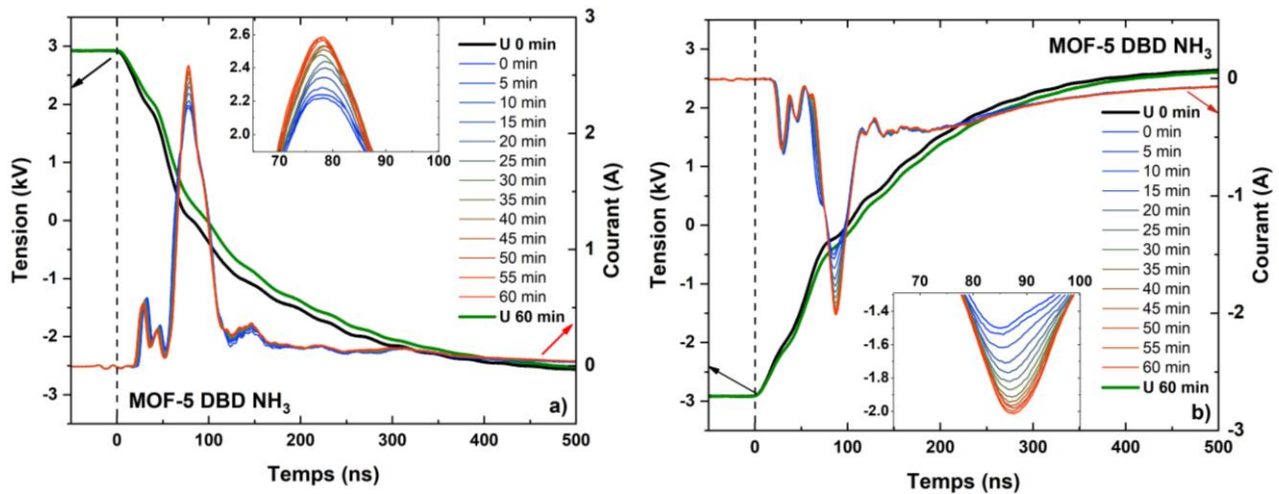
### 4.1. Etude de la fonctionnalisation de MOF-5 par DBD

#### 4.1.1. Diagnostic plasma durant le traitement DBD du MOF-5

##### 4.1.1.1. *Caractéristiques courant-tension de la décharge DBD du MOF-5*

La figure 4.1 présente l'évolution temporelle de la tension et du courant de décharge lors du traitement DBD du MOF-5. En regardant la courbe de tension entre le début ( $t = 0$  min) et la fin du traitement ( $t = 60$  min), on peut bien constater une variation non négligeable entre les deux courbes. Cette variation au niveau des courbes de tension a été également évoquée auparavant au chapitre 3 dans le cas du traitement DBD sans poudre, et aussi dans le cas du traitement DBD de l'acide téréphtalique. En effet, la variation de tension se situe précisément là où le courant de conduction de la décharge se développe, et qui ne cesse d'augmenter progressivement au cours du traitement DBD. Le courant passe d'une valeur de 2,25 A à 2,58 A sur le front montant de la tension, et de -1,49 A à -2,01 A sur le front descendant, soit une diminution d'environ 10% du courant maximum pour les deux inversions de polarités par rapport à la mesure faite sans poudre (cf fig. 3.7 chapitre 3). Cette diminution de la valeur du courant peut être associée à la présence du

MOF entre les deux diélectriques, qui peut impliquer un changement au niveau de la capacité électrique du système. Comme discuté au chapitre précédent, le développement du courant de décharge, pourrait être associé à un effet d'échauffement des composants du système électrique. Le courant de conduction de la décharge présente un pic de courant maximal d'une durée moyenne de  $\sim 72$  ns pour les deux inversions de polarités de la haute tension. Par ailleurs, toutes les courbes de courant se superposent bien, ce qui est concordant avec les mesures faites au chapitre précédent et confirme que le procédé en régime IDBD est stable au cours du temps, que ce soit avec ou sans matériau à traiter.



**Figure 4.1.** Mesures courant-tension du traitement plasma de MOF-5 à  $10^4$  Pa,  $6$  kV<sub>pp</sub>,  $4$  kHz,  $3$  mm, **a.** au front descendant de la tension, **b.** au front montant de la tension.

#### 4.1.1.2. Mesures par spectroscopie d'émission optique (SEO) du traitement DBD du MOF-5

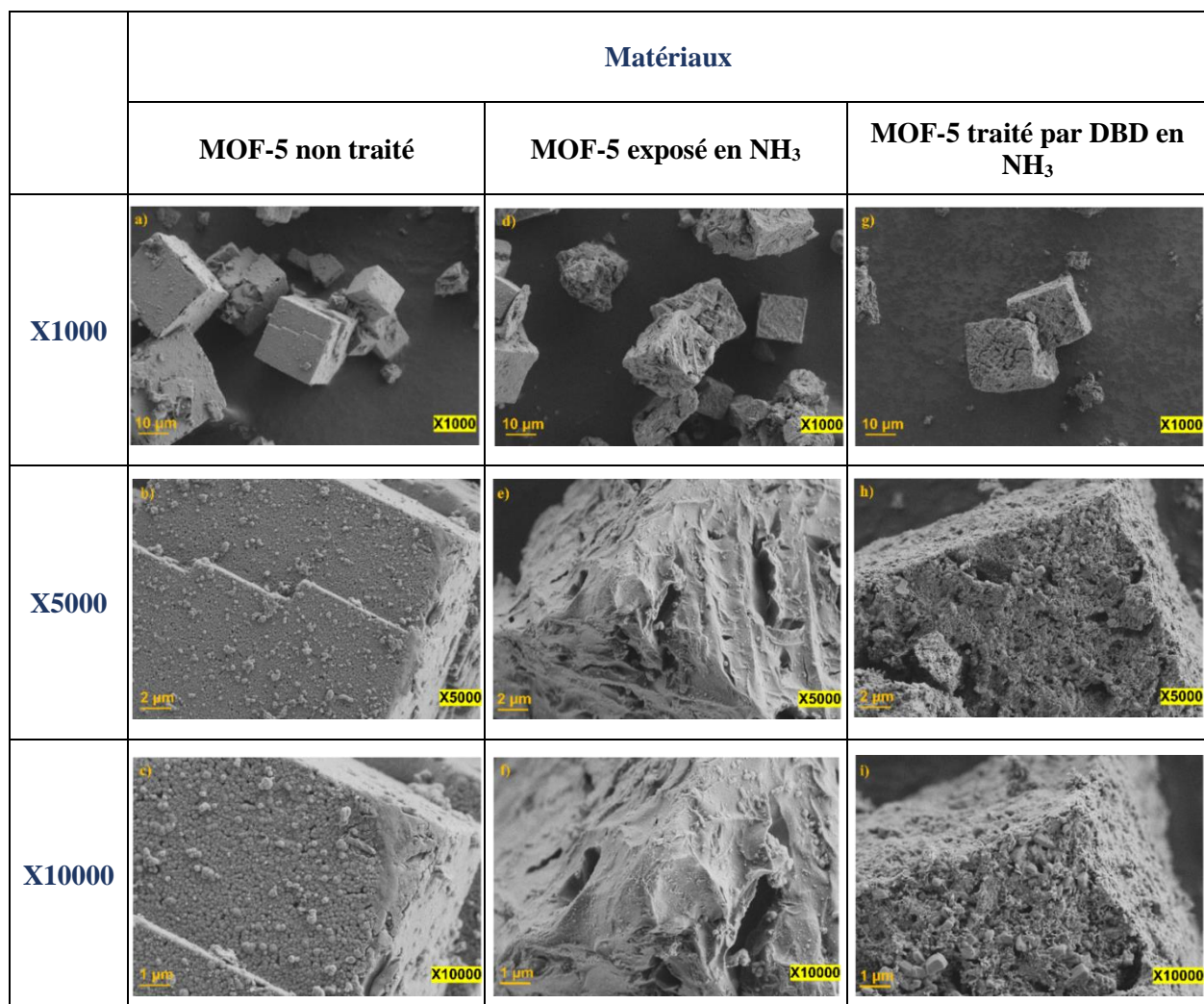
Le spectre d'émission obtenu durant le traitement plasma de MOF-5 est présenté sur la figure 4.2. Le spectre obtenu révèle la présence des raies d'émission de  $N_2$  correspondant au second système positif de  $N_2$  ( $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ ), avec la présence de la raie NH à  $336$  nm. D'autres raies sont également présentes comme la bande large d'ammoniac  $NH_3$  observée entre  $563$  nm et  $567$  nm, ainsi que la raie d'hydrogène atomique  $H_\alpha$  à  $656$  nm. Ces données montrent et prouvent que,





#### 4.1.2.1. Caractérisation morphologique par MEB

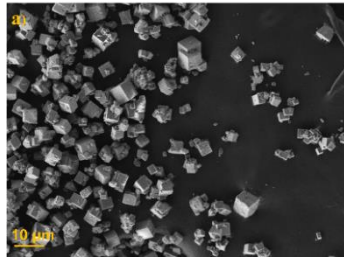
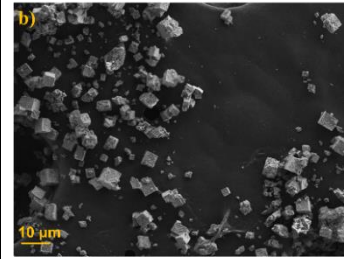
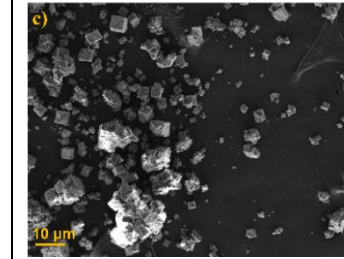
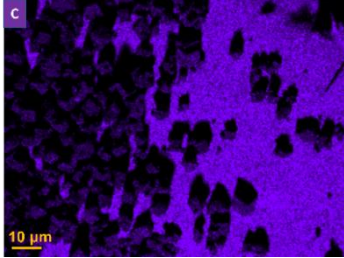
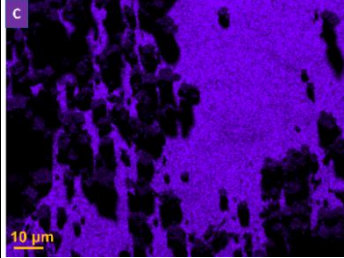
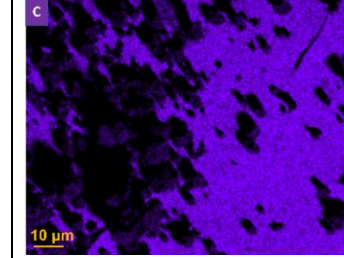
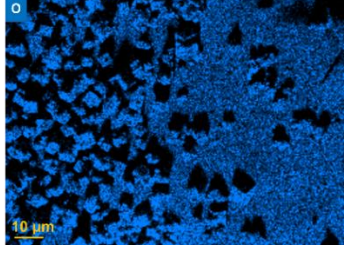
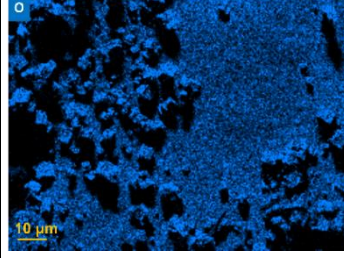
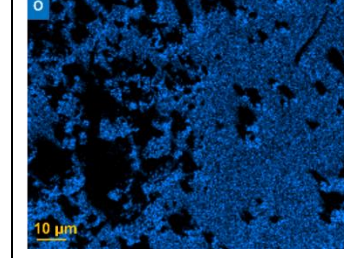
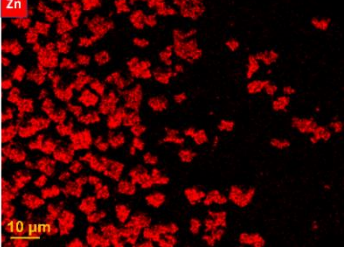
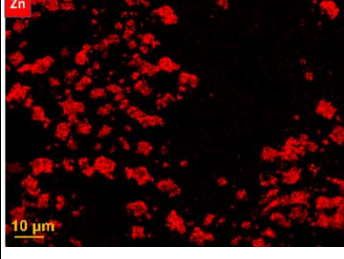
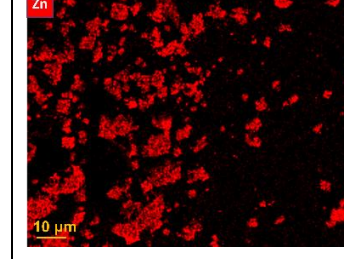
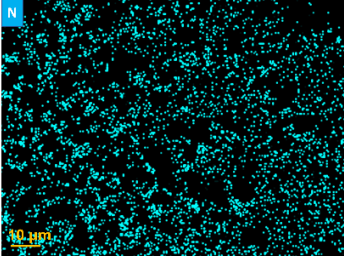
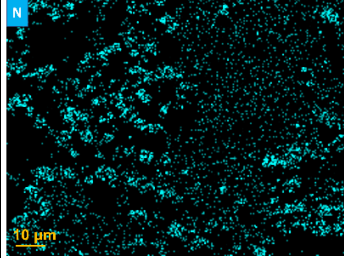
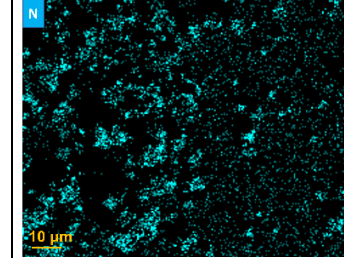
La caractérisation morphologique des trois matériaux : MOF-5 non traité de référence (a-c), MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  (d-f) et MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$  (g-i) est présentée sur la figure 4.3. En analysant les images du MOF-5 non traité, il est évident que ce matériau possède une morphologie cubique, prouvant ainsi que la synthèse de ce matériau a été bien établie [209]. En agrandissant davantage sur les particules cubiques, il s'avère que des petits agrégats de morphologie sphérique sont présents au niveau de la surface externe de ces particules. En revanche, lorsqu'on regarde les images obtenues pour le MOF-5 exposé en ammoniac, il s'avère que la morphologie cubique est maintenue pour quelques particules et pour d'autres non. En agrandissant sur les particules cubiques, on constate qu'en comparant avec le MOF-5 non traité, un changement de la morphologie surfacique est observé ; une corrosion au niveau de la surface est manifeste, avec la présence de plusieurs fissures au niveau des cubes. Ceci est une indication d'un effet néfaste de l'ammoniac sur le matériau, qui provoque des réactions chimiques pouvant éventuellement engendrer une détérioration du réseau cristallin. L'échantillon traité par DBD en  $\text{NH}_3$  présente quant à lui un changement de morphologie surfacique bien plus marqué. On constate la présence de fissures, avec une structure de nanofils et de nanoplaques au niveau de la surface, ce qui semble indiquer une décomposition du matériau due à l'ammoniac mais également au bombardement des espèces actives du plasma à la surface du matériau, amplifiant probablement la dégradation du MOF. Ces images et observations fournissent des informations sur la réactivité de l'ammoniac avec les cristaux du MOF-5. Des effets similaires ont été constatés sur la morphologie d'autres MOF à base de cations divalents tels que le HKUST-1 qui est à base de cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), et pour lequel un changement drastique de la morphologie est observé après avoir été exposé à  $\text{NH}_3$  [210]. C. Petit *et al.* [211] mettent en évidence cet effet de  $\text{NH}_3$  sur le HKUST-1, et indiquent que la présence de  $\text{NH}_3$  induit des interactions causant ainsi des distorsions/tensions au sein du réseau du MOF, ce qui affaiblit des liaisons entre les sites métalliques du  $\text{Cu}^{2+}$  et les ligands organiques, et par conséquent implique leurs ruptures.



**Figure 4.3.** Images MEB du MOF-5 de référence, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub> à différents grossissements (x1000, x5000 et x10000).

Pour avoir un premier aperçu sur la composition chimique de ces échantillons, une analyse EDS a été réalisée. La figure 4.4 présente les cartographies en éléments chimiques potentiellement présents sur ces matériaux : C, O, Zn et N. Dans cette analyse, les résultats obtenus n'ont pas pour but de faire une analyse quantitative puisque les échantillons sont mis sur du scotch carbone. Le pourcentage atomique des éléments n'est en effet pas correct puisque l'acquisition de la cartographie prend en compte le carbone provenant de l'échantillon et également du scotch. L'idée est simplement de pouvoir faire des comparaisons relatives entre les trois échantillons à mêmes

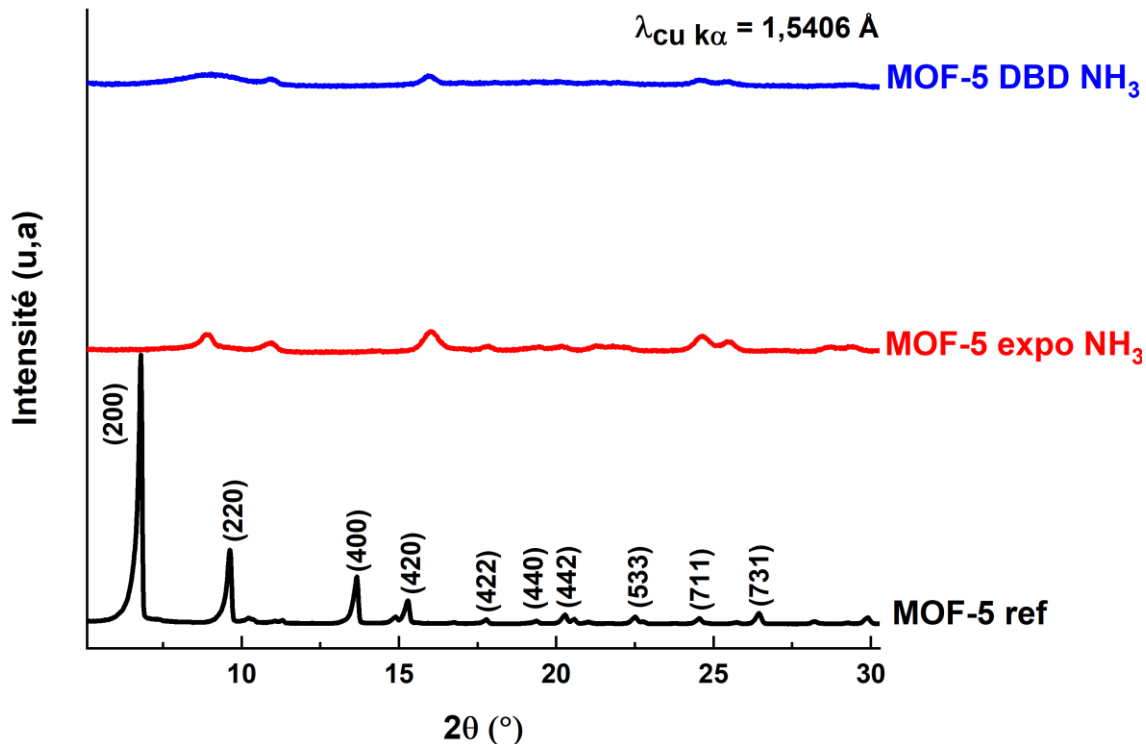
éléments chimiques en comparant la répartition spatiale de détection de ces éléments entre chaque matériau. Pour ce faire, l'analyse est réalisée dans chaque cas à un endroit de l'échantillon présentant une zone fortement dense en particules (ici, sur la partie gauche des images) et une zone ne présentant majoritairement que la surface du scotch carbone (partie droite des images). En regardant les cartographies il s'avère que tous les matériaux contiennent du carbone, de l'oxygène et du zinc, confirmant ainsi la composition chimique du MOF-5. Il est également constaté qu'il existe des zones sombres des échantillons, qui sont dues à un effet d'ombrage des zones de l'échantillon vis-à-vis du détecteur. Quant à la détection de l'azote, on peut bien remarquer que pour l'échantillon de référence (a) la répartition spatiale est la même sur toute l'image. Sachant que MOF-5 ne contient pas à la base de l'azote, ce qu'on détecte est a priori l'azote piégé sur l'environnement du scotch carbone. En revanche, pour les échantillons exposés en  $\text{NH}_3$  (b) et traités par DBD (c), il semble que la répartition spatiale de l'azote est mieux distinguée puisqu'on peut voir une détection plus importante dans la zone avec des particules que sur la zone avec peu ou pas de particules MOF-5. Ainsi, ces résultats permettent d'avoir une première idée sur les éléments chimiques présents sur ces trois échantillons, et en particulier mettent en évidence la présence de l'azote aux deux échantillons exposé en  $\text{NH}_3$  et traité par DBD en  $\text{NH}_3$ . Ceci prouve ainsi qu'il y a un effet de l'ammoniac, et potentiellement du plasma, ce qui est difficile à déduire avec ces cartographies. De ce fait, l'analyse chimique de ces échantillons sera déterminé par la suite par XPS.

Elément	Matériaux		
	MOF-5 non traité	MOF-5 exposé en NH <sub>3</sub>	MOF-5 traité par DBD en NH <sub>3</sub>
			
C			
O			
Zn			
N			

**Figure 4.4.** Cartographies en éléments C, O, Zn et N de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub>, et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>.

#### 4.1.2.2. Caractérisation structurale par DRX

L'analyse structurale par DRX des trois échantillons MOF-5 de référence, exposé en  $\text{NH}_3$  et traité par DBD en  $\text{NH}_3$  est présentée sur la figure 4.5. L'analyse du MOF-5 de référence montre un diffractogramme typique du MOF-5 comme précédemment rapporté par Tranchemontagne *et al.* [212]. Tous les pics caractéristiques ont été identifiés, confirmant la forme cubique des cristaux du MOF-5 observés sur les images MEB de la figure 4.3, ainsi que sa cristallinité due aux pics de diffraction fin. Les données cristallographiques du MOF-5 sont présentées dans le tableau 4.1. Cependant, lorsqu'on regarde les deux diffractogrammes obtenus du MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , il est clair que le matériau change complètement de structure. On constate une perte non négligeable de la cristallinité, certains des pics de diffraction étant élargis d'autres ayant apparus et d'autres ayant disparus, ce qui implique que les deux matériaux exposés en  $\text{NH}_3$  et traités par DBD en  $\text{NH}_3$  ont une structure différente de celle du matériau de base, dans ce cas quasi-amorphe. Les travaux de Saha et Deng [174] sur l'adsorption d'ammoniac et ses effets sur la stabilité de la structure du MOF-5 et MOF-177 ont également montré un changement de phase cristalline de ces deux matériaux après avoir été exposés à l'ammoniac, avec également une perte de cristallinité. Sur la base de cette étude, ils ont conclu que la cristallinité d'origine des structures a été complètement détruite après leur exposition à l'ammoniac.



**Figure 4.5 :** Diffractogrammes obtenus de MOF-5 de référence, MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ .

**Tableau 4.1.** Données cristallographiques du MOF-5

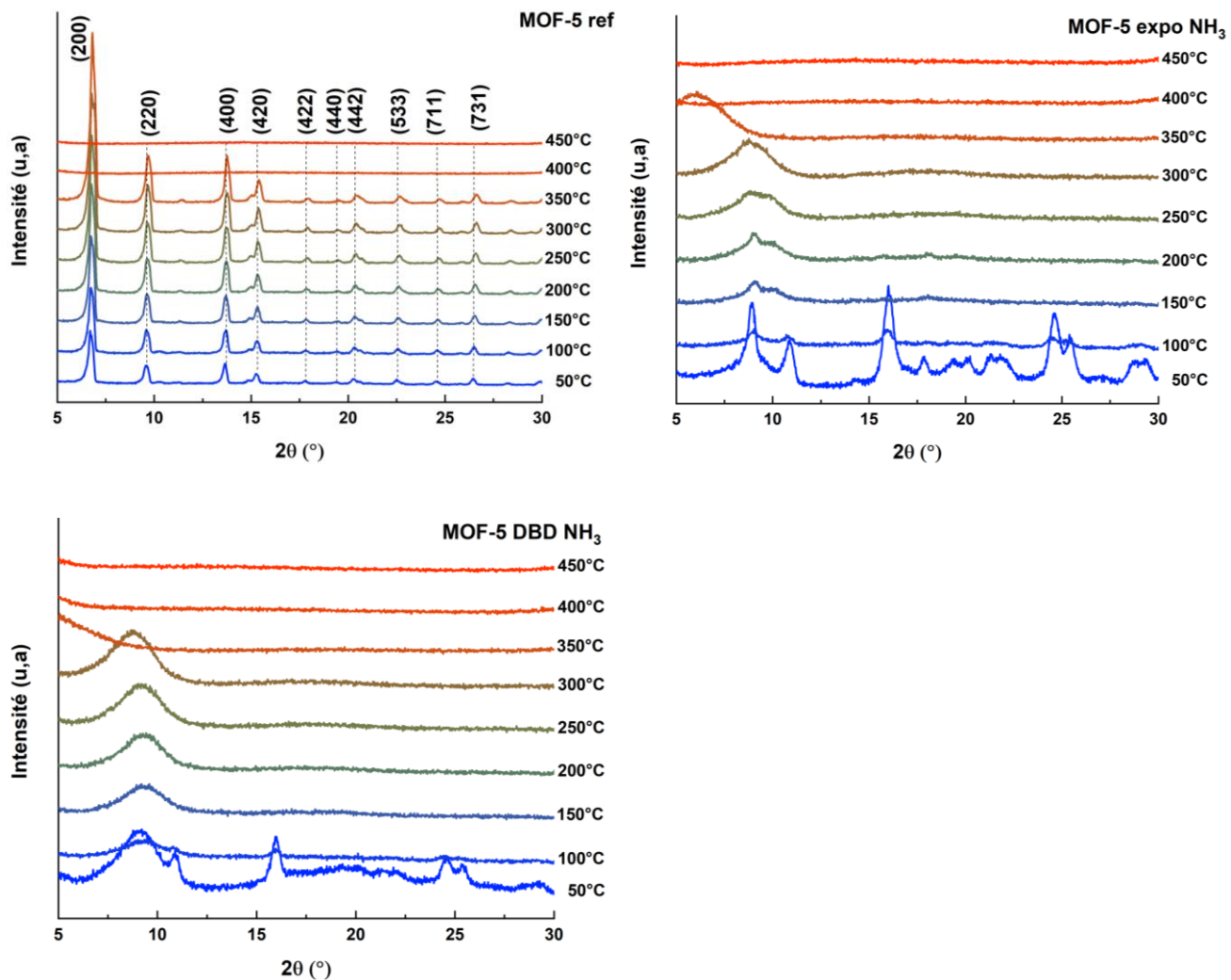
Matériau	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille
MOF-5	Cubique	$Fm\bar{3}m$	$a = b = c = 25,85^\circ$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Afin de confirmer si ce changement structural observé sur le MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et le MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$  est incontestablement dû à une détérioration de la structure de ces matériaux, ou potentiellement dû à un changement réversible de la phase cristalline causé par l'adsorption de l'ammoniac, des mesures de DRX à haute température ont été réalisées sous atmosphère d'argon entre  $50^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ . La figure 4.6 illustre les diffractogrammes obtenus pour

les trois échantillons. Concernant le MOF-5 de référence, on peut bien voir que le matériau maintient sa structure cristalline cubique jusqu'à 400 °C où les pics de diffractions disparaissent, ce qui est un indice d'une décomposition thermique et d'une amorphisation du matériau à cette température. En outre, il est également constaté que l'intensité des pics de diffraction correspondant aux plans (200), (220), (400) et (420) ne cesse d'augmenter avec l'augmentation de température, ce qui pourrait être lié à une augmentation du degré de cristallinité des particules favorisée sous l'effet de la température. On observe également un faible décalage des pics de diffraction vers les grands angles avec la montée de la température puisque cette dernière implique un changement au niveau des paramètres de maille de la structure. Dans le cas présent, elle diminue la distance interréticulaire, comme le montre le tableau 4.2 pour le plan (200). L.D. Salmi *et al.* [213] ont également observé ce phénomène de décalage sur l'ensemble des pics de diffraction du MOF-5 entre 25 °C et 300 °C, qu'ils ont attribué à un rétrécissement du réseau cristallin sous l'effet de la température.

Pour les échantillons exposés en NH<sub>3</sub> et traités par DBD en NH<sub>3</sub>, on peut remarquer qu'à partir de 100 °C, les diffractogrammes deviennent dépourvus de pics de diffraction au profit d'une phase amorphe caractérisée notamment par un pic très élargi. De ce fait, nous pouvons conclure que le changement structural qui a eu lieu sur les deux échantillons n'est pas lié à un changement structural réversible par adsorption des molécules d'ammoniac mais plutôt un effet d'attaque chimique de l'ammoniac sur les deux matériaux. En l'occurrence, ceci corrèle avec les images MEB, montrant l'effet néfaste de l'ammoniac sur le MOF-5.

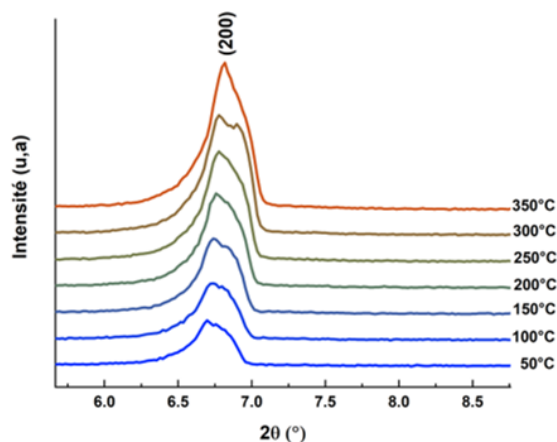




**Figure 4.6.** Diffractogrammes obtenus en fonction de la température du MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$  ( $L_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ )

**Tableau 4.2.** Effet de la température sur les valeurs de  $2\theta$  et  $d_{200}$  du pic de diffraction (200) du MOF-5 de référence

Température (°C)	$2\theta$ (°)	$d_{200}$ (Å)
50	6,69	13,21
100	6,73	13,12
150	6,73	13,12
200	6,75	13,08
250	6,77	13,04
300	6,77	13,04
350	6,81	12,97



#### 4.1.2.3. Caractérisation thermique par ATG-SM

Les courbes d'analyse thermogravimétrique des trois matériaux ; MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et MOF-5 traité par DBD sont présentées sur la figure 4.7. En comparant les courbes ATG des trois matériaux (fig. 4.7.a) on constate qu'ils ne possèdent pas la même stabilité thermique ; le MOF-5 de référence présente une meilleure stabilité thermique par rapport aux deux autres échantillons. Ceci indique que la perte de la stabilité thermique de ces matériaux peut être due à l'ammoniac.

La courbe ATG du MOF-5 de référence montre deux principales pertes de masse (fig. 4.7.b) : la première perte de masse de 4 % entre 100 °C et 250 °C peut être attribuée à l'élimination des molécules d'eau physisorbées et coordonnées ainsi qu'au dégazage des molécules de solvants utilisés lors de la synthèse du composé qui sont piégées au niveau des pores du matériau, notamment le N,N-diméthylformamide (DMF) de formule  $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2$  [214, 215]. L'analyse par spectrométrie de masse (fig. 4.7.c) confirme l'origine de cette perte de masse avec les signaux à  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), et également  $m/z=12$  (C),  $m/z = 14$  ( $\text{CH}_2$  et/ou N),  $m/z = 15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $m/z = 16$  ( $\text{CH}_4$ ),  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) et  $m/z = 78$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) attribuées aux éventuelles fragmentations de molécules

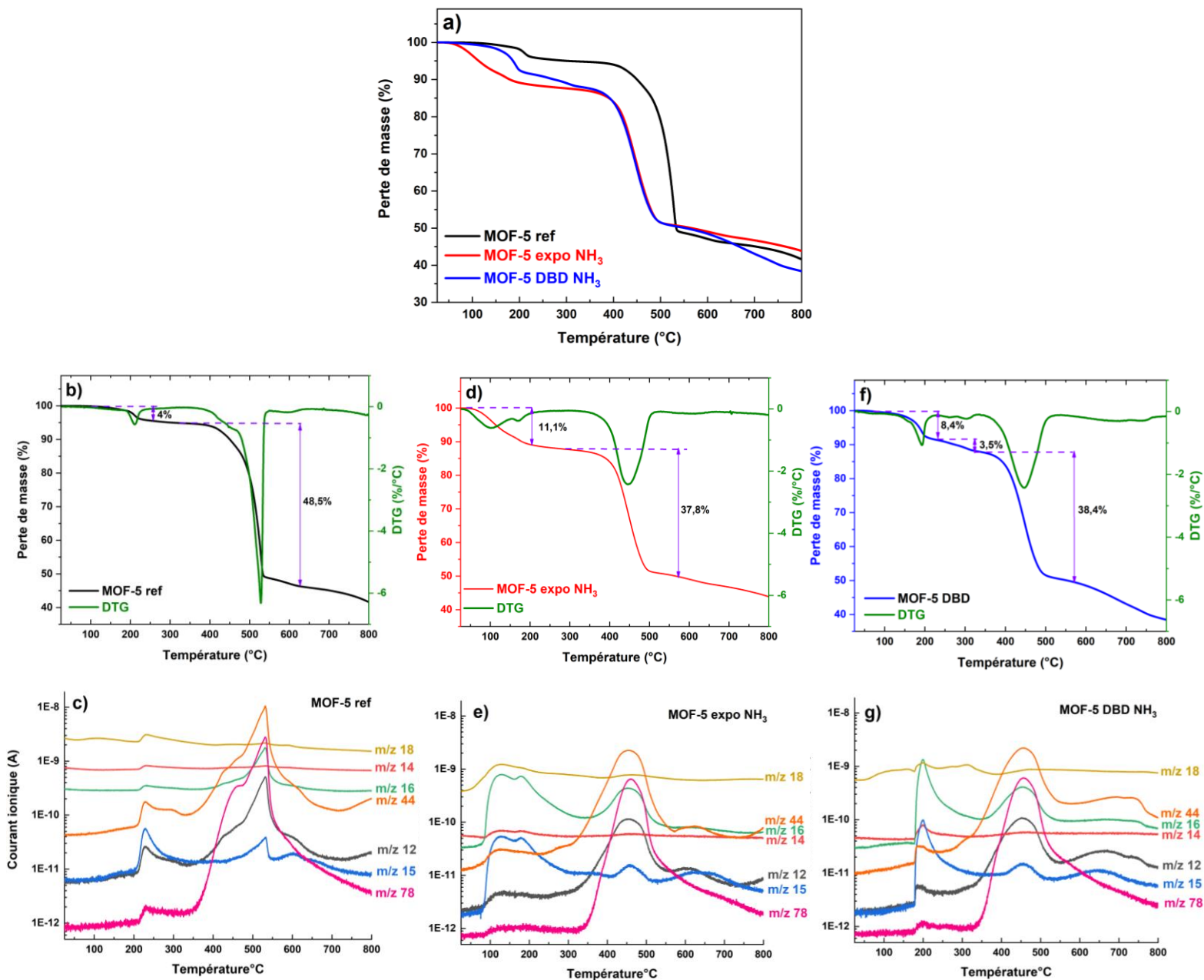
de solvants utilisés pour la synthèse du matériau, piégés dans les pores, comme le DMF, ainsi qu'une décomposition partielle de quelques molécules provenant du ligand de pontage [216].

La deuxième principale perte de masse de 48,5 % entre 400 °C et 640 °C est attribuée à la décomposition du MOF [216]. Les données collectées par la spectrométrie de masse dans cet intervalle de températures montrent en effet la détection des signaux de fragments associés à la décomposition du matériau (C, CH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>).

Le MOF-5 exposé au gaz NH<sub>3</sub> montre également une première perte de masse de 11,1% qui se manifeste dès le début de l'analyse thermogravimétrique entre 50 °C et 250 °C. Cette perte de masse s'avère la combinaison de deux pertes comme le montre la dérivée d'ATG (fig. 4.7.d). Cette première perte de masse peut être associée à une désorption de l'eau adsorbée au niveau du matériau, comme on peut le voir sur le signal de spectrométrie de masse correspondant à la masse détectée m/z=18 (fig. 4.7.e). De plus, deux variations consécutives sur le signal DTG sont observées. Cela peut signifier que deux phénomènes de perte sont survenus durant cette première perte de masse. Ceci peut donc être lié, comme nous l'avons détaillé dans le cas du MOF-5 de référence, au dégazage de molécules de solvants figées au niveau des pores, à la décomposition partielle de quelques ligands/molécules organique au niveau du réseau cristallin, mais aussi potentiellement issue de la décomposition de quelques éléments issus lors de l'exposition du MOF-5 à l'ammoniac. Cette dernière possibilité pourrait expliquer la variation sur les canaux m/z =14, m/z =15, et m/z =16 de spectrométrie de masse où on a l'impression que deux signaux se superposent ce qui pourra être lié à la résolution du détecteur puisque le dégazage de ces éléments s'effectue à presque la même température. De ce fait, le canal m/z= 14 représente CH<sub>2</sub> et N, m/z= 15 représente CH<sub>3</sub> et NH, et m/z= 16 désigne CH<sub>4</sub> et NH<sub>2</sub>. Pour les signaux des canaux m/z=44 et m/z=78, le signal se manifeste avec un seul pic de détection vu que la perte principale à ce rapport massique n'est pas liée à une fragmentation d'une éventuelle molécule azotée. En revanche, la deuxième perte de masse de 37,8 % entre 300 °C et 550 °C correspond à la décomposition du matériau, ce qui est confirmé par spectrométrie de masse avec la présence des signaux issus de la fragmentation de l'acide téréphtalique, en l'occurrence à m/z=12 de C, m/z=15 de CH<sub>3</sub>, m/z= 16 de CH<sub>4</sub>, m/z= 44 de CO<sub>2</sub> et à m/z = 78 de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

Concernant le MOF-5 traité par DBD, la courbe d'analyse thermique de ce composé (fig. 4.7.f) montre cette fois-ci trois pertes principales ; la première perte de 8,4% entre 70°C et 250°C qui,

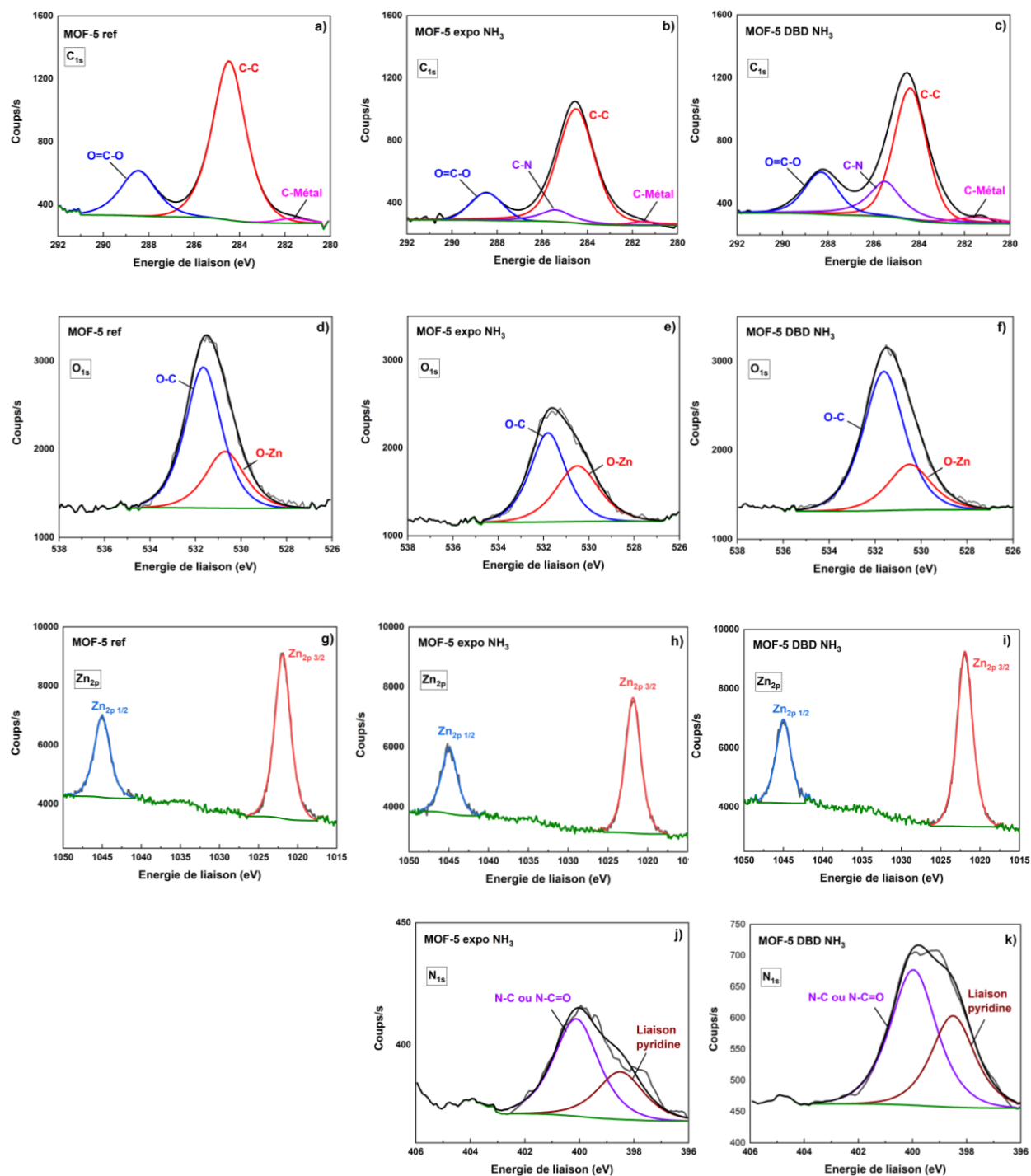
comme évoqué précédemment, peut être attribuée au dégazage de l'eau de surface, coordonnées au niveau de la structure, ainsi qu'à la décomposition des molécules du solvant et l'éventuel dégazage de quelques groupements azotés si le greffage de l'azote a eu lieu. Les données collectées de la spectrométrie de masse (fig. 4.7.g) montrent que les éléments dégazés suite à cette première perte correspondent à  $m/z=12$  (C),  $m/z=14$  ( $\text{CH}_2$  et/ou N),  $m/z=15$  ( $\text{CH}_3$  et/ou  $\text{NH}_2$ ),  $m/z=16$  ( $\text{CH}_4$ ),  $m/z=18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $m/z=44$  ( $\text{CO}_2$ ) et  $m/z=78$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), comme nous l'avons également observé sur le MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$ . La deuxième perte de masse bien distincte de 3,5% entre 250 °C et 350 °C correspond à une deuxième détection du signal  $m/z=18$ , montrant ainsi que cette perte peut éventuellement être liée au dégazage de molécules d'eau jusque-là piégées au sein des pores du matériau. De plus, la troisième perte de 38,4% entre 350 °C et 550 °C, est attribuée à la détérioration totale du matériau. Enfin, une autre perte de masse commune aux trois cas de MOF étudiés et qui se poursuit jusqu'à 800 °C semble correspondre à la décomposition continue de la partie inorganique (résidu) du MOF-5. Cela étant, ces résultats sont en bon accord avec ce qui a été publié dans la littérature sur l'effet néfaste de  $\text{NH}_3$  qui influe sur la stabilité structurale du matériau. Cet accord sur la stabilité thermique du matériau se retrouve également avec les résultats obtenus par analyses DRX de nos trois cas d'étude. Les données collectées par spectrométrie de masse dans cette étude restent toutefois insuffisantes et équivoques pour déduire la présence d'un groupement amine sur la structure du MOF-5, l'analyse chimique des éléments pourra a priori dévoiler les différents éléments chimiques présents sur chaque échantillon du MOF-5.



**Figure 4.7 a.** Courbes ATG de MOF-5 ref, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>, **b.** Courbe ATG-DTG de MOF-5 ref, **c.** Courbes de mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux différents canaux de MOF-5 ref, **d.** Courbe ATG-DTG de MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub>, **e.** Courbes de mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux différents canaux de MOF-5 expo en NH<sub>3</sub>, **f.** Courbe ATG-DTG de MOF-5 traité par DBD NH<sub>3</sub>, **g.** Courbes de mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux différents canaux de MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>

#### 4.1.2.4. Analyse chimique par XPS

L'analyse chimique des trois matériaux, MOF-5 de référence, MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et traité par DBD en  $\text{NH}_3$  par XPS est reportée sur la figure 4.8. En regardant les spectres  $\text{C}_{1s}$  des trois matériaux, il s'avère que les trois composés montrent trois composantes identiques, correspondantes aux liaisons C-C, C(=O)-O, et d'éventuelles liaisons C-métal à 284,5 eV, 288,4 eV et 282 eV. En outre, le spectre  $\text{C}_{1s}$  du MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et du MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$  révèle une composante supplémentaire correspondante à la liaison C-N à 285,5 eV. De même, pour les spectres  $\text{O}_{1s}$ , les trois échantillons révèlent deux composantes principales ; la première à 530,5 eV, attribuée aux liaisons O=C et la deuxième contribution à 531,6 eV, correspond aux liaisons O-métal, en l'occurrence O-Zn. Concernant les spectres  $\text{Zn}_{2p}$ , pour les trois échantillons, le pic de  $\text{Zn}_{2p}$  montre que son orbitale atomique est séparée en deux pics dû au couplage spin orbite ( $\Delta_{\text{métal}} = 23$  eV) du doublet  $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$  et  $\text{Zn}_{2p_{1/2}}$ . Les positions des pics et la répartition entre les pics sont en bon accord avec l'état d'oxydation du  $\text{Zn}^{2+}$  dans le ZnO [217]. Quant aux spectres  $\text{N}_{1s}$ , le MOF-5 de référence est dépourvu d'azote, et les deux autres échantillons exposés en  $\text{NH}_3$  et traité par DBD en  $\text{NH}_3$  montrent la présence de l'azote, avec deux composantes : la première à 400,1 eV qui peut correspondre à la liaison N-C, et la deuxième contribution à 398,5 eV correspondant aux liaisons pyridiniques. Dans la littérature, de nombreuses études portant sur l'introduction des fonctions azotés sur des matrices carbonées montrent que lorsqu'on fait réagir un matériau carboné avec un réactif riche en azote (ammoniac, urée...), les propriétés basiques du carbone seront exaltées avec l'insertion d'atome d'azote par substitution d'atome de carbone par un azote, pouvant former ainsi des fonctions pyridines et pyrroles [218,219]. Malgré le fait qu'on trouve de l'azote sur les deux matériaux qui ont vu l'ammoniac, en se basant sur les résultats obtenus précédemment, on sait bien que les deux composés ont subi une détérioration de leurs structures, donnant ainsi lieu à des résidus provenant de la décomposition de la structure hôte. La confirmation de ces résultats sera déterminée par la caractérisation texturale qu'on présentera dans le prochain paragraphe.



**Figure 4.8.** Spectres XPS de C<sub>1s</sub> (a-c), O<sub>1s</sub> (d-f), Zn<sub>2p</sub> (g-i) et N<sub>1s</sub> (j,k) de MOF-5 ref, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD NH<sub>3</sub>.

#### 4.1.2.5. *Caractérisation texturale et d'adsorption du MOF-5*

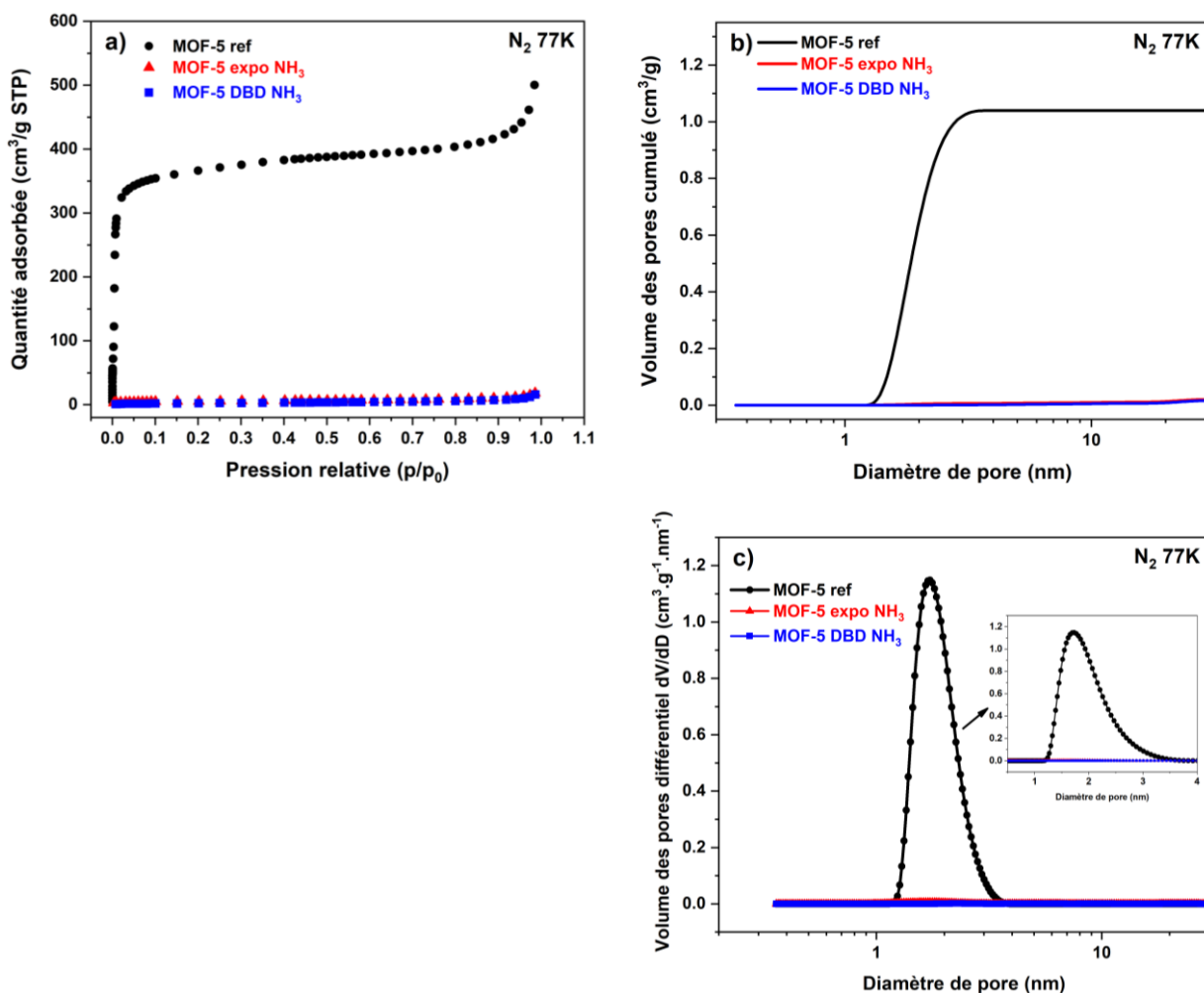
Dans cette section, une étude des propriétés texturales et d'adsorption des trois échantillons du MOF-5 a été effectuée. La caractérisation texturale a pour but d'analyser la porosité du matériau en déterminant des grandeurs telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution de taille de pores. Afin de déterminer ces grandeurs, des isothermes d'adsorption sont utilisés. L'acquisition de ces isothermes a été réalisée sous azote. De plus, des mesures d'adsorption physique en hydrogène ( $H_2$ ) ont été effectuées pour évaluer la capacité d'adsorption d'hydrogène sur les MOF.

##### ➤ **Physisorption à basse pression en $N_2$**

La caractérisation texturale des trois MOF en azote est présentée sur la figure 4.9. La superposition des isothermes d'adsorption de  $N_2$  ainsi obtenus à 77 K y est représentée. Les isothermes obtenus (fig. 4.9.a) montrent une différence flagrante entre les trois échantillons. Dans le cas du MOF-5 de référence non traité, une brusque augmentation de la quantité d'azote adsorbée a été observée à faible pression relative, tandis qu'une faible augmentation a été remarquée à mesure que la pression remonte davantage jusqu'à atteindre une pression relative de 0,2, où un plateau s'établit. Ceci indique que l'isotherme obtenu est de type I selon la classification IUPAC [220], caractéristique des adsorbants quasi-exclusivement microporeux avec un net plateau montrant la saturation à de très faibles pressions partielles, avec une surface spécifique de 2230  $m^2/g$ . En revanche, les isothermes d'adsorption de  $N_2$  des deux MOF exposés en  $NH_3$  et traités par DBD en  $NH_3$  montrent que la quantité adsorbée est quasi-nulle, montrant ainsi que la texture poreuse de ces matériaux a été détruite sous l'effet de l'ammoniac, ce qui corrobore les résultats trouvés précédemment de MEB, DRX et ATG-SM. Cela prouve effectivement que le MOF-5 a une stabilité chimique faible face à l'ammoniac. Basé sur ces isothermes, les surfaces spécifiques obtenues pour le MOF-5 exposé en  $NH_3$  et le MOF-5 traité par DBD en  $NH_3$  sont de l'ordre respectivement de 19,06  $m^2/g$  et 7,04  $m^2/g$ , soit une diminution respective d'un facteur 117 et 316 par rapport au matériau de référence.



Pour le MOF-5 de référence, la distribution de la taille des pores (fig. 4.9.b) obtenue montre que la majeure quantité d'azote adsorbée se situe au-delà de la dimension de 1 nm, plus précisément entre 1 nm et 4 nm, comme le montre la distribution en taille de la porosité (fig. 4.9.c). Ceci confirme donc le caractère microporeux du matériau de référence. Cependant, lorsqu'on regarde les deux MOF qui ont été en contact avec l'ammoniac et qui ne présentent pas d'adsorption d'azote, la distribution de taille de pores est quasi-nulle sur la dimension nanométrique (fig. 4.9.c). Cela indique par conséquent que les deux matériaux ont perdu leurs structures poreuses caractéristique d'un MOF sous l'influence chimique de l'ammoniac. Ces matériaux sont donc des résidus/sous-produits de la réaction chimique de  $\text{NH}_3$  sur le MOF-5. Les volumes poreux ainsi obtenus du MOF-5 de référence, MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et MOF-5 traité par DBD sont respectivement de  $1,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le tableau 4.3 résume les données obtenues.



**Figure 4.9. a.** Isothermes d'adsorption en  $N_2$  à 77 K de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en  $NH_3$  et MOF-5 traité par DBD en  $NH_3$ , **b.** Distribution de la taille des pores en fonction du volume cumulé des pores en  $N_2$  de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en  $NH_3$  et MOF-5 traité par DBD en  $NH_3$ , **c.** Distribution de la taille des pores en fonction de la dérivée du volume cumulé des pores en  $N_2$  de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en  $NH_3$  et MOF-5 traité par DBD en  $NH_3$ ,

**Tableau 4.3.** Récapitulatif de la surface spécifique et du volume poreux des MOF-5 de référence, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD NH<sub>3</sub> déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77 K.

<i>Isotherme N<sub>2</sub></i>	<i>MOF-5 ref</i>	<i>MOF-5 expo NH<sub>3</sub></i>	<i>MOF-5 DBD NH<sub>3</sub></i>
<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	2230,29	19,06	7,04
<i>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</i>	1,04	0,02	0,01

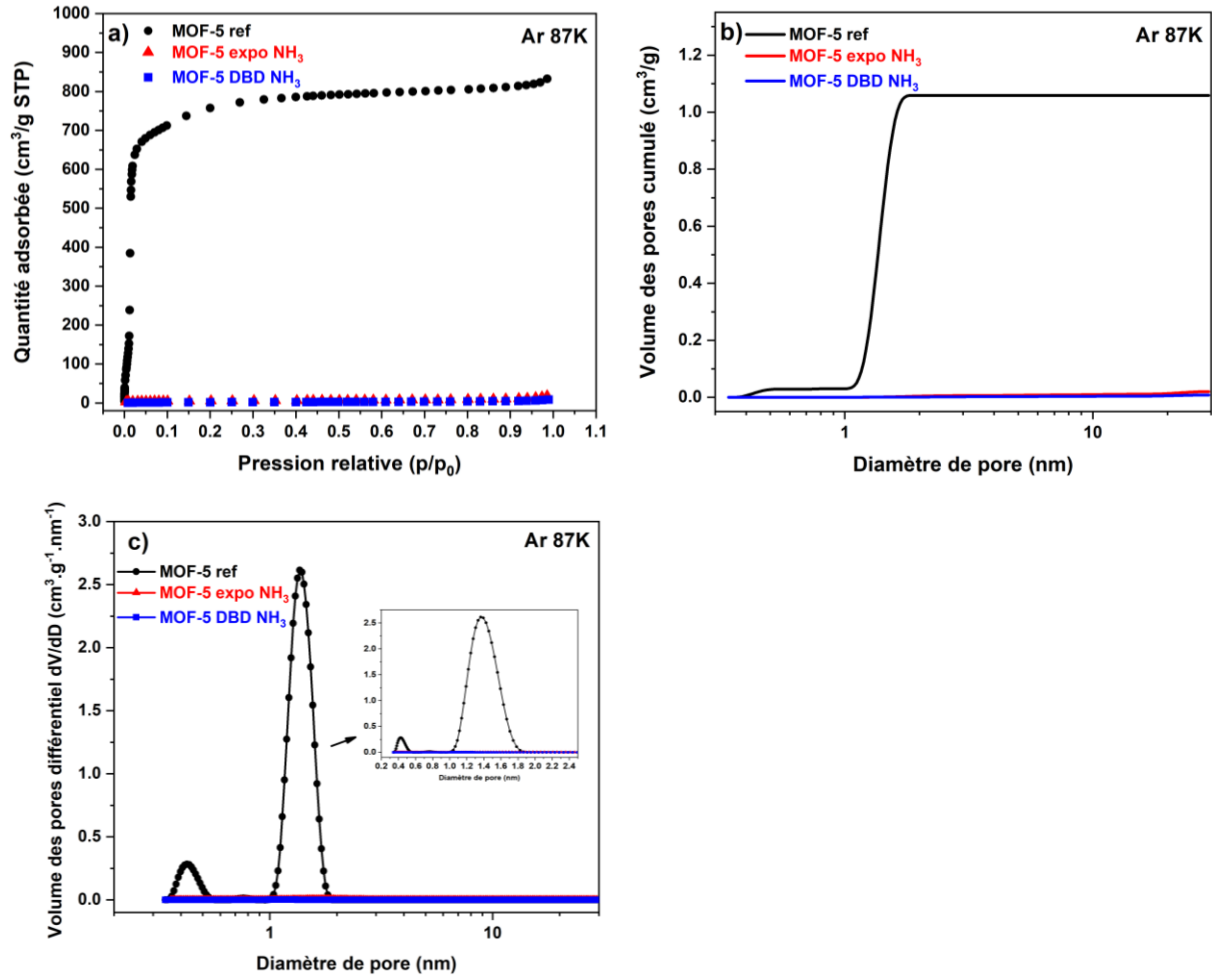
➤ **Physisorption à basse pression en Ar**

D'une manière générale, la détermination des propriétés texturales des matériaux poreux se fait en majeure partie en azote à 77 K. Cependant en 2015, l'IUPAC [221] a recommandé que l'utilisation des gaz rares comme l'argon et le krypton comme adsorbants est plus appropriée pour l'analyse de surface et de volume des matériaux poreux. En effet, par rapport à la molécule N<sub>2</sub>, un atome d'un gaz rare a une symétrie sphérique. Par conséquent, l'encombrement des atomes d'argon et de krypton adsorbés n'est pas influencé par l'orientation spatiale sur la surface. En l'occurrence, les interactions entre les atomes d'argon ou de krypton et la surface solide sont également moins affectées par la polarité de surface, puisque les atomes de gaz rares n'ont pas de moment quadripolaire électrique [221]. Malgré tout, l'application de différents adsorbants est utile pour de nombreux groupes de matériaux afin d'évaluer des propriétés de surface spécifiques. Pour faire des comparaisons avec les résultats des gaz nobles Ar, Kr et Xe, d'autres adsorbants tels que N<sub>2</sub> avec un moment quadripolaire modéré et CO<sub>2</sub> avec un grand moment quadripolaire peuvent être utilisés.

Basé sur ces recommandations, nous avons également réalisé des mesures d'adsorption en argon à basse pression à 87 K afin de faire des comparaisons avec les résultats obtenus précédemment en N<sub>2</sub>. La figure 4.10 présente les isothermes d'adsorption obtenus en argon à 87 K pour les trois échantillons. En comparant les isothermes obtenus (fig. 4.10.a), il s'avère qu'une grande différence entre les trois échantillons est présente. En effet, dans le cas du MOF-5 de

référence, une augmentation immédiate de la quantité d'argon adsorbé a été observée à faible pression relative. En revanche, une faible augmentation de la quantité d'argon adsorbée a été constaté avec l'augmentation de la pression pour atteindre un plateau après avoir atteint une pression relative de 0,25. En outre, l'isotherme obtenu est de type I, signifiant ainsi que le matériau est de nature microporeuse. Quant aux autres échantillons, c'est-à-dire le MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et le MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , il est évident que leur texture poreuse a été détériorée sous l'effet de l'ammoniac. De plus, en comparant entre l'adsorption d'argon et d'azote, notamment pour le MOF-5 de référence, une nette différence au niveau de la quantité adsorbée est observée, ainsi qu'au niveau de la surface spécifique. La surface spécifique du MOF-5 déduite à partir de l'isotherme d'argon est bien plus grande que celle obtenue en azote, d'une valeur de  $3279,82 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le MOF-5 de référence, et de  $16,12 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $7,45 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ .

Pour ce qui concerne la distribution de la taille des pores (fig. 4.10.b), le MOF-5 non traité de référence montre que l'adsorption de l'argon se situe pour deux plages de dimensions de pores ; la première où le volume des pores cumulés est relativement faible se situe au-dessous de la dimension de 1 nm ( $< 1\text{nm}$ ). La deuxième plage d'adsorption d'argon se situe précisément entre 1 nm et 2 nm de dimension de pores, comme le montre également la distribution en taille de la porosité (fig. 4.10.c). Au-delà de 2 nm, les pores sont saturés. Ce résultat est bien différent de ceux obtenus en azote, où l'adsorption se situait principalement entre 1 nm et 4 nm. Ainsi, ce résultat confirme la microporosité du matériau de référence. En revanche, pour les deux MOF qui ont été en contact avec l'ammoniac et qui ne manifestaient pas d'adsorption significative d'argon, leurs distributions de taille de pores sont quasi-nulles sur la dimension nanométrique (fig. 4.10.c), indiquant ainsi que les deux matériaux ont perdu leur porosité suite à l'exposition à l'ammoniac. Les volumes poreux obtenus des trois échantillons sous Ar sont de  $1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $0,012 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivement pour le MOF-5 de référence, le MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et le MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ .



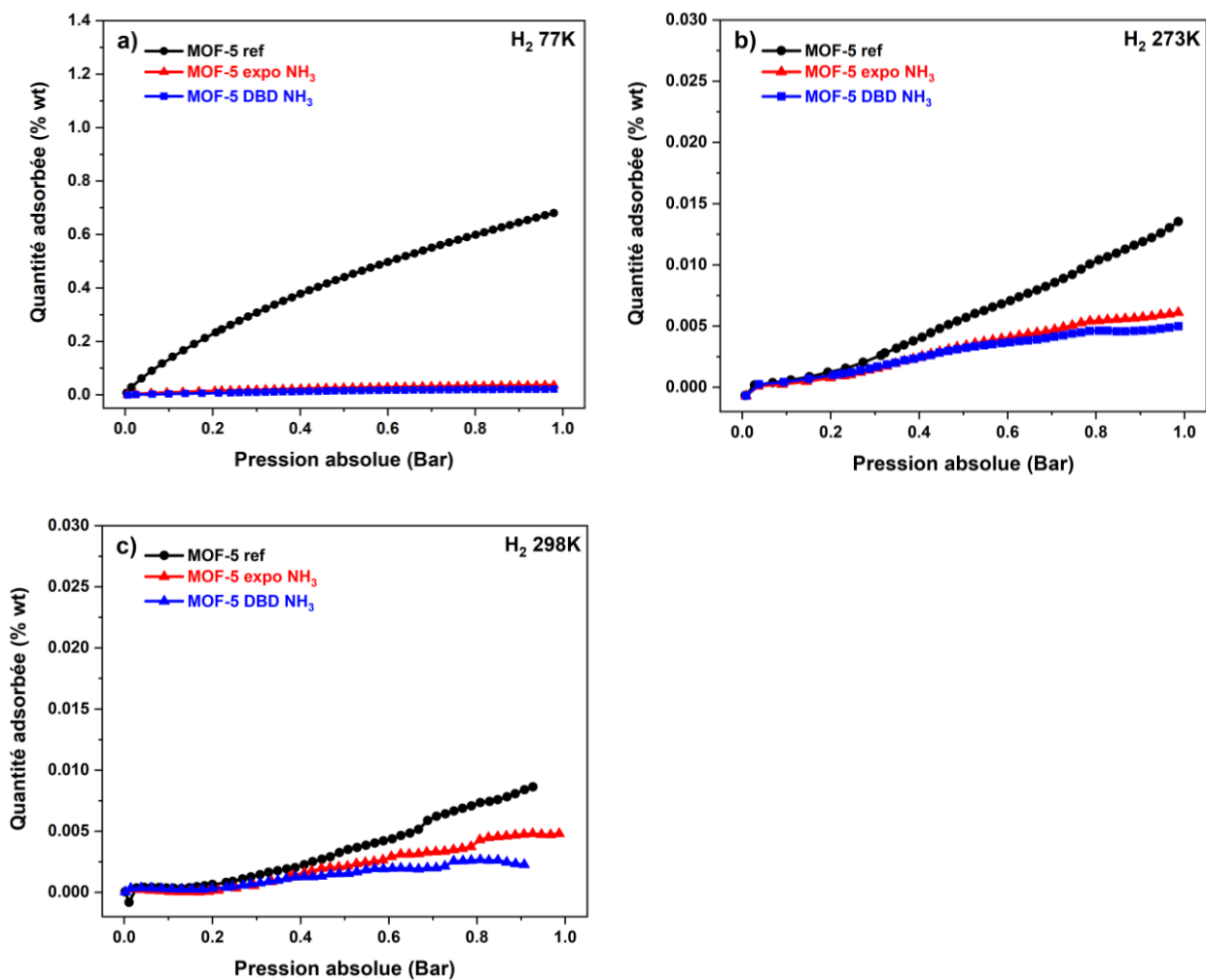
**Figure 4.10.** *a. Isothermes d'adsorption en Ar à 87 K de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>, b. Distribution de la taille des pores en fonction du volume cumulé des pores en Ar de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>, c. Distribution de la taille des pores en fonction de la dérivée du volume cumulé des pores en Ar de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>,*

### ➤ Physisorption à basse pression en H<sub>2</sub>

L'adsorption physique de l'hydrogène des trois matériaux a été réalisée à trois températures différentes ; 77 K (fig. 4.11.a), 273 K (fig. 4.11.b) et 298 K (fig. 4.11.c). A 77 K, on observe la même tendance que celle observée pour les isothermes d'adsorption d'azote. En effet, le MOF-5 de référence présente une quantité adsorbée d'hydrogène de  $\sim 0,7\%$  en gravimétrie, ce qui est relativement comparable avec ce qu'on trouve dans la bibliographie [222]. La quantité adsorbée d'hydrogène, ainsi que la surface spécifique des MOF dépendent de nombreux facteurs, notamment la voie de synthèse (solvothermale, mélange direct à température ambiante, sonochimique et assisté par micro-ondes, etc.), la concentration des précurseurs, la polarité du solvant et la température. Ceci peut expliquer la large gamme de surfaces spécifiques rapportées dans la bibliographie [223], comme le montre le tableau 4.3. Cependant, pour le MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et le MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>, la quantité adsorbée d'hydrogène est quasi-nulle. Ce résultat était attendu en raison des mesures de porosité discutées précédemment.

L'adsorption d'hydrogène cette fois-ci à 273 K montre toujours une quantité d'adsorption d'hydrogène plus importante pour le MOF-5 de référence par rapport aux deux autres MOF. Cela reste toutefois une quantité presque négligeable puisque la quantité adsorbée entre 77 K et 273 K a été réduite d'un facteur 50. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque la problématique de stockage d'hydrogène par adsorption physique dans des MOF reste toujours un grand défi pour atteindre des quantités importantes de stockage aux conditions environnementales de pression et de température. De même, pour les mesures réalisées à température ambiante à 298 K, on peut voir que la quantité adsorbée d'hydrogène ne cesse de diminuer pour le MOF-5 de référence, qui atteint un maximum à  $\sim 0,009\%$  en gravimétrie. Pour les autres MOF détériorés, la quantité adsorbée demeure très faible. En effet, maximiser la capacité de H<sub>2</sub> livrable dans des conditions ambiantes nécessite que l'enthalpie d'adsorption se situe dans la plage optimale de -15 à -25 kJ/mol [223-226]. Cependant, la plupart des matériaux présentent des enthalpies d'adsorption bien en dehors de cette plage, ce qui entraîne de faibles densités d'hydrogène adsorbées. Cependant, la plupart des MOF se lient au H<sub>2</sub> via une faible physisorption avec des enthalpies proches de -5 kJ/mol, et par conséquent, avoir une grande surface spécifique est insuffisant pour atteindre une adsorption

élevée à température ambiante. De ce fait, l'adsorption d' $H_2$  de ces MOF à température ambiante n'excède pas 1% en gravimétrie.



**Figure 4.11.** Isothermes d'adsorption en  $H_2$  de MOF-5 non traité, MOF-5 exposé en  $NH_3$  et MOF-5 traité pad DBD en  $NH_3$ . **a.** à 77 K, **b.** à 273 K, **c.** à 298 K.

**Tableau 4.4.** Données de mesures de surfaces spécifique par BET et capacité d'adsorption d'hydrogène (à 77 K et 1 bar) du MOF-5 prises de la littérature.

<i>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Adsorption gravimétrique de H<sub>2</sub> (wt%)</i>	<i>Références</i>
3362	1,32	[224]
572	1,3	[225]
501-840	1,75	[226]
2449	1,46	[227]
2800	1,25	[228]
261-350	0,21-0,5	[229]
2023-3210	0,76-1,24	[230]
520	0,97	[231]

#### 4.1.3. Synthèse des résultats sur la fonctionnalisation par DBD en NH<sub>3</sub> du MOF-5

Cette première partie du chapitre a été dédiée à l'étude de la fonctionnalisation du MOF-5 par le procédé de DBD impulsionnelle. La stratégie a donc été de faire un traitement DBD sur ce matériau dans le but de greffer des groupements amine au niveau du ligand de pontage du matériau. Pour cela, nous avons fait du diagnostic plasma, ainsi que la caractérisation matériau de nos échantillons. De plus, compte tenu des études rapportées dans la littérature vis-à-vis de la stabilité chimique de ce matériau, un cas de figure a été également étudié en exposant ce matériau à l'ammoniac au sein du réacteur DBD sans plasma. L'ensemble des résultats de caractérisation obtenus sont corrélés et montrent un impact néfaste de NH<sub>3</sub> sur le réseau du MOF-5, prouvant ainsi que le matériau se détériore sous l'effet de l'ammoniac. En l'occurrence, la fonctionnalisation de ce matériau tout en maintenant sa structure cristalline stable n'a pas eu lieu. Il fallait alors penser

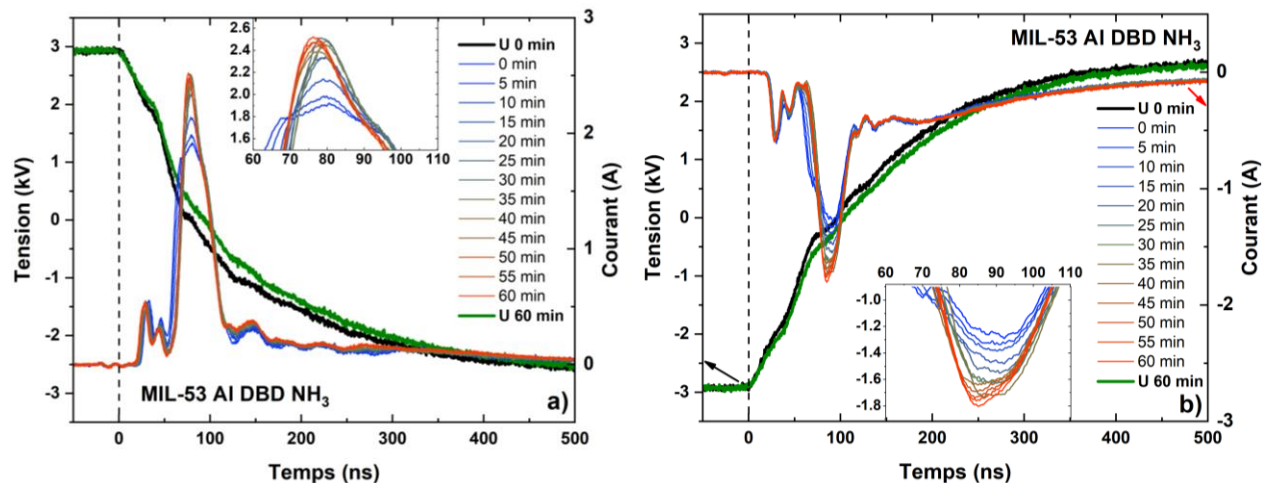


à étudier un MOF adéquat aux conditions de nos études, en particulier un matériau adapté à un traitement en  $\text{NH}_3$ . La stratégie a donc été de travailler avec un MOF qui présente une bonne stabilité chimique, principalement à base de cations trivalent tels que  $\text{Al}^{3+}$ , qu'on détaillera dans la prochaine partie.

## 4.2. Etude de la fonctionnalisation du MIL-53 Al par DBD

### 4.2.1. Caractéristiques courant-tension de la décharge DBD

La figure 4.12 illustre l'évolution temporelle de la tension appliquée et du courant de décharge pendant le traitement plasma du MIL-53 Al. Il s'avère qu'une variation au niveau des courbes de tension entre le début ( $t = 0$  min) et la fin du traitement ( $t = 60$  min) est observée. Cet aspect a également été évoqué lors du traitement en régime IDBD de l'acide téréphtalique (cf § 3.2.1). Le courant de conduction de la décharge est caractérisé par un pic de courant crête d'une durée moyenne de  $\sim 73$  ns pour les deux inversions de polarités de la haute tension. Ce courant de décharge passe entre  $t = 0$  min et  $t = 60$  min de 1,91 A à 2,52 A sur le front montant de la tension, et de -1,24 A à -1,79 A sur le front descendant.

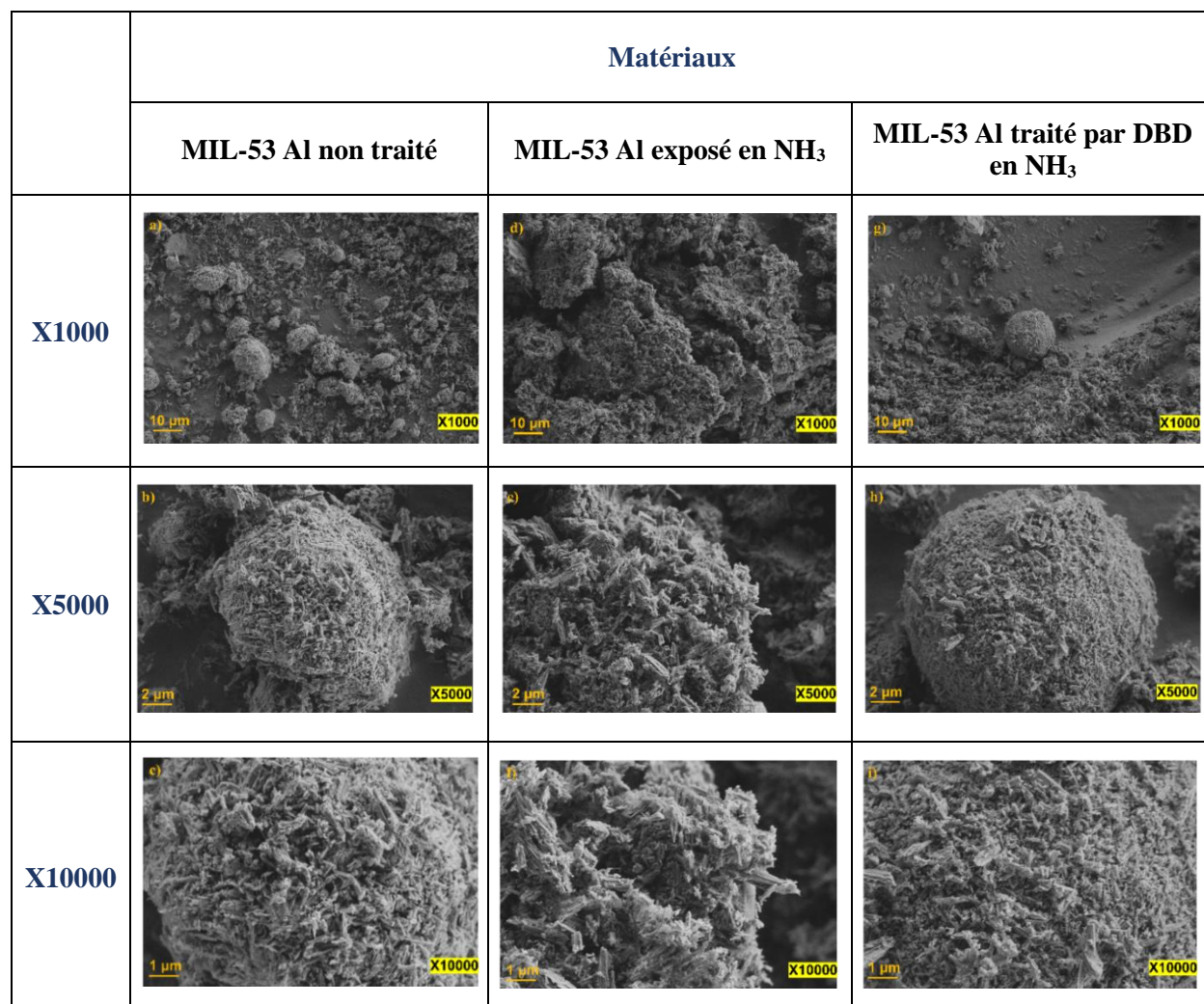


**Figure 4.12.** Mesures courant-tension du traitement plasma de MIL-53 Al à  $10^4$  Pa,  $6 \text{ kV}_{pp}$ ,  $4 \text{ kHz}$ ,  $3 \text{ mm}$ , **a.** au front descendant de la tension, **b.** au front montant de la tension

## 4.2.2. Caractérisation du MIL-53 Al

### 4.2.2.1. *Caractérisation morphologique par MEB*

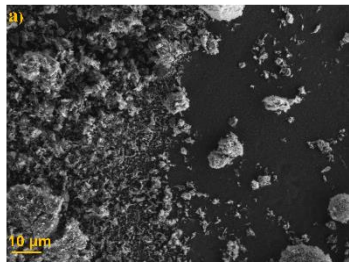
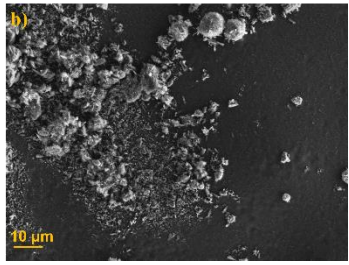
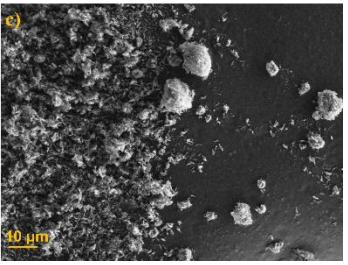
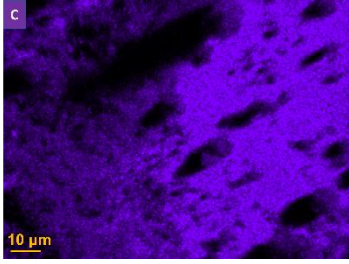
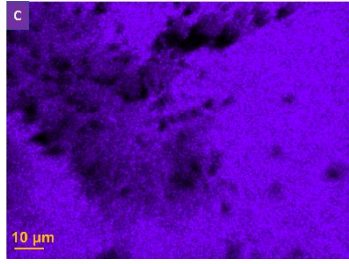
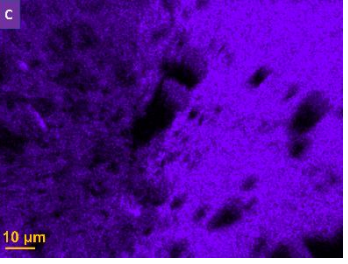
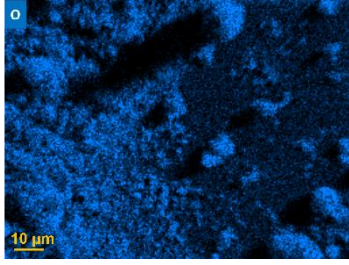
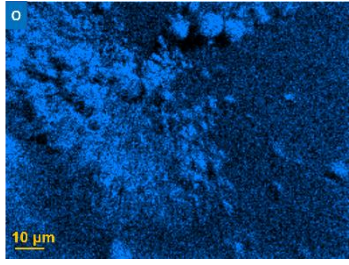
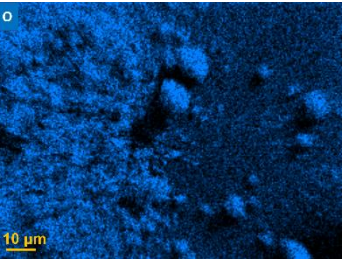
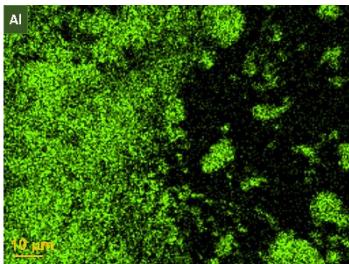
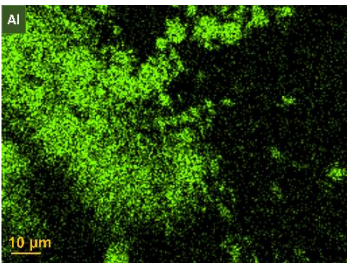
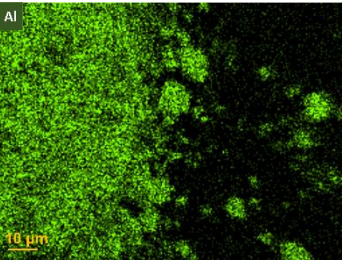
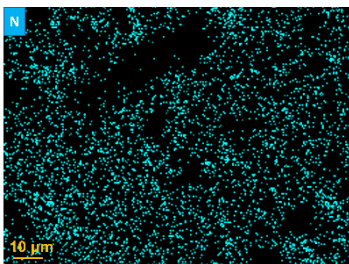
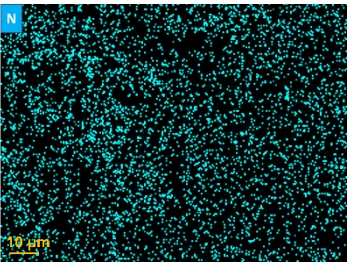
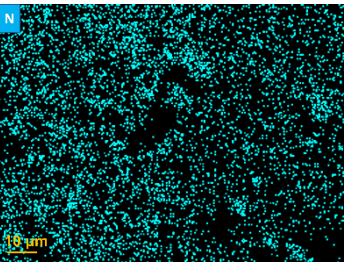
L'analyse morphologique des trois échantillons MIL-53 Al non traité (a-c), MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> (d-f) et MIL-53 Al traité par DBD (g-i) par MEB est illustrée sur la figure 4.13. En comparant les trois échantillons, il est clair que les trois composés présentent une agglomération de particules de morphologie fibreuse identique, similaire à ce qui est trouvé dans la littérature [232-234]. En outre, il est difficile de savoir d'une manière flagrante s'il y a eu un changement au niveau morphologique lors de l'exposition du MIL-53 Al à l'ammoniac ou lors de son traitement par plasma DBD. En effet, la morphologie des trois échantillons semble être quasiment la même. Ce comportement est a priori encourageant quant à la stabilité chimique du MOF face à l'ammoniac, contrairement à ce qui a été observé avec le MOF-5.



**Figure 4.13.** Images MEB du MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub>, et MIL-53 Al traité par DBD en NH<sub>3</sub>, à différents grossissements (x1000, x5000 et x10000).

La figure 4.14 présente les cartographies en éléments chimiques obtenues en C, O, Al et N sur le MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD en NH<sub>3</sub>. Comme nous l'avons précisé précédemment, cette mesure n'a pas pour but de faire une analyse quantitative des éléments, mais simplement de faire des comparaisons relatives au même élément chimique envisagé entre les trois échantillons, en comparant ainsi sa répartition spatiale de détection dans les trois composés. Les données cartographiques obtenues montrent la présence du carbone, de l'oxygène et de l'aluminium, confirmant ainsi la composition chimique du MIL-53 Al. De plus,

nous constatons la présence des zones sombres des échantillons provenant d'un effet d'ombrage des zones de l'échantillon par rapport au détecteur. En outre, pour la détection de l'azote, sa répartition spatiale au niveau de la cartographie du MIL-53 Al non traité (fig. 4.14.a) est la même sur toute l'image, prouvant ainsi qu'il n'y a pas d'azote dans le matériau, et que l'azote détecté est une pollution provenant de l'adsorption d'air. Dans le cas du MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.14.b), on constate que la répartition spatiale de l'azote est très homogène, ce qui ne permet pas de conclure quant à la présence d'éventuelles traces d'azote sur cet échantillon. En revanche, pour le MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.14.c), on peut discerner une détection légèrement plus importante dans la zone remplie de particules que dans la zone qui en est dépourvue, ce qui peut être un premier indice d'une éventuelle présence d'azote sur l'échantillon. Cette comparaison relative entre les trois échantillons sera donc traitée avec plus de certitude grâce aux résultats XPS qui seront discutés plus loin (§ 4.2.2.4).

Elément	Matériaux		
	MIL-53 Al non traité	MIL-53 Al exposé en NH <sub>3</sub>	MIL-53 Al traité par DBD en NH <sub>3</sub>
	 <p>a) SEM image of untreated MIL-53 Al. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>b) SEM image of MIL-53 Al exposed to NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>c) SEM image of MIL-53 Al treated by DBD in NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>
C	 <p>c) EDS map of Carbon (C) in untreated MIL-53 Al. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>c) EDS map of Carbon (C) in MIL-53 Al exposed to NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>c) EDS map of Carbon (C) in MIL-53 Al treated by DBD in NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>
O	 <p>o) EDS map of Oxygen (O) in untreated MIL-53 Al. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>o) EDS map of Oxygen (O) in MIL-53 Al exposed to NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>o) EDS map of Oxygen (O) in MIL-53 Al treated by DBD in NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>
Al	 <p>Al) EDS map of Aluminum (Al) in untreated MIL-53 Al. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>Al) EDS map of Aluminum (Al) in MIL-53 Al exposed to NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>Al) EDS map of Aluminum (Al) in MIL-53 Al treated by DBD in NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>
N	 <p>N) EDS map of Nitrogen (N) in untreated MIL-53 Al. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>N) EDS map of Nitrogen (N) in MIL-53 Al exposed to NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>	 <p>N) EDS map of Nitrogen (N) in MIL-53 Al treated by DBD in NH<sub>3</sub>. Scale bar: 10 μm.</p>

**Figure 4.14.** Cartographies en éléments C, O, Al et N de MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub>, et MIL-53 Al traité par DBD en NH<sub>3</sub>.

#### 4.2.2.2. *Caractérisation structurale par DRX*

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X à température ambiante est présentée sur la figure 4.15 pour les trois matériaux MIL-53 Al non traité de référence, MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et MIL-53 Al traité par DBD. Le premier constat qu'on tire en comparant les diffractogrammes des trois échantillons est que ces derniers présentent les mêmes pics de diffraction, indiquant qu'aucun changement structural n'a eu lieu suite à l'exposition en  $\text{NH}_3$  et au traitement DBD en  $\text{NH}_3$ . Ceci semble confirmer la bonne stabilité chimique de ce matériau face à l'ammoniac, ce qui concorde avec l'analyse des images MEB obtenues précédemment. L'indexation des diffractogrammes obtenus pour les trois matériaux montrent un mélange de deux phases de la structure cristalline du MIL-53 Al. La première phase correspond aux pics de diffraction à  $2\theta = 8,74^\circ, 15,18^\circ, 17,66^\circ, 25,04^\circ$  et  $26,57^\circ$  et est attribuée à la phase déshydratée du matériau (PDF 00-067-0849), en l'occurrence au MIL-53 Al<sub>pl</sub> aux pores larges qui présente un système orthorhombique. La deuxième phase obtenue à  $12,39^\circ$  correspond à la phase hydratée du matériau MIL-53<sub>pe</sub> (PDF 00-066-1097) aux pores étroits [235, 236], qui est potentiellement causée par l'adsorption partielle d'humidité de l'air lors de la préparation des échantillons et qui a pour conséquence de réduire les paramètres de maille. En l'occurrence on obtient également un système monoclinique. Ainsi, la structure étudiée du MIL-53 Al présente un mélange de phase de pores larges et de pores étroits. Le tableau 4.5 présente les paramètres de mailles des deux phases du MIL-53 Al. Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 2.1, le MIL-53 Al présente un effet dit de « respiration » qui le rend intéressant par rapport aux autres MOF, puisqu'il implique une transition de phase flexible d'une structure avec des pores larges à une structure avec des pores étroits. Cette transition réversible dépend de l'adsorbat, et également de la température [237].

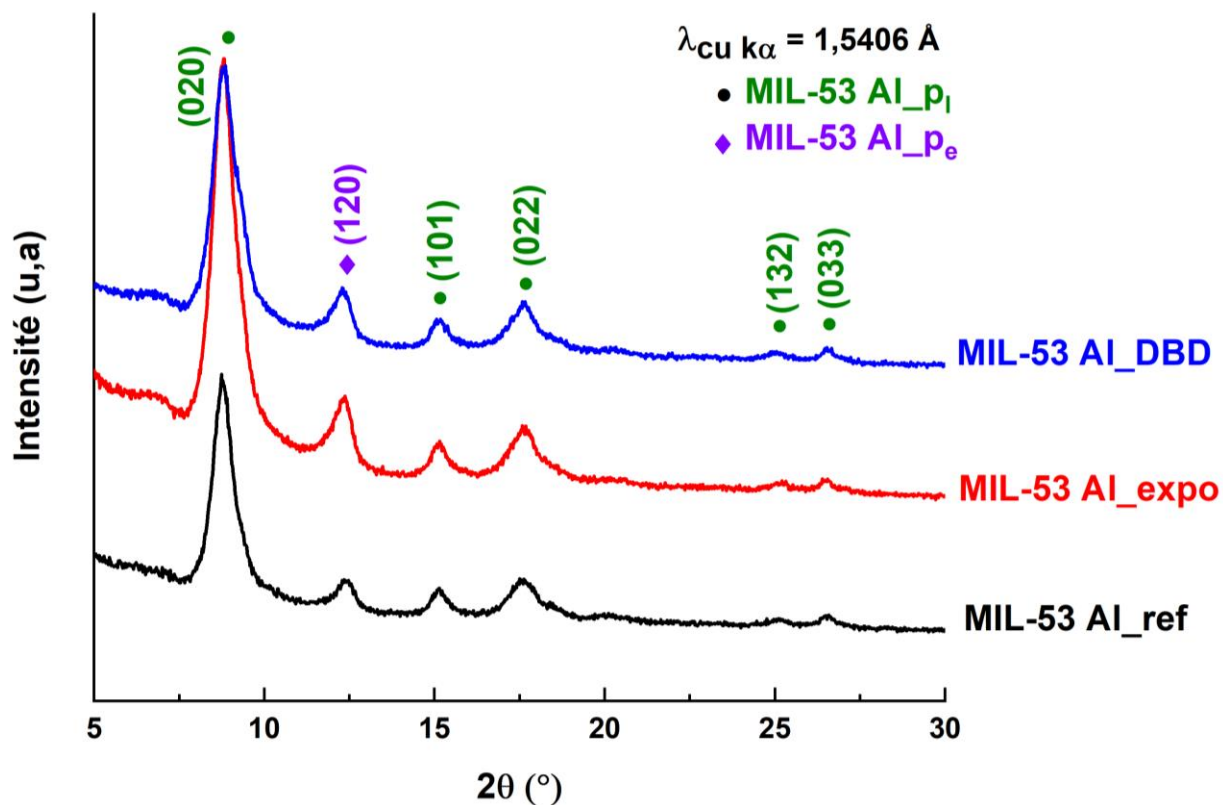


Figure 4.15. Diffractogrammes obtenus à température ambiante pour le MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ .

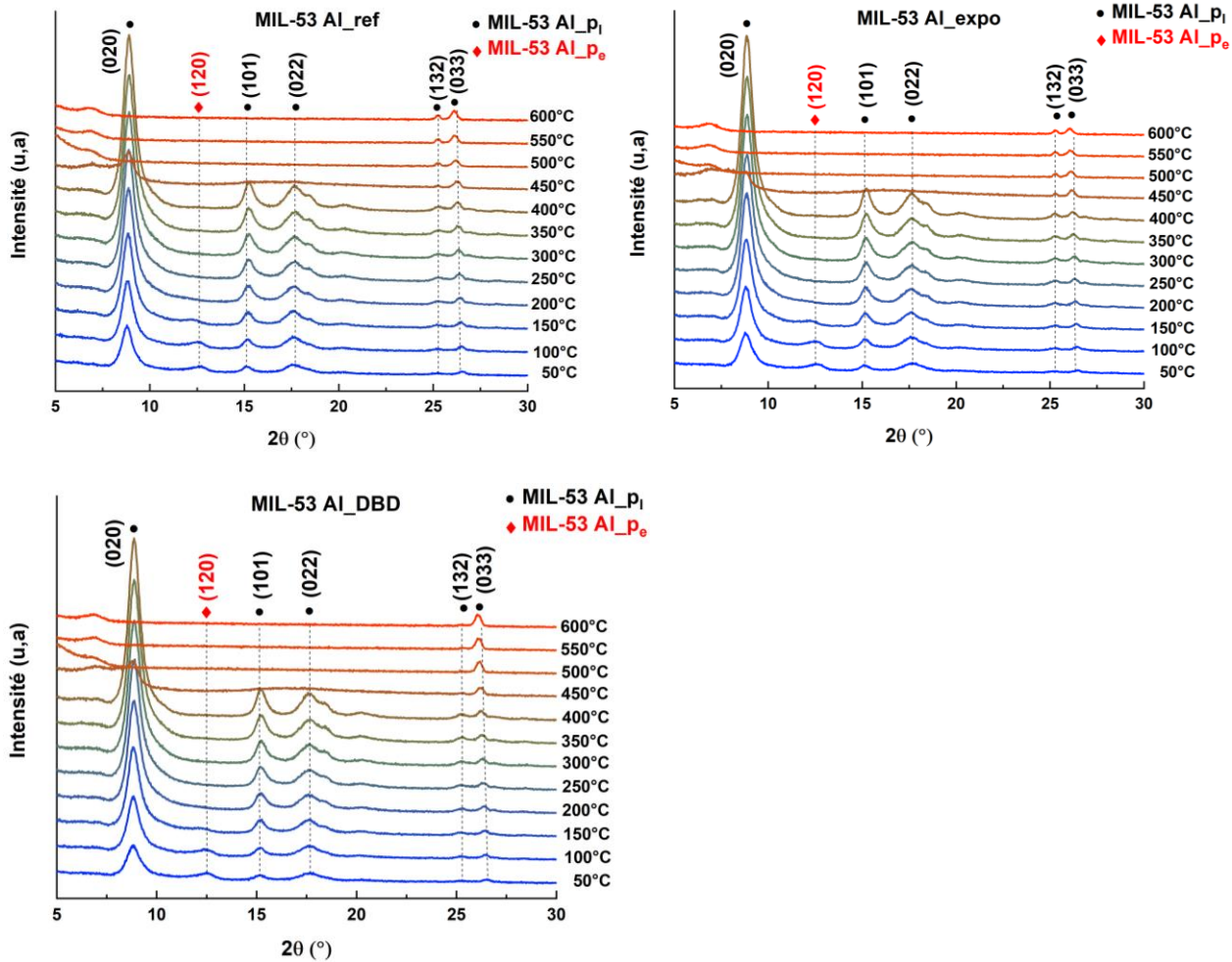
Tableau 4.5. Données cristallographiques du MIL-53 Al

Matériau	Structure cristalline	Groupe d'espace	Paramètres de maille
MIL-53 Al <sub>pi</sub> (déshydraté)	Orthorhombique	<i>Imma</i>	a= 6.63 Å, b= 16.79 Å, c= 12.74 Å $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$
MIL-53 Al <sub>pe</sub> (hydraté)	Monoclinique	$P2_1/c$	a= 19.50 Å, b= 15.20 Å, c= 6.56 Å $\alpha=\gamma= 90^\circ, \beta= 95.41^\circ$

Dans le but de vérifier cet effet de respiration réversible du MIL-53 Al, des analyses de DRX à haute température en atmosphère d'argon ont été effectuées entre 50 °C et 600 °C. L'ensemble des données obtenues sont présentées sur la figure 4.16. Les diffractogrammes des trois matériaux montrent une stabilité structurale remarquable face à l'augmentation de la température puisque ces derniers maintiennent leurs structures cristallines jusqu'à 450 °C, température où presque la totalité des pics de diffractions disparaissent, exceptés les deux pics à 25,04° (132) et à 26,57° (033). La disparition des premiers pics de diffraction principaux correspondant aux plans (020), (101) et (022) est une indication de la détérioration structurale du matériau à cette température. Au-delà de 450 °C, les pics de diffraction restants représentent a priori le résidu sous forme d'oxyde métallique. En outre, on constate une augmentation significative de l'intensité des pics de diffraction principaux (020), (101) et (022) avec l'augmentation de la température, indiquant que le MIL-53 Al tend à se cristalliser davantage avec le chauffage à haute température. De plus, un faible décalage des pics est constaté sous l'effet de la température vers les grands angles  $2\theta$  pour les trois MOF. Ce comportement a été évoqué précédemment dans le cas du MOF-5 (§ 4.1.2.2), qu'on a attribué à un effet thermique de rétrécissement de la structure du MOF, ce qui influe sur les paramètres de maille, et également sur les distances interréticulaires  $d_{hkl}$  qui diminuent avec l'augmentation de la température, comme le montre le tableau 4.6. Quant à la phase hydratée des matériaux, on peut remarquer qu'au fur et à mesure de la montée en température, l'intensité du pic à  $2\theta = 12,39^\circ$  diminue jusqu'à sa disparition à environ 200 °C. A partir de 200 °C, le matériau présente donc une seule phase avec des pores larges. De ce fait, l'analyse a prouvé que les trois matériaux présentent la même structure, et la même stabilité thermique jusqu'à 400°C. Toutefois, le phénomène de respiration du MIL-53 Al a été évoqué par de nombreux auteurs dans la bibliographie. A titre d'exemple, une étude similaire a été réalisée par L. Feng *et al.* [236] entre la température ambiante et 300 °C sur quatre MIL-53 Al synthétisés avec quatre différents précurseurs d'aluminium : alumine, hydroxyde d'aluminium, boehmite et nitrate d'aluminium. Tous les échantillons ont été entièrement exposés à l'humidité avant les analyses. Pour les quatre produits, la structure cristalline avec un mélange de formes  $p_e$  (pores étroits) et  $p_l$  (pores larges) est observée, potentiellement en raison d'une absorption d'eau incomplète. Typiquement, le pic de diffraction à  $2\theta = 8,67^\circ$  est lié à la forme  $p_l$ , tandis que le pic à  $2\theta = 12,38^\circ$  est attribuée à la forme  $p_e$ . Après chauffage à 300 °C, tous les produits sont complètement transformés en forme  $p_l$  avec disparition du pic à  $12,38^\circ$ . Lors du refroidissement, la différence de flexibilité du réseau de chaque



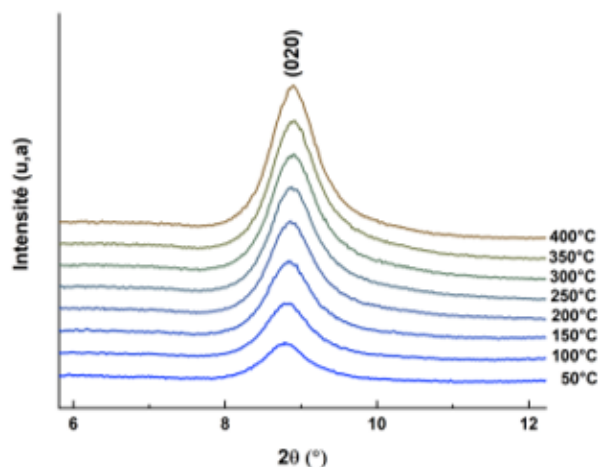
matériau est révélée. Pour le MIL 53 Al à base de nitrate d'aluminium, lors du refroidissement progressif de 300 °C à 25 °C, le pic à  $2\theta = 12,38^\circ$  lié à la forme  $p_e$  se rétablit. Ce phénomène indique le rétrécissement du réseau résultant de la ré-adsorption de l'humidité, prouvant ainsi son aspect réversible. Cependant, pour les trois autres MOF, les diffractogrammes montrent qu'ils ne reviennent pas immédiatement à la forme  $p_e$  lors du retour à 25 °C mais restent plutôt sous la forme  $p_i$ . La température nécessaire pour la transition de forme  $p_e$  à  $p_i$  est également différente, en effet, le MIL-53(Al) à base d'alumine est entièrement transformé en  $p_i$  à une température aussi basse que 50 °C, tandis que les MIL-53 à base d'hydroxyde d'aluminium et de boehmite y parviennent jusqu'à 100 °C. Il semble que les produits MIL-53(Al) préparés à partir de sources d'aluminium insolubles, en particulier à partir d'alumine, possèdent une forme  $p_i$  rigide et présentent une flexibilité « retardée », c'est-à-dire une respiration beaucoup plus lente du réseau en réponse à la température ou à la molécule hôte. Comme dans notre étude, la température augmente jusqu'à 600 °C et qu'on obtient des sous-produits du MOF, on ne peut donc pas savoir si lors du retour à la température ambiante le matériau reste à la forme  $p_i$  ou non. Ceci mériterait une autre étude qui n'est pas réalisée dans ce travail de thèse.



*Figure 4.16. Diffractogrammes obtenus en fonction de la température du MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD en NH<sub>3</sub>*

**Tableau 4.6.** Effet de la température sur les valeurs de  $2\theta$  et  $d_{020}$  du pic de diffraction (020) du MIL-53 Al de référence

Température (°C)	$2\theta$ (°)	$d_{020}$ (Å)
50	8,78	10,06
100	8,82	10,01
150	8,86	9,97
200	8,86	9,97
250	8,88	9,95
300	8,90	9,92
350	8,92	9,90
400	8,90	9,92



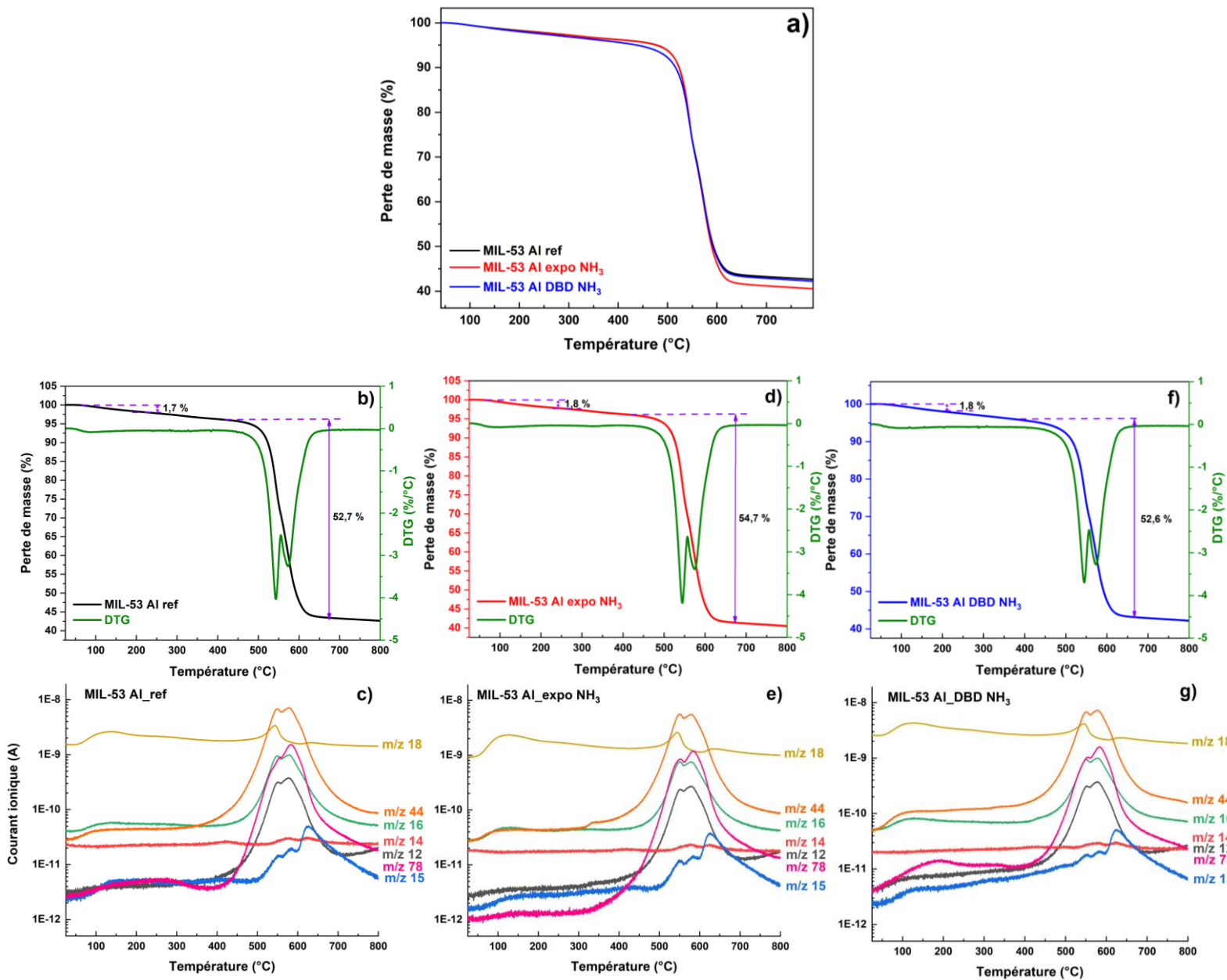
#### 4.2.2.3. Analyse thermogravimétrique par ATG-SM

L'analyse thermogravimétrique est illustrée sur la figure 4.17 pour les trois matériaux, MIL-53 Al non traité et MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et MIL-53 Al traité par DBD. Les trois courbes ATG (fig. 4.17.a) montrent qu'ils ont quasiment la même stabilité thermique, avec une décomposition qui se produit à une température comprise entre 550 °C et 600 °C. Cela est, une fois encore, en accord avec les résultats obtenus précédemment par DRX et par MEB confirmant la bonne stabilité à la fois chimique de ce matériau face à l'ammoniac mais également thermique.

Les courbes DTG des trois matériaux montrent deux pertes de masse distinctes. La première perte de masse, comprise entre 100 °C et 400 °C, est relativement faible et quasi-identique pour les trois composés avec des pertes de 1,7% pour MIL-53 Al de référence (fig. 4.17.b) et de 1,8% pour le MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.17.d) comme pour le MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.17.f). L'origine de cette première perte de masse sur les trois matériaux peut être attribuée au dégazage de l'eau piégée au niveau des pores, ainsi que d'autres solvants utilisés durant la synthèse du MIL-53 Al comme le DMF. La mesure par spectrométrie de masse (fig. 4.17.c, e, g) montre que les signaux détectés lors de cette première perte de masse correspondent aux rapports de masses détectés  $m/z = 18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ce qui est corrélé avec les données obtenues par DRX (§

4.2.2.2), et également à  $m/z=16$  ( $\text{CH}_4$ ),  $m/z=44$  ( $\text{CO}_2$ ) et  $m/z=78$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) potentiellement attribuées à l'activation du matériau.

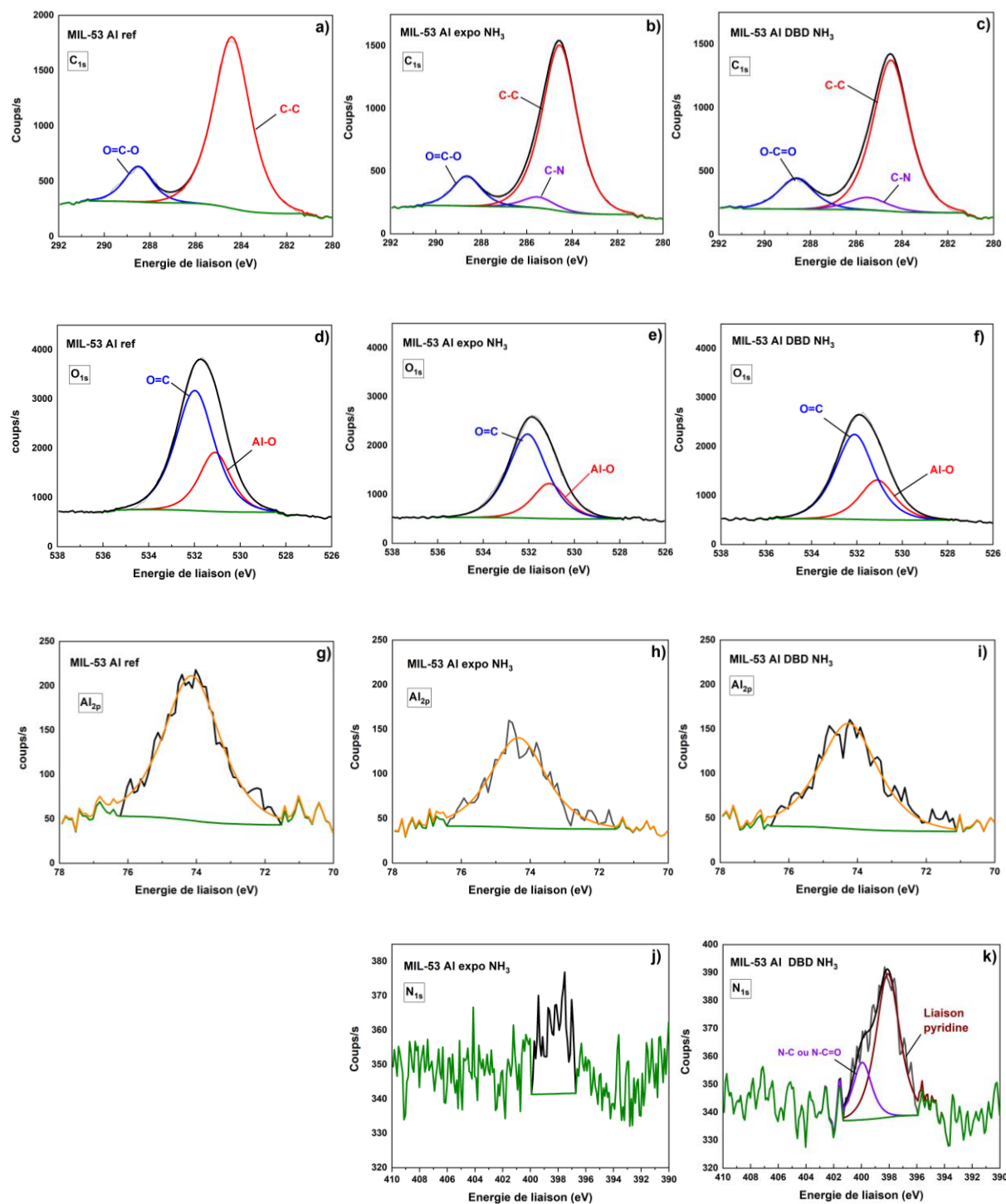
La deuxième perte de masse entre  $450\text{ }^\circ\text{C}$  et  $670\text{ }^\circ\text{C}$  est également commune aux trois échantillons : de 52,7% pour le MIL-53 Al de référence (fig. 4.17.b), de 54,7% pour le MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.17.d) et 52,6% pour le MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.17.f). Cette deuxième perte de masse principale constatée sur les trois échantillons notamment à  $550\text{ }^\circ\text{C}$  est attribuée à la décomposition du MOF. La décomposition thermique des MOF donne des oxydes métalliques faiblement cristallisés de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les données collectées par la spectrométrie de masse au cours de la deuxième perte de masse montrent la détection des signaux à  $m/z = 12$  (C),  $m/z = 15$  ( $\text{CH}_3$ ),  $m/z = 16$  ( $\text{CH}_4$ ),  $m/z = 44$  ( $\text{CO}_2$ ) et  $m/z = 78$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ). L'ensemble de ces signaux confirme la détérioration du matériau dans ce domaine de température.



**Figure 4.17 :** *a.* Courbes ATG de MIL-53 Al ref, MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , *b.* Courbe ATG-DTG de MIL-53 Al ref, *c.* Courbes de mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux différents canaux de MIL-53 Al ref, *d.* Courbe ATG-DTG de MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$ , *e.* Courbes de mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux différents canaux de MIL-53 Al expo en  $\text{NH}_3$ , *f.* Courbe ATG-DTG de MIL-53 Al traité par DBD  $\text{NH}_3$ , *g.* Courbes de mesure de courant ionique par spectrométrie de masse aux différents canaux de Mil-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ .

#### 4.2.2.4. Analyse chimique par XPS

L'analyse chimique de surface par XPS est présentée sur la figure 4.18 pour le MIL-53 Al de référence, le MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et le MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ . Le spectre en énergie  $\text{C}_{1s}$  du MIL-53 Al de référence (fig. 4.18.a) révèle deux composantes principales, provenant des liaisons C-C (284,4 eV) et C(=O)-O (288,5 eV). Concernant MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  (fig. 4.18.b) et MIL-53 Al traité par DBD, le spectres  $\text{C}_{1s}$  (fig. 4.18.c) contient trois contributions. Deux correspondent aux liaisons C-C et C(=O)-O. La troisième contribution correspond à la liaison C-N à 285,5 eV. Pour les spectres en énergie  $\text{O}_{1s}$  des trois échantillons, ceux-ci montrent deux composantes principales : la première à 531 eV est attribuée à la liaison O-Al (O-métal), la deuxième à 532 eV est due à la liaison O=C. Quant aux spectres en énergie  $\text{Al}_{2p}$  des trois matériaux, la principale contribution d' $\text{Al}_{2p}$  observée est celle de l'aluminium en état oxydé, en l'occurrence Al-O. Le spectre  $\text{N}_{1s}$  du MIL-53 exposé en  $\text{NH}_3$  montre quant à lui un signal bruité et faible. Rappelons que la composition chimique du MIL-53 Al est à la base dépourvue d'azote. Cela semble prouver que certaines réactions chimiques entre le MIL-53 Al et le gaz  $\text{NH}_3$  ont pu avoir lieu par simple contact. Le rapport signal/bruit reste malgré tout négligeable. En revanche, dans le spectre  $\text{N}_{1s}$  du MIL-53 traités par DBD, on peut voir que le rapport signal/bruit n'est plus négligeable et révèle deux contributions : une première à 398,1 eV qui est attribuée à une liaison de type pyridinique, et une deuxième à 399,9 eV correspondant à une liaison N-C. Ce résultat met en évidence une modification réussie du ligand organique du MIL-53 Al par traitement plasma DBD, en insérant l'azote par substitution d'un carbone présent dans le cycle benzénique de l'acide téréphtalique par un azote pour former une pyridine. En effet, en comparant l'effet d'exposition en  $\text{NH}_3$ , et l'effet du traitement DBD en  $\text{NH}_3$  des matériaux, on peut bien déduire que pour une même durée d'exposition et de traitement plasma, c'est-à-dire pour 60 min, l'exposition en  $\text{NH}_3$  semble être insuffisante pour insérer de l'azote au niveau de la structure du MIL-53 Al, et que le rôle du plasma est déterminant pour insérer de l'azote au niveau de la structure du MOF. Il sera intéressant, dans une étude ultérieure de vérifier si une exposition plus longue au seul gaz  $\text{NH}_3$  conduirait à cette modification du MOF par substitution d'un atome de carbone par un atome d'azote. De même, l'effet de la durée du traitement plasma mériterait d'être étudié.



**Figure 4.18.** Spectres XPS de  $C_{1s}$  (a-c),  $O_{1s}$  (d-f),  $Al_{2p}$  (g-i) et  $N_{1s}$  (j,k) de MIL-53 Al ref, MIL-53 Al exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD  $NH_3$ .

#### 4.2.2.5. Caractérisation texturale et d'adsorption du MIL-53 Al

##### ➤ Physisorption à basse pression en N<sub>2</sub>

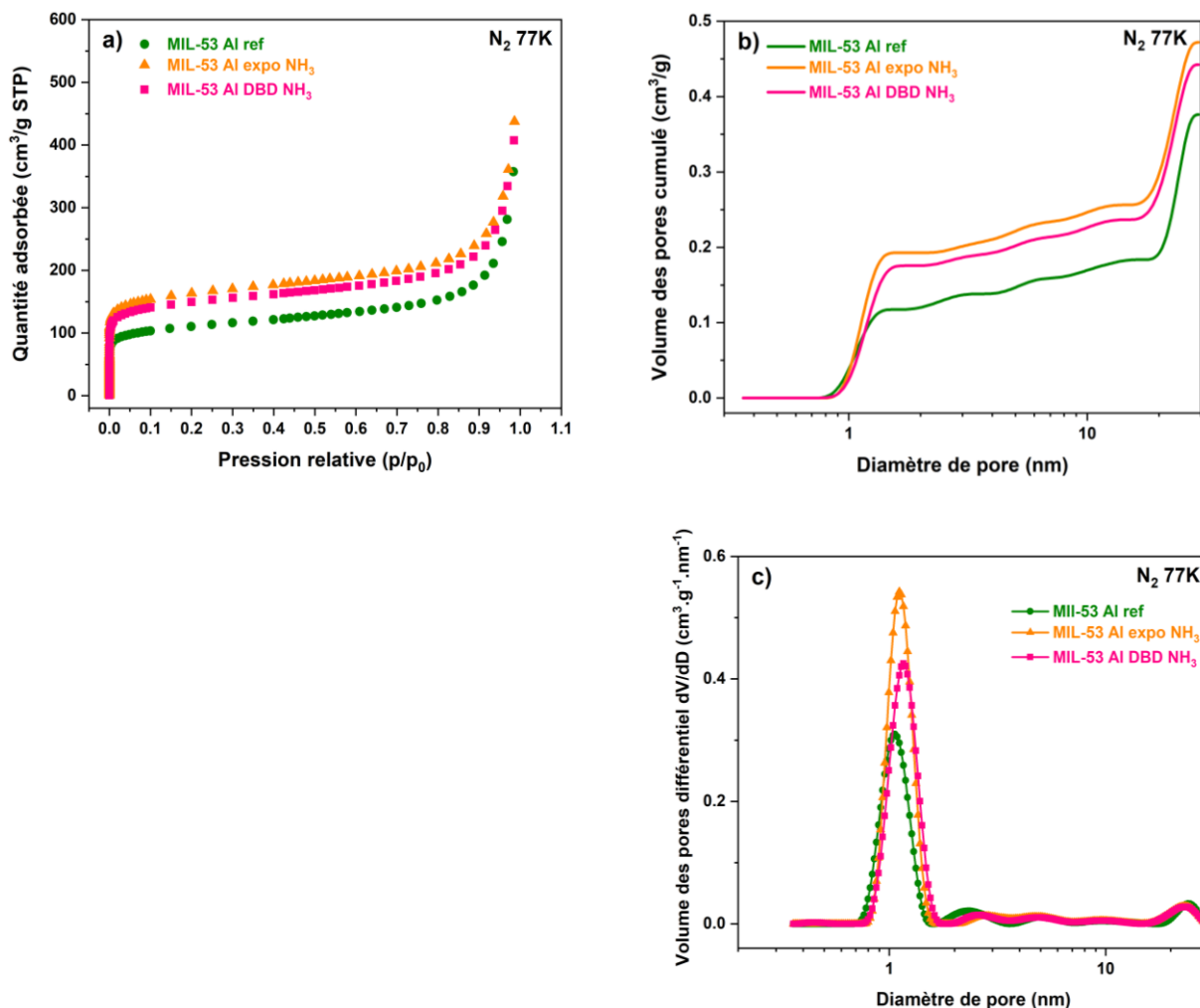
La figure 4.19 présente la caractérisation texturale en azote du MIL-53 Al de référence, du MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et du MIL-53 Al traité par DBD. Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> obtenus à 77 K de ces trois matériaux sont représentés. Il s'avère que ces isothermes sont de type I, caractéristique d'adsorbants purement microporeux [78]. En outre, il est évident qu'à partir d'une faible pression relative, la quantité adsorbée d'azote est plus importante pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et le MIL-53 Al traité par DBD que pour le MIL-53 Al non traité. En effet, la quantité adsorbée continue à augmenter légèrement avec la pression et l'isotherme présente même un changement de pente à partir d'une pression relative de 0,85, caractéristique d'une condensation capillaire, qui se traduit par une adsorption continue jusqu'au point où les espaces poreux se remplissent de liquide condensé provenant de la phase vapeur. Les surfaces spécifiques du MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD sont respectivement de 539,15 m<sup>2</sup>/g, 782,75 m<sup>2</sup>/g et 697,78 m<sup>2</sup>/g.

Concernant la distribution de la taille des pores (fig. 4.19.b), les trois composés montrent que la quasi-totalité du volume poreux est situé au-delà de 1 nm ; en effet, en regardant la dérivée de la distribution de la taille des pores (fig. 4.19.c), on peut voir que les trois matériaux présentent trois pics de porosité ; le premier pic de porosité situé entre 1 et 2 nm indique que la majorité des pores au sein de ces matériaux est de nature microporeuse. De plus, ceci montre que NH<sub>3</sub> n'a pas nui à l'aspect microporeux du MIL-53 Al, à l'inverse du cas de MOF-5 (voir § 4.1.2.5). Le volume de pore cumulé sur les trois matériaux est selon l'ordre suivant : MIL-53 Al expo NH<sub>3</sub> > MIL-53 Al DBD NH<sub>3</sub> > MIL-53 Al ref. La deuxième variation présente un petit pic de porosité entre 2 nm et 7 nm, montrant ainsi la présence de quelques petits mésopores dans cette fourchette de taille de pores. Le troisième pic de porosité situé entre 15 nm et 30 nm montre qu'une petite partie de la porosité des trois matériaux est également comprise dans le domaine des mésoporeux, mais cette fois dans cet intervalle de diamètres de pores. Les volumes poreux obtenus des MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD sont respectivement de 0,37 cm<sup>3</sup>/g, 0,47 cm<sup>3</sup>/g et 0,44 cm<sup>3</sup>/g. Le tableau 4.7 résume l'ensemble des données obtenues.



**Tableau 4.7.** Récapitulatif de la surface spécifique et du volume poreux des MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD NH<sub>3</sub> déterminées à partir des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à 77K.

<i>Isotherme N<sub>2</sub></i>	<i>MIL-53 Al ref</i>	<i>MIL-53 Al expo NH<sub>3</sub></i>	<i>MIL-53 Al DBD NH<sub>3</sub></i>
<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	539,15	782,75	697,78
<i>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</i>	0,37	0,47	0,44

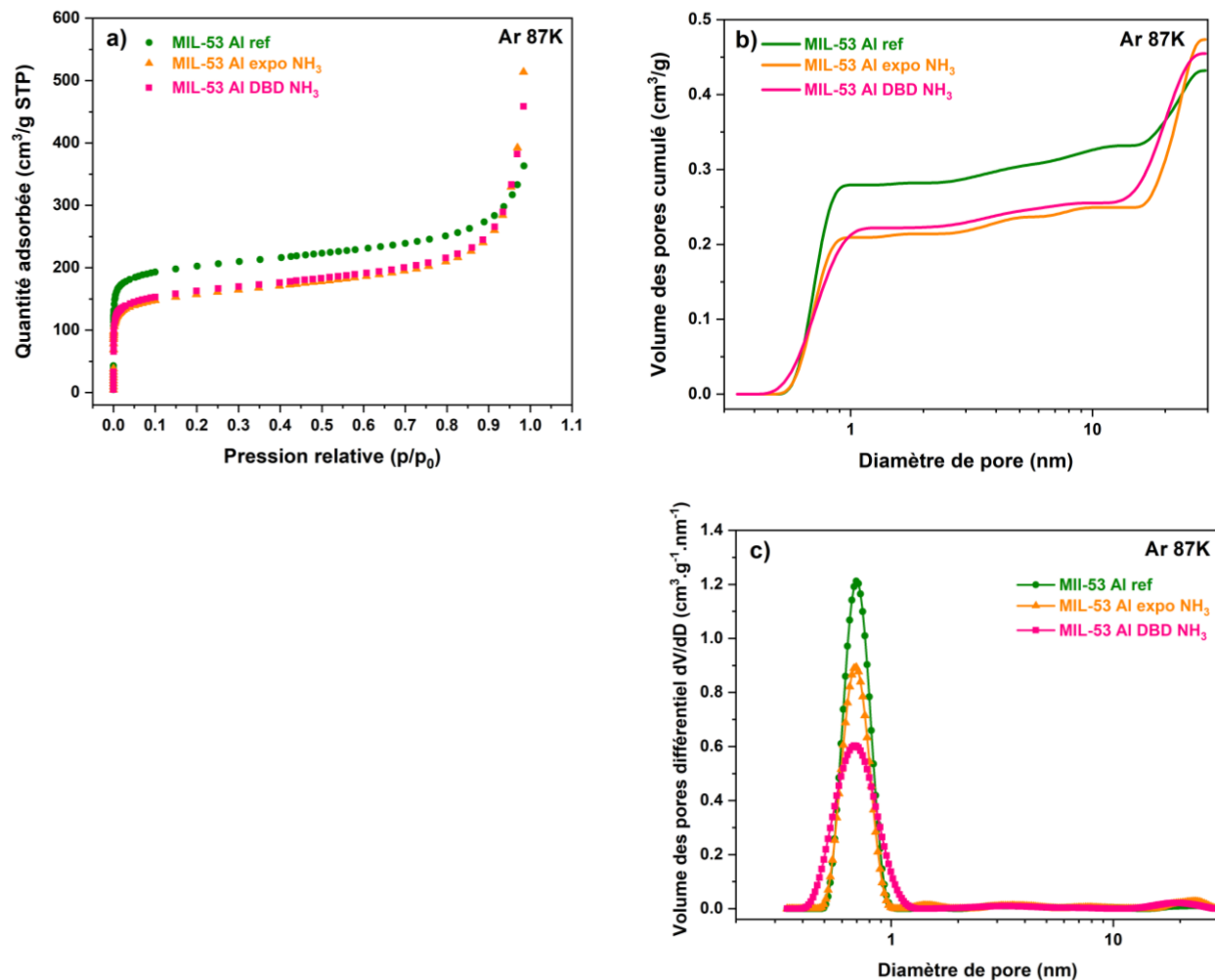


**Figure 4.19.** *a.* Les isothermes d'adsorption en  $N_2$  à 77 K de MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $NH_3$ , *b.* Distribution de la taille des pores en fonction du volume cumulé des pores en  $N_2$  de MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $NH_3$ , *c.* Distribution de la taille des pores en fonction de la dérivée du volume cumulé des pores en  $N_2$  de MIL-53 Al non traité, MIL-53 AL exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $NH_3$ ,

### ➤ **Physisorption à basse pression en Ar**

La caractérisation texturale en argon du MIL-53 Al de référence, du MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et du MIL-53 Al traité par DBD est illustrée sur la figure 4.20. Comme observé précédemment pour les isothermes d'adsorption en azote, les isothermes obtenus en Ar (fig. 4.20.a) sont de type I, prouvant ainsi que les trois matériaux sont microporeux. Cependant, dans le cas de l'adsorption d'argon, le comportement s'est inversé. En effet, la quantité adsorbée d'argon est cette fois-ci plus importante dans le cas de MIL-53 Al non traité que pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et le MIL-53 Al traité par DBD. Comme observé précédemment pour les isothermes d'adsorption en N<sub>2</sub>, la quantité adsorbée ne cesse d'augmenter légèrement avec la pression et l'isotherme présente également un changement de pente à partir d'une pression relative de 0,85. Ainsi, les surfaces spécifiques des MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD sont respectivement de 1666,33 m<sup>2</sup>/g, 1300,38 m<sup>2</sup>/g et 1345,83 m<sup>2</sup>/g. En l'occurrence, dans le cas du MIL-53 Al traité par DBD, ainsi que pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub>, la fonctionnalisation par greffage d'azote, ainsi que l'exposition en NH<sub>3</sub> semblent abaisser quelque peu la porosité du matériau.

Quant à la distribution de la taille des pores (fig. 4.20.b), les trois composés montrent que la quasi-totalité du volume poreux est majoritairement compris dans le domaine des micropores (< 1 nm), comme le confirme aussi la dérivée de la distribution de la taille des pores (fig. 4.20.c). Ce comportement n'était pas constaté dans le cas d'adsorption d'azote où les données montrent que la porosité se situait en grande partie entre 1 nm et 2 nm. Ce comportement signifie que l'adsorption de l'argon a eu lieu dans des pores inférieurs à 1 nm et que pour des valeurs supérieures à 1 nm, les pores sont déjà saturés. En effet, ceci implique que le volume poreux est affecté par l'adsorption d'argon, qui induit un effet de rétrécissement de la taille des pores qui passe d'une forme large à une forme étroite (effet de respiration). Les volumes poreux obtenus sont de 0,43 cm<sup>3</sup>/g pour MIL-53 Al de référence, 0,47 cm<sup>3</sup>/g pour MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et 0,45 cm<sup>3</sup>/g, pour MIL-53 Al traité par DBD. Le tableau 4.8 présente l'ensemble des données obtenues par cette mesure.



**Figure 4.20.** *a.* Isothermes d'adsorption en Ar de MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $NH_3$ , *b.* Distribution de la taille des pores en fonction du volume cumulé des pores en Ar de MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $NH_3$ , *c.* Distribution de la taille des pores en fonction de la dérivée du volume cumulé des pores en Ar de MIL-53 Al non traité, MIL-53 AL exposé en  $NH_3$  et MIL-53 Al traité par DBD en  $NH_3$ ,

**Tableau 4.8.** Récapitulatif de la surface spécifique et du volume poreux des MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD NH<sub>3</sub> déterminées à partir des isothermes d'adsorption de Ar à 87 K.

<i>Isotherme Ar</i>	<i>MIL-53 Al ref</i>	<i>MIL-53 Al expo NH<sub>3</sub></i>	<i>MIL-53 Al DBD NH<sub>3</sub></i>
<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>/g)</i>	1666,33	1300,38	1345,83
<i>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</i>	0,43	0,47	0,45

➤ **Physisorption à basse pression en H<sub>2</sub>**

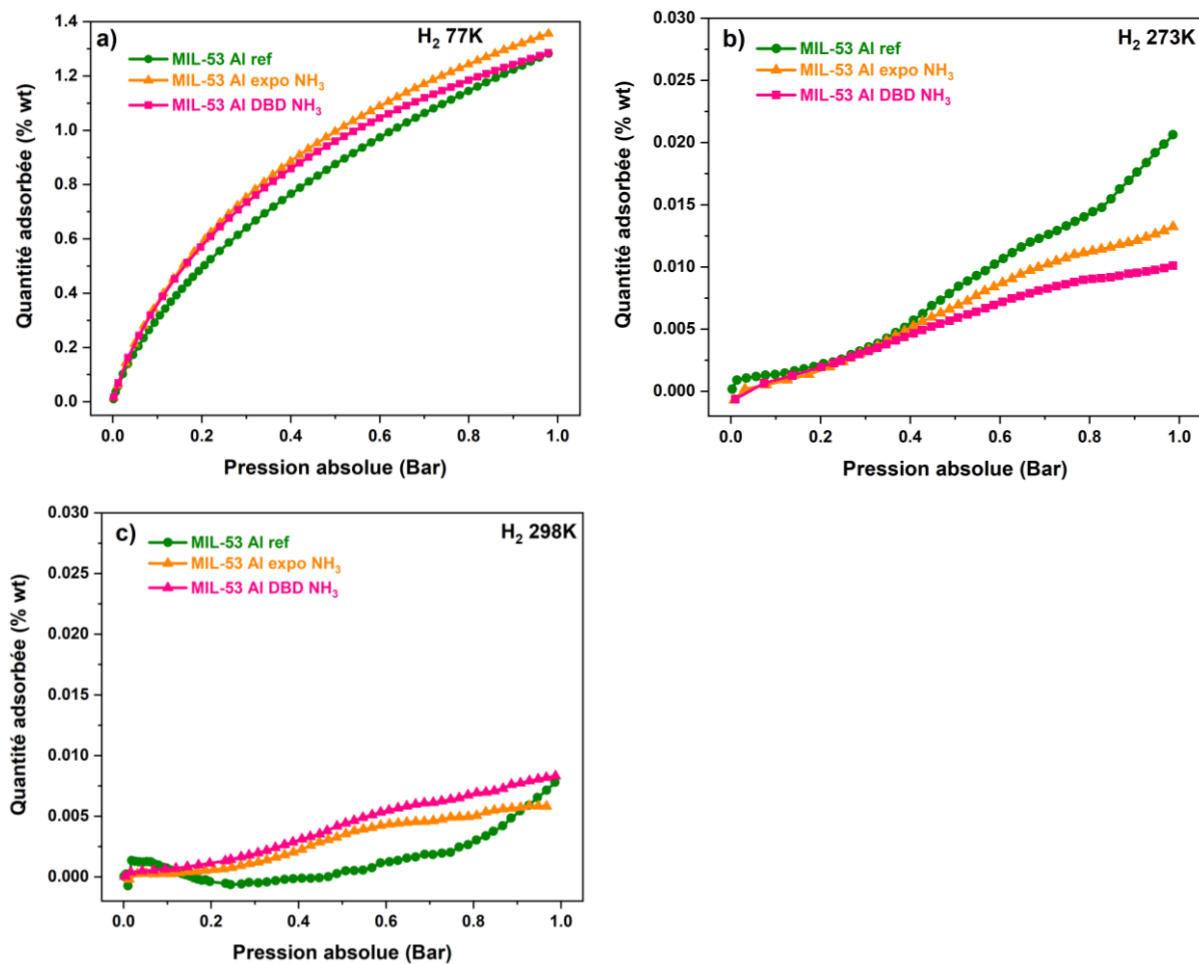
Les mesures d'adsorption en hydrogène réalisées à basse pression sont présentées sur la figure 4.21 aux températures 77 K (fig. 4.21.a), 273 K (fig. 4.21.b) et 298 K (fig. 4.21.c) pour le jeu d'échantillons du MIL-53 Al. En regardant les courbes d'adsorption d'hydrogène à 77 K, il s'avère que la capacité d'adsorption d'hydrogène est plus importante pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et le MIL-53 Al traité par DBD par rapport au MIL-53 Al de référence. Ceci peut s'expliquer par le changement de taille des pores qui deviennent étroits. Ceci induit donc une diminution de la surface spécifique, ainsi que du volume poreux. La capacité d'adsorption d'hydrogène obtenue à 1 bar pour le MIL-53 Al de référence est de 1,28% en gravimétrie, ce qui se situe dans la gamme précédemment observée pour le MIL-53 Al dans la bibliographie [238, 239]. De plus, on constate que la capacité d'adsorption entre le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD est sensiblement la même sur l'intervalle de pression absolue compris entre 0 et 0,3 bar, où la quantité adsorbée d'hydrogène est de l'ordre de 0,65% en gravimétrie. Au-delà de 0,3 bar, les deux courbes dévient avec la courbe de MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> légèrement au-dessus de celle de MIL-53 Al traité par DBD en NH<sub>3</sub>. La quantité adsorbée d'hydrogène demeure plus importante pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> par rapport aux MIL-53 Al de référence et MIL-53 Al traité par DBD. En prenant par exemple une pression absolue de 0,5 bar, la quantité adsorbée d'hydrogène obtenue est de 0,87% pour le MIL-53 Al de référence, 0,99% pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub>

et de 0,95% pour le MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , soit une augmentation sensible d'environ 1,13% et 1,09 % par rapport au matériau de référence à la pression absolue de 0,5 bar.

Lorsqu'on compare l'échantillon de référence et l'échantillon traité par DBD, l'adsorption d'hydrogène demeure plus importante dans le cas traité par DBD jusqu'à ce qu'on s'approche de 0,9 bar en pression absolue où la quantité adsorbée devient quasiment la même pour les deux matériaux d'une valeur de 1,27%. La quantité adsorbée d'hydrogène à une pression absolue de 1 bar est de 1,35% pour MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$ , et identiquement de 1,28%, pour le MIL-53 Al de référence et le MIL-53 Al traité par DBD.

Les mesures d'adsorption d'hydrogène à 273 K montrent en revanche une quantité d'adsorption d'hydrogène plus importante pour le MIL-53 Al de référence par rapport aux deux autres MOF. Néanmoins, les quantités adsorbées restent très faibles par rapport à celles obtenues à 77 K. Les quantités adsorbées à 1 bar sont de 0,018% pour le MIL-53 Al de référence, 0,012% MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et 0,009% MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , soit une diminution d'un facteur 71 pour le MIL-53 Al de référence, 112 pour le MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et 142 pour le MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ . Les mesures d'adsorption d'hydrogène à 298 K montrent des quantités adsorbées encore plus faibles qu'à 273 K. En effet, la courbe du MIL-53 Al de référence montre une pente négative de la quantité adsorbée d'hydrogène, puisqu'on est trop bas en adsorption, ceci peut être dû à une erreur durant l'expérimentation. Faute de temps, cette mesure n'a pas été refaite pour vérifier et confirmer si nous obtenons le même résultat. En revanche, à 298 K, la quantité adsorbée d'hydrogène est relativement élevée pour le MIL-53 Al traité par DBD par rapport au MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$ . Les quantités adsorbées d'hydrogène sont respectivement de 0,0071%, 0,0058%, et 0,0081% en gravimétrie pour MIL-53 Al de référence, MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$ , et MIL-53 Al traité par DBD en  $\text{NH}_3$ . Les quantités adsorbées sont faibles d'un point de vue quantitatif et en rapport aux résultats obtenus à 77 K mais restent prometteuses dans le cadre de cette étude et pour une optimisation du MIL53 Al en utilisation aux conditions environnementales de pression et de température. De plus, les résultats obtenus précédemment ont permis de valider non seulement l'efficacité du traitement plasma pour greffer des groupements azotés au sein de la structure du MIL-53 Al, ce qui est l'objectif principal de cette étude, mais aussi son efficacité vis-à-vis du côté applicatif, comme nous venons de le voir. En l'occurrence ceci

ouvre des perspectives pour faire d'autres études, que ce soit pour le stockage de l'hydrogène ou d'autres gaz tels que le CO<sub>2</sub>, voire d'autres applications non traitées dans cette étude.



**Figure 4.21.** Isothermes d'adsorption en H<sub>2</sub> de MIL-53 Al non traité, MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al traité par DBD en NH<sub>3</sub> **a.** à 77 K, **b.** à 273 K, **c.** à 298 K.

### 4.2.3. Synthèse des résultats sur la fonctionnalisation du MIL-53 Al par DBD en NH<sub>3</sub>

Dans cette deuxième partie du chapitre, une étude de la fonctionnalisation par décharge à barrière diélectrique en régime impulsionnelle du MIL-53 Al a été réalisée. L'objectif de cette étude était de greffer de l'azote au niveau du ligand de pontage. Pour cela un traitement DBD en NH<sub>3</sub>, ainsi qu'une étude d'exposition en NH<sub>3</sub> ont été réalisés pour vérifier la stabilité chimique de ce matériau face à l'ammoniac. Les résultats obtenus par diagnostic plasma montrent la stabilité du plasma au long du traitement DBD. Pour ce qui concerne la caractérisation matériau, les résultats montrent une bonne stabilité chimique du MIL-53 Al face à l'ammoniac. De plus, la caractérisation structurale a permis d'analyser l'effet de respiration de ce matériau. L'analyse thermique a montré une excellente stabilité thermique des trois échantillons, avec une température de décomposition allant jusqu'à 600 °C. De plus, l'analyse de surface chimique a montré la présence d'azote sur l'échantillon traité par plasma, et son absence dans l'échantillon exposé en ammoniac et de référence. En outre, la caractérisation texturale révèle la microporosité des matériaux, avec une réduction de la surface spécifique causée par l'exposition à l'ammoniac et par le greffage de l'azote sur le matériau traité par DBD, ainsi qu'un rétrécissement de la taille des pores causé par l'effet de respiration. Cet effet a donc un impact positif sur l'adsorption à 77 K où on voit une amélioration d'adsorption liée au volume poreux qui est plus important dans le cas du matériau exposé à NH<sub>3</sub> et celui traité par plasma. Malgré une chute drastique de capacité d'adsorption à 273 K, ainsi qu'à 298 K où l'adsorption d'hydrogène est quasi-nulle, on peut quand même voir qu'à 298 K, le matériau traité par plasma présente une capacité d'adsorption plus importante que celle du matériau exposé en ammoniac. Ces résultats sont prometteurs pour une optimisation du MIL53 Al en utilisation aux conditions environnementales de pression et de température (pression proche de la pression atmosphérique, et température proche de la température ambiante), ainsi que pour développer des matériaux permettant également d'avoir une capacité d'adsorption plus importante dans ces conditions.



### 4.3. Résumé/conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la fonctionnalisation de deux types de MOF ; « MOF-5 » et « MIL-53 Al » par un procédé de décharge à barrière diélectrique en régime impulsionnel. Le but principal est de pouvoir greffer des groupements azotés sur ces deux matériaux, plus précisément au niveau de leurs ligands organiques. Pour ce faire, nous avons réalisé des traitements DBD en régime impulsionnel à une tension de 6 kV<sub>pp</sub>, à une fréquence de 4 kHz, à une pression de 10<sup>4</sup> Pa en milieu NH<sub>3</sub>, et pour une distance inter-électrodes de 3 mm. Evidemment, différentes mesures ont été réalisées pour examiner à la fois le bon fonctionnement du traitement DBD, qui a été vérifié par des mesures de diagnostic plasma, mais également pour déterminer si le greffage a eu lieu par le biais du traitement plasma. Ceci a donc été révélé en caractérisant les matériaux au niveau morphologique, structural, thermique et chimique. De plus, le côté applicatif de ces matériaux a été également investigué, en étudiant leurs propriétés texturales, ainsi que leurs capacités d'adsorption d'hydrogène aux différentes conditions. Les principaux résultats obtenus sont résumés ci-dessous.

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de la fonctionnalisation du MOF-5, et comme nos traitements se sont réalisés en NH<sub>3</sub>, un cas de figure a été également analysé en exposant ce matériau à l'ammoniac au sein du réacteur DBD sans allumer le plasma, pour assurer que le matériau maintient sa structure sous cet environnement. Le diagnostic du plasma a montré que le procédé en régime impulsionnel est stable au cours du temps, avec la présence des radicaux NH à 336 nm. Quant à la morphologie des matériaux, les images MEB ont mis en évidence l'effet néfaste de l'ammoniac sur le MOF-5. La structure cubique du MOF-5 de référence a été confirmée par les mesures de DRX. De plus, les mesures ont également révélé la perte et le changement de phase drastique des deux MOFs ; MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>. Les mesures de DRX à haute température ont confirmé l'effet néfaste de l'ammoniac sur les matériaux, qui s'amorphise complètement à 100°C. Concernant l'analyse thermique par ATG-SM, l'analyse montre une différence au niveau de la stabilité thermique entre les trois MOF-5, où le MOF-5 de référence présente une meilleure stabilité thermique par rapport aux autres MOF, corrélant ainsi avec les résultats de DRX et de MEB. En ce qui concerne l'analyse chimique par XPS, celle-ci montre que les trois matériaux sont à base de C, O et Zn, avec la présence d'azote dans le cas du MOF-5 exposé en NH<sub>3</sub> et du MOF-5 traité par DBD en NH<sub>3</sub>. Ayant vérifié que le matériau se

dégrade en présence de  $\text{NH}_3$ , nous estimons que ce qu'on obtient sont des résidus issus de la réaction chimique de l'ammoniac avec les deux MOF. Concernant l'analyse texturale, il a été montré que le MOF-5 présente un isotherme de type I caractéristique des matériaux microporeux, avec une distribution de taille de pores montrant ainsi que la quantité d'azote adsorbée se situe au-delà de la dimension de 1 nm, plus précisément entre 1 nm et 4 nm. Pour les deux MOF-5 exposés en  $\text{NH}_3$  et le MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , ces deux matériaux présente une quantité adsorbée qui est, en l'état, quasi-nulle, montrant ainsi que la texture poreuse de ces matériaux a été détériorée sous l'effet de l'ammoniac. Finalement, pour ce qui concerne l'adsorption d'hydrogène à basse pression aux trois températures (77 K, 273 K et 298 K), à 77K, le MOF-5 de référence présente une quantité adsorbée d'hydrogène de  $\sim 0,7\%$  en gravimétrie, ce qui est relativement comparable avec les études reportées dans la bibliographie. En revanche, pour le MOF-5 exposé en  $\text{NH}_3$  et le MOF-5 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , la quantité adsorbée d'hydrogène est quasi-nulle, se corrélant ainsi avec l'ensemble des résultats mentionnés précédemment. Par contre, à 273 K et 298 K, la quantité adsorbée d'hydrogène a chuté drastiquement pour le MOF-5 de référence, et montre toujours une quantité d'adsorption d'hydrogène plus importante pour le MOF-5 de référence par rapport aux deux autres MOF.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la fonctionnalisation du MIL-53 Al. Nous avons donc commencé avec les mesures de courant-tension, qui sont relativement comparables avec les mesures faites sur le MOF-5. En outre, l'analyse morphologique des trois échantillons ; le MIL-53 Al de référence, le MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et le MIL-53 traité par DBD en  $\text{NH}_3$ , montre une similarité de la morphologie qui a un caractère fibreux et qui n'a pas changé sous l'effet de l'exposition à l'ammoniac, ni sous l'effet du traitement DBD en  $\text{NH}_3$ . La caractérisation structurale des trois matériaux montre que le MIL-53 Al présente un mélange de deux phases : une phase déshydratée où les pores sont larges «  $p_1$  », ainsi qu'une phase hydratée où les pores sont étroits «  $p_e$  » suite à la présence des molécules d'eau au niveau des pores. En chauffant les échantillons, la phase hydratée commence à disparaître jusqu'à sa disparition totale aux alentours de 200 °C. De plus, les trois matériaux montrent qu'ils ont la même structure, même après avoir été exposés en  $\text{NH}_3$  et traité par DBD, ce qui valide leur stabilité chimique face à  $\text{NH}_3$ . Quant à l'analyse thermogravimétrique, les trois échantillons montrent qu'ils ont quasiment la même stabilité thermique, comme dévoilé par l'analyse de DRX à haute température. L'analyse chimique par XPS des trois échantillons montrent la présence du C, O et Al pour les trois échantillons, avec

la présence de l'azote sur l'échantillon traité par DBD, montrant ainsi la présence de deux composantes : la première correspond à une liaison N-C et la deuxième correspond aux liaisons pyridiniques formés par insertion par substitution d'un carbone du cycle aromatique du benzène par un azote. Ce résultat prouve et met en évidence l'efficacité du traitement DBD à permettre le greffage de l'azote au niveau du ligand de pontage du MIL-53 Al, ce qui n'est pas atteint juste en l'exposant en ammoniac pendant 60 min. Pour la caractérisation texturale, en tenant compte de ce qui a été discuté dans le cas du MOF-5, les mesures texturales en argon des trois échantillons montrent que les isothermes obtenus sont de type I, prouvant ainsi que les trois matériaux sont microporeux. La surface spécifique du MIL-53 exposé en  $\text{NH}_3$  et du MIL-53 Al traité par DBD, a diminué par rapport au MIL-53 Al de référence, ce qui peut être lié à l'exposition au  $\text{NH}_3$ . Pour ce qui concerne l'adsorption d'hydrogène à basse pression aux trois températures différentes (77 K, 273 K et 298 K), à 77 K la capacité d'adsorption d'hydrogène est plus importante pour le MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et le MIL-53 Al traité par DBD par rapport au MIL-53 Al de référence. Cependant, à 273 K, les isothermes montrent en revanche une quantité d'adsorption d'hydrogène plus importante pour le MIL-53 Al de référence par rapport aux deux autres MOF. Malgré tout, les quantités adsorbées restent très faibles par rapport à celles obtenues à 77 K. Par contre, à 298 K, la quantité adsorbée d'hydrogène est relativement élevée pour le MIL-53 Al traité par DBD par rapport aux MIL-53 Al exposé en  $\text{NH}_3$  et MIL-53 Al de référence, ce qui est encourageant et prometteur pour développer des matériaux permettant d'avoir une capacité d'adsorption plus importante à température ambiante, voire également à pression atmosphérique.



## Conclusion et perspectives

---

Cette thèse exploratoire a été consacrée à l'étude de la fonctionnalisation des réseaux organométalliques MOF par un traitement plasma de type décharge à barrière diélectrique en régime impulsionnel (IDBD). L'objectif global de cette étude fut de démontrer l'utilité et l'efficacité du traitement plasma à fonctionnaliser ces matériaux par des groupements azotés, ouvrant ainsi une nouvelle possibilité de fonctionnaliser ces composés par voie chimique sèche, ici par plasma.

Focalisé sur une approche de modification de MOF par pré-fonctionnalisation, le troisième chapitre a permis de valider l'efficacité du traitement DBD pour le greffage de groupements amine au niveau de l'acide téréphtalique. Dans un premier temps, nous avons d'abord réalisé une étude paramétrique du plasma de la décharge IDBD. Cette étude avait pour but de déterminer les paramètres et les conditions de décharge IDBD les plus favorables pouvant permettre de réaliser ultérieurement les traitements DBD pour le greffage des groupements amine sur les matériaux à traiter. Dans la bibliographie, plusieurs procédés plasmas visant à greffer des fonctions azotées sur la surface de quelques matériaux ont été étudiés par la communauté scientifique, sous différentes atmosphères gazeuses contenant l'azote, comme  $N_2/H_2$ ,  $NH_3$ , etc. Basé sur ces études, trois conditions de mélanges gazeux ont été investiguées : en mélange gazeux  $N_2/H_2$ , en mélange gazeux  $Ar/N_2/H_2$ , et en gaz  $NH_3$ . Le diagnostic optique du plasma par spectroscopie d'émission optique (SEO) a permis d'étudier l'émission radiative des espèces actives du plasma. Ceci a également permis d'établir la présence de radicaux de type  $NH_x$  selon les cas. Pour le premier mélange gazeux  $N_2/H_2$  et pour l'ensemble des conditions de décharge IDBD étudiées, les émissions obtenues correspondent à un continuum d'hydrogène moléculaire ainsi qu'au second système positif de l'azote moléculaire. Aucune raie d'émission attestant de la présence des radicaux  $NH$  n'est cependant observée. Le fait de ne pas observer la raie d'émission de  $NH$  a été attribué aux conditions de décharge impulsionnelles, en particulier le temps de la décharge qui est relativement court de l'ordre de quelques dizaines, voire centaines de nanosecondes par rapport à la longue post-décharge de l'ordre de centaines de microsecondes pendant lesquelles la décharge demeure éteinte. En effet, les conditions de décharge en régime impulsionnel ne semblent pas favorables

aux mécanismes de dissociation des molécules diatomiques  $N_2$  et  $H_2$ . Par ailleurs, comme la fréquence maximale de notre système impulsif est de 4 kHz, limitant de facto la cadence de répétition des décharges, il n'est, en l'état, pas possible de miser sur d'éventuels phénomènes cumulatifs pour la génération d'espèces atomiques ou métastables. Le second essai a donc consisté à travailler en mélange  $Ar/N_2/H_2$ , avec l'argon comme gaz porteur et la teneur en azote comme variable dans le mélange gazeux. L'ensemble des spectres obtenus dans ces mélanges gazeux révèle également un continuum attribué à l'hydrogène moléculaire mais ce dernier diminue progressivement avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le mélange et donc de la pression. En outre, le second système positif de l'azote moléculaire, ainsi que des raies de l'argon sont observés. Comme dans le mélange  $N_2/H_2$ , aucune raie d'émission des radicaux NH n'est détectée, prouvant ainsi que ces conditions ne sont pas favorables pour la formation des radicaux NH. La troisième condition étudiée a été de travailler avec un gaz pouvant produire directement les radicaux NH recherchés par mécanismes dissociatifs. Le choix s'est porté sur l'utilisation d'ammoniac. L'ensemble des spectres enregistrés montrent la présence d'une bande à 336 nm correspondant à une transition vibrationnelle de NH. Cette fois-ci, les conditions de décharge ont favorisé la dissociation de la molécule  $NH_3$  pour obtenir des radicaux NH. De plus, le spectre global enregistré a montré également la présence des raies du second système positif de  $N_2$ , de la raie atomique  $H_\alpha$ , ainsi qu'une large bande d'émission de la molécule d'ammoniac située entre 563-567 nm. Selon les conditions étudiées en gaz  $NH_3$  et en se basant sur un rapport des d'intensités de raies  $NH/N_2$ , nous avons déduit que travailler à 6 kV<sub>pp</sub>, à 4 kHz, à 3 mm de distance inter-électrodes et à une pression de  $10^4$  Pa étaient les conditions les plus favorables pour avoir un maximum de production de NH.

La deuxième partie de ce chapitre a mis en évidence l'efficacité du traitement DBD en régime impulsif pour la pré-fonctionnalisation par greffage des groupements amine sur le ligand étudié « acide téréphtalique ». Partant des conditions de décharges semblant optimales et préalablement définies, des mesures courant-tension de la décharge ainsi que des mesures par SEO ont été réalisées. Les mesures de courant-tension montrent une évidente évolution de la tension et du courant de la décharge au cours du traitement DBD. L'évolution de ces deux paramètres a été associée prioritairement à un effet d'échauffement du système électrique au cours du temps, provoquant ainsi une variation de l'impédance du système et donc les variations observées de la tension et du courant de décharge. En outre, les mesures de courant ont révélé la coexistence d'un

courant de déplacement dû au système électrique global et un courant de conduction propre à la décharge. En outre, la mesure par SEO a montré l'efficacité du plasma DBD pour dissocier partiellement la molécule  $\text{NH}_3$  puisqu'on obtient un spectre contenant uniquement les raies du second système positif de  $\text{N}_2$ , la raie  $\text{NH}$  à 336 nm, la raie  $\text{H}_\alpha$  ainsi que la bande de  $\text{NH}_3$  entre 563-567 nm. Après traitement, la caractérisation du matériau traité par plasma DBD a été effectuée. Au niveau morphologique, les images MEB de l'échantillon traité ont montré que la poudre a été modifiée sous l'effet du plasma avec l'apparition de craquelures, de fissures et l'effritement au niveau des particules. En outre, la caractérisation structurale de l'acide téréphtalique traité par DBD a révélé que le matériau présente deux phases, dont une correspond à la phase de l'échantillon de référence, la deuxième phase formée correspondant au téréphtalate d'ammonium. Outre le maintien de la stabilité thermique après traitement, les analyses thermogravimétriques ont mis en évidence la présence de groupements amines sur le matériau traité par DBD. Ceci a été confirmé par l'analyse chimique par XPS, avec la présence de l'azote dans l'échantillon traité par DBD. Ces dernières montrent deux composantes, la première correspondant au sel d'ammonium, comme confirmé précédemment par DRX, et la deuxième correspondant à la liaison N-C. Ces résultats ont suggéré que le greffage a eu lieu au niveau du groupement carboxyle ( $-\text{COOH}$ ) de l'acide téréphtalique, en substituant la liaison C-OH par la liaison C-NH<sub>2</sub>, confirmant ainsi la pré-fonctionnalisation par greffage via le traitement DBD.

Le quatrième chapitre a été dédié à l'étude de la fonctionnalisation du MOF-5 et du MIL-53 Al par traitement DBD en régime impulsif. Ce chapitre avait pour but principal de mettre en évidence qu'une modification post-synthétique des ligands organiques des MOFs était également possible avec notre procédé plasma. Pour se faire, nous avons réalisé des traitements DBD en régime impulsif avec des conditions similaires aux traitements effectués sur l'acide téréphtalique. La première partie de ce chapitre a révélé l'inadéquation de ces conditions de décharge pour l'étude de la fonctionnalisation du MOF-5, et que l'objectif de fonctionnaliser ce matériau n'a pas été atteint, causé principalement par un effet néfaste de l'ammoniac sur le matériau. En prenant en compte le caractère hydrophile du matériau, nous avons étudié son comportement dans un environnement de  $\text{NH}_3$  sans allumer le plasma, et nous avons également réalisé un traitement DBD en  $\text{NH}_3$  du matériau. Les mesures de courant-tension de ce matériau

révèlent également une évolution des courbes de la tension et du courant de décharge au cours du traitement DBD. Comme nous l'avons discuté auparavant dans le cas de l'acide téréphtalique, cette évolution semble liée au système électrique mais semble également dépendante du matériau à traiter. En parallèle, la mesure réalisée par SEO montre bien la présence des radicaux NH, avec les autres raies d'émissions de N<sub>2</sub>, H<sub>α</sub> et NH<sub>3</sub>. Quant à la caractérisation morphologique, les images MEB mettent en évidence le caractère néfaste de l'ammoniac. En effet, l'exposition en ammoniac a causé l'apparition de fissures et de déformations des particules cubiques, phénomène qui s'accroît davantage avec un apport en énergie comme dans le cas du traitement par plasma. En outre, la caractérisation structurale par DRX montre que les deux matériaux exposés en NH<sub>3</sub> et traités par DBD présentent des diffractogrammes différents de celui du matériau de base qui est cristallisé. En effet, sur ces deux matériaux, quelques pics de diffraction ont disparu, et d'autres sont présents. Cela suggère que, soit l'ammoniac attaque le réseau cristallin du matériau et cause ainsi la détérioration de ce dernier, soit un éventuel changement réversible de la phase cristalline a été causé par l'adsorption de l'ammoniac dans les pores du MOF. Cette dernière hypothèse a été invalidée par la caractérisation structurale par DRX à haute température ; les résultats obtenus ont montré que le matériau de base se dégrade à 400 °C, et que pour les échantillons exposés en NH<sub>3</sub> et traités par DBD en NH<sub>3</sub>, leurs pics de diffraction disparaissent aux alentours de 100 °C, signifiant que l'exposition à l'ammoniac avec ou sans traitement plasma conduit à se retrouver avec deux matériaux amorphes. Ceci confirme que ce changement est incontestablement dû à un effet néfaste de NH<sub>3</sub>. Concernant l'analyse thermique par ATG-SM, l'analyse a montré une claire différence au niveau de la stabilité thermique entre les trois MOF-5, où le MOF-5 de référence présente une meilleure stabilité thermique par rapport aux deux autres MOFs, corrélant ainsi avec les résultats de DRX et de MEB. Cette différence de stabilité est directement liée à l'effet néfaste de l'ammoniac sur le MOF-5. Au niveau de la caractérisation chimique, les analyses XPS montrent la présence de C, O et Zn sur les trois matériaux, avec une présence supplémentaire de l'azote pour le matériau exposé en NH<sub>3</sub> et traité par DBD. Les deux composés ayant subi une détérioration de leurs structures, nous attribuons la détection d'azote à la production de résidus azotés provenant de la décomposition de la structure hôte. Quant à la caractérisation texturale et d'adsorption en H<sub>2</sub>, celle-ci a montré que les deux matériaux exposés en NH<sub>3</sub> et traité par DBD en NH<sub>3</sub> ont perdu leur porosité, puisque leurs structures ont été détériorées sous l'action de NH<sub>3</sub>.



La deuxième partie de ce quatrième chapitre a permis de mettre en évidence une modification réussie du ligand organique du MIL-53 Al par traitement plasma DBD en régime impulsif. Comme cela a été fait pour le MOF-5, un cas de figure portant sur l'exposition du MIL-53 Al en ammoniac a été étudié. Les mesures de courant-tension ont montré également que le développement de ces deux grandeurs est lié majoritairement au système électrique. En outre, la caractérisation par MEB n'a montré aucune modification morphologique des trois matériaux (référence, exposition à  $\text{NH}_3$  et traitement plasma en  $\text{NH}_3$ ). De plus, les mesures de DRX ont montré que le matériau présente un phénomène de respiration, ce qui se traduit par la présence d'un mélange de deux phases : une phase dite déshydratée où les pores sont larges ( $p_i$ ), et une phase hydratée où les pores sont étroits ( $p_e$ ) suite à une hydratation partielle du matériau durant les expériences. En outre, les mesures par DRX à haute température ont montré que les trois matériaux perdent leur stabilité structurale, se décomposant à partir de 450 °C, et que la phase hydratée disparaît aux alentours de 200 °C. L'analyse par ATG-SM a montré que ces trois matériaux ont quasiment la même stabilité thermique, avec une température de décomposition thermique aux alentours de 550 °C. L'analyse chimique par XPS des trois échantillons montre la présence de carbone, d'oxygène et d'aluminium pour les trois échantillons, avec la présence d'azote sur l'échantillon traité par DBD, ainsi que l'échantillon exposé en  $\text{NH}_3$ . Cependant, la courbe de  $\text{N}_{1s}$  de l'échantillon simplement exposé à l'ammoniac montre qu'il est dépourvu d'azote. En revanche, dans le cas du MIL-53 Al traité par plasma d'ammoniac, le spectre XPS de  $\text{N}_{1s}$  révèle la présence de deux composantes : la première correspond à une liaison N-C et la deuxième correspond aux liaisons pyridiniques formées par substitution d'un carbone du cycle aromatique du benzène par un azote. Couplés aux courbes de détection sur  $\text{N}_{1s}$ , ces résultats tendent à prouver que l'apport énergétique et que l'apport en radicaux de type NH du plasma a permis une insertion effective par substitution de l'azote au niveau du ligand de pontage du MIL-53 Al, ce qui ne semble pas être le cas lors d'une simple exposition du matériau à l'ammoniac pour une même durée de traitement de 60 minutes. En l'état, et d'après les résultats de cette deuxième partie du chapitre, il semble que le procédé fonctionne dans le cadre d'une modification post-synthétique de MOF mais qu'il est primordial de tenir compte de la nature du cation métallique le constituant. Sous atmosphère d'ammoniac il est donc préférable de travailler avec des MOF à base de cations trivalents ou tétravalents puisque ces derniers ont des liaisons métal-ligand fortes qui permettent d'éviter des effets chimiques néfastes de l'ammoniac, comme vu dans le cas du MOF-5. Du point de vue

applicatif, les mesures texturales en argon ont montré que les trois échantillons MIL-53 Al présentent des isothermes de type I, montrant ainsi leur caractère microporeux. Quant à l'adsorption d'hydrogène à basse pression à 77 K, la capacité d'adsorption d'hydrogène est plus importante pour le MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et le MIL-53 Al traité par DBD par rapport au MIL-53 Al de référence. Par contre, à 273 K, les isothermes d'adsorption en H<sub>2</sub> montrent une quantité d'adsorption d'hydrogène plus importante pour le MIL-53 Al de référence par rapport aux deux autres MOF. Cependant, les quantités adsorbées restent très faibles par rapport à celles obtenues à 77 K. Quant aux mesures faites à 298 K, la quantité adsorbée d'hydrogène est relativement élevée pour le MIL-53 Al traité par DBD par rapport au MIL-53 Al exposé en NH<sub>3</sub> et MIL-53 Al de référence, ce qui est encourageant et prometteur pour développer des matériaux permettant d'avoir une capacité d'adsorption plus importante à température ambiante, voire également à pression atmosphérique.

L'exploration du sujet porté par cette thèse ne pourrait se limiter à ces premiers résultats essentiels. Loin d'être exhaustives, il est ainsi possible d'envisager les poursuites d'études suivantes :

- l'utilisation d'un interrupteur fonctionnant à haute fréquence ( $\gg 4$  kHz) conduirait à réduire considérablement le temps de la post-décharge ( $t_{\text{off}}$  du plasma). En l'occurrence cela permettrait ainsi une étude de comparaison relative des deux systèmes, notamment dans le cas du mélange N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (mélange non-corrosif pour les matériaux à traiter) où nous étions limités par le système électrique, et pour lequel la formation des radicaux NH n'était pas favorable dans les conditions étudiées ;
- étudier la fonctionnalisation par ce procédé de type IDBD sur d'autres MOF à base de métaux tri ou tétravalents, comme UiO-66 Zr ou MIL-102 Cr ce qui permettrait de confirmer nos résultats et de valider davantage le procédé ;
- pour mieux comprendre le fonctionnement du procédé IDBD de notre système, une étude plus approfondie peut être envisagée par imagerie rapide pour explorer

temporellement et spatialement l'évolution de la décharge plasma par une caméra rapide. Ces mesures permettraient de synchroniser la caméra avec la durée de la décharge ( $\sim 70$  ns) pour suivre les différentes phases de développement de la décharge entre son allumage et son extinction. En outre, la caméra permettrait d'accumuler plusieurs images prises à un même instant donné, ce qui permettrait de corréler chaque image avec les mesures de courant-tension associées.



## Références bibliographiques

- [1] H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, Q. Xu, *Metal-Organic Frameworks for Energy Applications*, Chem. 2 (2017) 52–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.12.002>.
- [2] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, Science 341 (2013) 1230444.  
<https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- [3] H. Li, M. Eddaoudi, T.L. Groy, O.M. Yaghi, *Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate)*, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 8571–8572.  
<https://doi.org/10.1021/ja981669x>.
- [4] O.M. Yaghi, C.E. Davis, G. Li, H. Li, *Selective Guest Binding by Tailored Channels in a 3-D Porous Zinc(II)–Benzenetricarboxylate Network*, J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 2861–2868.  
<https://doi.org/10.1021/ja9639473>.
- [5] M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, M. Fehr, D. Kelley, T.L. Groy, O.M. Yaghi, *Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanent microporosity* Top. Catal. 9 (1999) 105–111.  
<https://doi.org/10.1023/A:1019110622091>.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, Nature 402 (1999) 276–279.  
<https://doi.org/10.1038/46248>.
- [7] M. Eddaoudi, D.B. Moler, H. Li, B. Chen, T.M. Reineke, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks*, Accounts Chem. Res. 34 (2001) 319–330.  
<https://doi.org/10.1021/ar000034b>.
- [8] <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>
- [9] Y. He, W. Zhou, G. Qian, B. Chen, *Methane storage in metal–organic frameworks*, Chem. Soc. Rev. 43 (2014) 5657–5678.  
<https://doi.org/10.1039/C4CS00032C>.
- [10] M.K. Taylor, T. Runčevski, J. Oktawiec, M.I. Gonzalez, R.L. Siegelman, J.A. Mason, J. Ye, C.M. Brown, J.R. Long, *Tuning the Adsorption-Induced Phase Change in the Flexible Metal–Organic Framework Co(bdp)*, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 15019–15026.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b09155>.
- [11] E.D. Bloch, W.L. Queen, R. Krishna, J.M. Zadrozny, C.M. Brown, J.R. Long, *Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites*, Science 335 (2012) 1606–1610.  
<https://doi.org/10.1126/science.1217544>.

- [12] S. Yang, A.J. Ramirez-Cuesta, R. Newby, V. Garcia-Sakai, P. Manuel, S.K. Callear, S.I. Campbell, C.C. Tang, M. Schröder, *Supramolecular binding and separation of hydrocarbons within a functionalized porous metal–organic framework*, *Nat. Chem.* 7 (2015) 121–129.  
<https://doi.org/10.1038/nchem.2114>.
- [13] H. Noh, Y. Cui, A.W. Peters, D.R. Pahls, M.A. Ortuño, N.A. Vermeulen, C.J. Cramer, L. Gagliardi, J.T. Hupp, O.K. Farha, *An Exceptionally Stable Metal–Organic Framework Supported Molybdenum(VI) Oxide Catalyst for Cyclohexene Epoxidation*, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 14720–14726.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b08898>.
- [14] Y. Xu, X. Xiao, Z.-M. Ye, S. Zhao, C.-T. He, J.-P. Zhang, Y. Li, X.-M. Chen, *Cage-confinement Pyrolysis Route to Ultrasmall Tungsten Carbide Nanoparticles for Efficient Hydrogen Evolution*, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 5285–5288  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b00165>
- [15] Q. Yang, Q. Xu, H.-L. Jiang, *Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis*, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 4774–4808.  
<https://doi.org/10.1039/C6CS00724D>.
- [16] S.-N. Zhao, G. Wang, D. Poelman, P. Voort, *Luminescent Lanthanide MOFs: A Unique Platform for Chemical Sensing*, *Materials* 11 (2018) 572.  
<https://doi.org/10.3390/ma11040572>.
- [17] Z. Hu, B.J. Deibert, J. Li, *Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection*, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 5815–5840.  
<https://doi.org/10.1039/C4CS00010B>.
- [18] R. Lin, S. Liu, J. Ye, X. Li, J. Zhang, *Photoluminescent Metal–Organic Frameworks for Gas Sensing*, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500434.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201500434>.
- [19] Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, B. Chen, *Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks*, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1126–1162.  
<https://doi.org/10.1021/cr200101d>.
- [20] C.-Y. Sun, X.-L. Wang, X. Zhang, C. Qin, P. Li, Z.-M. Su, D.-X. Zhu, G.-G. Shan, K.-Z. Shao, H. Wu, J. Li, *Efficient and tunable white-light emission of metal–organic frameworks by iridium-complex encapsulation*, *Nat. Commun.* 4 (2013) 2717.  
<https://doi.org/10.1038/ncomms3717>.
- [21] A.J. Howarth, T.C. Wang, S.S. Al-Juaid, S.G. Aziz, J.T. Hupp, O.K. Farha, *Efficient extraction of sulfate from water using a Zr-metal–organic framework*, *Dalton Trans.* 45 (2016) 93–97.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT04163E>.
- [22] A. Schoedel, O.M. Yaghi, *Porosity in Metal-Organic Compounds*, in: R.M. Izatt (Ed.), *Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2016: pp. 200–219.  
<https://doi.org/10.1002/9781119053859.ch9>.
- [23] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, *Nature* 423 (2003) 705–714.  
<https://doi.org/10.1038/nature01650>.

- [24] P.Z. Moghadam, A. Li, S.B. Wiggin, A. Tao, A.G.P. Maloney, P.A. Wood, S.C. Ward, D. Fairen-Jimenez, *Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future*, Chem. Mater. 29 (2017) 2618–2625.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00441>.
- [25] G. Férey, *Some suggested perspectives for multifunctional hybrid porous solids*, Dalton Trans. 23 (2009) 4400.  
<https://doi.org/10.1039/b817360p>.
- [26] C.N.R. Rao, A.K. Cheetham, A. Thirumurugan, *Hybrid inorganic–organic materials: a new family in condensed matter physics*, J. Phys.: Condens. Matter. 20 (2008) 083202.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/8/083202>.
- [27] O.M. Yaghi, M. O’Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, Nature 423 (2003) 705–714.  
<https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- [28] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>*, Science 283 (1999) 1148–1150.  
<https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- [29] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or Cr<sup>III</sup>(OH)·{O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>}·{HO<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>H}<sub>x</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>y</sub>}*, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 13519–13526.  
<https://doi.org/10.1021/ja0276974>.
- [30] J.H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 13850–13851.  
<https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- [31] <http://chm.tu-dresden.de>
- [32] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration*, Chem. Eur. J. 10 (2004) 1373–1382.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200305413>.
- [33] A. Werner, *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen*, Z. Anorg. Chem. 3 (1893) 267–330.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.18930030136>.
- [34] Y. Kinoshita, I. Matsubara, Y. Saito, *The crystal structure of bis(succinonitrilo)copper(I) nitrate*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 32 (1959) 741–747.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.56.1637>.
- [35] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. Whiting, R. Woodward, *The structure of iron bis-cyclopentadienyl*, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 2125–2126.  
<https://doi.org/10.1021/ja01128a527>.

- [36] R. Kuroda, *A new type clathrate compound: The crystal structure of  $Cd(NH_3)_2Hg(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$* , *Inorg. Nuclear Chem. Lett.* 9 (1973) 13-18  
[https://doi.org/10.1016/0020-1650\(73\)80078-9](https://doi.org/10.1016/0020-1650(73)80078-9)
- [37] C.S. Diercks, M.J. Kalmutzki, N.J. Diercks, O.M. Yaghi, *Conceptual Advances from Werner Complexes to Metal–Organic Frameworks*, *ACS Cent. Sci.* 4 (2018) 1457–1464.  
<https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00677>.
- [38] O.M. Yaghi, H. Li, *Hydrothermal Synthesis of a Metal–Organic Framework Containing Large Rectangular Channels*, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10401–10402.  
<https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- [39] J. Qian, F. Sun, L. Qin, *Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals*, *Mat. Lett.* 82 (2012) 220–223.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>.
- [40] Y. Qi, F. Luo, Y. Che, J. Zheng, *Hydrothermal Synthesis of Metal–Organic Frameworks Based on Aromatic Polycarboxylate and Flexible Bis(imidazole) Ligands*, *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 606–611.  
<https://doi.org/10.1021/cg700758c>.
- [41] Y. Liang, W.-G. Yuan, S.-F. Zhang, Z. He, J. Xue, X. Zhang, L.-H. Jing, D.-B. Qin, *Hydrothermal synthesis and structural characterization of metal–organic frameworks based on new tetradentate ligands*, *Dalton Trans.* 45 (2016) 1382–1390.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT03658E>.
- [42] S.R. Halper, L. Do, J.R. Stork, S.M. Cohen, *Topological Control in Heterometallic Metal–Organic Frameworks by Anion Templating and Metalloligand Design*, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15255–15268.  
<https://doi.org/10.1021/ja0645483>.
- [43] Mueller U, Puetter H, Hesse M and Wessel H, 2005, PatentWO 2005/049892.
- [44] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, *Electrochemical Synthesis of Some Archetypical  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Al^{3+}$  Metal Organic Frameworks*, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 3489–3498.  
<https://doi.org/10.1021/cg300552w>.
- [45] E. Stavitski, M. Goesten, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, A.V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, *Kinetic Control of Metal–Organic Framework Crystallization Investigated by Time-Resolved In Situ X-Ray Scattering*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 9624–9628.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201101757>.
- [46] C. Oliver Kappe, *Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry*, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1127–1139.  
<https://doi.org/10.1039/b803001b>.
- [47] R.A. Abramovitch, *Applications of microwave energy in organic chemistry. A review*, *Org. Prep. Proced. Int.* 23 (1991) 685–711.  
<https://doi.org/10.1080/00304949109458244>.



- [48] G. Blăniță, O. Ardelean, D. Lupu, G. Borodi, M. Miheț, M. Coroș, M. Vlăsa, I. Mișan, I. Coldea, G. Popeneciu, *Microwave assisted synthesis of MOF-5 at atmospheric pressure*, Rev. Roum. Chim. 56 (2011) 583-588
- [49] E.V. Van der Eycken, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists. Strategies, Instruments, and Protocols*. Edited by C. Oliver Kappe, Doris Dallinger and Shaun Murphree., Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 2828–2829.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200900791>.
- [50] G. Kaupp, *Mechanochemistry: The varied applications of mechanical bond-breaking*, CrystEngComm. 11 (2009) 388–403.  
<https://doi.org/10.1039/B810822F>.
- [51] M.K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Mechanochemistry: The Mechanical Activation of Covalent Bonds*, Chem. Rev. 105 (2005) 2921–2948.  
<https://doi.org/10.1021/cr030697h>.
- [52] A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S.L. James, *Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework*, CrystEngComm. 8 (2006) 211.  
<https://doi.org/10.1039/b513750k>.
- [53] J.-L. Luche, *Synthetic Organic Sonochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1998.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1910-6>.
- [54] J.H. Bang, K.S. Suslick, *Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*, Adv. Mater. 22 (2010) 1039–1059.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200904093>.
- [55] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Sonochemical synthesis of MOF-5*, Chem. Commun. (2008) 6336.  
<https://doi.org/10.1039/b814740j>.
- [56] N. Stock, S. Biswas, *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites*, Chem. Rev. 112 (2012) 933–969.  
<https://doi.org/10.1021/cr200304e>.
- [57] W. Wang, X. Xu, W. Zhou, Z. Shao, *Recent Progress in Metal-Organic Frameworks for Applications in Electrocatalytic and Photocatalytic Water Splitting*, Adv. Sci. 4 (2017) 1600371.  
<https://doi.org/10.1002/advs.201600371>.
- [58] C. Gomes Silva, I. Luz, F.X. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. García, *Water Stable Zr-Benzenedicarboxylate Metal-Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation*, Chem. Eur. J. 16 (2010) 11133–11138.  
<https://doi.org/10.1002/chem.200903526>.
- [59] Y. Ren, G.H. Chia, Z. Gao, *Metal–organic frameworks in fuel cell technologies*, Nano Today 8 (2013) 577–597.  
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2013.11.004>.

- [60] J.J. Low, A.I. Benin, P. Jakubczak, J.F. Abrahamian, S.A. Faheem, R.R. Willis, *Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15834–15842.  
<https://doi.org/10.1021/ja9061344>.
- [61] R.G. Pearson, *Hard and soft acids and bases*, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539.  
<https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [62] S. Hausdorf, J. Wagler, R. Moßig, F.O.R.L. Mertens, *Proton and Water Activity-Controlled Structure Formation in Zinc Carboxylate-Based Metal Organic Frameworks*, *J. Phys. Chem. A* 112 (2008) 7567–7576.  
<https://doi.org/10.1021/jp7110633>.
- [63] L. Jiao, J.Y.R. Seow, W.S. Skinner, Z.U. Wang, H.-L. Jiang, *Metal–organic frameworks: Structures and functional applications*, *Mater. Today* 27 (2019) 43–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- [64] G. Zhong, D. Liu, J. Zhang, *Applications of Porous Metal–Organic Framework MIL-100(M) (M = Cr, Fe, Sc, Al, V)*, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 7730–7744.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01353>.
- [65] J.T. Hupp, K.R. Poeppelmeier, *Better Living Through Nanopore Chemistry*, *Science* 309 (2005) 2008–2009.  
<https://doi.org/10.1126/science.1117808>.
- [66] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA (PNAS)* 103 (2006) 10186–10191.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- [67] T.D. Bennett, T.K. Todorova, E.F. Baxter, D.G. Reid, C. Gervais, B. Bueken, B. Van de Voorde, D. De Vos, D.A. Keen, C. Mellot-Draznieks, *Connecting defects and amorphization in UiO-66 and MIL-140 metal–organic frameworks: a combined experimental and computational study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 2192–2201.  
<https://doi.org/10.1039/C5CP06798G>.
- [68] D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *Reversible Solid-to-Liquid Phase Transition of Coordination Polymer Crystals*, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 864–870.  
<https://doi.org/10.1021/ja511019u>.
- [69] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan, S. Bordiga, M.H. Nilsen, S. Jakobsen, K.P. Lillerud, C. Lamberti, *Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory*, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1700–1718.  
<https://doi.org/10.1021/cm1022882>.
- [70] J.-K. Sun, Q. Xu, *Functional materials derived from open framework templates/precursors: synthesis and applications*, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2071.  
<https://doi.org/10.1039/c4ee00517a>.

- [71] Y. Fujiwara, S. Horike, K. Kongpatpanich, T. Sugiyama, N. Tabori, H. Nishihara, S. Kitagawa, *Control of pore distribution of porous carbons derived from Mg<sup>2+</sup> porous coordination polymers*, Inorg. Chem. Front. 2 (2015) 473–476.  
<https://doi.org/10.1039/C5QI00019J>.
- [72] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *Metal-Organic Framework as a Template for Porous Carbon Synthesis*, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5390–5391.  
<https://doi.org/10.1021/ja7106146>.
- [73] Y. Han, S. Zhang, N. Shen, D. Li, X. Li, *MOF-derived porous NiO nanoparticle architecture for high performance supercapacitors*, Mater. Lett. 188 (2017) 1–4.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.051>.
- [74] M. Zhong, L. Kong, N. Li, Y.-Y. Liu, J. Zhu, X.-H. Bu, *Synthesis of MOF-derived nanostructures and their applications as anodes in lithium and sodium ion batteries*, Coord. Chem. Rev. 388 (2019) 172–201.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.029>.
- [75] Z.-M. Wang, Y.-J. Zhang, T. Liu, M. Kurmoo, S. Gao, *[Fe<sub>3</sub>(HCOO)<sub>6</sub>]: A Permanent Porous Diamond Framework Displaying H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Adsorption, Guest Inclusion, and Guest-Dependent Magnetism*, Adv. Funct. Mater. 17 (2007) 1523–1536.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200600676>.
- [76] Y. Pan, H.-Q. Su, E.-L. Zhou, H.-Z. Yin, K.-Z. Shaoc, Z.-M. Su, *A stable mixed lanthanide metal-organic framework for highly sensitive thermometry*. Dalton Trans. 48 (2019) 3723-3729.  
<https://doi.org/10.1039/C5DT04163E>.
- [77] K.S.W. Sing, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619  
<https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- [78] J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Recommendations for the Characterization of Porous Solids*, Pure Appl. Chem. 68 (1994) 1739-1758  
<https://doi.org/10.1515/iupac.66.0925>.
- [79] G. Ferey, *The Long Story and the Brilliant Future of Crystallized Porous Solids*, Molecul. Networks 132 (2009) 87-134  
[https://doi.org/10.1007/978-3-642-01367-6\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-642-01367-6_9)
- [80] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage*, Science 295 (2002) 469–472.  
<https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- [81] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties*, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 3875–3877.  
<https://doi.org/10.1021/ja809459e>.

- [82] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B.L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host–Guest Interactions*, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 1127–1136.  
<https://doi.org/10.1021/ja9092715>.
- [83] Z. Wang, S.M. Cohen, *Postsynthetic Covalent Modification of a Neutral Metal–Organic Framework*, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12368–12369.  
<https://doi.org/10.1021/ja074366o>.
- [84] M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K.P. Lillerud, M. Tilset, *Post-synthetic modification of the metal–organic framework compound UiO-66*, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 9848.  
<https://doi.org/10.1039/c0jm02416c>.
- [85] S. Chen, Z. Song, J. Lyu, Y. Guo, B.E.G. Lucier, W. Luo, M.S. Workentin, X. Sun, Y. Huang, *Anhydride Post-Synthetic Modification in a Hierarchical Metal–Organic Framework*, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 4419–4428.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13414>.
- [86] Y. Cai, A.R. Kulkarni, Y.-G. Huang, D.S. Sholl, K.S. Walton, *Control of Metal–Organic Framework Crystal Topology by Ligand Functionalization: Functionalized HKUST-1 Derivatives*, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 6122–6128.  
<https://doi.org/10.1021/cg501285q>.
- [87] K.K. Tanabe, S.M. Cohen, *Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report*, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 498–519.  
<https://doi.org/10.1039/C0CS00031K>.
- [88] S.M. Cohen, *Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks*, *Chem. Rev.* 112 (2012) 970–1000.  
<https://doi.org/10.1021/cr200179u>.
- [89] A.D. Burrows, *Post-synthetic Modification of MOFs*, in: F. Llabres i Xamena, J. Gascon (Eds.), *Catalysis Series*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013; pp. 31–75.  
<https://doi.org/10.1039/9781849737586-00031>.
- [90] A.D. Burrows, C.G. Frost, M.F. Mahon, C. Richardson, *Post-Synthetic Modification of Tagged Metal–Organic Frameworks*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 8482–8486.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200802908>.
- [91] Y.-H. Kiang, G.B. Gardner, S. Lee, Z. Xu, E.B. Lobkovsky, *Variable Pore Size, Variable Chemical Functionality, and an Example of Reactivity within Porous Phenylacetylene Silver Salts*, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 8204–8215.  
<https://doi.org/10.1021/ja991100b>.
- [92] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, *Synthesis and Modification of a Functionalized 3D Open-Framework Structure with MIL-53 Topology*, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3057–3064.  
<https://doi.org/10.1021/ic8023265>.

- [93] J.S. Costa, P. Gamez, C.A. Black, O. Roubeau, S.J. Teat, J. Reedijk, *Chemical Modification of a Bridging Ligand Inside a Metal–Organic Framework while Maintaining the 3D Structure*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008 (2008) 1551–1554.  
<https://doi.org/10.1002/ejic.200800002>.
- [94] W. Dong, L. Yang, Y. Huang, *Glycine post-synthetic modification of MIL-53(Fe) metal–organic framework with enhanced and stable peroxidase-like activity for sensitive glucose biosensing*, *Talanta* 167 (2017) 359–366.  
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.02.039>.
- [95] S. Bernt, V. Guillerm, C. Serre, N. Stock, *Direct covalent post-synthetic chemical modification of Cr-MIL-101 using nitrating acid*, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2838.  
<https://doi.org/10.1039/c0cc04526h>.
- [96] W. Morris, C.J. Doonan, O.M. Yaghi, *Postsynthetic Modification of a Metal-Organic Framework for Stabilization of a Hemiaminal and Enhanced Ammonia Uptake*, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 6853–6855  
<https://doi.org/10.1021/ic200744y>
- [97] O.K. Farha, K.L. Mulfort, J.T. Hupp, *An Example of Node-Based Postassembly Elaboration of a Hydrogen-Sorbing, Metal–Organic Framework Material*, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 10223–10225.  
<https://doi.org/10.1021/ic8018452>.
- [98] A. Demessence, D.M. D’Alessandro, M.L. Foo, J.R. Long, *Strong CO<sub>2</sub> Binding in a Water-Stable, Triazolate-Bridged Metal–Organic Framework Functionalized with Ethylenediamine*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8784–8786.  
<https://doi.org/10.1021/ja903411w>.
- [99] S.S.-Y. Chui, S.M.-F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams, *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu<sub>3</sub>(TMA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>*, *Science* 283 (1999) 1148–1150.  
<https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- [100] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *A Homochiral Porous Metal–Organic Framework for Highly Enantioselective Heterogeneous Asymmetric Catalysis*, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 8940–8941.  
<https://doi.org/10.1021/ja052431t>.
- [101] R. Fazaeli, H. Aliyan, M. Moghadam, M. Masoudinia, *Nano-rod catalysts: Building MOF bottles (MIL-101 family as heterogeneous single-site catalysts) around vanadium oxide ships*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 374–375 (2013) 46–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.03.020>.
- [102] N.-Z. Shang, C. Feng, S.-T. Gao, C. Wang, *Ag/Pd nanoparticles supported on amine-functionalized metal–organic framework for catalytic hydrolysis of ammonia borane*, *Int. J. Hydrog. Energy* 41 (2016) 944–950.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.10.062>.
- [103] H. Pan, X. Li, Y. Yu, J. Li, J. Hu, Y. Guan, P. Wu, *Pt nanoparticles entrapped in mesoporous metal–organic frameworks MIL-101 as an efficient catalyst for liquid-phase hydrogenation of benzaldehydes and nitrobenzenes*, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 399 (2015) 1–9.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.01.018>.

- [104] X. He, F. Yin, G. Li, *A Co/metal–organic-framework bifunctional electrocatalyst: The effect of the surface cobalt oxidation state on oxygen evolution/reduction reactions in an alkaline electrolyte*, Int. J. Hydrog. Energy. 40 (2015) 9713–9722.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.027>.
- [105] S. Hermes, M.-K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R.W. Fischer, R.A. Fischer, *Metal@MOF: Loading of Highly Porous Coordination Polymers Host Lattices by Metal Organic Chemical Vapor Deposition*, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 6237–6241.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200462515>.
- [106] I.E. Ertas, M. Gulcan, A. Bulut, M. Yurderi, M. Zahmakiran, *Metal-organic framework (MIL-101) stabilized ruthenium nanoparticles: Highly efficient catalytic material in the phenol hydrogenation*, Microporous Mesoporous Mat. 226 (2016) 94–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.12.048>.
- [107] C. Rösler, R.A. Fischer, *Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles*, CrystEngComm. 17 (2015) 199–217.  
<https://doi.org/10.1039/C4CE01251H>.
- [108] S. Li, F. Huo, *Metal–organic framework composites: from fundamentals to applications*, Nanoscale 7 (2015) 7482–7501.  
<https://doi.org/10.1039/C5NR00518C>.
- [109] D. Esken, S. Turner, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, R.A. Fischer, *Au@ZIFs: Stabilization and Encapsulation of Cavity-Size Matching Gold Clusters inside Functionalized Zeolite Imidazolate Frameworks, ZIFs*, Chem. Mater. 22 (2010) 6393–6401.  
<https://doi.org/10.1021/cm102529c>.
- [110] G. Li, H. Kobayashi, J.M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura, H. Kitagawa, *Hydrogen storage in Pd nanocrystals covered with a metal–organic framework*, Nat. Mater. 13 (2014) 802–806.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4030>.
- [111] C. Rösler, R.A. Fischer, *Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles*, CrystEngComm. 17 (2015) 199–217.  
<https://doi.org/10.1039/C4CE01251H>.
- [112] I. Langmuir, *Oscillations in ionized gases*, Proc. Natl. Acad. Sci. (PNAS), 14 (1928) 627–637.  
<https://doi.org/10.1073/pnas.14.8.627>
- [113] M. Perucca, *Introduction to Plasma and Plasma Technology*, in: H. Rauscher, M. Perucca, G. Buyle (Eds.), Plasma Technology for Hyperfunctional Surfaces, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010: pp. 1–32.  
<https://doi.org/10.1002/9783527630455.ch1>.
- [114] S.E. Portugal Atentio, *Design and improvement of Dielectric Barrier Discharge (DBD) reactors for ozone generation in atmospheric air*. PhD Thesis, 2018, University of Florida (USA).
- [115] J.A. Bittencourt, *Fundamentals of Plasma Physics*, Springer New York, New York, NY, 2004.  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4030-1>.

- [116] S.V. Mirnov, *From pure fusion to fusion–fission Demo tokamaks*, Plasma Phys. Control. Fusion. 55 (2013) 045003.  
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/55/4/045003>.
- [117] Y. Ueda, J.W. Coenen, G. De Temmerman, R.P. Doerner, J. Linke, V. Philipps, E. Tsitrone, *Research status and issues of tungsten plasma facing materials for ITER and beyond*, Fusion Eng. Des. 89 (2014) 901–906.  
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.02.078>.
- [118] C.A. Barry Stoute, D. Bondarenko, H.A. Gabbar, A.A. Rihem, N. Tarsitano, *RF-assisted DC single beam plasma generation for multi-beam nuclear fusion*, Ain Shams Eng. J. 9 (2018) 1745–1751.  
<https://doi.org/10.1016/j.asej.2017.01.001>.
- [119] K. Takenaka, Y. Setsuhara, J.G. Han, G. Uchida, A. Ebe, *High-rate deposition of silicon nitride thin films using plasma-assisted reactive sputter deposition*, Thin Solid Films. 685 (2019) 306–311.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.06.049>.
- [120] Md. Shahiduzzaman, R. Yamada, T. Chikamatsu, T. Ono, Y. Tanaka, Y. Uesugi, M. Karakawa, T. Kuwabara, K. Takahashi, T. Ishijima, T. Taima, *Thin film deposition method for ZnO nanosheets using low-temperature microwave-excited atmospheric pressure plasma jet*, Thin Solid Films. 674 (2019) 58–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.01.053>.
- [121] H.-Y. Chen, W.-H. Yang, *Chromium nitride thin films prepared using atmospheric pressure plasma process*, Thin Solid Films. 706 (2020) 138095.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138095>.
- [122] P. Dimitrakellis, E. Gogolides, *Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication*, Microelectron. Eng. 194 (2018) 109–115.  
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2018.03.017>.
- [123] M. de Lafontaine, E. Pargon, C. Petit-Etienne, G. Gay, A. Jaouad, M.-J. Gour, M. Volatier, S. Fafard, V. Aimez, M. Darnon, *Influence of plasma process on III-V/Ge multijunction solar cell via etching*, Solar Sol. Energy Mater. Sol. Cells 195 (2019) 49–54.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.048>.
- [124] P. Rao, P. Cui, L. Yang, M. Wang, S. Wang, H. Cai, Y. Wang, X. Zhao, D.P. Wilkinson, J. Zhang, *Surface plasma-etching treatment of cobalt nanoparticles-embedded honeysuckle-like nitrogen-doped carbon nanotubes to produce high-performance catalysts for rechargeable zinc-air batteries*, J. Power Sources 453 (2020) 227858.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227858>.
- [125] S. Ali, I.A. Shah, A. Ahmad, J. Nawab, H. Huang, *Ar/O<sub>2</sub> plasma treatment of carbon nanotube membranes for enhanced removal of zinc from water and wastewater: A dynamic sorption-filtration process*, Sci. Total Environ. 655 (2019) 1270–1278.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.11.335>.
- [126] M. Rahimpour, H. Taghvaei, S. Zafarnak, M.R. Rahimpour, S. Raeissi, *Post-discharge DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: A comparison with different plasma operation methods*, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103220.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103220>.

[127] D.V. Nguyen, N.M. Ho, K.D. Hoang, T.V. Le, V.H. Le, *An investigation on treatment of groundwater with cold plasma for domestic water supply*, *Groundwater Sustain. Develop.* 10 (2020) 100309.

<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100309>.

[128] C.P. Yoganand, V. Selvarajan, L. Lusvarghi, O.M. Goudouri, K.M. Paraskevopoulos, M. Rouabhia, *Bioactivity of CaO–MgO–SiO<sub>2</sub> glass ceramics synthesized using transferred arc plasma (TAP) process*, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.* 29 (2009) 1759–1764.

<https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.028>.

[129] Th. von Woedtke, S. Reuter, K. Masur, K.-D. Weltmann, *Plasmas for medicine*, *Phys. Rep.* 530 (2013) 291–320.

<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.05.005>.

[130] K.-D. Weltmann, M. Polak, K. Masur, T. von Woedtke, J. Winter, S. Reuter, *Plasma Processes and Plasma Sources in Medicine*, *Contrib. Plasma Phys.* 52 (2012) 644–654.

<https://doi.org/10.1002/ctpp.201210061>.

[131] K.H. dos Santos, J.A. Ferreira, D. Osiro, G.J.A. da Conceição, L.A. Colnago, C. Alves Júnior, E.M. de J.A. Pallone, *Plasma surface treatments of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites and their influence on the formation and adhesion of calcium phosphates*, *Appl. Surf. Sci.* 456 (2018) 552–560.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.188>.

[132] D.M. Correia, J. Nunes-Pereira, D. Alikin, A.L. Kholkin, S.A.C. Carabineiro, L. Rebouta, M.S. Rodrigues, F. Vaz, C.M. Costa, S. Lanceros-Méndez, *Surface wettability modification of poly(vinylidene fluoride) and copolymer films and membranes by plasma treatment*, *Polymer* 169 (2019) 138–147.

<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.02.042>.

[133] J. Duchoslav, M. Kehrer, T. Truglas, H. Groß, M. Nadlinger, L. Hader-Kregl, C.K. Riener, M. Arndt, K.H. Stellnberger, G. Luckeneder, G. Angeli, T. Stehrer, D. Stifter, *The effect of plasma treatment on the surface chemistry and structure of ZnMgAl coatings*, *Appl. Surf. Sci.* 504 (2020) 144457.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144457>.

[134] L.C. Vander Wielen, A.J. Ragauskas, *Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge*, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 477–482.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2003.10.026>.

[135] J. Li, Q. Chen, L. Yang, *The synthesis of dendrimer based on the dielectric barrier discharge plasma grafting amino group film*, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) S257–S260.

<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.083>.

[136] D. Pavliňák, O. Galmiz, V. Pavliňáková, P. Poláček, J. Kelar, M. Stupavská, M. Černák, *Application of dielectric barrier plasma treatment in the nanofiber processing*, *Mater. Today Commun.* 16 (2018) 330–338.

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.07.010>.

[137] S.E. More, J.R. Dave, P.K. Makar, S.V. Bhoraskar, S. Premkumar, G.B. Tomar, V.L. Mathe, *Surface modification of UHMWPE using ECR plasma for osteoblast and osteoclast differentiation*, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144665.



<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144665>.

[138] M.-J. Chuang, A.-K. Chu, *Formation of a high hydrophilic/hydrophobic contrast surface on PET substrates by ECR generated sulfur hexafluoride plasma*, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3943–3947.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.130>.

[139] S. Roh, S. Kim, J. Kim, *Facile Functionalization via Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for the Effective Filtration of Oily Aerosol*, *Polymers* 11 (2019) 1490.

<https://doi.org/10.3390/polym11091490>.

[140] S. Hussain, R. Amade, H. Moreno, E. Bertran, *RF-PECVD growth and nitrogen plasma functionalization of CNTs on copper foil for electrochemical applications*, *Diam. Relat. Mat.* 49 (2014) 55–61.

<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.08.006>.

[141] Q. Wei, Y. Xu, Y. Wang, *Textile surface functionalization by physical vapor deposition (PVD)*, in: *Surface Modification of Textiles*, Q. Wei (Ed.) Woodhead Publishing Series in Textiles, 2009: pp. 58–90.

<https://doi.org/10.1533/9781845696689.58>.

[142] B. Feddes, J.G.C. Wolke, A.M. Vredenberg, J.A. Jansen, *Initial deposition of calcium phosphate ceramic on polyethylene and polydimethylsiloxane by rf magnetron sputtering deposition: the interface chemistry*, *Biomaterials* 25 (2004) 633–639.

[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(03\)00574-X](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(03)00574-X).

[143] W. Siemens, *Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrähnen*, *Ann. Phys. Chem.* 178 (1857) 66–122.

<https://doi.org/10.1002/andp.18571780905>.

[144] H.-E. Wagner, R. Brandenburg, K.V. Kozlov, A. Sonnenfeld, P. Michel, J.F. Behnke, *The barrier discharge: basic properties and applications to surface treatment*, *Vacuum* 71 (2003) 417–436.

[https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00765-0](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00765-0).

[145] F. Paschen, *Ueber die zum Funkenübergang in Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bei verschiedenen Drucken erforderliche Potentialdifferenz*, *Ann. Phys.* 273 (1889) 69–96.

<https://doi.org/10.1002/andp.18892730505>.

[146] S.P. Das, G. Dalei, A. Barik, *A Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Reactor: An Efficient Tool to Measure the Sustainability of Non-Thermal Plasmas through the Electrical Breakdown of Gases*, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 410 (2018) 012004.

<https://doi.org/10.1088/1757-899X/410/1/012004>.

[147] R. Brandenburg, *Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 (2017) 053001.

<https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6426>.

[148] D.P. Subedi, U.M. Joshi, C.S. Wong, *Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasmas and Their Applications*, in: R.S. Rawat (Ed.), *Plasma Science and Technology for Emerging Economies*, Springer Singapore, Singapore, 2017: pp. 693–737.

[https://doi.org/10.1007/978-981-10-4217-1\\_13](https://doi.org/10.1007/978-981-10-4217-1_13).

- [149] Zhi Fang, Jinguo Lin, Hao Yang, Yuchang Qiu, E. Kuffel, *Polyethylene Terephthalate Surface Modification by Filamentary and Homogeneous Dielectric Barrier Discharges in Air*, IEEE Trans. Plasma Sci. 37 (2009) 659–667.  
<https://doi.org/10.1109/TPS.2009.2015322>.
- [150] R. Arora, W. Mosch, *High Voltage and Electrical Insulation Engineering*, Wiley. (2011) p. 95.
- [151] L.J.W. Seidelmann, *Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges for the Surface Modification of Polypropylene*, PhD thesis, School of Engineering of Manchester Metropolitan University, 2015.
- [152] C. Sarra-Bournet, S. Turgeon, D. Mantovani, G. Laroche, *A study of atmospheric pressure plasma discharges for surface functionalization of PTFE used in biomedical applications*, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 3461–3469.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/16/S03>.
- [153] C. Sarra-Bournet, G. Ayotte, S. Turgeon, F. Massines, G. Laroche, *Effects of Chemical Composition and the Addition of H<sub>2</sub> in a N<sub>2</sub> Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge on Polymer Surface Functionalization*, Langmuir 25 (2009) 9432–9440.  
<https://doi.org/10.1021/la900652y>.
- [154] Ming-Hung Chiang, Kuo-Chi Liao, I-Min Lin, Chi-Chang Lu, Hao-Yuan Huang, Chi-Liang Kuo, Jong-Shinn Wu, *Modification of Hydrophilic Property of Polypropylene Films by a Parallel-Plate Nitrogen-Based Dielectric Barrier Discharge Jet*, IEEE Trans. Plasma Sci. 38 (2010) 1489–1498.  
<https://doi.org/10.1109/TPS.2010.2045769>.
- [155] S.S. Ivković, G.B. Sretenović, B.M. Obradović, N. Cvetanović, M.M. Kuraica, *On the use of the intensity ratio of He lines for electric field measurements in atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. 47 (2014) 055204.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/5/055204>.
- [156] C. Tyl, S. Martin, C. Combettes, G. Brillat, V. Bley, A. Belinger, S. Dap, R. Brandenburg, N. Naudé, *New local electrical diagnostic tool for dielectric barrier discharge (DBD)*, Rev. Sci. Instrum. 92 (2021) 053552.  
<https://doi.org/10.1063/5.0045654>.
- [157] X. Lin, C. Tyl, N. Naudé, N. Gherardi, N.A. Popov, S. Dap, *The role of associative ionization reactions in the memory effect of atmospheric pressure Townsend discharges in N<sub>2</sub> with a small O<sub>2</sub> addition*, J. Phys. D: Appl. Phys. 53 (2020) 205201.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab7518>.
- [158] S.A. Starostin, S. Welzel, Y. Liu, B. van der Velden-Schuermans, J.B. Bouwstra, M.C.M. van de Sanden, H.W. de Vries, *Dynamics of the atmospheric pressure diffuse dielectric barrier discharge between cylindrical electrodes in roll-to-roll PECVD reactor*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 71 (2015) 20803.  
<https://doi.org/10.1051/epjap/2015150026>.
- [159] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, Nature 402 (1999) 276–279.  
<https://doi.org/10.1038/46248>.

- [160] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, J. Dong, *Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5*, *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (2009) 1377–1382.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.048>.
- [161] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOF and Their Application in Methane Storage*, *Science* 295 (2002) 469–472.  
<https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- [162] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage*, *Int. J. Hydrog. Energy* 37 (2012) 2370–2381.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.023>.
- [163] N. Jiang, Z. Deng, S. Liu, C. Tang, G. Wang, *Synthesis of metal organic framework (MOF-5) with high selectivity for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation in flue gas by maximum water concentration approach*, *Korean J. Chem. Eng.* 33 (2016) 2747–2755.  
<https://doi.org/10.1007/s11814-016-0092-8>.
- [164] L. Bellarosa, S. Calero, N. López, *Early stages in the degradation of metal–organic frameworks in liquid water from first-principles molecular dynamics*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 7240.  
<https://doi.org/10.1039/c2cp40339k>.
- [165] M. De Toni, R. Jonchiere, P. Pullumbi, F.-X. Coudert, A.H. Fuchs, *How Can a Hydrophobic MOF be Water-Unstable? Insight into the Hydration Mechanism of IRMOF*, *ChemPhysChem.* 13 (2012) 3497–3503.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201200455>.
- [166] J.A. Greathouse, M.D. Allendorf, *The Interaction of Water with MOF-5 Simulated by Molecular Dynamics*, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10678–10679.  
<https://doi.org/10.1021/ja063506b>.
- [167] L. Jiao, J.Y.R. Seow, W.S. Skinner, Z.U. Wang, H.-L. Jiang, *Metal–organic frameworks: Structures and functional applications*, *Mater. Today* 27 (2019) 43–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- [168] Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications*, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2327–2367.  
<https://doi.org/10.1039/C5CS00837A>.
- [169] T. He, X.-J. Kong, J.-R. Li, *Chemically Stable Metal–Organic Frameworks: Rational Construction and Application Expansion*, *Accounts Chem. Res.* 54 (2021) 3083–3094.  
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00280>.
- [170] C. Healy, K.M. Patil, B.H. Wilson, L. Hermanspahn, N.C. Harvey-Reid, B.I. Howard, C. Kleinjan, J. Kolien, F. Payet, S.G. Telfer, P.E. Kruger, T.D. Bennett, *The thermal stability of metal-organic frameworks*, *Coord. Chem. Rev.* 419 (2020) 213388.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213388>.
- [171] C. Petit, B. Mendoza, T.J. Bandoz, *Hydrogen Sulfide Adsorption on MOF and MOF/Graphite Oxide Composites*, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 3678–3684.  
<https://doi.org/10.1002/cphc.201000689>.

- [172] J.J. Gutiérrez-Sevillano, A. Martín-Calvo, D. Dubbeldam, S. Calero, S. Hamad, *Adsorption of hydrogen sulphide on Metal-Organic Frameworks*, RSC Adv. 3 (2013) 14737.  
<https://doi.org/10.1039/c3ra41682h>.
- [173] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, G.D. Weireld, *Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature*, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 8775–8777.  
<https://doi.org/10.1021/ja901587t>.
- [174] D. Saha, S. Deng, *Ammonia adsorption and its effects on framework stability of MOF-5 and MOF-177*, J. Colloid Interface Sci. 348 (2010) 615–620.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.04.078>.
- [175] C. Petit, T.J. Bandoz, *Enhanced Adsorption of Ammonia on Metal-Organic Framework/Graphite Oxide Composites: Analysis of Surface Interactions*, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 111–118.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200900880>.
- [176] L. Huang, T. Bandoz, K.L. Joshi, A.C.T. van Duin, K.E. Gubbins, *Reactive adsorption of ammonia and ammonia/water on CuBTC metal-organic framework: A ReaxFF molecular dynamics simulation*, J. Chem. Phys. 138 (2013) 034102.  
<https://doi.org/10.1063/1.4774332>.
- [177] P.L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, Y. Filinchuk, G. Férey, *How Hydration Drastically Improves Adsorption Selectivity for CO<sub>2</sub> over CH<sub>4</sub> in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53*, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 7751–7754.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200602278>.
- [178] J. Jagiello, J. Kenvin, A. Celzard, V. Fierro, *Enhanced resolution of ultra micropore size determination of biochars and activated carbons by dual gas analysis using N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> with 2D-NLDFT adsorption models*, Carbon 144 (2019) 206–215.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.028>.
- [179] J. Jagiello, J. Kenvin, C.O. Ania, J.B. Parra, A. Celzard, V. Fierro, *Exploiting the adsorption of simple gases O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> with minimal quadrupole moments for the dual gas characterization of nanoporous carbons using 2D-NLDFT models*, Carbon. 160 (2020) 164–175.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.013>.
- [180] J.Y. Yook, J. Jun, S. Kwak, *Amino functionalization of carbon nanotube surfaces with NH<sub>3</sub> plasma treatment*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6941–6944.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.075>.
- [181] F. Taraballi, S. Zanini, C. Lupo, S. Panseri, C. Cunha, C. Riccardi, M. Marcacci, M. Campione, L. Cipolla, *Amino and carboxyl plasma functionalization of collagen films for tissue engineering applications*, J. Colloid Interface Sci. 394 (2013) 590–597.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.11.041>.
- [182] A.A. Harumningtyas, Suprpto, H. Suprihatin, I. Aziz, W. Andriyanti, T. Sujitno, A. Purwadi, S. Hamaguchi, *Development of a DC-plasma source for surface functionalization by amino groups*, AIP Conf. Proceed. 2381 (2021) 020018  
<https://doi.org/10.1063/5.0066318>.

- [183] M. Mahmoudifard, M. Soleimani, M. Vossoughi, *Ammonia plasma-treated electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membrane: the robust substrate for protein immobilization through glutaraldehyde coupling chemistry for biosensor application*, *Sci Rep.* 7 (2017) 9441. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-10040-7>.
- [184] T. Abuzairi, M. Nagatsu, N.R. Poespawati, R.W. Purnamaningsih, M. Okada, Y. Mochizuki, *Atmospheric pressure plasma functionalization of carbon nanotube dot-array with two-stage plasma treatments for the development of bio-chip sensors*, in: 2015 International Conference on Quality in Research (QiR), IEEE, Lombok, Indonesia, 2015: pp. 16–18. <https://doi.org/10.1109/QiR.2015.7374885>.
- [185] A.A. Meyer-Plath, B. Finke, K. Schröder, A. Ohl, *Pulsed and cw microwave plasma excitation for surface functionalization in nitrogen-containing gases*, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 877–881. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00563-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00563-2).
- [186] K. Schröder, A. Meyer-Plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke, A. Ohl, *Plasma-Induced Surface Functionalization of Polymeric Biomaterials in Ammonia Plasma*, *Contrib. Plasma Phys.* 41 (2001) 562–572. [https://doi.org/10.1002/1521-3986\(200111\)41:6<562::AID-CTPP562>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3986(200111)41:6<562::AID-CTPP562>3.0.CO;2-Y).
- [187] T.K. Markkula, J.A. Hunt, F.R. Pu, R.L. Williams, *Surface chemical derivatization of plasma-treated PET and PTFE*, *Surf. Interf. Anal.* 34 (2002) 583–587. <https://doi.org/10.1002/sia.1365>.
- [188] A.A. Meyer-Plath, B. Finke, K. Schröder, A. Ohl, *Pulsed and cw microwave plasma excitation for surface functionalization in nitrogen-containing gases*, *Surf. Coat. Technol.* 174–175 (2003) 877–881. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00563-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00563-2).
- [189] D.-H. Kim, B.Y. Kim, *Effect of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Plasma Treatment on the Properties of TiN Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from TiCl<sub>4</sub> and NH<sub>3</sub>*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) L461–L463. <https://doi.org/10.1143/JJAP.38.L461>.
- [190] J.K. Huang, C.-L. Huang, S.-C. Chang, Y.-L. Cheng, Y.-L. Wang, *Effect of N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> plasma treatment on the moisture adsorption of MOCVD–TiN films*, *Thin Solid Films* 519 (2011) 4948–4951. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.059>.
- [191] F.C. Fehsenfeld, A.L. Schmeltekopf, E.E. Ferguson, *Thermal-Energy Ion—Neutral Reaction Rates. VII. Some Hydrogen-Atom Abstraction Reactions*, *J. Chem. Phys.* 46 (1967) 2802–2808. <https://doi.org/10.1063/1.1841117>.
- [192] W.D. Geppert, R. Thomas, J. Semaniak, A. Ehlerding, T.J. Millar, F. Osterdahl, M. af Ugglas, N. Djurić, A. Paal, M. Larsson, *Dissociative Recombination of N<sub>2</sub> H<sup>+</sup> : Evidence for Fracture of the N—N Bond*, *Astrophys. J.* 609 (2004) 459–464. <https://doi.org/10.1086/420733>.
- [193] B. Gordiets, C.M. Ferreira, M.J. Pinheiro, A. Ricard, *Self-consistent kinetic model of low-pressure -flowing discharges: II. Surface processes and densities of N, H, species*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 7 (1998) 379–388. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/7/3/016>.

- [194] T. Body, S. Cousens, J. Kirby, C. Corr, *A volume-averaged model of nitrogen–hydrogen plasma chemistry to investigate ammonia production in a plasma-surface-interaction device*, *Plasma Phys. Control. Fusion* 60 (2018) 075011.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6587/aab740>.
- [195] E. Carrasco, M. Jiménez-Redondo, I. Tanarro, V.J. Herrero, *Neutral and ion chemistry in low pressure dc plasmas of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures: routes for the efficient production of NH<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup>*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19561.  
<https://doi.org/10.1039/c1cp22284h>.
- [196] Emile Biémont, *Spectroscopie atomique instrumentation et structure atomique*, De Boeck, 2006
- [197] K. Stapelmann, J.-W. Lackmann, I. Buerger, J.E. Bandow, P. Awakowicz, *A H<sub>2</sub> very high frequency capacitively coupled plasma inactivates glyceraldehyde 3-phosphate dehydrogenase (GapDH) more efficiently than UV photons and heat combined*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 085402.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/8/085402>.
- [198] M.H. Hanes, E.J. Bair, *Reactions of Nitrogen–Hydrogen Radicals. I. NH<sub>2</sub> Recombination in the Decomposition of Ammonia*, *J. Chem. Phys.* 38 (1963) 672–676.  
<https://doi.org/10.1063/1.1733721>.
- [199] F.T. Jones, T.J. Sworski, *Radiation chemistry of gaseous ammonia. Part 1.—Radical and molecular product yields*, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 2411–2425.  
<https://doi.org/10.1039/TF9676302411>.
- [200] R. d'Agostino, F. Cramarossa, S. De Benedictis, G. Ferraro, *Kinetic and spectroscopic analysis of NH<sub>3</sub> decomposition under R.F. Plasma at moderate pressures*, *Plasma Chem Plasma Process.* 1 (1981) 19–35.  
<https://doi.org/10.1007/BF00566373>.
- [201] J.E. Nicholas, A.I. Spiers, N.A. Martin, *Kinetics and mechanism in the decomposition of NH<sub>3</sub> in a radio-frequency pulse discharge*, *Plasma Chem Plasma Process.* 6 (1986) 39–51.  
<https://doi.org/10.1007/BF00573820>.
- [202] G. Soucy, J.W. Jurewicz, M.I. Boulos, *Parametric study of the decomposition of NH<sub>3</sub> for an induction plasma reactor design*, *Plasma Chem Plasma Process.* 15 (1995) 693–710.  
<https://doi.org/10.1007/BF01447067>.
- [203] M. Venugopalan and S. Vepřek. *Plasma Chemistry*. Springer Verlag, 1980.
- [204] R.W.B. Pearse and A.G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Chapman and Hall LTD, London, Chapter V 332 (1965).
- [205] J. K. G. Watson, W. A. Majewski, J. H. Glowina, *Assignment of the Schuster Band of Ammonia*, *J. Mol. Spectrosc.* 115 (1986)82–87.  
[https://doi.org/10.1016/0022-2852\(86\)90277-8](https://doi.org/10.1016/0022-2852(86)90277-8).
- [206] Y. Yi, R. Zhang, L. Wang, J. Yan, J. Zhang, H. Guo, *Plasma-Triggered CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub> Coupling Reaction for Direct Synthesis of Liquid Nitrogen-Containing Organic Chemicals*, *ACS Omega* 2 (2017) 9199–9210.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01060>.

- [207] A. El Farsy, D. Boivin, C. Noel, R. Hugon, S. Cuyinet, J. Bougdira, L. de Poucques, *Ionized particle transport in reactive HiPIMS discharge: correlation between the energy distribution functions of neutral and ionized atoms*, *Plasma Sources Sci. Technol.* 30 (2021) 065016.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac02b4>.
- [208] Cobbleddick, R. E.; Small, R. W. H. *The Crystal Structure of Ammonium Hydrogen Terephthalate*, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Sci.Cryst. Eng. Mat.* 28 (1972) 2924–2928.  
<https://doi.org/10.1107/S056774087200723X>.
- [209] H.F. Greer, Y. Liu, A. Greenaway, P.A. Wright, W. Zhou, *Synthesis and Formation Mechanism of Textured MOF-5*, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 2104–2111.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01785>.
- [210] B. Bowser, L. Brower, M. Ohnsorg, L. Gentry, C. Beaudoin, M. Anderson, *Comparison of Surface-Bound and Free-Standing Variations of HKUST-1 MOF: Effect of Activation and Ammonia Exposure on Morphology, Crystallinity, and Composition*, *Nanomaterials* 8 (2018) 650.  
<https://doi.org/10.3390/nano8090650>.
- [211] C. Petit, S. Wrabetz, T.J. Bandoz, *Microcalorimetric insight into the analysis of the reactive adsorption of ammonia on Cu-MOF and its composite with graphite oxide*, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21443.  
<https://doi.org/10.1039/c2jm34973f>.
- [212] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, *Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*, *Tetrahedron* 64 (2008) 8553–8557.  
<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.
- [213] L.D. Salmi, M.J. Heikkilä, E. Puukilainen, T. Sajavaara, D. Grosso, M. Ritala, *Studies on atomic layer deposition of MOF-5 thin films*, *Microporous Mesoporous Mater.* 182 (2013) 147–154.  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.024>.
- [214] B. Chen, X. Wang, Q. Zhang, X. Xi, J. Cai, H. Qi, S. Shi, J. Wang, D. Yuan, M. Fang, *Synthesis and characterization of the interpenetrated MOF-5*, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3758.  
<https://doi.org/10.1039/b922528e>.
- [215] Jeon, Ung Jin, Jang, Hyun Tae, *Oxidation of Ethylbenzene Using Nickel Oxide Supported Metal Organic Framework Catalyst*, *Bull. Korean Chem. Soc.* 35 (2014) 3213–3218.  
<https://doi.org/10.5012/BKCS.2014.35.11.3213>.
- [216] S. Gadipelli, Z. Guo, *Postsynthesis Annealing of MOF-5 Remarkably Enhances the Framework Structural Stability and CO<sub>2</sub> Uptake*, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6333–6338.  
<https://doi.org/10.1021/cm502399q>.
- [217] A. Lenz, L. Selegård, F. Söderlind, A. Larsson, P.O. Holtz, K. Uvdal, L. Ojamäe, P.-O. Käll, *ZnO Nanoparticles Functionalized with Organic Acids: An Experimental and Quantum-Chemical Study*, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 17332–17341.  
<https://doi.org/10.1021/jp905481v>.
- [218] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkowski, *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*, *Carbon* 35 (1997) 1799–1810.

[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00096-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00096-1).

[219] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, *XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon*, Carbon 33 (1995) 1021–1027.

[https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00030-H](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00030-H)

[220] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems*, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008: p. hetcat0065.

<https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0065>.

[221] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, Pure Appl. Chem. 87 (2015) 1051–1069.

<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

[222] A.M.P. Peedikakkal, I.H. Aljundi, *Upgrading the Hydrogen Storage of MOF-5 by Post-Synthetic Exchange with Divalent Metal Ions*, Appl. Sci. 11 (2021) 11687

<https://doi.org/10.3390/app112411687>.

[223] J. Hafizovic, M. Bjørgen, U. Olsbye, P.D.C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K.P. Lillerud, *The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities*, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 3612–3620.

<https://doi.org/10.1021/ja0675447>.

[224] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *Hydrogen Sorption in Functionalized Metal–Organic Frameworks*, J. Am. Chem. Soc. 126 (2004) 5666–5667.

<https://doi.org/10.1021/ja049408c>.

[225] J.A. Botas, G. Calleja, M. Sánchez-Sánchez, M.G. Orcajo, *Cobalt Doping of the MOF-5 Framework and Its Effect on Gas-Adsorption Properties*, Langmuir 26 (2010) 5300–5303.

<https://doi.org/10.1021/la100423a>.

[226] J.-M. Yang, Q. Liu, W.-Y. Sun, *Co(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals: Solvatochromic behaviour, sensing solvent molecules and gas sorption property*, J. Solid State Chem. 218 (2014) 50–55.

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.06.004>.

[227] D. Saha, Z. Wei, S. Deng, *Hydrogen adsorption equilibrium and kinetics in metal–organic framework (MOF-5) synthesized with DEF approach*, Sep. Purif. Technol. 64 (2009) 280–287.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.022>.

[228] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage*, Int. J. Hydrog. Energy 37 (2012) 2370–2381.

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.023>.

[229] D. Saha, S. Deng, Z. Yang, *Hydrogen adsorption on metal-organic framework (MOF-5) synthesized by DMF approach*, J. Porous Mater. 16 (2009) 141–149.

<https://doi.org/10.1007/s10934-007-9178-3>.



- [230] H. Zhao, H. Song, L. Chou, *Facile synthesis of MOF-5 structure with large surface area in the presence of benzoyl peroxide by room temperature synthesis*, Mater. Chem. Phys. 143 (2014) 1005–1011. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.10.038>.
- [231] V. Tzitzios, N. Kostoglou, M. Giannouri, G. Basina, C. Tampaxis, G. Charalambopoulou, T. Steriotis, K. Polychronopoulou, C. Doumanidis, C. Mitterer, C. Rebholz, *Solvothermal synthesis, nanostructural characterization and gas cryo-adsorption studies in a metal–organic framework (IRMOF-1) material*, Int. J. Hydrog. Energy 42 (2017) 23899–23907 <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.059>.
- [232] R. Li, Y. Jiang, J. Zhao, D. Ramella, Y. Peng, Y. Luan, *Development of a Brønsted acid Al–MIL-53 metal–organic framework catalyst and its application in [4 + 2] cycloadditions*, RSC Adv. 7 (2017) 34591–34597. <https://doi.org/10.1039/C7RA06201J>.
- [233] D. Huang, Y. Liu, Y. Liu, D. Di, H. Wang, W. Yang, *Preparation of metal–organic frameworks with bimetallic linkers and corresponding properties*, New J. Chem. 43 (2019) 7243–7250. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00433E>.
- [234] X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, K. Zhou, B. Zhu, Y. Huang, *Structure stability of metal–organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions*, Int. J. Hydrog. Energy 38 (2013) 16710–16715. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.054>.
- [235] L. Silvester, A. Naim, A. Fateeva, G. Postole, A. Auroux, L. Massin, P. Gelin, L. Bois, *Fine tuning of the physico-chemical properties of a MIL-53(Al) type - Mesoporous alumina composite using a facile sacrificial-template synthesis approach*, Microporous Mesoporous Mater. 306 (2020) 110443. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110443>.
- [236] L. Feng, R. Chen, S. Hou, W. Chen, H. Huang, Y. Wang, Y. Wu, F. Li, *Common but differentiated flexible MIL-53(Al): role of metal sources in synthetic protocol for tuning the adsorption characteristics*, J Mater Sci. 54 (2019) 6174–6185. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03287-6>.
- [237] Q. Wang, J. Bai, Z. Lu, Y. Pan, X. You, *Finely tuning MOF towards high-performance post-combustion CO<sub>2</sub> capture materials*, Chem. Commun. 52 (2016) 443–452 <https://doi.org/10.1039/C5CC07751F>.
- [238] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate M(OH)(O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>) (M = Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>), MIL-53*, Chem. Commun. (2003) 2976–2977 <https://doi.org/10.1039/B308903G>.
- [239] D. Himsl, D. Wallacher, M. Hartmann, *Improving the Hydrogen-Adsorption Properties of a Hydroxy-Modified MIL-53(Al) Structural Analogue by Lithium Doping*, Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 4639–4642. <https://doi.org/10.1002/anie.200806203>



# Functionalization study of porous coordination polymers (MOFs) by an impulse dielectric barrier discharge (IDBD) plasma process

---

## Abstract

Porous coordination polymers, more commonly known as MOFs "Metal-Organic Frameworks", are an emerging class of porous materials formed by the assembly of metal ions and organic ligands. Due to their structures and properties, MOFs have attracted great interest for a wide range of applications, mainly in gas storage and separation, catalysis, optics, energy storage, etc. One of the main advantages of these materials lies in the possibility of modulating or even enhancing their properties through functionalization. The functionalization of these materials is mostly carried out by wet chemical process that often presents some constraints like the duration of the reactions, the energy cost, etc. The work presented in this thesis concerns the study of the functionalization of these materials by a dry chemical method, in this case by a plasma treatment using an impulse dielectric barrier discharge (IDBD). To the best of our knowledge, no method of functionalization of MOFs by plasma has been reported in the literature yet. The main objective of this thesis is to study the functionalization of these materials by DBD by grafting amino groups. A parametric study of the IDBD conditions made it possible to determine the most favorable discharge parameters/conditions to produce nitrogen containing radicals in the plasma. Thus, this production is favored using an  $\text{NH}_3$  plasma compared to  $\text{N}_2/\text{H}_2$  or  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$  plasmas. In addition, the discharge conditions optimized for carrying out DBD treatment in pulsed regime in  $\text{NH}_3$  are as follow: a voltage of 6 kV<sub>pp</sub>, a frequency of 4 kHz, an inter-electrode distance of 3 mm and a pressure of  $10^4$  Pa. A first study of pre-functionalization of terephthalic acid showed the effectiveness of the IDBD process in grafting amine groups onto the organic ligand. This work continued with the in-depth study of the DBD plasma treatment of two MOFs: zinc-based MOF-5 and aluminum-based MIL-53. These investigations have highlighted the instability of MOF-5 with respect to ammonia, thus highlighting the importance of working with trivalent or even tetravalent cations to carry out plasma treatments in  $\text{NH}_3$ . The DBD treatment of MIL-53 Al has proven successful functionalization via insertion by substituting a carbon atom with a nitrogen one within the organic ligand, which opens the possibility of using this pathway to functionalize other MOFs. Finally, the analysis of the textural and hydrogen adsorption properties at room temperature and atmospheric pressure showed an improvement of the amount of hydrogen stored in the MIL-53 Al treated with DBD. Although this amount remains low, these results are promising to develop materials with a higher adsorption capacity at room temperature, or even at atmospheric pressure.

**Keywords:** MOFs, plasma, DBD,  $\text{NH}_3$ , Impulse regime, terephthalic acid, MOF-5, MIL-53 Al.

# Etude de la fonctionnalisation de polymères de coordination poreux (MOF) par procédé plasma de décharge à barrière diélectrique impulsionnelle (IDBD)

---

## Résumé

Les polymères de coordination poreux, plus communément connus comme des MOF « Metal-Organic Frameworks » sont une classe émergente de matériaux poreux formés par assemblage d'ions métalliques et de ligands organiques. En raison de leurs structures et propriétés, les MOF ont suscité un grand intérêt pour un large éventail d'applications, principalement au stockage et à la séparation des gaz, à la catalyse, à l'optique, au stockage d'énergie, etc. L'un des principaux avantages de ces matériaux repose sur la possibilité de moduler, voire améliorer leurs propriétés par la fonctionnalisation. La fonctionnalisation de ces matériaux s'effectue en grande majorité par voie chimique humide qui présente souvent quelques contraintes, notamment la durée des réactions, le coût énergétique, etc. Les travaux présentés dans ce mémoire concernent l'étude de la fonctionnalisation de ces matériaux par une voie chimique sèche, en l'occurrence par un traitement plasma de type décharge à barrière diélectrique en régime impulsionnel (IDBD). À notre connaissance, aucun procédé de fonctionnalisation des MOF par plasma n'a encore été étudié dans la littérature. L'objectif principal de cette thèse est d'étudier la fonctionnalisation de ces matériaux par DBD par greffage de groupements amines. Une étude paramétrique des conditions de décharge en régime IDBD a permis de déterminer les paramètres/conditions de la décharge les plus favorables à la production de radicaux azotés dans le plasma. Ainsi, cette production est favorisée par l'utilisation d'un plasma de  $\text{NH}_3$  comparativement aux plasmas  $\text{N}_2/\text{H}_2$  ou  $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{H}_2$ . En outre, les conditions de décharges optimisées pour réaliser des traitement DBD en régime impulsionnel en  $\text{NH}_3$  sont comme suit ; une tension de 6 kV<sub>pp</sub>, une fréquence de 4 kHz, une distance inter-électrode de 3 mm et une pression de  $10^4$  Pa. Une première étude de pré-fonctionnalisation de l'acide téréphtalique a montré l'efficacité du procédé IDBD à greffer des groupements amines sur le ligand de pontage. Ces travaux se sont poursuivis avec l'étude approfondie du traitement par plasma DBD de deux MOF : MOF-5 à base de zinc et le MIL-53 à base d'aluminium. Ces investigations ont mis en évidence l'instabilité du MOF-5 vis-à-vis de l'ammoniac, mettant ainsi en exergue l'importance de travailler avec des cations trivalents, voire tétravalents pour faire des traitements plasma en  $\text{NH}_3$ . Le traitement DBD du MIL-53 Al a prouvé une fonctionnalisation réussie par l'insertion par substitution d'un carbone par un azote au sein du ligand organique, ce qui ouvre la possibilité d'utiliser cette voie pour fonctionnaliser d'autres MOF. Finalement, l'analyse des propriétés texturales et d'adsorption d'hydrogène à température ambiante et pression atmosphérique ont montré une amélioration de la quantité d'hydrogène stockée dans le MIL-53 Al traité par DBD, qui reste faible mais ce résultat est prometteur pour développer des matériaux permettant d'avoir une capacité d'adsorption plus importante aux conditions environnementales de pression et de température.

**Mots clés :** MOF, plasma, DBD,  $\text{NH}_3$ , régime impulsionnel, acide téréphtalique, MOF-5, MIL-53 Al.