

Spécialité : / CHIMIE

[Laboratoire : /LSI/PCN](#)

Incorporation de MOF dans des membranes polymères nanoporeuses pour des applications en piézoélectricité

Responsable de stage : AUBRIT Florian

florian.aubrit@polytechnique.edu

Tel : +33 1 69 33 45 44

Stage pouvant se prolonger en thèse : Oui

Durée du stage : 4 mois

Résumé:

Ce sujet de stage, propose d'étudier l'insertion de matériaux métallo-, organiques, ou "Metal-Organic Frameworks" - MOF, au sein des membranes polymères PVDF, afin de former des matériaux nanocomposites. Ce type de composites MOF/polymères piézoélectriques a déjà fait l'objet d'études dans la littérature montrant de bonnes réponses piézoélectriques. Après une étape de synthèse de ces matériaux, leurs paramètres intrinsèques seront caractérisés en ayant recours à une large gamme de techniques physico-chimiques (FTIR, spectroscopie d'absorption UV-visible, SEM), et leur réponse piézoélectrique sera mesurée de manière à associer les résultats expérimentaux avec le modèle théorique déjà établi.

Sujet :

Au cours des dernières années, le PVDF (Polyfluorure de vinylidène) a montré son grand intérêt en tant que polymère piézoélectrique. En effet, ce matériau flexible peut être utilisé comme un générateur autonome, capable de convertir l'énergie mécanique provenant des vibrations du milieu environnant (équipement industriel, vent, flux d'eau, voiture, trains, ?) en énergie électrique.

L'élaboration de nouvelles structures de piézogénérateurs polymères a marqué les recherches de cette dernière décennie [1] et la synthèse de nouveaux systèmes à base de polymères est en constant perfectionnement pour en optimiser les propriétés piézoélectriques.

Un des objectifs de notre groupe est de comprendre les paramètres régissant la piézoélectricité dans de tels polymères. En effet, la connaissance de ces systèmes nous permettrait à terme de prédire directement quelle configuration de paramètres utiliser afin d'atteindre la meilleure conversion d'énergie mécanique en énergie électrique. À cette fin, un modèle mécanique et physique a été développé pour les films commerciaux de PVDF (de 10 μm d'épaisseur). Ce modèle prend en compte les différents paramètres intrinsèques du matériau : permittivité diélectrique, module d'Young, coefficient de Poisson, épaisseur, constante piézoélectrique.

De manière à valider ce modèle, des mesures expérimentales sont prévues sur des membranes à base de polymère. Afin de contrôler les paramètres intrinsèques, nous proposons dans cette étude de modifier le polymère en le nanostructurant et en y incorporant des nano-objets afin de former des nanocomposites. Des travaux antérieurs du groupe ont déjà montré, au moyen de l'insertion de nanofils de nickel dans les matrices de PVDF, une augmentation de la réponse piézoélectrique d'un facteur 2.5 [2] et même d'un facteur 3.5 si une irradiation aux électrons est effectuée après formation du composite pour en modifier les paramètres mécaniques [3].

Dans ce projet de stage, nous proposons l'insertion de metal-organic frameworks (MOF) au sein des membranes PVDF afin de former des nanocomposites. En effet, de tels composites MOF/polymères piézoélectriques ont déjà fait l'objet d'études dans la littérature et ont montré de bonnes réponses piézoélectriques [4] [5]. Après la synthèse de ces matériaux, leurs paramètres intrinsèques seront caractérisés en ayant recours à une large gamme de techniques physico-chimiques, et leur réponse piézoélectrique sera mesurée de manière à associer les résultats expérimentaux avec le modèle théorique déjà établi.

Le/la stagiaire travaillera à la synthèse de membranes nanocomposites MOF/PVDF.

Dans un premier temps, il/elle se familiarisera avec les techniques de nanostructuration des membranes polymères (procédés d'irradiation, révélation chimique et fonctionnalisation des pores) déjà établies par le groupe.

Il/elle procèdera ensuite à l'incorporation de MOF dans les membranes en se basant sur divers procédés d'inclusion (greffages de cristaux de MOF, auto-assemblage des MOF dans la membrane, synthèse in situ). Bien que la littérature présente de nombreuses synthèses de MOF très variées, les travaux de notre groupe se sont concentrés sur le UiO-66(Zr), un MOF très étudié [7] [8]. Au cours de ce stage, le/la stagiaire se plongera dans la littérature pour en adapter les synthèses d'autres MOF pouvant présenter des propriétés d'intérêt (flexibilité, réponse piézoélectrique) en accords avec les objectifs de ce projet.

Pour chaque étape d'élaboration des membranes, le/la stagiaire devra effectuer la caractérisation des matériaux en utilisant une large gamme de techniques de caractérisation. Ces techniques pourront être des techniques de routine (FTIR, spectroscopie d'absorption UV-visible, SEM) mais également des techniques de plateforme (TEM, fluorescence). Il/elle sera instruit.e à des principes théoriques de chacune de ces techniques et recevra une formation sur les équipement d'analyse de routine (spectromètres, SEM).

En fonction de l'avancée du projet, en particulier de l'élaboration des procédés de synthèse, le/la stagiaire pourra être chargé.e de développer des technique de suivi (fonctionnalisation de marqueurs tels que des fluorophores ou des agents de contraste) afin de suivre précisément les différentes étapes de la nanostructuration du matériau.

En parallèle de ce travail expérimental sur les synthèses, des mesures de la réponse piézoélectrique des matériaux composites seront effectuées au laboratoire sur un banc d'expérience dédié. Ces résultats seront mis en regard des paramètres intrinsèques des matériaux.

RÉFÉRENCES :

- [1] Zhang W et al., "Challenges and progress of chemical modification in piezoelectric composites and their applications." *Soft Sci* 2023;3:19. <http://dx.doi.org/10.20517/ss.2022.33>
- [2] Melilli, G. et al., "Enhanced Piezoelectric Response in Nanostructured Ni/PVDF Films" *J. Mat. Sci. & Eng.* (2018) 7:2
- [3] Potrzebowska, N. et al., "Mixing nanostructured Ni/piezoPVDF composite thin films with e-beam irradiation: A beneficial synergy to piezoelectric response" *Mat. Today Com.* 28 (2021) 102528
- [4] Neetu Prajesh et al., "Flexible Piezoelectric Nanogenerators Based on One-Dimensional Neutral Coordination Network Composites", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2022 10 (30), 9911-9920 DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c02296
- [5] Sasmal, A. et al., "Two-Dimensional Metal-Organic Framework Incorporated Highly Polar PVDF for Dielectric Energy Storage and Mechanical Energy Harvesting" *Nanomaterials* 2023, 13, 1098. <https://doi.org/10.3390/nano13061098>
- [6] Cuscito, O. et al., "Nanoporous PVDF membranes with selectively functionalized pores" *NIM B* 265 (2007) 309-313
- [7] Tran My-An, "Hybrid MOF-solid-state nanopores to develop biosensors?", Thesis manuscript, Institut des Matériaux Poreux de Paris, February 2022
- [8] X. Liu, «Metal-organic framework UiO-66 membranes» *Chemical Science Engineering*, vol. 14, n° 12, pp. 216-232, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1857-5>

COMPÉTENCES ACQUISES À LA FIN DU STAGE :

- Nanostructuration de films minces polymères suivant des procédés chimiques et physico-chimiques, et caractérisation

de ces matériaux (spectroscopies)

- Voies de synthèse inorganiques et, en particulier, synthèses de metal-organic frameworks (MOF)
 - Compréhension des procédés d'irradiation des matériaux polymères
 - Connaissance des techniques de caractérisation des nanomatériaux et des défis posés par la caractérisation à l'échelle nanométrique
 - Meilleure compréhension des propriétés piézoélectriques des matériaux polymères
 - Connaissance des techniques de microscopie (SEM, TEM) et des techniques d'analyses associées (diffraction, EDX)
 - Travail dans un groupe de recherche scientifique, tourné vers la physico-chimie des matériaux, sous l'encadrement d'une doctorante, dans un laboratoire académique pluridisciplinaire
-

Insertion of MOF in nanoporous polymer membranes for piezoelectric applications

Abstract:

The aim of this internship is to study the insertion of metal-organic frameworks (MOFs) into PVDF polymer membranes to form nanocomposite materials. This type of MOF/polymer piezoelectric composite has already been studied in the literature, showing good piezoelectric responses. After synthesizing these materials, their intrinsic parameters will be characterized using a wide range of physico-chemical techniques (FTIR, UV-visible absorption spectroscopy, SEM), and their piezoelectric response will be measured to link the experimental results with the theoretical model already established.

Subject :

PVDF (Polyvinylidene difluoride) has been a piezoelectric polymer of great interest in the recent years. This flexible material can be used as autonomous generators of micro captors, capable of converting mechanical energy from the vibration of the surrounding environment (industry, wind, waterflow, cars, trains) in electrical energy.

Designing new structures of polymer piezogenerators has been a trend for over a decade [1] and the synthesis of new piezopolymer-based systems is in constant development to improve their piezoresponse.

In our team, we are aiming to a better understanding of the parameters that rules the piezoelectricity in such polymers. This knowledge will allow us to directly predict the parameters settings in order to obtain the best conversion of mechanical energy in electrical energy. To this end, a mechanical and physical model was developed on commercial PVDF films (10 micron-thick), taking into account different intrinsic parameters of this material (dielectric permittivity, Young's modulus, Poisson's ratio, thickness, piezoelectric coefficient).

As a way to validate and extend this model, experimental measurements are planned on piezopolymer-based membranes. In order to tune the intrinsic parameters of these membranes, we propose a modification of the polymer through two complementary pathways: the nanostructuration (mechanical parameters) and the formation of composites (physical parameters). Our nanostructuration strategy relies on the creation of porous PVDF membranes and then on filling the pores with inorganic nano-objects to form nanocomposite materials. Previous works in the group, on the formation of Ni nanowires in PVDF matrices, already showed an improvement of the piezoresponse by a factor 2.5 [2] and by 3.5 when irradiated with electrons, in addition, to modify the mechanical parameters of the composite [3].

In this internship, we propose the insertion of metal-organic frameworks (MOF) within PVDF membranes to form nanocomposites. Indeed, such MOF/piezopolymer composites have already been studied in the literature and have shown promising piezoresponses [4] [5]. After synthesis, the nanocomposite membranes intrinsic parameters will be characterized using a wide range of physico-chemical techniques and the piezoresponse will be studied as a way to correlate the experimental results with the theoretical model.

He/she will, then, proceed to the inclusion of MOF within the membrane following various incorporation processes

(grafting of MOF crystals, self-assembly of the MOF within the membrane, in situ synthesis). Although MOF synthesis is widely described in the literature, our team has only worked with the well-studied [7] [8] UiO-66(Zr) MOF. During this internship, the intern will research from literature and adapt the synthesis of other MOF species with properties of interest (flexibility, piezoelectric response) in accordance to the needs of the project.

For all experimental processes, the intern will have to perform complete characterization of the materials using a wide range of techniques. These techniques are declined in routine techniques (FTIR, UV-visible spectroscopy, SEM) but also analysis on platform equipment (TEM, fluorescence). He/she will be educated in the theoretical principles of all techniques, and will be formed to using the routine analysis equipment (spectrometers, SEM).

Depending on the timeline of the internship, and the advances in the synthesis development, the intern may also be charged to develop tracking techniques (grafting of tracking species such as fluorophores or contrast agents) in order to follow precisely the various steps of the nanostructuration.

In parallel of the experimental synthetic work, measurement of the composite piezoresponse will be performed on the laboratory home-made set-up. These results will be treated in regard to the intrinsic parameters of the materials, which will also be characterized using adapted techniques. A knowledge of the theoretical model will be provided so to help the understanding of the system.

REFERENCES:

- [1] Zhang W et al., "Challenges and progress of chemical modification in piezoelectric composites and their applications." *Soft Sci* 2023;3:19. <http://dx.doi.org/10.20517/ss.2022.33>
- [2] Melilli, G. et al., "Enhanced Piezoelectric Response in Nanostructured Ni/PVDF Films" *J. Mat. Sci. & Eng.* (2018) 7:2
- [3] Potrzebowska, N. et al., "Mixing nanostructured Ni/piezoPVDF composite thin films with e-beam irradiation: A beneficial synergy to piezoelectric response" *Mat. Today Com.* 28 (2021) 102528
- [4] Neetu Prajesh et al., "Flexible Piezoelectric Nanogenerators Based on One-Dimensional Neutral Coordination Network Composites", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2022 10 (30), 9911-9920 DOI: 10.1021/acssuschemeng.2c02296
- [5] Sasmal, A et al., "Two-Dimensional Metal-Organic Framework Incorporated Highly Polar PVDF for Dielectric Energy Storage and Mechanical Energy Harvesting" *Nanomaterials* 2023, 13, 1098. <https://doi.org/10.3390/nano13061098>
- [6] Cuscito, O. et al., "Nanoporous PVDF membranes with selectively functionalized pores" *NIM B* 265 (2007) 309-313
- [7] Tran My-An, "Hybrid MOF-solid-state nanopores to develop biosensors", Thesis manuscript, Institut des Matériaux Poreux de Paris, February 2022
- [8] X. Liu, «Metal-organic framework UiO-66 membranes», *Chemical Science Engineering*, vol. 14, n° 12, pp. 216-232, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1857-5>

SKILLS AT THE END OF THE INTERNSHIP:

- Nanostructuration of thin polymer films through physico-chemical and chemical process, and their characterization (spectroscopies)
 - Inorganic synthetic routes and, especially, syntheses of metal-organic frameworks
 - Understanding of the irradiation processes in polymer-based materials
 - Knowledge of the characterization techniques of nanomaterials and of the challenges in characterizing at the nanoscale
 - Better understanding of the piezoelectric property of piezopolymers
 - Knowledge of the electron microscopy techniques (SEM, TEM) and related analysis (diffraction, EDX)
 - Working in a research team, focused on materials physico-chemistry, under the supervision of a PhD student, in an academic pluridisciplinary laboratory.
-