Matériaux hydrophobes de type MOF pour l'énergétique et l'adsorption

<u>Directeur de These</u> : Claire Marichal ; Co-directeur : Gerald Chaplais Institut de Science des Materiaux de Mulhouse, 3 bis, rue Alfred Werner,

68093 MULHOUSE

Tel: 03 89 33 67 73; e-mail: claire.marichal@uha.fr

Les MOFs (Metal-Organic Frameworks) sont des solides cristallisés poreux dans lesquels les sous-réseaux de cations métalliques sont connectés entre eux par des ligands organiques pour former des structures mono-, bi- ou tridimensionnelles. Ils sont souvent caractérisés par des propriétés texturales hors normes avec des surfaces spécifiques et volumes poreux largement supérieurs à ceux des zéolithes. Ils offrent également une large gamme de propriétés notables comme le stockage et la séparation de gaz, la luminescence, le magnétisme, la catalyse... puisque la taille des pores et le caractère hydrophile/hydrophobe peuvent être modulés par le choix approprié du ligand.

Ce sujet de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de nouveaux MOFs de type ZIF (Zeolitic Imidazolate Framework) et de MOFs mésoporeux, pour des applications dans les domaines du stockage d'énergie et de l'adsorption de Composés Organiques Volatils (COVs) ou de Polluants Organiques Persistants (POPs).

Pionnier en 2001 pour le stockage d'énergie dans les zéolithes hydrophobes par intrusion-extrusion de liquides non mouillants, 1 l'IS2M a initié et étendu cette thématique aux matériaux MOFs en révélant récemment les performances énergétiques exceptionnelles des ZIFs.² Dans le cadre de cette thèse, il s'agit d'appréhender l'influence des paramètres tels que la topologie, la nature du ligand et de l'élément métallique, la morphologie, la flexibilité sur les performances énergétiques des systèmes « MOFs-liquides intrusés ». De plus, des MOFs qualifiés de mésoporeux, seront synthétisés et modifiés par greffage post-synthèse pour leur conférer un caractère hydrophobe. La faisabilité de ce type de greffage a été récemment démontrée sur de tels édifices.³ Ces MOFs mésoporeux possèdent des volumes poreux très importants surpassant ceux des ZIFs et des zéolithes. Ce paramètre est primordial pour améliorer la quantité d'énergie stockée (E=P*V) et ainsi lever le verrou technologique de 80 J.g-1 pour le développement industriel de ces systèmes. Un second volet de cette thèse portera sur les propriétés d'adsorption (cinétiques et isothermes) de COVs ou POPs dans ces MOFs hydrophobes. Des premiers résultats ont en effet montré le potentiel important de ces solides pour piéger ce type de polluant. Enfin, une partie importante de ce travail de thèse sera consacrée à la caractérisation des matériaux élaborés en particulier par RMN du solide.

^[1] V. Eroshenko, R. C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, J. Am. Chem. Soc., 123, 33, 8129 (2001).

^[2] a) G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, Phys. Chem. Chem. Phys., **15**, 14, 4888 (2013); b) G. Ortiz, H. Nouali, C. Marichal, G. Chaplais, J. Patarin, J. Phys. Chem. C, **118**, 37, 21316 (2014); c) I. Khay, G. Chaplais, H. Nouali, G. Ortiz, C. Marichal, J. Patarin, Dalton Trans., **45**, 10, 4392 (2016).

^[3] P. Deria, W. Bury, I. Hod, C.-W. Kung, O. Karagiaridi, J. T. Hupp, O. K. Farha, Inorg. Chem., **54**, 2185 (2015)