

---

# Synthèse de nouveaux silicates et aluminosilicates cristallisés nanoporeux

DIRECTEUR DE THESE : JEAN-LOUIS PAILLAUD CO-ENCADRANT : ANDREY RYZHIKOV

CO-DIRECTEUR : JEAN DAOU

IS2M, 15, RUE JEAN STARCKY - BP 2488, 68057 MULHOUSE CEDEX

TEL : 03 89 33 68 84 ; E-MAIL : [JEAN-LOUIS.PAILLAUD@UHA.FR](mailto:JEAN-LOUIS.PAILLAUD@UHA.FR)

Les zéolithes sont des solides cristallisés microporeux dont la structure est basée sur un enchaînement tridimensionnel et régulier de tétraèdres  $TO_4$ , où  $T = Si^{4+}, Al^{3+}, B^{3+}, Ge^{4+} \dots$ . Ces matériaux sont caractérisés par la présence d'une porosité bien ordonnée et constituée d'un système de canaux ou de cages communiquant avec le milieu extérieur et dont les tailles correspondent à la taille de nombreuses molécules organiques. Actuellement il existe 235 topologies de charpentes zéolithiques répertoriées, mais très peu d'entre elles présentent une stabilité thermique ou chimique suffisante pour des applications industrielles. En effet, moins de dix zéolithes sont utilisées actuellement dans des procédés en catalyse, adsorption, tamisage moléculaire et échange d'ions. Les zéolithes purement siliciques (zéosils très stable) à fort caractère hydrophobe présentent également un intérêt particulier pour le stockage de l'énergie mécanique par intrusion-extrusion d'eau et de solutions salines sous haute pression, sujet initié et développé par l'axe MPC de l'IS2M [1]. De telles structures sont aussi très intéressantes pour piéger les COVs tels que les aldéhydes et éviter la co-adsorption d'eau toujours présente en quantité importante dans l'air ambiant [2].

Du fait de leurs propriétés intrinsèques, il existe une forte demande de zéolithes stables et à grandes ouvertures de pores, ainsi, leur synthèse est un défi actuel à relever. La synthèse des zéolithes est réalisée par voie hydrothermale et nécessite la présence d'un agent structurant inorganique (essentiellement des cations alcalins) ou organique. Le choix du structurant organique représente un facteur clef pour synthétiser de nouvelles structures zéolithiques mais reste encore, en grande partie, basée sur l'intuition des chercheurs. Les amines quaternaires sont connues pour être les agents structurants les plus efficaces [3]. Des gabarits plus ou moins complexes mais coûteux sont utilisés ce qui représente un frein pour l'industrialisation des nouvelles zéolithes obtenues.

Le sujet de thèse que nous proposons est centré sur la synthèse de nouvelles zéolithes aluminosiliciques et purement siliciques. Il s'agira soit de nouvelles topologies zéolithiques, soit de topologies connues, mais jamais obtenue sous la forme silicique ou aluminosilicique. Pour atteindre cet objectif, nous envisageons la synthèse de nouvelles molécules organiques jouant le rôle d'agents structurants. L'utilisation de gabarits organiques faciles à synthétiser en utilisant les principes de la "chimie clic" ("click chemistry") sera mise en œuvre. Des structurants organiques présentant une asymétrie seront ainsi préparés pour comprendre éventuellement leur rôle dans le cas d'une localisation par la diffraction des rayons X ou par diffraction électronique. La variation des conditions de synthèse devrait nous permettre de mieux appréhender les règles qui régissent la genèse de ces solides. Les nouvelles zéolithes obtenues dans le cadre de la thèse seront étudiées pour des applications dans le domaine de la catalyse, l'adsorption de COVs ainsi que le stockage d'énergie mécanique au sein de notre axe ou en collaboration avec des partenaires académiques ou industrielles.

[1] A. Ryzhikov, H. Nouali, T.J. Daou and J. Patarin, PCCP, **20**, 6462 (2018).

[2] A.F. Cosserson, T.J. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne and V. Tchamber, Microporous and Mesoporous Materials, **173**, 147 (2013).

[3] J.-L. Paillaud, P. Caultet, J. Brendlé, A. Simon-Masseron and J. Patarin, The Fluoride Route: A Good Opportunity for the Preparation of 2D and 3D Inorganic Microporous Frameworks, Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization & Properties of Nanostructured Solids, John Wiley & Sons, Ltd, 2010, pp. 489-518.