

## Nouveaux matériaux host-guest zéolithe-cation organique

**UMR – Équipe** : Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253) – Département D4

**Directeurs et encadrants de la thèse** : Dir. Bruno Alonso – Co-dir. Julien Haines

**Début de la thèse** : 1<sup>er</sup> octobre 2023

**Financement** : Contrat doctoral MESRI

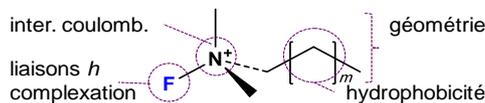
Cette thèse initie de nouvelles recherches sur des matériaux host-guest. Des intermédiaires de synthèse OSDA-zéolithe seront conçus comme des matériaux à part entière avec des coefficients de dilatation ajustables.

• **Contexte** Les zéolithes – aluminosilicates cristallins microporeux – sont très largement employées pour des applications industrielles (détergents, catalyse hétérogène) grâce à leurs propriétés d'adsorption, d'échange ionique et leur réactivité. Ces matériaux peuvent être synthétisés à l'aide de cations organiques structurants (Organic Structure Directing Agents, OSDAs) tels que des tétraalkylammoniums (schéma ci-dessous). En vue des applications classiques, les OSDAs sont éliminés pour libérer la porosité. La géométrie de ces OSDAs et leurs interactions avec le réseau inorganique, que nous étudions finement,<sup>1</sup> permettent de varier les propriétés des zéolithes. Aussi de légères modifications chimiques des OSDAs peuvent introduire des effets



Exemples de zéolithes

### Agents structurants organiques (OSDA)



→ texture, morphologie (2D, 3D), sites actifs

importants en terme de désordre et de transitions de phase.<sup>2</sup> Par ailleurs, les pores ont été employés pour initier des réactions de polymérisation et créer des matériaux composites.<sup>3</sup> En parallèle, on a montré comment l'adsorption d'O<sub>2</sub> sous pression module les coefficients de dilatation thermique des zéolithes, de façon différenciée selon les axes cristallographiques.<sup>4</sup>

• **Sujet de thèse** L'objectif de cette thèse est l'élaboration de nouveaux matériaux host-guest zéolithiques contenant les OSDAs et présentant des coefficients de dilatation thermique ajustables. Les OSDAs, donneront lieu à des interactions non covalentes ou, de façon novatrice, à des liens covalents avec la charpente zéolithique. L'approche méthodologique comprendra :

(1) la synthèse d'OSDAs et des matériaux. Les OSDAs seront synthétisés en fonction des besoins, notamment pour l'introduction de liens covalents (collab. P. Hesemann, ICGM). Les zéolithes visées possèdent des coefficients de dilatation négatifs sur toute leur gamme de stabilité ou après transition de phase.

(2) l'étude des interactions et des effets structuraux induits par les OSDAs à différentes échelles et températures, à l'aide de techniques spectroscopiques (RMN, Raman) et de diffraction X, de la résolution de structures (collab. A. van der Lee, IEM) et de la chimie théorique (DFT, QM/MM, collab. T. Mineva, ICGM).

(3) l'amélioration et l'optimisation des propriétés de dilatation thermique nulle selon une ou plusieurs directions cristallines à partir de ces études (avec une boucle de rétroaction sur les synthèses).

Le design de matériaux host-guest à coefficient de dilatation thermique nul s'inscrit dans les recherches sur les composants pour la mécanique, l'électronique et l'optique de précision.

• **Profil et environnement** Nous recherchons un(e) étudiant(e) ayant un profil *chimie des matériaux*, de préférence avec des bases en spectroscopie et/ou cristallographie, avec un fort intérêt pour les études physico-chimiques et souhaitant s'impliquer dans des collaborations pluridisciplinaires. La thèse bénéficiera des compétences et des équipements du plateau technique local et de grands instruments (synchrotrons, RMN).

Contacts : B. Alonso / [bruno.alonso@enscm.fr](mailto:bruno.alonso@enscm.fr) - J. Haines / [julien.haines@umontpellier.fr](mailto:julien.haines@umontpellier.fr)

<sup>1</sup> T. Mineva et al. *ChemPhysChem*, **21**, 149 (2020) (<https://doi.org/10.1002/cphc.201900953>).

<sup>2</sup> M. Fabbiani et al. *Chem. Mater.*, **34**, 1, 366 (2022) (<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03721>).

<sup>3</sup> F. G. Alabarse et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 27237 (2021) (<https://doi.org/10.1021/acsami.1c00625>).

<sup>4</sup> F. Alabarse et al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 9390 (2022) (<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c02718>).