

Madame Athulya NADOL

Spécialité "Chimie des matériaux - UCCS"

Soutiendra publiquement ses travaux de thèse intitulés

*Etude de l'adsorption de gaz et de vapeur d'eau dans les MOF par RMN du solide*

dirigés par Madame Frédérique POURPOINT et Monsieur Christophe VOLKRINGER

Soutenance prévue le **mardi 10 décembre 2024** à h00

Lieu : Amphithéâtre Michel Delhay, Cité scientifique, Avenue Paul Langevin, 59655 Villeneuve d'Ascq

Salle : Amphithéâtre Michel Delhay

## Composition du jury proposé

|                             |                                                                                                         |                          |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Mme<br>Frédérique POURPOINT | Centrale Lille Institut                                                                                 | Directrice de<br>thèse   |
| M.<br>Christophe VOLKRINGER | Centrale Lille Institut                                                                                 | Co-directeur de<br>thèse |
| M. Christian BONHOMME       | LCMCP, UMR 7574, Sorbonne Université, CNRS, 75005<br>Paris, France                                      | Rapporteur               |
| M. Pierre FLORIAN           | CNRS, CEMHTI UPR3079, Université d'Orléans, F-45071<br>Orléans, France                                  | Rapporteur               |
| Mme Danielle LAURENCIN      | ICGM - UMR5253, Pôle Chimie, Balard Recherche 1919,<br>route de Mende 34293 MONTPELLIER cedex 5, France | Examinatrice             |
| M. Laurent LE POLLES        | ENSCR, UMR 6226 (UL-CNRS) Ecole Nationale Supérieure<br>de Chimie de Rennes                             | Examineur                |

**Mots-clés :** RMN, MOF, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,

## Résumé :

Les composés de type Metal-Organic Frameworks (MOF) ont suscité un grand intérêt ces dernières années en raison de leur remarquable diversité structurale et de leur large éventail d'applications potentielles. La résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides permet une étude approfondie des différents éléments constituant la structure des MOF, offrant des informations précieuses sur leur environnement local et leurs interactions. De plus, la nature poreuse des MOF permet l'adsorption de molécules gazeuses, dont l'orientation, les sites d'adsorption et la dynamique au sein de la matrice des MOF peuvent être efficacement caractérisés à l'aide de la RMN. Dans cette thèse, nous avons exploré les propriétés d'adsorption du CO<sub>2</sub> dans la série de MOFs UiO-66 en utilisant des techniques avancées de RMN. Cette recherche a permis de distinguer le CO<sub>2</sub> physisorbé du CO<sub>2</sub> chimisorbé, de mettre en évidence des sites d'adsorption spécifiques et de fournir des informations précieuses sur les interactions entre le CO<sub>2</sub> et la structure des MOF. En outre, la thèse a abordé la stabilité des MOF dans des conditions humides, essentielle pour les applications de stockage des gaz. La stabilité à la vapeur d'eau de trois MOF de la famille UiO-66 a été étudiée, en utilisant pour la première fois la RMN à haut champ du <sup>91</sup>Zr pour évaluer les changements structuraux dans les clusters de Zr sous flux de vapeur à

des températures comprises entre 80 et 200 °C. Les composés UiO-66 et UiO-66-Fum restent stables, tandis que UiO-67-NH<sub>2</sub> se dégrade à des températures basses mais se reste stable à 200 °C en raison de la réduction de la condensation de l'eau. Une seconde étude porte sur l'utilisation la RMN à haut champ du <sup>91</sup>Zr et du <sup>47/49</sup>Ti pour examiner le UiO-66(Zr/Ti) bimétallique révélant comment l'insertion au Ti influence l'environnement du Zr. Nous avons également étudié l'insertion de D<sub>2</sub> dans le MIL-96 (Al). Deux signaux distincts ont été observés dans l'expérience RMN 2H en rotation à l'angle magique, correspondant à deux sites d'adsorption identifiés. Nous avons pu identifier un échange entre ces sites. Après quelques mois, le spectre RMN 2H est radicalement différent, ce qui prouve un changement dans l'interaction entre le D<sub>2</sub> et le MOF. Ces résultats soulignent le potentiel des MOF avec des pores de taille microscopique en tant que matériaux prometteurs pour le stockage de H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>. La capacité de la RMN à fournir des informations détaillées à la fois sur la structure du MOF et sur les molécules invitées en fait un outil indispensable pour faire progresser la compréhension des MOF et leurs applications potentielles, contribuant ainsi au développement de matériaux haute performance pour les applications énergétiques.