

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Monsieur Benhur MEKONNEN

Candidat au Doctorat de Chimie,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

Synthèse et caractérisation de matériaux microporeux : vers un adsorbant modulable et un matériau modèle simple pour l'étude de déformations induites par l'adsorption en milieu microporeux

Dirigée par Monsieur Joachim ALLOUCHE et Monsieur DAVID GREGOIRE

le 17 janvier 2025 à 14h00

Lieu : Technopôle Helioparc 2 avenue P. Angot 64053 Pau Cedex 9

Salle : Amphithéâtre IPREM

Composition du jury :

M. Joachim ALLOUCHE, Chargé de recherche CNRS HDR	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
M. David GREGOIRE, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
M. Antoine BOUSQUET, Maître de conférences HDR	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-encadrant de thèse
Mme Delphine FLAHAUT, Maître de conférences	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Co-encadrante de thèse
M. Peter CORMACK, Professeur	Université de Strathclyde	Rapporteur
M. Alain WALCARIUS, Directeur de recherche CNRS	Université de Lorraine	Rapporteur
Mme Vanessa FIERRO, Directeur de recherche CNRS	Université de Lorraine	Examinatrice
M. Cédric BOISSIERE, Directeur de recherche CNRS	Sorbonne Université	Examineur

Mots-clés : déformation induite par adsorption, sol-gel, Revêtement au trempé, dépôt électrochimique, Polymères hyper-réticulés

Résumé :

Un matériau nanoporeux composé de domaines microporeux ($d < 2 \text{ nm}$), mésoporeux ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) et macroporeux ($100 \text{ nm} > d > 50 \text{ nm}$), permet le transport de masse à travers les méso/macropores et un stockage significatif de fluide par unité de masse dans les micropores. En raison de la taille de ces derniers, les interactions fluide-fluide et fluide-solide dans les micropores peuvent exercer une contrainte immense sur la matrice solide, entraînant des déformations instantanées pouvant, par exemple, provoquer un gonflement du matériau et réduire sa capacité de transport de masse, diminuant ainsi la fonctionnalité du matériau poreux. L'impact majeur de la déformation induite par adsorption sur l'élaboration et la caractérisation des futurs matériaux nanoporeux fonctionnels souligne la nécessité d'un modèle prédictif précis, validé expérimentalement avec des matériaux pertinents. Ce travail comporte deux parties sur l'élaboration de matériaux microporeux. Dans la première partie, nous abordons la synthèse en trois étapes (dans l'ordre : polymérisation radicalaire en masse, fonctionnalisation et hyperréticulation) de polymères hyperréticulés (HCP) fluorés et fonctionnalisés, issus de trois monomères fonctionnels : divinylbenzène, chlorure de vinylbenzyle et pentafluorostyrène. Les propriétés texturales des HCP se sont révélées fortement influencées par le rapport initial des monomères. Celui-ci a été optimisé pour trouver un compromis raisonnable entre propriétés texturales et degré de fonctionnalisation. Une voie rapide, sélective et économe en énergie, la réaction para-fluoro-thiol, a permis de fonctionnaliser le groupement pentafluorobenzène avec divers thiols facilement disponibles (sulfonate, alkyle, amine, hydroxyle), produisant des HCP fonctionnalisés avec des groupements chimiques variés. La performance d'adsorption du CO_2 à haute pression a été évaluée par manométrie. Les résultats ont montré des variations dues à la présence de groupes fonctionnels à pression ambiante et ont souligné l'importance des propriétés texturales, notamment du volume microporeux, pour les performances de sorption à haute pression, avec une probable contribution du gonflement induit par adsorption des HCP. La deuxième partie porte sur la synthèse de films de silice microporeux à partir de composés organosilanes dipodaux. Après évaluation de plusieurs techniques, notamment l'auto-assemblage assisté par voie électrochimique (EASA), le dépôt en solution de Stöber et l'auto-assemblage induit par évaporation (EISA), cette dernière a été choisie pour produire des films uniformes et sans fissures. Ces films serviront de matériau modèle simple pour des expériences préliminaires visant la validation expérimentale d'un modèle de poromécanique. Une série de films a d'abord été élaborée à partir de cinq précurseurs organosilanes dipodaux par coulée de solvant, afin d'identifier les précurseurs et protocoles adaptés à l'obtention de films nanoporeux. Trois de ces précurseurs ont permis d'obtenir des films nanoporeux présentant une dispersion de PSD variable, comme le montre la porosimétrie à l'Ar. En conséquence, ils ont été sélectionnés pour élaborer des films minces par trempage. Deux types de substrats (PVC et plaquettes de Si) ont été utilisés, et la vitesse de retrait a été ajustée pour produire des films uniformes et sans fissures. Les films déposés sur plaquettes de Si en régime drainant ont été choisis pour mener des études de déformation induite par sorption d'eau à l'aide de la porosimétrie ellipsométrique environnementale (EEP). Au cours de quatre cycles continus d'adsorption/désorption, les résultats ont révélé que la chimisorption de l'eau entraînait une modification progressive des propriétés d'adsorption et de déformation de tous les matériaux entre les cycles. Un gonflement monotone a été observé pour deux matériaux, tandis qu'une contraction suivie d'un gonflement, typique de la condensation capillaire, a été notée pour un film.