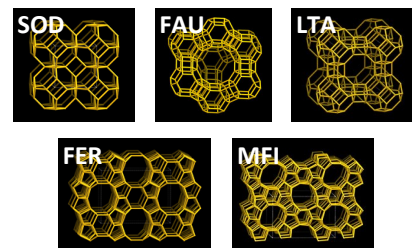


Nouveaux matériaux host-guest zéolithe-cation organique

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

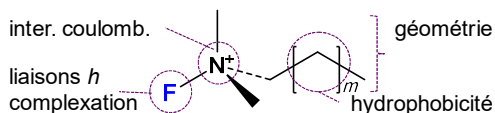
Les zéolithes – aluminosilicates cristallins microporeux – sont très largement employées pour des applications industrielles (détergents, catalyse hétérogène) grâce à leurs propriétés d'adsorption, d'échange ionique et leur réactivité. Ces matériaux peuvent être synthétisés à l'aide de cations organiques structurants (Organic Structure Directing Agents, OSDAs) tels que des tétraalkylammoniums (schéma ci-dessous). Dans le cadre des applications classiques, les OSDAs sont ensuite éliminés pour libérer la porosité. La géométrie de ces OSDAs ainsi que leurs interactions avec le réseau inorganique, que nous étudions finement,¹ permettent de varier la composition, la texture poreuse et la morphologie des zéolithes. Nous avons montré récemment que de légères modifications chimiques des



Exemples de zéolithes

OSDAs peuvent introduire des effets importants en terme de désordre structural et de transitions de phase.² Par ailleurs, les pores peuvent être employés pour initier des réactions de polymérisation et créer des matériaux composites.³ En parallèle, un exemple récent a montré au laboratoire comment l'adsorption d'O₂ sous pression module les coefficients de dilatation thermique des zéolithes, de façon différenciée selon les axes cristallographiques.⁴

Agents structurants organiques (OSDA)



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

• Sujet de thèse

L'objectif principal de cette thèse est l'élaboration de nouveaux matériaux host-guest zéolithiques contenant les OSDAs utilisés pour leur synthèse et présentant des coefficients de dilatation thermique ajustables (nuls, anisotropes). Les OSDAs, élaborés à façon, 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 nouveaux 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, dans des domaines aussi variés que l'aérospatiale et les prothèses.

• 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 se déroulera à l'ICGM (<http://www.icgm.fr>) sous la direction de B. Alonso et la co-direction de J. Haines. Elle bénéficiera des compétences et des équipements du plateau technique local. Des expériences seront planifiées sur des grands instruments (synchrotrons, hauts champs magnétiques). Le contrat doctoral est financé par une allocation ministérielle.

Contacts : Bruno Alonso / bruno.alonso@enscm.fr / <https://www.icgm.fr/Bruno-Alonso>

Julien Haines / julien.haines@umontpellier.fr / <https://www.icgm.fr/Julien-Haines/>

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

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

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

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