Offre de thèse

Sels alcalins de polyoxométallates luminescents sans lanthanides durables et recyclables pour la détection de l'eau

Mots clés : Polyoxométallates, hydrates, photoluminescence, détection de l'eau, recyclage.

Contexte : La détection et la quantification de l'eau, sous forme de trace dans les liquides, ou sous forme d'humidité relative (HR) dans l'air, sont essentielles dans de nombreux secteurs d'activité, tels que l'industrie des solvants, le stockage des aliments et des médicaments, l'extension de la durée de vie des batteries lithium-ion et l'amélioration de la qualité de l'air intérieur.[1–5] Ces dernières années, les détecteurs photoluminescents, qui peuvent répondre à la présence d'eau par une modification de leur signal d'émission, sont considérés comme une alternative prometteuse aux techniques analytiques traditionnelles, en raison de leur réponse plus rapide, de leur sensibilité plus élevée et de leur capacité de détection en temps réel.[6–9] Cependant, la plupart des matériaux étudiés pour cette application souffrent encore de voies de synthèse complexes, utilisant des réactifs toxiques ou des éléments hautement critiques, d'une faible sélectivité ou d'une durabilité limitée. De plus, leur recyclage n'a jamais été envisagé. **Par conséquent, la conception de nouveaux détecteurs luminescents stables, réutilisables et recyclables reste à développer.**

Position : Ce projet de thèse vise à étudier le potentiel de nouveaux sels alcalins anhydres photoluminescents à base du polyoxométallate sans lanthanide $[SbW_6O_{24}]^{7-}$ (**SbW_6**) (Fig. 1a), pour détecter l'humidité relative dans l'air et l'eau à l'état de traces dans les solvants organiques. Ces matériaux sont élaborés en milieu aqueux, selon des voies de synthèse respectueuses de l'environnement et peu couteuses en énergie.[10] En présence de molécules d'eau, ils se réhydratent rapidement, provoquant une extinction de leur luminescence (Figs. 1a-b). La variation du signal lumineux est corrélée à la teneur en eau du milieu, que ces phases détectent avec une sensibilité et une sélectivité élevées. Une étude récente a démontré que le matériau $Na_7[SbW_6O_{24}]$ est capable de sonder l'humidité dans l'air avec une limite de détection (LOD) de 2.2% HR (Fig. 1c), comparable à celles des détecteurs luminescents les plus efficaces.[11] Après usage, les phases anhydres sont régénérables par chauffage modéré (T ≤ 200 °C) et elles peuvent être recyclées en une étape dans l'eau.

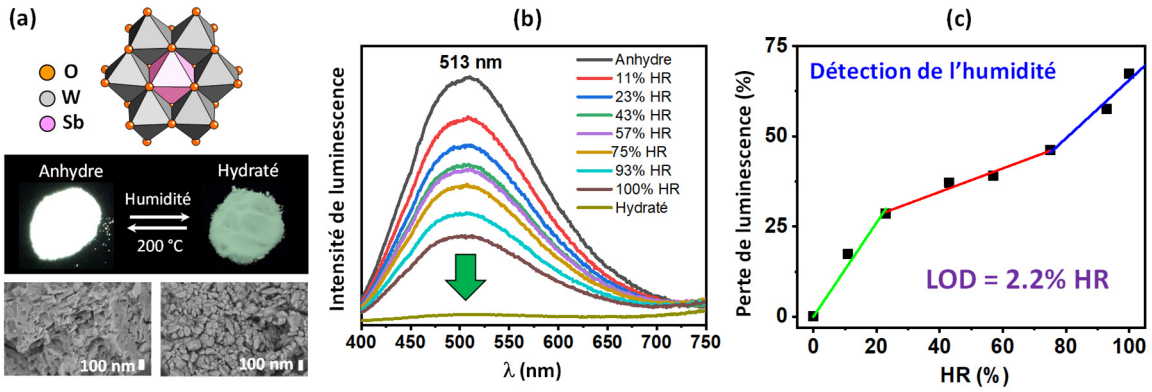

Fig. 1 (a) Structure de l'entité $[SbW_6O_{24}]^{7-}$, microstructures et luminescence (λ_{ex} = 254 nm) des matériaux $Na_7[SbW_6O_{24}]$ (déshydraté) et $Na_7[SbW_6O_{24}]\cdot 16H_2O$ (hydraté). (b) Spectre d'émission de $Na_7[SbW_6O_{24}]$ exposé pendant 1h à différents taux d'humidité relative (HR). (c) Perte de luminescence en fonction de HR et limite de détection (LOD) de $Na_7[SbW_6O_{24}]$.

Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour rationnaliser la réactivité complexe de ces matériaux vis-à-vis de l'eau et comprendre leur mécanisme de détection. En effet, les processus d'hydratation/déshydratation des phases anhydres mettent en jeu la formation de plusieurs hydrates intermédiaires. Leur luminescence varie en fonction de leur degré d'hydratation et leur stabilité dépend de la température et de la teneur en eau du milieu.

Description du projet : Le premier objectif est d'enrichir cette classe de matériaux, au travers d'une recherche prospective de nouvelles phases, qui varieront selon la nature et le rapport des ions alcalins et leur degré d'hydratation. De nouvelles voies de cristallisation des hydrates intermédiaires seront explorées, en élaborant des diagrammes de phase binaires et/ou ternaires (sels de $\mathbf{SbW_6}$-eau-et/ou solvant anhydre). Les structures cristallines des phases métastables seront résolues par diffraction des rayons X, des neutrons (pour des matériaux deutérés) et des électrons. Des méthodes d'analyses structurales avancées, telles que la méthode d'entropie maximum (MEM) appliquée à la diffraction des rayons X, seront utilisées pour caractériser les réseaux de liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau et la surface des entités $\mathbf{SbW_6}$ et responsables des processus d'extinction de la luminescence. Les protocoles de recyclage des matériaux seront également optimisés.

Le second objectif vise à rationaliser les processus d'hydratation/déshydratation de ces composés. Grâce à des techniques dédiées à l'étude des équilibres thermodynamiques solide/vapeur (gravimétrie de sorption de vapeur d'eau, diffraction des rayons X et microscopie sous humidité contrôlée), les domaines de stabilité en humidité de chaque phase seront définis. Enfin, les cinétiques des conversions de phase seront étudiées, pour sonder l'impact de la microstructure des solides sur leurs vitesses d'hydratation.

Le troisième objectif consiste à déterminer les performances de détection des phases anhydres seules ou incorporées dans des polymères, afin d'élaborer des dispositifs de détection avec une meilleure applicabilité. Ceci sera réalisé en étudiant les propriétés photophysiques (absorption et émission) des sels alcalins de $\mathbf{SbW_6}$ et en les confrontant avec leur composition chimique et leur structure cristalline, pour mettre en évidence les corrélations pertinentes. Un grand défi consistera à caractériser *in situ* les propriétés de luminescence des matériaux exposés à des taux d'humidité variables dans l'air, ou dispersés dans des solvants organiques contenant différentes teneurs en eau. Ces études viseront à corréler la composition, la structure et la microstructure des sels avec leurs paramètres de détection (gamme de détection, LOD, sensibilité, vitesse de détection).

Environnement : Cette thèse fait partie du projet **ALPS-Water** (ANR-24-CE08-4167), financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Son consortium réunit trois partenaires universitaires ayant des cultures, des compétences et des ressources complémentaires. L'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) Jean Rouxel (http://www.cnrs-imn.fr) possède une expertise reconnue en synthèse de matériaux photoactifs à base de polyoxométallates.[10–13] Le laboratoire Sciences et Méthodes Séparatives (SMS) (https://labsms.univ-rouen.fr) est expert dans l'élaboration de diagrammes de phase, ainsi qu'en physico-chimie des hydrates.[14–16] Le laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces (PBS) (https://www.pbs.cnrs.fr) apporte son expertise dans la fabrication de matériaux polymères.[17,18] Le/la doctorant(e) réalisera principalement ses activités de recherche à l'IMN, au sein de l'équipe Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le Stockage (MIOPS) et effectuera plusieurs séjours courts au SMS. Il/elle étudiera également à l'IMN les propriétés optiques des composites $\mathbf{SbW_6}$@ polymères, préalablement élaborés au PBS. Ce sujet de recherche offre au(à la) candidat(e) l'opportunité d'acquérir des connaissances et un savoir-faire pluridisciplinaires en chimie inorganique pour la préparation des sels alcalins de $\mathbf{SbW_6}$, en physico-chimie des hydrates pour l'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'eau, ainsi qu'en caractérisations photophysiques

pour évaluer leurs performances de détection. En outre, le/la candidat(e) aura la possibilité de développer des compétences dans une grande variété de techniques de caractérisation : diffraction des rayons X (monocristal et poudre), spectroscopies vibrationnelles (IR, Raman) et optiques (absorption UV-visible, photoluminescence stationnaire et résolue en temps), analyses thermiques et GVS, microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET). Enfin, Il(elle) aura l'occasion de présenter ses résultats de recherche lors de congrès nationaux et internationaux.

Profil du/de la candidat(e) : Ce projet de recherche s'adresse à un(e) étudiant(e) diplômé(e) (ou en cours d'obtention du diplôme) d'un M2 (ou équivalent) centré sur l'étude des matériaux et/ou la chimie du solide, extrêmement motivé(e) par la synthèse exploratoire et possédant un gout prononcé pour les sujets transdisciplinaires (chimie inorganique, physico-chimie des hydrates, photophysique, sciences des matériaux). Les compétences attendues et nécessaires sont : une expérience en synthèse inorganique (stage M1 et/ou M2) et une aisance avec les outils usuels de caractérisations de chimie des matériaux. Des compétences en caractérisations optiques seraient appréciées, sans être pour autant indispensables.

Début de la thèse : Octobre 2025

Le dossier de candidature (Curriculum Vitae, relevés de notes M1 et M2 (ou équivalents), lettre de motivation) est à envoyer aux trois encadrants de la thèse.

Encadrement de la thèse :

Directeur (IMN)	Co-directeur (IMN)	Co-directeur (SMS)
Pr. Rémi DESSAPT	Pr. Olivier HERNANDEZ	Dr. Yohann CARTIGNY
remi.dessapt@cnrs-imn.fr	olivier.hernandez@cnrs-imn.fr	yohann.cartigny@univ-rouen.fr
☏: +33 (0)2 40 37 39 53	☏: +33 (0)2 40 37 64 49	☏: +33 (0)2 35 52 29 54

Références :

(1) H. S. Jung, P. Verwilst, W. Y. Kim and J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 1242–1256.
(2) Z. Ma, T. Fei and T. Zhang, *Sens. Actuators, B*, 2023, **376**, 133039.
(3) M. Cortes-Clerget, J. Yu, J. R. A. Kincaid, P. Walde, F. Gallou and B. H. Lipshutz, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 4237–4266.
(4) A. W. Newman, S. M. Reutzel-Edens and G. Zografi, *J. Pharm. Sci.*, 2008, **97**, 1047–1059.
(5) X. Ren, J. Wang, Z. Peng and L. Lu, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 231–237.
(6) Y. Guo and W. Zhao, *Analyst*, 2019, **144**, 388–395.
(7) J. Chen, Y. Guo, B. Chen, W. Zheng, X. Zhang, X. Wei, Y. Cao, H. Suo and F. Wang, *Adv. Opt. Mater.*, 2024, 2400147.
(8) D. Xia, J. Li, W. Li, L. Jiang and G. Li, *J. Lumin.*, 2021, **231**, 117784.
(9) W. Xu, F. Li, Z. Cai, Y. Wang, F. Luo and X. Chen, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9651–9655.
(10) A. Bagghi, R. Ghena, N. Gautier, N. Stephant, P. Deniard and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 16040–16052.
(11) A. Bagghi, P. Deniard, Y. Cartigny and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2024, **12**, 1474–1484.
(12) P. Bolle, H. Serier-Brault, R. Génois, E. Faulques, A. Boulmier, O. Oms, M. Lepeltier, J. Marrot, A. Dolbecq, P. Mialane and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 11392–11395.
(13) P. Bolle, Y. Chéret, C. Roiland, L. Sanguinet, E. Faulques, H. Serier-Brault, P.-A. Bouit, M. Hissler and R. Dessapt, *Chem. Asian J.*, 2019, **14**, 1642–1646.
(14) L. Yuan, E. Horosanskaia, F. Engelhardt, F. Edelmann, N. Couvrat, M. Sanselme, Y. Cartigny, G. Coquerel, A. Seidel-Morgenstern and H. Lorenz, *Cryst. Growth Des.*, 2019, **19**, 854–867.
(15) Y. Amharar, S. Petit, M. Sanselme, Y. Cartigny, M.-N. Petit and G. Coquerel, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 2453–2462.
(16) B. Fours, Y. Cartigny, S. Petit and G. Coquerel, *Faraday Discuss.*, 2015, **179**, 475–488.
(17) F. Sellami, S. Marais, O. Kebiche-Senhadji, Y. Kobzar and K. Fatyeyeva, *Chem. Eng. J.*, 2024, **493**, 152056.
(18) Y. Prykhodko, A. Martin, H. Oulyadi, S. Marais and K. Fatyeyeva, *J. Membr. Sci.*, 2023, **673**, 121386.