

Synthèses, caractérisations et mise en forme de matériaux à clusters pour la conception de vitrage à contrôle solaire.

Mots clés : clusters de métaux de transition, chimie du solide, caractérisations, structures cristallines et électroniques, propriétés optiques, intégrations, fonctionnalisation de surfaces par des films composites.

Contexte. Ce sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR CLIMATE porté par une collaboration internationale entre l'équipe Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, l'UMI LINK 3629 de Tsukuba (Japon) et Saint-Gobain Recherche (Aubervilliers).

Objectifs. CLIMATE est un projet qui a pour but de concevoir de nouveaux matériaux dédiés aux économies d'énergie en utilisant une approche combinant expérimentation et théorie. Ces matériaux permettront de contrôler l'éclairage solaire et les flux de chaleur dans les bâtiments (diminution des coûts de climatisation et d'isolation). CLIMATE vise à (i) développer des matériaux composites à base de clusters métalliques présentant des propriétés d'absorption UV et de sélectivité infrarouge pour les incorporer dans une matrice de silice et à (ii) étudier leur utilisation comme revêtement pour la conception de vitrage à contrôle solaire.^[1, 2]

Le travail de thèse proposé consistera dans un premier temps à élaborer, à optimiser la composition et à caractériser des briques fonctionnelles à clusters possédant à la fois une bonne absorption dans l'UV et dans le proche IR. Dans un second temps, ces briques seront utilisées pour la fonctionnalisation de surfaces de verre par des procédés de dépôts en solutions de couches minces à base de silice hybride. Ces briques fonctionnelles de formule $[M_6X_{12}X^a_6]^{n-}$ (M = élément de transition ; X = halogène) sont constituées d'un cluster octaédrique M_6 environné par 12 ligands *innere* pontant les arêtes de l'octaèdre et par 6 ligands terminaux (Fig. 1). Le travail portera sur la synthèse de nouveaux composés basés sur des motifs $[Ta_{6-x}M'_xX_{12}]X^a_6]^{n-}$ à clusters hétérométalliques ($M' = Nb, Mo$ ou élément 3d) puis à l'étude de leurs propriétés optiques à l'état solide, en solution et après dépôt. Le travail expérimental sera optimisé par une approche computationnelle consistant à étudier les structures électroniques des motifs visés et leurs propriétés optiques et vibrationnelles.

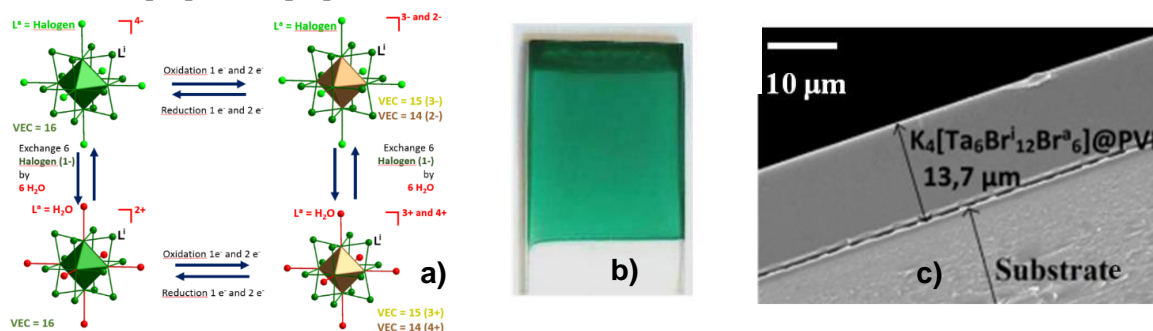


Figure 1. a) Représentation de l'évolution des motifs $[M_6X_{12}X^a_6]^{n-}$ en fonction des mécanismes d'oxydo-réduction et d'échange de ligands. Images (b) d'un composite à clusters déposé sur une lame de verre et (c) d'une analyse par microscopie électronique à balayage du même échantillon.

Le travail de thèse consistera à : (i) synthétiser des composés inorganiques par chimie du solide à haute température, (ii) calculer les structures électroniques et simuler les propriétés vibrationnelles et optiques des nouveaux motifs, (iii) optimiser les synthèses de nouvelles phases (utilisation d'une DSC spécifique), (iv) mesurer les propriétés optiques et vibrationnelles à l'état solide, en solution et dans des matrices à base de silice, (v) préparer les solutions de dépôts et réaliser les modifications de surface des verres, (vi) déterminer les propriétés physico-structurales, optiques et mécaniques des composés et des surfaces fonctionnelles obtenus.

Le (ou la) candidat(e) recruté(e) sera amené(e) à effectuer un séjour de six mois à l'UMI LINK de Tsukuba ainsi que plusieurs courts séjours au Centre Saint-Gobain d'Aubervilliers.

Contacts : Stéphane Cordier (UMR ISCR-CSM stephane.cordier@univ-rennes1.fr) ; Karine Costuas (UMR ISCR-CTI karine.costuas@univ-rennes1.fr) ; Fabien Grasset (UMI LINK – fabien.grasset@univ-rennes1.fr).

1. A. Renaud, M. Wilmet, T. G. Truong, M. Seze, P. Lemoine, N. Dumait, W. Chen, N. Saito, T. Ohsawa, T. Uchikoshi, N. Ohashi, S. Cordier and F. Grasset - *Transparent Tantalum Clusters-based UV and IR Blocking Electro-chromic Devices*. **J. Mater. Chem. C**, **5** (2017) **8160-8167**. 2. T. K. N. Nguyen, A. Renaud, M. Wilmet, N. Dumait, S. Paofai, B. Dierre, N. Ohashi, S. Cordier, F. Grasset, T. Uchikoshi - *New ultra-violet and near-infrared blocking filters for saving energy application: Fabrication of tantalum metal atom cluster-based nanocomposite thin films by electrophoretic deposition*. **J. Mater. Chem. C**, **5** (2017) **10477-10484**.