



Projet de thèse 2023-2026

## Tandems clusters-polyoxométallates éco-compatibles pour la production d'hydrogène : des assemblages moléculaires au dispositif.

Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226) – Univ. Rennes  
Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (UMR 8214) – CNRS/Université Paris-Saclay

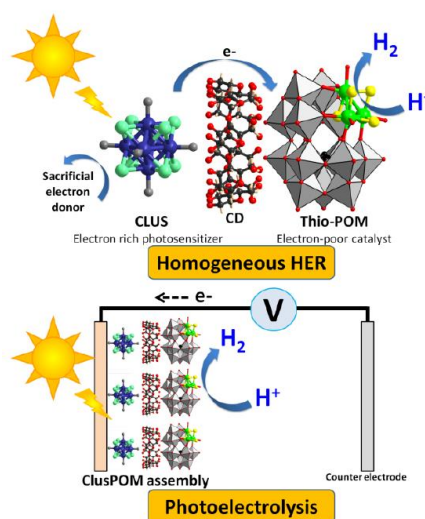
### Compétences recherchées :

- cursus Master 2
- motivation pour la chimie expérimentale et la chimie-physique
- maîtrise de l'anglais
- capacité à travailler en équipe, bonne organisation
- documents demandés: CV, résultats M1, rapport de stage M1 (ou L3), en vue d'un entretien

### Descriptif :

#### Contexte scientifique :

Le sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR CLUSPOM-H2 qui vise à développer des photosystèmes intégrables dans des systèmes de conversion de l'énergie solaire en énergie chimique via la production d'hydrogène. Le projet se focalise i) sur la mise au point de systèmes photocatalytiques écocompatibles et exempts d'éléments stratégiques et ii) sur leur intégration dans des photoélectrodes. Les photosystèmes visés sont basés sur l'association de briques moléculaires à base de molybdène dont les propriétés physiques sont complémentaires : des clusters métalliques et des polyoxométallates (POM). Le cluster agira comme un photosensibilisateur robuste pour l'absorption de lumière et la génération de paires électrons/trous et le POM servira de catalyseur de réaction pour la réaction de réduction de protons et la formation de H<sub>2</sub>.



#### Sujet :

Le travail à l'ISCR portera sur les études des propriétés optiques et photoélectrochimiques de briques moléculaires contenant des clusters métalliques de types  $[\{Mo_6I_8\}Cl^{3-}]^{2-}$  et

$[\{W_6I_8\}Cl_6]^{2-}$ . Après dépôt sur des surfaces conductrices ou semi-conductrices (i.e. NiO, TiO<sub>2</sub>, ITO), les diagrammes d'énergie des photoélectrodes ainsi réalisées seront établis à partir de mesures électrochimiques, de spectroscopie de photoémission X (XPS) et de spectroscopie d'impédance complexe. La localisation des niveaux d'énergie des couches à base de clusters permettra alors de choisir la brique moléculaire complémentaire : le POM favorisant un transfert de charge efficace. Les assemblages cluster-POM (CLUSPOM) seront ensuite réalisés *via* un connecteur organique, un 'linker' de type  $\gamma$ -cyclodextrine, et les interactions entre les briques moléculaires seront étudiées. L'ensemble du système CLUSPOM sera finalement recouvert d'un polymère protecteur afin d'éviter les phénomènes de relargage de cluster et/ou de POM.

Le travail à l'ISMO portera sur l'étude des transferts de charges et d'électrons dans ces tandems. Grâce à des mesures combinant spectroscopies d'absorption et d'émission stationnaires et résolues en temps, les processus en compétition seront analysés et les conditions favorisant un rendement quantique de transfert de charge élevé seront identifiées. Ces mesures exploiteront des dispositifs d'absorption transitoire femtoseconde et nanoseconde pour des mesures sur une large plage temporelle (*fs-ms*), ainsi que des mesures de luminescence de la picoseconde à la microseconde. Le défi portera sur les comparaisons de la dynamique dans les états électroniques excités des clusters en présence de POM et les états à séparation de charges, entre les expériences réalisées en solution homogène avec celles réalisées directement sur les photoélectrodes préparées à l'ISCR.

Le projet de thèse implique que le doctorant, principalement localisé à l'ISCR, effectuera des missions régulières et de longues durées à l'ISMO afin d'avancer efficacement sur le développement des photosystèmes.

**Financement** ANR CLUSPOM-H2, 2044 € brut.

#### **Contacts** ISCR

- Adèle Renaud – ([adele.renaud@univ-rennes1.fr](mailto:adele.renaud@univ-rennes1.fr)) équipe Chimie du Solide et Matériaux.
- Stéphane Cordier - ([stephane.Cordier@univ-rennes1.fr](mailto:stephane.Cordier@univ-rennes1.fr)) équipe Chimie du Solide et Matériaux.

#### **Contacts** ISMO

- Thomas Pino – ([Thomas Pino" <thomas.pino@universite-paris-saclay.fr>](mailto:thomas.pino@universite-paris-saclay.fr)) équipe Systèmes Moléculaires, Astrophysique et Environnement - SYSTEMAE.
- Minh-Huong Ha-Thi ([minh-huong.ha-thi@universite-paris-saclay.fr](mailto:minh-huong.ha-thi@universite-paris-saclay.fr)) équipe Systèmes Moléculaires, Astrophysique et Environnement - SYSTEMAE.