

MASTER DE CHIMIE DE SORBONNE UNIVERSITE

Proposition de stage 2025-26

Internship Proposal 2025-26

Parcours type(s) / Specialty(ies) :

- ☐ Chimie Analytique, Théorique, Spectroscopies et Electrochimie/ *Analytical, Theoretical Chemistry, Spectroscopies, Electrochemistry*
☒ Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry*
☒ Chimie des Matériaux / *Materials Chemistry*
☐ Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulé / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface

Adresse / *Address* : tour 43-33 3^{ème} étage

Directeur / *Director (legal representative)* : Vincent Vivier

Tél / *Tel* :

E-mail : vincent.vivier@sorbonne-universite.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : Laboratoire de Réactivité de Surface

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Juliette Blanchard

Fonction / *Position* : Directrice de Recherche

Tél / *Tel* : 0144274914

E-mail : juliette.blanchard@sorbonne-universite.fr

Période de stage / *Internship period* * : février-juillet (5 mois)

Titre / Title

Nanoparticules de cobalt supportées pour le stockage de l'hydrogène dans les liquides organiques

Projet scientifique du stage (1 à 2 pages) / Internship scientific Project (1 to 2 pages):

1. Contexte de l'étude

L'hydrogène vert joue un rôle central dans la transition énergétique. Il est produit par électrolyse de l'eau en utilisant des sources d'énergie renouvelables (EnR, par exemple solaire ou éolienne). Outre la production d'hydrogène pour ses différentes applications historiques (synthèse de carburant ou de produits chimiques, d'ammoniac, ou de méthanol), cet hydrogène peut donc être utilisé pour pallier l'intermittence des EnR, et ainsi permettre de stocker l'énergie électrique de manière plus durable (sur des périodes de plusieurs mois pour un stockage saisonnier) qu'avec des batteries (qui ne peuvent stocker l'énergie que pendant quelques heures/jours) ; l'hydrogène est ensuite reconverti en électricité dans une pile à combustible (soit sur place soit après une étape de transport). Malgré son potentiel économique, l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie pose une difficulté majeure : pour son stockage (et son transport), il peut être, soit comprimé pour un stockage à température ambiante, soit liquéfié, ce qui nécessite une température très basse. Cependant ces modes de stockage, qui permettent d'atteindre une capacité énergétique « raisonnable » par unité de volume, à savoir

* min. 5 mois, maximum 6 mois à partir du 26 janv 2026 / *min. 5 months and max. 6 months not earlier than January, 26th 2026.*

Fin des conventions de stage au plus tard le 15/07/2026 ou le 15/09/2026 et le 15 novembre 2026.

End of internship at the latest July 15th, 2026 or September. 15th, 2026 and November 15th, 2026.

- en le comprimant à 700 bar : 7 litres d'hydrogène contiennent autant d'énergie qu'1 litre d'essence ;
- en le liquéfiant pour le comprimer davantage à une température de - 253 °C : 4 litres d'hydrogène liquide équivalent alors à 1 litre d'essence.

présentent des risques, de défis et des coûts élevés en termes de stockage et de transport.

Pour faciliter son transport et son stockage, une approche consiste à stocker chimiquement, et de manière réversible, l'hydrogène. Les molécules organiques utilisées pour cela et appelées LOHC (Liquid Organic Hydrogen Carrier, par exemple la paire dibenzyltoluène (DBT)/18H-DBT)), sont des molécules capables de stocker une fraction volumique importante d'hydrogène (plus précisément, elles doivent atteindre une capacité de stockage volumique similaire à celle d'hydrogène comprimé). Il s'agit donc de molécules que l'on pourra hydrogéner puis déshydrogéner dans des conditions de température le plus douces possibles. Ces deux réactions nécessitent le développement de catalyseurs d'hydrogénation et de déshydrogénation (sans faire appel à une molécule acceptrice d'hydrogène puisque le but est de reformer le dihydrogène). Les catalyseurs les plus utilisés pour ces deux réactions sont à base de nanoparticules de métaux nobles tels que le platine ou le palladium, déposées sur des supports de surface spécifique élevée, tels que la silice, l'alumine ou un charbon actif. Cependant l'utilisation de métaux nobles comme catalyseurs, reste, du fait de leur coût et de leur rareté, un obstacle au développement des LOHC.

2. Description du projet / Description of the project

Le projet, qui est actuellement développé par trois laboratoires de Sorbonne Université (IPCM, MONARIS et LRS) dans le cadre d'une thèse, vise à remplacer ces nanoparticules (NPs) métaux nobles par des NPs de cobalt synthétisées à l'IPCM par dismutation d'un précurseur organométallique du cobalt (I). Les NPs de cobalt obtenues, d'environ 8 nm de diamètre, ont été immobilisées sur différents supports (silice et matériau carboné), pour favoriser leur réutilisation et éviter leur agglomération) et testées avec succès en déshydrogénation de LOHC à base de paires nitrile/amine ($R-C\equiv N$, $R-CH_2-NH_2$). Pour compléter ce travail, il reste à optimiser l'immobilisation sur silice (en testant d'autres fonctionnalisations de la silice) à mieux comprendre le mécanisme et la cinétique de la déshydrogénation par des études spectroscopiques operando (suivi par spectroscopie Raman de la cinétique de déshydrogénation) et à tester ces catalyseurs pour la réaction inverse (hydrogénation de nitriles).

3. Techniques ou méthodes utilisées / Specific techniques or methods

Les techniques et méthodes qui seront mises en œuvre durant ce stage font appel à un large domaine de la chimie et de la chimie physique. Elles impliquent de nombreuses techniques de synthèse en commençant de la synthèse organométallique du précurseur (synthèse sous atmosphère contrôlée), suivie de la formation des particules de cobalt puis de leur immobilisation sur des supports fonctionnalisés.

Ces particules immobilisées seront ensuite testées pour la déshydrogénation d'amines et l'hydrogénation de nitriles (en autoclave sous pression).

Le suivi de ces différentes étapes de synthèse fait appel à plusieurs techniques de caractérisation telles que la RMN pour caractériser le précurseur, la microscopie électronique pour caractériser les nanoparticules. A cela s'ajoute le suivi Raman operando lors de la réaction catalytique et l'analyse des produits des deux réactions (RMN et/ou HPLC).

Le/La candidat(e) devra donc avoir des connaissances et un solide intérêt pour la synthèse en général et aussi pour la caractérisation. Il/elle bénéficiera, tout au long de son stage des expertises complémentaires des 3 laboratoires impliqués dans le projet.

4. Références / References

Une référence générale (et en français) sur les LOHC : (1) Meille, V.; Pitault, I. Stockage chimique de l'hydrogène dans les liquides organiques (LOHC). Tech. Ing. 2024. <https://doi.org/10.51257/a-v1-hy3700>.

Une référence sur la synthèse des nanoparticules de cobalt : (2) Sodreau, A.; Vivien, A.; Moisset, A.; Salzemann, C.; Petit, C.; Petit, M. Simpler and Cleaner Synthesis of Various Capped Cobalt Nanocrystals Applied in the Semihydrogenation of Alkynes. *Inorg. Chem.* **2020**, 59 (19), 13972–13978. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01641>