

Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

Proposition de sujet de thèse

Intitulé français du sujet de thèse proposé : Nanoparticules d'Iridium pour la catalyse métallique d'hydrogénation.

Intitulé en anglais : Iridium Nanoparticles for Hydrogenation Metal Catalysis.

Unité de recherche : Institut de Chimie Moléculaire de l'Université de Bourgogne (ICMUB-UMR CNRS 6302)

Nom, prénom et courriel du directeur (et co-directeur) de thèse :

Directeur : Pr Nadine PIRIO ; nadine.pirio@u-bourgogne.fr

Co-encadrant : Dr Myrtil KAHN (LCC Toulouse) ; myrtil.kahn@lcc-toulouse.fr

Domaine scientifique principal de la thèse : *Chimie organométallique et catalyse*

Domaine scientifique secondaire de la thèse : *Matériaux moléculaires*

Description du projet scientifique :

A - Domaine scientifique et technique qui sera approfondi durant le travail de thèse.

Le sujet de thèse s'inscrit dans le domaine de la Chimie Durable, de la Transition Écologique, et de la modernisation et la stratégie de renouveau industriel français. Le sujet appartient au domaine de la synthèse chimique par les métaux, pour la catalyse, les matériaux et l'énergie (**RIS3 2021-2027 Matériaux et Procédés Avancés**).

L'objectif premier de ce projet de thèse porte sur la **synthèse de réseaux de nanomatériaux innovants** comme **catalyseurs recyclables**, élaborés dans des conditions propres et respectueuses de l'homme et de l'environnement (« Safe-by-design »). Ce travail de recherche sera mené dans un contexte particulièrement favorable (thématique de recherche prioritaire de l'équipe), et aura pour finalité le développement et la commercialisation de nouvelles solutions technologiques pour le **stockage et la production sécurisés de dihydrogène décarboné**.

B - Sujet de thèse en précisant son originalité par rapport à l'état de l'art.

La synthèse de nanomatériaux métalliques isolés et leur dépôt sur support, bien connue, trouvent des débouchés scientifiques, technologiques et industriels variés (catalyse, optique, électronique, biomédical, *etc.*). Au contraire, on connaît moins bien **la mise en réseau de nanoparticules** capables de « communiquer » et « coopérer » entre elles. La synthèse et le contrôle de ces réseaux, et leurs propriétés issues de la collectivité d'action de nanomatériaux plutôt que de leur individualité (coopération catalytique, propriétés plasmoniques, électroniques, *etc.*) est un enjeu de développement de « smart matériaux ».

Le projet de thèse prévoit de synthétiser des réseaux complexes de nanoparticules métalliques, mixtes bimétalliques de Ruthénium et d'Iridium, pour lesquels les métaux travailleront en synergie. Ceci, de manière à produire des catalyseurs solides récupérables et recyclables. La formation du réseau prévoit une stabilisation supplémentaire de la structure globale et un contrôle de la croissance individuelle des nanoparticules. La caractérisation de ces réseaux originaux et leur utilisation dans la production de dihydrogène par hydrolyse (action dans l'eau) de silanes, puis leur séparation facile et leur recyclage après séparation est un objectif majeur de la thèse. Nous visons aussi une *Analyse du Cycle de Vie* concernant le catalyseur métallique et le silane stockant le dihydrogène, en coopération avec des partenaires des sciences économiques et sociales. En effet, 50% des coûts de production industrielle en catalyse proviennent des difficultés de purification. Ici, la synthèse de réseaux insolubles sera un avantage, et évitera la mise sur support de la catalyse hétérogène classique ou les étapes d'imprégnations métalliques et calcinations qui sont énergivores, consommatrices de

solvants toxiques à évaporer, et difficile à contrôler par rapport à l'approche organométallique en conditions douces que nous proposons.

Ce travail se basera sur des résultats préliminaires solides, dans la mesure où plusieurs stratégies de construction de nanomatériaux en réseau (Au ou Ru) ont pu être élaborées par l'équipe. L'objectif ici est d'aller vers une nouvelle génération plus performante. Un abaissement des coûts du catalyseur est visé par cette nouvelle approche mixte de bimétallique à l'Iridium tout en gardant une très forte activité.

Notre projet s'intéressera, en plus des aspects de développement fondamentaux décrits plus haut, à l'ingénierie des systèmes pour vérifier la pureté du dihydrogène délivré, mettre au point le contrôle de la délivrance de H₂ (flux en fonction du contrôle de température entre -20° C et 80 °C, pression), ainsi qu'un premier travail de mise en forme technologique des compartiments silane/catalyseur/solvant pour contrôler la délivrance souhaitée.

Nous envisageons de développer à terme un dispositif générateur de dihydrogène, basé sur nos systèmes catalytiques, susceptible d'alimenter une pile à combustible (PC) H₂/O₂ PEM membrane échangeuse d'ion 1 à 25 W. Potentiellement des dispositifs individuels à destination d'autres applications à énergie décarbonée seront alors possibles à partir de nos catalyseurs métalliques, avec des technologies de solvolysse de solides organiques stables (silane), cristallins et légers **et surtout sécurisés**. Nous avons déjà prouvé l'accès à des solvolyses variables, et donc adaptables à diverses conditions climatiques (selon le solvant), – et qui constituent une alternative crédible aux modes de stockage actuellement proposés (coûteux et à forte dangerosité) haute pression ou cryogéniques.

C- Applications potentielles des travaux effectués pendant le doctorat

L'ouverture économique et industrielle visée en priorité est du domaine du **stockage chimique sécurisé à l'état solide du dihydrogène (H₂) comme vecteur d'énergie propre et sécurisé**, ceci par l'usage de silanes organiques.

Les catalyseurs de production et d'utilisation synthétique de dihydrogène seront des **réseaux de nanomatériaux** peu volatils ou des nanoparticules intégrées dans des couches minces synthétisées dans des conditions propres. La nature non-toxique des métaux utilisés en première intention comme le Ruthénium ou l'Iridium (traces) en mélange est aussi un point clé du projet pour suppléer aux ressources métalliques plus chères (Platine, Rhodium, notamment).

La France vise la neutralité carbone en 2050 (*loi n° 2019-1147 du 8 novembre 2019 relative à l'énergie et au climat*). Le gouvernement a défini sa trajectoire pour les dix prochaines années via la programmation pluriannuelle de l'énergie (PPE, *décret n° 2020-456 du 21 avril 2020*). Parmi les objectifs fixés figure le développement de H₂ bas-carbone et renouvelable (énergie de fabrication non fossile) dans les usages industriels, énergétiques et pour la mobilité. Cette transformation de l'économie ne doit pas faire oublier les risques liés à l'utilisation du dihydrogène. Concernant les procédés industriels éprouvés de l'industrie, l'analyse à partir de la base ARIA de 372 événements impliquant du dihydrogène (**produit ou généré accidentellement à l'état gazeux ou liquide sous-pression ou à froid**), rappelle les dangers de celui-ci. Ainsi, 73 % des phénomènes engendrés sont des incendies et/ou explosions. 27 % concernent des fuites d'H₂ non enflammées ou des contraintes engendrées par l'H₂ sur les matériaux, sans conséquence humaine. 15 % des incendies et/ou explosions ont causé la mort d'au moins une personne, 43 % des blessés. Outre la réglementation relative au stockage du dihydrogène dans les installations classées pour la protection de l'environnement (ICPE), la conception et l'exploitation des stations de distribution d'H₂ sont encadrées par l'arrêté du 22 octobre 2018.

C'est pourquoi le stockage chimique du dihydrogène à l'état solide ou liquide (silane) et son déstockage contrôlé par catalyse métallique qui est **visé dans ce programme de thèse** est un enjeu de **conception sécurisée** « safe-by-design » dans un programme « Hydrogène décarboné » en pleine expansion aussi bien nationale, qu'europpéenne et mondiale.

Connaissances et compétences requises :

Le-a candidat-e devra être titulaire d'un Master 2 en Chimie Moléculaire, et avoir des connaissances en chimie organique et en chimie organométallique. Ce sujet est par nature multidisciplinaire de sorte que le-a candidat-e doit être prêt-e à travailler en équipe et à collaborer avec des spécialistes d'horizons différents.