



## Nanostructures à base de porphyrines

**Spécialité** Chimie organique

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LICSEN](#)

**Candidature avant le** 31/03/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [CAMPIDELLI Stéphane](#)

+33 1 69 08 51 34

[stephane.campidelli@cea.fr](mailto:stephane.campidelli@cea.fr)

### Résumé

Les porphyrines sont des macrocycles tétrapyrroliques aromatiques qui présentent une grande diversité de propriétés optiques, opto-électroniques et électrochimiques. Le but de ce projet est de synthétiser de nouveaux matériaux à base de porphyrines pour tirer partie de ces propriétés.

### Sujet détaillé

Le but de ce projet est de synthétiser de nouvelles molécules à base de porphyrines pour la fabrication de nanostructures mono- et bidimensionnelles. Les porphyrines sont des macrocycles tétrapyrroliques aromatiques ; les dérivés de porphyrines sont des briques essentielles du vivant, notamment pour le transport d'oxygène, pour les réactions d'oxydation et également pour la photosynthèse. Au-delà de cette importance dans le domaine du vivant, les propriétés optiques et électroniques des porphyrines en font un des matériaux les plus étudiés pour la conversion d'énergie, la catalyse, l'optique/optoélectronique et la médecine.

D'autre part, à cause de leur structure et de la grande versatilité de leur synthèse, les porphyrines meso-substituées ont permis la formation d'un large éventail de nanostructures covalentes ou supramoléculaires.[1-5] Dans ce contexte, au cours de ce stage nous proposons de synthétiser des dérivés de porphyrines contenant des groupements PAHs (hydrocarbures aromatiques polycycliques)[6] pouvant conduire à des porphyrines pi-étendues et/ou des nanostructures mono- et bidimensionnelles.[7,8] Avec ces assemblages, nous visons à exploiter les propriétés optiques et optoélectroniques des porphyrines. Ce projet rassemble plusieurs partenaires possédant des expertises complémentaires en chimie (CEA-Saclay) et en microscopie à effet tunnel (ISMO-Univ. Paris-Sud et IM2NP/CINaM à Marseille). Pour ce projet le/la candidat(e) devra posséder une solide formation en chimie organique. Le projet sera réalisé en collaboration avec des physiciens ; le/la candidat(e) doit également avoir un goût prononcé pour le travail multidisciplinaire.

### Références :

1. S. Mohnani and D. Bonifazi, *Coord.Chem.Rev.*, 2010, 254, 2342-2362.
2. N. Aratani and A. Osuka, *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 2015, 88, 1-27.

- 
3. R. Haver and H. L. Anderson, *Helv.Chim.Acta*, 2019, 102, e1800211.
  4. L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters and S. Hecht, *Nat.Nanotechnol.*, 2007, 2, 687-691.
  5. J. Otsuki, *Coord.Chem.Rev.*, 2010, 254, 2311-2341.
  6. Synthesis and Suzuki–Miyaura cross coupling reactions for post-synthetic modification of a tetrabromo-anthracenyl porphyrin  
J. Pijeat, Y. J. Dappe, P. Thuéry and S. Campidelli, [Org.Biomol.Chem., 2018, 16, 8106-8114](#).
  7. Edge-on self-assembly of tetra-bromoanthracenyl-porphyrin on silver surfaces  
N. Kalashnyk, M. Daher Mansour, J. Pijeat, R. Plamont, X. Bouju, T. S. Balaban, S. Campidelli, L. Masson and S. Clair, [J. Phys. Chem. C 2020, 124, 40, 22137-22142](#).
  8. J. Pijeat, L. Chaussy, R. Simoës, J. Isopi, J.-S. Lauret, F. Paolucci, M. Marcaccio and S. Campidelli, [ChemOpen, 2021, 10, 997-1003](#).

### **Mots clés**

### **Compétences**

Synthèse organique, RMN, spectrométrie de masse.

### **Logiciels**

---

## **Porphyrin-based nanostructures**

### **Summary**

Porphyrins are aromatic tetrapyrrolic macrocycles that exhibit a wide range of optical, optoelectronic and electrochemical properties. The aim of this project is to synthesize new materials based on porphyrins to take advantage of these properties.

### **Full description**

### **Keywords**

### **Skills**

### **Softwares**



## Synthèse et Etudes de Matériaux Graphéniques

**Spécialité** Chimie organique

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LICSEN](#)

**Candidature avant le** 31/03/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [CAMPIDELLI Stéphane](#)

+33 1 69 08 51 34

[stephane.campidelli@cea.fr](mailto:stephane.campidelli@cea.fr)

### Résumé

Le terme graphène regroupe toute une famille de matériau. Dans ce stage, nous proposons de construire par des méthodes synthèses organiques des nanoparticules de graphène pour l'étude de leurs propriétés optiques et qui peuvent servir de brique de base pour la réalisation de matériaux graphéniques.

### Sujet détaillé

Le graphène est un matériau bidimensionnel issu, à l'origine, du graphite. Une des limites majeures à l'utilisation du graphène notamment en optique et en électronique est l'absence de bande interdite (gap ou bandgap) ; en effet le graphène est un semi-métal. Un des moyens pour ouvrir un "gap" dans le graphène consiste à réduire une ou ses deux dimensions jusqu'aux échelles nanométriques ; on forme ainsi des nanorubans ou des nanoparticules de graphène. Une autre méthode consiste à former un réseau régulier de trous dans le graphène, ces matériaux sont appelés "Nanomesh de graphène". Depuis une dizaine d'année, plusieurs groupes se sont intéressés à la réalisation et à l'étude de ces structures en utilisant l'approche "top-down", c'est-à-dire par la formation de nanostructures à partir du matériau macroscopique par des processus d'oxydation chimique, des attaques plasma, etc...[1-3] L'inconvénient de la méthode "top-down" est qu'elle ne permet pas de contrôler précisément la structure du matériau final. De plus il a été démontré que les propriétés optiques et électroniques sont largement influencées par les effets bords et leur état d'oxydation. Par opposition, la synthèse de matériaux graphéniques par synthèse chimique (approche "bottom-up") permet de contrôler les structures à l'atome près. [4,5]

Ce projet s'inscrit dans ce contexte et le but est donc de synthétiser des matériaux graphéniques (nanoparticules de graphène, nanomesh de graphène) par l'approche "bottom-up", c'est-à-dire via des réactions de chimie organique (couplage au palladium, Diels-Alder, réaction de Scholl, etc...) Dans le cadre d'une collaboration avec l'ENS Paris-Saclay (laboratoire LUMIN), nous avons synthétisé plusieurs nanoparticules au LICSEN et leurs propriétés d'ensembles et sur molécules individuelles ont été étudiées au LUMIN. Nous avons montré que ces particules possèdent à la fois les propriétés intéressantes des molécules (petite taille, grande section efficace d'absorption, possibilité d'accorder leurs propriétés grâce à la chimie organique) et celles d'émetteurs solides comme les centres colorés du diamant (haute brillance et bonne photostabilité).[6-8]

---

Lors de ce stage de nouvelles familles de nanoparticules de graphène seront synthétisées et nous nous intéresserons également à la synthèse de précurseurs de nanomesh de graphène. Ce stage est principalement un stage de chimie moléculaire, les techniques classiques de chimie seront utilisées (chimie en sorbonne, travail sous atmosphère inerte, rampe vide/argon, etc). Les techniques classiques de caractérisation : spectroscopie RMN, abs. UV-Vis-NIR, photoluminescence ainsi que la spectrométrie de masse (MALDI-TOF) seront utilisées.

Pour ce projet le/la candidat(e) devra posséder une solide formation en chimie organique. Le projet sera réalisé en collaboration avec des physiciens ; le/la candidat(e) doit également avoir un goût prononcé pour le travail multidisciplinaire. Ce travail pourra donner lieu à une poursuite d'étude en thèse.

#### Références :

- [1] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* 2009, 458, 872-877.
- [2] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* 2009, 458, 877-880.
- [3] L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, J.-J. Zhu, *Nanoscale* 2015, 5, 4015-4039.
- [4] A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 6616-6643.
- [5] J. Pijeat, J.-S. Lauret, S. Campidelli. "Bottom-up approach for the synthesis of graphene nanoribbons", (Eds.: L. Brey, P. Seneor, and A. Tejada), [Graphene Nanoribbons, IOP Publishing Ltd, 2020, p. 2.1-2.25.](#)
- [6] S. Zhao, J. Lavie, L. Rondin, L. Orcin-Chaix, C. Diederichs, P. Roussignol, Y. Chassagneux, C. Voisin, K. Müllen, A. Narita, S. Campidelli, J.-S. Lauret, [Nat. Commun. 2018, 9, 3470](#)
- [7] T. Liu, C. Tonnelé, S. Zhao, L. Rondin, C. Elias, D. Medina-Lopez, H. Okuno, A. Narita, Y. Chassagneux, C. Voisin, S. Campidelli, D. Beljonne and J.-S. Lauret, *Nanoscale*, 2022, 14, 3826-3833.
- [8] D. Medina-Lopez, T. Liu, S. Osella, C. Elias, L. Rondin, B. Jusselme, V. Derycke, D. Beljonne, J.-S. Lauret and S. Campidelli, in preparation.

#### Mots clés

#### Compétences

Synthèse organique, RMN, spectrométrie de masse, spectroscopie d'absorption et de photoluminescence

#### Logiciels

---

## **Synthesis and Study of Graphenic Materials**

### **Summary**

The term graphene covers a whole family of materials. In this internship, we propose to build by organic synthesis methods graphene nanoparticles for the study of their optical properties and which can serve as a basic brick for the realization of graphene materials.

### **Full description**

### **Keywords**

### **Skills**

Organic synthesis, NMR, Mass spectrometry, absorption and photoluminescence spectroscopy

### **Softwares**



## Etude des propriétés opto-électroniques des excitons piégés dans les dispositifs à base de nanotubes de carbone

**Spécialité** Physique de la matière condensée

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LICSEN](#)

**Candidature avant le** 31/03/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [FILORAMO Arianna](#)  
+33 1 69 08 86 35  
[arianna.filoramo@cea.fr](mailto:arianna.filoramo@cea.fr)

### Résumé

Dans ce projet nous considérerons l'étude des propriétés optiques des dispositifs à nanotubes triés en chiralité. Ici, nous nous intéresserons à une réduction drastique de la distribution en chiralité pour étudier ensuite les caractéristiques des état excitoniques piégés.

### Sujet détaillé

Les nanotubes de carbone mono-paroi présentent des propriétés électroniques remarquables, qui ont fait l'objet d'études intensives aussi bien en recherche fondamentale que pour leurs applications en nanoélectronique. Plus récemment, avec le développement d'une meilleure maîtrise du matériau d'autres perspectives et champs d'applications se sont ouverts. C'est notamment le cas en optique et en optoélectronique où les nanotubes de carbone constituent un matériau de choix.

Plus spécifiquement, les nanotubes de carbone présentent des transitions optiques dont l'énergie varie en fonction de leur diamètre et de leur chiralité et qui se situent généralement dans le proche infrarouge [1, 2]. Cette caractéristique combinée à leurs propriétés électriques exceptionnelles fait que les dispositifs optoélectroniques à base de nanotubes de carbone suscitent beaucoup d'intérêt [3 - 5].

Dans ce projet nous considérerons l'étude des propriétés optiques des dispositifs à nanotubes triés en chiralité [6-14]. Ici, nous comptons tout d'abord nous intéresser à une réduction drastique de la distribution en chiralité pour étudier ensuite l'influence et les caractéristiques des état excitoniques piégés par fonctionnalisation. En effet, la compréhension des propriétés optiques/optoélectroniques de ces systèmes est primordiale pour réaliser des dispositifs performants à température ambiante (par exemple des photo-détecteurs, LEDs performantes, sources de photon unique, etc.) et pour les intégrer et les utiliser dans une plateforme photonique silicium [15-18]. Ici, l'intégration dans une plateforme photonique sera faite en collaboration avec le C2N à Saclay et les propriétés optiques non-linéaires de ces systèmes seront étudiées à l'institut d'optique de Bordeaux.

---

#### Références :

- [1] S. M. Bachilo et al. Science 298, 2361 (2002) ; [2] O'Connell M. J. et al., Science 297, 593 (2002) ;  
[3] Freitag et al., NanoLetter 6, 1425 (2006) ; [4] Mueller et al., NatureNanotech. 5, 27 (2010) ; [5] S.Wang et al. Nano Letter 11, 23 (2011);  
[6] Nish, A. et al. Nat. Nanotechnol. 2, 640 (2007) ; [7] Chen, F. et al. Nano Lett. 7, 3013 (2007) ; [8] Nish, A. et al. Nanotechnology 19, 095603 (2008) ; [9] Hwang, J.-Y. et al., J. Am. Chem. Soc. 130, 3543-3553 (2008) ; [10] Gaufres E. et al., Appl. Phys. Lett. 96, 231105 (2010) ; [11] Gao, J. et al. Carbon 49, 333 (2011) ; [12] Tange M. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 6458 (2012) ; [13] Sarti F. et al Nano Research 9, 2478 (2016) ; [14] Balestrieri M. et al Advanced Functional Materials 1702341 (2017) ; [15] Margulis V.I.A. et al. Physica B 245, 173 (1998) ; [16] Arestegui O.S. Optical Materials 66, 281 (2017)  
[17] Chu H. et al. Nanophotonics 9(4): 761 (2020) ; [18] Song B. et al. ACS Photonics 7, 2896 (2020)

#### Mots clés

Physique, Chimie, Science des matériaux

#### Compétences

Techniques de caractérisation de nano-objets (AFM, MEB), micro/nano fabrication, mesures de transport, spectroscopie optique et spectroscopie d'électroluminescence, manipulation de nano-objets

#### Logiciels

LabVIEW

---

## Study of opto-electronic properties of trapped excitons in carbon nanotube devices

### Summary

Here will consider the study of the optical properties of chirality sorted nanotube devices. First, we will be interested in a drastic reduction of the distribution in chirality. Then, we will study the characteristics of the trapped excitonic states.

### Full description

Thanks to their outstanding electrical, mechanical and chemical characteristics, carbon nanotubes have been demonstrated to be very promising building blocks for future nanoelectronic technologies. More recently, with the development of a better control of the material, other perspectives and fields of application have opened up.

This is particularly the case in optics, optoelectronics and photonics. Here, carbon nanotubes have attracted more attention because of their typical fundamental optical transition in the NIR [1-2] in a frequency range of interest for the telecommunications. This characteristic, combined with their exceptional electrical properties, has led to a great deal of interest in optoelectronic devices based on carbon nanotubes [3, 4, 5].

Here, we will perform optical and opto-electronic studies onto semiconducting nanotubes that we will extract from the pristine mixture by a method based on selective polymer wrapping [6-14]. In particular, we aim to reduce the distribution in chirality to study the influence and characteristic of the trapped excitons by chemical functionalisation. Indeed, the comprehension of the related phenomena is extremely important to obtain performant devices at room temperature (photodetectors, LED, single photon sources, etc.) and to integrate them in a photonic platform [15-18]. Specifically, the integration within the photonic platform will be done in the framework of a collaborative project with C2N in Saclay while the non-linear optical studies will be performed at the Optics Institute of Bordeaux.

### References:

- [1] S. M. Bachilo et al. *Science* 298, 2361 (2002) ; [2] O'Connell M. J. et al., *Science* 297, 593 (2002) ;  
[3] Freitag et al., *NanoLetter* 6, 1425 (2006) ; [4] Mueller et al., *Nature Nanotech.* 5, 27 (2010) ; [5] S.Wang et al. *Nano Letter* 11, 23 (2011);  
[6] Nish, A. et al. *Nat. Nanotechnol.* 2, 640 (2007) ; [7] Chen, F. et al. *Nano Lett.* 7, 3013 (2007) ; [8] Nish, A. et al. *Nanotechnology* 19, 095603 (2008) ; [9] Hwang, J.-Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3543-3553 (2008) ; [10] Gauffrès E. et al., *Appl. Phys. Lett.* 96, 231105 (2010) ; [11] Gao, J. et al. *Carbon* 49, 333 (2011) ; [12] Tange M. et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4, 6458 (2012) ; [13] Sarti F. et al *Nano Research* 9, 2478 (2016) ; [14] Balestrieri M. et al *Advanced Functional Materials* 1702341 (2017) ; [15] Margulis V.I.A. et al. *Physica B* 245, 173 (1998) ; [16] Arestegui O.S. *Optical Materials* 66, 281 (2017)  
[17] Chu H. et al. *Nanophotonics* 9(4): 761 (2020) ; [18] Song B. et al. *ACS Photonics* 7, 2896 (2020)

### Keywords

Physic, Chemistry, Material science

### Skills

AFM, SEM, Micro and nanofabrication, transport measurements, optical spectroscopy, optoelectronics, nano-object manipulation

### Softwares

LabVIEW



## Détection "tout numérique" pour l'analyse par faisceaux d'ions

**Spécialité** Spectroscopie

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LEEL](#)

**Candidature avant le** 18/04/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [KHODJA Hicham](#)

+33 1 69 08 28 95

[hicham.khodja@cea.fr](mailto:hicham.khodja@cea.fr)

### Résumé

La spectroscopie par détection tout numérique va être implantée sur notre dispositif d'analyse par faisceaux d'ions. Nous proposons un stage qui permettra d'évaluer les performances de ce type de détection.

### Sujet détaillé

L'analyse par faisceaux d'ions (IBA : Ion Beam Analysis) est un panel de spectroscopies produites par l'interaction d'un faisceau d'ions légers dans la gamme du MeV/nucléon avec la matière. La combinaison simultanée de plusieurs de ces spectroscopies permet, après simulation des spectres associés, de reconstituer la composition chimique éventuellement résolue latéralement et en profondeur de l'échantillon examiné, et ce pour tous les éléments chimiques présents, qu'ils soient à l'état d'éléments majeurs ou de traces.

La précision de ces mesures dépend en grande partie de la qualité des signaux collectés et des statistiques de comptage des événements donnant naissance à des rayonnements détectables (particules chargées, photons X,  $\gamma$ ). La chaîne de détection habituellement utilisée repose sur les principes de spectroscopie nucléaire, à savoir l'association d'un détecteur avec un préamplificateur suivi d'un amplificateur analogique produisant une mise en forme pseudo-gaussienne et qui se termine par un convertisseur analogique-digital. Les signaux codés sont ensuite exploités pour construire les spectres ainsi que les cartographies latérales, la position du faisceau étant elle-même intégrée dans le processus de codage.

Afin d'améliorer la qualité des données produites, nous explorons l'usage de nouveaux modules électroniques récemment mis sur le marché, qui regroupent les étapes d'amplification et de codage et permettent des ajustements très fins des différents paramètres affectant la conversion (temps de montée, type de mise en forme, pôle zéro, restauration de la ligne de base, gestion des empilements...). Le passage à ce type de détection permet d'envisager la production de spectres de meilleure qualité de par la possibilité de discriminer la nature de la particule détectée en analysant le profil temporel du signal, ainsi que par la gestion des taux de comptage environ 10 fois plus élevés par rapport aux chaînes analogiques.

---

Le stage se déroulera suivant le plan suivant :

- Prise en main d'un module « tout numérique » à 16 voies d'entrées
- Tests à l'aide de générateurs de signaux simulant les sorties des détecteurs
- Étude de la réponse du module en fonction de la nature de la particule détectée
- Étude du comportement du module à très haut taux de comptage
- Qualification de la chaîne dans des expériences d'analyse

Dans le cadre de ce stage, une collaboration est prévue avec une équipe de Sorbonne Université qui a implémenté ce type de détection.

### **Mots clés**

Théorie et traitement du signal, Électronique numérique

### **Compétences**

### **Logiciels**

---

## Full digital detection for Ion Beam Analysis

### Summary

Full digital detection spectroscopy will be installed on our Ion Beam Analysis setup. We propose a training period dedicated to performance evaluation of this new type of spectroscopy

### Full description

Ion Beam Analysis is a panel of spectroscopies produced by the interaction of a light ion beam in the MeV/nucleon range with matter. The simultaneous combination of several of these spectroscopies allows, after simulation of the associated spectra, to reconstitute the chemical composition of the examined sample, laterally and in depth, for all the chemical elements present, whether they are major or trace elements.

The accuracy of these measurements depends largely on the quality of the signals collected and the counting statistics of the events giving rise to detectable radiation (charged particles, X-ray photons,  $\gamma$ ). The detection chain usually used is based on the principles of nuclear spectroscopy, namely the association of a detector with a preamplifier followed by an analog amplifier producing a pseudo-Gaussian shaping and ending with an analog-digital converter. The coded signals are then used to construct the spectra and the lateral maps, the beam position being itself integrated in the coding process.

In order to improve the quality of the data produced, we are exploring the use of new electronic modules recently put on the market, which regroup the amplification and coding steps and which allow very fine adjustments of the different parameters affecting the conversion (rise time, type of shaping, zero pole, baseline restoration, stacking management...). The switch to this type of detection allows the production of better quality spectra by the possibility of discriminating the nature of the detected particle, allowed by the analysis of the temporal profile of the signal, as well as by the control of count rates approximately 10 times higher than with analog chains.

The training course will take place according to the following plan:

- Handling of an "all digital" module with 16 input channels
- Tests using signal generators simulating the outputs of the detectors
- Study of the response of the module according to the nature of the detected particle
- Study of the behavior of the module at very high counting rate
- Qualification of the chain in analysis experiments

Within the framework of this internship, a collaboration is planned with a team of Sorbonne University which has implemented this type of detection.

### Keywords

### Skills

### Softwares



## Simulation ab initio d'un nouveau catalyseur pour la chimie verte

**Spécialité** CHIMIE

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LSDRM](#)

**Candidature avant le** 20/04/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [POLLET Rodolphe](#)

+33 1 69 08 37 13

[rodolphe.pollet@cea.fr](mailto:rodolphe.pollet@cea.fr)

### Résumé

Ce projet du domaine de la chimie verte se propose de simuler à l'échelle atomique le mécanisme d'hydratation du benzonitrile en phase aqueuse à 80 °C en présence d'un catalyseur non toxique. L'approche théorique retenue couple dynamique moléculaire ab initio et métadynamique.

### Sujet détaillé

La catalyse est l'un des enjeux majeurs de la chimie verte. Par exemple, la conversion d'un nitrile vers un amide, qui donne lieu à de nombreuses applications industrielles, par hydratation nécessite un catalyseur efficace en raison de sa lente cinétique. L'utilisation d'un catalyseur sans métal de transition, ayant un impact réduit sur l'environnement (non toxique) et disponible à un coût modeste, est fortement recommandée dans le cadre de la chimie verte.

En collaboration avec l'équipe du professeur Biswal en Inde, à l'origine de l'utilisation de l'hydroxyde de choline (ChOH) pour catalyser cette réaction d'hydratation<sup>1</sup>, ce projet consistera à modéliser les différentes étapes du mécanisme réactionnel dans le cas du benzonitrile dans l'eau à 80 °C et de vérifier l'hypothèse du rôle crucial des liaisons hydrogène. L'approche théorique retenue est la simulation par dynamique moléculaire ab initio couplée à une méthode qui permet de reconstruire le paysage d'énergie libre de la réaction, la métadynamique. Cette approche a déjà été utilisée avec succès au sein de notre laboratoire pour décrire d'autres réactions chimiques en phase aqueuse<sup>2-4</sup>.

1 S. Choudhury, S. Mahapatra, Biswal, Himansu, Green Chemistry. 24 4981 (2022)

2 R. Pollet, W. Chin, J. Phys. Chem. B 125 2942 (2021)

3 R. Pollet, C. S. Bonnet, P. Retailleau, P. Durand, E. Toth, Inorg. Chem. 56 4317 (2017)

4 R. Pollet, N. Nair, D. Marx, Inorg. Chem. 50 4791 (2011)

### Mots clés

Chimie verte, chimie théorique

---

## **Compétences**

Simulations par dynamique moléculaire ab initio

## **Logiciels**

Code CPMD

---

## Ab initio simulation of a new catalyst for green chemistry

### Summary

This project in the field of green chemistry proposes to simulate at the atomic scale the hydration mechanism of benzonitrile in aqueous phase at 80 °C in the presence of a non toxic catalyst. The theoretical approach chosen couples ab initio molecular dynamics and metadynamics.

### Full description

Catalysis is one of the major challenges of green chemistry. For example, the conversion of a nitrile to an amide, which gives rise to many industrial applications, by hydration requires an efficient catalyst because of its slow kinetics. The use of a transition metal-free catalyst, having a reduced impact on the environment (non-toxic) and available at a modest cost, is strongly recommended in the context of green chemistry.

In collaboration with Professor Biswal's team in India, who initiated the use of choline hydroxide (ChOH) to catalyze this hydration reaction<sup>1</sup>, this project will consist in modeling the different steps of the reaction mechanism in the case of benzonitrile in water at 80 °C and to verify the hypothesis of the central role of hydrogen bonds. The theoretical approach chosen is the ab initio molecular dynamics simulation coupled with a method that allows the reconstruction of the free energy landscape of the reaction, the metadynamics. This approach has already been successfully used in our laboratory to describe other chemical reactions in aqueous phase<sup>2-4</sup>.

1 S. Choudhury, S. Mahapatra, Biswal, Himansu, Green Chemistry. 24 4981 (2022)

2 R. Pollet, W. Chin, J. Phys. Chem. B 125 2942 (2021)

3 R. Pollet, C. S. Bonnet, P. Retailleau, P. Durand, E. Toth, Inorg. Chem. 56 4317 (2017)

4 R. Pollet, N. Nair, D. Marx, Inorg. Chem. 50 4791 (2011)

### Keywords

### Skills

Ab initio molecular dynamics simulations

### Softwares

Code CPMD



## Conception de nanoparticules lipidiques-polymères fonctionnalisées préparées par une méthode microfluidique pour la thérapie chimio/photodynamique des cancers oculaires

**Spécialité** Biophysique

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LIONS](#)

**Candidature avant le** 01/04/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [MALLOGGI Florent](#)

+33 1 69 08 63 28

[florent.malloggi@cea.fr](mailto:florent.malloggi@cea.fr)

### Résumé

L'objectif de ce stage est dédié à la synthèse de nanoparticules lipides-polymères fonctionnalisées en utilisant une approche microfluidique.

### Sujet détaillé

Contexte :

Le rétinoblastome (Rb) est un cancer de la rétine qui touche 1 personne sur 15 à 20000 naissances chaque année. Les traitements conventionnels comprennent l'énucléation et la chimiothérapie. Pour les petites tumeurs solides comme le Rb, la thérapie photodynamique (PDT) peut être bénéfique car elle n'est pas mutilante et génère peu d'effets secondaires. La phototoxicité résulte de la combinaison des effets d'un photosensibilisateur (PS), de la lumière et de l'oxygène. Dans un tel contexte, la conception d'un nanocarrier colloïdal fonctionnalisé qui pourrait solubiliser, protéger et conduire les dérivés de porphyrine (PS) vers leurs cellules cibles, faciliter leur pénétration et leur libération dans le cytoplasme cellulaire avant l'illumination, permettrait d'optimiser l'effet thérapeutique. L'objectif final du projet LPHN-OnAChip est de former et de fonctionnaliser dans une seule puce microfluidique des nanoparticules hybrides (nanoparticules lipidiques-polymères dites LPHN) co-encapsulant un médicament anticancéreux et un photosensibilisateur associé à des ligands. La raison d'être de la co-encapsulation du médicament anticancéreux est de surmonter la faible efficacité de la PDT dans les zones hypoxiques de la tumeur. Le projet est basé sur l'expertise complémentaire de deux laboratoires dans les systèmes innovants d'administration de médicaments, l'évaluation physico-chimique et biologique du ciblage des porphyrines pour la PDT (IGPS) et dans les systèmes auto-assemblés, la caractérisation in situ et la microfluidique (LIONS).

Mission :

L'objectif de ce stage est dédié à la synthèse de LPHNs fonctionnalisés par microfluidique. Dans un premier temps, l'étudiant(e) se familiarisera avec la formation de nanoparticules de polymère (NPs de poly(acide lactique)) et de vésicules par microfluidique en reproduisant les protocoles établis par les précédents travaux du laboratoire. Ensuite, il/elle étudiera la faisabilité de former des vésicules incorporant une porphyrine (porphyrine-acide glutarique) pour une

---

fonctionnalisation ultérieure. En jouant sur les paramètres hydrodynamiques et sur la concentration initiale, la charge en porphyrine sera étudiée. Si nécessaire, différents phospholipides seront testés. Les vésicules obtenues seront caractérisées par plusieurs techniques disponibles dans le consortium.

Dans un second temps, le candidat étudiera la formation de LPHNs en recouvrant les NPs de poly(acide lactique) obtenues précédemment avec des liposomes porteurs de PS.

Plusieurs techniques de caractérisation seront utilisées telles que la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie à épifluorescence, la microscopie confocale, la microscopie électronique à cryotransmission (Cryo-TEM).

#### Profil :

Nous recherchons des candidats ayant une formation d'ingénieur, de physico-chimiste ou de chimiste. Des compétences en microfluidique sont un atout mais ne sont pas obligatoires. Le/la candidat(e) doit être très motivé(e) pour relever les défis du travail en équipe multidisciplinaire.

Les candidat(e)s auront un profil d'expérimentateur.

Les candidat(e)s doivent parler anglais ou français, et avoir de bonnes capacités de communication.

Durée : 6 mois

Date de début : A pourvoir au premier trimestre 2023

Localisation : LIONS au CEA/Saclay, Gif sur Yvette France

Contacts CV, lettre de motivation et lettre de recommandation doivent être envoyés à tous les contacts :

Dr Florent Malloggi : florent.malloggi@cea.fr

Dr Patrick Guenoun : patrick.guenoun@cea.fr

Prof. Véronique Rosilio : veronique.rosilio@universite-paris-saclay.fr

#### Mots clés

Microfluidique, nanoprécipitation, vésicules

#### Compétences

Diffusion dynamique de la lumière (DLS), Microscopie à force atomique (AFM), Microscopie à épifluorescence, Microscopie confocale, Microscopie électronique à transmission (Cryo-TEM)

#### Logiciels

---

# Design of functionalized lipid-polymer nanoparticles prepared by a microfluidic method for chemo/photodynamic therapy of ocular cancers

## Summary

The aim of this internship is dedicated to the synthesis of functionalized lipid-polymer nanoparticles by microfluidics.

## Full description

### Context:

Retinoblastoma (Rb) is a cancer of the retina that affects 1 in 15 to 20000 births each year. Conventional treatments include enucleation and chemotherapy. For small solid tumors like Rb, photodynamic therapy (PDT) may be of benefit because it is non-mutilating and generates few side effects. Phototoxicity results from the combination of effects of a photosensitizer (PS), light and oxygen. In such a context, the design of a functionalized colloidal nanocarrier which could solubilize, protect and lead porphyrin (PS) derivatives towards their target cells, facilitate their penetration and release in cell cytoplasm before illumination, would optimize the therapeutic effect. The final aim of the project LPHN-OnAChip is to form and functionalize in a single microfluidic chip hybrid nanoparticles (lipid-polymer nanoparticles referred as LPHN) co-encapsulating an anti-cancer drug and a photosensitizer associated to ligands. The rationale for co-encapsulating the anticancer drug is to overcome the lower efficacy of PDT in hypoxic areas of the tumor. The project is based on complimentary expertise of two laboratories in innovative drug delivery systems, physico-chemical and biological evaluation of targeting of porphyrins for PDT (IGPS) and in the self-assembling systems, in situ characterization and microfluidics (LIONS).

### Mission:

The aim of this internship is dedicated to the synthesis of functionalized LPHNs by microfluidics. First, the student will become familiar with the formation of polymer nanoparticles (poly(lactic acid) NPs) and vesicles by microfluidics by reproducing the protocols established by previous works in the laboratory. Then, he or she will study the feasibility of forming vesicles incorporating a porphyrin (porphyrin-glutaric acid) for further functionalization. By playing on hydrodynamic parameters and on the initial concentration, porphyrin loading will be studied. If necessary different phospholipids will be tested. The obtained vesicles will be characterized by several technics available in the consortium.

In a second step, the candidate will investigate the formation of LPHNs by coating the previously obtained poly(lactic acid) NPs with liposomes carrying PS.

Several characterization technics will be used such as Dynamic Light Scattering (DLS), Atomic Force Microscopy (AFM), epifluorescence microscopy, confocal microscopy, Cryo-Transmission Electron Microscopy (Cryo-TEM).

### Profile:

We are looking for applicants having a background such as Engineering/Physico-chemistry/Chemistry, skills in microfluidics will be an asset but it is not mandatory. The applicant must be highly motivated by tackling challenges of working with multidisciplinary teams.

Applicants will have an experimentalist profile.

Applicants shall speak English or French, and have good communication skills.

Duration: 6 months

Starting date: To be filled first trimester 2023

Localization: LIONS at CEA/Saclay, Gif sur Yvette France

Contacts CV, motivation letter and recommendation letter should be sent to all contacts:

Dr. Florent Malloggi : florent.malloggi@cea.fr

Dr Patrick Guenoun : patrick.guenoun@cea.fr

Prof. Véronique Rosilio : veronique.rosilio@universite-paris-saclay.fr

## Keywords

---

Microfluidics, nanoprecipitation, vesicles

**Skills**

Dynamic Light Scattering (DLS), Atomic Force Microscopy (AFM), Epifluorescence microscopy, Confocal microscopy, Cryo-Transmission Electron Microscopy (Cryo-TEM)

**Softwares**



## Etude physicochimique des mécanismes de protection des métaux cuivreux par des sol-gel dopés en inhibiteur

**Spécialité** CHIMIE

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LAPA](#)

**Candidature avant le** 31/03/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** oui

**Contact** [NEFF Delphine](#)

+33 1 69 08 33 40

[delphine.neff@cea.fr](mailto:delphine.neff@cea.fr)

### Résumé

Optimisation par étude électrochimique et physico-chimique d'inhibiteurs de corrosion innovants appliqués en conditions atmosphériques sur les alliages cuivreux

### Sujet détaillé

L'objectif de ce stage est l'évaluation des performances d'inhibiteurs innovants grâce à la caractérisation par voies électrochimique et physico-chimique qui conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de protection de métaux du patrimoine corrodés.

L'étude sera basée sur deux types d'échantillons :

- coupons de Cu vieillis artificiellement (vieillessement en bain chimique) pour simuler une couche atmosphérique
- coupons corrodés de cuivre de toiture (~100 ans)

Les traitements abordés sont :

- solutions à base de carboxylates
- sol-gel dopés en carboxylates
- cire et BTA afin de comparer avec des traitements déjà appliqués dans le domaine

L'épaisseur des couches rend les conditions d'analyses complexes aussi il est important d'optimiser par voie électrochimique les paramètres de travail pour les méthodes ciblées:

- tracé de courbes de polarisation pour déterminer les conditions de passivation et de réduction des composés oxydés présents
- spectroscopie d'impédance pour le comportement électrochimique en dynamique des systèmes

Les échantillons seront ensuite caractérisés en surface et sur coupe transversale afin de comprendre les interactions couches/traitements (échelle micro :  $\mu$ raman, MEB-EDS).

L'objectif est d'affiner la compréhension des mécanismes de la protection dans un premier temps en laboratoire, pour

---

à terme l'adapter à une utilisation de terrain (cellule in-situ) dans un projet à suivre.

**Mots clés**

Corrosion, cuivre, conservation, électrochimie, sol-gel

**Compétences**

EIS, Polarisation, Microspectrométrie Raman, Microscopie optique, MEB-EDS

**Logiciels**

---

## **Physicochemical study of the protection mechanisms of copper metals by inhibitor-doped sol-gels**

### **Summary**

Optimization by electrochemical and physicochemical study of innovative corrosion inhibitors applied in atmospheric conditions on copper alloys

### **Full description**

The objective of this internship is to evaluate the performance of innovative inhibitors through electrochemical and physicochemical characterization, which leads to a better understanding of the protection mechanisms of corroded heritage metals.

The study will be based on two types of samples :

- artificially aged Cu coupons (chemical bath aging) to simulate an atmospheric layer
- corroded copper roofing coupons (~100 years old)

The treatments addressed are :

- carboxylate-based solutions
- sol-gel solutions doped with carboxylates
- wax and BTA in order to compare with treatments already applied in the field

The thickness of the layers makes the analysis conditions complex, so it is important to optimize the working parameters for the targeted methods by electrochemical means:

- polarization curves to determine the passivation and reduction conditions of the oxidized compounds present
- impedance spectroscopy for the electrochemical behavior in system dynamics

The surface and cross-sections of the samples will then be characterized in order to understand the interactions between layers and treatments (micro scale:  $\mu$ -raman, SEM-EDS).

The objective is to refine the understanding of the protection mechanisms initially in the laboratory, to eventually adapt it to a field use (in-situ cell) in a future project.

### **Keywords**

### **Skills**

EIS, Polarization, Raman Microspectrometry, Optical Microscopy, SEM-EDS

### **Softwares**



## Impression d'objets biocompatibles et revêtement de surface

**Spécialité** CHIMIE

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LICSEN](#)

**Candidature avant le** 10/05/2023

**Durée** 5 mois

**Poursuite possible en thèse** non

**Contact** [HAUQUIER Fanny](#)  
+33 1 69 08 65 88  
[fanny.hauquier@cea.fr](mailto:fanny.hauquier@cea.fr)

### Résumé

Le stagiaire recruté, après avoir dessiné et imprimé les objets via des technologies d'impression 3D, s'intéressera à la modification chimique des surfaces de ces objets. Il devra ensuite caractériser ces objets d'un point de vue physicochimique et morphologique (IR, XPS, MEB, AFM).

### Sujet détaillé

Les technologies additives (impression 3D) représentent une nouvelle approche afin de faire du prototypage rapide et créer des objets pour des applications diverses, pour le domaine de l'aérospatial, de l'automobile, en microélectronique, ou pour le domaine médical. Nous avons, au sein du laboratoire, déjà mis à profit cette technologie afin de créer des pistes conductrices sur support souple, ou bien pour réaliser des revêtements bactéricides sur des films alimentaires.

Dans le cadre d'une nouvelle thématique, l'impression 3D de dispositifs médicaux, l'équipe a fait l'acquisition d'une imprimante permettant de concevoir des objets en polymères biocompatibles. Il s'agira de combiner cette technologie avec le savoir-faire du laboratoire dans le domaine du revêtement de surface (Graftfast®, SEEP, surfaces antibactériennes, matériaux pour la dépollution...) afin de concevoir des objets creux ayant des propriétés différentes sur ses parois externe et interne.

Le stagiaire recruté, après avoir dessiné et imprimé les objets, devra trouver la meilleure méthodologie afin de modifier cette paroi interne sans altérer la paroi externe, en mettant en place le système fluide à partir des différents équipements disponibles. Il faudra ensuite caractériser ces tubes modifiés, d'un point de vue physico-chimique et morphologique, afin de confirmer la modification sans altération de la surface.

Pour ce faire, il pourra s'intéresser à :

- La chimie de surface : spectroscopie ATR-IR, spectrométrie XPS
- La rugosité : profilométrie, AFM
- La morphologie : MEB

---

**Mots clés**

Matériaux polymères, impression 3d

**Compétences**

Spectroscopie ATR-IR, spectrométrie XPS profilométrie, AFM, MEB

**Logiciels**

FREECAD

---

## Printing of biocompatible objects and surface coating

### Summary

After drawing and printing the objects using 3D printing technologies, the chemical modification of the surfaces of these objects will be study. Physicochemical and morphological characterization (IR, XPS, SEM, AFM) will be carried out.

### Full description

Additive technologies (3D printing) represent a new approach to rapid prototyping and creating objects for various applications, for the aerospace, automotive, microelectronics, or medical fields. In the laboratory, we have already used this technology to create conductive tracks on a flexible support, or to produce bactericidal coatings on food films.

As part of a new theme, 3D printing of medical devices, the team acquired a printer to design objects in biocompatible polymers. This will involve combining this technology with the laboratory's know-how in the field of surface coating (Grafffast®, SEEP, antibacterial surfaces, materials for depollution, etc.) in order to design hollow objects with different properties on its outer and inner walls.

The recruited trainee, after having drawn and printed the objects, will have to find the best methodology to modify this internal wall without altering the external wall, by setting up the fluidic system from the various equipment available. It will then be necessary to characterize these modified tubes, from a physico-chemical and morphological point of view, in order to confirm the modification without altering the surface.

To do this, he may be interested in:

- Surface chemistry: ATR-IR spectroscopy, XPS spectrometry
- Roughness: profilometry, AFM
- Morphology: SEM

### Keywords

Polymer, 3D printing

### Skills

ATR-IR spectroscopy, XPS spectrometry profilometry, AFM, SEM

### Softwares

FREECAD



## Exploration de la réactivité de catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub> par radiolyse

**Spécialité** Chimie des matériaux

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Master 2

**Unité d'accueil** [NIMBE/LEDNA](#)

**Candidature avant le** 25/05/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** non

**Contact** [HERLIN Nathalie](#)

+33 1 69 08 36 84

[nathalie.herlin@cea.fr](mailto:nathalie.herlin@cea.fr)

**Autre lien** <https://iramis.cea.fr/nimbe/lions/>

### Résumé

L'objectif du stage est de contribuer à l'exploration du potentiel de la radiolyse comme méthodes de criblage de couples réactifs/catalyseurs, en vue du développement d'une chimie économe en énergie et à plus faible impact carbone.

### Sujet détaillé

Dans le contexte de la recherche de procédés moins polluants et plus économes en énergie que les procédés actuels, il est particulièrement intéressant de produire des molécules à fort enjeu telles que CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>... Ainsi, la fabrication d'éthylène, qui est un produit de base de l'industrie des polymères, nécessite l'emploi de hautes pressions et/ou de hautes températures. Les procédés tels que la photocatalyse, qui reposent sur l'utilisation de l'énergie lumineuse, paraissent alors séduisants mais leur efficacité est parfois faible et il peut être long d'identifier les meilleurs catalyseurs pour une réaction donnée.

Le laboratoire des Édifices Nanométriques du service NIMBE est spécialiste de la synthèse de différents types de nanostructures pour répondre aux défis sociétaux des secteurs de l'énergie, de l'environnement ou encore de la santé. Dans le cadre de ses activités de recherche, il élabore, pour la photocatalyse, des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> pures ou modifiées en surface par des métaux [1]. L'efficacité de ces nanoparticules a été testée en photocatalyse pour la production d'éthylène. Les résultats dépendent de la nature du métal employé, de sa dispersion, de la taille des nanoparticules... Une méthode efficace de criblage des différents couples réactifs/catalyseurs serait donc particulièrement utile pour identifier les systèmes les plus performants. L'objectif du présent stage est d'utiliser la radiolyse, qui repose sur l'emploi de rayonnement ionisant pour créer des espèces excitées, pour déterminer si cette méthode peut être pertinente pour cribler efficacement des catalyseurs [2]. Pour cela, le stagiaire réalisera des tests sur des couples réactifs/catalyseurs déjà testés en photocatalyse. L'expérience consistera à préparer les mélanges réactifs/catalyseurs en ampoules scellées, à les irradier et à mesurer les gaz produits, en particulier H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

---

Ainsi, le stagiaire aura pour mission de mesurer les différents gaz produits par irradiation de divers couples réactifs/catalyseurs et de comparer ces données à celles obtenues préalablement par photocatalyse. En fonction des résultats, il pourra également être force de proposition pour étendre l'étude à d'autres catalyseurs ou réactifs. Le stage se déroulera au CEA-Saclay dans le service NIMBE (Nanosciences pour l'innovation, les Matériaux, la Biomédecine et l'Énergie).

Contacts : Sophie Le Caër (NIMBE/LIONS) ou Nathalie Herlin-Boime (NIMBE/LEDNA)

### **Mots clés**

Chimie physique

### **Compétences**

Radiolyse, chromatographie phase gaz

### **Logiciels**

---

## **Exploring the reactivity of TiO<sub>2</sub> based catalysts from radiolysis**

### **Summary**

The objective of the internship is to contribute to the exploration of the potential of radiolysis as a screening method for reagent/catalyst couples, with a view to the development of energy-efficient chemistry with a lower carbon impact.

### **Full description**

### **Keywords**

Chemical physics

### **Skills**

Radiolysis, gas chromatography

### **Softwares**



## Développement de la croissance de nanotubes alignés pour des études in-situ par microscopie électronique à transmission (MET)

**Spécialité** Génie des procédés

**Niveau d'étude** Bac+5

**Formation** Ingénieur/Master

**Unité d'accueil** [NIMBE/LEDNA](#)

**Candidature avant le** 01/06/2023

**Durée** 6 mois

**Poursuite possible en thèse** non

**Contact** [CHARON Emeline](#)

+33 1 69 08 63 16

[emeline.charon@cea.fr](mailto:emeline.charon@cea.fr)

### Résumé

L'objectif du stage est d'ajuster les configurations et conditions expérimentales de synthèse de nanotubes de carbone (NTC) au regard des contraintes imposées par l'environnement d'un microscope électronique à transmission (E-TEM) de manière à démontrer la faisabilité de la croissance dans ces conditions. L'approche envisagée est l'implémentation de notre procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un aérosol (AACCVD) sur le microscope.

### Sujet détaillé

Les tapis de nanotubes de carbone verticalement alignés (VACNT) sont des matériaux aux propriétés intéressantes pour de nombreuses applications. Une méthode de choix et industriellement transférée pour la synthèse de VACNT de haute qualité est le dépôt chimique en phase vapeur assisté par un aérosol (AACCVD). Cette méthode a été jusqu'alors développée à pression atmosphérique et à haute température (800 à 850 °C) [1,2] et récemment elle a été ajustée à la croissance sur aluminium qui impose des températures plus basses de l'ordre de 600 °C [3,4]. Les résultats récents mettent en évidence une croissance de nanotubes alignés et denses. Toutefois, une limitation de la hauteur des tapis de VACNT se traduisant par une diminution de la vitesse de croissance en fonction de la durée de synthèse a été observée [3,5,6].

Dans ce contexte, l'objectif principal est d'approfondir notre compréhension de la croissance des VACNT spécifiquement à basse température et d'identifier les mécanismes mis en jeu de manière à aboutir à un meilleur contrôle du procédé de synthèse opéré à basse température. Pour cela, l'étude in situ, pendant la formation des nanotubes, permettant d'analyser la nature et la structure des nanoparticules catalytiques, ainsi que la formation potentielle de carbone désordonné influençant la limitation en longueur des CNT, s'avère très importante. Cette étude sera réalisée à l'échelle locale en utilisant un microscope électronique en transmission environnemental (E-TEM NANOMAX de l'Equipex TEMPOS) de manière à pouvoir analyser les nanoparticules catalytiques et le carbone en cours de formation autour des particules individuelles.

Le sujet de stage proposé s'inscrit dans ce contexte et fait l'objet d'une collaboration entre le NIMBE-LEDNA basé au CEA-Saclay et l'équipe SEEDs du département Matériaux du C2N. Il consistera, dans un premier temps, à ajuster les

---

configurations et conditions expérimentales de synthèse des NTC au regard des contraintes imposées par l'environnement E-TEM de manière à démontrer la faisabilité de la croissance dans ces conditions. L'approche envisagée est l'implémentation de notre procédé AACVD sur le microscope en l'adaptant de manière à pouvoir alimenter la zone de croissance avec des pressions contrôlées de vapeurs carbonées et catalytiques et permettre ainsi une synthèse des NTC à très basse pression (

### **Mots clés**

Science des matériaux, nanomatériaux, instrumentation, chimie

### **Compétences**

CCVD, MEB, spectrométrie Raman, bâti de tests, E-TEM

### **Logiciels**

Pack office

---

## **Summary**

The objective of the internship is to adjust the configurations and experimental conditions for the synthesis of carbon nanotubes (CNT) with respect to the constraints imposed by the environment of a transmission electron microscope (TEM) in order to demonstrate the feasibility of growth under these conditions. The envisaged approach is the implementation of our aerosol assisted chemical vapor deposition (AACVD) process on the microscope.

## **Full description**

## **Keywords**

## **Skills**

## **Softwares**

Pack office



## Synthèse et exploration des propriétés électrochimiques d'électrolytes solides à base d'halogénures pour les applications de batteries

Spécialité CHIMIE

Niveau d'étude Bac+5

Formation Master 2

Unité d'accueil [NIMBE/LEDNA](#)

Candidature avant le 21/04/2023

Durée 6 mois

Poursuite possible en thèse oui

Contact [PONGILAT Remith](#)

+33 1 69 08 51 27

[remith.pongilat@cea.fr](mailto:remith.pongilat@cea.fr)

### Résumé

### Sujet détaillé

Les batteries au lithium à l'état solide offrent d'excellentes caractéristiques en particulier en matière de sécurité et de densité d'énergie, pour les systèmes de batteries mobiles et les packs pour véhicule électrique (EV). Les batteries solides en céramique sont constituées d'une cathode composite et d'un électrolyte solide, densifiés par co-frittage et empilés avec une anode en lithium métallique ou en silicium.

Dans cette étude, nous avons choisi un matériau d'électrolyte solide à base d'halogénure  $\text{Li}_3\text{MCl}_3$  ( $\text{M}=\text{In}, \text{Er}, \text{Y}$ ) pour les études électrochimiques d'une configuration de batterie solide [2]. Ces électrolytes solides à base d'halogénure souffrent cependant d'une instabilité interfaciale lorsqu'ils sont en contact avec le lithium métallique, ce qui empêche leur application dans les systèmes de batteries solides à haute densité énergétique à base de lithium métallique.

Comme alternative, nous prévoyons dans ce projet d'étudier les propriétés électrochimiques et physiques d'une anode composite de nanoparticules de silicium recouvertes de carbone avec un électrolyte solide halogéné. Les anodes de silicium ont une capacité spécifique théorique élevée de 4 200 mAh/g et sont faciles à préparer sous forme de films minces, ce qui augmente leur densité énergétique [3]. Dans un premier temps, les anodes de silicium seront assemblées dans des cellules à base d'électrolyte liquide pour créer une base de référence. Des caractérisations physiques, dont la XRD, la TGA et la spectrométrie Raman, seront effectuées sur les matériaux tels que synthétisés, suivies de caractérisations électrochimiques telles que l'analyse des cycles et l'analyse EIS. Pour une analyse détaillée de l'interface, une analyse par faisceau d'ions sera effectuée sur des batteries solides plus performantes avec une anode en  $\text{Si@C}$ . Les tâches suivantes seront successivement abordées :

- Évaluation des performances électrochimiques des cellules avec anodes en silicium
- Préparation d'une électrode composite avec un électrolyte solide halogéné et une anode en  $\text{Si@C}$

- 
- Études de cyclage sur la configuration de la batterie à l'état solide
  - Analyse par faisceau d'ions pour la caractérisation de l'interface

Techniques utilisées : Étude électrochimique : cyclage galvanostatique, impédance, capacité de débit et cyclage à long terme, dans divers montages électrochimiques (cellules sous pression Swagelok et pellets) et analyse par faisceau d'ions avec la microsonde nucléaire.

Profil : Étudiant en M2 avec une solide formation en électrochimie/science des matériaux/technologies de l'énergie. Une bonne connaissance des batteries au lithium et des compétences expérimentales seront appréciées.

### **Mots clés**

Electrochimie

### **Compétences**

Cyclage galvanostatique, impédance, capacité de débit et cyclage à long terme, dans divers montages électrochimiques.

### **Logiciels**

---

# Synthesis and exploration of electrochemical properties of halide-based solid electrolytes for battery applications

## Summary

## Full description

Solid-state lithium batteries offer the most desirable characteristics such as safety and higher energy densities for mobile and electric vehicle pack battery systems. All ceramic solid-state batteries consist of a composite cathode and solid electrolyte, densified by co-sintering and stacked with a metallic lithium anode or silicon anode. [1] In this study, we selected Halide-based  $\text{Li}_3\text{MCl}_3$  ( $\text{M}=\text{In, Er, Y}$ ) solid electrolyte material for the electrochemical experiments in solid-state battery configuration. [2] However, halide solid electrolytes are suffering from interfacial instability when in contact with lithium metal, which hinders their application in high energy density lithium metal-based solid-state battery systems. As an alternative, in this project we plan to study the electrochemical and physical properties of composite anode of carbon coated silicon nanoparticles with halide solid electrolyte. Silicon anodes are having high theoretical specific capacity of 4,200 mAh/g and are easy to prepare in thin film forms; subsequently increasing their energy density.[3] Initially, silicon anodes will be assembled in liquid electrolyte-based cells to create a baseline. Physical characterizations including XRD, TGA and Raman spectrometry will be performed on the as-synthesized materials followed by electrochemical characterizations such as cycling and EIS analysis. For detailed interface analysis, ion-beam analysis will be carried out on better-performing solid-state batteries with Si@C anode. In general, the following tasks will be tackled:

- Electrochemical performance evaluation of cells with silicon anodes
- Composite electrode preparation with halide solid electrolyte and Si@C anode
- Cycling studies on the solid-state battery configuration
- Ion-beam analysis for interface characterization

Techniques used: Electrochemical performance tests (galvanostatic cycling, impedance, rate capability, and long-term cycling) in various electrochemical setups (Swagelok and pellet pressure cells) and ion-beam analysis with the nuclear microprobe.

Profile: M2 student with strong background in Electrochemistry/Material Science/Energy technologies. A good knowledge in lithium batteries and experimental skills will be appreciated.

[1] J. C. Bachman, et. al., Chem. Rev. 2016, 116, 140–162

[2] J. Liang, et. al., Acc. Chem. Res. 2021, 54, 1023–1033

[3] C. Keller, et. al., Nanomaterials 2021, 11, 307

## Keywords

Electrochemistry

## Skills

Electrochemical performance tests (galvanostatic cycling, impedance, rate capability, and long-term cycling) in various electrochemical setups

## Softwares