



MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2
Proposition de stage 2018-2019
Internship Proposal 2018-2019

Spécialité(s) / Specialty(ies) :

- Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
 Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
■ Matériaux / *Materials*:
■ Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire Réactivité de Surface

Adresse / *Address* : SU, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 33-43-3^{ème} étage

Directeur / *Director*) : H. PERNOT

Tél / *Tel* : 01 44 27 25 77

E-mail : helene.pernot@upmc.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : LRS, Approche moléculaire des sites actifs et de leur réactivité

Adresse / *Address* : SU, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 33-43-3^{ème} étage

Responsable équipe / *Team leader* : G. COSTENTIN, C. JOLIVALT

Site Web / *Web site* : <http://www.lrs.upmc.fr/fr/index.html>

Responsable du stage / *Direct Supervisor* : G. Costentin (DR) (en Coll. avec C. Thomas (CR))

Tél / *Tel* : 01 44 27 36 32

E-mail : guylene.costentin@upmc.fr

Période de stage / *Internship period** : 5-6 mois

Gratification / *Salary selon la législation*

**Elaboration d'hydroxyapatite modifiée par le cobalt
pour la formation sélective de propène à partir du propane.**

Projet scientifique:

1. Présentation et description du sujet

Dans un contexte de demande croissante en propène par l'industrie chimique et de faible coût du propane abondant dans le gaz naturel, la valorisation du propane en propène répond à un enjeu économique majeur de ces prochaines décennies. Du fait de limitations thermodynamiques, la déshydrogénation directe requiert des conditions opératoires très sévères et la déshydrogénation en présence d'oxygène gazeux est une alternative prometteuse. Le défi scientifique pour cette réaction se pose en termes de sélectivité, puisqu'il demeure difficile d'activer la liaison C-H du propane tout en évitant la suroxydation du propène en CO_x. Au-delà de l'association de fonctions acido-basiques et redox (catalyse bi-fonctionnelle), la particularité de cette réaction est de présenter une sensibilité très forte à la structure du matériau du fait du mécanisme mis en œuvre (Mars et Van Krevelen).

Les hydroxyapatites sont des matériaux bien connus pour leurs propriétés de biocompatibilité, mais également comme catalyseurs puisqu'ils présentent en surface à la fois des sites acides et basiques¹. Il est également possible de leur conférer des propriétés redox, soit par le dépôt de métaux de transition en surface, soit en les incorporant au sein de la structure en jouant sur les propriétés de substitution du matériau². Récemment, nous avons mis en évidence le fort potentiel du système hydroxyapatite modifié par le cobalt pour cette réaction. Les résultats préliminaires indiquent une basicité accrue de ce système qui pourrait contribuer à activer efficacement le propane. L'objectif du stage est d'optimiser ce système par une démarche de relations structure-activité. En particulier, on cherchera à évaluer les effets de

* 5-6 mois à partir du 21 janv 2019 / 5-6 months not earlier than January, 21st 2019.

synergie possibles entre les propriétés acido-basiques apportées par l'hydroxyapatite et le cobalt, en lien avec son degré d'oxydation, et sa localisation en position d'échange sur les sites du calcium spécifiquement en surface ou également à cœur.

2. Techniques/méthodes utilisées

-Synthèses

- Caractérisations des catalyseurs avant et après réaction : DRX, Physisorption N₂, DRIFT, RAMAN, UV Vis, RPE, ⁵⁹Co RMN, TEM, XPS

-Mise en œuvre de réactions catalytiques en phase gaz, analyse en ligne par chromatographie en phase gaz.

- suivi en mode *operando* par couplage RAMAN-DRIFT, et mesure d'impédance.

3. Résultats attendus

Les hydroxyapatites modifiées ou non par du cobalt seront préparées par i) co-précipitation grâce à l'utilisation d'un robot de synthèse qui permet de faire varier de nombreux paramètres, ii) par échange post synthèse du calcium par du cobalt. Outre les caractérisations structurales et texturales classiques des solides, les corrélations structure réactivité seront recherchées grâce à une approche multi-techniques mise en œuvre aux différents stades de la synthèse, avant et après réaction, et en cours de réaction, grâce à un couplage DRIFT et RAMAN mis en œuvre dans les conditions *operando*. De même, on cherchera à évaluer si la teneur et la localisation du cobalt influencent la mobilité des protons par des mesures d'impédance réalisées en conditions *operando* (Coll. C. Laberty du LCMCP), et si ce processus est susceptible d'exalter la basicité du système qui sera par ailleurs mesurée par la réaction modèle de conversion du 2-methylbut-3-yn-1-ol.

4. Références

(1) Identification of Surface Basic Sites and Acid-Base Pairs of Hydroxyapatite, S.Diallo-Garcia, M.Ben Osman, J.M. Krafft, S. Casale, C.Thomas, J. Kubo, G. Costentin, J. Phys. Chem. C **118**(24), 12744-12757, (2014)

(2)Incorporation of Vanadium in the Framework of Hydroxyapatites: Importance of the Vanadium Content and pH Conditions during the Precipitation Step. S. Petit, T. Gode, C. Thomas, S. Dzwigaj, Y. Millot, D. Brouri, J.M. Krafft, G. Rousse, C. Laberty-Robert, G. Costentin, Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**, 9630 - 9640