



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 Interfaces
Traitements Organisation et DYNamique des
Systèmes – ITODYS
Adresse / *Address* : Bâtiment Lavoisier –
Université Paris Diderot
Directeur / *Director (legal representative)* :
Pr François.Maurel
Tél / *Tel* : 33 (0)1 57 27 72 53
E-mail : maurel@univ-paris-diderot.fr

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de
Surface – LRS
Adresse / *Address* : Tour 33/43 étage 3, Campus
Pierre et Marie Curie
Directeur / *Director (legal representative)* :
Pr Hélène Pernot
Tél / *Tel* : 33 (0)1 44 27 25 27
E-mail : helene.pernot@sorbonne-universite.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : Laboratoire Interfaces Traitements Organisation et DYNamique des
Systèmes – ITODYS, UMR7086

Adresse / *Address* : Bâtiment Lavoisier - 15, rue Jean Antoine de Baïf - 75013 PARIS
Responsable équipe / *Team leader* : Dr Jean-Yves Piquemal
Site Web / *Web site* : <https://www.itodys.univ-paris-diderot.fr/fr/laboratoire/organigramme>
Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Dr Jennifer Peron / Dr Julien Reboul
Fonction / *Position* : Maître de Conférence / Chargé de recherche CNRS
Tél / *Tel* : 33 (0)1 44 27 36 30
E-mail : julien.reboul@sorbonne-universite.fr

Période de stage / *Internship period* * : de 02/2019 à 07/2019
Gratification / *Salary* : conforme à la législation

Sujet : Des nanocatalyseurs hybrides « cœur-coquille » pour la valorisation de la biomasse

Dans le contexte énergétique et environnemental actuel, il est nécessaire de développer des procédés propres de conversion des ressources. Dans le cadre de ce stage, nous développerons une stratégie de synthèse de particules nanostructurées dont l'activité catalytique permettra la valorisation de molécules issues de la biomasse et ainsi atteindre un double objectif : produire des molécules à haute valeur ajoutée, tout en permettant la production de dihydrogène, composé considéré comme le carburant du futur. Pour ce faire, cette étude s'appuiera sur les résultats et récemment obtenus par le laboratoire ITODYS portant sur la synthèse de nanobâtonnets métalliques de cobalt, dont l'activité pour la déshydrogénation d'alcools modèles s'est révélée être extrêmement prometteuse.¹ Un aspect important de ces résultats est la possibilité de récupérer ces nanoparticules en exploitant leurs propriétés magnétiques, facilitant grandement leur recyclage.

L'efficacité de ces nanoparticules présente toutefois des limitations, notamment des problèmes de sélectivité et d'empoisonnement des sites actifs présents sur la surface des nanobâtonnets.

Fort de ces premiers résultats, et dans le but de contourner les écueils mentionnés précédemment, ce stage s'attachera à développer une nouvelle génération de nanobâtonnets de cobalt en les combinant soit à des matériaux hybrides et poreux : les Metal-Organic Frameworks (ou MOF) soit à de la silice mésoporeuse. Les MOF sont des matériaux composés de complexes de coordination impliquant des cations de métaux de transition et des ligands organiques multifonctionnels, dont l'assemblage régulier conduit à la formation de structures cristallines extrêmement poreuses.² La possibilité d'ajuster la dimension et la forme de leurs pores à l'échelle moléculaire par un choix judicieux des ligands organiques confère à ces matériaux un fort potentiel pour des applications en séparation moléculaire.

Dans ce stage, ces propriétés poreuses seront exploitées à travers l'hybridation des nanobâtonnets de cobalt avec des MOF ou de la silice pour conduire à la formation de nanostructures de type « cœur-coquille » (figure 1). Le cœur consistera en un nanobâtonnet de cobalt, responsable de l'activité catalytique, et la coquille jouera le rôle de tamis moléculaire capable d'améliorer la sélectivité des réactions d'oxydation visées. Un rôle de protection des sites actifs de surface est aussi attendu de la coquille de MOF, qui limitera l'agrégation des nanobâtonnets et ainsi la désactivation de la surface de cobalt.

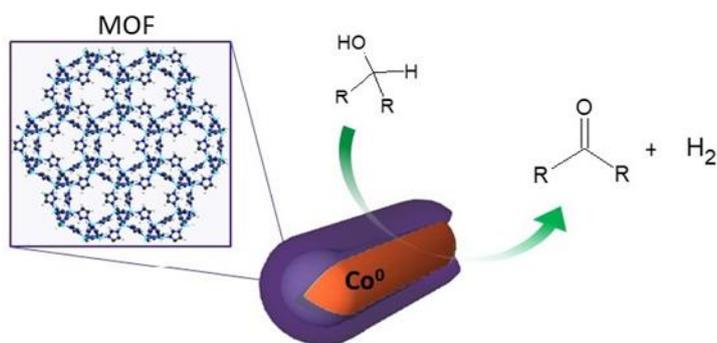


Figure 1. Schéma illustrant un nanobâtonnet Cobalt/MOF « cœur-coquille » et la réaction de déshydrogénation oxydante d'alcools visée lors de ce stage.

Techniques/méthodes utilisées :

- Synthèses des nanobâtonnets « cœur-coquille » : la synthèse des nanobâtonnets sera réalisée en milieu polyol suivant une procédure maîtrisée par le laboratoire ITODYS.¹ La croissance de la coquille de MOF à base de cobalt et d'imidazolate sera effectuée selon une méthode de dissolution-recristallisation à développer au cours du stage. La croissance de silice poreuse sera réalisée par voie sol-gel. Les synthèses seront effectuées à la fois sur l'ITODYS et le LRS.

- Caractérisations des catalyseurs avant et après réaction : diffraction des rayons X, Physisorption N₂, FT-IR, UV Vis, microscopies électroniques (MET et MEB), ATG, spectroscopie des photoélectrons X (XPS). Les caractérisations seront réalisées à la fois à l'ITODYS et au LRS

- Mise en œuvre des réactions catalytiques : Les tests d'activité seront réalisés en phase liquide selon une procédure établie au sein de l'ITODYS faisant intervenir des suivis en RMN et GC-MS.

Références :

1. A. Viola et al. Catal. Sci. Technol., 2018, 8, 562.

2. H. Furukawa et al. Science, 2013, 341, 1230444.