

**MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2**

**Proposition de stage 2022-2023**

**Internship Proposal 2022-2023**

**Parcours type(s) / Specialty(ies) :**

- Chimie Analytique, Physique et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
- Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
- Chimie et Sciences Du Vivant / *Chemistry and Life Sciences* :
- Chimie des Matériaux / *Materials Chemistry*:
- Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

**Laboratoire d'accueil / Host Institution**

Intitulés / *Name* : Laboratoire de Réactivité de Surface (UMR 7197)

Adresse / *Address* : 4 place jussieu 75005 Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Hélène Pernot

Tél / *Tel* : (0)1 44 27 25 77

E-mail : helene.pernot@upmc.fr

**Equipe d'accueil / Hosting Team : LRS**

Adresse / *Address* : 4 place jussieu 75005 Paris

Responsable équipe / *Team leader* : Hélène Pernot

Site Web / *Web site* : <http://lrs.sorbonne-universite.fr/fr/index.html>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Axel Wilson

Fonction / *Position* : CR CNRS

Tél / *Tel* : 01 44 27 30 50

E-mail : axel.wilson@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* \* : 30/01/2023 – 30/06/2023

**Synthèse de catalyseurs et étude de leur restructuration en conditions réactionnelles**

**1) Description du projet.**

La conception de matériaux catalytiques performants et sélectifs – susceptibles d'accélérer une réaction bien spécifique – permet d'envisager une production de produits chimiques extrêmement performante ; nécessaire pour parvenir à des solutions durables. Historiquement, nombre de catalyseurs font appel aux propriétés de réactivité des nanoparticules (NPs) *mono-métalliques* déposées sur des supports de grande surface spécifique. Il est envisageable de combiner plusieurs métaux au sein de NPs pour tirer parti de propriétés spécifiques de chacun d'entre eux afin de créer des catalyseurs *bi-* ou *multi-métalliques* sur-mesure. Toutefois, cette approche complexifie grandement la compréhension du comportement en réaction de ces catalyseurs. En effet la présence de plusieurs métaux ajoute aux paramètres tels que la taille et la forme des NPs de nouveaux paramètres tels que la composition et l'arrangement des métaux dans ces NPS (e.g. alliage, cœur-coquille) ou la nature chimique des différents métaux (métallique, oxyde). A cela s'ajoute le fait que les NPs sont susceptibles de se restructurer au cours de la réaction [1, 2], phénomène qui peut s'avérer positif s'il en résulte une augmentation de l'activité et/ou de la sélectivité du catalyseur, mais qui peut aussi mener à sa désactivation.

\* min. 5 mois à partir du 30 janv 2023 / *min. 5 months not earlier than January, 30st 2023.*

Fin de stage au plus tard le 13/07/2023 ou le 29/09/2023 (dates de validation de diplôme). / *End of internship at the latest July 13, 2023 or Sept. 29, 2023 (dates of graduation).*

Pour parvenir à décrire fondamentalement les phénomènes en jeu, nous avons entrepris au Laboratoire de Réactivité de Surface d'utiliser des méthodes d'investigation de pointe qui permettent de suivre l'évolution de la structure de catalyseurs bi-métalliques en conditions réelles de réaction i.e. *operando*. Ceci doit permettre de lier une modification des propriétés catalytique du catalyseur à une évolution de la structure des NPs.

Le premier objectif du stage est de maîtriser et optimiser la synthèse de NPs bi-métalliques Au-Cu selon une méthode déjà en place au LRS, dérivée des travaux de Blossi et al [3]. Le second est de caractériser les propriétés structurales des NPs par microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM). Le troisième objectif est de réaliser une étude détaillée des propriétés catalytiques des NPs obtenues après imprégnation sur un support par la réalisation de tests catalytique dans le cadre de la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène. L'objectif final est d'étudier l'évolution de la structure du catalyseur en conditions de réaction par diffraction de rayons X *operando* (o-XRD).

## 2) Techniques et méthodes utilisées.

La synthèse des NPs consiste à équilibrer en solution aqueuse la réduction des précurseurs métalliques d'au et de Cu menant à la nucléation-croissance de NPs, et la stabilisation des NPs en solution grâce à un polymère [3]. Une solution colloïdale et un catalyseur prêt à l'emploi sont représentés à gauche et à droite respectivement sur l'image 1a. L'optimisation de cette méthode de synthèse consiste d'une part à obtenir des NPs les plus petites possible, et d'autre part à optimiser la monodispersité en taille et composition des NPs. En cas de rapide progrès il est envisageable de substituer l'au ou le Cu par un autre métal pertinent du point de vue catalytique.

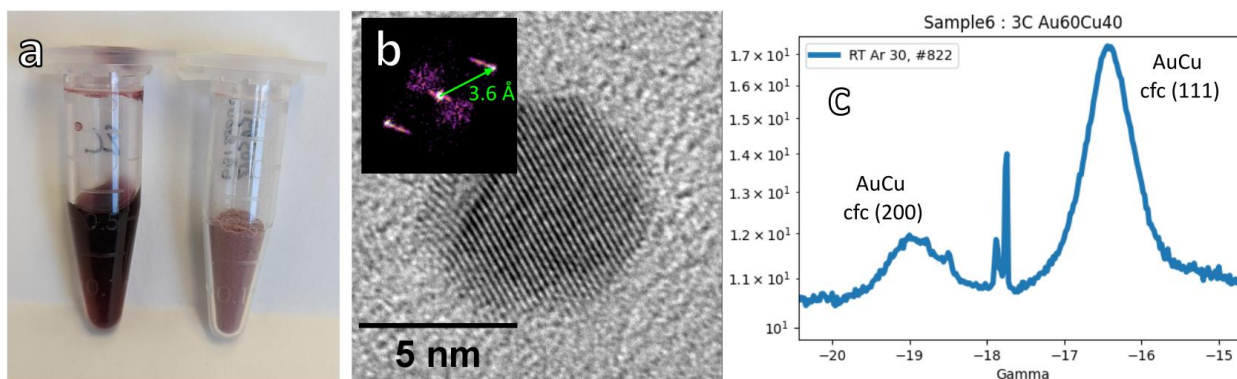


Figure 1. a) gauche : solution colloïdale de NPs AuCu ; droite catalyseur prêt à l'emploi après imprégnation de colloïdes sur poudre l'alumine. b) image de HRTEM des plans atomiques d'une NP AuCu. Insert : 2D fft de la NP mettant en évidence la présence de deux domaines. c) diffractogramme de NPs AuCu déposées sur wafer de Si.

L'étude de la taille, de la morphologie et de la structure cristalline des NPs synthétisées sera réalisée par microscopie électronique en transmission à la Fédération de Chimie et Matériaux (FCMat, S-U). L'imagerie HRTEM des NPs individuelles permet de mesurer leur paramètre de maille comme le montre la figure 1b. Afin d'étudier la distribution spatiale des différents composants au sein des NPs, des cartographies élémentaires seront réalisées grâce au couplage de la spectroscopie en dispersion d'énergie des rayons X (XEDS) et du mode balayage du faisceau électronique (STEM).

Les propriétés catalytiques des catalyseurs obtenus par imprégnation de colloïdes sur support poudre seront ensuite testées dans le cadre de la réaction d'hydrogénation sélective du butadiène. Ces tests permettent d'évaluer l'activité et la sélectivité des catalyseur, ainsi que leur stabilité dans le temps. Ceci permet de mettre en évidence des conditions réactionnelles particulières pour lesquelles une évolution de la structure des NPs est susceptible d'avoir lieu.

Dans ces conditions précises, l'évolution de la structure des NPs sera suivi *operando* par la mesure continue de diffractogrammes du catalyseur. Ces expériences seront réalisées par diffraction de rayon X sur un nouvel équipement de pointe grâce auquel il est possible de faire circuler des gaz à haute température à travers un catalyseur tout en mesurant le signal de rayon X diffracté par l'échantillon.

## 3) Références.

- [1] Wilson *et al.*, *Nanoscale*, **11**, (2019), 752–761. <https://doi.org/10.1039/C8NR07645F>
- [2] Delannoy *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2014), **16**, 26514-26527. <https://doi.org/10.1039/C4CP02141J>
- [3] Blossi *et al.*, *Materials*, (2016), **9**, 550. <https://doi.org/10.3390/ma9070550>