

**Unité de recherche : Laboratoire Réactivité de Surface, LRS, UMR CNRS 7197-**

**Thème « Approche moléculaire des sites actifs et de leur réactivité »**

**Adresse : 4 place Jussieu, Campus Pierre et Marie Curie, Tour 33-43, 3eme étage**

**Directeur de l'Unité : H. Pernot**

**Etablissement de rattachement : Sorbonne Université**

**Nom du directeur de thèse : Guylène Costentin (DR), 01 44 27 36 32, guylene.costentin@upmc.fr**

**Nombre de doctorants actuellement encadrés et années de fin de thèse: aucun**

**Co-encadrant éventuel : C. Thomas**

**Thème\* (A,B,C,D,E) : A**

### **Influence des paramètres de synthèse d'Hydroxyapatites au cobalt pour la valorisation catalytique des alcanes légers.**

Premier constituant minéral des os et des dents, l'hydroxyapatite (HAp) est un phosphate de calcium biocompatible, stable thermiquement et modulable en composition. Ces propriétés confèrent à ce matériau disponible à l'état naturel ou synthétique et respectueux de l'environnement un très fort potentiel en tant qu'adsorbant et / ou catalyseur hétérogène pour répondre à des enjeux sociétaux majeurs. En particulier, ce système s'avère efficace pour la captation des métaux lourds (Co, Cd, Pb...) présents dans les eaux polluées<sup>1</sup>, et, une fois modifié par le cobalt, il apparaît aussi très prometteur pour catalyser la réaction d'oxydation déshydrogénante du propane<sup>2</sup>, hydrocarbure léger abondant et peu cher, en propène dont la demande au niveau mondial ne cesse de croître.

L'objectif de la thèse vise à l'optimisation du système Co-HAp pour cette réaction, le challenge étant d'activer le propane à une température modérée sans suroxyder le propène formé pour garantir une bonne sélectivité en propène. L'enjeu est d'identifier les rôles respectifs de l'hydroxyapatite (support et/ou co-phase active) et du métal incorporé ou déposé en surface dans la catalyse. En particulier, on cherchera à évaluer les effets de synergie entre les propriétés acido-basiques de l'hydroxyapatite<sup>3</sup> et le cobalt. On évaluera l'influence de la teneur en cobalt, de sa localisation (cœur et / ou en surface), de sa dispersion (ions isolés, nanoparticules d'oxyde de cobalt ou de phosphate de cobalt) et de son degré d'oxydation.

Outre l'attention particulière dévolue au contrôle des différentes étapes de la synthèse, des corrélations structure-activité seront recherchées via une approche multi-techniques incluant DRX, physisorption de N<sub>2</sub>, IR, Raman, UV, RMN, RPE, TPR, TEM, XPS pour caractériser les catalyseurs avant et après réaction et dans les conditions *operando* (pendant la réaction). Trois voies de synthèse seront comparées. (i) L'imprégnation de la HAp par un sel de cobalt permet un bon contrôle de la teneur introduite en cobalt, mais pourrait conduire à la formation d'oxyde de cobalt, attendu peu sélectif. (ii) Une meilleure dispersion du cobalt devrait être obtenue par coprécipitation directe de Co-HAp, approche qui permet de faire varier de nombreux paramètres de synthèse. Le cobalt serait alors partiellement substitué sur les sites du calcium. Même si la présence du cobalt à cœur est susceptible de générer des propriétés structurales qui pourraient promouvoir indirectement la réaction, une fraction importante du cobalt introduit à cœur ne sera alors pas disponible en surface pour catalyser la réaction. (iii) La troisième voie, l'échange cationique post synthèse doit concilier contrôle de la dispersion et localisation des ions cobalt en surface. Dans ce cas, on considérera les mécanismes de dissolution-reprécipitation de l'hydroxyapatite intervenant en solution tels que discutés dans les processus de captation des métaux lourds. Cette analogie entre préparation contrôlée de catalyseur et captation des métaux lourds ouvre des perspectives inédites pour le recyclage et la valorisation des métaux lourds présents dans les eaux polluées pour la préparation de catalyseurs à haute valeur ajoutée.

[1] Y.E. Silina, M. Koch, P. Herbeck-Engel, C. Fink-Straube, J. Env.Chem. Eng. (2018), 6(2), 1886-1897 (2018), [2] S. Sugiyama, T. Shono, D. Makino, T. Moriga, H. Hayashi, J. Catal. 214, 8-14 (2003), [3] 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)