

Stage de Master 2

“Phosphuration de nanoparticules de cuivre pour la catalyse de la réduction de molécules organiques et de CO₂”

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Equipe Nano
Sorbonne Université | CNRS | Collège de France, 4 Place Jussieu, 75005 Paris.

Mots-clés : Chimie, Nanoparticules, Phosphure, Synthèse, Catalyse, CO₂

Dates: Janvier-Juillet 2020

Contact: Dr. Sophie Carencó (sophie.carencó[at]sorbonne-universite.fr).

Site web: <https://sophiecarencó.cnrs.fr> | Twitter: @SophieCARENCO

Contexte du projet. Le dioxyde de carbone est à la fois un gaz à effet de serre et une source omniprésente de carbone. Il est aujourd’hui transformé en produit simple comme le méthane par des procédés industriels lourds. Des transformations dans des **conditions plus douces** permettraient d’obtenir des molécules plus complexe et d’intérêt pour l’industrie chimique. Les catalyseurs à base de **nanoparticules de cuivres** connus pour être actifs en réduction sont des candidats séduisants pour développer ce type de réactions.^[1] Cependant cette méthodologie souffre de la faible stabilité de ces nanoobjets en solution. Pour augmenter leur cohésion et modifier leur interaction avec leur environnement, **l’ajout de phosphore** est une voie prometteuse. Cette méthodologie permet aussi de modifier **l’acidité de Lewis** des atomes de cuivre ouvrant la porte à une augmentation de leurs activités catalytiques.

Description du projet et des objectifs. Pour réaliser ces objets nous utiliserons deux atouts :

- (1) Une méthode de synthèse des nanoparticules de cuivre robuste et étudiée dans le détail.^[2] (Figure 1)
- (2) Une expertise dans l’équipe sur le sujet de **l’insertion d’éléments légers** (P, S) dans des nanoobjets métalliques (Cu, Ni, Pd, Fe) (Figure 1)^[3]

Dans le cadre de ce projet, nous synthétiserons des nanoparticules de phosphures de cuivre en deux étapes. La stabilité de ces objets dans des milieux agressifs contenant des phosphines et des amines sera déterminée. L’activité pour des réactions de réduction de produits organiques de difficulté croissante sera mesurée : à basse température et à basse pression (<100°C, <5°C).

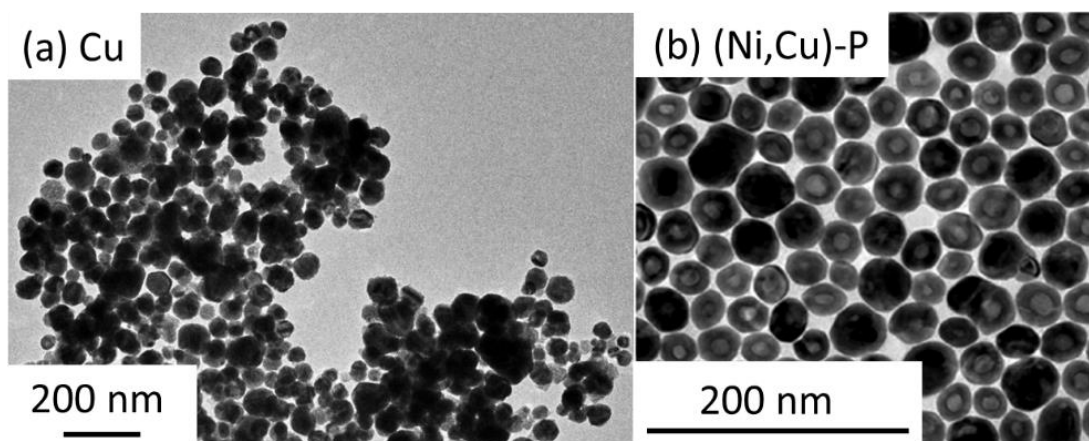


Figure 1 : (a) Nanoparticules de cuivre, (b) Nanoparticules bimétalliques cuivre et nickel phosphurées avec P₄

Techniques et méthodes utilisées. Pour réaliser la synthèse de nanoparticules de phosphure de cuivre, nous adapterons une synthèse décrite dans la littérature utilisant une phosphine tertiaire commerciale, la trioctylphosphine (TOP) (Figure 2).^[4] Les phases formées seront identifiées par diffraction des rayons X sur poudre. La morphologie et la stabilité des nanoparticules seront caractérisées par microscopie électronique en transmission. Pour la réduction des molécules organiques et de CO₂, les réactions seront suivies par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN).

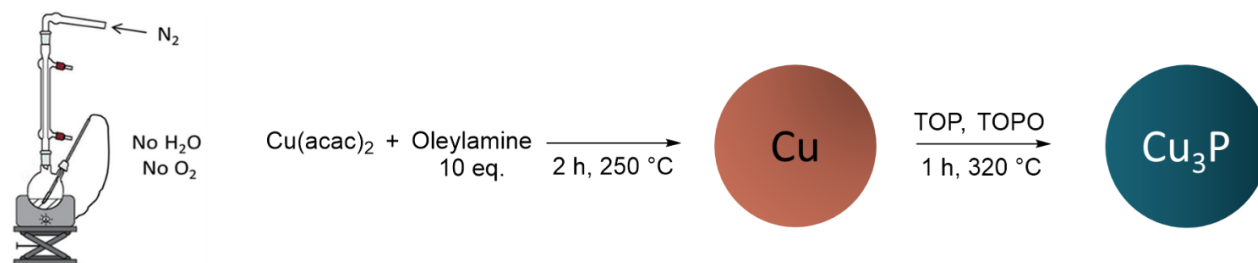


Figure 2 : Synthèse de nanoparticules de Cu₃P sous atmosphère inerte. Les nanoparticules sont obtenues en deux étapes : Synthèse des nanoparticules de cuivre puis phosphuration

Résultats attendus. Le stage de master devrait aboutir à : (i) La synthèse et la caractérisation structurale de nanoparticules de phosphure de cuivre de phase Cu₃P ; (ii) Des clichés en microscopie électronique en transmission des nanoobjets avant et après exposition montrant leur tenue vis-à-vis de phosphines et d'amines encombrées ; (iii) La mesure de leur activité catalytique en solution colloïdale pour la réduction du benzaldéhyde, d'alcynes, puis de CO₂ sous pression de H₂.

Compétences liées au projet . L'étudiant-e aura l'opportunité d'évoluer dans un **cadre dynamique**, au sein d'un **laboratoire leader** et **généreusement équipé**. Il-elle travaillera au contact des 6 membres de l'équipe-projet NanoFLP pilotée par Sophie Carenco. Il-elle pourra développer des compétences rares et recherchées, tant sur le plan de la manipulation expérimentale (techniques de Schlenk et de boîte à gants, synthèse dans divers milieux réactionnels) que sur le plan de la caractérisation (microscopies électroniques, diffraction RX sur poudre, spectroscopies RMN, UV-visible et IR, etc.). Le projet sera très propice au développement de la **prise d'autonomie**, de la gestion de projet, du **travail en équipe** et de **la communication en français et en anglais**.

Profil du candidat. Candidat-e avec une **formation en Chimie des Matériaux et/ou Chimie Moléculaire**. Etudiant-e **curieux-se, motivé-e, créatif-ve**. De bonnes capacités de rédaction seront appréciées. Contacter Sophie Carenco (sophie.carenco[at]sorbonne-universite.fr, <https://sophiecarenco.cnrs.fr>) pour plus d'information sur le sujet, le contexte ou le laboratoire.

Références:

- [1] M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma *Chem. Rev.* **2016**, 116, 3722–3811
- [2] X. Frogneux, F. Borondics, S. Lefrançois, F. D'accriscio, C. Sanchez, S. Carenco *Catal. Sci. Technol.*, 2018, 8, 5073
- [3] S. Carenco, Y. Hu, I. Florea, O. Ersen, C. Boissière, N. Mézailles, et C. Sanchez *Chem Mater.* **2012**, 24, 4134-4145
- [4] A. Henkes, R. Schaak. *Chem Mater.* **2007**, 19, 4234-4242