

## OFFRE DE STAGE DE MASTER 2

### SYNTHESE RAISONNEE DE NANOCATALYSEURS Cu@MOX POUR L'HYDROGENATION CATALYTIQUE DU CO<sub>2</sub> EN METHANOL

La réaction d'hydrogénation catalytique du CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>HR) en méthanol (CH<sub>3</sub>OH) est l'une des réactions les plus étudiées dans le domaine de la catalyse hétérogène [1]. En effet, la synthèse du méthanol à partir de la réduction catalytique du CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>→CH<sub>3</sub>OH+ H<sub>2</sub>O) a connu une croissance considérable au cours des dernières années [2-4]. Il s'agit d'une approche intéressante pour diminuer le CO<sub>2</sub> en le convertissant en produits chimiques à haute valeur ajoutée.

Le catalyseur industriel utilisé pour la synthèse de CH<sub>3</sub>OH à partir de la conversion de gaz de synthèse (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) est constitué de composites Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans lesquels des nanoparticules de cuivre sont dispersées sur une surface de ZnO et stabilisées par une matrice de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à des pressions (50-100 bar) et des températures (200°C-300°C) élevées. Cependant, ces conditions thermodynamiques élevées requises pour atteindre le rendement actuel de la production de CH<sub>3</sub>OH font de cette réaction un processus coûteux et exigeant en énergie. Ainsi, de nombreux efforts de recherche sont consacrés à la conception et la synthèse de catalyseurs à base de nanomatériaux visant à améliorer l'activité, la sélectivité et la durabilité dans des conditions de réaction réalistes.

Ainsi notre stratégie consiste à développer des nanocatalyseurs hybrides de type cœur-coquille Cu@MOx constitués de deux éléments un métal et un métal oxydé qui peuvent présenter des effets synergiques entre leurs propriétés physico-chimiques et une activité catalytique accrue. Le contrôle de l'interface et des sites actifs est une condition préalable à la mise au point de nouveaux catalyseurs efficaces.

Des résultats récents ont ainsi été obtenus sur l'obtention de nanocatalyseurs Cu@ZnO via un processus en deux étapes [5], en utilisant d'une part des nanoparticules cubiques de cuivre synthétisées par voie chimique au laboratoire [6] comme germes et d'autre part la décomposition de l'acétyle acétonate de Zinc dans l'oleylamine qui apparaît avoir lieu préférentiellement à la surface des nanoparticules de cuivre ce qui empêche la croissance de nanoparticules de ZnO isolées et non souhaitées dans la solution (Figure 1). Les paramètres de synthèse doivent être encore optimisés (comme la température, le temps de réaction ou la nature du précurseur de Zinc) afin de contrôler l'épaisseur de ZnO. En ce qui concerne la synthèse des germes, le contrôle de leur forme et de leur cristallinité reste à développer. La nature des ligands de surface nécessaires à la stabilisation des nanoparticules peut également influencer l'activité catalytique des nanocatalyseurs et doit être étudiée et optimisée.

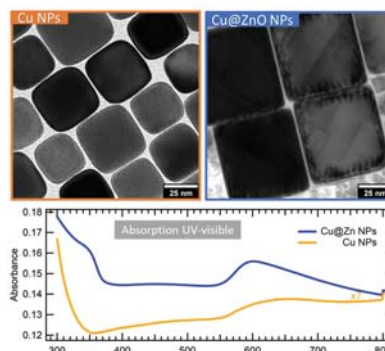


Figure 1 : Images MET de nanoparticules de Cu et Cu@ZnO et les spectres optiques correspondants

L'objectif de ce stage portera sur la synthèse comme germes des nanoparticules de cuivre de formes contrôlées (cuboctaèdre, cube) [6,7], pour la fabrication de nanoparticules bimétalliques cœur-coquilles Cu@ZnO. Selon la morphologie des germes, et les conditions de croissance de la couche de Zn (température, concentration des réactifs, nature et mode d'ajout du précurseur de Zinc) des nanoparticules bimétalliques de différentes structures cristallines et morphologies de surface pourront être obtenues. Elles pourront en effet soit garder la morphologie des germes soit évoluer vers d'autres morphologies. Les morphologies, structures cristallines et compositions des nanoparticules seront caractérisées par différentes techniques accessibles au laboratoire. La caractérisation in situ et/ou operando de nanocatalyseurs sera réalisée dans le cadre de la thèse de Sonia HADAOU, actuellement en 3<sup>ème</sup> année en collaboration avec Ahmed NAITABDI au laboratoire LCPMR. Enfin les connaissances acquises pourront être adaptées et étendues à d'autres catalyseurs comme Cu/ZrO<sub>2</sub> ou Cu/ZrO<sub>2</sub>/ZnO. La couche de ZrO<sub>2</sub> est en effet reportée comme ayant une sélectivité accrue vis-à-vis du méthanol lors de l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>, comparée à ZnO.

#### Méthodes ou techniques utilisées :

Synthèse colloïdale métal-organique, Microscopie Electronique à Transmission (MET), Spectroscopie de perte d'énergie de Rayons-X (EDS) et d'électrons (EELS), Spectrophotométrie UV-Visible.

#### Références

- [1] Jiang, X., et al., Chem. Rev. 2020, 120, 7984-8034.
- [2] Podrojkova, N., et al., Chemcatchem 2020, 12, 1802-1825.
- [3] Hepburn, C., et al., Nature 2019, 575, 87-97. Li, K. Z.; Chen, J. G. G., ACS Catal., 2019, 9, 7840-7861.
- [4] Li, K. Z.; Chen, J. G. G., ACS Catal. 2019, 9, 7840-7861.
- [5] Lee, S., et al., Nanotechnology 2021, 32, 095604.
- [6] Guo H, Chen Y, Cortie M B, Liu X, Xie Q, Wang X and Peng D-L 2014 Shape-Selective Formation of Monodisperse Copper Nanospheres and Nanocubes via Disproportionation Reaction Route and Their Optical Properties J. Phys. Chem. C 2014, 118 9801-8
- [7] Ben Aissa M A, Tremblay B, Andrieux-Ledier A, Maisonhaute E, Raouafi N and Courty A 2015 Copper nanoparticles of well-controlled size and shape: a new advance in synthesis and self-organization Nanoscale, 2015, 7, 3189-95

**MOTS-CLES**

---

NANOPARTICULES BIMETALLIQUES, SYNTHÈSE CHIMIQUE, CATALYSE

**DATES ET DURÉE DU STAGE**

---

5 mois : du 01/02/21 au 30/06/21

**CONTACT - RESPONSABLE(S) DE STAGE**

---

**Nom** : Courty Alexa

**Laboratoire** : MONARIS, UMR 82333, équipe NARCOS

**Adresse** : tour 34-44, 3<sup>e</sup> étage, Sorbonne université, Campus Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75005 PARIS

**Téléphone** : 01 44 27 30 88 / 01 44 27 25 52

**E-mail** : [Alexa.courty@sorbonne-universite.fr](mailto:Alexa.courty@sorbonne-universite.fr)

**Site web du labo** : <http://www.monaris.cnrs.fr/>

---