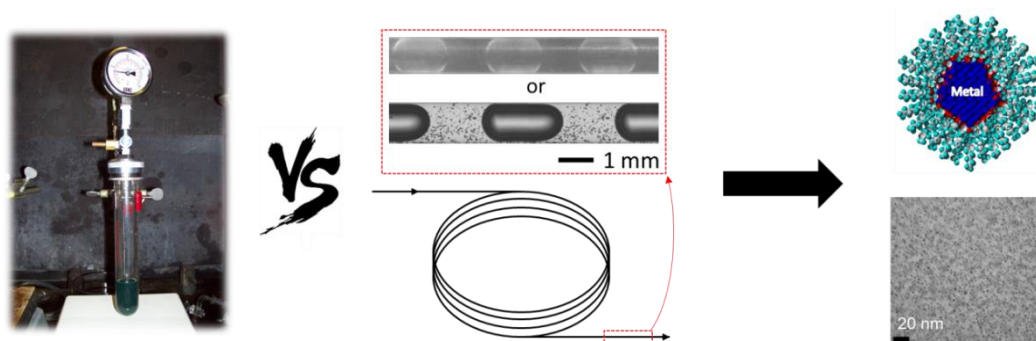


## Procédés milli-fluidiques continus pour la synthèse contrôlée de nanoparticules en solution ou supportées

Laboratoire CP2M UMR CNRS 5128 (équipe M<sup>2</sup>AGIC<sup>2</sup>)

Encadrants de la thèse : Claude de BELLEFON, Chloé THIEULEUX, Régis PHILIPPE.



La synthèse contrôlée de nanoparticules en solution ou sur supports solides représente souvent une étape clé du succès de nombreuses applications (synthèse chimique catalytique, imagerie médicale, capteurs, etc.). Elle se fait en général dans des réacteurs agités fermés à petite échelle. Compte tenu du nombre d'étapes et de l'importance de certains processus physiques (mélange, transferts de masse et de chaleur), l'extrapolation du laboratoire à la production industrielle et la maîtrise de ce type de synthèses peuvent s'avérer délicates voire impossibles.

Depuis plusieurs années, des outils micro-/milli-fluidiques continus se développent avec des avantages notables du point de vue de la maîtrise hydrodynamique et du contrôle des processus physiques associés (mélange, transfert de masse et de chaleur). Ces avantages ont pu être démontrés sur certaines synthèses de nanoparticules en solution présentant notamment une compétition entre les étapes de nucléation et de croissance [1]. De plus, la nature continue de ces outils et l'hydrodynamique très contrôlée (par exemple d'écoulements segmentés) permettent la réalisation d'étapes successives dans un seul procédé par zonage et/ou compartimentation, ouvrant un champ d'investigations nouveau au chimiste pour l'optimisation et l'intensification de ses synthèses.

Dans ce contexte, ce travail vise à évaluer l'apport de procédés milli-fluidiques pour certaines synthèses de nanoparticules en solution (monométalliques puis bimétalliques, en structure cœur-coquille ou sous forme d'alliages). L'approche proposée est pluridisciplinaire et s'appuie sur les compétences de l'équipe M<sup>2</sup>AGIC<sup>2</sup> à la fois en synthèse de nano-objets pour la catalyse [2] et en génie chimique et intensification de procédés. La compréhension, la maîtrise ainsi que la versatilité des écoulements polyphasiques segmentés [3-4] seront pleinement exploités pour permettre un contrôle de la taille, de la composition et de la nature de la phase métallique des nano-objets obtenus. En outre, au-delà du contrôle des caractéristiques des nanoparticules obtenues, nous explorerons la possibilité de les incorporer sur des supports inorganiques générés et/ou transportés dans l'écoulement, permettant ainsi l'obtention de catalyseurs hétérogènes, par chimie douce, en procédé continu en une seule étape [4]. Cette approche originale peut à terme constituer une voie réaliste et en rupture de synthèse extrapolable et contrôlée de catalyseurs hétérogènes. Les nanoparticules et catalyseurs hétérogènes obtenus dans cette étude seront finalement évalués en catalyse dans diverses réactions modèles exigeantes maîtrisées au laboratoire.

Le candidat, devra être fortement motivé par le travail expérimental dans un environnement interdisciplinaire qui couvrira les domaines d'expertise suivants : synthèse de nanoparticules métalliques en solution, caractérisation de matériaux et nanomatériaux, catalyse, sciences analytiques et génie de la réaction chimique.

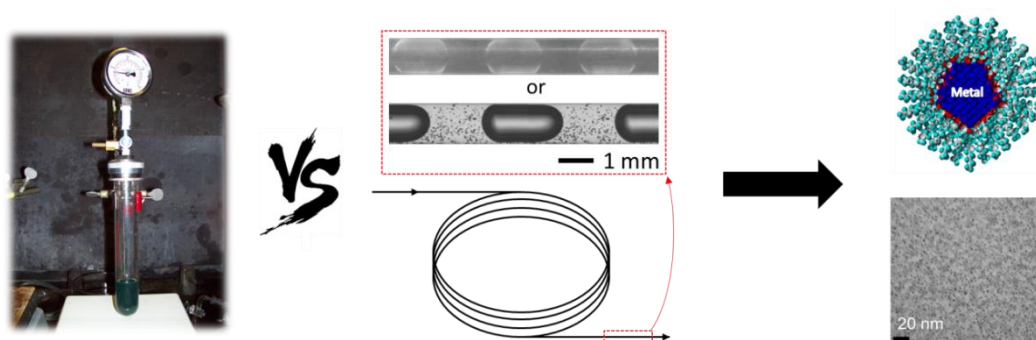
### Références :

- [1] S. Marre, K. F. Jensen. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1183-1202.
- [2] M. Jakoobi, V. Dardun, L. Veyre, V. Meille, C. Camp, C. Thieuleux. *J. Org. Chem.* 85 (2020) 11732-11740.
- [3] C. Méhault, L. Vanoye, R. Philippe, C. de Bellefon. *Chem. Eng. J.* 407 (2021) 127215.
- [4] A.-K. Liedtke, F. Bornette, R. Philippe, C. de Bellefon. *Chem. Eng. J.* 227 (2013) 174-181.
- [5] L. Luo, M. Yang, G. Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 8456-8468

## Continuous milli-fluidic processes for the controlled synthesis of nanoparticles in solution or onto supports

CP2M laboratory UMR CNRS 5128 (M<sup>2</sup>AGIC<sup>2</sup> team)

Ph. D. supervisors : Claude de BELLEFON, Chloé THIEULEUX, Régis PHILIPPE.



The controlled synthesis of monometallic or bimetallic nanoparticles (NPs) in solution or onto organic/inorganic supports often represents a key step for the success of many applications (catalytic chemical synthesis, medical imaging, sensors, etc.). It is generally carried out in stirred tank reactors at small scale. Given the number of steps and the importance of physical processes (mixing, mass and heat transfers), extrapolation to a production scale and control of this type of synthesis can be difficult or even impossible to handle.

For several years, continuous micro/milli-fluidic tools have been developed, exhibiting several advantages in terms of hydrodynamic control and associated physical processes (mixing, mass and heat transfer). These advantages have been demonstrated on some nanoparticle syntheses where nucleation and growth steps are in competition [1]. The continuous nature of these tools and the highly controlled multiphase hydrodynamics (e.g. segmented flows) allow successive steps to be carried out in a single process by zoning and/or compartmentalization, opening up a new field of investigation for the chemist, allowing optimization and intensification of its NPs syntheses.

In this context, this work aims to visit and evaluate the contribution of milli-fluidic processes for the synthesis of NPs in solution (monometallic or bimetallic, structured as core-shell or alloys). The proposed approach is multidisciplinary and relies on the skills of the M<sup>2</sup>AGIC<sup>2</sup> team in the synthesis of nano-objects for catalysis [2] but also in chemical engineering and process intensification. The features and versatility of multiphase segmented flows [3-4] will be particularly useful for this study. This PhD project thus aims at producing, in flow, specific nano-objects (controlled size, composition and nature of the metallic phase) which syntheses in batch conditions failed. Moreover, beside the control of NPs features, we aim at exploring the possibility to generate and/or transport concomitantly solid supports [4] to stabilize the nano-objects and thus produce tailored heterogeneous catalysts in a continuous single step process [5]. This very original soft chemistry approach may be a realistic, scalable and promising alternative for controlled catalyst synthesis even at a higher scale. Nanoparticles and heterogeneous catalysts produced in this study will be finally evaluated in different model demanding reactions mastered in the lab.

The candidate must be strongly motivated by experimental work in an interdisciplinary environment that will cover the following areas of expertise: synthesis of metallic nanoparticles in solution, characterization of materials and nano-objects, catalysis, analytical sciences and chemical reaction engineering.

### References :

- [1] S. Marre, K. F. Jensen. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 1183-1202.
- [2] M. Jakoobi, V. Dardun, L. Veyre, V. Meille, C. Camp, C. Thieuleux. *J. Org. Chem.* 85 (2020) 11732-11740.
- [3] C. Méhault, L. Vanoye, R. Philippe, C. de Bellefon. *Chem. Eng. J.* 407 (2021) 127215.
- [4] A.-K. Liedtke, F. Bornette, R. Philippe, C. de Bellefon. *Chem. Eng. J.* 227 (2013) 174-181.
- [5] L. Luo, M. Yang, G. Chen. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 8456-8468.