

Doctorat Université de Rennes 1
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
Début : 1^{er} Octobre 2018
Durée : 3 ans



Mots-clés: fonctionnalisation de surface, diazonium, nanoparticules, électrocatalyse

Sujet : Interfaces et Nano-objets fonctionnels et biomimétiques pour l'électrocatalyse

La modification de surfaces par des molécules fonctionnelles permet d'exercer un contrôle fin sur les propriétés interfaciales des matériaux, tout en conservant leurs propriétés intrinsèques. Cela permet la réalisation de matériaux innovants à des fins analytiques (sensibilité et/ou sélectivité élevée pour le diagnostic et la thérapeutique en (nano-)médecine par exemple) ou à des fins catalytiques (augmentation des performances et de la sélectivité des processus). Le contrôle des phénomènes ayant lieu à l'interface solide (matériaux) / liquide (analyte, électrolyte) est crucial pour développer des technologies efficaces.

Nous avons démontré au laboratoire que le greffage chimique de molécules organiques, utilisant la chimie des sels d'aryles diazonium, permet d'introduire des fonctions et/ou d'induire une nanostructuration sur des surfaces métalliques massives ou divisées (nanoparticules sphériques, nanobâtonnets, nanofils), de façon efficace, polyvalente et extrêmement robuste. Il est ainsi possible de contrôler l'interface des matériaux métalliques à l'échelle moléculaire, grâce au greffage d'une seule monocouche organique.

Dans cette thèse, il s'agira d'explorer un concept inédit de contrôle de la réactivité interfaciale par la fonctionnalisation moléculaire de surfaces catalytiques, en considérant à la fois des matériaux massifs et des nanoparticules. La stratégie mise en œuvre s'inspirera des stratégies utilisées par le Vivant, notamment les métalloenzymes capables de catalyser avec une rare efficacité et une haute sélectivité des processus complexes, couplant des transferts d'électrons multiples avec des transferts de protons. Ces processus multi-électroniques permettent l'activation de petites molécules ressources (O_2 , H_2 , H^+ , CO_2 , H_2O) qui reste, à l'heure actuelle, un challenge tant du point de vue fondamental qu'appliqué dans de nombreux domaines (énergie, environnement, éco-procédés). Dans le domaine de l'énergie, en particulier, cette activation donne accès à une source d'énergie propre et durable avec la possibilité de convertir l'énergie chimique stockée au sein des petites molécules en énergie électrique avec une efficacité maximale.

Via le greffage de macrocycles fonctionnels ou via une nanostructuration moléculaire, nous élaborerons des interfaces et des nano-objets biomimétiques permettant d'atteindre une sélectivité/efficacité accrue vis-à-vis de ces processus multiélectroniques. La méthodologie mise en œuvre pour concevoir ces objets s'appuiera sur l'expertise reconnue du laboratoire d'accueil dans le domaine de la fonctionnalisation de surface (*Nature Commun.* 2012, DOI 10.1038/ncomms2121, *J. Phys. Chem. C* dx.doi.org/10.1021/jp5052003; *Chem. Commun.* DOI 10.1039/c6cc04534k, *Current Opinion in Electrochemistry* doi.org/10.1016/j.coelec.2017.11.003). Les surfaces massives modifiées et les nano-objets seront élaborés et caractérisés au laboratoire en employant différentes techniques (spectroscopies vibrationnelles, électrochimie, microscopies électroniques etc...). La stratégie sera ensuite évaluée en considérant les réactions électrocatalytiques de conversion d' O_2 , de réduction de H^+ ou de CO_2 . La réactivité catalytique et les phénomènes interfaciaux seront étudiés en détail à la fois par des techniques électrochimiques classiques et par microscopie électrochimique (SECM). Des techniques complémentaires de spectroscopie (Raman, notamment) seront également utilisées pour l'identification des espèces réactionnelles transitoires. Des synthèses et de la modélisation moléculaire pourront également être mises en œuvre si nécessaire.

Compétences : Le (La) candidat(e) doit posséder de bonnes connaissances dans au moins l'une des disciplines suivantes : électrochimie, physico-chimie des surfaces, synthèse de nano-objets.

Financement : Contrat doctoral ordinaire (1374 € net mensuel).

Les candidats intéressés peuvent envoyer un CV + lettre de motivation avant le 15 juin 2018.

Contact :

Corinne Lagrost corinne.lagrost@univ-rennes1.fr, 02 23 23 59 40

Yann Leroux yann.leroux@univ-rennes1.fr, 02 23 23 56 66



Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1- CNRS, UMR 6226
Equipe MaCSE

Campus de Beaulieu-Bât.10C-ave du Gal Leclerc-35042 Rennes, France

