

Structuration multi-échelle de réseaux de coordination poreux redox-actifs pour l'électrocatalyse.

Nous développons au laboratoire des polymères de coordination poreux (Metal Organic Frameworks, MOFs) à base de molécules présentant une activité redox. Les MOFs sont des solides cristallins multidimensionnels, composés de briques organiques et de cations métalliques. Leur intérêt est de combiner (i) une composition variée, permettant l'introduction de sites actifs, (ii), une porosité accessible et modulable ce qui favorise la diffusion des espèces et permet une sélectivité, (iii) la décoration de la surface des pores qui permet de jouer sur les interactions électrostatiques.

Dans le cadre du projet nous proposons d'une part d'effectuer l'élaboration de MOFs poreux à base de metalloligands redox-actifs type porphyrine et de caractériser ces solides en électrochimie et en électrocatalyse par activation de petites molécules (O_2 , CO_2). L'intégration de ligands tels que les porphyrines dans de tels matériaux moléculaires poreux offre l'intérêt de concentrer ces sites actifs tout en contrôlant et modulant les paramètres structuraux de leur arrangement.

Dans un second temps nous allons explorer la structuration fine de ces solides avec une approche innovante : l'utilisation de la technique ALD (Atomic Layer Deposition). Cette technique apporte le grand avantage de pouvoir s'affranchir de réactions équilibrées en solution et ouvre de véritables opportunités pour structurer à façon les MOFs.

Une étape importante pour le développement de MOFs par ALD portera sur le design et la synthèse de ligands électroactifs assez volatils. Les premiers essais seront entrepris avec des porphyrines facilement sublimables mais d'autres composés seront aussi développés au laboratoire tels que les phthalocyanines ou les dithiolenes.

La structuration ALD apporte l'énorme avantage de pouvoir envisager des solides à base de plusieurs ligands redox actifs combinés au sein d'une même cristallite. Ce contrôle structural est pour l'instant inexploré et permettrait donc d'aboutir à des structures particulièrement innovantes. L'exploration du potentiel de tels matériaux en électrocatalyse sera envisagée, ce qui permettra de relier la structuration fine du matériau à ces propriétés redox.

Ce sujet largement pluridisciplinaire permettra d'acquérir des connaissances techniques dans un large domaine de compétences.

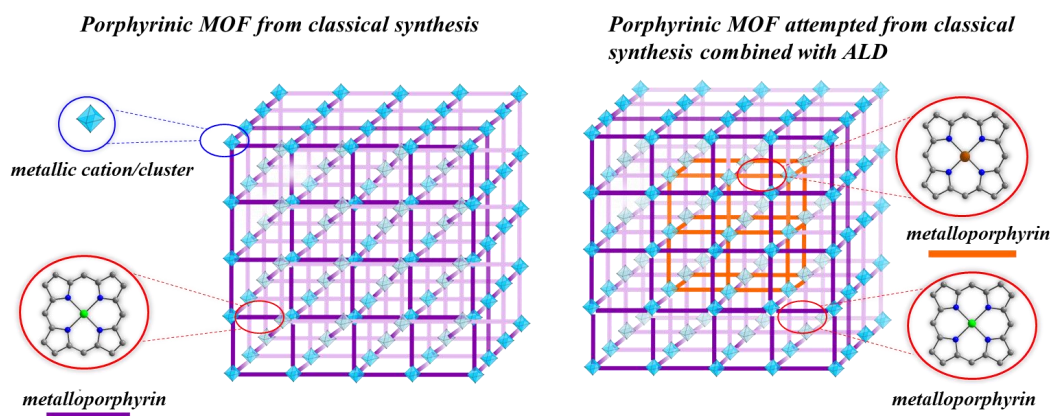


Figure 1 : Structuration possible de MOFs au sein d'une cristallite par la technique ALD

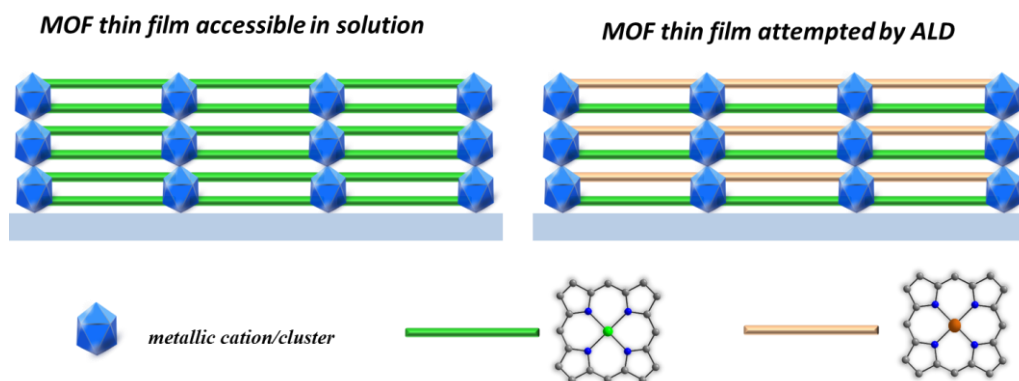


Figure 2 : Structuration de MOFs à l'échelle moléculaire par utilisation de la technique ALD

Techniques utilisées :

Techniques de synthèse : synthèse organique, chimie de coordination, synthèse solvothermale, manipulations sous atmosphère inerte, ALD.

Techniques de caractérisation : diffraction des rayons X, spectroscopies (RMN, IR, UV-vis), spectrométrie de masse, microscopie, analyse thermique, mesures d'adsorption, électrochimie en phase liquide et solide

Compétences souhaitées :

Le candidat devra présenter de solides connaissances en chimie, une grande curiosité pour la chimie de coordination et la chimie des matériaux, être spécialement motivé par un travail interdisciplinaire alliant la synthèse de matériaux, mais aussi les caractérisations électrochimiques. Une autonomie d'organisation au travail et bonne maîtrise de l'anglais sont aussi fortement souhaitables.

Contacts :

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR 5615 <http://lmi.cnrs.fr/>

Alexandra Fateeva: alexandra.fateeva@univ-lyon1.fr

Jean-Bernard Tommasino: jb.tommasino@univ-lyon1.fr

Catherine Marichy: catherine.marichy@univ-lyon1.fr

Multiple-scale structuration of porous coordination polymers with redox activity for electrocatalysis

In our group we are developing porous coordination polymers also called Metal Organic Frameworks (MOFs) based on redox active ligands. MOFs represent a class of sophisticated nanostructured crystalline solids. They consist of infinite networks of metal clusters or ions coordinated by organic linkers in a 2 or 3D structure. These solids display great potential as they combine: (i) a tuneable composition, allowing to introduce active sites inside these porous solids, (ii) an accessible and tuneable porosity favouring the diffusion and the adsorption of reactants as well as the selectivity for this process, (iii) a controllable pores surface decoration allowing the modulation of electrostatic interactions. In this research project we are first aiming to synthesise porous MOFs based on redox active ligands such as porphyrins, to electrochemically characterise these solids and to explore their activity in electrocatalysis for small molecules activation (O_2 and CO_2). Incorporation of linkers such as metalloporphyrins into solid state nanoporous materials with a very high concentration of active sites constitutes a promising approach for applications in energy harvesting and heterogeneous catalysis.

Moreover, we are aiming to explore the very fine structuration of such solids with a very innovative approach: use of the Atomic Layer Deposition (ALD) technique. This technique allows for a great advantage to avoid the equilibrated reactions in solution and opens completely new opportunities for MOFs structural controlling.

An important step in this task will be the design and synthesis of redox active ligands with good volatility. First test will be performed with known sublimable porphyrinic ligands, and then other systems will be considered such as phthalocyanines and dithiolenes.

ALD structuration brings the greatest opportunity to foresee molecular solids based on several redox active linkers combined inside one crystallite in a totally controllable way. This structuration control is for now inexplored therefore this ambitious project opens the path to pioneering structures. Such materials will be explored for their potential and properties in electrocatalysis and the impact of structuration on the performance will be investigated.

This challenging and interdisciplinary research project would allow a motivated candidate to explore a particularly large class of techniques.

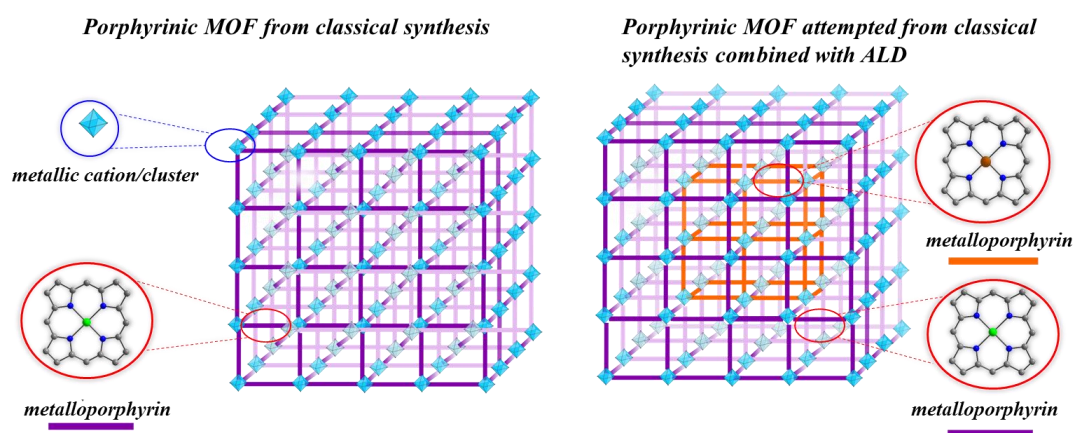


Figure 1: Foreseen MOF structuration in a single crystallite by ALD technique

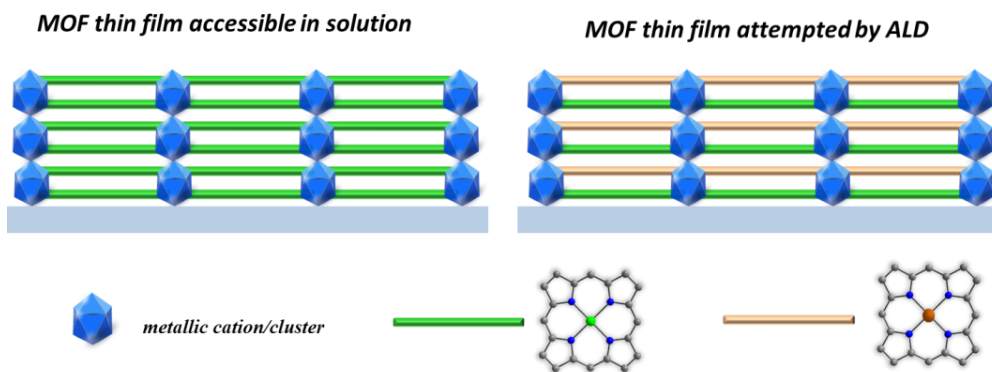


Figure 2: Towards molecular scale MOF structuration by the use of the ALD

Techniques:

Synthesis techniques: organic synthesis, coordination chemistry, solvothermal synthesis, inert atmosphere lab work, atomic layer deposition.

Characterizations: X-ray diffraction (powder and single crystal), spectroscopies (NMR, IR, UV-vis), MS, microscopies, sorption isotherms measurements, liquid and solid state electrochemistry

Skills:

Highly motivated candidates careful with research work and having excellent communication and organizational skills are encouraged to apply. Knowledge in coordination chemistry and general scientific interest is highly appreciated.

Contact:

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces UMR 5615 <http://lmi.cnrs.fr/>

Alexandra Fateeva: alexandra.fateeva@univ-lyon1.fr

Jean-Bernard Tommasino: jb.tommasino@univ-lyon1.fr

Catherine Marichy: catherine.marichy@univ-lyon1.fr