

Laboratoire de chimie – UMR CNRS 5182

Caractérisation et réactivité des interfaces métal/eau pour la conversion catalytique de la biomasse

La valorisation de la biomasse en carburants et molécules d'intérêt industriel implique le développement de nouveaux catalyseurs, aux caractéristiques très différentes de ceux développés au cours des décades précédentes pour la pétrochimie. Ils doivent être capables de réaliser des désoxygénations sélectives en milieu aqueux. La caractérisation de l'état de surface des catalyseurs dans ces conditions réactionnelles est un des défis majeurs du domaine. L'influence de la nature de l'atmosphère (H_2 , O_2 , neutre) et surtout la présence d'eau modifie l'état de surface du métal et change sa réactivité vis à vis des molécules cibles (éthanol, polyols issus de la biomasse, etc).

Dans un premier temps, nous nous attacherons à caractériser la surface métallique en conditions *in operando*. L'étude théorique sera réalisée en parallèle de l'analyse expérimentale à l'aide de spectroscopie SFG (Génération de la Fréquence Somme) menée par l'équipe Pr. P.-F. Brévet au LASIM (Lyon). Les méthodes expérimentales sont complexes (spectroscopie SFG) et nécessitent le support de simulation théoriques. Nous nous focaliserons sur les interfaces Pt/ H_2O et Pt-O/ H_2O , le platine étant un des métaux majeurs utilisé expérimentalement. Nous analyserons en particulier la réactivité de l'eau vis à vis de ces surfaces pour sonder la formation potentielle d'hydroxyl de surface. En effet, des premiers modèles ont montré leur rôle dans l'oxydation d'alcools. Des études de dynamique *ab initio* permettront de simuler le spectre SFG des interfaces considérées et faire le lien entre observations expérimentales et la nature de l'interface. Nous pourrons alors comparer l'influence de la nature du métal sur la structuration de l'interface (comparaison avec un métal plus oxophile comme le Rhodium par exemple).

Une fois la nature des interfaces Pt/ H_2O et Pt-O/ H_2O connue, nous nous intéresserons à leur réactivité vis à vis des alcools issus de la biomasse comme le glycérol. Ce volet sera mené en collaboration avec le groupe Biovert de l'IRCELYON (Dr. C. Pinel, Dr. M. Besson) qui développe des catalyseurs métalliques supportés pour la conversion de la biomasse.

Ce projet ambitieux nécessite l'utilisation de méthodes avancées de simulation étant donné la taille et la complexité des systèmes. Nous utiliserons au mieux des codes comme CP2K et/ou VASP pour mener des simulations de dynamique *ab initio* pour caractériser les interfaces et des méthodes d'évènements rares comme la métadynamique pour étudier la réactivité de ces systèmes complexes. Nous nous appuyerons sur le savoir-faire des encadrants mais également sur une collaboration avec le groupe de Pr. J. Hutter (UNI Zurich), en particulier Dr. M. Ianuzzi qui développe et utilise CP2K pour étudier la réactivité de systèmes métalliques. Une bourse *Germaine de Staël* (Partenariat France/Suisse) sera demandée pour faciliter les échanges.

Encadrants :

Carine Michel

Carine.Michel@ens-lyon.fr

Paul Fleurat Lessard (HDR)

Paul.Fleurat-Lessard@ens-lyon.fr