

## **Couplage spectrométrie de masse / électrochimie pour l'optimisation des catalyseurs bio-inspirés et des matériaux moléculaires pour l'énergie**

### Contact :

F. GLOAGUEN (DR CNRS) – CEMCA, UMR CNRS 6521, UBO Brest

A. MEMBOEUF (MC) – CEMCA, UMR CNRS 6521, UBO Brest

Financement : 50% ARED + 50% CDE

La production électrochimique d'hydrogène ( $H_2$ ) couplée à l'oxydation de l'eau ( $H_2O$ ) ou de composés biosourcés représente une solution efficace de stockage sous forme chimique de l'énergie électrique produite de façon discontinue dans le temps par des sources renouvelables comme le soleil et le vent. Nous développons au sein de l'équipe CIEI du laboratoire CEMCA une approche originale visant à élucider les mécanismes catalytiques de l'activation de  $H_2O$  en réduction et en oxydation par des modèles chimiques de biocatalyseurs. Nous cherchons ainsi à développer des catalyseurs bio-inspirés efficaces à base de matériaux abondants, comme le fer et le cuivre. L'objectif à moyen terme est de parvenir à l'élaboration de matériaux moléculaires catalytiques intégrables dans des procédés renouvelables et économiquement compétitifs pour la production électrochimiques de combustibles ou de composés à haute valeur ajoutée.

L'efficacité des catalyseurs bio-inspirés est actuellement insuffisante. Cependant, il existe pour ce type de catalyseurs une marge de progression importante, en particulier si l'on parvient en jouant sur la structure chimique à mieux ajuster les propriétés acide/base et redox. En effet, la réduction et l'oxydation de  $H_2O$  sont des réactions électrochimiques en plusieurs étapes impliquant le transfert couplé de protons ( $H^+$ ) et d'électrons ( $e^-$ ). L'activation de ces réactions par des catalyseurs bio-inspirés est ainsi souvent contrôlée thermodynamiquement et cinétiquement par la réactivité d'intermédiaires métal-hydrure (M-H) formés par le transfert couplé  $H^+/e^-$ . Cependant, les informations sur la structure et la réactivité des intermédiaires M-H au cours du cycle catalytique sont peu nombreuses. Les techniques classiques d'électrochimie analytique, comme la voltammétrie, ne permettent pas d'établir la structure des intermédiaires réactionnels. De plus, la réactivité électrochimique des intermédiaires M-H mesurée en solution est très dépendante des conditions expérimentales et en particulier des propriétés du solvant et de l'électrolyte. Ceci rend difficile la détermination de l'efficacité catalytique intrinsèque.

Ainsi, le projet de thèse a pour objectif ambitieux de développer une méthodologie expérimentale permettant d'établir une relation structure chimique/activité catalytique nécessaire à toute optimisation des catalyseurs bio-inspirés, et donc ensuite des matériaux moléculaires catalytiques. L'originalité de l'approche est basée sur l'utilisation conjointe des techniques de spectrométrie de masse et de spectroélectrochimie pour déterminer parallèlement en phase gaz et en solution la structure chimique et la réactivité des intermédiaires réactionnels impliqués dans les cycles catalytiques, et ensuite les paramètres chimiques clés contrôlant l'efficacité catalytique. Le projet mobilisera des techniques d'analyse déjà présentes au sein de l'équipe d'accueil. Mais l'utilisation conjointe de ces techniques permettra de lever les points de blocage évoqués précédemment.

La technique dite des collisions réactives en spectrométrie de masse (CAR-MS) permet de travailler en phase gaz et de s'affranchir des effets du solvant et de

l'électrolyte sur la réactivité des intermédiaires catalytiques. Ces conditions expérimentales sont ainsi plus propices à "déconvoluer" les effets directs sur leur activité des modifications chimiques apportées aux catalyseurs bio-inspirés. Par ailleurs, la modélisation cinétique des réponses CAR-MS permettra d'extraire des informations énergétiques quantitatives qui pourront être aisément comparées aux calculs de modélisation moléculaire qui s'effectuent eux même en phase gaz. La spectroélectrochimie permet une analyse "in situ" par spectroscopie UV-vis et IR des intermédiaires réactionnels générés électrochimiquement. L'équipe d'accueil possède une expertise dans les mesures spectroélectrochimiques à basse température, ce qui permet de détecter les intermédiaires de faibles stabilités et d'en obtenir des informations structurales. Enfin, au cours du travail de thèse, il est envisagé de coupler les techniques de spectrométrie de masse et de spectroélectrochimie à basse température dans un même montage expérimental. Cela permettrait d'extraire des intermédiaires réactionnels de courte durée de vie générés électrochimiquement en solution pour analyser leurs réactivités en phase gaz dans des conditions exceptionnelles de sélectivité et de sensibilité. Il pourra s'agir d'espèces qui ne peuvent pas être générées par collision réactive et/ou d'espèces dont les structures sont difficiles à identifier par spectroscopie UV-vis et IR.

La catalyse bio-inspirée appliquée au domaine de l'énergie est une thématique de recherche prioritaire de l'UMR 6521 avec une expertise bien identifiée au niveau national (Projets ANR, GDR Solar Fuels) et International (Projet Européen Interreg HYLANTIC: Atlantic Network for renewable generation and supply of hydrogen to promote high energy efficiency). De plus, l'expertise en électrochimie et les techniques physico-chimiques d'analyse développées au laboratoire, telles que les collisions réactives au sein d'un spectromètre de masse et la spectroélectrochimie à basse température sont la source de nombreuses collaborations régionale, nationale et internationale (Cf. liste de publications).

1. R. Kositzki, S. Mebs, N. Schuth, N. Leidel, L. Schwartz, M. Karnahl, F. Wittkamp, D. Daunke, A. Grohmann, U.-P. Apfel, F. Gloaguen, S. Ott and M. Haumann, Dalton Transactions, 2017, 46, 12544-12557. <http://dx.doi.org/10.1039/C7DT02720F>
2. C. Iacobucci, A. Lebon, F. De Angelis and A. Memboeuf, Chemistry A European Journal, 2016, 22, 18690-18694. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201603518>
3. M. Bourrez, R. Steinmetz, S. Ott, F. Gloaguen and L. Hammarstrom, Nature Chemistry, 2015, 7, 140. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.2157>