

**Titre du projet :** Catalyseurs bimétalliques modèles supportés à base de Cu et Fe pour l'hydroconversion de molécules biosourcées : préparation et étude mécanistique operando.

**Domaine scientifique, Spécialité :** Catalyse hétérogène, nanoparticules, spectroscopie des rayons X, microscopie

**Type de Poste :** Post-doctorat de 12 mois

**Université, Faculté :** Lille, Faculté des Sciences et Technologies

**Laboratoire(s) de Rattachement :** Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR-CNRS 8181)

**Equipe :** MODSPEC

**Intervenant :** Héloïse Tissot ([heloise.tissot@univ-lille.fr](mailto:heloise.tissot@univ-lille.fr)), Eric Marceau ([eric.marceau@univ-lille.fr](mailto:eric.marceau@univ-lille.fr))

### Projet de recherche

La réaction d'hydrodésoxygénéation (HDO) est une réaction catalytique importante dans la transformation des molécules biosourcées. Elle utilise H<sub>2</sub> pour diminuer la teneur en oxygène des molécules biosourcées et les convertir en bio-carburants. Utilisée sur le furfural, un aldéhyde dérivé des sucres (et composé modèle pour la conversion de la biomasse), cette réaction en deux étapes consiste en l'hydrogénéation préalable du furfural en alcool furfurylique (composé utile pour la chimie fine et l'industrie pharmaceutique), lui-même transformé en méthylfurane (bio-carburant) par l'hydrogénolyse catalytique de la fonction alcool. Actuellement, la valorisation de ces aldéhydes repose industriellement sur des catalyseurs à base de chromite de cuivre créant des dégâts à la fois sanitaires et écologiques.<sup>1,2</sup> Différents métaux et/ou combinaisons de métaux ont été étudiés pour remplacer ce catalyseur tels que Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir...<sup>2</sup> des métaux soit rares, soit toxiques. Par rapport à ces systèmes, les nano particules de Cu-Fe, deux métaux abondants dont aucun ne présente les inconvénients de toxicité du nickel, sont de bons candidats. Sheng et al. ont rapporté en 2016 que ces métaux, supportés sur silice, présentent une meilleure activité que les catalyseurs contenant du cuivre seul et une très bonne sélectivité en méthylfurane.<sup>3</sup> Cependant, peu de travaux ont repris ce système qui reste largement inexploré.

Des travaux préliminaires ont confirmé qu'un catalyseur Cu(10%)-Fe(10%)/SiO<sub>2</sub>, préparé par imprégnation de SiO<sub>2</sub> par des nitrates de Fe(III) et Cu(II), soit une procédure de préparation compatible avec une mise à l'échelle industrielle, est en effet plus sélectif pour la réaction de HDO du furfural en phase gaz qu'un catalyseur Cu/SiO<sub>2</sub>. Ces travaux n'ont toutefois pas réussi à identifier les raisons de ces performances. Comme le montrent les premières observations expérimentales, l'absence d'alliage massique entre le cuivre et le fer, l'hétérogénéité de nature des phases supportées, et le changement possible de degrés d'oxydation des métaux rendent difficile la compréhension des mécanismes qui prennent place sur ce substrat et l'identification des sites actifs. Rationaliser les propriétés des catalyseurs Cu-Fe/SiO<sub>2</sub> sera uniquement possible si : 1/ ce qui préside à l'interdépendance du Fe et du Cu au sein des nanoparticules est compris, 2/ l'évolution du degré d'oxydation des deux métaux pendant la réaction est identifiée et 3/ les sites actifs sont localisés (c'est-à-dire déterminer si la réaction fait

intervenir une large fraction des métaux présents, ou si elle est limitée à des sites duels Cu-Fe minoritaires en surface de Cu).

Pour tenter de répondre à ces questions nous proposons de préparer des systèmes modèles Cu-Fe utilisables pour réaliser des mesures NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy).<sup>4,5</sup> Ces systèmes « modèles » seront constitués de nanoparticules Cu-Fe pour lesquelles taille et composition sont contrôlées et déposées sur une surface (wafer de silicium et wafer de silicium couvert d'or pour commencer). Différentes étapes seront suivies operando : les étapes thermiques de préparation du catalyseur succédant à l'imprégnation (calcination, réduction), l'exposition aux réactifs (furfural et H<sub>2</sub>) mais aussi à H<sub>2</sub> dilué contenant de la vapeur d'eau, dans le but de mieux comprendre le rôle de l'eau dans l'évolution initiale du catalyseur. Enfin, CO sera utilisé comme molécule sonde pour identifier les sites de surface. Un suivi par spectrométrie de masse sera réalisé simultanément aux mesures NAP-XPS de façon à corrélérer signaux XPS, espèces adsorbées et espèces formées lors des réactions. Les mesures NAP-XPS pourront être complétées par des mesures TOF-SIMS qui mettront en évidence des ions construits sur Cu et Fe, ce qui permettra de vérifier la présence de Fe en surface de Cu. Par ailleurs, la structure des nanoparticules sera analysée par TEM avant et après réaction, de façon à mieux comprendre les modifications morphologiques et pouvoir les corrélérer aux observations chimiques fournies par le NAP-XPS.

- (1) Yan, K. et al.. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, 38, 663–676.
- (2) Chen, S. et al.. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 11023
- (3) Sheng, H.; Lobo, R. F. *ChemCatChem* **2016**, 8, 3402–3408.
- (4) Wang, C.; Tissot, H. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 7318
- (5) Wang, C.; Tissot, H.; et al. *Nano Res.* **2021**, 12, 24–27.

#### **Profil du candidat :**

-Le ou la candidate doit être titulaire d'un Doctorat obtenu en France en sciences des matériaux, chimie, physique-chimie ou chimie inorganique. Des connaissances en spectroscopies des rayons X (XPS) et synthèse de matériaux seront un atout pour ce poste.

-La connaissance du français n'est pas obligatoire, mais un niveau fluide d'anglais parlé et écrit est requis.

**Date de recrutement envisagée :** janvier 2024

**Contact (adresse e-mail) :** [heloise.tissot@univ-lille.fr](mailto:heloise.tissot@univ-lille.fr)



**Project Title:** Bimetallic supported model catalysts based on Cu and Fe for the hydroconversion of biosourced molecules: preparation and operando mechanistic study.

**Scientific field:** Heterogeneous catalysis, nanoparticles, X-ray spectroscopy, microscopy

**Position:** Post-doc position, 12 months contract

**University:** Lille, Faculty of Sciences and Technologies

**Laboratory:** Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS, UMR-CNRS 8181)

**Group:** MODSPEC

**Participants:** Héloïse Tissot ([heloise.tissot@univ-lille.fr](mailto:heloise.tissot@univ-lille.fr)), Eric Marceau ([eric.marceau@univ-lille.fr](mailto:eric.marceau@univ-lille.fr))

#### **Research Project:**

The hydrodeoxygenation reaction (HDO) is an important catalytic reaction in the transformation of biosourced molecules. It uses H<sub>2</sub> to reduce the oxygen content of biosourced molecules and convert them into bio-fuels. Used on furfural, an aldehyde derived from sugars (and model compound for biomass conversion), this two-stage reaction consists of the preliminary hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol (a compound useful for fine chemistry and the pharmaceutical industry), itself transformed into methylfuran (bio-fuel) by the catalytic hydrogen polymer of the alcohol function. Currently, the valorization of these aldehydes relies industrially on catalysts based on copper chromite creating both sanitary and ecological damage.<sup>1,2</sup> Various metals and/or combinations of metals have been studied to replace this catalyst such as Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Ir...<sup>2</sup> of either rare or toxic metals. Compared to these systems, Cu-Fe nanoparticles, two abundant metals, none of which has the disadvantages of nickel toxicity, are good candidates. Sheng et al. reported in 2016 that these metals, supported on silica, have a better activity than catalysts containing copper alone and a very good selectivity in methylfuran production.<sup>3</sup> However, little work has been performed on this system which remains largely unexplored.

Preliminary work confirmed that a catalyst Cu(10%)-Fe(10%)/SiO<sub>2</sub>, prepared by impregnation of SiO<sub>2</sub> with Fe(III) and Cu(II) nitrates, a preparation procedure compatible with industrial scale-up, is more selective for the HDO reaction of furfural in the gas phase than a Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst. However, this work has not been able to identify the reasons for this performance. As the first experimental observations show, the absence of a mass alloy between copper and iron, the heterogeneity of the nature of the supported phases, and the possible change in the degree of oxidation of metals make it difficult to understand the mechanisms that take place on this substrate and the identification of active sites. Rationalizing the properties of Cu-Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts will only be possible if: 1/ what governs the interdependence of Fe and Cu within nanoparticles is included, 2/ the evolution of the degree of oxidation of the two metals during the reaction is identified and 3/ the active sites are located (i.e., whether the reaction involves a large fraction of the metals present, or whether it is limited to minority Cu-Fe dual sites on the surface of Cu).

To try to answer these questions we propose to prepare Cu-Fe model systems that can be used to perform NAP-XPS (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy) measurements.<sup>4,5</sup> These



“model” systems will consist of Cu-Fe nanoparticles for which size and composition are controlled and deposited on a surface (silicon wafer and gold-covered silicon wafer to begin with). Different steps will be followed operando: the thermal steps of preparation of the catalyst succeeding impregnation (calcination, reduction), exposure to reagents (furfural and H<sub>2</sub>) but also diluted H<sub>2</sub> containing water vapor, to better understand the role of water in the initial evolution of the catalyst. Finally, CO will be used as a probe molecule to identify surface sites. Mass spectrometry monitoring will be performed simultaneously with NAP-XPS measurements to correlate XPS signals, adsorbed species and species formed during reactions. The NAP-XPS measurements can be supplemented by TOF-SIMS measurements that will highlight ions built on Cu and Fe, which will verify the presence of Fe on the surface of Cu. In addition, the structure of the nanoparticles will be analyzed by TEM before and after reaction, in order to better understand the morphological changes and be able to correlate them to the chemical observations provided by the NAP-XPS.

- (1) Yan, K. et al.. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *38*, 663–676.
- (2) Chen, S. et al.. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11023
- (3) Sheng, H.; Lobo, R. F. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3402–3408.
- (4) Wang, C.; Tissot, H. et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 7318
- (5) Wang, C.; Tissot, H.; et al. *Nano Res.* **2021**, *12*, 24–27.

#### **Profile:**

-The candidate must hold a PhD obtained in France in Chemistry, Material Science, Physical Chemistry Inorganic Chemistry or similar research fields with knowledge in Spectroscopy and/or material synthesis.

-Knowledge of French is not mandatory, but a fluent level of spoken and written English is required.

**Planned recruitment date:** January 2024

**Contact (e-mail address):** [heloise.tissot@univ-lille.fr](mailto:heloise.tissot@univ-lille.fr)