

# Calculs et chimie verte

## Vers de meilleures simulations pour de meilleurs catalyseurs

Stephan Steinmann et Carine Michel

**Résumé** Les développements actuels de procédés verts passent par le développement efficace de nouveaux catalyseurs capables de travailler à l'interface avec un liquide, que ce soit avec l'eau pour la valorisation de la biomasse cellulosique ou un électrolyte en électrocatalyse. Les simulations peuvent aujourd'hui intégrer le solvant dans les modèles étudiés avec des approches simples. Elles deviennent ainsi un outil puissant de compréhension du fonctionnement de ces catalyseurs, étape nécessaire à leur amélioration. Deux cas sont illustrés dans cet article : l'utilisation d'acide formique comme combustible pour des piles et la transformation de l'acide lévulinique en  $\gamma$ -valérolactone.

**Mots-clés** Catalyse hétérogène, acide formique,  $\gamma$ -valérolactone, DFT, chemin réactionnel, solvant.

**Abstract** **Simulations and green chemistry: towards best models for best catalysts**

Developing novel green processes require a fast and efficient development of a new generation of catalysts, able to work in a liquid phase, either in water for the valorisation of cellulosic biomass or in an electrolyte in electro-catalysis conditions. Today, simulations can include the solvent into the models under consideration with simple approaches. Doing so, they are becoming a powerful tool to understand the catalytic events, a necessary step towards their improvement, as it will be illustrated on two cases: the formic acid fuel cell and the conversion of levulinic acid into  $\gamma$ -valerolactone.

**Keywords** Heterogeneous catalysis, formic acid,  $\gamma$ -valerolactone, DFT, reaction path, solvent.

La chimie théorique apporte un autre regard permettant d'affiner la compréhension des phénomènes physico-chimiques gouvernant la réactivité [1]. Cette compréhension est une étape clé vers une découverte guidée et donc efficace de meilleurs catalyseurs hétérogènes [2]. La chimie théorique doit également repousser ses limites pour apporter des réponses adaptées aux problématiques actuelles, en particulier en prenant en compte les effets de solvant de manière adéquate dans les modèles utilisés. Nous illustrons cela dans deux cas : l'utilisation de l'acide formique comme combustible pour des piles et la transformation de l'acide lévulinique en  $\gamma$ -valérolactone.

### Modéliser l'activité de catalyseurs métalliques

Les procédés catalytiques peuvent se modéliser à différentes échelles [3]. Nous nous intéresserons ici à une « vision » atomique des réactions mises en jeu. Grâce à des outils comme la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, pour « density functional theory »), nous pouvons aujourd'hui modéliser des catalyseurs métalliques et déterminer les chemins réactionnels correspondants à la réaction d'intérêt et aux éventuelles réactions secondaires. La connaissance de ces chemins permet de prédire comment l'activité est affectée par un changement de métal par exemple.

#### Quel modèle ?

Comment décrire les différents partenaires de la réaction : le catalyseur, la molécule qui se transforme à son contact et le solvant ?

#### Le catalyseur

Les catalyseurs métalliques utilisés sont le plus souvent des nanoparticules de quelques nanomètres de diamètre, supportées sur un solide de grande surface spécifique permettant d'éviter leur agrégation. Ici, nous ne prenons pas en compte le support et nous nous focalisons sur le métal. Pour les nanoparticules métalliques de taille supérieure à 3 nm, le meilleur modèle est le plan cristallin mimant les facettes les plus exposées.

Le plan cristallin est par nature périodique dans deux dimensions. L'outil de calcul que nous avons choisi ne peut décrire que des systèmes périodiques dans les trois dimensions de l'espace. Nous utilisons donc une maille définie de la manière suivante :

- dans les deux dimensions du plan cristallin, une maille de surface suffisamment grande de la surface pour contenir les molécules d'intérêt, dans la *figure 1* un intermédiaire de l'hydrogénation de l'acétone, l'isopropoxyde, et une molécule d'eau ;
- dans la troisième dimension, perpendiculaire au plan cristallin, la maille contient quelques plans atomiques constituant une couche finie représentant la surface (quatre plans dans la *figure 1*), surmontés d'un espace vide pour modéliser un système quasi bidimensionnel.

#### La molécule

Pour limiter la taille de la maille utilisée et le nombre de possibilités à prendre en compte, la molécule étudiée peut aussi être modélisée par une molécule comportant moins d'atomes tout en préservant les fonctions chimiques d'intérêt. C'est ainsi que l'acide lévulinique ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{COOH}$ ) est modélisé par l'acétone ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ ) si la réaction étudiée est l'hydrogénation de la fonction cétone en alcool.

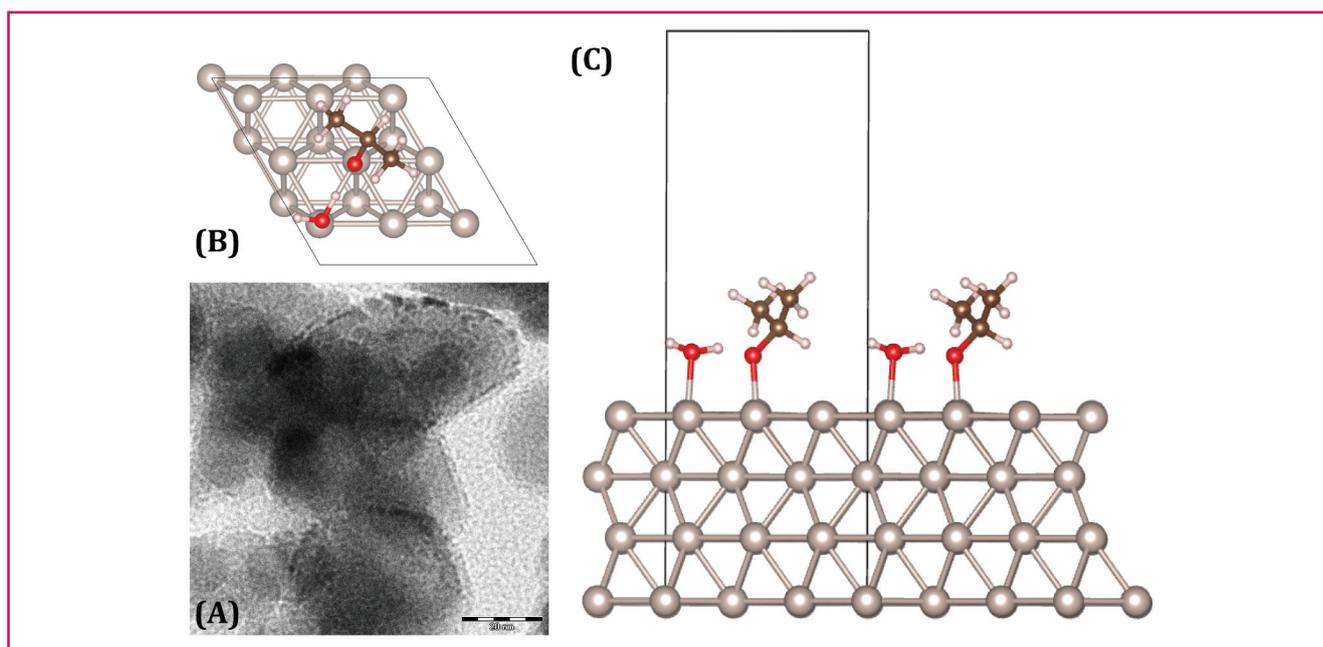


Figure 1 - A) Image par microscopie électronique d'un catalyseur Ru supporté sur  $\text{TiO}_2$  [17]. Modèle périodique de la surface Ru(0001) avec une espèce de surface (isopropoxyde) et une molécule d'eau adsorbées, la maille considérée pour le calcul est indiquée en traits fins. B) Vue de dessus de la maille  $p(3 \times 3)$ . C) Vue de côté, montrant les quatre couches de métal et le vide séparant les couches finies métalliques.

### Le solvant

Un dernier aspect à modéliser est le solvant. Sa prise en compte avec une description atomique détaillée est coûteuse car elle nécessite la considération d'un grand nombre d'atomes, donc de beaucoup de calculs, pour refléter la nature liquide du solvant. Différentes stratégies ont été développées pour dépasser cette difficulté. Une première utilise un modèle continu [4] qui prend en compte les propriétés électrostatiques du solvant, comme sa capacité à dissocier une paire d'ions. Nous verrons que cette approche est puissante pour étudier des processus à l'interface électrochimique, mais limitée dans le cas d'une participation directe du solvant, si celui-ci s'implique dans des liaisons hydrogène ou des transferts de protons. Une seconde stratégie inclut explicitement au moins une molécule de solvant.

### Déterminer les intermédiaires et états de transition

Pour prédire l'activité d'un catalyseur à partir de données de modélisation au niveau atomique, il faut déterminer l'énergie potentielle des réactifs, produits, intermédiaires et états de transition le long du chemin réactionnel [5]. Pour une configuration donnée, l'énergie du système est évaluée au niveau DFT, ce qui donne accès à la position des atomes qui minimisent cette énergie potentielle. Les états de transition sont plus difficiles à obtenir et nécessitent de combiner plusieurs stratégies [6-7].

### Interpréter les chemins réactionnels

L'ensemble des étapes élémentaires permettant de convertir le réactif en produits est un chemin réactionnel. Le mécanisme inclut l'ensemble des chemins possibles, y compris les voies secondaires qui ne conduisent pas au produit attendu. L'exploitation des profils énergétiques obtenus résulte d'une simulation de cinétique. Chaque étape est alors représentée par sa constante de vitesse et sa constante d'équilibre. Une façon plus rapide est d'analyser le profil en

termes d'état de transition limitant et d'intermédiaire limitant via le modèle de l'écart énergétique (« energetic span ») [8]. Idéalement, cette analyse doit se mener sur la variation en enthalpie libre  $\Delta G$ . Il est typiquement considéré dans la littérature que les réactions de surface ont une énergie de réaction proche de l'enthalpie libre de réaction. Cette approximation est beaucoup plus délicate dans le cas de processus d'adsorption qui entraînent la perte de degrés de liberté de translation et de rotation, et donc d'entropie. L'évaluation de cette perte d'entropie lors du passage d'un solvant liquide à l'interface est l'un des défis actuels en modélisation. Ici, l'impact de cette perte d'entropie sera estimée comme négligeable sur l'ensemble du processus catalytique pour les deux exemples présentés ci-après, l'un concernant les piles à combustible et l'autre les catalyseurs.

### Modéliser le couple électrochimique $\text{HCOOH}/\text{CO}_2$

#### L'acide formique, un combustible pour les piles

En quête d'une source d'énergie propre, l'acide formique apparaît comme un combustible potentiel des piles à combustible direct. Il présente de nombreux avantages par rapport au dihydrogène : liquide, son stockage est simple, et il peut être produit de manière renouvelable à partir de la biomasse ou de la réduction électrochimique du  $\text{CO}_2$ . Le développement de procédés efficaces pour la conversion électrochimique de l'acide formique en  $\text{CO}_2$  et vice versa est ainsi l'un des défis actuels en recherche [9].

#### Modéliser une réaction à l'interface électrochimique

Une interface électrochimique est un système complexe, difficile à modéliser, incluant une surface métallique polarisée, *i.e.* l'électrode, l'électrolyte structuré en double couche à l'interface avec l'électrode et les substrats réagissant à cette

interface. Il y a une dizaine d'années, Norskov et ses collaborateurs ont proposé une manière simplifiée de prendre en compte l'influence du potentiel de l'électrode dans le cas de réactions électrochimiques où le transfert d'électrons est strictement couplé à un transfert de proton [10]. Bien que séduisante et efficace dans de nombreuses situations, cette méthode est une correction *a posteriori* des énergies *ab initio* et elle ne prend pas en compte l'influence du potentiel et de l'électrolyte sur des étapes chimiques ayant lieu à l'interface. Ce potentiel électrochimique crée un champ électrique qui polarise l'interface et interagit avec les espèces au contact de l'électrode. En couplant un modèle continu de solvant [4] avec le modèle de la double couche proposée par J.-S. Filhol de Montpellier [11-13], ces aspects ont pu être inclus dans le modèle proposé ici. La surface de l'électrode est modélisée, quant à elle, par une couche métallique périodique de Ni(111).

### Déshydrogénation de l'acide formique

L'acide formique s'oxyde en CO<sub>2</sub> en générant deux protons et deux électrons :



Deux voies sont possibles, suivant l'ordre de rupture des liaisons O-H et C-H. Nous avons montré récemment que, quel que soit le potentiel, la plus favorable sur nickel est la voie formiate, commençant par la rupture O-H [14]. Cette voie est représentée *figure 2* : le profil d'énergie orange n'inclut pas le solvant, le profil bleu inclut les effets de solvant. Après adsorption sur la surface, l'acide formique se convertit rapidement en formiate HCOO qui est adsorbé en bidentate, ses deux atomes d'oxygène interagissant avec la surface. L'atome d'hydrogène issu de l'acide formique est alors adsorbé sur la surface. Il peut ensuite transférer un électron à l'électrode et être libéré en solution sous forme de proton. Ces étapes ne dépendent pas de la méthode de modélisation considérée. Pour pouvoir ensuite rompre la liaison C-H, il est nécessaire de casser une liaison Ni-O et de tourner le formiate pour qu'il présente cette liaison C-H pointant vers la surface métallique. Ces étapes sont préliminaires au second transfert de (H<sup>+</sup>,e<sup>-</sup>). Bien que chimiques, elles présentent une forte dépendance à la méthode utilisée, montrant ainsi que le potentiel électrochimique et le solvant impactent ces étapes en stabilisant les intermédiaires monodentates et les états de transition les reliant. La dissociation C-H qui suit est également sensible au solvant, sa barrière d'énergie d'activation étant réduite d'environ 35 kJ·mol<sup>-1</sup> par la solvation et la prise en compte du potentiel électrochimique *ab initio*. Cette

influence se rationalise en constatant que cette rotation et cette dissociation induisent une variation de l'orientation du dipôle du formiate par rapport à l'interface qui est polarisée par le champ électrique. Finalement, la dernière étape est la désorption du CO<sub>2</sub> généré, étape exothermique et activée, contrairement à la majorité des désorptions.

### Obtenir efficacement la $\gamma$ -valérolactone

Pour pouvoir remplacer les matières premières fossiles par des matières premières biosourcées, il faut réinventer les procédés de purification et de transformation pour obtenir les intermédiaires de base de l'industrie chimique future. Ce changement de ressources est également l'occasion de développer l'utilisation de nouveaux composés intermédiaires, plus facilement accessibles depuis la biomasse. Nous décrivons ci-après une réaction permettant de convertir un composé intermédiaire en un autre en analysant l'effet de solvant sur cette réaction, tant du point de vue expérimental que théorique.

### Stratégie

La transformation de l'acide lévulinique (AL), issu de la cellulose, en  $\gamma$ -valérolactone (GVL) est une réaction clé de la valorisation de la biomasse cellulosique, la GVL pouvant être directement utilisée comme additif dans les carburants ou être transformée en d'autres molécules valorisables [15].

La transformation de l'AL dans des conditions douces passe par l'hydrogénation de la fonction cétone en alcool, puis par une lactonisation rapide (voir *figure 3*). La première étape a lieu sous pression d'hydrogène et requiert un catalyseur métallique supporté. Un des défis est de remplacer la pression d'hydrogène par l'acide formique [16]. En effet, cet acide est cogénéré mole à mole avec l'AL à partir de la cellulose. Cette stratégie permettrait de limiter l'utilisation d'hydrogène issu de la pétrochimie, ce qui en ferait une synthèse plus durable. Cependant, optimiser le rendement pour deux réactions différentes ayant lieu dans le même réacteur est difficile. Ce qui marche bien pour l'une ne marche pas nécessairement pour l'autre et les intermédiaires des deux réactions peuvent interagir pour affecter les produits obtenus [16]. Pour faciliter la mise au point d'une telle stratégie, il est indispensable de comprendre pourquoi un catalyseur est efficace pour une réaction donnée dans des conditions données. En alliant des tests catalytiques et la modélisation, l'efficacité du ruthénium pour la transformation de l'AL en GVL a pu être rationalisée [17].

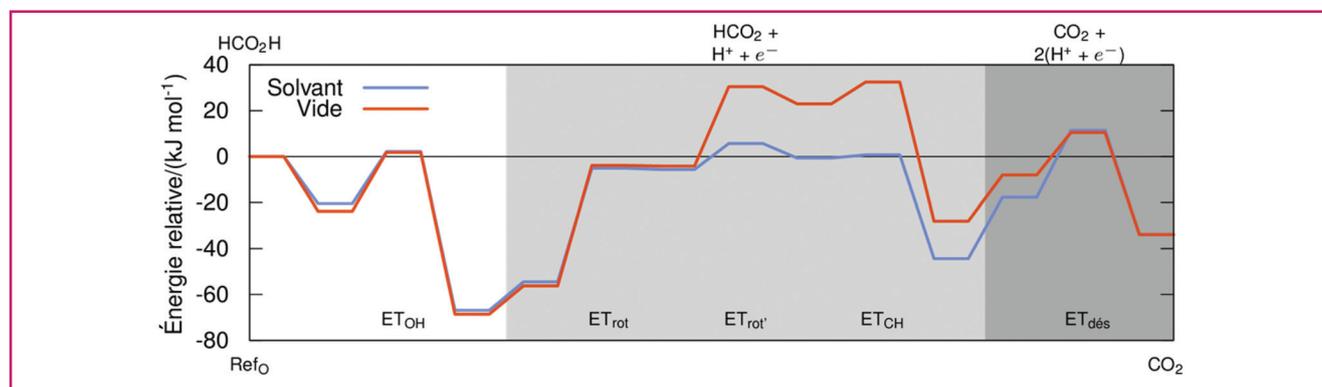


Figure 2 - Profils d'énergie pour l'oxydation de l'acide formique en CO<sub>2</sub> libérant deux électrons et deux protons. En orange : le chemin déterminé dans le vide ; en bleu : le chemin déterminé en présence de solvant [14]. ET : états de transition.

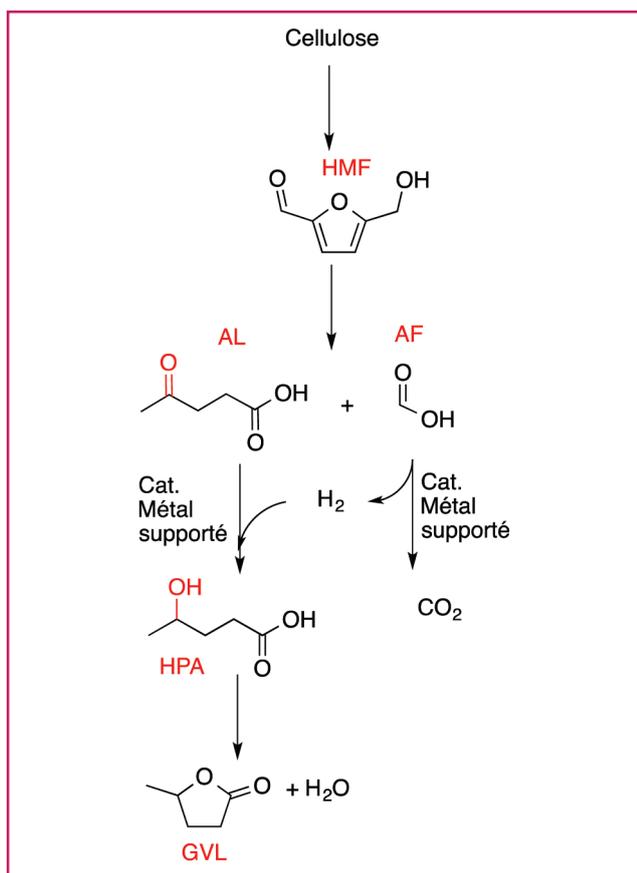


Figure 3 - Schéma de principe de production de la  $\gamma$ -valérolactone (GVL) à partir de la cellulose. La cellulose peut être transformée en 5-hydroxyméthylfurfural (HMF), qui peut ensuite être converti en acide lévulinique (AL) et acide formique (AF). Pour éviter tout ajout d'hydrogène externe, le procédé idéal serait de déshydrogéner l'AF et transférer l'hydrogène obtenu à l'AL pour générer l'acide 4-hydroxypentanoïque (HPA). Ce dernier cyclise rapidement en GVL par estérification intramoléculaire.

### Un effet de solvant fort

Sur une série de trois catalyseurs métalliques supportés sur  $\text{TiO}_2$ , nous avons pu mettre en évidence le fort impact du choix du solvant sur l'activité du ruthénium (figure 4). Dans l'eau, le catalyseur de  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$  est très actif : l'AL est converti au bout d'une heure, avec un rendement de 95 % en GVL. Cependant, ce catalyseur n'est pas actif dans le tétrahydrofurane (THF). Ce comportement est particulier puisque l'activité plus modérée du catalyseur  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  n'est pas modifiée par le changement de solvant et le catalyseur  $\text{Pd}/\text{TiO}_2$  est inactif, quel que soit le catalyseur.

### Un modèle simple d'interface métal/eau

Pour rationaliser l'influence du solvant, nous avons déterminé les chemins réactionnels pour l'hydrogénation de l'acétone, utilisée comme modèle de la fonction cétone de l'AL. Simplifier la molécule cible en la modélisant par une molécule plus simple contenant la fonction chimique d'intérêt permet de réduire la complexité pour mieux améliorer le modèle sur l'aspect de l'influence du solvant. En effet, dans ce cas, le modèle de solvant continu n'est pas suffisant et ne permet pas de comprendre l'effet de solvant quand l'eau est remplacée par le THF. Il est nécessaire d'adopter un modèle de microsolvatation qui considère que la surface du catalyseur

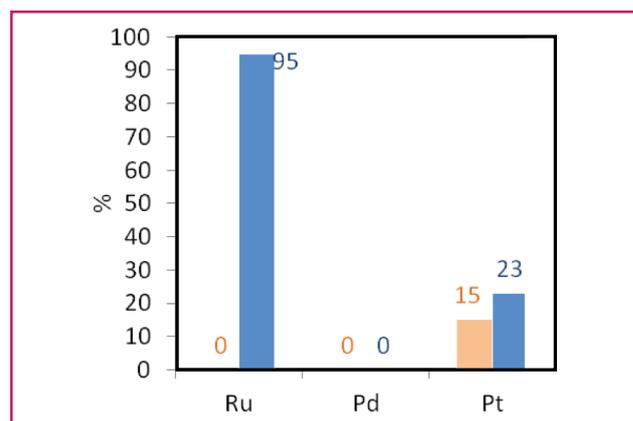


Figure 4 - Rendement (en %) pour la transformation de la  $\gamma$ -valérolactone en acide lévulinique catalysée par trois métaux supportés sur  $\text{TiO}_2$  (Ru, Pd, Pt) dans deux solvants : le tétrahydrofurane (THF, en orange) et l'eau (en bleu). La réaction est conduite en autoclave à 70 °C dans 30 mL de solvant sous une pression de 50 bar de  $\text{H}_2$  pendant une heure [17].

est au moins partiellement hydratée à l'interface métal-eau. L'ajout d'une molécule d'eau adsorbée sur la surface métallique permet de modéliser la présence de l'eau au voisinage de la molécule cible et d'analyser son impact sur la réactivité prédictive du catalyseur. Autrement dit, pour comprendre l'impact de la présence ou de l'absence de l'eau sur l'hydrogénation d'une fonction cétone sur  $\text{Ru}/\text{TiO}_2$ , nous avons comparé l'hydrogénation de l'acétone sur une surface modèle de  $\text{Ru}(0001)$  d'une part, et sur une surface modèle hydratée,  $\text{H}_2\text{O}-\text{Ru}(0001)$ , d'autre part. Dans les deux cas, la réaction commence par l'hydrogénation du carbone, conduisant à l'intermédiaire alcoyle, particulièrement stabilisé sur une surface de ruthénium. Les profils correspondants et les structures des espèces de surfaces sont représentés dans la figure 5.

### Le modèle $\text{Ru}(0001)$ (en orange sur la figure 5)

L'adsorption de  $\text{H}_2$  sur Ru est dissociative et énergétiquement stabilisante ( $114 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) ; elle conduit à la formation d'hydrogène atomique chimisorbé. L'adsorption de l'acétone, de son côté, conduit à une stabilisation de  $48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'hydrogénation du carbone génère un intermédiaire alcoyle noté ici  $\text{IntO}$ , qui forme trois liaisons Ru-O comme représenté figure 5. C'est l'intermédiaire le plus stable du mécanisme réactionnel, et à ce titre, c'est l'intermédiaire limitant. L'hydrogénation de cet intermédiaire nécessite de former une liaison O-H et de rompre deux liaisons Ru-O, comme illustré par la structure de l'état de transition correspondant représentée figure 5 ( $\text{ET}_{\text{CH-OH}}$ ). La barrière de cette étape élémentaire ( $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) correspond à la barrière effective du mécanisme. Toute modification susceptible de déstabiliser cet intermédiaire alcoyle et/ou de stabiliser cet état de transition  $\text{ET}_{\text{CH-OH}}$  rendra le catalyseur plus actif. Une piste pourrait être de déstabiliser l'intermédiaire alcoyle  $\text{IntO}$  en réduisant le nombre de liaisons Ru-O que cet intermédiaire peut former en s'adsorbant. Pour cela, il faudrait par exemple remplacer une partie des atomes de ruthénium de la surface du catalyseur par un atome moins oxophile en créant un alliage de surface.

### Le modèle $\text{H}_2\text{O}-\text{Ru}(0001)$ (en bleu sur la figure 5)

Voyons maintenant comment l'eau modifie ce profil réactionnel et conduit à une solution plus simple que de créer un

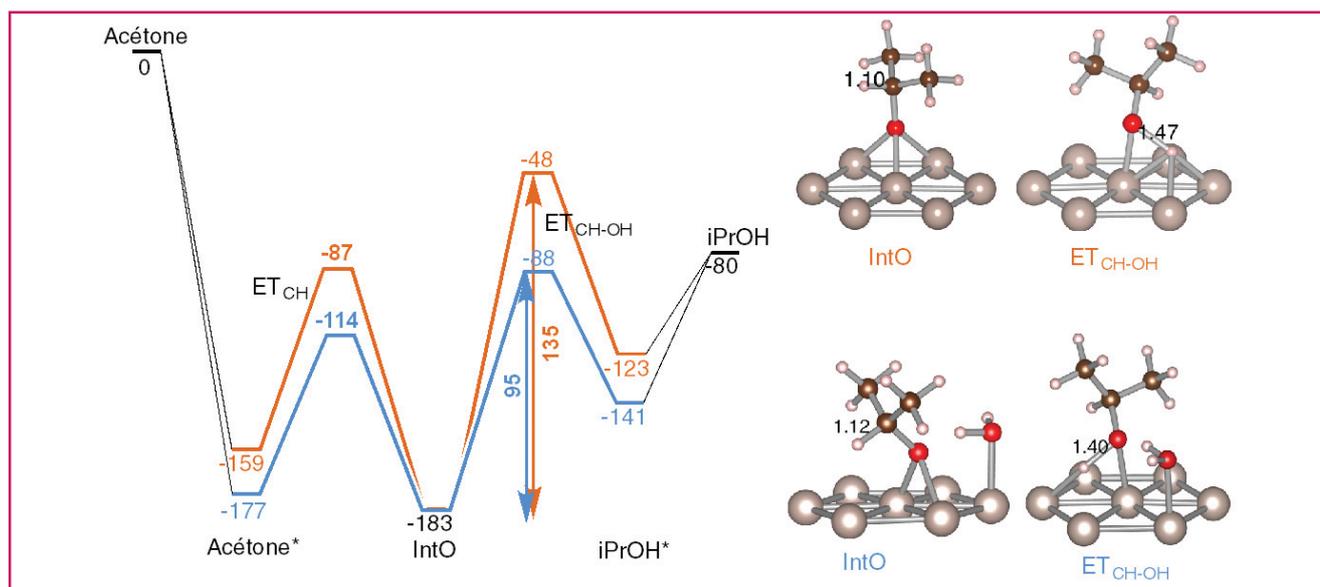


Figure 5 - Profils d'énergie ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) obtenus avec un modèle de DFT périodique pour l'hydrogénation de l'acétone [17]. L'étoile indique les espèces adsorbées, iPrOH représente l'isopropanol et IntO, l'intermédiaire alcoyle. Les états de transition sont notés ET. Pour le profil orange, la référence d'énergie est le catalyseur nu Ru(0001) et le réactif acétone en phase gaz et la barrière effective est de  $135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Pour le profil bleu, la référence d'énergie est le catalyseur hydraté  $\text{H}_2\text{O}\text{-Ru}(0001)$  et le réactif acétone en phase gaz et la barrière effective est de  $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les structures clés des espèces de surface obtenues sont représentées en omettant une partie des atomes métalliques. Les distances caractéristiques indiquées sont données en Å.

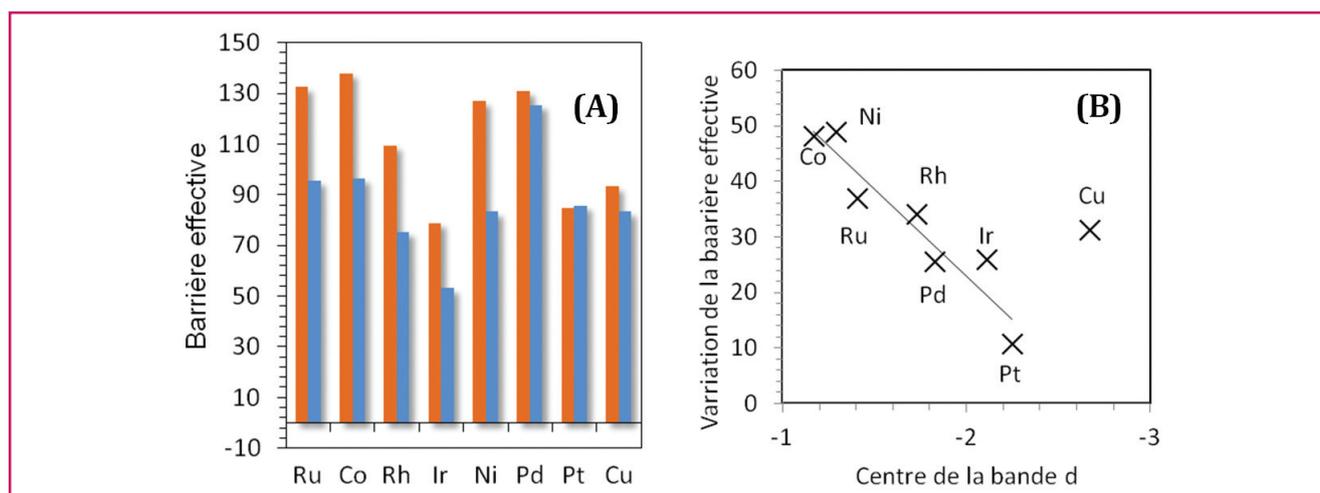


Figure 6 - A) Barrières effectives calculées (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de la voie la plus favorable pour l'hydrogénation de l'acétone sur des modèles de surfaces métalliques nues (orange) et hydratées (bleu) [17]. B) Variation de la barrière effective pour le chemin alcoyle entre le modèle hydraté et le modèle nu (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) en fonction du centre de la bande d du métal (en eV). Le cuivre ayant une bande d pleine, il n'est pas inclus dans la tendance linéaire. La bande d est l'ensemble continu de niveaux électroniques issus des orbitales d dans un solide métallique.

alliage de surface. En présence d'eau à la surface du catalyseur, l'intermédiaire alcoyle IntO est toujours le plus stable, mais de manière moins marquée. Sa stabilisation par la liaison hydrogène diminue le nombre de liaison Ru-O de trois à deux. L'étape limitant la réaction est toujours l'hydrogénation de l'oxygène de cet intermédiaire, mais cette fois avec une barrière nettement plus faible à  $95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nous retrouvons alors bien le résultat expérimental indiquant que le ruthénium est plus actif pour hydrogéner une cétone en présence d'eau. Cela rationalise également l'utilisation de ce métal pour cette réaction dans le contexte de la valorisation de la biomasse, domaine où la majorité des réactions ont lieu en présence d'eau, alors qu'il est réputé ne pas être efficace en pétrochimie, domaine où la majorité des réactions ont lieu en l'absence d'eau [18].

### Un modèle prédictif

Cette approche a ensuite été répétée pour montrer l'influence de l'eau en fonction du métal sur la barrière effective. Pour l'ensemble des métaux de transition considérés, nous avons rapporté la barrière effective avec et sans eau dans la figure 6A. Comme vu précédemment, cette barrière décroît fortement avec le ruthénium en présence d'eau, alors qu'elle n'est quasiment pas affectée dans le cas du platine ; ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de nos collaborateurs. De plus, notre étude prédit que l'eau aura un effet important pour des métaux comme le nickel ou le cobalt, alors qu'il sera plus négligeable sur l'iridium ou le cuivre. Nous pouvons rapporter cette différence en fonction de l'énergie moyenne de la bande d, qui est un descripteur classique de la structure électronique d'une surface métallique [19].

La bande d représente le continuum de niveaux électroniques du catalyseur métallique issu des orbitales atomiques de type d. L'énergie moyenne de cette bande est un descripteur analogue à l'énergie de l'orbitale la plus haute occupée utilisée pour décrire par exemple la réactivité de molécules organiques. Plus l'énergie de la bande d est haute en énergie, plus le métal est oxophile, et d'après les résultats rapportés dans la *figure 6B*, plus la présence d'eau promet son activité vis-à-vis de l'hydrogénation de l'acétone.

## Conclusion

La modélisation permet d'accélérer le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par l'apport d'une compréhension plus fine des phénomènes physico-chimiques gouvernant leur activité. Son apport est reconnu dans des domaines en pleine expansion comme la valorisation de la biomasse et l'électrocatalyse. Cependant, elle doit relever de nombreux défis, en particulier pour des catalyseurs travaillant en milieu aqueux. Nous en avons montré ici deux stratégies possibles d'amélioration : le modèle continu et l'inclusion d'une molécule d'eau.

En électrochimie, l'utilisation d'un modèle continu de solvant permet de mieux évaluer les surpotentiels et leur origine. En catalyse hétérogène, l'inclusion d'une molécule d'eau rationalise l'impact du solvant sur des réactions d'hydrogénation des cétones. Il apparaît important aujourd'hui de prendre en compte plus explicitement encore les phénomènes de solvatation. Cela pourra être réalisé *via* des méthodes basées sur un échantillonnage de l'eau liquide solvatant des espèces adsorbées sur une surface métallique. Ces nouvelles méthodes en cours de développement auront un impact sur tout phénomène à l'interface solide/liquide.

Les auteurs remercient le PSMN et le GENCI pour les moyens de calculs, l'Agence Nationale de la Recherche, le Partenariat Hubert Curien Polonium et Solvay pour les financements ainsi que leurs collaborateurs. Ils remercient également Jean-François Le Maréchal pour sa relecture attentive.

## Références

- [1] Chambaud G. (coord.), N° spécial - Modéliser et simuler la chimie : le défi de la chimie théorique, *L'Act. Chim.*, **2014**, 382-383.
- [2] Norskov J.K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C.H., Towards the computational design of solid catalysts, *Nat. Chem.*, **2009**, 1, p. 37.
- [3] Raimondeau S., Vlachos D.G., Recent developments on multiscale, hierarchical modeling of chemical reactors, *Chem. Eng. J.*, **2002**, 90, p. 3.

- [4] Mathew K., Sundaraman R., Letchworth-Weaver K., Arias T.A., Hennig R.G., Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways, *J. Chem. Phys.*, **2014**, 140, p. 84106.
- [5] Chéron N., Le Maréchal J.-F., Fleurat-Lessard P., La recherche de mécanismes en chimie théorique, *L'Act. Chim.*, **2013**, 375-376, p. 91.
- [6] Henkelman G., Uberuaga B.P., Jonsson H., A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, p. 9901.
- [7] Henkelman G., Jonsson H., A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 111, p. 7010.
- [8] Kozuch S., Martin J.M.L., The rate-determining step is dead: long live the rate-determining state!, *ChemPhysChem*, **2011**, 12, p. 1413.
- [9] Rice C. *et al.*, Direct formic acid fuel cells, *J. Power Sources*, **2002**, 111, p. 83.
- [10] Norskov J.K. *et al.*, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, p. 17886.
- [11] Taylor C.D., Wasileski S.A., Filhol J.-S., Neurock M., First principles reaction modeling of the electrochemical interface: consideration and calculation of a tunable surface potential from atomic and electronic structure, *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, p. 165402.
- [12] Filhol J.-S., Neurock M., Elucidation of the electrochemical activation of water over Pd by first principles, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 402.
- [13] Mamatkulov M., Filhol J.-S., An ab initio study of electrochemical vs. electromechanical properties: the case of CO adsorbed on a Pt(111) surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, p. 7675.
- [14] Steinmann S.N., Michel C., Schwiedernoch R., Filhol J.-S., Sautet P., Modeling the HCOOH/CO<sub>2</sub> electrocatalytic reaction: when details are key, *ChemPhysChem*, **2015**, 16, p. 2307.
- [15] Wright W.R.H., Palkovits R., Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic acid to  $\gamma$ -valerolactone, *ChemSusChem*, **2012**, 5, p. 1657.
- [16] Ruppert A.M. *et al.*, Ru catalysts for levulinic acid hydrogenation with formic acid as a hydrogen source, *Green Chem.*, **2016**, 18, p. 2014.
- [17] Michel C. *et al.*, Role of water on metal catalyst performance for ketone hydrogenation: a joint experimental and theoretical study on levulinic acid conversion into gamma-valerolactone, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, p. 12450.
- [18] Michel C., Gallezot P., Why is ruthenium an efficient catalyst for the aqueous-phase hydrogenation of biosourced carbonyl compounds?, *ACS Catal.*, **2015**, 5, p. 4130.
- [19] Hammer B., Norskov J.K., Theoretical surface science and catalysis: calculations and concepts, *Adv. Catal.*, **2000**, 45, p. 71.



S. Steinmann

**Stephan Steinmann et Carine Michel** (auteur correspondant) sont chargés de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie de l'ENS Lyon\*. **Carine Michel a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2015.**



C. Michel

\* Laboratoire de Chimie, UMR 5182 CNRS/ENS Lyon, École Normale Supérieure de Lyon, 46 allée d'Italie, F-69364 Lyon Cedex 07. Courriels : Stephan.steinmann@ens-lyon.fr ; Carine.michel@ens-lyon.fr

45  
21Culture  
sciencesChimie

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les  
**PROGRAMMES  
D'ENSEIGNEMENT**  
Contenu validé par des  
**CHERCHEURS**

Articles, Vidéos, Diaporamas  
**AGENDA, ACTUALITÉS**  
événements, conférences, parutions  
scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>