

Sujet de thèse :

Développement de la DFTB et du Machine-Learning pour l'électrocatalyse *Development of DFTB and Machine-Learning for Electrocatalysis*

Encadrant : Stephan Steinmann (stephan.steinmann@ens-lyon.fr)

Localisation : Laboratoire de Chimie (Lyon, France)

Durée : 3 années

Sujet

L'électrocatalyse hétérogène se propose comme un moyen efficace de transformer l'électricité en produit chimiques. En particulier, l'électrolyse de l'eau permet la production d'hydrogène « vert », c'est-à-dire non-issus du reformage du méthane. Un autre exemple est la réduction du dioxyde de carbone (CO₂) sur des catalyseurs de cuivre, soit vers du CO pour générer du syngas, soit vers des produits C₂ tel que l'éthylène.¹

La compréhension de l'électrocatalyse reste un enjeu majeur pour mieux résoudre les problèmes majeurs expérimentaux : L'inefficacité énergétique dû à une surtension élevée et/ou des catalyseurs qui se dégradent avec le temps. La modélisation atomistique est clé pour arriver à une compréhension fine. Malgré de progrès récents,^{2,3} modéliser le catalyseur et la réaction catalytique en conditions réalistes (présence du solvant, de l'électrolyte et son pH et du potentiel électrochimique) nécessite des systèmes de taille tel que la méthode de choix (DFT) est computationnellement trop couteux.

Dans ce projet, nous allons développer une approche originale qui combine une approximation à la DFT (Density functional tight binding, DFTB⁴) avec du machine-learning (en première instance des polynômes de Tchebychev⁵) pour arriver à une description efficace et réaliste de ces systèmes.

Nous avons déjà développés les paramètres pour Pt-C-H-O en collaboration avec Thomas Niehaus (de l'ILM) et son extension vers un électrolyte modèle (par exemple H₃PO₄) sera la toute première étape, permettant une première application à l'étude de l'évolution d'hydrogène sur Pt, le catalyseur le plus utilisé et le plus performant.

Dans un deuxième temps, nous allons développer les paramètres pour Cu-C-H-O, ainsi que leurs combinaisons avec Li⁺, Na⁺ et K⁺. L'effet de ces cations sur la sélectivité de la réduction du CO₂ est largement étudiés, mais peu compris.⁶

Pour cette deuxième partie, nous sommes en contact avec des expérimentateurs qui étudient la réduction du CO₂ in operando par diverses méthodes spectroscopiques de pointe.

Compétences :

La(le) candidat(e) doit avoir une formation en chimie physique et en chimie théorique. D'un point de vue pratique, des connaissances en programmation sont aussi importantes.

Références :

- (1) Gattrell, M.; Gupta, N.; Co, A. A Review of the Aqueous Electrochemical Reduction of CO₂ to Hydrocarbons at Copper. *J Electroanal Chem* **2006**, *594* (1), 1–19.
- (2) Abidi, N.; Lim, K. R. G.; Seh, Z. W.; Steinmann, S. N. Atomistic Modeling of Electrocatalysis: Are We There Yet? *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11* (3), e1499.
- (3) Abidi, N.; Steinmann, S. N. An Electrostatically Embedded QM/MM Scheme for Electrified Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (20), 25009–25017.
- (4) Elstner, M.; Porezag, D.; Jungnickel, G.; Elsner, J.; Haugk, M.; Frauenheim, Th.; Suhai, S.; Seifert, G. Self-Consistent-Charge Density-Functional Tight-Binding Method for Simulations of Complex Materials Properties. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (11), 7260–7268.
- (5) Goldman, N.; Fried, L. E.; Lindsey, R. K.; Pham, C. H.; Dettori, R. Enhancing the Accuracy of Density Functional Tight Binding Models through CHIMES Many-Body Interaction Potentials. *J. Chem. Phys.* **2023**, *158* (14), 144112.
- (6) Xu, A.; Govindarajan, N.; Kastlunger, G.; Vijay, S.; Chan, K. Theories for Electrolyte Effects in CO₂ Electroreduction. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55* (4), 495–503.