

Numéro d'ordre : 42113

Université Lille 1, Sciences et Technologies

Ecole Doctorale SMRE

Laboratoire : Unité de Catalyse et Chimie du Solide

Thèse soutenue par Dimitri BLANCK

Le 18 novembre 2016

Pour L'obtention du grade de **Docteur de l'Université Lille 1**

Spécialité Molécules et matière condensée

Modélisation de la structure et de la réactivité de la pérovskite LaFeO₃ dopée

Commission d'examen composée

Président de jury	Christophe DUJARDIN, Professeur, ENSCL
Rapporteurs	Marie Laure BOCQUET, Directrice de recherche CNRS, ENS, Paris Frederik TIELENS, Maitre de Conférences, UPMC
Examineur	Michael BADAWI, Maitre de Conférences, Université de Lorraine
Encadrants	Jean François PAUL, Professeur, Directeur de thèse Elise BERRIER, Chargée de Recherche CNRS, co-encadrante

REMERCIEMENTS

Ma thèse aboutie, je voudrais remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à sa réalisation.

En premier lieu la Commission Européenne, pour avoir financé ce travail au travers du projet NEXGENCAT (FP7 projet 280890). Au sein de celui-ci, je tiens aussi à remercier l'ensemble des personnes y ayant participé et plus particulièrement mon directeur de thèse le professeur PAUL Jean François et ma co-encadrante le docteur BERRIER Elise pour m'avoir aidé, accompagné et appris de nombreuses choses lors de cette thèse.

De plus, je voudrais remercier les rapporteurs de ce travail, les docteurs BOCQUET Marie Laure et TIELENS Frederik d'avoir pris le temps d'évaluer ce travail, le professeur DUJARDIN Christophe pour avoir présidé le jury de la soutenance ainsi que le docteur BADAWI Michael pour les corrections apportées au manuscrit.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble des membres du laboratoire Unité de Catalyse et Chimie du Solide. En particulier mes remerciements vont à l'axe catalyse hétérogène et au bureau 05 où l'accueil reçu et les moments conviviaux passés m'ont beaucoup apporté et aidé durant ces années. J'y ai eu de nombreuses interactions fructueuses tant sur le plan scientifique que personnel.

Par ailleurs, je tiens à remercier mes amis et ma famille pour leur soutien notamment affiché par le courage d'avoir assisté à ma soutenance.

Finalement je tiens à remercier ma femme Florence pour son soutien et son aide constante tant au cours de mes études que pour cette longue thèse. Je suis heureux de t'avoir à mes côtés.

Res non verba

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1 Bibliographie.....	3
1 La catalyse trois voies.....	3
1.1. Objectifs	3
1.2. Dispositif	5
1.3. Catalyseurs usuels	5
2 Les pérovskites	6
2.1. Les pérovskites ABO_3	6
2.2. Structure	7
2.3. Propriétés.....	8
2.4. Propriétés de surface : adsorption de molécules sonde	8
2.5. Stabilité thermique des perovskites	9
2.6. Les pérovskites comme sites actifs en catalyse trois voies.....	10
2.7. Propriétés pertinentes des pérovskites utilisées comme support dans la catalyse trois voies	10
3 Etude mécanistique des catalyseurs trois voies	13
3.1. Les catalyseurs conventionnels	13
3.2. Oxydation du CO.....	13
3.3. Réduction du NO sur des nanoparticules métalliques de rhodium.....	13
3.4. Etude théorique de la réactivité de la pérovskite $LaFeO_3$ en catalyse trois voies..	16
3.5. Surface de la perovskite cubique $SrTiO_3$ et paramètres pertinents.....	16
3.6. Surface de la perovskite $LaFeO_3$	17
4 Conclusion.....	22
Chapitre 2 Méthodologie	26
1 Equation de Schrödinger	26
2 Approximation de Born-Oppenheimer	27
3 Principe d'exclusion de Pauli et normalisation de la fonction d'onde électronique.....	28
4 La méthode Hartree-Fock (HF).....	28
4.1 Post Hartree Fock	30

5	Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	30
5.1	Théorème de Hohenberg-Kohn	30
5.2	Equations de Kohn-Sham.....	31
5.3	Fonctionnelles.....	32
a.	L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA).....	33
b.	L'approximation du gradient généralisé (GGA)	33
5.4	Choix des fonctions de bases.....	33
a.	Les ondes planes.....	33
5.5	Pseudo-potentiel	34
5.6	La méthode Hubbard U.....	35
6	Optimisation structurale	36
6.1	Optimisation de la géométrie.....	36
6.2	Calcul des fréquences de vibration	37
6.3	Nudged elastic band method (NEB)	37
6.4	Construction des surfaces.....	38
7	Choix de la méthodologie.....	38
7.1	Suite logicielle VASP et paramètres	38
Chapitre 3	Etat de surface de la perovskite LaFeO₃	40
1	Etude théorique de LaFeO ₃	40
1.1.	Optimisation des paramètres de calcul.....	40
2	Etude de l'état de surface de la pérovskite LaFeO ₃	47
2.1	Surface (010).....	47
2.2	Etat de surface de LaFeO ₃ : Etude systématique	54
3	Etude de l'effet de l'hydratation sur l'état de surface de LaFeO ₃	58
3.1.	Adsorption successive de molécules d'eau : obtention d'une monocouche	58
3.2	Etude de l'adsorption sur les surfaces (121) et (100).....	60
3.2	Thermochimie de l'adsorption.....	63
4	Construction de Wulff.....	66
4.1	Forme d'un nano-cristal de LaFeO ₃ : construction de Wulff	66
4.2	Forme du nano-cristal en présence d'eau obtenue par construction de Wulff.	68
5	Conclusion	69
Chapitre 4	Réactivité de la pérovskite LaFeO₃ en catalyse trois voies	70

1	Etude des étapes élémentaires : énergies d'adsorption et de dissociation de molécules pertinentes sur la surface de LaFeO_3	71
1.1	Adsorption et dissociation de H_2	71
1.2	Adsorption et dissociation d' O_2	75
1.3	Adsorption et dissociation de NO	78
1.4	Adsorption et dissociation de NO_2 en $\text{NO} + \text{O}$	81
1.5	Adsorption de CO	84
1.6	Adsorption de CO_2	84
1.7	Adsorption et dissociation de CO_2 en $\text{CO} + \text{O}$	87
1.8	Adsorption de CO_2 sur une surface lacunaire	90
1.9	Adsorption de NO et dissociation sur un site lacunaire en O	92
2	Etude du mécanisme réactionnel.....	98
2.1	Formation d'une lacune et oxydation de CO	98
2.2	Dissociation de NO sur le site lacunaire	100
2.3	Mobilité des azotes à la surface	102
2.4	Recombinaisons des azotes à la surface.....	104
3	Conclusion.....	105
Chapitre 5	Influence des dopants sur la pérovskite LaFeO_3 en catalyse trois voies.....	107
1	Dopage au cuivre.....	107
2	Dopage au cobalt.....	110
3	Dopage au nickel.....	112
4	Dopage au manganèse.....	114
5	Conclusion.....	119
Conclusion	123

Introduction

A l'heure actuelle, la modélisation à l'échelle atomique est devenue un outil précieux dans de nombreux domaines scientifiques comme la physique des solides, la science des matériaux, la chimie organique, la biologie moléculaire ou la recherche pharmaceutique. Cette dernière a pour objectif de mettre en œuvre des modèles physiques pertinents permettant de comprendre des processus qui se produisent à différentes échelles, atomique, moléculaire et macroscopique. Grâce au développement des outils informatiques, des algorithmes de calcul et des modèles théoriques, ce domaine de recherche s'est fortement développé ces dernières décennies. Par exemple, la chimie théorique, c'est-à-dire la modélisation *ab initio* de la structure et la réactivité de composés d'intérêt pour la chimie, est de plus en plus souvent sollicitée en complément et en support des approches expérimentales. En effet, elle permet, entre autres, de proposer une structure de site actif, de confirmer ou d'infirmer des hypothèses de chemin réactionnel ou d'orienter le travail de formulation d'un catalyseur. La validité et la pertinence des résultats théoriques s'évaluent à toutes les étapes du calcul, par exemple en confrontant ces derniers à des expériences dédiées à la caractérisation des phases actives. Il existe beaucoup de méthodes de modélisation à l'échelle atomique que l'on peut classer selon leurs approches mais aussi leurs degrés de précision. Pour les modèles les plus précis, il est possible de résoudre l'équation de Schrödinger sans faire appel à des approximations. Cependant, pour des systèmes plus grands et qui pourtant présentent un intérêt en physique, en chimie ou en biologie, cela n'est pas envisageable. Parmi les différentes approches de modélisation à l'échelle atomique visant à obtenir des informations pertinentes, nous avons utilisé dans cette étude une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais, Density Functional Theory ou DFT).

Notre étude s'intéresse à des phases actives à teneur nulle en métaux nobles susceptibles d'entrer dans la composition de pots catalytiques de nouvelle génération. Il s'agit plus précisément, d'utiliser la modélisation pour décrire les surfaces et les sites pertinents et proposer des éléments pour comprendre les mécanismes de réaction mis en jeu et optimiser la composition de ces phases actives par dopage. Les pots catalytiques sont des éléments insérés dans la ligne d'échappement des moteurs à combustion interne des véhicules. Leur rôle est de réduire la toxicité des gaz d'échappement, lesquels constituent également une source importante de pollution atmosphérique. Afin de maîtriser l'impact délétère des gaz d'échappement sur l'environnement et la santé, des législations contraignantes ont été mises en place dans de nombreux pays. En Europe, la norme Euro6 impose, pour les véhicules essence et diesel, des valeurs limites d'émission en monoxyde de carbone (CO), en oxydes d'azote NO_x, en composés soufrés comme le dioxyde de soufre (SO₂), en hydrocarbures (C_xH_y) issus d'une combustion incomplète ainsi que du nombre de particules fines émises par kilomètre. Alors que le dioxyde de soufre est déterminé par le taux de soufre contenu dans les carburants, la teneur des autres gaz ciblés

est réduite postcombustion, c'est-à-dire à l'état de gaz d'échappement au niveau du pot catalytique. Cette thèse s'intéresse exclusivement au traitement des gaz issus de moteur à essence. Jusqu'à très récemment, la production modérée en particules fines de ces moteurs justifiait que ce paramètre n'entre pas en compte dans les textes de régulation des émissions des véhicules à essence, contrairement aux véhicules diesel. Les catalyseurs utilisés dans les pots catalytiques ont pour fonction d'éliminer trois classes de polluants : le CO, les NO_x et les C_xH_y. C'est la raison pour laquelle ils sont appelés catalyseurs trois voies (en anglais, three-way catalysts, ou TWC).

Dans leur fenêtre d'activité, c'est-à-dire autour d'un mélange stœchiométrique air/carburant, les catalyseurs trois voies actuels présentent des taux élevés de conversion du CO et de NO. Pour autant, les formulations utilisées incluent des métaux nobles comme le rhodium ou le palladium, dont la versatilité de l'approvisionnement en fait des matériaux stratégiques (critical materials) à l'échelle Européenne. L'augmentation rapide du nombre de véhicules dans le monde et particulièrement dans des pays émergents (à croissance rapide comme le cas de la Chine ou l'Inde) et le besoin de produire des unités de post-traitement à coût maîtrisé pour le marché des pièces détachées destinées à des véhicules de plus de 5 ans motivent le développement d'une nouvelle génération de catalyseurs performants à très basse teneur en métaux nobles.

Le but de cette thèse est l'étude par une approche de modélisation à l'échelle atomique de la réactivité d'un oxyde mixte de formulation LaFeO₃ (dopé ou non) et adoptant une structure de type perovskite. Cet objectif requiert plusieurs étapes, qui seront chacune l'objet d'une partie de ce manuscrit. La première partie résume l'état de l'art dans le domaine de la catalyse trois voies et présente les motivations et les hypothèses de remplacement des catalyseurs actuels. Cette partie bibliographique rapporte également la littérature dédiée à la modélisation à l'échelle atomique de la réactivité de catalyseurs trois voies conventionnels ainsi que des pérovskites. Dans le second chapitre, la méthodologie des approches utilisées et la théorie sous-jacente seront exposées. En troisième partie sera présentée une étude approfondie et originale de l'état de surface de la pérovskite LaFeO₃ dans le vide et dans les conditions opératoires. Ce chapitre permettra de déterminer les faces exposées et les sites réactionnels les plus probables. La quatrième partie porte sur l'étude de la réactivité de la perovskite LaFeO₃ pour les étapes-clé de la catalyse trois voies sur les sites réactionnels définis précédemment, pour finalement aboutir à la proposition d'un mécanisme réactionnel. La réactivité de la pérovskite LaFeO₃ en catalyse trois voies sera discutée sur la base de ces résultats. Enfin, la dernière partie ce manuscrit se propose d'apporter des éléments tangibles *a priori* pour guider la formulation de pérovskites optimisées LaFe_(1-x)B_xO_{3±δ}, dopées par un métal de transition noté B en substitution d'un site Fe.

Chapitre 1 Bibliographie

1 La catalyse trois voies

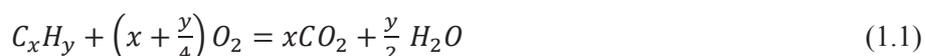
1.1. Objectifs

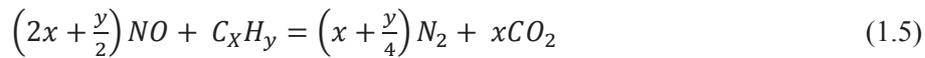
La majorité des transports routiers mettent en jeu la combustion d'essence ou de diesel en présence d'air. Alors que la réaction de combustion idéale produit du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau, les émissions des moteurs à essence se composent en réalité de monoxyde de carbone (CO), de CO_2 , d'eau, d'hydrocarbures imbrûlés (C_xH_y) et d'oxydes d'azote (NO_x) issus de l'oxydation de l'azote de l'air. Si le CO_2 est un gaz à effet de serre dont les nouvelles régulations visent à limiter la concentration atmosphérique, le CO , les C_xH_y et les NO_x sont des gaz particulièrement nocifs pour la santé et l'environnement : le monoxyde de carbone cause des asphyxies à haute concentration, et est également nocif à basse concentration dans le cas d'une exposition récurrente. Les hydrocarbures imbrûlés présentent des toxicités différentes selon leur nature. De manière générale, en réagissant avec les NO_x , ils contribuent à la formation d'ozone à basse altitude. Enfin, les NO_x provoquent à basse altitude des problèmes respiratoires et ils peuvent aussi causer des pluies acides¹.

Des incitations et des réglementations successives de plus en plus strictes sont appliquées au niveau national et européen pour diminuer d'une part les émissions de CO_2 et d'autre part les concentrations en CO , H_xC_y et NO_x dans les gaz d'échappement. Les effets de ces limitations successives sont parfois inattendus : afin de limiter les émissions de CO_2 , les moteurs diesel émettent aujourd'hui plus de NO_x qu'en 1990. L'objectif européen est de limiter les émissions de CO_2 à 130g.km^{-1} pour un véhicule personnel en 2015. Concernant les limites d'émission des polluants nocifs (NO_x , C_xH_y , CO et particules), la réglementation actuelle, en vigueur depuis Septembre 2014, est la norme Euro6. Afin de respecter ces réglementations, les véhicules doivent être équipés de pots catalytiques et de filtres à particules de plus en plus efficaces.

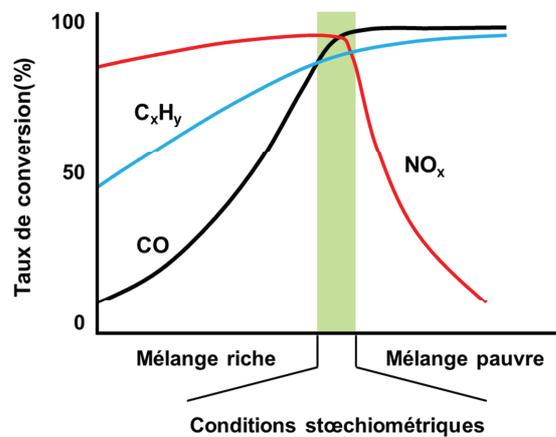
a. Réactions mises en jeu dans la catalyse 3 voies

La catalyse 3 voies cible les gaz nocifs émis lors de la combustion réelle d'essence : NO_x , C_xH_y et CO . Elle met en jeu les réactions d'oxydoréduction reprises ci-dessous. Les hydrocarbures (C_xH_y) participent aux équations 1.1 et 1.5, le monoxyde de carbone aux 1.2 et 1.4 et le monoxyde d'azote aux équations 1.3, 1.4 et 1.5.





En pratique, un facteur important dans l'orientation de ces réactions est le rapport molaire air/carburant. (AFR en anglais ; Air-to-Fuel ratio). Si ce rapport est élevé, le mélange est dit « riche ». Dans ce cas, la réduction des NO_x en azote (équation 1.3) est difficile. A l'inverse, un rapport faible (mélange dit « pauvre »), l'oxydation des C_xH_y et du monoxyde de carbone sera défavorisée. Il existe un optimum opératoire dit stœchiométrique pour lequel tous les polluants sont convertis. Pour un moteur à essence, ces conditions optimales consistent en un mélange contenant 1kg de carburant pour 14,7 kg d'air.



Des réactions secondaires ont également lieu à haute température comme le réformage des hydrocarbures (1.6) qui peut ensuite donner lieu à la réduction du monoxyde d'azote (1.3) à partir de l'hydrogène produit. Le monoxyde de carbone peut être oxydé au cours de la réaction de water gas shift (WGS) (eq 1.7) également à haute température.



D'autres sous-produits indésirables peuvent aussi être formés lors de la catalyse trois voies :

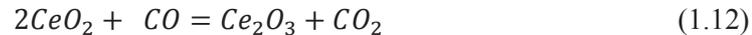
- Le dioxyde d'azote NO₂ est un gaz toxique formé lors du démarrage du véhicule à cause de la réduction incomplète des NO_x en conditions pauvres selon l'équation 1.8.
- Bien que non toxique, le protoxyde d'azote N₂O est un coproduit formé, non désiré car c'est un gaz à effet de serre puissant. En effet, son potentiel de réchauffement global (GWP) est de 310 u.a ceux qui est beaucoup plus important que celui du dioxyde de carbone (1 u.a) ou du méthane (21 u.a)^{2,3,4}.
- L'ammoniaque peut également être produit en conditions riches, selon l'équation 1.10. C'est une espèce nocive pour l'environnement aquatique.



1.2. Dispositif

Un pot catalytique est un système qui peut être divisé en trois parties. Il se compose d'un monolithe en céramique ou métal (cordierite $2 MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5 SiO_2$) qui présente une structure en nid d'abeille. Ce monolithe est poreux et possède une densité de pore d'environ 300 à 600 cps (cells per square inch)⁵. Le monolithe est imprégné par un oxyde ayant une grande porosité et une grande surface spécifique (SSA en anglais), généralement de l'alumine dopé par des promoteurs sur laquelle est dispersée la phase catalytique active. Cette dernière se compose actuellement de nanoparticules de métaux nobles de type palladium Pd, platine Pt, rhodium Rh.

Les promoteurs des supports de phase active à haute surface spécifique sont généralement des oxydes de terres rares, métalliques ou alcalino-terreux métalliques. Les plus communs sont la cérine-zircone (CeO_2 , ZrO_2) mais aussi La_2O_3 et BaO. D'autres oxydes peuvent être ajoutés en quantité moindre. Ces promoteurs sont ajoutés pour augmenter la capacité de stockage de l'oxygène (OSC en anglais) ce qui permet de stabiliser les conditions stœchiométriques. En effet, lors du fonctionnement du pot catalytique, les conditions opératoires oscillent autour du mélange stœchiométrique en adoptant successivement des conditions riches et pauvres. En conditions riches, les promoteurs peuvent convertir le monoxyde de carbone selon les équations 1.11 et 1.12.^{6 7 8}.



Les promoteurs La_2O_3 et BaO améliorent la stabilité thermique de l'alumine⁵, comme d'ailleurs la cérine et la zircone⁹. La cérine CeO_2 tend également à améliorer la dispersion des métaux nobles et limite leur agrégation¹⁰, néanmoins, l'ajout de CeO_2 favorise également les réactions secondaires de water gaz shift et de réformage sur les sites à l'interface métal-support¹¹.

Le coût des pots catalytiques a augmenté au cours des dix dernières années, notamment en raison des fluctuations importantes des phases actives (métaux nobles) et de l'élévation globale du prix des terres rares. Cette tendance de prix à la hausse ainsi que le manque de fiabilité des conditions d'approvisionnement ont conduit la Commission Européenne à classer ces éléments dans la catégorie des ressources sensibles dans leurs études prospectives.

1.3. Catalyseurs usuels

La phase active des catalyseurs trois voies conventionnels est constituée de nanoparticules métalliques de métaux nobles. Principalement le platine, le palladium et le rhodium. D'autres éléments tels que le ruthénium et l'iridium ont été étudiés mais ne sont pas utilisés en raison de leur volatilité et/ou de leur toxicité^{10,12}.

Le platine et le palladium sont identifiés comme des catalyseurs d'oxydation dans la catalyse trois voies^{13 14} alors que le rhodium joue principalement un rôle dans les réactions de réduction^{15 16}.

Un inconvénient évident de l'utilisation des métaux nobles comme phase active des pots catalytiques est leur coût élevé et fluctuant sur le marché des métaux.



Figure 1 : Diagramme des cours du platine et du palladium (en USD et cents USD)

Un autre inconvénient de l'utilisation des nanoparticules de métaux nobles est leur tendance au frittage en conditions opératoires¹⁷. Autrement dit, aux températures de fonctionnement du pot catalytique et dans les conditions opératoires de la catalyse trois voies, ces nanoparticules s'agrègent pour former des particules de plus en plus grandes. Il résulte de ce phénomène, très observé pour un support alumine, une diminution drastique de leur activité dans le temps. Il est possible de limiter le phénomène de frittage par l'utilisation de supports de type pérovskite. Ces derniers favorisent en effet le maintien de NP de faibles diamètres bien dispersés sur le support.

2 Les pérovskites

L'insertion de métaux nobles sur des pérovskites a été étudiée depuis les années 70. Leur première utilisation avait pour objectif, dans le cadre de la catalyse trois voies, d'augmenter l'activité catalytique et de protéger de l'empoisonnement¹².

2.1. Les pérovskites ABO_3

A l'origine, la perovskite désignait le minéral de $CaTiO_3$, découvert par Gustav Rose au 19^e siècle dans la chaîne de l'Oural en Russie et nommée en l'honneur du minéralogiste Lev Perovski (1792–1856). La dénomination de pérovskite a été étendue par la suite à une série de composés de formule générale ABX_3 . Les perovskites oxydes sont des composés de type ABO_3 dans lesquelles le site A est souvent un cation du groupe des terres rares ou des alcalino-terreux et B est généralement un cation d'un métal de transition. La formation d'une structure perovskite est gouvernée par la satisfaction d'un critère de taille sur les rayons des cations A et B. Les pérovskites sont utilisées dans de nombreux champs d'applications en raison de la grande variabilité de leurs propriétés de volume : structurales, électroniques et magnétiques qui trouvent des applications dans le domaine des matériaux pour l'optique, la piézo-électricité ou le magnétisme. En catalyse, se sont plutôt les propriétés de surface de ces perovskites qui sont mises à profit.

2.2. Structure

Pour former une structure pérovskite il faut remplir deux critères principaux. Tout d'abord le critère électronique, il s'agit de respecter l'électronégativité et ainsi la somme des deux charges nominales des sites A et B doit faire 6. Le deuxième critère est structural, alors qu'un des cations doit posséder un rayon atomique similaire à l'oxygène comme le calcium ou le lanthane, l'autre doit être plus petit comme le titane ou le fer. Ces deux sites sont notés respectivement A et B¹⁸.

La structure fondamentale de la pérovskite est cubique du sous-groupe $Pm\bar{3}m$, avec un site A en coordinance dodécaédrique et un site B de coordinance octaédrique comme décrit dans la Figure 2. Seules quelques structures sont parfaitement cubiques comme SrTiO_3 , BaSnO_3 . La plupart présentent des distorsions structurales conduisant à des structures orthorhombiques ou rhombohédriques voire même plus rarement tétraogonales, monocliniques ou tricliniques¹².

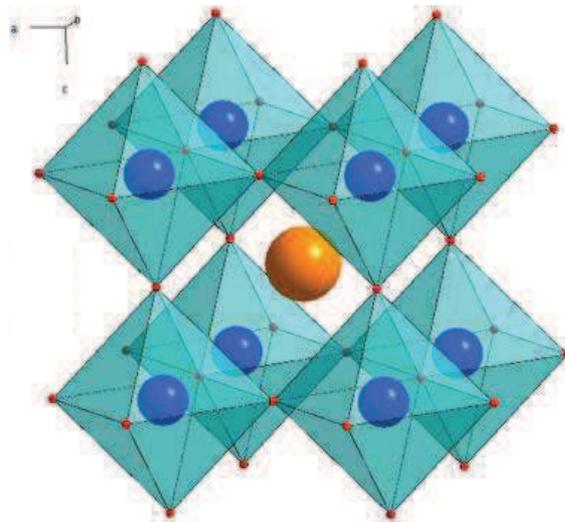


Figure 2 : Structure pérovskite ABO_3 . A jaune, B bleu et O rouge.

Un grand nombre de combinaisons de cations satisfont aux conditions d'électronégativité et de rayon cationique et sont donc compatibles avec la structure pérovskite.

Du point de vue de la charge, les formules peuvent être de type $\text{A}^+\text{B}^{5+}\text{O}_3$ (I-V), $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ (II-IV), ou $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ (III-III).

Du point de vue du critère géométrique, un facteur de tolérance t , défini par l'équation 1.13 doit être compris entre $0,75 \leq t \leq 1$. Ce coefficient a été noté α lors de sa création par Goldschmidt en 1926¹⁹. Dans ce facteur de tolérance, on retrouve les rayons atomiques des atomes A et B, respectivement r_A et r_B , et le rayon de l'oxygène r_O .

$$t = \alpha = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$$

Les systèmes qui remplissent ces deux critères sont des terres rares ou des alcalino-terreux pour les sites A comme Sr, Ca ou La, et des métaux de transition 3d, 4d ou 5d comme le Fe, Ti ou Co.

En plus de cette structure de base des éléments dopant peuvent être ajoutés en petite quantité pour changer les propriétés physico-chimiques du système comme, par exemple, sa capacité de stockage de l'oxygène ou ses propriétés magnétique.

2.3. Propriétés

Selon la composition de la pérovskite, les propriétés peuvent être très différentes ; magnétique (par exemple SrRuO_3 , LaFeO_3), électrique (BaTiO_3) mais aussi des propriétés piézoélectrique, pyroélectrique, thermoélectrique et de superconductivité.

Les pérovskites LaMnO_3 et LaCoO_3 sont utilisées comme cathode dans les piles à combustible solide (SOFC en anglais)^{20,21}. Cette application provient de la bonne mobilité des anions oxygène dans la structure. Cette dernière peut être encore améliorée par l'introduction de sites lacunaires en oxygène. La création de lacune en oxygène peut être obtenue en dopant la structure par des éléments de degrés d'oxydation différents. Les défauts cationiques sont observés plus rarement car ils ne sont pas favorisés thermodynamiquement en raison de leur densité de charge élevée²².

Dans les piles à combustible, la conductivité ionique et électronique ainsi que la stabilité électrochimique de quelques pérovskite telles que LaFeO_3 ont donné lieu à des études détaillées⁹. Des propriétés de conduction très différentes peuvent être obtenues en faisant varier la composition du solide. En effet, certaines pérovskites sont des isolants, d'autre des semi-conducteurs de type p ou n , enfin certaines présentent un caractère métallique²³.

Certains semi-conducteurs de type p comme LaFeO_3 , subissent un changement de conductivité lorsqu'une molécule s'adsorbe à leur surface comme l'acétone ou le méthanol et peuvent alors être utilisées comme détecteurs de gaz. Par exemple, SmFeO_3 est utilisée comme sonde pour les hydrocarbures et EuFeO_3 est utilisée pour détecter le formaldéhyde²⁴⁻²⁶.

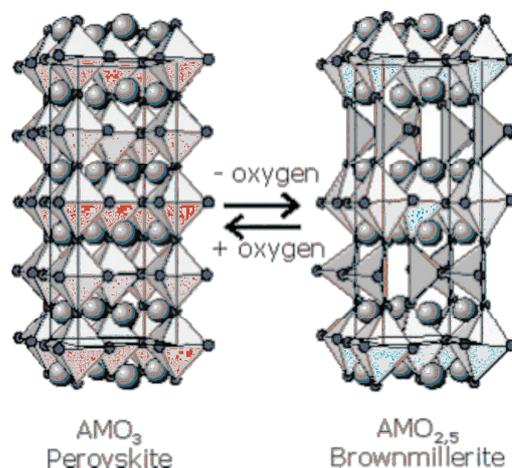


Figure 3 : Changement de la phase pérovskite à Brownmillerite par gain ou perte d'oxygène

Les bonnes propriétés oxydo-réductrices des pérovskites reposent sur le fait que ces composés sont capables de capter et relarguer des oxygènes tout en maintenant une structure de type pérovskite. Le cas extrême étant le passage de la structure pérovskite à la brownmillerite décrit dans la Figure 3. Dans la réalité la plupart du temps les pérovskites sont capables de relâcher une partie de leurs anions oxygène en conduisant à des structures intermédiaires.

2.4. Propriétés de surface : adsorption de molécules sonde

Kremenic *et al.* ont étudié l'adsorption du dioxygène et de l'isobutène sur des pérovskites LaBO_3 où B appartenant à la première ligne des métaux de transition à l'exception du vanadium et du titane car leurs précurseurs sont instables (en solution)²⁷. L'adsorption du dioxygène est faible et

réversible sur tous les solides, ce qui indique plutôt une physisorption. Les auteurs ont obtenu un maximum d'adsorption du dioxygène sur les perovskites LaMnO_3 et LaCoO_3 alors que l'adsorption de l'isobutène était plus favorisée sur la pérovskite LaFeO_3 . De plus des études de co-adsorption ont été menées et les auteurs ont montré que l'adsorption de dioxygène est plus faible sur la surface nue que sur la surface où l'isobutène est co-adsorbé. Les auteurs ont conclu qu'il n'y a pas d'adsorption compétitive entre ces éléments et donc que l'adsorption se fait sur des sites différents.

Une étude de l'adsorption de CO et NO sur LaBO_3 avec $B=\text{Cr, Mn, Fe, Cr, Ni}$ ²⁷ a également été publiée en 1985 par Tascon et al²⁷. Les résultats, repris dans la Figure 4 font état d'un maximum pour l'adsorption de NO sur LaMnO_3 , LaCoO_3 et LaFeO_3 . Le maximum d'adsorption pour CO est obtenu sur LaFeO_3 comme cela était le cas pour l'isobutène dans l'expérience évoquée précédemment. L'étude de co-adsorption montre, en revanche, une forte diminution des adsorptions de chaque molécule sur tous les métaux ce qui a conduit les auteurs à conclure que l'adsorption est compétitive entre CO et le NO. De plus l'adsorption de NO est plus forte que celle de CO. Enfin une étude des adsorbats par spectroscopie Infra Rouge met en évidence une interaction entre le CO et le NO lors de la co adsorption de ces deux gaz, ainsi que la formation d'espèces isocyanate (NCO) sur des catalyseurs conventionnels. L'occurrence de l'espèce NCO a été par ailleurs corrélée à la production d'ammoniac suivant la réaction $\text{CO}+\text{NO}+\text{H}_2$ ²⁸, cette réaction non voulu semble donc n'avoir pas lieu sur les perovskites car il n'y a pas de co adsorption.

Les propriétés acidobasiques d'une série de pérovskites ont été étudiée au moyen de l'adsorption de molécules sondes comme la pyridine et le CO_2 suivies *in situ* par spectroscopie Infrarouge. Les résultats sur des pérovskites LaBO_3 ($B= \text{Mn, Fe et Cr}$) ont montré une acidité faible²⁹. La plupart des perovskites de type LaBO_3 possèdent en revanche des propriétés basiques significatives¹². Cette basicité est la raison de la formation d'espèce carbonates à la surface de pérovskite à partir du dioxyde de carbone atmosphérique²². Ces carbonates présentent des stabilités différentes sur les surfaces de pérovskite selon leur structure moléculaire mono ou bidentate¹².

Ces propriétés acidobasiques et redox jouent un rôle important en catalyse et explique pour partie l'intérêt de la famille des oxydes de type perovskites au cours des dernières décennies²².

2.5. Stabilité thermique des perovskites

L'autre aspect important de l'intérêt des pérovskites est leur stabilité thermique, y compris sous atmosphère réductrice. Cette stabilité dépend du site A et du site B de la pérovskite. Concernant les cobaltites de lanthanides (LnCoO_3), plusieurs études ont mis en évidence que la stabilité était maximale pour LaCoO_3 ^{30,31}. Cette conclusion a été confirmée par l'étude de leurs énergies libres de formation^{32,33}. Par ailleurs, le lanthane en site A possède une réductibilité accrue au regard des autres cations de terres rares, ce qui justifie également son utilisation en catalyse. Du point de vue du site B une étude a été menée sur la stabilité thermique des pérovskites de type LaMO_3 où $M=\text{Ni, Co, Mn, Fe, Ce}$. Les auteurs montrent que la stabilité thermique de ces composés augmente selon l'ordre : $\text{Ni}<\text{Co}<\text{Mn}<\text{Fe}<\text{Cr}\approx\text{V}$ ³⁴. Tejuca et co. a également comparé la stabilité thermique des pérovskites par rapport à leurs oxydes précurseurs. Leurs résultats ont montré une stabilité plus forte pour les pérovskites³⁵.

2.6. Les pérovskites comme sites actifs en catalyse

Nitadori *et al.*³⁶ ont étudié l'influence des sites A et B sur la réactivité des catalyseurs, comme le montre la Figure 4. Sur cette figure les traits en pointillé représentent l'adsorption réversible, les traits plein l'adsorption totale. Les cercles représentent l'adsorption sur la surface seule, les triangles l'adsorption sur laquelle NO (à gauche) et CO (à droite) sont préadsorbés.

Les auteurs ont montré que l'activité était surtout influencée par le site B, le site A quant à lui joue principalement un rôle sur la stabilité thermique sous atmosphère réductrice. Le lanthane étant l'élément le plus stabilisant de la série des lanthanides et la série des lanthanides étant une série d'élément qui stabilise fortement la structure pérovskite, nous nous concentrons dans notre étude sur une pérovskite de type LaBO_3 . Nous discuterons dans la suite du choix du site B.

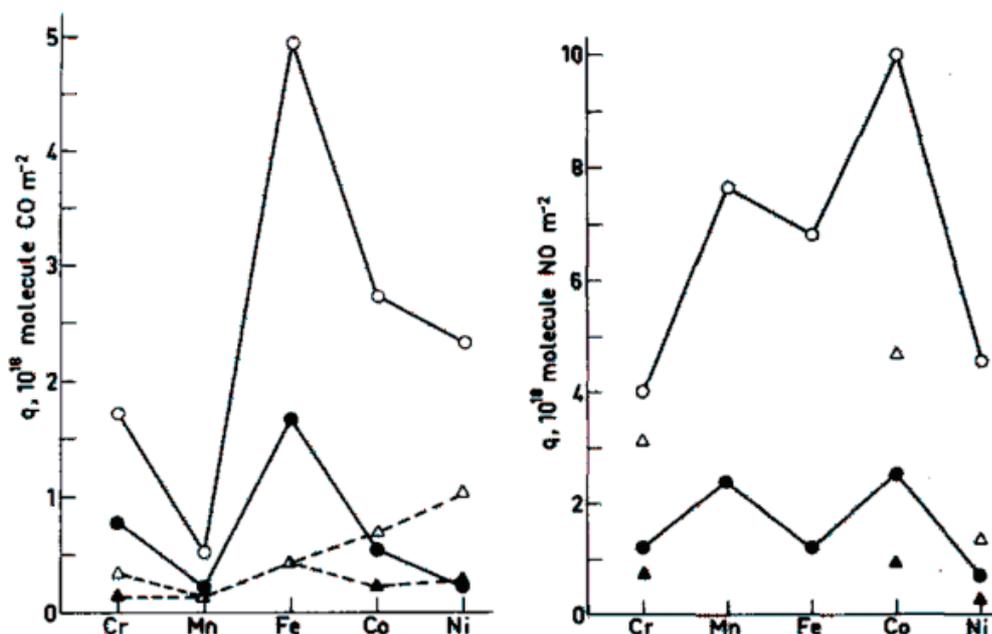


Figure 4 : adsorption de CO (à gauche) et NO (à droite) sur $\text{LaBO}_3 = \text{Cr, Mn, Fe, Co et Ni}$

Les éléments considérés pour l'élément B seront les métaux de transition de la première série qui sont stable dans cette structure (Cr, Mn, Fe, Co, Ni).

2.7. Propriétés pertinentes des pérovskites utilisées comme support dans la catalyse trois voies

Lors de la dernière décennie, la stabilisation de nanoparticules de métaux nobles dispersée sur pérovskite a été étudiée par Tanaka *et al.* Les résultats obtenus ont montré l'intérêt de l'utilisation de la pérovskite comme support³⁷. En effet,³⁸ dans ces systèmes, l'effet de frittage a été diminué par la stabilisation des nanoparticules supportés augmentant ainsi l'activité des catalyseurs. Plus précisément, Tanaka *et al.* ont montré que le palladium pouvait migrer de manière réversible de la phase métallique vers la phase pérovskite. D'autres travaux sur des systèmes similaires présentés par Nishihata *et al.*³⁹ ont montré que le frittage sur les pérovskites conduit à la formation de nanoparticules métalliques dont le diamètre n'excède pas 1-3 nm. A titre de comparaison, les nanoparticules de

palladium supportées sur alumine peuvent atteindre des tailles de 120nm au cours du vieillissement du catalyseur. Ils ont également mis en évidence⁴⁰ que ce frittage conduisait à une réduction de l'activité catalytique de 10% au cours d'un test de vieillissement de 100 heures sur un mélange gazeux de composition proche des gaz d'échappement alors que le catalyseur à base de pérovskite conserve une activité constante.

a. Influence du site A

Une étude menée par Lu *et al.*⁴¹ a démontré la bonne performance catalytique de catalyseurs à base de pérovskites LaMO_3 et YMO_3 ($M=\text{Mn, Fe}$) et de palladium (2% massique) obtenus par pyrolyse par pulvérisation à la flamme (Flame Spray Pyrolysis, FSP) / La Figure 5 reprend les performances catalytique de ces catalyseurs en condition stœchiométrique. Pour les pérovskites sans métaux nobles les performances catalytiques en oxydation de CO sont intéressantes et une activité faible existe en oxydation du méthane. Avec notamment une activité plus forte en oxydation pour les catalyseurs à base de manganèse. Les performances pour les catalyseurs contenant du palladium en oxydation et en réduction sont intéressante avec notamment une activité forte en réduction de NO pour la pérovskite Lanthane-Fer.

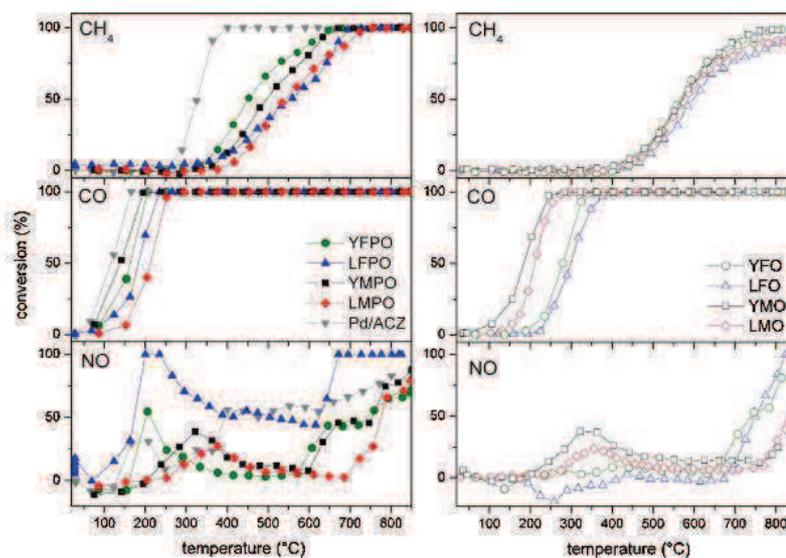


Figure 5 : conversion de CH_4 , CO et NO par des catalyseurs à base de platine supporté. Avec YFPO : YFeO_3/Pd , LFPO : LaFeO_3/Pd , YMPO : YMnO_3/Pd , LMPO : LaMnO_3/Pd et Pd/ACZ Pd sur support commercial.

En effet, pour la réduction du monoxyde d'azote, la pérovskite LaFeO_3 dopée en palladium montre une activité catalytique supérieure à celle enregistrée sur un catalyseur de référence composé de nanoparticules de palladium supportées sur cérine-zircone. En revanche, les pérovskite à base d'Yttrium montrent des performances supérieures en oxydation du CO et des C_xH_y . Les auteurs ont également apporté la preuve que la phase active pour la réduction de NO se compose d'oxyde de palladium PdO dispersé, observée après calcination des catalyseurs.

b. Influence du site B

Comme nous pouvons le voir dans la Figure 6⁴² l'élément B a une grande influence sur la réactivité (ici sur l'oxydation du propane) de la pérovskite LaBO_3 .

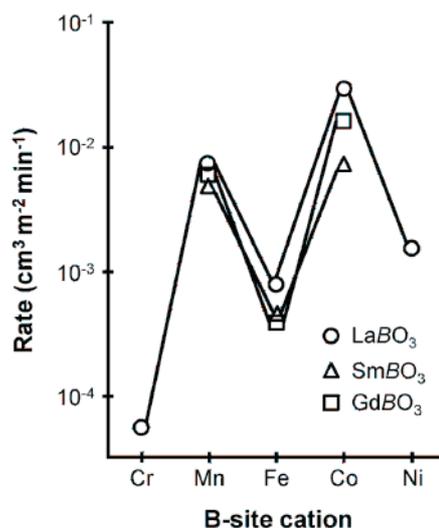


Figure 6 : Activité catalytique de l'oxydation du propane à 227°C. A=La, Sm et Gd ; B= Cr, Mn, Fe, Co et Ni

Ces résultats sont en accord avec d'autres résultats expérimentaux sur l'oxydation du CO, du propylène et de l'isobutène^{43,44}

Particulièrement le manganèse, le cobalt, le nickel et, dans une moindre mesure, le fer localisés en site B d'une perovskite de type LaBO₃ ont montré une réductibilité accrue et les perovskites correspondantes présentent donc les meilleures activités en oxydation^{22,45}. L'oxydation de CO est des C_xH_y est généralement associée à un mécanisme suprafacial faisant intervenir les oxygène provenant de du dioxygène présent dans le mélange réactionnel⁴⁶. Ce mécanisme se produit à basse température, et il a été proposé que l'oxydation des hydrocarbures suive ce même mécanisme⁴⁶. A l'inverse, l'oxydation du méthane s'opère uniquement à haute température et implique des oxygènes de la structure lors de la formation de lacunes en surface⁴⁶.

Pour la réduction de NO Peter et al. ont montré que les ferrites (AFeO₃) avait une meilleure activité que les manganites (AMnO₃)⁴⁷. Par ailleurs, les cobaltites et les nickelites présentent un risque accru pour la santé et l'environnement imputable au composé final lui-même ou aux précurseurs nécessaires à sa synthèse^{14,48}. En raison de leur toxicité et de leur impact écologique, ces composés ont été écartés de notre étude qui se place dans une logique prospective de recherche de candidats potentiels pour la nouvelle génération de catalyseurs trois voies.

En conclusion la pérovskite LaFeO₃ présente une grande stabilité, et constitue un support idéal pour des catalyseurs à teneur réduite en métaux nobles. Le matériau LaFeO₃ montre une activité modérée en oxydation de CO et des C_xH_y par rapport à une perovskite comme YMnO₃ mais son activité est nettement supérieure à celle des manganites pour la réduction du NO. Enfin, LaFeO₃ est un composé peu toxique ayant un impact environnemental limité tout au long de son cycle de vie, ce qui en fait un meilleur candidat que LaCoO₃ ou LaNiO₃.

3 Etude mécanistique des catalyseurs trois voies

3.1. Les catalyseurs conventionnels

La phase active des catalyseurs trois voies actuellement utilisés se compose de nanoparticules de métaux noble du groupe platine ; le platine, le palladium et le rhodium principalement dispersées sur un support oxyde.. La compréhension des mécanismes réactionnels impliqués dans la réduction de NO en N₂, de la décomposition de N₂O (sous-produit de la catalyse 3 voies) en N₂ et, dans une moindre mesure, l'oxydation de CO en CO₂ a fait l'objet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques. Ces derniers mettent d'ailleurs l'accent sur la réduction de NO, réaction moins favorable que l'oxydation de CO dans le schéma de la catalyse 3 voies.

Une étape clef de la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la catalyse trois voies consiste en l'étude des modes d'adsorption de NO sur la phase active des catalyseurs conventionnels, autrement dit sur des nanoparticules métalliques de palladium, de platine et de rhodium. La chimie théorique a apporté des éléments majeurs dans la mise au jour des mécanismes réactionnels les plus probables. Les premières études visant à comprendre, à l'échelle atomique, les mécanismes impliqués dans l'activité des pots catalytique ont été proposées dans les années 80.

3.2. Oxydation du CO

L'oxydation de CO est la deuxième réaction la plus importante de la catalyse trois voies. Ainsi en 1988 Berlowitz *et al.*⁴⁹, ont étudié expérimentalement l'oxydation de CO par O₂ sur les catalyseurs à base de nanoparticules métalliques de palladium, de platine et d'iridium. Ils ont pu déterminer les énergies d'activation apparentes pour cette réaction. A 450K, ces dernières s'élèvent à 33, 13, 22 kcal.mol⁻¹ pour les catalyseurs Pd, Pt et Ir, respectivement. Ces valeurs sont en accord avec les activités comparées des catalyseurs supportés. Pour le palladium et l'iridium lorsque le rapport molaire entre le CO et O₂ est inférieur à 1/12, la réaction d'oxydation du CO est approximativement de premier ordre par rapport à la pression en CO est de premier ordre négatif par rapport à la pression en O₂. Il en va de même pour le platine sur toute les gammes de pression étudiée - de 1 à plus de 100 torr - et pour une gamme de température allant de 475 à 650 K ; autrement dit dans l'ensemble de la gamme opératoire de la catalyse trois voies. Cette cinétique de réaction est cohérente avec un mécanisme réactionnel de type Langmuir et Hinshelwood au cours duquel le CO est adsorbé à la surface de la phase active. Il réagit ensuite un oxygène dissocié également adsorbé sur cette même surface. L'étape finale est alors la désorption de CO₂. Les étapes limitantes sont dans ce cas l'adsorption de CO et la dissociation de l'oxygène. Pour des rapports molaires CO/O₂ supérieurs à 1/12, les conditions plus oxydantes favorisent la formation d'espèces CO_x fortement liés à la surface qui empoisonnent le catalyseur. Ce mécanisme de la réaction d'oxydation de CO en CO₂ est largement accepté, et les travaux plus récents portent essentiellement sur l'amélioration de la description du site actif, en considérant, par exemple, une surface plane, les arêtes ou un défaut structural de la particule étudiée⁵⁰. Une discussion actuelle pose également la question du rôle de la présence de CO dans la dissociation de l'oxygène sur la phase active⁵¹.

3.3. Réduction du NO sur des nanoparticules métalliques de rhodium

La réduction de NO en N₂ est souvent associée au rhodium métallique, qui demeure à l'heure actuelle un catalyseur de référence pour cette réaction. C'est la raison pour laquelle la littérature se fait

l'écho de nombreuses études théoriques et expérimentales visant à mieux comprendre les mécanismes mis en jeu et optimiser les catalyseurs à base de rhodium⁵²⁻⁵⁸. Dans une perspective de réduction de la teneur en métal noble dans la composition de la phase active des pots catalytiques, il est essentiel de comprendre en profondeur les mécanismes impliqués dans la réduction du NO sur des nanoparticules de rhodium.

Afin de lever le voile sur la première étape de la réduction de NO, citons une étude des modes d'adsorption sur rhodium métal de plusieurs molécules pertinentes (H_2 , O_2 , CO, CO_2 , NO, C_2H_4 , C_2H_2) grâce à la combinaison de deux techniques complémentaires ; la diffraction d'électrons lents (LEED en anglais) et la désorption programmée en température (TPD en anglais)^{52,53}. En particulier, ces expériences ont visé à déterminer l'énergie d'activation de la cinétique apparente de la réduction de NO par CO sur le rhodium à basse température, réaction proposée comme modèle simplifié et non exhaustif de la catalyse trois voies. Les résultats obtenus par LEED et TPD font état de deux modes distincts d'adsorption de NO sur la surface de métal : dans un cas, cette adsorption conduit à une orientation de NO perpendiculairement à la surface, dans le second, de mode d'adsorption est incliné par rapport à la surface. Le premier mode est majoritaire pour des faibles taux de recouvrement de la surface ; en NO mais aussi en présence de CO et O_2 , alors que le deuxième est favorisé par des taux de recouvrement plus élevés. De même, les auteurs ont montré, sur la base des expériences de LEED et TPD, qu'en dessous de 400K et pour une pression partielle en oxygène de l'ordre de 1%, l'état de surface du rhodium est complètement oxydé. Il a même été montré que de l'oxygène persistait en sous-surface^{54,55,56}. Par ailleurs, Villarrubia *et al.* ont déterminé, pour une température plus proche de celle de fonctionnement d'un pot catalytique (environ 430 K), une énergie d'activation de la dissociation de NO d'environ 30 kcal.mol⁻¹ pour un taux de recouvrement d'environ 0.2 en NO^{57,58}.

Il a été également montré que l'adsorption compétitive d'un mélange de CO et NO sur la surface (111) du rhodium métallique que le CO occupe les sites d'adsorption dits « hollow » à basse température et en absence de NO. A l'inverse, la présence de plus de 30% de NO dans le mélange gazeux ou une température supérieure à 620 K déplace complètement le CO dans des sites d'adsorption localisés en extrême surface, c'est-à-dire au-dessus des métaux de la surface⁵⁹, ce qui permettrait au NO de réagir sur la surface.

La réaction NO+CO est une réaction clef de la catalyse trois voies et de nombreuses études expérimentales en ont étudié la cinétique. Sur la surface (111) les adsorptions simultanées de CO et NO ont été explorées par de nombreux outils expérimentaux comme la TPD⁶⁰, la réaction programmée en température suivie par spectroscopie *in situ*⁶¹ (TPRS en anglais), la réduction programmée en température (TPR)⁶² ou encore une technique d'analyse thermo-dynamique utilisant des jets moléculaires collimatés effusifs de CO et NO^{63,64}.

Bien que ces études expérimentales apportent des éléments déterminants pour comprendre certaines étapes mécanistiques dans des gammes de pression et de températures bien définies, elles ne permettent pas de dégager clairement de mécanisme principal ni d'étape limitante pour les conditions opératoires de la catalyse trois voies.

C'est la raison pour laquelle de nombreuses études théoriques ont été mises en œuvre visant à approfondir et apporter une contribution à l'établissement d'une connaissance unifiée et robuste du mécanisme réactionnel décrivant l'activité du rhodium en catalyse trois voies. En particulier, il s'agit de déterminer le ou les sites réactionnels présents à la surface d'une nanoparticule de rhodium et de proposer un ou plusieurs mécanismes réactionnels possibles. Dans un premier temps, faisant écho aux travaux de Zhdanov, de nombreuses études se sont concentrées sur l'adsorption de NO et d'oxygène à

la surface (111) du rhodium métallique avec pour objectif de comparer les énergies d'adsorption et de dissociation aux données expérimentales existantes^{65,66,67}. De manière générale, il y a une bonne correspondance entre ces études théoriques et les études expérimentales. Par exemple Loffreda *et al.* ont étudié l'adsorption de NO sur le rhodium et le palladium et ont trouvé une distance N-Rh de 1.17Å et une énergie de dissociation de 6.97 eV, que l'on peut comparer aux valeurs expérimentales de 1.151Å et 6.61eV pour les mêmes grandeurs⁶⁸. Une autre étude théorique portant sur l'adsorption de NO sur la surface (110) du rhodium métallique conclut à des valeurs de paramètres structuraux et d'énergie d'adsorption en bon accord avec les résultats expérimentaux ce qui montre la pertinence de l'approche théorique⁶⁹.

Une étude théorique plus systématique de l'adsorption d'une série d'atomes et de molécules sur la surface (111) du rhodium a été réalisée par Mavrikakis *et al.* qui conclut le NO s'adsorbe plus fortement que CO et N₂ mais moins fortement que les autres atomes considérés. Par ailleurs, la plupart des espèces étudiées s'adsorbe sur des sites « hollow » coordonnés trois fois.

Loffreda *et al.*⁷⁰ ont réalisé une étude de l'adsorption de NO sur le palladium et le rhodium et calculé l'énergie thermodynamique de la dissociation de NO pour deux taux de recouvrement en NO (0.25 et 0.5). Ce travail a permis d'apporter des informations majeures sur la dissociation de NO : Premièrement l'adsorption des molécules et des atomes (N et O qui peuvent potentiellement être issus de la dissociation de NO) est plus forte sur le rhodium que sur le palladium, particulièrement pour les atomes. Cette tendance s'explique par le fait que les états non liants de la densité d'état du palladium ne sont que partiellement peuplés. Seul le rhodium montre une énergie de dissociation du NO négative à bas taux de recouvrement. Ensuite les auteurs ont pu calculer l'état de transition de la dissociation de NO sur ces deux surfaces et ont proposé un chemin réactionnel.

Sur la surface (111) l'énergie de dissociation de NO est très élevée : plus de 2.0 eV⁷¹, et dépend du taux de recouvrement. Cette valeur d'énergie indique que la dissociation de NO ne peut pas avoir lieu sur cette surface (111), laquelle ne peut donc pas contenir le site actif de la réaction de réduction de NO. A l'inverse, l'énergie de dissociation de NO sur la surface (100) du rhodium n'est que de 0.5 eV⁷², valeur cohérente avec les conditions opératoires de la catalyse trois voies.

En plus de ces études sur les surfaces planes (111) et (100) du rhodium, des études théoriques ont également porté sur des surfaces dites « en escalier » connues pour contenir des sites actifs potentiels et qui peuvent être comparées à des défauts structuraux.

Par exemple, Dahl *et al.*⁷³ ont montré que la réaction de dissociation de N₂ sur la surface (0001) en escalier de ruthénium métal avait une énergie d'activation beaucoup moins élevée que sur une surface plane. En effet, la différence entre les énergies d'activation entre ces deux sites est significative, qu'elle soit obtenue par calculs *ab initio* (différence de 1.5eV) ou de manière expérimentale (différence de 0.9eV). De la même manière, il a été montré que la dissociation de NO sur le bord (0001) du ruthénium était plus facile que sur la surface plane⁷⁴. Cette activité plus élevée doit toujours être mise dans la perspective que ces sites actifs potentiels sur des défauts structuraux sont moins nombreux que les sites actifs potentiels sur une surface lisse et sans défaut ; il y a environ deux ordres de grandeur entre la quantité de chaque site. En conséquence, la différence d'énergie doit être suffisante pour justifier que le site actif soit sur un défaut structural.

Il particulièrement intéressant d'étudier ces surfaces en escalier du rhodium pour déterminer si le site actif est localisé sur la surface plane ou non. Esch *et al.*⁷⁵ ont réalisé une étude de la dissociation de NO sur les surfaces (533), (311) et (111) de rhodium par analyse rapide spectroscopie de

photoélectrons induits par rayons X (fast-XPS en anglais) et ont montré que la dissociation de NO était plus favorisée sur les terrasses que sur la surface plane dans les régimes de faible recouvrement en NO (inférieur à 0.25). Par ailleurs, une étude de consistant à suivre par microscopie à scan par émission de champs sonde-trou (SFEPHM en anglais) la réduction comparée de NO par H₂ sur des surfaces planes et en escalier a montré pour ce qui concerne la surface (111), la surface en escalier était la plus réactive. La surface (100) reste par ailleurs la surface la plus réactive pour cette réaction.

Ces résultats expérimentaux sont appuyés par des études théoriques qui montrent que la dissociation de NO est l'étape limitante de la réduction de NO et que les surfaces en escalier (511)⁷⁶, (311)⁷⁷ et (211)⁷⁸ du rhodium sont plus actives que leur surface plane correspondante (111). Conformément aux résultats expérimentaux, la surface plane (100) demeure toutefois la plus active pour la dissociation de NO.

L'ensemble de ces études montre qu'expérimentalement et théoriquement le rhodium est plus actif que les autres métaux nobles pour la réduction de NO. Le site actif pour cette réaction est la surface plane (100). Les surfaces en escalier obtenues à partir de la surface plane (111) peuvent aussi être considérées comme des sites actifs potentiels dans des modèles cinétiques.

Les catalyseurs conventionnels ont été largement étudiés, que ce soit expérimentalement ou théoriquement. Ils présentent une efficacité élevée en catalyse trois voies et la compréhension des mécanismes régissant ceux-ci est aujourd'hui bien étayée. Pour autant, l'objectif de diminuer, voire de rendre nulle la teneur en métal noble dans les pots catalytiques requiert un effort similaire tant du point de vue expérimental que théorique pour mettre au jour de nouvelles formulations et comprendre leur activité. Utilisées jusqu'alors comme « support intelligent » et dotées de propriétés redox, les pérovskites à base de LaFeO₃ sont des candidats potentiels de choix.

3.4. Etude théorique de la réactivité de la pérovskite LaFeO₃ en catalyse trois voies

L'étude des propriétés de volume des pérovskites par des approches théoriques fait l'objet d'une littérature très fournie et aussi variée que le sont les particularités de cette classe de matériaux. La pérovskite de structure parfaite cubique SrTiO₃ a été largement étudiée pour ces propriétés physico-chimiques. Il est également très couramment utilisé comme substrat de croissance épitaxiale de matériaux supraconducteurs. Ce matériau ne montre par ailleurs aucune activité significative pour la catalyse trois voies. Des catalyseurs tels que LaCoO₃, LaNiO₃ ou encore LaFeO₃ sont à ce titre plus prometteurs. Dans cette partie nous allons surtout nous intéresser à la pérovskite LaFeO₃ qui fait l'objet de ce travail.

3.5. Surface de la pérovskite cubique SrTiO₃ et paramètres pertinents

L'état de surface de la pérovskite SrTiO₃ est bien détaillé dans la littérature. En 2001, Heifets *et al.*⁷⁹ ont étudié par une approche théorique la stabilité des deux terminaisons possibles de la surface (001) de la pérovskite SrTiO₃ : la terminaison TiO₂ et la terminaison SrO. Les auteurs ont, en outre, comparé les résultats obtenus par un nombre important de méthodes de calcul possibles. Leur conclusion est supportée unanimement par toutes les méthodes testées et est également en accord avec l'ensemble des observations expérimentales : les deux terminaisons sont présentes et la terminaison SrO est un peu plus stable que la terminaison TiO₂.

Un paramètre très important dans l'étude des propriétés électroniques et électriques, mais aussi pour la catalyse est la formation et la diffusion de sites lacunaires dans la structure de la pérovskite⁸⁰. Une investigation de la formation de lacunes dans SrTiO₃ montre que lors de la formation de lacunes d'oxygène confère à la surface des propriétés métalliques et provoque un changement de degré d'oxydation du titane. La formation de ces lacunes est favorisée lorsqu'elle se produit à la surface du système⁸⁰. Cette propriété a motivé un nombre conséquent d'études théoriques de l'adsorption de petites molécules sur les deux terminaisons possibles de la surface (001) de SrTiO₃⁸¹⁻⁸⁵. De manière générale, ces études montrent que l'adsorption de NO et CO la plus favorable s'opère côté oxygène, surtout dans les cas où la surface est réduite. Dans ce cas l'adsorption est forte et la liaison C-O ou N-O est très étirée du fait que et l'oxygène de la molécule adsorbée se rapproche fortement de la position de l'oxygène de réseau manquant.

Un autre paramètre pertinent dans l'étude théorique de la surface et de la structure des pérovskites est le dopage. Ce dernier consiste généralement à substituer une partie des cations A et/ou B par un autre élément pour obtenir des compositions du type A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO₃. Concernant la pérovskite LaFe_{1-x}Co_xO₃, une étude théorique a montré que les cations Fe³⁺ ont tendance à migrer vers la surface⁸⁶. Pour ces mêmes matériaux, et que l'adsorption de NO est plus favorable sur un site Co³⁺ alors que l'adsorption de CO et O₂ a lieu préférentiellement sur une lacune d'oxygène⁸⁷.

Précisons ici que les cations Sr²⁺ et Ti⁴⁺ de la pérovskite SrTiO₃ possèdent des charges formelles de +II et +IV respectivement, alors que les cations La³⁺ et Fe³⁺ de la pérovskite LaFeO₃ possèdent tous deux une charge formelle de +III. Il est d'ailleurs possible de classer les pérovskites en fonction du degré d'oxydation des cations en sites A et B⁸⁸. Contrairement à la pérovskite SrTiO₃, les charges portées par les cations en sites A et B de la pérovskite LaFeO₃ rendent sa surface (010) polaire.

3.6. Surface de la pérovskite LaFeO₃

Malgré son intérêt potentiel en catalyse trois voies, il y a peu d'études théoriques dédiées aux propriétés de structure et de réactivité des surfaces de la pérovskite LaFeO₃.

La surface (010) de la pérovskite LaFeO₃ est la seule à avoir été étudiée théoriquement, par analogie avec la surface stable SrTiO₃, beaucoup plus renseignée dans la littérature. A notre connaissance, aucune étude de l'énergie des surfaces de LaFeO₃ n'a été proposée. Il existe en revanche des études de la stabilité de différentes surfaces polaires d'un autre système III-III que LaFeO₃.

En particulier, les travaux de Seo H. et Demkov A. A. rapportent plusieurs mécanismes possibles de reconstruction de la surface polaires (010) de LaAlO₃ pour plusieurs plages de potentiel chimique de l'oxygène et du lanthane⁸⁹. Dans cette étude ils ont montrés que des surfaces lacunaires en oxygène ou en lanthane pouvaient être stables dans plusieurs plages de potentiels chimiques en lanthane et oxygène. Notamment en milieu riche en lanthane et pauvre en oxygène la surface portant 1/8 de lacune en oxygène est la plus stable comme le montre la Figure 7. La surface la plus stable dans une large gamme de potentiel chimique restant la terminaison lanthane de la surface (010).

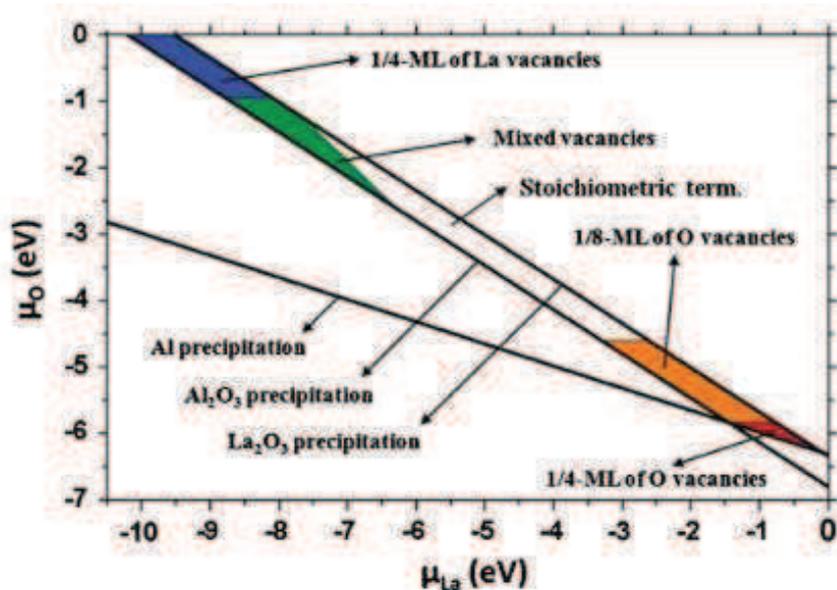


Figure 7 : Diagramme de phase de la surface LaO (010) en fonction des potentiels chimiques en La et O

Mais aussi Chen et co⁹⁰ et Khan et co⁹¹ ont étudié la stabilité des surfaces (010), (101) et (111) de la pérovskite III-III LaCoO₃ reconstruite ou non. Les énergies de formation des surfaces sont indiquées dans la tableau 1. La surface la plus stable sans et avec les reconstructions considéré est la surface (010) de terminaison Lanthane.

	$p(1 \times 1)$	$p(2 \times 1)$	$p(2 \times 2)$
LaO-(001)	1.73	2.13 (2.16)	1.87
CoO ₂ -(001)	2.44	3.65 (2.69)	2.91
LaCoO-(110)	3.28	2.17 (3.84)	2.51
O ₂ -(110)	3.05	1.64 (2.01)	1.56
LaO ₂ -(111)	2.85	2.29 (3.09)	2.28
Co-(111)	2.58	1.87 (3.69)	1.81

Tableau 1 : Energie de formation des surfaces non reconstruite (1 x 1) et reconstruites (2 x 1) et (2 x 2). Les résultats de l'étude par Khan et co.⁹¹

En considérant des plages de potentiel chimique différentes Chen et al ont obtenu des diagrammes de stabilité des surfaces. Leur conclusion est que même si certaines surfaces reconstruites sont plus stables dans certaines gammes de potentiel chimique en oxygène ou lanthane, la terminaison (010) lanthane est la plus stable dans la plupart des cas comme nous pouvons le voir par exemple dans la Figure 8.

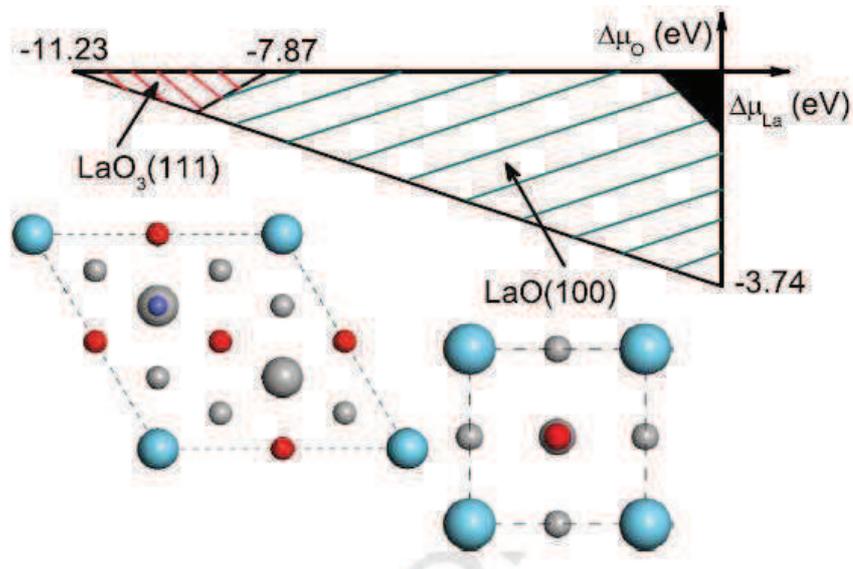


Figure 8: Diagramme des stabilités des surfaces en fonction du potentiel chimique en lanthane et en oxygène. L'origine représente le milieu riche en lanthane et en oxygène. Le petit triangle noir dans la zone de l'origine du diagramme est la zone exclue par la condensation des oxydes métallique simples.

De manière générale, il est admis que les surfaces polaires sont a priori moins stables que les surfaces non polaires. De fait, les surfaces polaires ont tendance à être stabilisées par des reconstructions⁹². L'étude de la stabilisation de la surface (010) de LaAlO₃ par différentes méthodes de reconstruction⁹³ montre que cette surface s'écarte facilement de sa composition stœchiométrique en oxygène en faisant varier son potentiel chimique. Ce résultat montre que la reconstruction n'a pas été efficace et prouve que la surface (010) de LaAlO₃ reste peu stable.

Plusieurs études ce sont intéressées à l'adsorption de petites molécules sur les deux terminaisons de la surface (010) non reconstruite de la pérovskite LaFeO₃. Les deux terminaisons ont été considérées pour comparer les propriétés d'adsorption de NO, CO et la terminaison fer pour le formaldéhyde⁹⁴ et l'éthanol.

Configuration	D (Å)	E_b (eV)	Q (e)
M^1	2.111	0.461	-0.105
M^2	2.314	0.375	-0.033
M^3	2.172	0.453	-0.042

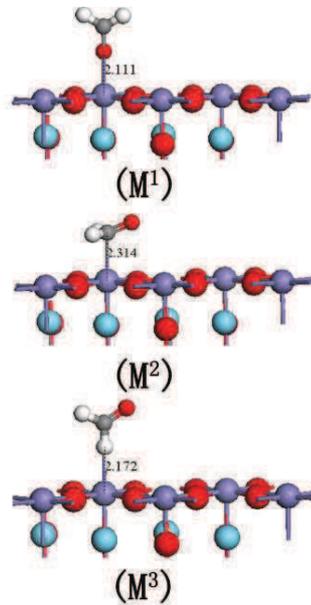
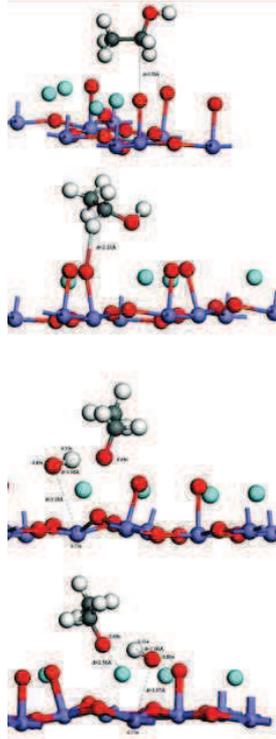


Figure 9 : Configuration des adsorptions de formaldéhyde sur la terminaison Fer de la surface (010) LaFeO_3 et la table comportant les distances adsorbat-Fer, les énergies d'adsorption et le transfert de charge.

L'adsorption de formaldéhyde sur la couche Fe de la surface (010) de la pérovskite induit un transfert de charge avec pour la meilleure configuration ; l'adsorption par l'oxygène du formaldéhyde M^1 , un transfert de 0.1 électron cf Figure 9. Dans cette étude de l'influence de l'introduction de dopant $2+$ sur le site du lanthane a aussi été effectuée et conclue qu'aucune amélioration n'a été apportée dans l'adsorption du formaldéhyde.

Une autre étude portant sur l'adsorption d'éthanol⁹⁵ sur la terminaison riche en lanthane de la surface (010) non reconstruite montre que l'adsorption est exothermique avec une énergie de 1.4eV^{95} . Cette adsorption est dissociative et s'effectue sur un site pontant de 2 lanthanes, comme présenté sur la Figure 10.



Modes	$d(\text{O-H})$ (Å)	$d(\text{C-O})$ (Å)	E_{ads} (eV)
M1	0.978	1.454	0.7965
M2	0.977	1.430	0.2699
M3	1.715	1.417	2.0607
M4	1.711	1.421	2.0279

Figure 10 : Configuration des adsorptions d'éthanol sur la terminaison Fer de la surface (010) LaFeO₃ la table comportant les distances O-H et Co de l'éthanol et les énergies d'adsorption.

L'adsorption de NO est par ailleurs largement facilitée par l'introduction d'une lacune en oxygène, dans ces conditions, l'énergie d'adsorption s'élève à 4.46 eV. Ce sont en définitive plus les oxygènes de surface que le site La lui-même qui gouvernent l'adsorption d'éthanol sur la terminaison riche en lanthane la surface (010) de LaFeO₃. L'augmentation de l'énergie d'adsorption en présence de lacune d'oxygène a été attribuée à l'interaction entre le NO est le Fe de la deuxième couche, proposition appuyée par densité d'états électronique qui indique une hybridation entre les états d du fer et p de l'azote. L'introduction de Sr²⁺ comme dopant en site A facilité la formation de lacunes d'oxygène et stabilise la surface (010) tout en préservant une énergie d'adsorption de NO élevée⁹⁶.

En revanche, l'adsorption d'oxygène sur la surface (010) est plus favorable sur la terminaison riche en fer que sur la terminaison riche en lanthane ou sur les oxygènes⁹⁷. Cette adsorption est non dissociative est vaut 0.7 eV. Il a par ailleurs été montré que l'adsorption de CO était facilitée par la présence d'oxygène à la surface⁹⁸, ce qui est d'importance pour la catalyse trois voies. Concernant le NO son adsorption est du même ordre de grandeur que pour l'oxygène ; 0.64 eV⁹⁹ et a lieu sur la terminaison riche en Fe de la surface (010). Sur la base de ces résultats, la terminaison riche en fer de la surface (010) de LaFeO₃ paraît être un site prometteur pour l'étude théorique de la réactivité de LaFeO₃ en catalyse trois voies. En effet, l'adsorption de NO et CO sont toutes deux possibles et

favorables. Néanmoins, la stabilité présumée de la surface (010) de LaFeO_3 est discutable en raison de son caractère polaire. L'introduction de dopant comme Ca^{2+} en substitution du lanthane de sous surface facilite l'adsorption de CO par la terminaison riche en fer de la surface (010) et favorise par ailleurs la formation de lacunes en oxygène ce qui pourrait être intéressant d'un point de vue catalytique¹⁰⁰.

4 CONCLUSION

L'ensemble des réactions de la catalyse trois voies sur les dispositifs actuels à base de métaux nobles est un sujet de recherche ancien et très actif car il possède de nombreux enjeux. L'un des enjeux est la diminution de l'utilisation de métaux nobles. En ce sens les pérovskites sont une voie de remplacement totale ou partielle (utilisation en tant que support actif) pertinente et actuellement étudié. Leurs utilisation est ancienne et a regagné de l'intérêt dernièrement.

Les études théoriques sur les pérovskites portent majoritairement sur les propriétés bulk des matériaux car ils sont utilisés pour leurs propriétés magnétiques et électroniques. Il existe peu d'étude sur la réactivité de ces matériaux est particulièrement pour la formulation LaFeO_3 qui se révèle être un catalyseur intéressant expérimentalement pour l'application catalyse trois voies. Une étude théorique sur ce catalyseur semble donc être particulièrement pertinent ici.

Bibliographie:

- 1 Bosh. H., Janssen. F., *Catalysis Today*, 1988, 2, 369-379.
- 2 Pérez-Ramirez. J., Kapteijn. F., Schöffel. K., Moulijn. J., *Applied Catalysis B : Environmental*, 2003, 44, 117-151.
- 3 Mondragon Rodriguez. G. C., Kelm. K., Heikens. S., Grünert. W., Saruhan. B., *Catalysis Today*, 2012, 184(1), 184-191.
- 4 Unites States Environmental Protection Agency, Global Warming Potential, <http://www.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases.html>.
- 5 Keav. S., Matam. S., Ferri. D., Weidenkaff. A., *Catalysts*, 2014, 4, 226-255.
- 6 Kaspar. J., Fornasiero. P., Graziani. M., *Catalysis Today*, 1999, 50, 285-298.
- 7 Di Monte. R., Kaspar. J., *Catalysis Today*, 2005, 100, 24-35.
- 8 Twigg. M. V., *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2005, 363, 1013-1033.
- 9 Horiuchi. T., Teshima Osaki. T., Sugiyame. T., Suzuki. K., Mori. T., *Catalysis Letters*, 1999, 62, 107-111.
- 10 Lox. E.S.J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Eds.: Ertl. G., Knözinger. H., Schüth. F., Weitkamp. J., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, Chapter 11, Environmental Catalysis- 11.2 Automotive Exhaust Treatment.
- 11 Di Monte. R., Kaspar. J., *Catalysis Today*, 2005, 100, 27-35.
- 12 Tejuca L. G., Fierro J. L. G., *Advances in Catalysis*, 1989, 36, 237-328.
- 13 Kaspar. J., Fornasiero. P., Hickey. N., *Catalysis Today*, 2003, 77 (4), 419-449.
- 14 Keav. S., Matam. S., Ferri. D., Weidenkaff. A., *Catalysts*, 2014, 4, 226-255.
- 15 Taylor K. C., Schlatter J. C., *Journal of Catalysis*, 1980, 63, 53-71.
- 16 Oh S. H., Fisher G. B., Carpenter J. E., Goodman. D., *Journal of Catalysis*, 1986, 100, 360-376.
- 17 Birgersson, H., Eriksson, L., Boutonnet, M., Järås, S.G., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 54 (3), 193-200. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.09.001.
- 18 Holleman. A. F., Wiberg. E., Wiberg. N., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101 st ed., Walter de Gruyter, 1995.
- 19 Goldschmidt. V. M., *Die Naturwissenschaften*, 1926, 14, 477-485.
- 20 Ormerod. R.M., *Chemical Society Reviews*, 2002, 32, 17-28.
- 21 Ruiz-Morales. J. C., Canales Vazquez. J., Savaniu. C., Marrero-Lopez. D., Nunez. P., Zhou. W., Irvine. T. S., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9 (15), 1821-1830.
- 22 Pena. M. A., Fierro. J. L. G., *Chemical Reviews*, 2001, 101(7), 1981-2018.
- 23 Weidenkaff. A., *Advanced Engineering Materials*, 2004, 6, 709-714.
- 24 Toan. N. N., Saukko. S., Lantto. V., *Physica B: Condensed Matter*, 2003, 327, 279-282.
- 25 Chen. T., Zhou. Z., Wang. Y., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 209, 706-713.
- 26 Qin. J., Cui. Z., Yang. X., Zhu. S., Li. Z., Liang. Y., *Sensors and Actuators V: Chemical*, 2015, 209, 706-713.
- 27 Tascon. J. M. D., Gonzalez Tejuca. L., Rochester. C. H., *Journal of Catalysis*, 1985, 95, 558-566.
- 28 Cant. N. W., Angove. D. E., Chambers. D. C., *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 17, 63-73.
- 29 Tejuca. L. G., Rochester. C. H., Fierro. J. L. G., Tascon. J. M. D., *Journal of Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1984, 80, 1089-1099.
- 30 Arakawa. T., Ohara. N., Shiokawa. J., *Journal of Material Science*, 1986, 21, 1824-1827.
- 31 Futai. M., Yonghua. C., Louhui., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1986, 31, 47-54.
- 32 Katsura. T., Kitayama. K., Sugihara. T., Kimizuka. N., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1975, 48, 1809-1811.

-
- 33 Katsura. T., Sekine. T., Kitayama. K., Sugihara. T., Kimizuka. N., *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, 23, 43-57.
- 34 Nakamura. T., Petzow. G., Gauckler. L.J., *Materials Research Bulletin*, 1979, 14, 649-659.
- 35 Tejuca. L. G., Fierro. J. L. G., *Advances in Catalysis*, 1989, 36, 237-328.
- 36 Nitadori. T., Ichiki. T., Misono. M., *Bulletin of the Chemical Society Japan*, 1988, 61, 621-626.
- 37 Tanaka. H., Taniguchi. M., Kajita. N., Uenishi. M., Tan. I., Sato. N., Narita. K., Kimura. M., *Topics in Catalysis*, 2004, 30-31 (-4), 389-396.
- 38 Tanaka. H., Tan. I., Uenishi. M., Taniguchi. M., Kiruma. M., Nishihata. Y., Mizuki. J., *Journal of alloys and compounds*, 2006, 408-412, 1071-1077.
- 39 Nishihata. Y., Mizuki. J., Tanaka Uenishi. M., Kimura., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, 66, 274-282.
- 40 Nishihata. Y., Mizuki. J., Akao. T., Tanaka. H., Uenishi. M., Kimura. M., Okamoto. T., Hamada. N., *Nature*, 2002, 418 (6894), 164-167.
- 41 Lu. Y., Michalow. A., Matam. S. K., Winkler. A., Maegli. A. E., Yoon. S. Heel. A., Weidenkaff. A., Ferri. D., *Applied Catalysis B : Environmental*, 2014, 144, 631-643.
- 42 Nitadori. T., Ichiki. T., Misono. M., *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1988, 61, 621-626.
- 43 Kremenec. G., Nieto. J. M. L., Tascon. J. M. D., Tejuca. L. G., *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1985, 81(4), 939-949.
- 44 Tascon. J. M. D., Tejuca. L. G., *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1980, 15, 185-191.
- 45 Seiyama. T., *Properties and Applications of Perovskite-type Oxydes*, (Eds.: Tejuca. L. G., Fierro. J. L. G.), Marcel Decker, New York, 1993, 215.
- 46 Royer. S., Duprez. D., Can. F., Courtois. X., Batiot-Dupeyrat. C., Laassiri. S., Alamdari. H., *Chemical Reviews*, 2014, 114, 10292-10368.
- 47 Peter. S. D., Garbowski. E., Perrichon. V., Prinet. M., *Catalysis Letters*, 2000, 70, 27-33.
- 48 Tanaka. H., Taniguchi. M., Kajita. N., Uenishi. M., Tan. I., Sato. N., Narita. K., Kimura. M., *Topics in Catalysis*, 2004, 30-31(1-4), 389-396.
- 49 Berlowitz. P.J., Peden. C. H. F., Goodman. D.W, *Journal of Physical Chemistry*, 1988, 92 (18), 5213-5221.
- 50 Liu. Z-P., Hu. P., *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125 (7), 1958-1967.
- 51 Ayman. D. Allian, Kazuhiro. T., Kyle. L. Furdala, Xianghong. H., Timothy. J., Truex. J. C., Corneliu. B., Matthew. N., Enrique. I., *Journal Of Ammerican Chemistry Society*, 2011, 133 (12), 4498-4517.
- 52 Castner. D. G., Sexton. B. A., Somorjai. G. A., *Surface Science*, 1978, 519.
- 53 Castner. D. G., Somorjai. G. A., *Surface Science*, 1979, 53, 60-82.
- 54 Schwegmann. S., Over. H., Renzi. V. D., Ertl. G., *Surface Science*, 1997, 375, 91.
- 55 Jaworowski. A. J., Beutler. A., Strisland. F., Nyholm. R., Setlik. B., Heskett. D., Andersen. J. N., *Surface Science*, 1999, 33.
- 56 Gibson. K. D., Viste. M., Sanchez. E., Sibener. S. J., *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112, 2470.
- 57 Root. T.W., Fisher. G. B., Schmidt. L/ D., *Journal of Chemical Physics*, 1986, 85, 4679.
- 58 Villarrubia. J. S., Ho. W., *Journal of Chemical Physics*, 1987, 87, 750.
- 59 Requejo. F., Hebenstreit. E., Ogletree. D., Salmeron. M., *Journal of Catalysis*, 2004, 226, 83.
- 60 Zhdanov. V. P., Kaseno. B., *Catalysis Letters*, 1996, 197.
- 61 Hopstaken. M. J. P., Gennip. W. J. H., Niemantsverdrict. J. W., *Surface Science*, 1999, 69.
- 62 Root. T. W., Schmidt. L. D., Fisher. G. B., *Surface Science*, 1985, 150, 173.
- 63 Gopinath. C. S., Zaera. F., *Journal of Physical Chemistry*, 2000, 104, 3194.
- 64 Gopinath. C. S., Zaera. F., *Journal of Catalysis*, 2001, 200, 270.
- 65 Ganduglia-Pivarovano. M. V., Scheffler. M., *Physical Review B*, 1999, 59, 15533.

-
- 66 Loffreda. D., Simon. D., Sautet. P., *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108, 6447.
- 67 Wilke. S., Natoli. V., Cohen. M. H., *Journal of Chemical Physic*, 2000, 112, 9986.
- 68 Jigato. M. P., Somasundram. K. S., Termath. V., Handy. N. C., King. D. A., *Surface Science*, 1997, 380, 83.
- 69 Liao. D., Glassford. K. M., Ramprasad. R., Adams. J. B., *Surface Science*, 1998, 415, 11.
- 70 Loffreda. D., Simon. D., Sautet. P., *Chemical Physics Letters*, 1998, 291,15–23.
- 71 Inderwildi. O.R., Lebiedz. D., Deutschmann. O., Warnatz. J., *Journal of Chemical Physic*, 2005, 122, 154702.
- 72 Loffreda. D., Delbecq. F., Simon. D., Sautet. P., *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115, 8101.
- 73 Dahl. S., Logadottir. A., Egeberg. R.C., Larsen. J.H., Chorkendorff. I., Törnqvist. E., Nørskov. J.K., *Physical Review Letters*, 1999, 83 (9), 1814-1817.
- 74 Hammer. B., *Surface Science*, 2000, 459 (3), 323-348.
- 75 Esch. F., Baraldi. A., Comelli. C., Lizzit. S., Kiskinova. M., Cobden. P.D., Nieuwenhuys. B.E., *Journal of Chemical Physics*, 1999, 110 (8), 4013-4019.
- 76 Loffreda. D., Simon. D., Sautet. P., *Journal of Catalysis*, 2003, 213 (2), 211-225.
- 77 Inderwildi. O.R., Lebiedz. D., Deutschmann. O., Warnatz. J., *ChemPhysChem*, 2005, 6 (12), 2513-2521.
- 78 Rempel. J., Greeley. J., Hansen. L.B., Nielsen. O.H., Nørskov. J.K., Mavrikakis. M., *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (48), 20623-20631.
- 79 Heifets. E., Eglitis. R.I., Kotomin. E.A., Maier. J., Borstel. G., *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2001, 64 (23), 235417, 2354171-2354175.
- 80 Piskunov. S., Kotomin. E.A., Heifets. E., Maier. J., Eglitis. R.I., Borstel. G., *Surface Science*, 2005, 575 (1-2), 75-88.
- 81 Zhukovskii. Yu. F., Kotomin. E. A., Piskunov. S., Ellis. D. E., *Solid State Communications*, 2009, 149, 33-34, 1359-1362.
- 82 Rodriguez. J.A., Azad. S., Wang. L-Q., García. J., Etxeberria. A., González. L., *Journal of Chemical Physics*, 2003, 118 (14), 6562-6571.
- 83 Zhang. H.J., Chen. G., Li. Z.H., 2007, *Applied Surface Science*, 253 (20), 8345-8351.
- 84 Yun. J.-N., Zhang. Z.-Y., Zhang. F.-C., 2008, *Chinese Physics Letters*, 25 (9), 3364-3367.
- 85 Wang. L.-Q., Ferris. K.F., Azad. S., Engelhard. M.H., *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (10), 4507-4513.
- 86 Alexandrov. V., Piskunov. S., Zhukovskii. Y.F., Kotomin. E.A., Maier. J., *Integrated Ferroelectrics*, 2011, 123 (1), 10-17.
- 87 Baniecki. J.D., Ishii. M., Kurihara. K., Yamanaka. K., Yano. T., Shinozaki. K., Imada. T., Kin. N., *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2008, 78 (19), art. no. 195415
- 88 Muller. O., Roy. R., *The Major Ternary Structural Families, Crystal chemistry of non-metallic materials* ed. Springer-Verlag, 1974, 4.
- 89 Seo. H., Demkov. A. A., 2011, *Physical Review B*, 84, 0454440.
- 90 Chen. Z., Kim. C. H., Tompson. L. T., Schneider. W.F., 2003, *Surface Science*, 619, 71-76.
- 91 Khan S., Oldman R.J., Corà F., Catlow C., French S., Axon S.A., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 4538, 5207.
- 92 Enterkin J. A., Subramanian A. K., Russell B. C., Castell M. R., Poepelmeier K. R., Marks L. D., *Nature Materials*, 2010, 9, 245.
- 93 Chen. H., Ding. Y.-H, Yu. H.-T, Xie. Y., *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119, 9364, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01282.
- 94 Sun. L., Hu J., Gao. F., Qin. H., *Applied Surface Science*, 2011, 257(20), 8692–8695.
- 95 Liu. X., Cheng. B., Hu. J., Qin. H., *Computational Materials Science*, 2012, 68, 90.
- 96 Sun. L., Hu. J., Qin. H., Zhao. M., Fan. K., *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(13), 5593-5598.
- 97 Lee. C.-W., Behera. R.K., Wachsman. E.D., Phillpot. S.R., Sinnott. S.B., *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*, 2011, 83(11), 115418.

-
- 98 Sun. L., Hu. J., Zhang. L., Gao. F., Zhang. Y., Qin. H., *Current Applied Physics*, 2011, 11 (6), 1278-1281.
- 99 Sun. L., Hu. J., Gao. F., Zhang. Y., Qin. H., *Physica B: Condensed Matter*, 2011, 406(21), 4105-4108.
- 100 Pushpa. R., Daniel. D., Butt. D.P., *Solid State Ionics*, 2013, 249-250, 184-190.

Chapitre 2 Méthodologie

Notre étude se propose de définir les propriétés chimiques de réaction telles que la structure des états de transition et la valeur des énergies d'activation par une approche basée sur des méthodes de calcul ab initio. L'obtention de ces grandeurs observables nécessite une détermination fiable de la structure électronique du système étudié, ce qui revient à résoudre l'équation de Schrödinger. Cette dernière est trop complexe pour pouvoir être résolue de manière analytique pour des systèmes impliquant plusieurs noyaux et plusieurs électrons. Il est donc nécessaire de recourir à plusieurs approximations et concepts visant à obtenir une solution fiable tout en gardant des temps de calculs relativement courts. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (Density Functional Theory, DFT en anglais) est une option intéressante. Elle est un bon compromis entre le temps de calcul et la précision. Le présent chapitre décrit les approximations et les fonctionnelles qui constituent les étapes préalables à l'obtention des résultats présentés dans ce travail.

1 Equation de Schrödinger

L'équation indépendante du temps de Schrödinger permet d'obtenir l'énergie de tout système polyatomique à N électrons et M atomes:

$$(1) \hat{H}|\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N, \bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M)\rangle = E |\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N, \bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots, \bar{R}_M)\rangle$$

Où H est l'hamiltonien moléculaire du système et Ψ la fonction d'onde.

L'hamiltonien non relativiste se compose de 5 opérateurs :

$$(2) \hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn}$$

L'opérateur \hat{T}_e décrit l'énergie cinétique des N électrons du système indexés par la lettre j et l'opérateur \hat{T}_n décrit l'énergie cinétique des M noyaux du système, indexés par la lettre A. Les opérateurs \hat{V}_{nn} , \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{ne} désignent les potentiels d'interaction électrostatique noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron, respectivement.

Pour un système à N électrons et M noyaux ces opérateurs s'expriment, en unité atomique :

$$(3) \quad \hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla^2_i$$

$$\hat{T}_n = -\sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A}$$

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|x_i - R_A|}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{|x_i - x_j|}$$

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}$$

M_a et Z_a représentent respectivement la masse et la charge du noyau A.

Dans l'impossibilité de résoudre directement cette équation de manière analytique pour un système polyatomique, des approximations successives sont appliquées.

2 Approximation de Born-Oppenheimer

La première approximation est l'approximation de Born-Oppenheimer. Son principe repose sur la décorrélation du mouvement des électrons et des noyaux, qui seront traités de manière indépendante. Elle se justifie par la différence de vitesse des électrons d'une part et des noyaux d'autre part due à leur différence de masse. En d'autres termes, l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n vaut 0 et le potentiel d'interaction noyau-noyau \hat{V}_{nn} est constant dans l'hamiltonien. Cette approximation considère l'hamiltonien total comme la somme de deux composantes indépendantes : hamiltonien des noyaux constant d'une part et un hamiltonien électronique \hat{H}_{elec} décrivant le mouvement des électrons dans un potentiel externe V_{ext} de M charges fixes.

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}$$

Dans ce cas, la solution de l'hamiltonien électronique est la fonction d'onde électronique Ψ_{elec} .

Il est ensuite possible de calculer l'énergie électronique E_{elec} à partir de Ψ_{elec} en lui appliquant l'opérateur hamiltonien moléculaire. Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer et de la séparation noyau-électron, seule la composante électronique de l'hamiltonien, \hat{H}_{elec} , sera prise en compte :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec}$$

Enfin, la valeur de l'énergie totale E_{tot} se détermine par la somme de l'énergie électronique E_{elec} et la répulsion nucléaire E_{nn}

$$E_{tot} = E_{elec} + E_{nn}$$

En conséquence de l'approximation de Born-Oppenheimer et de la modélisation des termes liés aux noyaux par un potentiel externe de M charges fixes, nous nous intéressons uniquement à

l'hamiltonien électronique. Par la suite, lorsque nous ferons référence à l'Hamiltonien, il s'agira implicitement de l'hamiltonien électronique et nous le désignerons simplement \hat{H} .

3 Principe d'exclusion de Pauli et normalisation de la fonction d'onde électronique

Les électrons ont un spin demi entier de valeur $\frac{1}{2}$ et appartiennent donc à la classe des fermions. Il en résulte que la fonction d'onde Ψ_{elec} doit nécessairement être antisymétrique par échange de n'importe quel pair d'électron. Ce principe est aussi connu sous le nom de principe d'exclusion de Pauli. Une autre propriété de la fonction d'onde est que son intégrale sur toutes les variables est égale à N le nombre d'électron. Cette condition de normalisation est une conséquence directe avec le fait que la probabilité que les N électrons du système dans tout l'espace vaille un.

La simplification permise par l'approximation de Born-Oppenheimer ne résout cependant pas la question de la résolution de l'équation de Schrödinger pour laquelle il n'existe pas de solution analytique pour un système polyélectronique. Par une approche numérique et l'utilisation d'une méthode itérative guidée par le principe variationnel il est possible d'obtenir une fonction d'onde électronique approchée. Le principe variationnel utilisé est celui proposé par Ritz et al. Il cherche à se rapprocher de la fonction d'onde réelle en utilisant d'une fonction d'onde d'essai et en minimisant l'énergie hamiltonien suivant l'équation suivante :

$$\int \dots \int \Psi_{trial}^* \hat{H} \Psi_{trial} d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N = \langle \Psi_{trial} | \hat{H} | \Psi_{trial} \rangle = E_{trial} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

4 La méthode Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Born Oppenheimer simplifie les équations de l'hamiltonien en traitant séparément les déplacements des électrons et des noyaux. Toutefois il est impossible de calculer la fonction d'onde exacte pour un système poly-électronique, et des approximations supplémentaires sont nécessaires. L'approximation d'Hartree-Fock (HF) décrit une fonction d'onde électronique à N-électrons $\Psi(e_1, e_2, \dots, e_N)$ par un produit antisymétrique de N fonction d'onde monoélectronique $\Psi_i(e_j)$

$$\Psi_0(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \approx \phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{(N!)}} \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix}$$

\vec{x}_i désigne les coordonnées d'espace et le spin de l'électron x_i et $\chi_i(\vec{x}_i)$ est la fonction d'onde associé à l'électron x_i .

$\chi_i(\vec{x}_i)$ désigne une fonction d'onde mono électronique, appelée spin-orbite, composé de l'orbital spatial $\phi_i(\vec{r})$ et une des deux spin-orbite $\alpha(s)$ ou $\beta(s)$:

$$\chi(\vec{x}_i) = \phi_i(\vec{r}_i) \sigma(s), \sigma = \alpha, \beta$$

$$\int \chi_i^*(\vec{x}_i) \chi_i(\vec{x}_i) d\vec{x} = \langle \chi_i | \chi_i \rangle = \delta_{ij}$$

Avec le delta de Kronecker δ_{ij} qui est égal à 1 pour $i=j$ et 0 pour $i \neq j$.

Dans la méthode HF les $\chi_i(\vec{x}_i)$ sont minimisés avec la contrainte d'être orthonormés les uns aux autres. En appliquant le déterminant sur l'Hamiltonien on obtient l'énergie de HF :

$$E_{HF} = \langle \phi_{SD} | \hat{H} | \phi_{SD} \rangle = \sum_i^N \langle i | \hat{h} | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \langle ii | jj \rangle - \langle ij | ji \rangle$$

Avec

$$\langle i | \hat{h} | i \rangle = \int \chi_i^*(\vec{x}_i) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_M^A \frac{Z_A}{R_A} \right\} \chi_i(\vec{x}_i) d\vec{x}$$

Décrivant la contribution provenant de l'énergie cinétique des électrons et l'attraction électron-noyaux et avec :

$$\langle ii | jj \rangle = \iint |\chi_i(\vec{x}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

$$\langle ij | ji \rangle = \iint \chi_i(\vec{x}_1) \chi_j^*(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j(\vec{x}_2) \chi_i^*(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2$$

Le premier terme est appelé l'intégrale de Coulomb et le deuxième l'intégrale d'échange. Par la contrainte de minimisation d'énergie avec conservation de l'orthonormalité on obtient un ensemble d'équations d'HF pour une particule seule :

$$\hat{f} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, i = 1, 2, \dots, N$$

Ces N équations sont les équations des valeurs propres où les ε_i sont les valeurs propres de l'opérateur Fock et représentent les énergies des orbitales. L'opérateur Fock étant un opérateur mono électronique :

$$\hat{f}_i = \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i)$$

Les deux premiers termes sont l'énergie cinétique des électrons et l'énergie d'attraction noyaux électrons. $V_{HF}(i)$ est le potentiel HF, il représente le potentiel moyen de répulsion qu'un électron perçoit dans le champ des N-1 autres électrons. Ce potentiel remplace l'opérateur à deux électrons $\frac{1}{r_{ij}}$ de l'Hamiltonien. $V_{HF}(i)$ est constitué de deux termes :

$$V_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1))$$

Dans lequel l'opérateur de Coulomb \hat{J}_j s'écrit :

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\chi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2$$

L'opérateur décrit le potentiel qu'un électron à la position \vec{x}_1 expérimente à cause de la distribution de charge d'un autre électron de la spin orbite χ_j . L'opérateur et le potentiel associé est appelé local car il ne dépend que de la position de \vec{x}_1 . Alors que le deuxième terme décrit l'opérateur d'échange \hat{K}_j est défini comme :

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_1) = \int \chi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \chi_j(\vec{x}_1)$$

Le résultat de cet opérateur sur la spin orbite $\chi_i(\vec{x}_1)$ ne dépend pas seulement par la valeur χ_i mais est relié à \vec{x}_2 . C'est pour cela que le potentiel d'échange est dit non-local. De plus comme les fonctions de spin sont orthonormés, la contribution du potentiel d'échange ne vaut que pour des électrons avec un spin identiques car l'intégrales d'électrons aux spins antiparallèles vaut zéro.

4.1 Post Hartree Fock

Comme il a été montré dans la partie précédente la théorie de HF donne une énergie toujours supérieur à l'énergie réelle (au sein de l'approximation de Born Oppenheimer et sans les effets relativistique). Löwdin¹ a défini la différence d'énergie entre l'énergie réelle et l'énergie d'HF par l'énergie de corrélation.

La majeure partie de l'énergie de corrélation provient de la répulsion instantanée des électrons. En effet la répulsion électron-électron est traité de manière moyenné, le résultat est une surestimation de ce terme est une énergie d'HF supérieur à E_0 . Des méthodes évaluant ce terme et les termes d'ordre supérieur existent, ces méthodes sont appelées post-Hartree Fock. Elles sont pour la plupart très précises en termes d'énergie obtenue mais les temps de calculs de ces méthodes sont très longs.

5 Théorie de la fonctionnelle de la densité

5.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT en anglais) est une théorie basée sur une approche très différente des méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock. A la différence de HF qui traite la fonction d'onde de manière multi électronique, la DFT relie la densité électronique, qu'elle introduit comme grandeur de base, et l'énergie électronique d'un système par l'utilisation d'une fonctionnelle, terme qui désigne une fonction de fonction, et relie une densité à une énergie. Le principe fondateur de la théorie de la DFT, démontré par Hohenberg et Kohn², est que la densité

électronique de l'état fondamental suffit à déterminer complètement les valeurs moyennes des grandeurs observables :

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(r_1, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_N$$

Avec $\rho(r)$ la densité électronique.

Ce changement de paradigme (densité électronique au lieu d'orbitale électronique) réduit le nombre de variables à un facteur N par rapport à la méthode HF, ce qui permet de réduire considérablement les temps de calculs. L'intérêt de la DFT repose sur le fait que cette approche permet de travailler sur des systèmes beaucoup plus grands qu'avec les autres méthodes.

La méthode DFT utilise également l'approximation de Born-Oppenheimer en considérant l'énergie cinétique du noyau et la répulsion noyau-noyau comme constante. L'énergie d'un système se calcule alors par l'optimisation de la densité électronique et au moyen d'une fonctionnelle.

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + F_{HK}[\rho]$$

Avec $T_e[\rho]$ l'énergie cinétique électronique, $V_{ne}[\rho]$ l'attraction électron-noyaux et $V_{ee}[\rho]$ la répulsion électron-électron et $V(r)$ le potentiel externe dû aux noyaux et considéré comme constant.

$$F_{HK}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] = \langle \Psi | \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} | \Psi \rangle$$

La fonctionnelle de Hohenberg-Kohn F_{HK} est dite universelle par rapport à ρ , c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas des coordonnées des noyaux ou de leurs charges mais uniquement de la densité électronique. La connaissance de cette fonctionnelle F_{HK} permettrait de résoudre de manière exacte la partie électronique de l'équation de Schrödinger, ce qui rendrait l'énergie de l'état fondamental de tout système accessible par calcul. Cette fonctionnelle universelle existe mais n'a pas de solution analytique. Seules des fonctionnelles approchées pourront être mises en œuvre. Par ailleurs, Hohenberg et Kohn ont démontré que le principe variationnel est applicable à la densité électronique. Grâce à cela, il est possible d'appliquer le principe variationnel à la fonctionnelle F_{HK} . Autrement dit, par une méthode d'itération il est possible à partir d'une densité électronique test; dont l'énergie est toujours supérieure en énergie à l'état fondamental E_0 , il est possible de trouver une densité électronique approché et l'énergie approché de l'état fondamental.

$$E_0 \leq E[\rho_{trial}] = F_{HK}[\rho_{trial}] + V_{ee}[\rho_{trial}]$$

5.2 Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham ont introduit un concept fondamental en DFT : les orbitales de Kohn-Sham. Ces orbitales permettent de mieux décrire l'énergie cinétique des systèmes. La méthode consiste à considérer que l'énergie cinétique du système peut être divisée en deux parties, T_S et T_C . T_S représente l'énergie cinétique du système sans interaction et T_C est l'énergie cinétique de corrélation.

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho]$$

T_S peut être calculé de façon exacte, au moyen d'un déterminant de Slater construit à partir d'orbitale moléculaire.

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Phi_i | \nabla^2 | \Phi_i \rangle$$

De manière analogue, le potentiel de répulsion électrostatique électron-électron V_{ee} peut être divisée en deux parties : l'interaction de Coulomb $J[\rho]$ et le terme d'échange corrélation $E_{nc}[\rho]$. Ce dernier décrit la contribution non-classique de la répulsion électron-électron. F_{HK} peut être écrit sous la forme :

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \text{ Avec } E_{XC}[\rho] = T_C[\rho] + E_{nc}[\rho]$$

Ce qui correspond par définition aux énergies d'échange et de corrélation d'un système interagissant. L'équation peut être réécrite de la façon suivante. $E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int \rho(r)v(r)dr$ Dans le schéma de Kohn-Sham, les orbitales ne jouent qu'un rôle indirect en participant à la construction de la densité électronique. Pour la plupart des systèmes, les fonctions de base requises pour l'approche Kohn-Sham sont bien moindres que pour l'approche des fonctions d'ondes. Pour un système à N électrons décrit en N orbitales de Kohn-Sham (KS) Ψ_i . Les orbitales peuvent être décrites par les équations suivantes qui sont très similaires à l'approche Hathree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Où l'opérateur de Kohn-Sham se définit par :

$$\widehat{f}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_S(r)$$

L'équation de Kohn-Sham peut alors s'écrire :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}(r) \right] \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i$$

Le potentiel d'échange corrélation $v_{xc}(r)$ est donné par la dérivée de la fonctionnelle. Ce terme traduit le fait que chaque électron tend à maximiser l'attraction avec le noyau et à minimiser la répulsion avec les autres électrons.

$$v_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(r)}$$

5.3 Fonctionnelles

La fonctionnelle d'échange-corrélation n'est pas connue, en conséquence, des approximations sont requises (Il est donc nécessaire de recourir à des approximations, formalismes de plus en plus précis/réalistes). Il existe trois grandes approches.

a. L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA)

L'approche LDA considère la densité locale comme un gaz uniforme. Cette approximation postule que la densité électronique varie lentement dans l'espace. Cette approximation est radicale dans la mesure où pour la plupart des systèmes polyatomiques, par exemple les molécules et les oxydes, la densité électronique varie de manière importante. La méthode LSDA n'est donc pas une méthode qui permet d'étudier de nombreux systèmes chimiques. En effet, la corrélation électronique est surestimée alors que l'échange électronique est sous-estimé

b. L'approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA)

Une meilleure approche est de considérer le gaz d'électrons comme non uniforme. La méthode GGA utilise un développement de la série en type Taylor pour tenir compte de l'évolution de la densité.

Dans cette méthode l'énergie d'échange-corrélation est divisée en deux parties ; l'échange (E_X^{GGA}) et la corrélation (E_C^{GGA}). Le terme le plus important du point de vue énergétique est souvent le terme d'échange. L'une des fonctionnelles les plus utilisées actuellement est la fonctionnelle de Becke proposé en 1988³. Les paramètres sont fixés de manière empirique sur l'énergie exacte d'échange d'atome de gaz noble. L'abréviation utilisée pour cette méthode est B ou B88

5.4 Choix des fonctions de bases

Pour une méthode donnée, le choix des fonctions de bases est crucial pour un calcul dans la mesure où il fait varier considérablement le temps de calcul et la précision. De manière générale, il est inutile de faire appel à une méthode très précise s'il n'y a pas suffisamment de fonctions pour la décrire. Il existe deux familles de fonctions de base : les combinaisons d'orbitales atomiques et les ondes planes. Dans notre étude nous allons utiliser les ondes planes

a. Les ondes planes

Une autre approche est d'utiliser des ondes planes comme fonctions de base. Cette approche est particulièrement intéressante dans le cas de calculs sur des structures périodiques comme les cristaux. Le théorème de Bloch⁴ mais une contraintes pour que les potentiel soit périodiques et qu'il vérifie la relation $V(r+L) = V(r)$. La fonction propre peut être écrite sous la forme : $\Psi_i(r) = e^{ikr} u_{ik}(r)$

Où $u_{ik}(r)$ est une fonction périodique dont la période est égale aux paramètres du cristal. Elle vérifie la relation de périodicité $u_{ik}(r) = u_{ik}(r+R)$ où R désigne le vecteur translationnel de la maille.

L'approximation de Born-von-Karman stipule qu'une fonction d'onde est périodique si une super maille est construite à partir de maille primitive : $\Psi(r + N_i R_i) = \Psi(r)$

Avec N_i un nombre entier et R_i un vecteur primitif de la maille.

La combinaison de ces deux théorèmes permet d'écrire la fonction d'onde comme une somme d'ondes planes : $\Psi_{n,k}(r) = \sum_G C_G e^{i(k+G)r}$

Où G est le vecteur translationnel de l'espace réciproque, c_G les coefficients de ces vecteurs, k est un vecteur de l'espace réciproque et r est un vecteur position. En principe il faut un nombre infini d'ondes planes, en pratique seuls les vecteurs de l'espace réciproque remplissant la condition sont pris en considération, les autres coefficients sont mis à zéro. Ces vecteurs doivent remplir la condition suivante :

$$\frac{|\vec{k} + \vec{G}|}{2} < E_{cut}$$

5.5 Pseudo-potentiel

Les électrons de cœur doivent être traités avec une résolution spatiale accrue. Elle nécessite un grand nombre d'ondes planes. De plus ces électrons ne participent pas aux propriétés physico-chimiques de la matière. On peut donc traiter uniquement les électrons de valences de manière explicite.

Les pseudo-potentiels ont pour but de remplacer le potentiel induit par les électrons de cœur par un potentiel dit de « noyaux gelés ». Dans ce formalisme, les électrons les plus proches du noyau ne se sont pas traités de manière explicite. Le recours aux pseudo-potentiels est rendu nécessaire par la condition d'orthogonalité imposée aux fonctions d'onde. Conséquence de cette condition, un changement dans les fonctions d'ondes des électrons de valence entraîne d'importantes oscillations sans fondement physique dans les fonctions d'onde des électrons de cœur. Afin de calculer de manière optimisée la fonction d'onde électronique, il est possible de remplacer la fonction d'onde réelle des électrons de cœur par une composante ionique décrivant les électrons de cœur. En d'autres termes, seul l'effet d'écran des électrons de cœur est pris en compte. En dehors de cette région les électrons de valence sont traités de manière classique par des ondes planes. Il existe actuellement deux grandes classes de pseudo-potentiels :

- i. La première est la classe des pseudopotentiels ultra-mous de Vanderbilt⁵ qui permet de réduire le nombre d'onde plane nécessaire comparé aux anciens pseudopotentiels (Trouiller, Martins)⁶. La deuxième est celle que nous allons utiliser, la méthode des ondes planes augmentées par des projecteurs (PAW)⁷.

Cette méthode est une transformation linéaire d'une pseudo-fonction d'onde fictive à la fonction d'onde tout électron.

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi_v^{PS}\rangle + \sum_i c_i (|\Psi_i^{AE}\rangle - |\Psi_i^{PS}\rangle)$$

Où les Ψ_i sont des fonctions locales définies sur une région appelée *sphère augmentée* centrée sur les noyaux des atomes. La fonction Ψ_v^{PS} peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions locales Ψ_i^{PS} , on peut donc construire un opérateur p_i tel que :

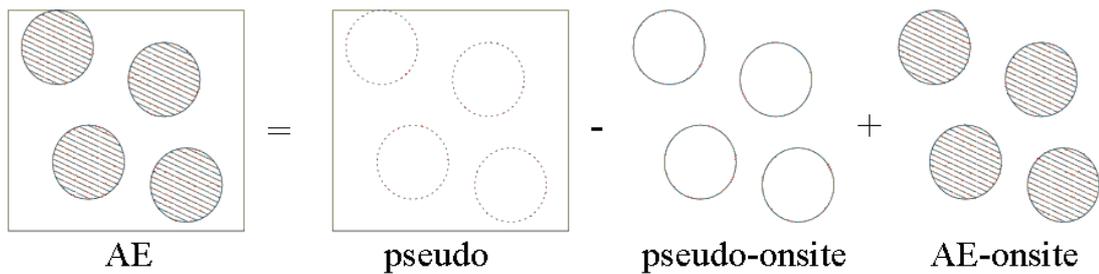
$$|\Psi_v^{PS}\rangle = \sum_i c_i \Psi_i^{PS}$$

$$\langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle = c_i$$

Cette équation permet de réécrire l'équation :

$$|\Psi^{AE}\rangle = |\Psi_v^{PS}\rangle + \sum_i | \Psi_i^{PS} \rangle \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle + \sum_i | \Psi_i^{AE} \rangle \langle p_i | \Psi_v^{PS} \rangle$$

On peut donner une interprétation physique à cette équation :



L'utilisation massive des pseudo-potentiels PAW à l'heure actuelle est largement justifiée par les nombreux avantages offerts par cette méthode. En particulier, la pseudo-fonction conserve la forme de la fonction tout électron, en conséquence elle donne de meilleurs résultats surtout dans les cas considérés comme difficiles pour les pseudopotentiels (alkalino terreux, métaux de transition...). Par ailleurs, ces pseudo-potentiels PAW sont plus faciles à construire que les potentiels ultra mous.

5.6 La méthode Hubbard U

Les systèmes hautement corrélés ne sont pas traités correctement par la DFT aux niveaux LDA et GGA. Ceci est notamment due au fait que la DFT tend à trop délocaliser les électrons. Afin de corriger ce biais, il existe notamment la méthode Hubbard dénotée « U ». Cette méthode a pour but de relocaliser les électrons en ajoutant un terme qui décrit l'interaction de Coulomb des sites correspondant aux électrons qui doivent être localisés. Cette interaction est particulièrement importante pour les électrons des orbitales d et f, mais aussi, dans certains cas, pour les électrons p. L'interaction est décrite par deux paramètres : U (interaction de Coulomb) et J (interaction d'échange). La valeur de ces paramètres peut être extraite de calcul *ab initio* ou de manière semi-empirique.

La DFT+U peut être implémenté de différentes manières. Les deux façons principales sont celle développées par Liechtenstein et coll⁸ d'une part et Anasimov et coll⁹ d'autre part.

Dans la première les paramètres U et J sont indépendantes et dans la deuxième, une méthode simplifiée de la première, où un paramètre appelé U_{eff} est pris en compte.

$$U_{\text{eff}} = U - J$$

Durant cette thèse nous allons utiliser la première méthode. Dans cette méthode l'énergie est corrigée par des termes de corrections. Qui sont F^0 F^2 F^4 F^6 calculés à partir des termes U et J ; $F^0=U$ par exemple. Ces termes ont été calculés de manière empirique pour correspondre aux données expérimentales (moment magnétique, structure, bande interdite et volume d'équilibre).

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{HF}} - E_{\text{dc}}$$

Avec E_{tot} l'énergie totale du système avec les termes de correction, E_{DFT} l'énergie obtenue par la DFT et enfin les deux termes de correction $E_{\text{HF}} - E_{\text{dc}}$.

E_{HF} est le terme de correction qui tient compte de la corrélation. E_{dc} est un terme énergétique qui est enlevé parce qu'une partie de la corrélation est déjà pris en compte dans la fonctionnelle.

6 Optimisation structurale

6.1 Optimisation de la géométrie

Toutes les équations présentées plus haut sont données pour des atomes en position fixe. Afin de déterminer la structure géométrique la plus stable, il faut calculer les forces s'exerçant sur les atomes¹⁰. Pour cela, on s'appuie sur le théorème d'Hellman-Feynman qui stipule que la densité électronique peut être maintenue constante lorsque l'on calcule les forces sur les atomes. Ainsi, il est possible à partir de ces forces de proposer une première géométrie « test » et de résoudre les équations de Kohn-Sham de manière à calculer l'énergie du système. Par pas successifs, l'énergie du système est ensuite minimisée. Les algorithmes pour effectuer cette optimisation sont de plusieurs types. Le plus simple est un algorithme de la plus grande pente qui effectue le déplacement dans la direction des forces et avec une intensité proportionnelle aux forces. Cet algorithme présente l'avantage de converger systématiquement vers une solution mais son exécution est lente. Pour accélérer cette minimisation, autrement dit, réduire le nombre de pas nécessaires, des gradients conjugués utilisant les géométries précédentes pour tendre à la relaxation plus rapidement ont été implémentés. Cela dit, ces algorithmes échouent parfois pour minimiser l'énergie de certain système. Dans cette étude nous allons utiliser les deux sortes d'algorithmes car certains calculs n'ont pas pu convergé par la technique des gradients conjugués.

6.2 Calcul des fréquences de vibration

Les fréquences de vibration sont calculées au sein de l'approximation harmonique par une différentielle numérique. Elles sont obtenues en calculant les constantes de force k. Cette dernière est déterminée grâce à la dérivée seconde de l'énergie par rapport à chaque position atomique.

L'ensemble de ces termes constitue une matrice Hessienne. Par diagonalisation de cette matrice Hessienne, on obtient les constantes de force et les modes normaux de vibration. Le paramètre le plus déterminant dans ces calculs est la longueur du pas. S'il est trop petit les forces seront incorrectes, s'il est trop grand l'approximation harmonique n'est plus valable. Le pas choisi dans cette étude est de 0.005 Å.

6.3 Nudged elastic band method (NEB)

La méthode NEB^{11,12,13,14} est la méthode la plus utilisée pour trouver le chemin d'énergie minimum (Minimum Energy Paths, MEP) entre deux minima locaux. Le MEP est le chemin énergétique minimal en tout point de toutes les directions perpendiculaires à ce chemin. Le point le plus caractéristique est le point d'énergie maximum de ce chemin. La géométrie associée à ce point caractéristique correspond à un état de transition. La différence d'énergie entre le point initial et l'état de transition est égale à l'énergie d'activation de la réaction. Les forces appliquées à chaque point de la NEB sont calculé selon l'équation :

$$F(R_1, \dots, R_N) = \sum_{i=1}^{N-1} E(R_1) + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2} (R_i - R_{i-1})^2$$

Pour construire une NEB, il faut construire des géométries intermédiaires entre la géométrie initiale et la géométrie finale. Ensuite un ensemble de forces est déterminé à partir des images suivantes et précédentes, évitant ainsi la relaxation de chaque géométrie vers les états initiaux et finaux. Les forces déterminées sont des forces de rappel ainsi chaque point est optimisés selon une courbe iso distantes des point précédent et suivant dans la surface d'énergie potentiel ;voir figure, selon les équations.

$$F_i^{NEB} = F_i^\perp + F_i^{S\parallel}$$

Avec :

$$F_i^\perp = -\nabla(R_1) + \nabla(R_1)\hat{\tau}_i\hat{\tau}_i$$

La composante perpendiculaire

$$F_i^{S\parallel} = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \hat{\tau}_i$$

La composante parrallèle

$$\hat{\tau}_i = \frac{R_{i+1} - R_{i-1}}{|R_{i+1} - R_{i-1}|} \text{ est un vecteur unité qui est estimés}$$

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle n'atteint pas l'état de transition directement mais une géométrie approchée. Il est ensuite possible de réaliser une deuxième série d'images avec un maillage plus fin autour des deux points les plus proches de l'état de transition ou d'utiliser la méthode « climbing image » NEB. Dans cette méthode, les images avec les plus hautes énergies ne sont pas sujettes aux forces introduites et peuvent ainsi atteindre l'état de transition.

6.4 Construction des surfaces

Pour la construction des surfaces (modèle infini dans 2 dimensions et fini dans la troisième) à partir de calcul périodique infini dans les trois dimensions, il est nécessaire de créer une supercellule dans laquelle un espace vide est créé entre chaque feuillet. Il est important qu'il y ait un espace suffisant entre chaque feuillet afin d'éviter qu'ils n'interagissent. Il existe ensuite plusieurs méthodes pour reproduire simultanément dans le feuillet des couches ayant les propriétés du volume d'une part et des couches ayant les propriétés de surface d'autre part. Le plus simple est de générer deux zones distinctes : une série de couches que l'on ne laisse pas relaxer et qui portera des propriétés propres au volume et une série de couches, dénotées surface, qui présenteront les propriétés de la surface. Le paramètre important est le nombre de couches que l'on admet dans chacune de ces deux zones. Il conditionne fortement la qualité des structures de surface obtenues.

7 Choix de la méthodologie

Ce travail se fixe pour objectif l'étude de la réactivité de surface de systèmes de grande taille. Ces contraintes orientent le choix d'une super-cellule comme cadre des calculs. La théorie de la fonctionnelle de la densité est la méthode qui apporte le niveau de précision le plus pertinent. Cette méthode est le niveau minimal pour décrire la rupture et la formation de liaison chimique de manière précise. Le logiciel utilisé est VASP (Vienna ab initio simulation package). Pour le calcul des termes thermochimiques des molécules le logiciel Gaussian a été utilisé.

7.1 Suite logicielle VASP et paramètres

L'optimisation des surfaces et les calculs de réactivité ont été effectués sur la suite VASP^{15,16,17}. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée est l'approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE). De plus un terme semi-empirique est ajouté pour relocaliser les électrons du fer car ils sont hautement corrélés, il s'agit de la méthode Hubbard. Les fonctions de base utilisées sont des ondes planes de type PAW.

Le paramètre de cutoff a été augmenté jusqu'à convergence de l'énergie du bulk

Le nombre de point k a été augmenté jusqu'à convergence de l'énergie du bulk.

L'optimisation de la partie électronique a été effectuée jusqu'à une convergence de $1 \cdot 10^{-6}$ eV pour la boucle SCF et toutes les forces sur les atomes plus petite que 0.03 eV/Å.

Le paramètre U a été fixé à 4 eV ; le paramètre J fixé à 1.0 eV sur l'atome de fer.

Pour les calculs des NEB, 8 images ont été utilisées. Ces dernières ont été obtenues par combinaison linéaire des images finale et initiale puis les atomes ont été déplacés si le chemin réactionnel incluait une rotation. L'état de transition a été vérifié par calcul des vibrations sur sa géométrie pour vérifier qu'il y avait une vibration de valeurs négatives.

Bibliographie :

- 1 Löwdin P.-O., Physical Revue, 1955, 97, 1509-1520.
- 2 Hohenberg P., Kohn W., Physical Revue, 1964, 136, B864-B871.
- 3 Becke. A. D., Physical Revue A., 1988, 38, 3098-3100.
- 4 Bloch. F. Z., Physik, 1929, 52, 555-600.
- 5 Vanderbilt. D., Physical Revue B, 1990, 41, 7892.
- 6 Troullier. N., Martins. J. L., Physical Revue B, 1991, 43, 1993.
- 7 Kresse. G., Joubert. D., Physical Revue B, 1999, 59, 1758.
- 8 Liechtenstein. A. I., Anisimov. V. I., Zaane. J., Physical Revue B, 1995, 52, R5467.
- 9 Dudarev S. L., Botton G. A., Savrasov. S. Y., Humphreys. C. J., Sutton. A. P., Physycal Revue B, 1998, 57, 1505.
- 10 Blöchl P. E., Physical Revue B, 1994, 50, 17953.
- 11 Mills G., Jonsson H., Schenter G. K., Physical Review Letter, 1995, 324, 305.
- 12 Mills G., Jonsson H., Physical Review Letters, 1994, 72, 1124.
- 13 Jonsson H., Mills G., Jacobsen K. W., Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, , 1998, 385, World Scientific , Singapore.
- 14 Henkelman G., Jonsson H., Uberuega B. P., Journal of Chemical Physics, 2000, 113, 9901.
- 15 Kresse. G., Joubert. D., Physical Review B, 1999, 59, 1758-1775.
- 16 Kresse. G., Furthmüller J., Computational Material Science, 1996, 6, 15-50.
- 17 Kresse. G., Hafner J., Physical Review B, 1994, 49, 14251-14269.

Chapitre 3 Etat de surface de la perovskite LaFeO_3

Ce chapitre a pour but de déterminer la nature et la composition des surfaces les plus stables de la perovskite LaFeO_3 et de discuter les résultats obtenus. Si l'on s'intéresse aux études théoriques précédentes¹⁻⁹ sur la stabilité et la réactivité des perovskites, on note que les surfaces de pérovskite les plus étudiées sont les surfaces (010) de la perovskite cubique SrTiO_3 . Quelques études se concentrent également sur l'étude théorique de l'adsorption de petites molécules comme le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, l'eau et le dioxygène sur la surface (010) de l'orthoferrite de lanthane, LaFeO_3 ¹⁰⁻¹². Même s'il s'agit dans les deux cas de pérovskites pratiquement cubiques, la structure de LaFeO_3 est malgré tout différente de celle de SrTiO_3 , tant du point de vue structural que du point de vue électronique. En particulier, dans le cas de SrTiO_3 les cations strontium et titane sont respectivement dans un état d'oxydation +II et +IV alors que dans la pérovskite LaFeO_3 , le lanthane et le fer adoptent tous deux un degré d'oxydation +III. On parle d'ailleurs parfois dans la littérature de perovskite « II-IV » ou « III-III » en référence au degré d'oxydation des cations impliqués¹³.

1 Etude théorique de LaFeO_3

1.1. Optimisation des paramètres de calcul

a. Choix du nombre de Points k

Un préalable nécessaire à toute étude théorique reposant sur un calcul théorique, périodique ou non, est le choix des paramètres utilisés. Pour tenir compte du caractère infini d'un cristal parfait, les observables sont calculées par intégration de ces dernières sur la première zone de Brillouin de l'espace réciproque. Pour réaliser cette intégration de manière numérique, il est nécessaire de discrétiser cette zone en un nombre fini de points appelés points k. La précision des grandeurs calculées dépendra directement de la densité de la grille de points k, c'est-à-dire du *nombre* de points k utilisé dans le calcul. Par ailleurs, si la structure de bandes d'un matériau varie fortement dans l'espace réciproque, ce qui est le cas pour les systèmes métalliques et covalents, le calcul de l'énergie dépendra également fortement de la *localisation* des points k dans l'espace réciproque. Comme le temps des calculs augmente linéairement avec le nombre de points k. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre précision et temps de calcul.

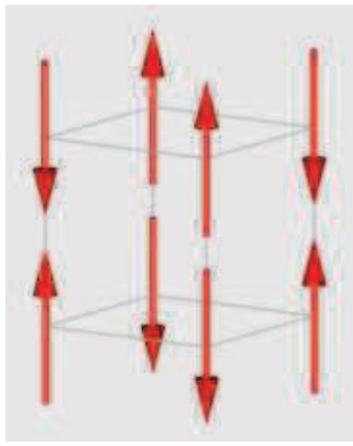


Figure 1 : représentation d'une structure antiferromagnétique de type G dans une maille cubique

La perovskite LaFeO_3 présente une structure antiferromagnétique de type G¹⁴(Figure 1), et cristallise dans le groupe d'espace $\text{Pnma}(62)$. Les paramètres de mailles expérimentaux sont $a=5.5581\text{\AA}$, $b=7.8559\text{\AA}$ et $c=5.5623\text{\AA}$ ¹⁵. Dans les études précédentes traitant la pérovskite LaFeO_3 , les valeurs de grilles de points k utilisées pour modéliser le système varient, pour une maille primitive, entre $6 \times 4 \times 6$ ¹² et $4 \times 3 \times 4$ ¹⁰. Afin de définir le meilleur compromis précision / temps de calcul, nous avons étudié la convergence de l'énergie en fonction de la grille de points k utilisée. Les résultats obtenus pour des grilles de type $k \times k \times k$ sont présentés sur la figure suivante (l'énergie de coupure utilisé pour ces calculs est de 450 eV ce qui se révèle souvent suffisant pour l'étude des oxydes)¹⁶.

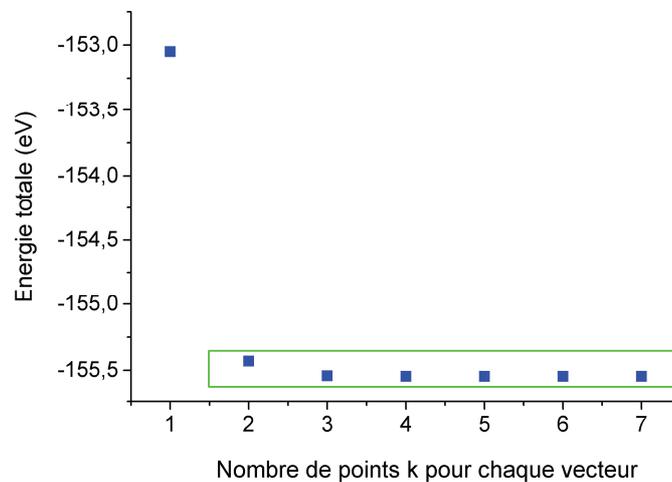


Figure 2 : Valeur calculée d'énergie totale en fonction du nombre de points k utilisés pour chaque vecteur de la grille; énergie de l'énergie de coupure: 450eV

Sur la Figure 2, nous pouvons voir que l'utilisation d'une grille $1 \times 1 \times 1$ est très nettement insuffisante pour obtenir une valeur d'énergie convergée. Un examen attentif des grilles plus denses, matérialisées par un rectangle vert sur la Figure 2 et présentées sur la Figure 3 montre que l'utilisation d'une grille $3 \times 3 \times 3$, soit 2 points k par vecteur en tenant compte des symétries, est encore insuffisante dans la mesure où la valeur d'énergie obtenue diffère d'environ 0.10 eV par rapport au plateau d'énergie final.

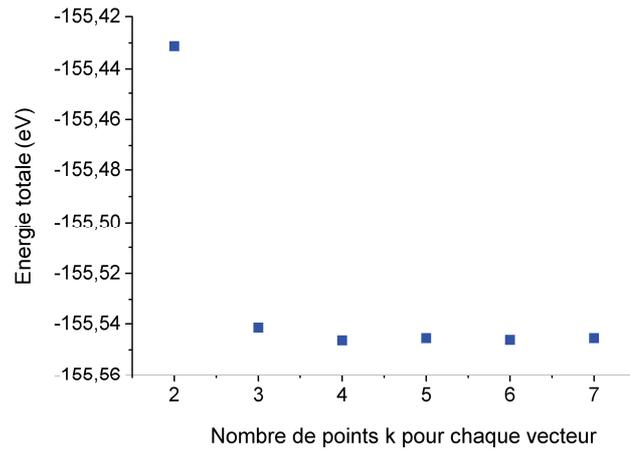


Figure 3 : Détail de l'énergie calculée pour les grilles 2x2x2 et plus (énergie de l'énergie de coupure: 450eV)

A partir d'une grille 4x4x4 en revanche, l'énergie semble converger. Par sécurité, nous utiliserons une grille 5x5x5. Rappelons par ailleurs que l'utilisation d'un nombre impair de points nous permet d'avoir un point k sur le point Γ de l'espace de Brillouin et donc de tenir compte explicitement de ce point important qui pourrait être le seul utilisé dans le cas d'une augmentation de la taille de la cellule.

Puisque l'axe b est plus grand que les axes a et c, il est envisageable de diminuer le nombre de points k sur le vecteur associé à l'axe b dans l'espace réciproque. Nous avons donc testé les grilles 5x3x5 et 5x4x5 (Figure 4).

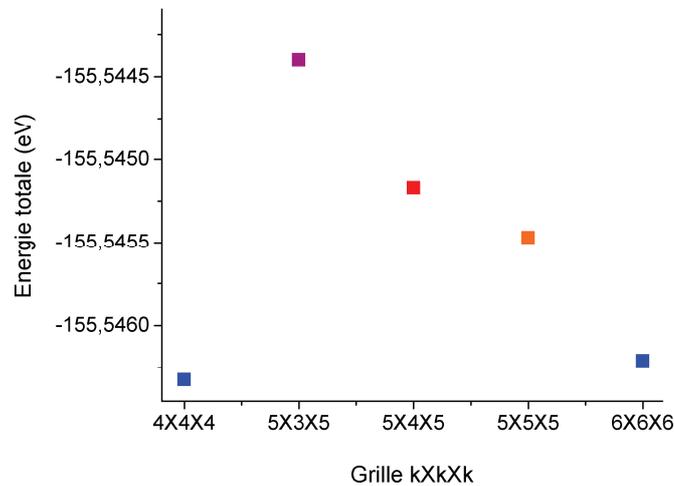


Figure 4 : Energie calculée en utilisant des grilles 5x3x5, 5x4x5 et 5x5x5 comparées aux énergies calculées en utilisant une grille 4x4x4 et 6x6x6.

L'utilisation des grilles 5x3x5 et 5x4x5 ne permet pas de faire converger l'énergie totale de manière satisfaisante. La grille 5x5x5 apparaît comme un compromis acceptable entre le temps de calcul et la convergence de l'énergie totale calculée. Nous avons donc choisi d'effectuer les calculs sur LaFeO_3 en prenant une grille de point k de 5x5x5, ce qui correspond à 63 points k uniques pour les cristaux tridimensionnels et un écart entre les points K de maximum 0.90 \AA^{-1} . Précisons ici que l'évolution de l'énergie en fonction du nombre de point k n'est pas un paramètre vibrationnel et

qu'il est donc logique d'observer une légère oscillation persistante de l'énergie calculée quand la densité de la grille de points k augmente. Ce phénomène est habituel pour les oxydes et, de manière plus générale, pour tout matériau dont la structure de bande varie dans la zone de Brillouin. Typiquement, la modification du nombre de points k change la position de ces derniers. En particulier, selon la parité du nombre de points k , la grille de calcul va inclure le point gamma ou bien l'encadrer par deux points voisins. En conséquence, la valeur de l'énergie totale calculée oscille nécessairement entre les grilles de points k contenant le point gamma de la zone de Brillouin et celles qui ne contiennent pas ce dernier.

b. Choix de la valeur de l'énergie de coupure

L'énergie de coupure -ou cut-off- détermine le nombre de fonctions de base qui seront utilisées lors du calcul des orbitales de Kohn-Sham. Seules seront prises en compte les ondes planes qui satisfont à la condition énoncée par l'équation 1 :

$$\frac{|\vec{k} + \vec{G}|}{2m_e} < E_{cut} \quad (2.1)$$

De manière usuelle, les calculs reposant sur un pseudo-potential de type PWA, les énergies de coupure E_{cut} utilisées sont voisines de 450 à 500 eV dans le cas de systèmes qui comportent des atomes oxygène. Dans notre cas, nous avons effectué une étude de la convergence, présentée en Figure 5. On peut y voir que l'utilisation d'une énergie de coupure inférieure à 400 eV, énergie minimale conseillée pour ce pseudo-potential, n'est clairement pas suffisante. En effet, la valeur de l'énergie totale calculée avec une telle énergie de coupure (-155.75 eV) est trop éloignée de la valeur de l'énergie après convergence du calcul (-155.50 eV pour une énergie de coupure de 550 eV).

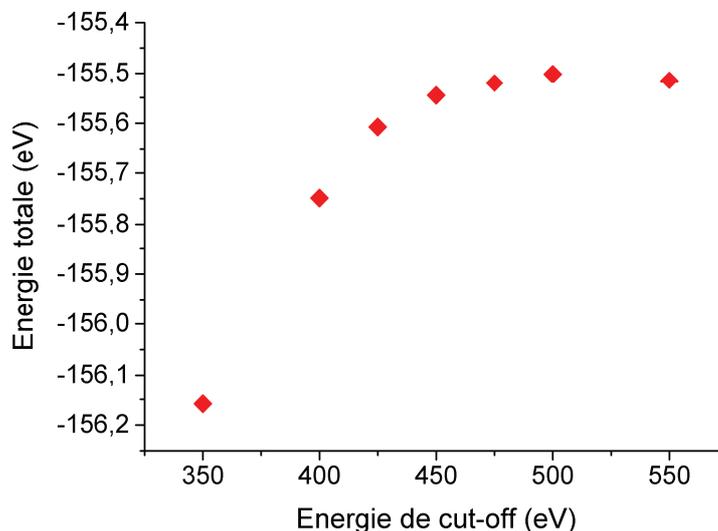


Figure 5 : Energie totale du système en fonction de l'énergie de coupure choisie

A partir de 425eV, l'énergie est pratiquement convergée. Dans cette étude nous prendrons une énergie de coupure de 450 eV, ce qui représente un compromis satisfaisant en termes de précision énergétique et de temps de calcul.

c. Utilisation de la méthode de Hubbard

La pérovskite LaFeO_3 est un matériau magnétique et semi-conducteur¹⁷. La structure magnétique et la densité électronique vont dépendre de la description précise des interactions électron/électron pour les systèmes fortement corrélés que sont les métaux de transitions. La petite taille des orbitales 3d associée à la présence de 5 électrons rend ces effets particulièrement importants dans le cas du Fe (+III).

De manière générale, la DFT et les méthodes GGA sont des méthodes de calcul qui décrivent de manière correcte l'état fondamental d'un système. Les fonctionnelles utilisées peuvent néanmoins, dans certains cas, induire un biais important de la valeur de la bande interdite. Ces fonctionnelles tendent en effet à sous-estimer la valeur du « band gap ». Pour les semi-conducteurs dans lesquels la bande interdite est faible, une erreur dans l'estimation de la bande interdite peut conduire à rendre le système conducteur à tort en induisant des interactions inexactes entre les orbitales de la bande de valence et celles de la bande de conduction. Cette erreur se répercute lors des calculs d'énergie de formation de surface ou d'énergie d'adsorption de molécule, ce qui bien sûr rend incorrecte et biaisée la description de la réactivité du système.

Une méthode pour palier à cet inconvénient consiste à introduire un paramètre empirique qui compense la mauvaise description des interactions coulombiennes dynamiques sur un centre métalliques dites interactions « sur site » et qui permet de relocaliser les électrons sur les atomes. Cette méthode, appelée « méthode de Hubbard » introduit un terme U et un terme J qui décrivent ces interactions¹⁷ électron/électron sur un atome donné. Le calcul *ab-initio* de ces paramètres n'est possible que pour des systèmes limités car il demande d'utiliser des méthodes de calcul de l'énergie d'échange (méthode hybride par exemple) qui demande des temps de calcul très importants dans le cas des solides (multiplication par un facteur 100) et n'est pas envisageable dans le cas de notre système. En revanche, l'utilisation d'une valeur approchée permettant de reproduire correctement le caractère semi-conducteur du matériau est suffisante pour étudier correctement la réactivité du catalyseur par une approche théorique¹⁸. En pratique, leur détermination est empirique et vise donc à ajuster la valeur de la bande interdite pour la rendre semblable à sa valeur expérimentale.

La Figure 6 représente la densité d'état (density of states, ou DOS) de la structure pérovskite calculée avec et sans ces paramètres. La courbe rouge correspond à la valeur de densité d'état sans correction alors que la courbe noire représente la densité d'état calculée en introduisant le paramètre U fixé à 4.0 eV.

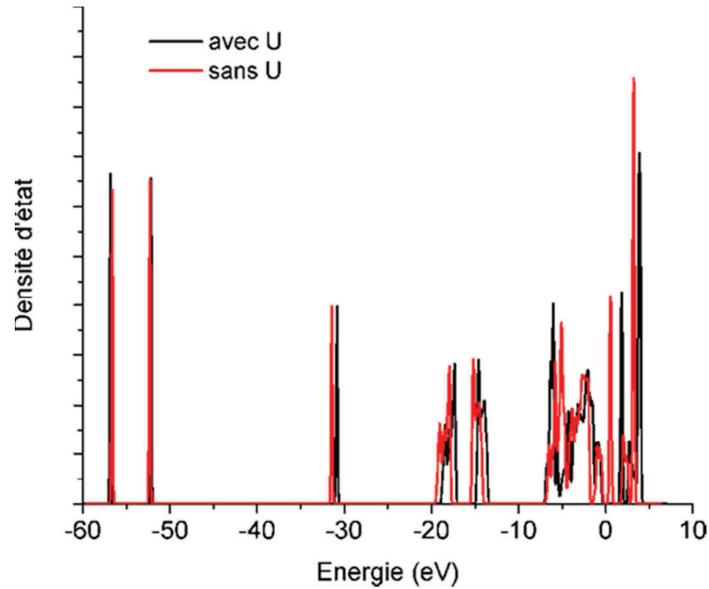


Figure 6 : Densités d'état de la perovskite LaFeO3 calculées avec l'introduction du paramètre U (courbe noire) et sans cette correction (courbe rouge)

Un agrandissement des DOS présentées plus haut autour du niveau de Fermi permet de mettre en évidence que lorsque le paramètre U n'est pas introduit dans le calcul de la densité électronique, la largeur de la bande interdite est trop faible (moins de 0.3 eV pour une valeur expérimentale proche de 2,0 eV ⁽¹⁹⁾). En conséquence, la création d'une surface ou encore l'adsorption d'une molécule pourraient, de manière erronée, rendre cette surface conductrice.

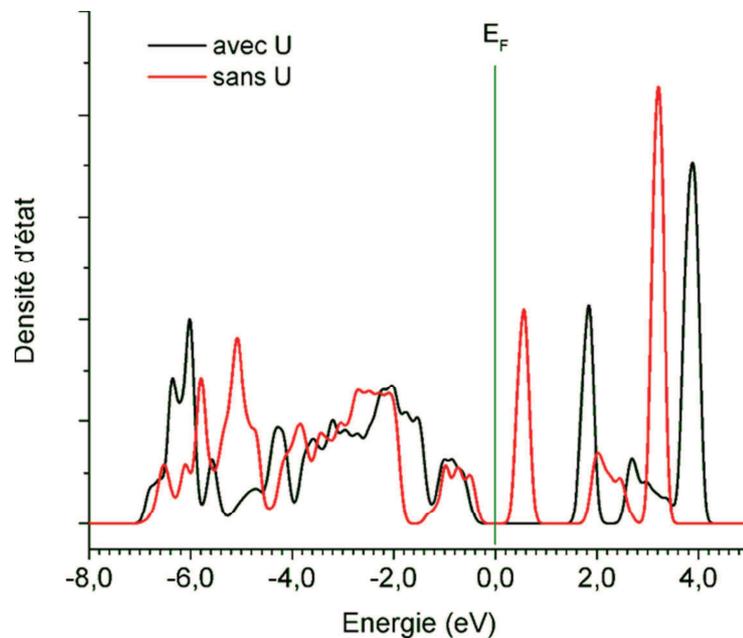


Figure 7: Densités d'état autour du niveau de Fermi de la perovskite LaFeO3 calculées avec l'introduction du paramètre U (courbe noire) et sans cette correction (courbe rouge) ; E_F représente le niveau d'énergie de Fermi

Lorsqu'on introduit les paramètres U ($U = 4.0\text{eV}$) et J ($J=1.0$), la largeur de bande interdite s'élève de 0.3 à 1.5 eV, ce qui est plus satisfaisant au regard de la valeur expérimentale (2.0eV). L'introduction du paramètre U permet de reproduire correctement la valeur de la bande interdite de l'orthoferrite de lanthane. Par ailleurs, cette valeur de U est cohérente avec celle qui a été utilisée avec succès dans plusieurs études sur des systèmes proches²¹.

La Figure 8 représente les DOS atomiques d'un cristal parfait d'orthoferrite de lanthane projetées sur le lanthane, le fer et l'oxygène (respectivement de haut en bas) en utilisant les valeurs des paramètres U et J choisis précédemment. Les bandes de plus basse énergie sont les orbitales p du fer (en dehors de la zone présentée en Figure 8), puis viennent les orbitales s du lanthane (en dehors de la zone présentée en Figure 8). Les orbitales s de l'oxygène interagissent majoritairement avec les orbitales p du lanthane tandis que les orbitales p de l'oxygène interagissent elles avec les orbitales d du fer. Les liaisons La-O et Fe-O sont donc peu corrélées et il devrait être possible d'en modifier l'une sans avoir de répercussion sur l'autre. Cette faible interaction entre les 2 types de liaisons suggère qu'il sera possible de substituer un atome de fer par un atome de taille comparable sans modifier le réseau défini par La et O et peut donc être à l'origine de la facilité de modifications de composition et stœchiométries des perovskites observée expérimentalement.

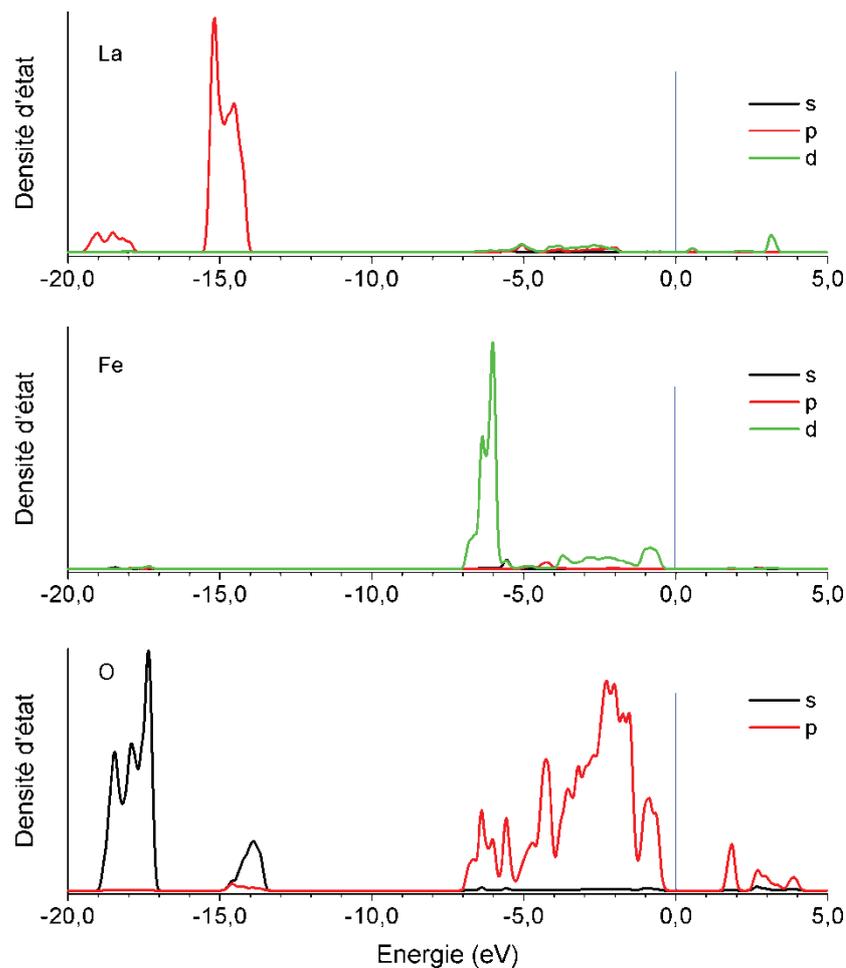


Figure 8: Densités d'état des atomes de lanthane (haut), de fer (milieu) et d'oxygène (bas) de la structure « en volume » (bulk) de la perovskite LaFeO_3 ; noir : orbitales s, rouge : orbitales p et vert : orbitales d

En résumé, les paramètres de calcul utilisés au cours de cette étude sont une coupure d'énergie de 450 eV, un maillage de 5x5x5 pour la maille simple et lors de calculs de surface un maillage de 3 points k suivant les directions pour laquelle les surface ont un paramètre de maille de plus de 10 Å de côté et de 1 seul point k quand ce paramètre dépasse 15 Å. Le paramètre U a été fixée à 4.0 eV et le paramètre J à 1 eV pour tous l'ensemble de l'étude. Les autres éléments de l'étude ne portant pas d'électron fortement corrélé, il est inutile d'introduire de paramètre U et J pour eux.

2 Etude de l'état de surface de la pérovskite LaFeO₃

La détermination correcte de l'état de surface de l'orthoferrite de lanthane et, dans un premier temps, la définition des surfaces exposées majoritairement sont des prérequis indispensables à l'étude de la réactivité des surfaces de la perovskite LaFeO₃. Ce n'est qu'après la complétion de cette étape préliminaire qu'il sera possible de déterminer les potentiels sites catalytiques et de proposer des mécanismes réactionnels pour les réactions qui se produisent lors du traitement des gaz d'échappement des voitures.

Les surfaces ont été construites en suivant la méthode de la supercellule décrite dans la partie méthodologie et seul un coté du feuillet a été relaxée. L'atome métallique présent sur la terminaison du côté relaxée donnera son nom à la terminaison obtenue, si plusieurs terminaisons sont possibles pour une surface donnée. Les calculs ont été réalisés avec la méthode DFT+U et la fonctionnelle GGA de Perdrew, Burke et Ernzerhof (PBE)²⁰.

Les énergies de surface ont alors été calculées selon la relation suivante :

$$E_{surface} = \frac{2E_{surface_relaxée} - NE_{bulk} - E_{surface_non_relaxée}}{2S} \quad (2.2)$$

où :

$E_{surface_relaxée}$ correspond à l'énergie du feuillet après relaxation d'une des côtés du feuillet (selon les critères d'optimisation définis dans la partie méthodologie)

E_{bulk} est l'énergie calculée d'une maille du solide

N nombre de maille que comporte la surface générée

$E_{surface_non_relaxée}$ est l'énergie du feuillet avant toute relaxation de la structure

S est l'aire de la maille utilisée pour modéliser de la surface considérée.

2.1 Surface (010)

Comme nous l'avons souligné dans la partie bibliographique, la littérature consacrée à l'étude théorique de LaFeO₃ se limite à l'étude de la surface (010). Ce choix fait écho à l'état de surface de la perovskite modèle SrTiO₃²¹ En effet, plusieurs travaux théoriques ont posé la question de la stabilité des surfaces de la pérovskite SrTiO₃ et ont montré que la surface (010) était la plus stable. A notre connaissance, pour ce qui concerne la perovskite LaFeO₃ en revanche, aucune étude systématique de l'état de surface de la pérovskite LaFeO₃ n'a été proposée.

Le long de l'axe (010), la structure de la pérovskite LaFeO_3 se compose d'une succession de couches LaO et FeO_2 (Figure 9).

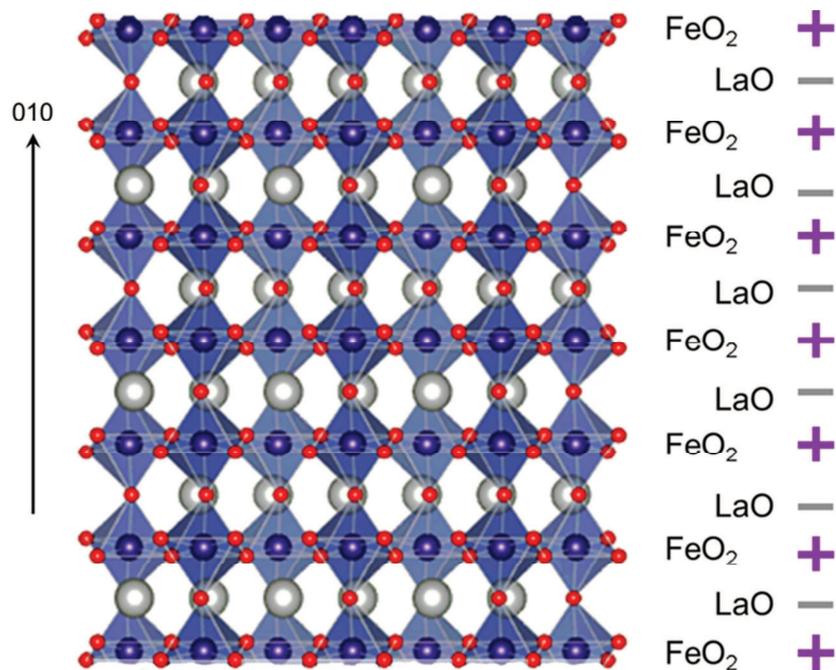


Figure 9: Structure de l'orthoferrite de lanthane (LaFeO_3) selon l'axe (010)

Dans cette structure, les charges formelles du fer et du lanthane valent +3. Les couches LaO et FeO_2 portent donc respectivement une charge formelle de +1 et -1 (Figure 9). En conséquence, la surface (010) possède un moment dipolaire permanent. De plus la structure lamellaire de la surface (010) fait qu'il y a 2 terminaisons possibles qui posséderont donc des énergies de surfaces différentes. La coupure du solide suivant le plan (010) fait apparaître les deux terminaisons simultanément. Le feuillet est donc constitué de ces deux terminaisons si on veut garder un système stœchiométrique. Dans ce cas, il n'est possible que de calculer une énergie de surface moyenne qui vaut 2.19 J.m^{-2} avant relaxation et 1.40 J.m^{-2} après relaxation des deux surfaces. Il faut noter de plus que les contraintes sur les deux terminaisons sont très différentes et nettement plus forte pour la terminaison lanthane que pour la terminaison fer (la norme des forces étant 1.29 et 2.19 eV.Å^{-1} pour le fer et le lanthane respectivement)

La présentation usuelle consiste alors à retrancher les énergies de relaxation de l'énergie de surface moyenne. Les « énergies de formation » calculées suivant cette procédure pour les deux terminaisons $-\text{LaO}$ et FeO_2- sont résumées sur le Tableau 1.

Surface	Terminaison	Energie de formation de la surface en J.m^{-2}
(010)	LaO	1,28

(010)	FeO2	1,51
-------	------	------

Tableau 1: Energie de formation des deux terminaisons de la surface (010)

Pour la surface (010), la terminaison lanthane (LaO) apparait comme la plus stable. Ce résultat est seulement dû au fait que la relaxation est plus marquée pour cette terminaison. Cependant cette présentation n'est pas totalement satisfaisante. En effet, une forte relaxation peut être associée à une géométrie initiale de haute énergie. Le fait de partir une énergie moyenne lors de la prise en compte des effets de relaxation donne une image biaisée des stabilités relatives des surfaces et favorise artificiellement la surface qui se relaxe le plus.

De manière générale, les surfaces polaires sont des surfaces de haute énergie. Il est possible de les stabiliser en créant des reconstructions qui annulent leurs moments dipolaires. Dans la partie suivant, nous présentons les résultats obtenus pour plusieurs reconstructions de la surface polaire (010).

a. Reconstruction stœchiométrique

Une reconstruction stœchiométrique vise à neutraliser le moment dipolaire d'une surface tout en conservant la stœchiométrie entre les différents éléments de la structure ; le lanthane, le fer et l'oxygène. L'objectif est de déplacer la moitié de la charge de la couche supérieure du feuillet vers la couche inférieure pour créer un champ électrique qui change de sens lors du passage de chaque couche atomique. Les reconstructions stœchiométriques étudiées sont schématiquement représentées sur la Figure 10 et se résument de la manière suivante :

- i. le transfert d'un quart des anions oxygène de la couche FeO₂ terminale inférieure vers la couche LaO terminale supérieure
- ii. le transfert d'une demi-couche FeO₂ terminale inférieure vers la couche LaO terminale supérieure
- iii. le transfert d'une demi-couche LaO terminale inférieure vers la couche FeO₂ terminale supérieure

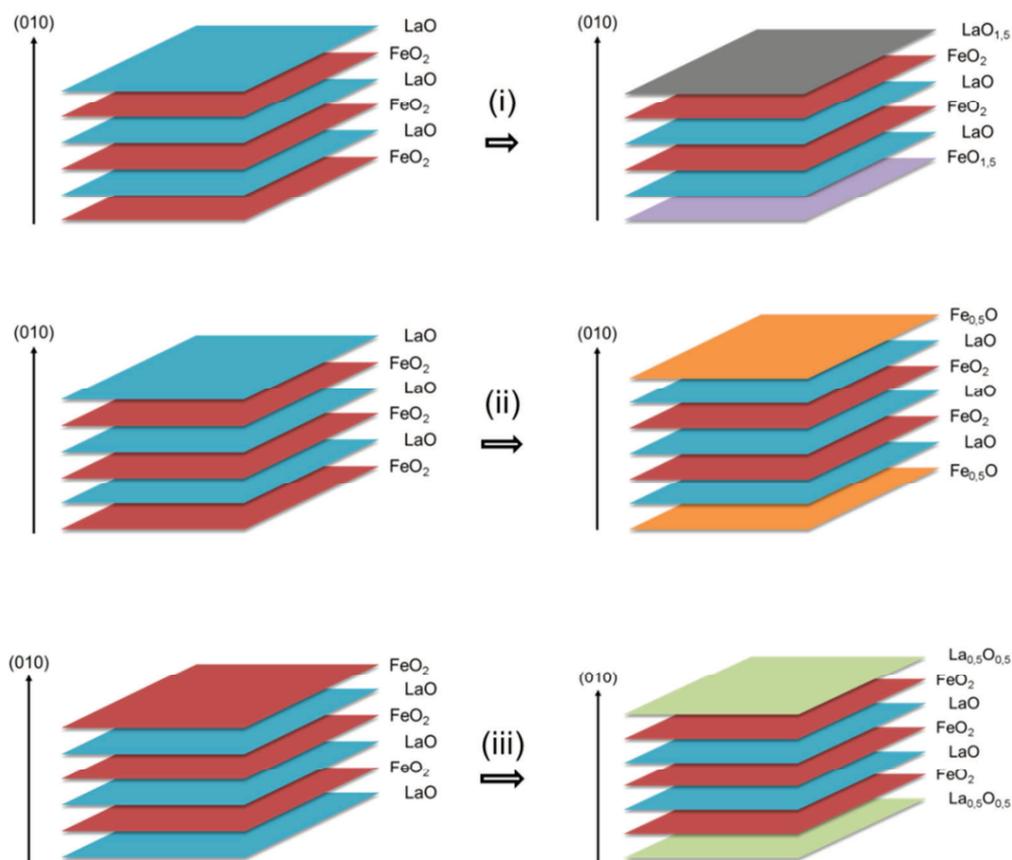


Figure 10: Reconstructions stœchiométriques de la surface (010) de LaFeO_3

La reconstruction stœchiométrique de la surface (010) de LaFeO_3 conduit à plusieurs terminaisons possibles.

Les valeurs calculées des énergies de la surface (010) reconstruite par les trois mécanismes de reconstruction stœchiométrique présentés plus haut sont résumées dans le Tableau 2 : Energie de formation des surfaces (001) de LaFeO_3 après relaxation en fonction du type de reconstruction

Mécanisme de reconstruction des surfaces	Energie de la surface (010) de LFO reconstruite en J.m^{-2}
i) quart des oxygènes transféré	1,69
ii) demi-couche FeO_2 transférée	1,16
iii) demi-couche LaO transférée	1,23

Tableau 2 : Energie de formation des surfaces (001) de LaFeO_3 après relaxation en fonction du type de reconstruction

Les énergies de la surface (010) reconstruite par les trois mécanismes envisagés montrent que la reconstruction par le transfert d'un quart d'oxygène (i) n'est pas favorable. Cela s'explique par le fait qu'un oxygène de la couche terminale FeO_2 est lié à deux cations fer et deux cations lanthane sur la surface non reconstruite, alors que l'oxygène de la surface (010) reconstruite par transfert

d'un quart des oxygènes de la couche FeO_2 à la couche LaO n'est lié, au mieux, qu'à deux lanthanes en position portante. La formation de ces deux liaisons n'est pas suffisante pour compenser la rupture des quatre liaisons initiales.

Les reconstructions par le transfert d'une demi-couche FeO_2 (ii) ou d'une demi-couche LaO (iii) sont toutes les deux favorables ; leurs énergies sont inférieures à celle de la surface (010) non reconstruite. Leur énergies respectives sont également très proches l'une de l'autre. Notons que ces résultats sont en accord avec les reconstructions proposées par Chen *et co.*²² sur un autre système III-III proche (LaAlO_3) qui trouve que l'énergie de la surface (001) après relaxation est de 1.54 J.m^{-2} .

Les structures de la surface (010) reconstruite par transfert d'une demi-couche LaO et d'une demi-couche FeO_2 sont présentées sur la Figure 11.

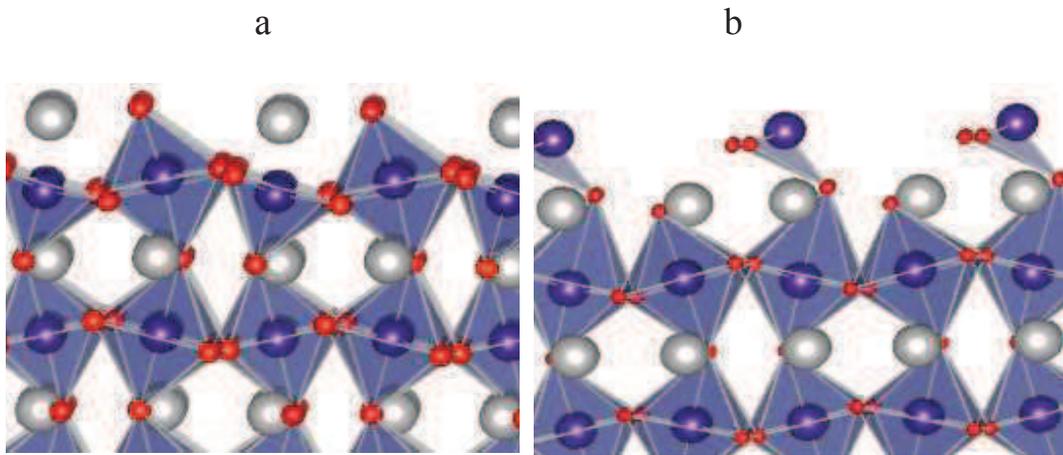


Figure 11: (a) surface (010) reconstruite par transfert d'une demi couche de LaO (mécanisme ii); (b) surface (010) reconstruite par transfert d'une demi couche de FeO_2 (mécanisme iii).

b. Reconstruction non-stœchiométrique

Un autre mécanisme possible de reconstruction de la surface (010) de LaFeO_3 est l'ajout d'une couche terminale LaO ou FeO_2 . La structure obtenue contient un nombre impair de couches LaO/FeO_2 , ce qui a pour effet d'annuler de son moment dipolaire. L'ajout d'une couche supplémentaire conduit à une modification de la stœchiométrie de la structure. C'est la raison pour laquelle on parlera de reconstruction *non-stœchiométrique*. A titre d'exemple, la Figure 12 illustre le mécanisme de reconstruction de la surface (010) par ajout d'une couche terminale FeO_2 .

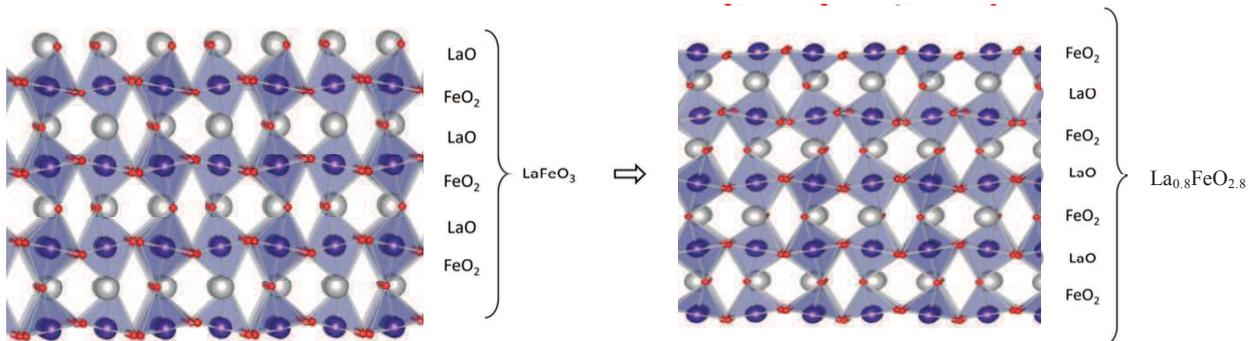


Figure 12: Schéma de principe illustrant la reconstruction non stœchiométrique de de la surface LFO (010) par ajout d'une terminaison FeO_2 . Les groupements FeO_6 sont représentés par des octaèdres violet dont les sommets en rouge représentent les anions oxygène ; les La^{3+} sont représentées par des sphères grises.

Une autre stratégie consiste à ajouter une demi-couche d'oxygène sur une terminaison LaO ou à retirer une demi-couche d'oxygène sur la surface FeO₂. Cette approche revient à annuler la charge formel de la couche superficielle qui devient alors La^{III}O_{1,5} ou Fe^{III}O_{1,5}, ce qui a pour effet d'annuler le moment dipolaire de la structure. L'enrichissement ou l'appauvrissement en oxygène de la couche terminale induit également un écart à la stœchiométrie formelle LaFeO₃.

Pour effectuer ce type de reconstruction il est donc nécessaire d'appliquer un modèle thermodynamique en utilisant des références qui sont ici Fe₂O₃, La₂O₃ et O₂. L'oxyde de fer présente le même degré d'oxydation que dans la pérovskite LaFeO₃. De plus, la coordination dans cette structure est identique (site octaédrique). Pour l'oxyde de lanthane le degré d'oxydation est le même et la coordination élevée dans les deux cas (12 et 8). La référence O₂ a été prise à 0 K et une pression de 1 atm, pour ce qui est du calcul des énergies de formation est faite selon la formule :

La propriété physique représentant la stabilité des surfaces hors stœchiométrie est le grand potentiel de surface :

$$\Omega^i = \frac{1}{2A} [E_{surf}^i - N_{Fe_2O_3} \mu_{Fe_2O_3} - N_{La_2O_3} \mu_{La_2O_3}]$$

$N_{Fe_2O_3}$ et $N_{La_2O_3}$ représente le nombre de Fe₂O₃, de La₂O₃ dans la surface. μ_X est le potentiel chimique de l'élément X. A est l'aire de la surface. Le postulat ici est que ces oxydes simples sont en équilibre thermodynamique avec la structure LaFeO₃. Cet équilibre peut s'exprimer sous la forme $\mu_{LaFeO_3} = \mu_{Fe_2O_3} + \mu_{La_2O_3}$. μ_{LaFeO_3} est le potentiel chimique de la structure LaFeO₃ sera approximé comme étant l'énergie de la structure de LaFeO₃ $E_{LaFeO_3}^{bulk}$. Ce qui donne pour l'équation du grand potentiel de surface :

$$\Omega^i = \frac{1}{2A} [E_{surf}^i - N_{La_2O_3} E_{LaFeO_3}^{bulk} + \mu_{Fe_2O_3} (N_{La_2O_3} - N_{Fe_2O_3})]$$

Le potentiel chimique du fer est défini relativement à son état de référence et s'exprime par $\Delta_{Fe_2O_3} - \mu_{Fe_2O_3} - \mu_{Fe_2O_3}^*$, où $\mu_{Fe_2O_3}^*$ est le potentiel chimique de l'oxyde de fer dans son état de référence est correspond à l'énergie de l'oxyde de fer $E_{Fe_2O_3}^{bulk}$. Ceci donne pour l'équation précédente :

$$\Omega^i = \frac{1}{2A} [E_{surf}^i - N_{La_2O_3} E_{LaFeO_3}^{bulk} + E_{Fe_2O_3}^{bulk} (N_{La_2O_3} - N_{Fe_2O_3}) + \Delta_{Fe_2O_3} (N_{La_2O_3} - N_{Fe_2O_3})]$$

Si l'on définit:

$$\gamma^i = \frac{1}{2A} [E_{surf}^i - N_{La_2O_3} E_{LaFeO_3}^{bulk} + E_{Fe_2O_3}^{bulk} (N_{La_2O_3} - N_{Fe_2O_3})]$$

On obtient finalement :

$$\Omega^i = \gamma^i + \frac{1}{2A} [\Delta_{Fe_2O_3} (N_{La_2O_3} - N_{Fe_2O_3})]$$

Avec ces définitions il est possible de définir un intervalle de potentiel chimique. Cet intervalle est compris entre l'état de référence et la structure LaFeO₃.

Les bornes correspondent donc à l'énergie de formation E_{form} obtenue à partir de l'équation:

$$E_{form} = E_{LaFeO_3} - E_{Fe_2O_3} - E_{La_2O_3}$$

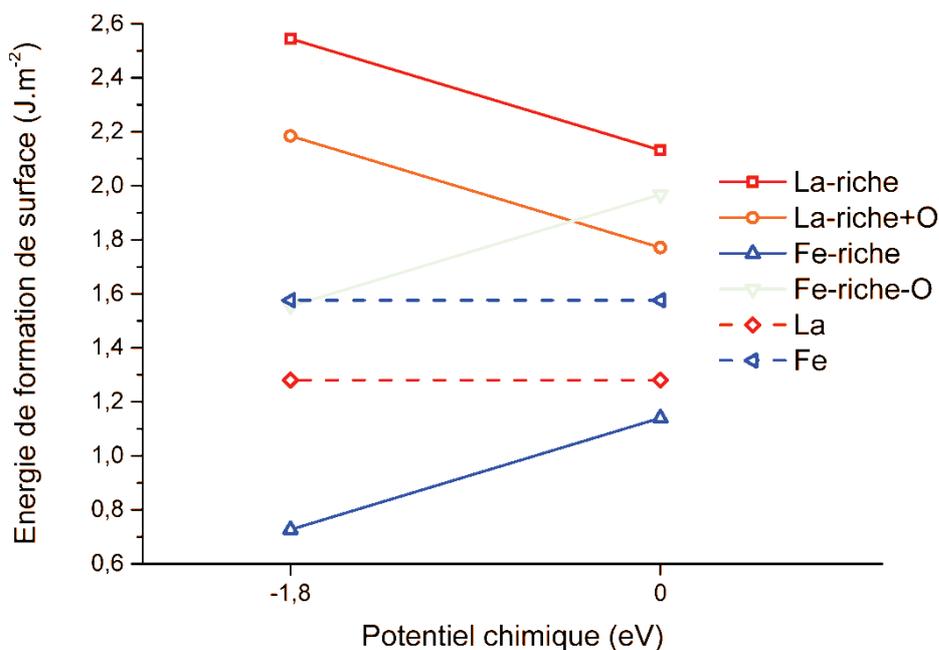


Figure 13 : Energie de formation des terminaisons possibles de la surface (010) après reconstruction non-stœchiométrique en milieu riche en fer (à gauche) et pauvre en fer (à droite) en fonction du potentiel chimique en fer.

Dans le cas des reconstructions non stœchiométriques la surface la plus stable est la surface Fe-riche dans tout le domaine de potentiel chimique considéré (courbe bleu). L'énergie de formation de la surface Fe-riche est de 1.14 J.m^{-2} à un potentiel de 0 eV en fer. Cette énergie de formation est proche de celle obtenue par reconstruction stœchiométrique et le transfert d'une demi-couche en fer. Le retrait d'un demi-oxygène de la terminaison FeO_2 pour respecter la stœchiométrie Fe-O du fer III^+ a la surface dégrade fortement l'énergie de formation de la surface de 0.83 J.m^{-2} . Cette dégradation est partiellement due à la réintroduction du moment dipolaire et la création d'une lacune en oxygène à la surface.

La surface reconstruite La-riche est moins stable que la surface sans reconstruction avec terminaison lanthane dans tout le domaine considéré. Cette reconstruction n'améliore donc pas la stabilité de la surface malgré la neutralisation du moment dipolaire. L'ajout d'un demi-oxygène à la terminaison LaO permet d'équilibrer la stœchiométrie entre les lanthanes et les oxygènes à la surface mais réintroduit le moment dipolaire. Cet ajout d'oxygène améliore la stabilité de la surface de 0.38 J.m^{-2} et indique que la stœchiométrie des oxygènes autour du lanthane est importante. Cette amélioration peut s'expliquer par la faible propension du lanthane à changer de degré d'oxydation.

Les paramètres-clé sont ici le coût de l'énergie de clivage pour la surface (élevé pour la terminaison lanthane), l'énergie de relaxation (élevé pour la terminaison lanthane ce qui permet à la terminaison lanthane d'être stable), la stœchiométrie locale des atomes ; le nombre d'oxygènes, (et leur degré d'oxydation) et la neutralisation du moment dipolaire. La surface la plus stable de la famille (010), reconstruite ou non, est la surface reconstruite par le transfert d'une couche de fer (système Fer riche) dans toutes les conditions considérées.

Pour LaFeO_3 et, de manière plus générale, pour les systèmes III-III, il apparaît que la surface (010) reste une surface associée à une énergie élevée et n'est donc sans doute pas la plus stable dans l'absolu. Dans la prochaine partie, nous présenterons une étude plus systématique des surfaces de

bas indice de Miller afin de déterminer quel est la surface de la perovskite LaFeO_3 la plus stable, et donc logiquement la surface exposée majoritairement.

2.2 Etat de surface de LaFeO_3 : Etude systématique

Nous présentons ici une étude systématique basée sur la calcul de l'énergie de formation de différentes surfaces d'indices de Miller 0 et 1 (soient 7 surfaces) ainsi que des surfaces d'indice supérieur paraissant géométriquement pertinentes comme les surfaces (121) et (102).

La différence de longueur entre les axes a et c est inférieur à 1%. En conséquence, la différence d'énergie de surface calculée lors de permutation entre les axes a et c est faible. Par exemple, cette différence pour les surfaces (001) et (100) est inférieure à 0.1% comme le montre le Tableau 3 :

Surface	Energie de surface (J.m^{-2})	Différence
(001)	0,938	0,62%
(100)	0,944	

Tableau 3: Différence d'énergie de formation entre les surfaces (001) et (100)

Il sera donc possible de réduire le nombre de surface à étudier en considérant que les directions a et c sont équivalentes. Dans ce cas, il est possible de réduire à cinq surfaces le nombre de surfaces non-équivalentes d'indices de Miller 0 et 1; les surfaces (010), (100), (101), (110) et (111). De plus, nous avons considéré 2 surfaces d'indices supérieurs : les surfaces (121) et (120) qui présentent à la fois des ions Fe^{3+} et La^{3+} en surface.

Comme pour la surface (010), la majorité de ces surfaces présente au moins 2 terminaisons possibles : la terminaison fer et la terminaison lanthane. Nous avons vu dans la partie précédente qu'il n'est pas possible de déterminer une énergie de surface pour chaque terminaison en conservant la stoechiométrie du système. En conséquence seule l'énergie moyenne des deux terminaisons sera reportée dans le tableau de résultats. Par contre, les surfaces (100) et (121) sont centro-symétriques et ne présentent qu'une terminaison contenant à la fois Fe^{3+} et La^{3+} . Ces deux surfaces peuvent se représenter comme des couches lamellaires et sont de formulation LaFeO , séparées l'une de l'autre par une couche de formulation O_2 , comme l'illustre la Figure 14 dans le cas de la surface (121).

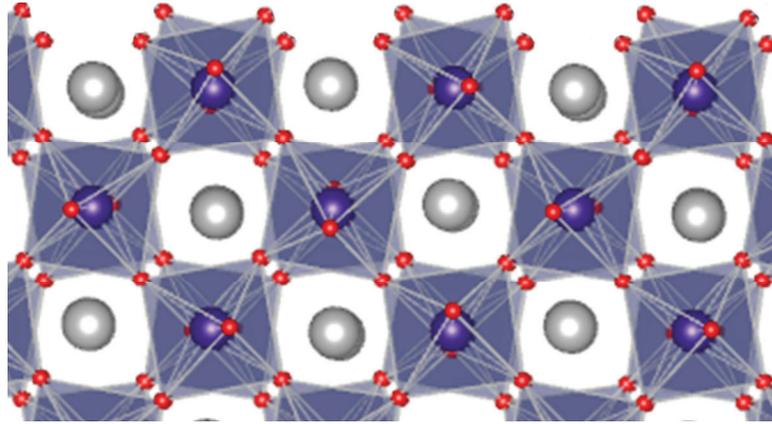


Figure 14: Structure en couche selon l'axe (121) atomes : gris : lanthane, violet: Fer, rouge: O

Les deux couches d'oxygène $-\text{LaFeO} \boxed{\text{O-O}} \text{LaFeO}-$ sont séparées l'une de l'autre par une distance très faible puisque cette dernière est uniquement due à l'inclinaison des octaèdres FeO_6 dans la structure. On obtient une surface de terminaison mixtes lanthane et fer avec un oxygène par métal en sur-surface. Par la suite, la référence à un oxygène situé en sur-surface sera précisée par la notation $\text{O}_{(\text{sur})}$ et Les énergies de formation calculées pour l'ensemble des surfaces envisagées obtenues sont présentées dans le tableau 4.

Formellement, la structure lamellaire des surfaces (121) et (100) est donc polaire avec une alternance de charges formelle de +4 pour les couches LaFeO et -4 pour les couches O_2 , mais il est possible de cliver dans la couche des oxygènes pour obtenue une surface de formulation O-LaFeO-O qui la rend non polaire.

Surface	Energie de formation des surfaces
(010)	1,40
(100) or (001)	0,94
(121)	0,86
(101)	1,5
(011) ou (110)	1,66
(111)	1,90
(102) ou (201)	1,74

Tableau 4 : Energies de formation des surfaces de LaFeO_3 envisagées

Les deux surfaces les plus stables sont les surfaces non polaires (100) et (121), dont les énergies de formation s'élèvent respectivement à 0,94 et 0,86 J.m^{-2} . A notre connaissance, seule la surface (100) a été décrite dans la littérature pour un système proche, LaMnO_3 , et pour lequel cette

surface était proposée comme étant la plus stable. La surface (121) n'a en revanche jamais été décrite dans des structures de type pérovskite.

La structure de ces deux surfaces est représentée sur la Figure 15.

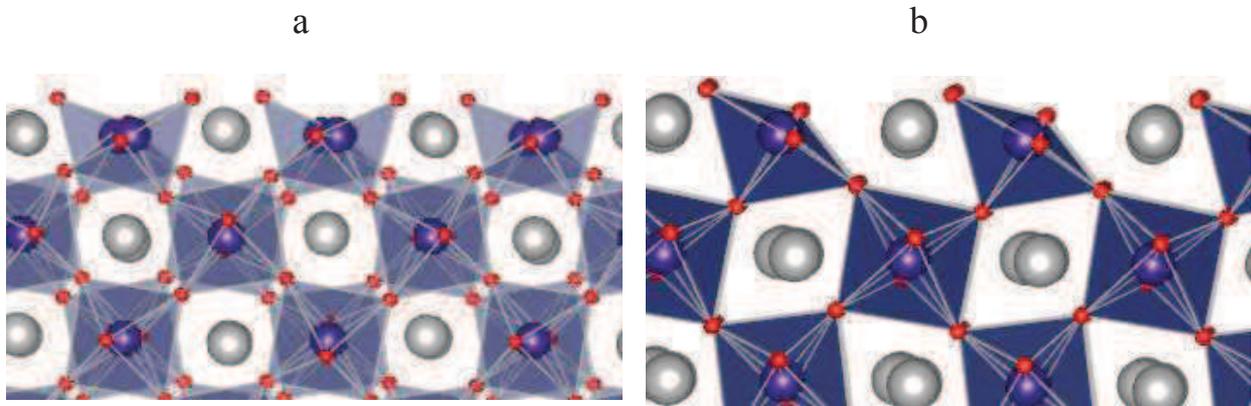


Figure 15 : Structure des surfaces a) (121) et b) (100) de LaFeO₃ atomes : gris : lanthane, violet: Fer, rouge: O

Les structures des surfaces (100) et (121) de LaFeO₃ sont assez proches et se caractérisent par une unique terminaison où le lanthane et le fer sont tous deux exposés.

La différence géométrique principale entre la surface (100) et (121) réside dans l'inclinaison de l'octaèdre FeO₆ par rapport au plan de la surface. Cela entraîne que les oxygènes terminaux sont alternés de part et d'autre de l'alignement des fers pour la surface (121) alors que pour la surface (100) ils sont alignés du même côté.

Les surfaces (121) et (100) se différencient aussi par la distance plan Fe-plan O_(sur), comme le met en évidence le Tableau 5. Dans ce dernier sont reportées les distances calculées plan Fe-plan O_(sur) où l'oxygène est localisé en sur-surface. Nous pouvons voir qu'avant relaxation, la distance moyenne plan Fe-plan O_(sur) pour la surface (100) est de 1.188 Å alors qu'elle est de 1.149 Å et pour la surface (121). Cela signifie qu'avant relaxation les octaèdres FeO₆ de la surface (100) ont un angle d'inclinaison plus élevé que ceux de la surface (121).

	surface (100)			surface (121)		
	Fe	Distance plan Fe-O (Å)	Distance moyenne (Å)	Fe	Distance plan Fe-O (Å)	Distance moyenne (Å)
avant relaxation	O ₁	1,188	1,188	O ₁	1,121	1.161
				O ₂	1,152	
	O ₂	1.188	O ₃	1,156		
			O ₄	1,215		
après relaxation	O ₁	0.957	0,957	O ₁	0,966	1,0155
				O ₂	1,032	
	O ₂	0.957	O ₃	1,038		
			O ₄	1,036		

Tableau 5. Distance Fe-O_(sur) séparant les cations fer de chaque oxygène (O_x, numérotés par distance croissante) de sur-surface selon l'axe perpendiculaire à la surface ; dans la colonne de droite la distance moyenne est reportée

Après relaxation, les oxygènes de sur-surface sont moins éloignés de la surface dans les deux cas. Un point intéressant est le fait que pour la surface (100), les oxygènes de sur-surface sont plus proches de la surface que dans le cas de la surface (121), avec une distance entre plan Fe-O_(sur) de 0,957 et 1,0155 Å respectivement. Cette inégalité est inversée par rapport aux distances plan des Fe et O_(sur) avant relaxation. On peut l'expliquer par le fait que la relaxation est plus importante pour les oxygènes de la surface (100) que pour la surface (121). Ce phénomène s'accompagne du fait que la distance plan La-plan O est plus faible pour la surface (100), avec une liaison à 1.93 Å, que celle de la surface (121) caractérisée par une distance plan La-plan O moyenne de 1.87 Å

Ces informations indiquent que la relaxation de ces oxygènes de sur-surface est plus importante pour la surface (100). Le fait que l'énergie de formation soit plus élevée pour cette surface est dû à une énergie de clivage égale à 1,62 J.m⁻², plus élevée que celle de la surface (121) égale à 1,33 J.m⁻².

En conclusion les surfaces les plus stables de la pérovskite LaFeO₃ sont les surfaces (100) et (121). Ces deux surfaces diffèrent essentiellement par l'inclinaison des octaèdres FeO₆ par rapport à la surface exposée. Cette différence structurale se traduit par des distances métal-oxygène de sur-surface différentes et préjuge en conséquence d'une réactivité différente de ces deux surfaces.

L'ensemble des calculs présentés jusqu'ici a été effectué dans le vide absolu et à 0K. Il faut noter que lors de la synthèse, plusieurs facteurs peuvent avoir une influence notable sur la stabilité des surfaces d'un système comme la cinétique et la présence d'une atmosphère gazeuse. Nous ne

pouvons pas prendre en compte l'ensemble de ces éléments. Cependant, certains sont connus pour influencer sur la forme des cristaux, comme le degré d'hydratation. Par ailleurs, l'eau se retrouve en quantité importante dans l'atmosphère ambiante et dans le milieu de synthèse par voie citrate des perovskites LaFeO_3 . Dans la prochaine partie nous allons nous efforcer de déterminer quelle peut être l'influence de l'eau sur la stabilité des surfaces pour ensuite déterminer quelles sont les surfaces les plus stables en condition ambiante.

3 Etude de l'effet de l'hydratation sur l'état de surface de LaFeO_3

3.1. Adsorption successive de molécules d'eau : obtention d'une monocouche

Le calcul des énergies de formation de surface pour différents taux de recouvrement en fonction du mode d'adsorption de l'eau (moléculaire ou dissociatif), a été effectué sur les surfaces (100)-(001), (010), (110)-(011), (101), (111) et (121). Le cas échéant, les modes d'adsorptions seront alors définies par le métal terminant la surface. Concernant les surfaces mixtes (121) et (100), aucune mention de terminaison ne sera apportée. Les résultats obtenus pour l'adsorption d'eau sur les surfaces de la pérovskite sont regroupées dans le tableau 6 :

(avec pour type d'adsorption ; « asso » pour associative/moléculaire et « disso » pour dissociative).

type d'adsorption/recouvrement	Energie d'adsorption moyenne par molécule (eV)	Surface/type d'adsorption/recouvrement	Energie d'adsorption moyenne par molécule (eV)
(110)/lanthane disso/ 0,5	0,76	(101)/lanthane disso/0,25	0,87
(110)/lanthane disso/1	0,65	(101)/lanthane disso/0,5	1,32
(110)/lanthane asso/0,5	1,05	(101)/lanthane disso/0,75	0,93
(110)/lanthane asso/1	0,95	(101)/lanthane disso/1	1,07
(110)/fer asso/0.5	1,53	(101)/lanthane asso/0,25	0,48
(110)/fer asso/1	1,42	(101)/lanthane asso/0,5	0,64
(110)/fer disso/0.5	0,12	(101)/lanthane asso/0,75	0,89
(110)/fer disso/1	0,27	(101)/lanthane asso/1	0,87
(010)/lanthane disso/0,5	1,54	(101)/fer disso/0,25	0,63
(010)/lanthane disso/1	0,96	(101)/fer disso/0,5	0,56
(010)/lanthane asso/0,5	1,03	(101)/fer disso/0,75	0,29
(010)/lanthane asso/1	0,82	(101)/fer disso/1	0,22
(010)/fer disso/0,5	0,61	(101)/fer asso/0,25	0,53
(010)/fer disso/1	-0,23	(101)/fer asso/0,5	0,60
(010)/fer asso/0,5	0,61	(101)/fer asso/0,75	0,57
(010)/fer asso/1	0,54	(101)/Fer asso/1	0,72
(111)/lanthane disso/0,5	1,59	(121)/Disso/0,25	1,67
(111)/lanthane disso/1	1,23	(121)/Disso/0,5	1,37
(111)/lanthane asso/0,5	0,73	(121)/Disso/0,75	1,27
(111)/lanthane asso/1	0,65	(121)/Disso/1	1,25
(111)/fer disso/0,5	1,16	(121)/Asso/0,25	1,14
(111)/fer disso/1	0,7	(121)/Asso/0,5	0,60
(111)/fer asso/0,5	0,78	(121)/Asso/0,75	0,61
(111)/fer asso/1	0,63	(121)/Asso/1	0,60
(100)/Asso/0,5	0,63	(100)/Disso/0,5	1,21
(100)/Asso/1	0,63	(100)/Disso/1	1,11

Tableau 6. Energies d'adsorption moyenne de l'eau sur les surfaces envisagées en fonction du mode d'adsorption (associatif « asso » ou dissociatif « disso »)

L'adsorption de la première molécule d'eau est exothermique pour toutes les surfaces. De manière plus générale l'adsorption d'eau est exothermique et donc l'hydratation tend à stabiliser les surfaces étudiées. Et ce à l'exception de l'adsorption dissociative de la 2^{ème} molécule d'eau sur la terminaison Fe de la surface (010). Dans ce dernier cas, lors de l'adsorption dissociative, il faut placer un proton sur un oxygène pontant entre deux octaèdres de fer.

Les énergies d'adsorption de la première molécule d'eau varient de 1.67 eV pour l'adsorption dissociative sur la surface (121) à 0.12 eV pour l'adsorption associative sur la surface (110) terminaison fer.

L'explication est peut-être dû au fait que l'adsorption dissociative sur les terminaisons fer s'accompagne de l'adsorption d'un groupe hydroxyle (chargé -) sur une surface polaire dans laquelle le fer porte déjà une charge formelle de -1. A l'état hydraté, les surfaces les plus stables restent les surfaces (121) et (100) en terme d'énergie de formation en présence d'eau (tenant compte est de l'énergie de formation de la surface et de l'adsorption de l'eau).

Les géométries d'adsorption présentées en Figure 16 varient légèrement selon les surfaces d'environ 1.91 Å pour l'adsorption dissociative sur la surface (010) à environ 2.0 Å pour la surface (121) et pour l'adsorption associative 2.23 Å pour la surface (010) terminaison fer à 2.35 Å pour la surface (121).

Il n'y a donc pas de corrélation claire entre la distance O(eau)-Fe et l'énergie de l'adsorption.

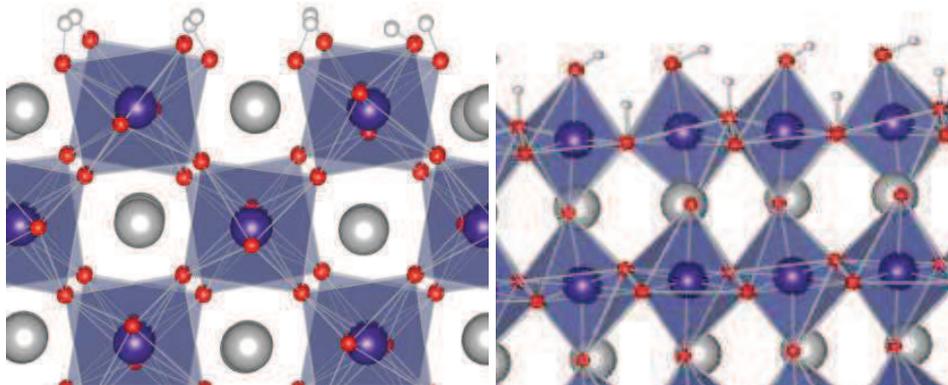


Figure 16 : Représentation en boule et bâton de la surface hydrate a) (121) and b) (010) LFO surfaces; atomes blancs: H, Gris : Lanthane, violet: Fer, rouge: O

La différence majeure provient de la déformation de l'octaèdre par la formation de groupement hydroxy sur les surfaces. Cette déformation est faible dans le cas des surface (121) et (100) du à l'angle que forme les octaèdres avec le plan de la surface.

3.2 Etude de l'adsorption sur les surfaces (121) et (100)

Le Tableau 7 regroupe les énergies d'adsorption pour les deux surfaces les plus stables (121) et (100) pour les deux modes d'adsorption, dissociatif et associatif.

surface	Mode d'adsorption /taux de recouvrement	Energies d'adsorption par molécule d'eau
(121)	Disso/0,25	1,67
	Disso/0,5	1,37
	Disso/0,75	1,27
	Disso/1	1,25
	Asso/0,25	1,14
	Asso/0,5	0,60
	Asso/0,75	0,61
	Asso/1	0,60
(100)	Disso/0.5	1,21
	Disso/1	1,11
	Asso/0,5	0,63
	Asso/1	0,63

Tableau 7: Energie d'adsorption de l'eau a différent taux de recouvrement et jusqu'à obtention d'une monocouche sur les surfaces (121) et (100).

La maille élémentaire de la surface (121) contient 4 cations Fe^{3+} . L'adsorption d'une monocouche d'eau se traduit donc par l'adsorption de 4 molécules d'eau en surface. La maille élémentaire de la surface (100) contient 2 cations Fe^{3+} . L'adsorption d'une monocouche d'eau se traduit donc par l'adsorption de 2 molécules d'eau en surface. La Figure 17 montre la géométrie de surface de la mono couche pour ces deux surfaces stables, dans le cas de l'adsorption la plus favorable : l'adsorption dissociative.

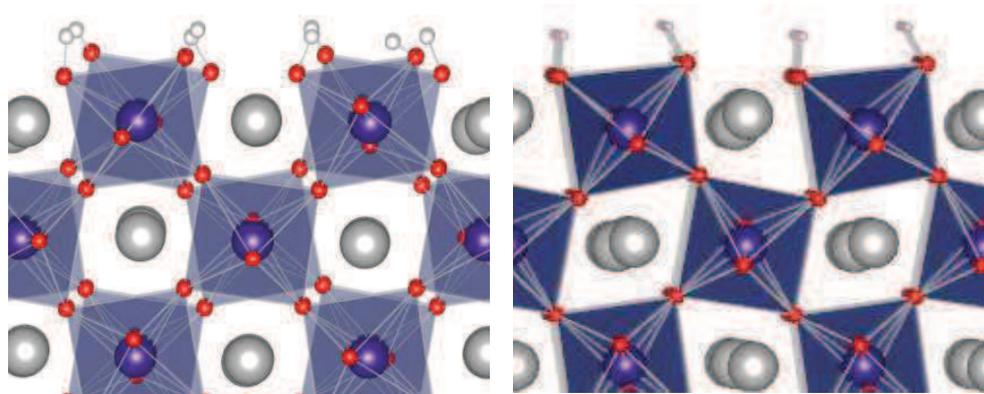


Figure 17 : Représentation en boule et bâton de la surface hydrate (010) LFO surfaces; atomes blancs: H, Gris : Lanthane, violet: Fer, rouge: O

La Figure 17 représente la géométrie de l'adsorption d'eau sur la surface (121). Cette géométrie est proche de celle obtenue pour la surface (100). On peut voir sur cette figure que l'eau est dissociée et que tous les oxygènes de surface forment des groupements hydroxyle. Cette géométrie tend à stabiliser les oxygène terminaux qui se retrouvent en sous stœchiométrie lors de la formation de la surface ; ce qui n'est plus le cas après l'adsorption dissociative d'eau.

Dans le Tableau 8 sont résumées les distances oxygène-fer et la distance séparant l'oxygène $O_{(eau)}$ de l'eau adsorbée dissociativement du plan de la surface selon l'axe z. L'angle d'inclinaison des octaèdres est différent pour les surfaces (121) et (100), ce qui se traduit par une différence sensible des distances Fe-O et $O_{(eau)}$ -surface en présence d'une monocouche d'eau.

distances	(121)	(100)
$O_{(eau)}$ -Fe	2	2,08
$O_{(eau)}$ -surface	1,52	1,55

Tableau 8: Géométrie des adsorptions associative de l'eau sur les surface (121) et (100) avec la distance O fer (1^{ère} ligne) et distance selon l'axe z de l'oxygène par rapport au plan de la surface (2^{ème} ligne)

La distance O-Fe est légèrement plus faible pour la surface (121) : 2.00 Angström contre 2.08 Angström pour la surface (100). C'est le signe structural que l'adsorption dissociative de l'eau est plus forte sur la surface (121) que sur la surface (100). Les distances de l'oxygène de l'eau par rapport aux surfaces, $O_{(eau)}$ -surface, sont quant à elles sensiblement les mêmes (un peu plus faible pour la surface (121)).

L'ensemble des résultats indique que les surfaces (121) et (100) sont fortement stabilisées par la présence d'eau. Ils montrent que l'adsorption de molécules sur les deux surfaces est sensiblement différente et donc la réactivité des surfaces peut être différente lors de la catalyse trois voies.

3.2 Thermochimie de l'adsorption

L'étude de l'énergie des surfaces partiellement hydratées en fonction de la température du système permet de décrire plus précisément l'adsorption de l'eau sur les surfaces de la pérovskite $LaFeO_3$ et de déterminer le taux de couverture en eau selon la température.

C'est la raison pour laquelle nous avons à nouveau calculé les énergies de surface pour un système sujet à une pression partielle en eau de 0.15 bar. L'équation utilisée pour déterminer l'énergie de surface en présence d'eau est décrite dans l'équation 4 :

$$\gamma_{surface}^{water}(T) = E_{surface} + \frac{\Delta_r G_{ads}(T)}{S} \quad (2.4)$$

Dans cette équation, $\Delta_r G_{ads}$ est l'enthalpie libre de l'adsorption d'eau dans lequel sont pris en compte la ZPE, l'entropie de la phase gaz et l'enthalpie de translation et de rotation.

La ZPE (Zero Point Energy) est l'énergie vibrationnelle d'un système quantique dans son état fondamental.

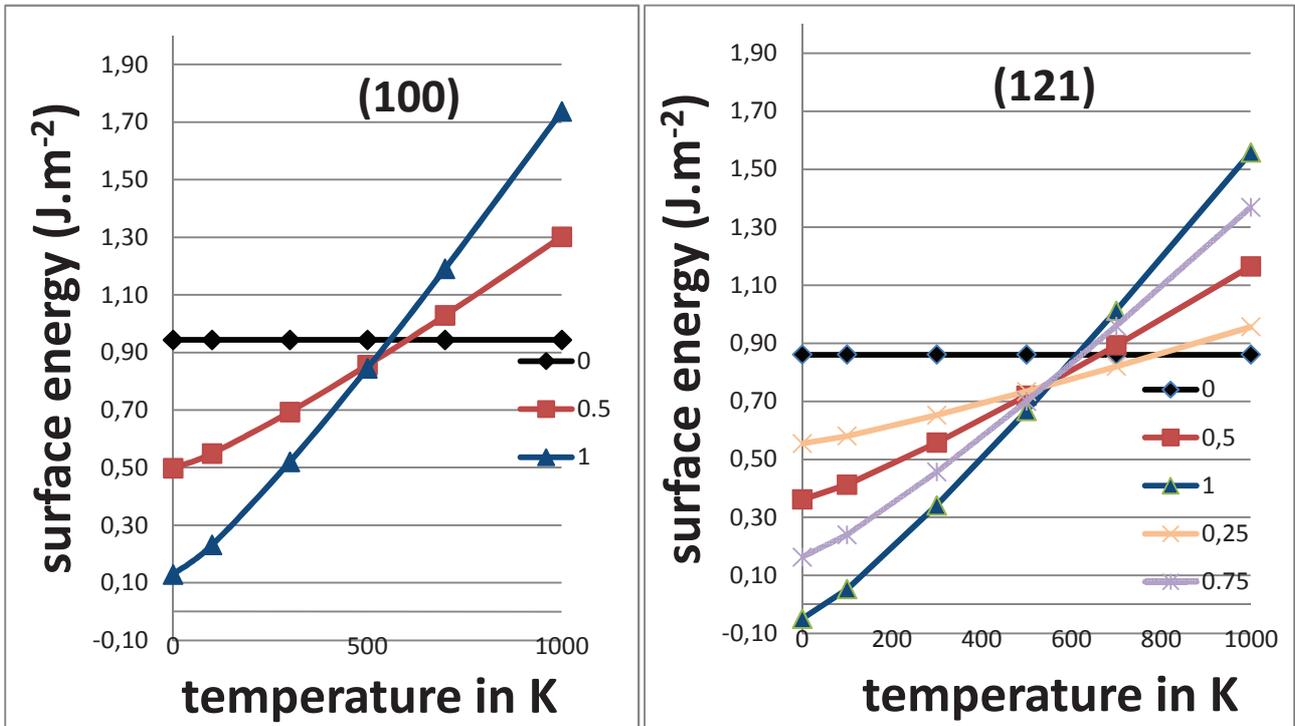


Figure 18: Evolution des énergies de surface en fonction de la température en présence de a: une monocouche d'eau (bleu), b une demi couche d'eau (rouge), c : surface sans eau (noir) d'un quart de couche d'eau (orange) et trois quart de couche d'eau (violet) pour les surfaces (100) à gauche et (121) à droite

Pour chaque surface et type d'adsorption de l'eau, on obtient un graphique similaire à la Figure 18 où l'énergie de formation de la surface est tracée en fonction de la température pour différents taux de recouvrement : surface déshydratée (c), surface couverte d'une demi-monocouche d'eau (b) et surface couverte d'une monocouche d'eau (a). Concernant les surfaces (100) et (121) présentées, la surface est totalement hydratée dans l'intervalle de température 0-600 K, puis se déshydrate en une centaine de degrés pour devenir totalement déshydratée à 700K.

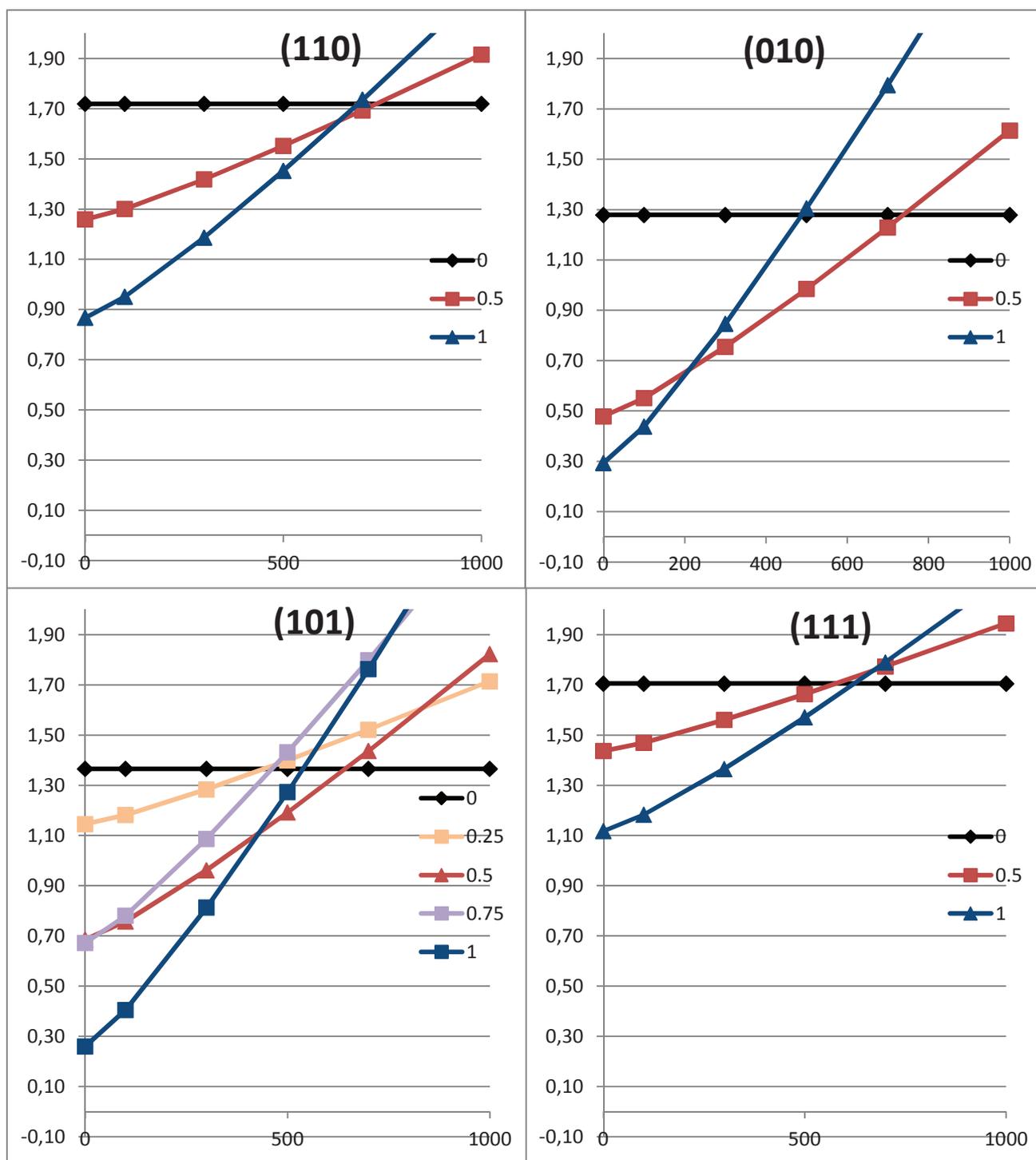


Figure 19 : Evolution des énergies de surface en fonction de la température en présence de a: une monocouche d'eau (bleu), b une demi couche d'eau (rouge), c : surface sans eau (noir), un quart de couche d'eau (orange) et trois quart de couche d'eau (violet) pour les surfaces (110) en haut à gauche, (010) en haut à droite, (101) en bas à gauche et (111) en bas à droite

L'ensemble des résultats obtenues en effectuant le calcul des énergies de surfaces en fonction de la température et du taux de recouvrement pour les surfaces (010), (110), (101) et (111) sont présentés dans la Figure 19. Pour chaque température les surfaces (121) et (100) sont plus stables. Toutes les surfaces sont nues à environ 800 K.

4 Construction de Wulff

4.1 Forme d'un nano-cristal de LaFeO_3 : construction de Wulff

La méthode de Wulff²³ est une méthode qui permet de connaître la forme thermodynamiquement stable d'un cristal à partir de l'énergie de formation de ces surfaces. Cette méthode repose sur la minimisation de l'énergie moyenne de surface d'un système pour un volume maintenu fixe.

Ici nous prendrons en compte l'ensemble des énergies de formation des surfaces précédemment calculées.

Mathématiquement formulée par Josiah Willard Gibbs, la reconstruction de Wulff se décrit par la formulation de l'équation 3 :

$$\Delta G_i = \sum_j \gamma_j O_j \quad (2.3)$$

Où γ_j est l'énergie de formation de la surface j et O_j sa surface.

Le concept étant donc de minimiser ΔG_i à l'aide de l'ensemble des surfaces. Lors de ce calcul, il est important de rester à un volume fixe puisque si aucun volume n'est fixé, la minimisation de G conduit à la diminution de l'aire de toutes les surfaces et donc converge vers un cristal de volume nul et d'énergie nulle.

Wulff a postulé par la suite que la longueur du vecteur normal à une surface d'un cristal est proportionnelle à l'énergie de cette surface. Ce postulat, prouvé plus tard par Herring, a permis de déterminer la forme du cristal à l'équilibre thermodynamique en réalisant un calcul vectoriel dans lequel chaque surface est représenté par un vecteur de direction perpendiculaire au plan considéré et de norme proportionnelle à son énergie de surface..

La forme du nano-cristal de LaFeO_3 obtenu par la méthode de Wulff est présentée sur la Figure 20.

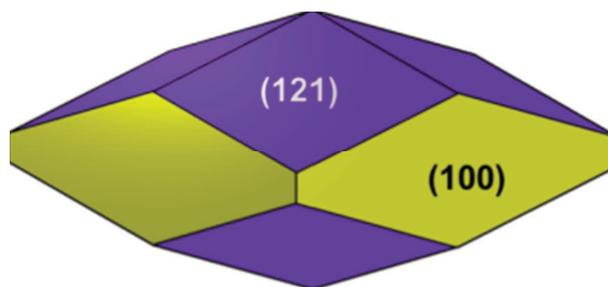


Figure 20 : Construction de Wulff du cristal de LaFeO_3 sous condition ultra-wide. Faces violettes : surfaces (121) ; Faces jaune: surfaces (100) et (001)

La reconstruction présentée sur la figure 19 n'expose que les deux surfaces dont nous avons montré plus haut qu'elle étaient les plus stables : les surfaces (121), représentées par des plans violets et (100) représentées en jaune sur la figure. Ces dernières représentent respectivement 60% et 40% de la surface totale du nano-cristal. Plus précisément, 8 faces du nano-cristal obtenu sont apparentées à la surface (121) : les surfaces (121), (-121), (1-21), (12-1), (-1-21), (-12-1), (1-2-1) et (-1-2-1) qui apparaissent au-dessus et en dessous de la particule, alors que la surface (100) est représentée par quatre faces : (100), (-100) ainsi que leurs équivalents (001) et (00-1), qui apparaissent sur les côtés de la particule.

La surface (121) a de plus été observée par HRTEM. Par exemple J. Zhao *et al.*²⁴ ont observé un plan terminal espacé de 0.27 nm caractéristiques du plan (121), reproduit en Figure 21.

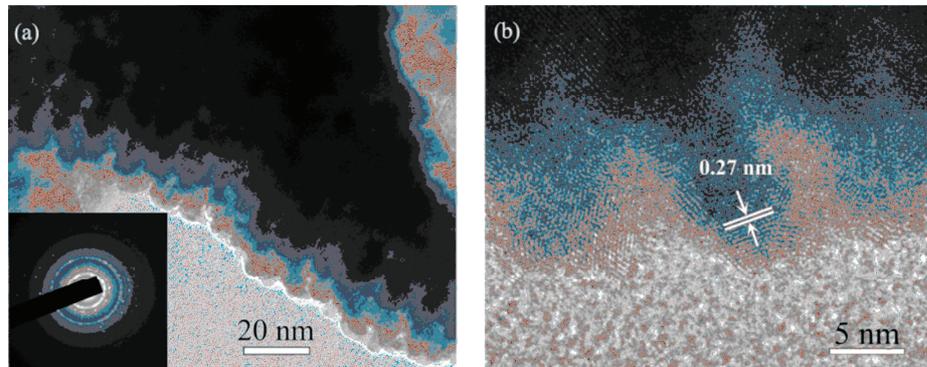


Figure 21 : Micrographies HRTEM de LaFeO_3 ²⁴

La forme de la nanoparticule obtenue par la reconstruction est en accord avec les images obtenues par HRTEM (Microscope Electronique à Transmission de Haute Résolution), publiées par Parida et co²⁵.

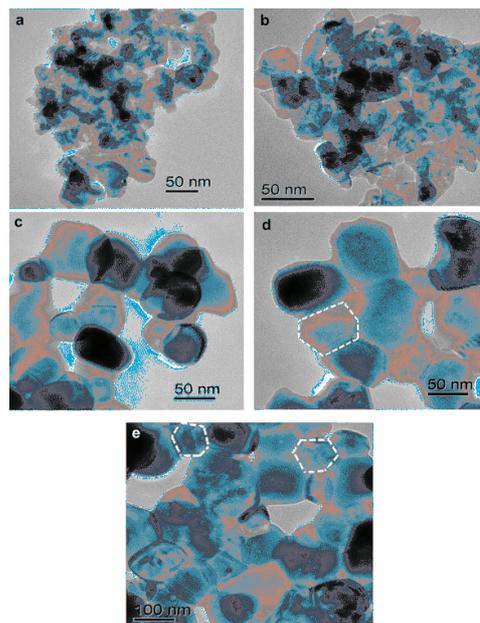


Figure 22: Micrographies HRTEM micrographes de LaFeO_3 activé à (a) 500, (b) 600, (c) 700, (d) 800 and (e) 900 °C.

4.2 Forme du nano-cristal en présence d'eau obtenue par construction de Wulff.

A partir des résultats issus de la partie 3.3 sur la thermochimie de l'adsorption d'eau il est possible d'extraire pour chaque température, l'énergie de la surface. Ainsi, tous ces résultats permettent de construire à partir du modèle de Wulff, la forme des nano-cristaux à différentes température et en présence d'eau.

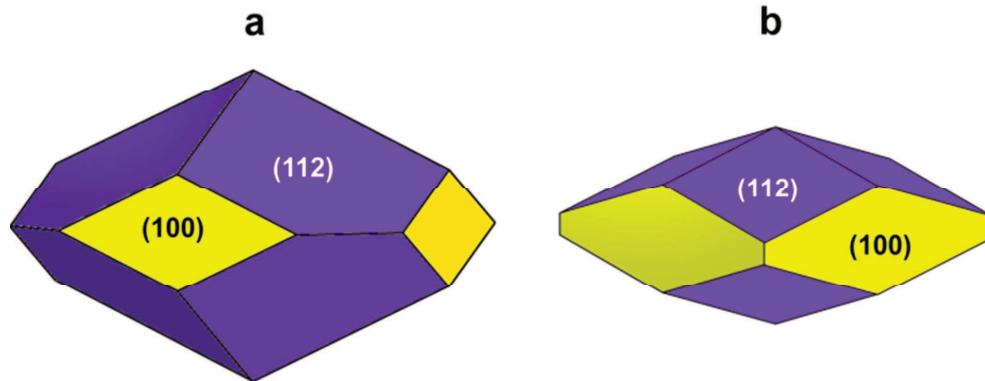


Figure 23. Reconstruction de Wulff du cristal LFO en présence d'eau. Faces violettes : surfaces (112) ; Faces jaune: surfaces (100) et (001) à 300 K (a) et à 700 K (b).

La nature des surfaces exposées dans le nano-cristal de Wulff reste la même à 300 K et 700 K. Pourtant, leur importance relative varie, ce qui se traduit par une modification de la forme de la particule. La surface (112), qui est plus stabilisée par la présence d'eau que la surface (100), est logiquement plus présente à 300K. Cette dernière représente en effet 80% de la surface totale à 300 K contre 60 % à 700K.

L'adsorption dissociative de l'eau est la plus favorable sur les surfaces exposées (112) et (100). Comme il l'a nous l'avons expliqué dans la partie précédente sur les énergies de formation des surfaces déshydratées, la géométrie des deux surfaces exposées est différente. En conséquence, les sites d'adsorption peuvent être différents.

5 Conclusion

En conclusion, les calculs théoriques prenant en compte les effets de températures et de pression indiquent que les surfaces exposées sont les surfaces (121) et (100) et ce, en présence ou en absence d'eau dans le milieu. La surface la plus étudiée précédemment - (010) - est polaire et nous avons montré qu'elle n'est pas stable en dépit des reconstructions envisagées. Cette surface (010) n'est par ailleurs pas stabilisée par l'adsorption d'eau à sa surface.

Les deux surfaces (121) et (100) seront donc utilisées dans la suite de l'étude pour examiner la réactivité de la pérovskite en catalyse trois voies. Ces deux surfaces exposent à la fois du lanthane et du fer. Elles paraissent donc particulièrement intéressantes car, au-delà de leurs aspects de stabilité énergétique, la plupart des structures ordonnées d'oxyde de fer ou de lanthane (comme l'hématite α -Fe₂O₃, la magnétite ou La₂O₃) ne sont à l'origine d'aucune activité catalytique significative en catalyse 3 voies.

La présence en surface des deux éléments La et Fe peut donc permettre de réaliser une catalyse redox grâce au fer, métal de transition pouvant se trouver dans plusieurs états d'oxydation (typiquement +III, +II, et 0). Par ailleurs, la coexistence en surface des éléments fer et lanthane permet également d'obtenir des effets géométriques, comme par exemple l'espacement des sites d'adsorption ou encore les interactions à longue distance. En effet, la sphère de coordination du lanthane est étendue et, comme nous l'avons vu pour l'eau, on peut mettre en évidence des sites d'adsorption pontant entre le fer et le lanthane.

Les différences géométriques de ces deux surfaces et leurs résultantes - différences dans les géométries et énergie d'adsorption - font que l'on ne peut pas déterminer à priori quelle surface est la plus pertinente pour l'étude de la réactivité de LaFeO₃. De ce fait, les deux surfaces (100) et (121) seront prises en considération dans l'étude de l'activité de LaFeO₃ et l'établissement des mécanismes réactionnels impliqués lors de la catalyse 3 voies.

Bibliographie :

- 1 Padilla. J., Vanderbilt. D., Surface Science, 1998, 418, 64.
- 2 Piskunov. S., Kotomin. E.A., Heifets. E., Maier. J., Eglitis. R.I., Borstel. G., Surface Science, 2005, 575, 75.
- 3 Heifets. E., Eglitis. R.I., Kotomin. E.A., Maier. J., Borstel. G., Physical Review B, 2001, 64, 235417.
- 4 Asthagiri. A., Sholl. D.S., Journal of Chemical Physics, 2002, 116, 9914.
- 5 Kimura. S., Yamauchi. J., Tsukada. M., Watanab. S., Physical Review B, 1995, 51, 11049.
- 6 Ochs. T., Kostlmeier. S., Elsasser. C., Integrated Ferroelectrics, 2001, 32, 959.
- 7 Heifets. E., Eglitis. R.I., Kotomin. E. A., Maier. J., Borstel. G., Surface Science, 2002, 513, 211.
- 8 Evarestov. R.A., Bandura. A.V., Alexandrov. V.E., Physical Status Solidi (b), 2006, 243, 2756.
- 9 Evarestov. R. A., Bandura. A. V., Alexandrov. V.E., Surface Science, 2007, 601(8), 1844.
- 10 Sun. L., Hu. J., Qin. H., Zhao. M., Fan. K., Journal Physical Chemistry C, 2011, 115, 5593.
- 11 Sun. L., Hu. J., Gao. F., Qin. H., Applied Surface Science, 2011, 257, 8692.
- 12 Wang. Y., Cheng. H.-P., Journal Physical Chemistry C, 2013, 117, 2106.
- 13 Muller. O., Roy. R., The Major Ternary Structural Families, Crystal chemistry of non-metallic materials ed. Springer-Verlag, 1974, 4.
- 14 Koehler. W.C., Wollan. E.O., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 2(2), 100-106.
- 15 Shivakumara. C., Solid State Communications, 2006, 139 (4), 165-169, doi: 10.1016/j.ssc.2006.05.030.
- 16 Zasada. F., Piskorz. W., Cristol. S., Paul. J.-F., Kotarba. A., Sojka. Z., Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114 (50), 22245-22253.
- 17 Koehler. W.C., Wollan. E.O., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1957, 2(2), 100-106.
- 18 Carlotto. S., Natile. M.M., Glisenti. A., Vittadini. A., Surface Science, 2015, 633, 68-76.
- 19 Lee. Y.-L., Kleis. J., Rossmeisl. J., Morgan. D., Physical Review B: Condensed Matter Material Physics, 2009, 80.
- 20 Perdew. J. P., Burke. K., Ernzerhof. M., Physical Review Letters, 1996, 77(18), 3865.
- 21 Anisimov. I., Aryasetiawan. F., Lichtenstein. A. I., Journal Physical Condensed Matter, 1997, 9, 767.
- 22 Chen. H., Ding. Y.-H., Yu. H.-T., Xie. Y., Journal Physical Chemistry C, 2015, 119, 9364. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01282.
- 23 Wulff. G., Zeitschrift für Kristallographie Minerals, 1901, 34, 449-530.
- 24 Zhao. J., Liu. Y., Li. X., Lu. G., You. L., Liang. X., Liu. F., Zhang. T., Du. Y., Sensors and Actuators B, 2013, 181, 8022013.
- 25 Parida. K. M., Reddy. K. H., Martha. S., Das. D. P., Biswal. N., International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(22), 12161.

Chapitre 4 Réactivité de la pérovskite LaFeO_3 en catalyse trois voies.

Il a été montré dans le chapitre précédent, consacré à l'état de surface de la pérovskite LaFeO_3 , que les surfaces exposées sous vide sont les surfaces (121) et (100). Ces dernières sont également les plus stables en présence d'eau qui est un des constituants des gaz d'échappement. Les données expérimentales montrent que, sur pérovskite, la réduction de NO en N_2 est l'étape la plus difficile à réaliser¹. Cette réaction n'a lieu qu'à des températures plus élevées que les réactions d'oxydation de CO. Pour améliorer l'activité des catalyseurs, il est donc primordial d'optimiser le système catalytique vis-à-vis de la réduction de NO.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réactivité des surfaces de l'orthoferrite de lanthane pour les réactions se déroulant lors de la catalyse trois voies. Rappelons ici que la catalyse trois voies, comme son nom l'indique, a trois fonctions ; la réduction du monoxyde d'azote (NO) en diazote (N_2), l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO_2) et l'oxydation des hydrocarbures imbrûlés en CO_2 et H_2O . La réalisation simultanée de ces réactions est difficile à mettre en œuvre. En effet, si l'oxydation de la plupart des hydrocarbures dans les conditions opératoires ne présente pas de difficultés particulières, la coexistence de la réaction d'oxydation du CO et la réduction de NO requiert un système catalytique particulier. Il s'agit donc d'optimiser à la fois les conditions opératoires, par un contrôle de la composition des mélanges réactifs à la sortie du moteur, et la composition du catalyseur.

Dans une première partie nous présenterons les résultats de calculs d'énergie d'adsorption sur les surfaces (121) et (100) et, le cas échéant, les énergies de dissociation de petites molécules jouant un rôle actif dans la catalyse 3 voies *i.e.*; CO, NO, NO_2 , CO_2 et N_2 . Les énergies d'adsorption seront définies par rapport à l'énergie des molécules en phase gaz. Les énergies de dissociation correspondront à l'énergie de la réaction suivante :



Dans une seconde partie, nous nous intéresserons au couple de réaction (oxydation de CO / réduction de NO) qui joue un rôle central dans la catalyse trois voies. Cet aspect permettra d'apporter des éléments à la compréhension des propriétés oxydo-réductrices des surfaces (121) et (100) de LaFeO_3 . Enfin, le calcul des énergies de réaction de étapes élémentaires permet enfin de déterminer

quelles sont les étapes fortement endothermiques et donc thermodynamiquement non favorables. Il est alors possible de proposer un mécanisme réactionnel qui évite les étapes très endothermiques.

1 Etude des étapes élémentaires : énergies d'adsorption et de dissociation de molécules pertinentes sur la surface de LaFeO_3 .

Dans un premier temps nous nous intéresserons à la géométrie et à l'évolution des charges atomiques lors de l'adsorption de molécules réactives. Dans un deuxième temps, nous étudierons des réactions élémentaires pouvant intervenir lors de la catalyse trois voies en portant une attention particulière à celles pouvant être cinétiquement déterminantes.

Les calculs de répartition des charges ont été effectués au moyen d'une analyse de Bader^{2,3,4} de la densité électronique. L'analyse de Bader est une méthode de partition de l'espace basée sur la densité électronique. Cette méthode permet de définir des régions de l'espace attribuées à un atome particulier. Le nombre d'électron(s) porté par chaque atome est alors égal à l'intégrale de la densité électronique dans la région associée à ce dernier. Plus précisément, le gradient de densité électronique est assimilé à un flux. Il est alors possible de définir les surfaces de flux nul. Comme les atomes correspondent à des maxima de densité électronique, il existe systématiquement une telle surface entre deux atomes voisins. L'ensemble de ces surfaces de flux nul va donc diviser l'espace en régions qui ne seront occupées que par un seul atome. Une propriété atomique sera définie comme l'intégrale sur cet espace de la fonction appropriée.

Cette méthode présente l'avantage de ne pas dépendre directement de la base utilisée pour calculer la densité et de tenir compte des propriétés des éléments, contrairement aux analyses de type Voronoï⁵ qui ne sont basées que sur des considérations géométriques.

1.1 Adsorption et dissociation de H_2

Le dihydrogène est un réducteur présent dans le milieu réactionnel (0.16-0.3_{vol}%), il est aussi utilisé pour évaluer expérimentalement la réductibilité d'une surface lors d'une réduction programmée en température (TPR). L'étude de son adsorption permet de comprendre les mécanismes de la réduction des surfaces. Les résultats des géométries et transferts de charge sont rassemblés dans la Figure 1.

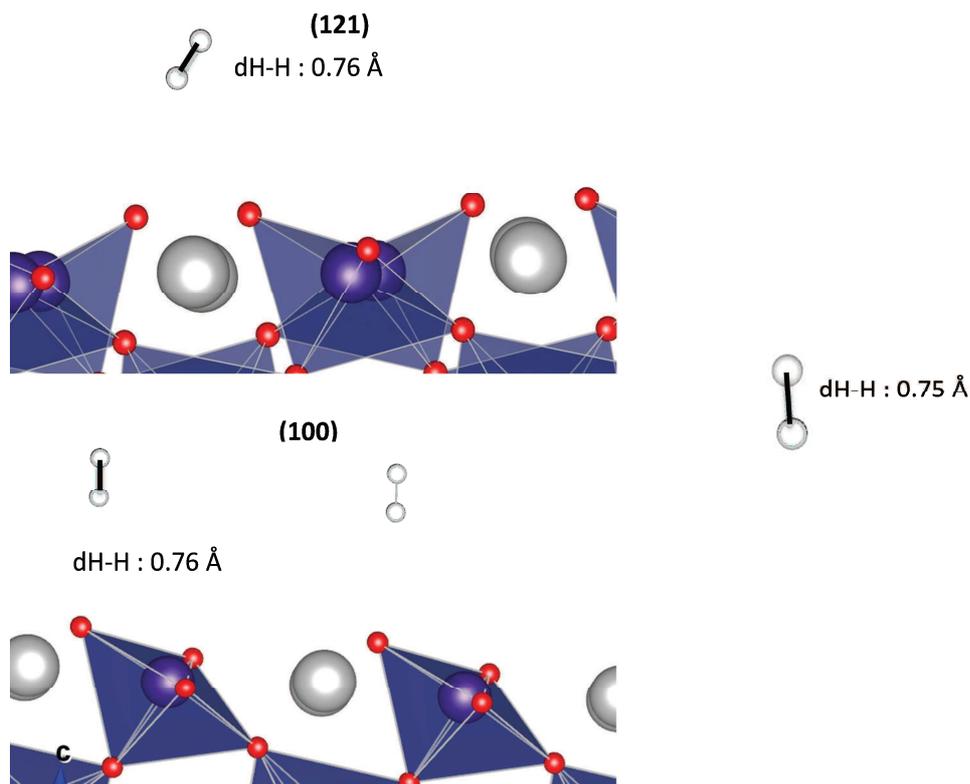


Figure 1 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt caractéristiques de l'adsorption de H_2 sur la surface (121), en haut et sur la surface (100), en bas, de $LaFeO_3$. A droite, les paramètres de la molécule en phase gaz. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge.

La géométrie de l'adsorption de H_2 témoigne d'un processus de physisorption sur les deux surfaces, caractérisée par des distances interatomiques élevées entre un hydrogène et un oxygène de la surface. En effet, les distances $d_{(H...O)}$ calculées s'élèvent à 2.45 et 2.48 Å pour les surfaces (121) et (100), respectivement.

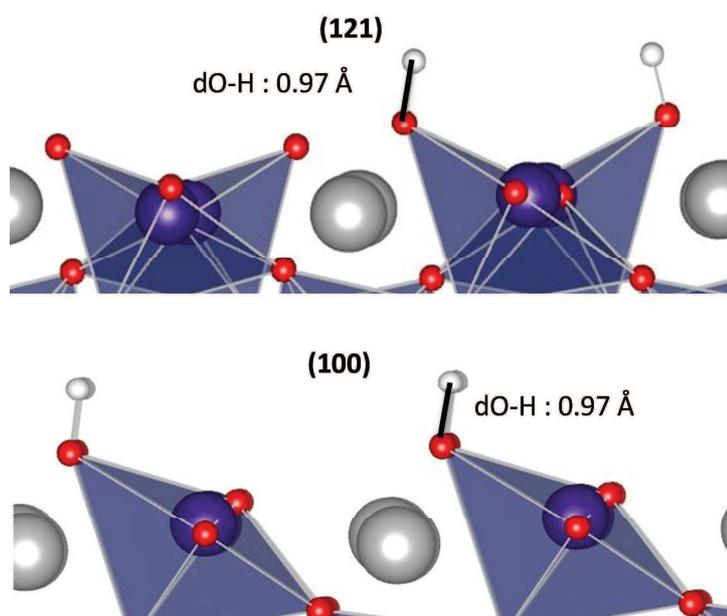


Figure 2 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de la dissociation de H_2 sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge.

Les géométries obtenues après dissociation de H₂ sur les surfaces (121) et (100) sont présentées sur la Figure 2. Cette dissociation se produit sur les oxygènes de surfaces et se caractérise par une longueur de liaison d_(O-H) de 0.97 Å sur les deux surfaces étudiées et correspond à la formation de groupements hydroxyles. La taille de la cellule utilisée pour décrire la surface (121) est deux fois plus grande que celle choisie pour la surface (100), en conséquence, les taux de recouvrement seront différents pour les 2 surfaces lors de l'adsorption d'une molécule.

	Surface de LaFeO ₃	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption (eV)	-0.05	-0.05
Énergie de dissociation (eV)	-1.29	-1.58

Tableau 1 : Energies d'adsorption et de dissociation d'une molécule de dihydrogène sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

La dissociation à partir d'une molécule de H₂ physisorbée est exothermique. Les énergies de réaction sont égales à -1.29 et -1.58 eV pour les surfaces (100) et (121), respectivement (Tableau 1). Ces valeurs montrent qu'il n'y a pas de limitation thermodynamique à la dissociation de H₂ et que ces surfaces sont facilement réduites. La différence d'énergie provient du taux de recouvrement car à taux de recouvrement identique (1) l'énergie de dissociation est de 1.38 eV sur la surface (121).

Le Tableau 52 regroupe les informations sur la répartition des charges pour l'adsorption de H₂. Les charges notées **H de H₂** correspondent aux charges portées par les deux hydrogènes de H₂. Les charges notées **1^{ère} couche des O** sont les charges moyennes de la première couche des oxygènes ; appelé dans le chapitre précédent oxygène de sur-surface. Il y en a 2 pour la surface (100) et 4 pour la surface (121), comme on peut le voir sur la Figure 4. Les charges dénommées **O du bulk** sont les charges moyennes des oxygènes des couches intermédiaires de la surface (8 pour la surface (100) et 16 pour la surface (121)). Les charges appelées **Fe portant l'H** désignent les charges des fer adsorbant ici l'hydrogène. Les charges notées **Fe première couche** correspondent aux charges des atomes fer de la première couche de la surface ne portant pas de molécule adsorbée (1 pour la surface (100) et 2 pour la surface (121)). La notation **Fe du bulk** fait référence aux charges moyennes des ions fer des couches intermédiaires de la surface (8 pour la surface (100) et 16 pour la surface (121)). Les charges notées **Fe dernière couche** sont les charges moyennes des atomes de fer de la dernière couche de la surface (2 pour la surface (100) et 4 pour la surface (121)). Ces fers présentent une faible différence de charge ; moins de 0.01 électron de différence, avec les fers de la première couche de la surface (relaxée) et pourront ainsi servir de point de comparaison lors de l'adsorption de molécule. Cette nomenclature sera conservée pour tous les tableaux de répartition des charges.

Charge portée par les entités significatives lors de l'adsorption de H ₂			
Surface	Charge (Bader)		
	(100)	(121)	H ₂ gaz
H de H ₂	0.04/-0.05	0.06/-0.06	0
1 ère couche des O	-1.18	-1.17	
O du bulk	-1.27	-1.27	
Fe portant l'H	1.64	1.66	
Fe première couche	1.64	1.66	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.64	1.64	

Tableau 2 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption d'H₂ sur les surfaces et en phase gaz.

Dans le cas de l'adsorption de H₂, dont les charges calculées pour les groupes décrits plus haut sont présentées sur le Tableau 2, il s'agit d'une physisorption. En effet, il n'y a pas de transfert de charge et peu d'interactions avec les surfaces. La légère polarisation de la molécule de dihydrogène est due au champ généré par les atomes d'oxygène voisins.

Charge H ₂ dissocié		
Surface	Charge (Bader)	
	(100)	(121)
H de H ₂	1.00	1.00
1 ère couche des O	-1.73	-1.73/-1.24
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant l'H	1.31	1.31
Fe première couche	1.30	1.62
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 3 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de la dissociation de H₂ sur les surfaces.

Le Tableau 3 regroupe les données relative aux charges de Bader après la dissociation de H₂, deux électrons ont été transférés sur les deux surfaces (réduction à deux électrons). Les atomes d'oxygène de surface sont les espèces chimiques qui se réduisent majoritairement. En effet les électrons sont principalement transférés sur les oxygènes de surface portant l'hydrogène à hauteur de 0.5 électron environ par oxygène. Pour la surface (121) les deux autres oxygènes ne change pas de charge (-1.24 électron contre 1.23 sur la surface nue). Quant au fer il y a un transfert de 0.3 électron sur les fer adjacent au group OH et 0.1 pour les autres (cas de la surface (121)). Il s'agit ici probablement d'une limitation de l'approche de Bader qui attribue toute la densité électronique des hydrogènes à l'oxygène porteur ce qui induit une charge fausse sur l'hydrogène et l'oxygène mais bonne sur le groupement OH car il est parfois difficile de définir le point critique entre les deux atomes lors de l'utilisation de pseudo-potential sur l'hydrogène. La charge des groupes hydroxyles

OH. -0.73 électrons sur les deux surfaces et ainsi vérifié que la charge totale du groupement est cohérente.

1.2 Adsorption et dissociation d'O₂

Le dioxygène est un gaz réactif présent à différentes proportions selon la composition « riche » ou « appauvrie » du mélange introduit dans le moteur. La teneur en oxygène varie entre 0.63_{vol}% dans un milieu dit « riche » en carburant à 0.94_{vol}% en milieu dit « appauvri ». En conditions stœchiométriques, l'oxygène représente 0.8_{vol}%.

L'étude de l'adsorption et de la dissociation de l'oxygène moléculaire contenu dans la phase gazeuse est particulièrement intéressante car elle permet d'étudier l'oxydation de la surface et donc d'évaluer son caractère réducteur.

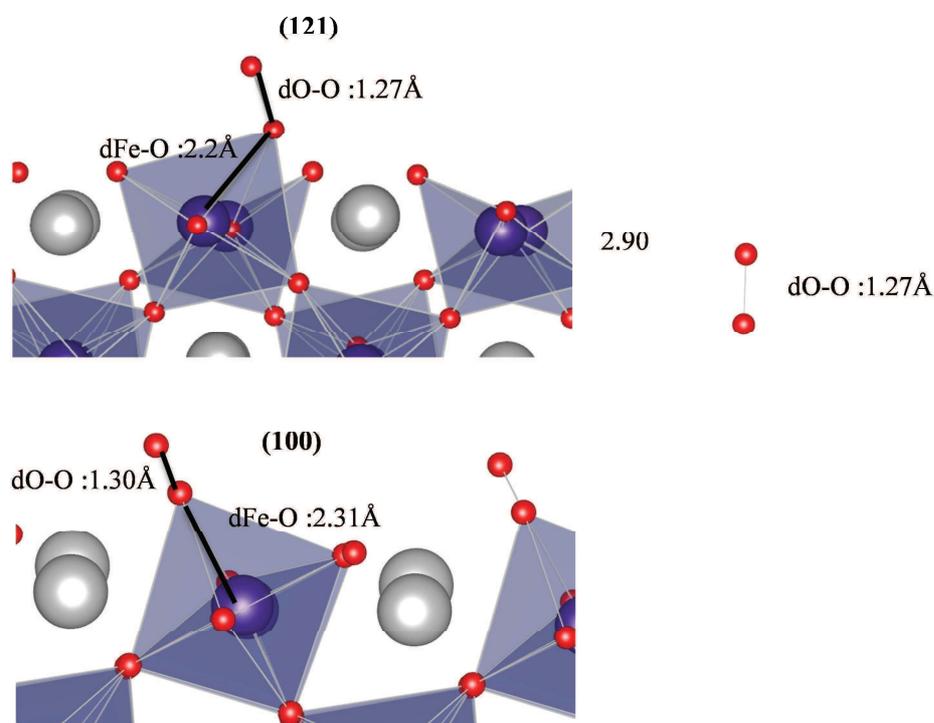


Figure 3 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de O₂ sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Géométrie de la molécule de O₂ en phase gaz; droite. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge

La Figure 3 présente les géométries d'adsorption du dioxygène sur les surfaces (121), haut et (100), bas.

Les distances $d_{(Fe-O)}$ pour l'adsorption d'O₂ sont très proches sur les deux surfaces. La principale différence provient de l'angle que forme la molécule de dioxygène avec l'octaèdre du fer. On peut observer qu'une légère élongation de la distance $d_{(O-O)}$ se produit lors de l'adsorption sur la surface (100). Cet effet est sans doute dû à un meilleur recouvrement des orbitales π^* de O₂ avec les orbitales d du fer puisque les atomes de fer et d'oxygènes sont alignés.

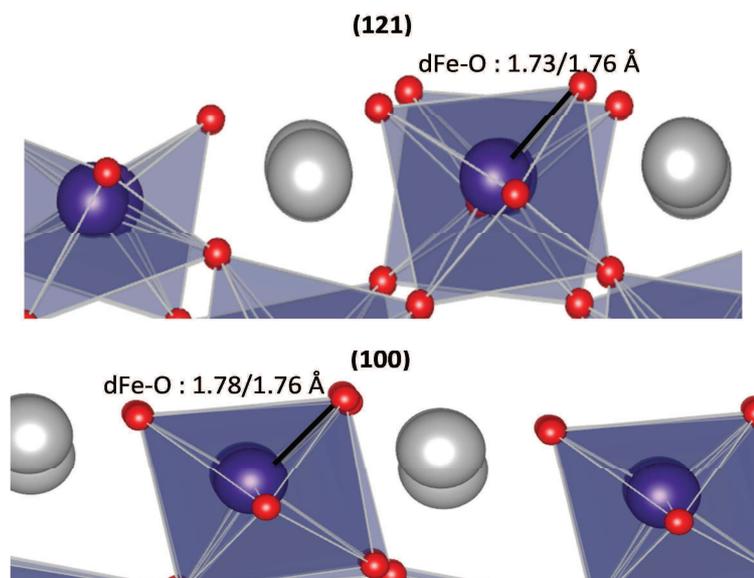


Figure 4 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de la dissociation de O₂ sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge

La Figure 4 révèle la géométrie de la dissociation du dioxygène sur les surfaces (121) et (100).

En partant de la géométrie précédente, il est possible de dissocier les molécules d'oxygène sur la surface. Pour les deux surfaces étudiées, les atomes d'oxygène se placent dans les sites vacants afin de compléter la sphère de coordination des atomes de fer. On peut noter qu'après la dissociation du dioxygène sur les surfaces (121) et (100), les deux atomes d'oxygène provenant de la molécule O₂ sont non équivalents. En effet, les distances $d_{(Fe-O)}$ ne sont pas identiques. Dans le cas de la surface (121) où la distorsion des octaèdres FeO₆ reconstitués en surface est la plus marquée, les distances $d_{(Fe-O)}$ calculées sont de 1.76 et 1.73 Å.

Nous avons calculé ces énergies d'adsorption de l'oxygène moléculaire sur les deux surfaces ainsi que l'énergie de la dissociation de l'oxygène moléculaire en partant de la molécule adsorbée. Les résultats sont résumés dans le Tableau 4.

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption (eV)	-0.24	-0.34
Energie de dissociation (eV)	-0.60	-0.22

Tableau 4 : Energies d'adsorption et de dissociation d'une molécule de dioxygène sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Nous pouvons voir que les énergies d'adsorption non dissociatives sont faibles sur les deux surfaces (121) et (100) égale à 0.34 eV et 0.24 eV respectivement. La réaction de dissociation de l'oxygène moléculaire sur les deux surfaces est exothermique avec en énergie de réaction pour la surface (100) 0.60 eV et pour la surface (121) 0.22 eV. Cette réaction est donc favorisée thermodynamiquement puisque dans ce cas, il s'agit d'une réaction en phase condensée. Il n'y a donc pas de limitations thermodynamique à la réaction et l'oxydation de la surface sera limitée par l'adsorption compétitive d'autre molécule (adsorption faible) et la cinétique de la réaction (énergie d'activation). On retrouve

aussi que la surface (121) est plus réductrice/moins oxydante que la surface (100). La répartition des charges elle permet de mieux comprendre l'oxydation de la surface. Le Tableau 5 présente les charges sur l'oxygène lors de l'adsorption d'O₂. Le processus d'oxydation a débuté puisqu'il y a eu transfert respectivement de 0.5 électron et 0.3 électron des surfaces (100) et (121) vers la molécule de dioxygène. Ce résultat est en accord avec la plus forte rétro-donation sur la surface (100)

Charge O₂ adsorbé			
	Charge (Bader)		
Surface	(100)	(121)	O ₂ gaz
O de O₂	-0.21/-0.33	-0.02/-0.27	0.05/-0.05
1^{ère} couche des O	-1.22	-1.18	
O du bulk	-1.27	-1.27	
Fe portant l'O	1.70	1.70	
Fe première couche	1.72	1.68	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.64	1.64	

Tableau 5 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption d'O₂ sur les surfaces et en phase gaz.

Comme le montre le Tableau 6, après dissociation, le transfert de charge est plus important. Pratiquement deux électrons sont transférés de la surface vers les oxygènes adsorbés. Pour la surface (100), qui comporte deux atomes de fer terminaux par maille élémentaire, le taux de recouvrement final est d'un atome oxygène par atome de fer. Cette adsorption dissociative d'accompagne d'une forte variation formelle du nombre d'oxydation des ions de surfaces.

L'origine des électrons est atypique car ces derniers proviennent des atomes de fer, qui se réduisent d'environ 0.15 électron, et majoritairement des atomes d'oxygène de surface 0.2 pour la surface (100) environ et 0.1 électron pour la surface (121). Le reste étant partagé par les autres oxygènes des premières couches atomiques.

Charge O₂ dissocié		
	Charge (Bader)	
Surface	(100)	(121)
O de O₂	-0.95/-1,00	-0.94/-0.93
1 ère couche des O	-1.05	-1.13
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant l'O	1.79	1.77
Fe première couche	1.79	1.78
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.62	1.64

Tableau 6 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de la dissociation d'O₂ sur les surfaces.

La densité d'états (DOS) de ces oxygènes est d'ailleurs différente des oxygènes de surface, comme le montre la Figure 5. Sur cette DOS, les états d'énergie inférieur à -10eV correspondent majoritairement à des orbitales 2s des oxygènes alors que les états compris entre -10 et 0 eV sont centrés sur les orbitales 2p. On peut aussi constater une interaction entre les orbitales 3d des atomes de fer de surface et les 2p des oxygènes de O_2 .

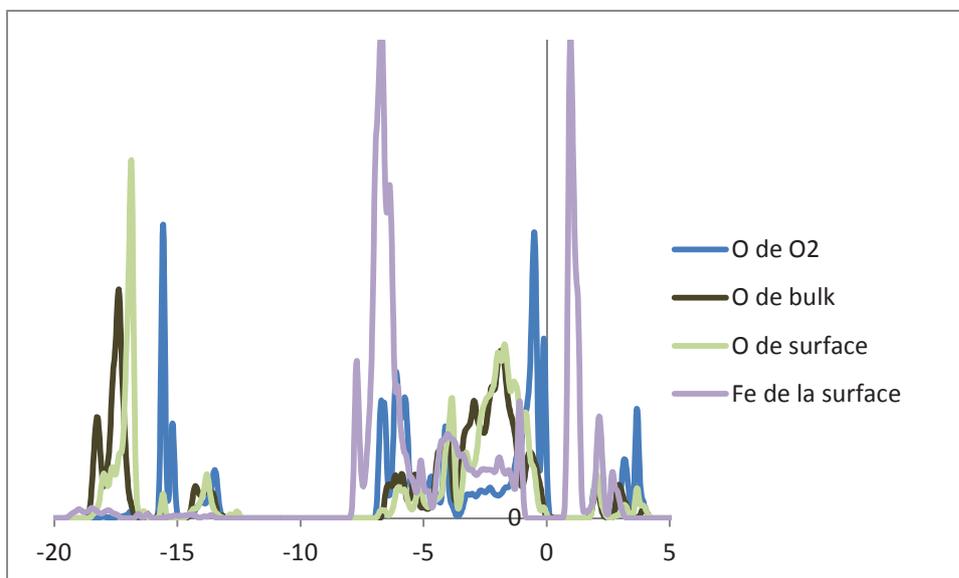


Figure 5: Densités d'état de l'état dissocié de O_2 sur la surface (121) des atomes d'oxygène provenant de la molécule de O_2 (bleu), des oxygènes du bulk (marron), des fer de la surface (violet) et des oxygènes de la surface (vert)

Dans des études de réactivité centrées sur les processus d'oxydation en présence d' O_2 , il faudra alors prendre en compte ces différences et le fait que tout oxygène supplémentaire produira des oxygènes non équivalents à ceux de surface.

1.3 Adsorption et dissociation de NO

Dans l'étude de la réactivité de la pérovskite $LaFeO_3$ en catalyse trois voies, la réduction de NO en N_2 nous intéresse particulièrement car, expérimentalement, cette réaction est proposée comme étant l'étape cinétiquement déterminante⁵ pour un catalyseur à base de pérovskite. Le mécanisme le plus simple pour réduire NO en N_2 est de dissocier NO puis de recombiner les atomes d'azote à la surface. Les oxygènes servent à oxyder les hydrocarbures imbrulés et le monoxyde de carbone. Ce mécanisme est communément admis pour la réduction de NO sur les métaux nobles tel que le rhodium⁷ et est transposable sur les surfaces oxydes.

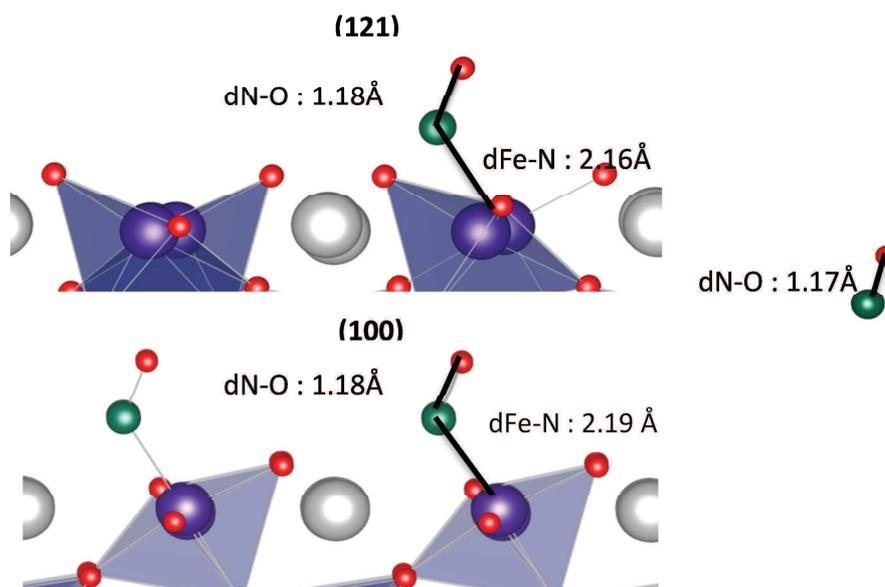


Figure 6 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de NO sur les surfaces (121) ; haut, (100) ; bas et NO en phase gaz (à droite). Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les azotes sont représentés en vert

La géométrie de l'adsorption de NO est présentée sur la Figure 6 pour les surfaces (121) et (100). La géométrie de l'adsorption est similaire pour les deux surfaces avec des distances $d_{(Fe-N)}$ de 2.16 et 2.19 Å pour les surfaces (121) et (100) respectivement. Une légère élongation se produit également lors de l'adsorption de NO. Pour les deux surfaces, le site d'adsorption du NO est similaire, la distance $d_{(N-Fe)}$ est la même, seul l'angle de l'azote avec le plan de la surface défini par la position moyenne des fers est différent : 121° pour la surface (121) et 140° pour la surface (100). La géométrie coudée du ligand nitrosyle est généralement attribuée aux complexes du fer à champs relativement fort et à haute valeur du spin, ce qui est cohérent avec des ions fers +III placés dans un environnement constitué d'oxygène⁶. La magnétisation sur le fer portant l'azote est de 3.88 contre 3.92 sur une surface nu, ce qui confirme une adsorption haut spin.

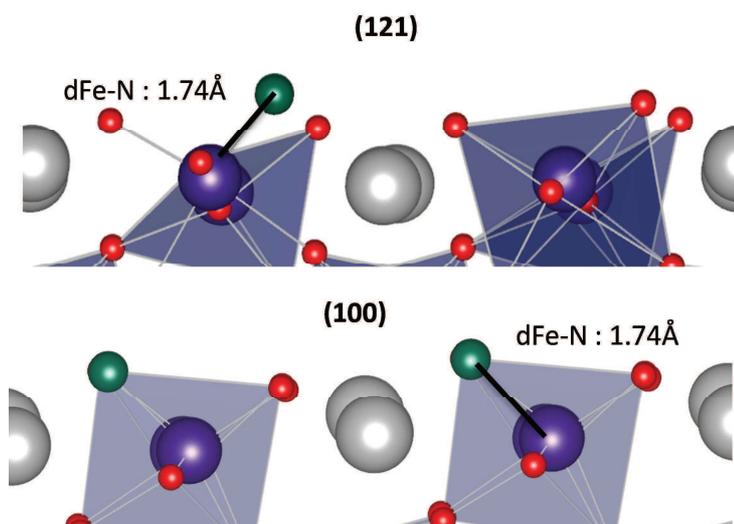


Figure 7 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de la dissociation de NO sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbones sont représentés en vert.

La dissociation de NO sur les surfaces (121) et (100) conduit aux géométries présentées dans la Figure 7. Les azotes et les oxygènes résultants de cette dissociation sont proches des positions des oxygènes manquant pour compléter les octaèdres autour des atomes de fer. En effet, les distances $d_{(Fe-N)}$ et $d_{(Fe-O)}$ provenant de la dissociation de NO sont de 1.74 et 1.76 Å, respectivement. Ces valeurs sont assez proches de la distance $d_{(Fe-O)}$ de surface, qui s'élève à 1.78 Å.

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption (eV)	-0.55	-0.58
Énergie de dissociation (eV)	3.02	3.48

Tableau 7 : Energies d'adsorption et de dissociation d'une molécule de monoxyde d'azote sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Les résultats des calculs d'énergie d'adsorption et de dissociation de NO sont présentés dans le Tableau 7. L'adsorption est exothermique pour les deux surfaces avec des énergies d'adsorption de 0.55 et 0.58 eV pour les surfaces (100) et (121), respectivement. La réaction de dissociation sur la surface, quant à elle, est très endothermique avec une énergie de réaction de 3.48 eV pour la surface (121) et de 3.02 eV pour la surface (100). Cette dissociation n'est pas réalisable dans les conditions de la catalyse et ne peut pas être une des étapes élémentaires du cycle catalytique de la réduction de NO sur les surfaces de pérovskites.

Après dissociation de NO, en termes de géométrie, les distances caractéristiques sont très proches sur les deux surfaces. Le transfert de charge est également similaire sur les deux surfaces, que ce soit avant ou après dissociation.

Charge NO adsorbé			
Surface	Charge (Bader)		
	(100)	(121)	NO gaz
N de NO	0.95	0.98	1.17
O de NO	-1.13	-1.03	-1.17
1 ère couche des O	-1.22	-1.22	
O du bulk	-1.27	-1.27	
Fe portant l'N	1.67	1.68	
Fe première couche	1.67	1.68	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.62	1.64	

Tableau 8 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption de NO sur les surfaces et en phase gaz.

Le Tableau 8 présente les valeurs de charge des atomes lors de l'adsorption de NO comparées aux charges portées par l'azote et l'oxygène de NO en phase gaz. Si l'on compare ces valeurs, on peut déterminer que le transfert de charge est d'environ 0.2 électron de la surface vers la molécule durant l'adsorption de la surface (100) et de 0.05 électron pour la surface (121).

Charge NO dissocié		
Surface	Charge (Bader)	
	(100)	(121)
N de NO	1.67	1.67
O de NO	-0.99	-0.93
1 ère couche des O	-1.15/1.21	-1.13/1.21
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant l'N	1.67	1.67
Fe première couche	1.68	1.68
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 9 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de la dissociation de NO sur les surfaces.

Lors de la dissociation (Tableau 9), il y a environ 0.7 électrons transférés à la surface par NO. Ce transfert est en partie compensé par la présence de l'oxygène provenant de NO. Ce dernier n'est pas équivalent aux oxygènes de surface, même s'il a été initialement placé sur un site structural vacant. En effet, il présente une différence de charge de 0.3 électron par rapport aux autres atomes d'oxygène. Nous avons donc affaire à une réaction incluant un processus d'oxydoréduction impliquant environ 0.9 électrons.

Par ailleurs la modification de la polarisation de spin des fers reflète le transfert de charge important de l'atome de fer vers la molécule de monoxyde d'azote. En effet la magnétisation sur les orbitales 3d du fer après l'adsorption de NO est de 3.88 et 3.84 pour les surfaces (121) et (100) contre 3.93 sur la surface nue et 4.00 dans le bulk. Après la dissociation les magnétisations de l'orbitales d du fer sont de 3.14 et 3.23 pour les atomes de fer portant l'azote. Ceux sont des configurations à haut spin qui montrent que les atomes de fer ont bien été oxydés durant la dissociation.

En conclusion, la dissociation de NO sur les surfaces (121) et (100) de la pérovskite LaFeO₃ n'est pas possible selon le processus envisagé. Dans les phases oxydes, les oxygènes de réseau peuvent parfois participer à la réactivité⁶ dans des mécanismes de type Mars et van Krevelen. La formation de ces lacunes en oxygène correspond formellement à une réduction de la surface. La réduction de la surface devrait donc augmenter le pouvoir réducteur de la surface ce qui est primordial lors de la dissociation de NO. Dans la suite de ce chapitre cette possibilité va donc être étudiée comme alternative à la réaction sur la surface.

1.4 Adsorption et dissociation de NO₂ en NO + O

La réaction de dissociation de NO₂ en NO et O constitue la réaction inverse de l'oxydation de NO en NO₂ sur une surface oxydée. Cette formation de NO₂ peut avoir lieu en milieu particulièrement oxydant⁷. Cette réaction d'oxydation de NO doit être évitée lors du fonctionnement du catalyseur. Nous allons donc l'étudier pour voir s'il existe une limitation thermodynamique pour cette réaction à la surface du catalyseur.

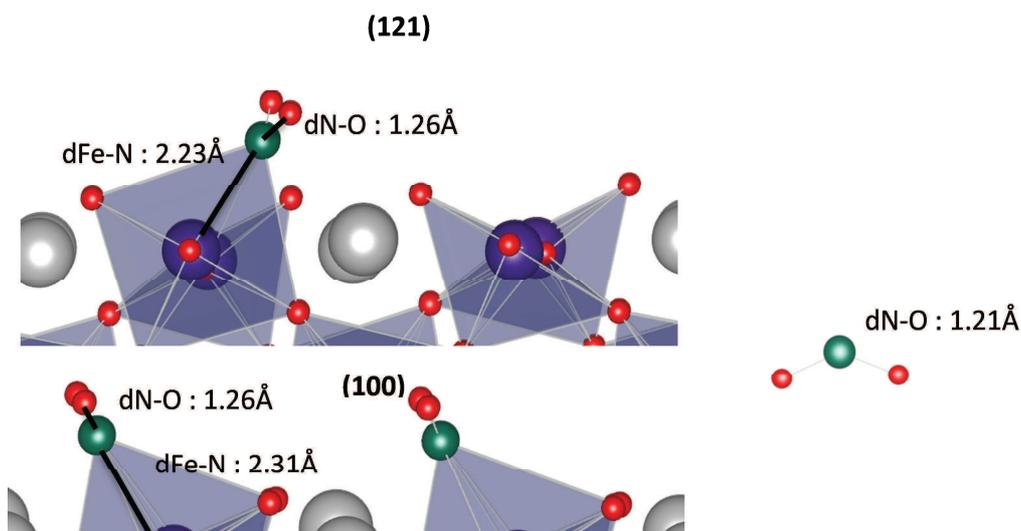


Figure 8 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de NO_2 sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Et de la molécule NO_2 (droite). Les atomes de fer sont au centre des octaédres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les azotes sont représentés en vert

La géométrie de l'adsorption de NO_2 sur les surfaces (121) et (100) est présentée en Figure 8. Cette adsorption se fait par l'azote sur un des atomes de fer. La molécule complète la sphère de coordination du fer. Quel que soit le point de départ de l'optimisation, la molécule est coude avec un angle proche de 120° (de 117 - 121°). Cette adsorption s'accompagne d'un allongement des liaisons $d_{(\text{N}-\text{O})}$ de 0.05 \AA . Ceci traduit une interaction forte entre la molécule et les surfaces. On constate par ailleurs que la distance $d_{(\text{Fe}-\text{N})}$ n'est pas la même entre les deux surfaces avec 2.23 \AA pour la surface (121) contre 2.16 \AA pour la surface (100), Ce résultat se traduit par une énergie d'adsorption plus forte sur la surface (121) que sur la surface (100) (cf Tableau 10).

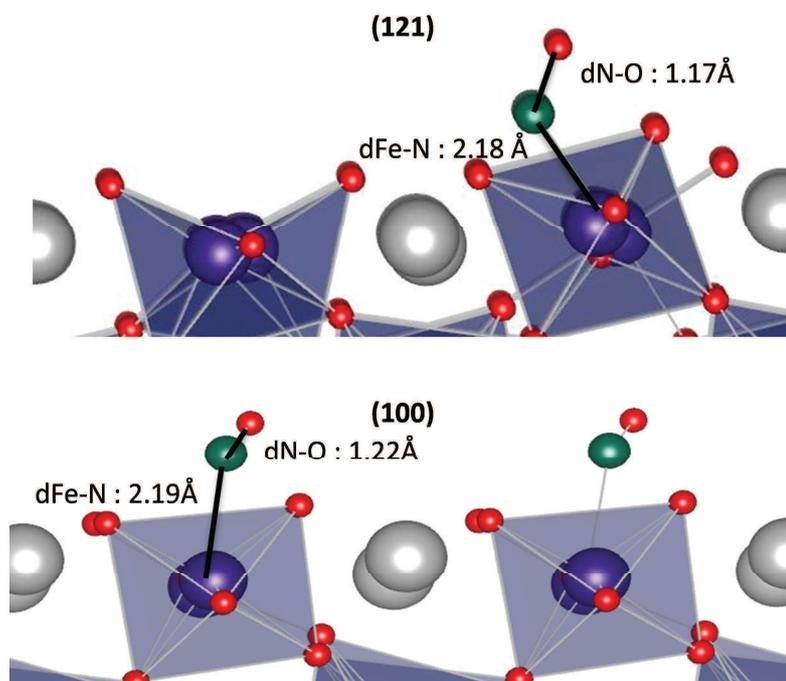


Figure 9 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de la dissociation de NO_2 sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas en $\text{NO} + \text{O}$. Les atomes de fer sont au centre des octaédres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les azotes sont représentés en vert

La géométrie de la dissociation de NO₂ en NO+O sur les surfaces (121) et (100) est présentée dans la Figure 9. Les géométries des deux surfaces sont comparables, par exemple les distances d_(Fe-N) calculées sont de 2.18 Å et 2.19 Å pour les surfaces (121) et (100), respectivement et sont similaires aux géométries d'adsorption sur les surfaces parfaites. Ce qui montre que les effets stériques des atomes oxygènes de surfaces sont faibles.

	surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption en eV	-0.18	-0.87
Énergie de dissociation en eV	0.98	1.32

Tableau 10 Energies d'adsorption et de dissociation d'une molécule de dioxyde d'azote sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

La réaction de dissociation de NO₂ (à partir de NO₂ adsorbé) est endothermique, comme en atteste le Tableau 10. En effet, les énergies de réaction sont Δ_rE= 1.32eV et Δ_rE= 0.98 eV pour les surfaces (121) et (100), respectivement. Cette forte endothermicité rend, par conséquent, cette réaction impossible dans les conditions opératoires pour la surface (121) et difficile pour la surface (100). La différence importante existante entre ces deux surfaces peut être expliquée la plus grande énergie d'adsorption de NO₂ sur la surface (121) et par la plus faible interaction de l'oxygène avec cette même surface.

Ces résultats montrent aussi qu'il n'y a pas de limitation thermodynamique à l'oxydation de NO en NO₂ (réaction inverse) en milieu oxydant sur ces surfaces.

Charge NO ₂ adsorbé			
Surface	Charge (Bader)		
	(100)	(121)	NO ₂ gaz
N de NO₂	0.61	0.62	0.72
O de NO₂	-0.59/-0.54	-0.57/-0.53	-0.36
1 ère couche des O	-1.18	-1.18	
O du bulk	-1.27	-1.27	
Fe portant l'N	1.71	1.70	
Fe première couche	1.62	1.69	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.64	1.64	

Tableau 11 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption de NO₂ sur les surfaces et en phase gaz.

Les chargées de Bader calculées lors de l'adsorption de NO₂ sur les surfaces sont résumées sur le Tableau 11. On observe un transfert de charge d'environ 0.5 électron de la surface vers la molécule, en accord avec le caractère radicalaire et oxydant de la molécule de dioxyde d'azote.

Lors de la dissociation de NO₂, une différence apparait dans le comportement des deux surfaces quand on étudie la répartition des charges.

Charge NO₂ dissocié (NO+O)		
	Charge (Bader)	
Surface	(100)	(121)
N de NO₂	1.06	0.92
O de NO₂; O sur NO/ O sur la surface	-1.16/-0.99	-1.06/-0.53
1 ère couche des O	-1.06	-1.10
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant l'N	1.78	1.69
Fe première couche	1.71	1.67
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 12 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de la dissociation de NO₂ sur les surfaces

Le Tableau 12 montre que la dissociation de NO₂ adsorbé en NO+O induit un transfert d'électrons avec la surface. Les charges portées par les groupements NO sont pour les deux surfaces, -1.09 sur la surface (100) et -0,67 sur la surface (121), ce qui si l'on compare avec la molécule adsorbé traduit un transfert de 0.48 électron et 0.19 électron de la surface à NO lors de la dissociation. Les charges portées par les atomes après dissociation de NO₂ adsorbé en surface sont telles que seuls les états d'oxydation de N et O du NO varient de manière significative (environ une charge de + 0.4 et - 0.5, respectivement).

1.5 Adsorption de CO

Le CO est une molécule présente de 0.5 vol % (mélange appauvri) à 0.9 vol % (mélange riche) environ dans le milieu réactionnel de la catalyse trois voies. C'est une des molécules-cible de la catalyse 3 voies et cette dernière doit être oxydé en CO₂.

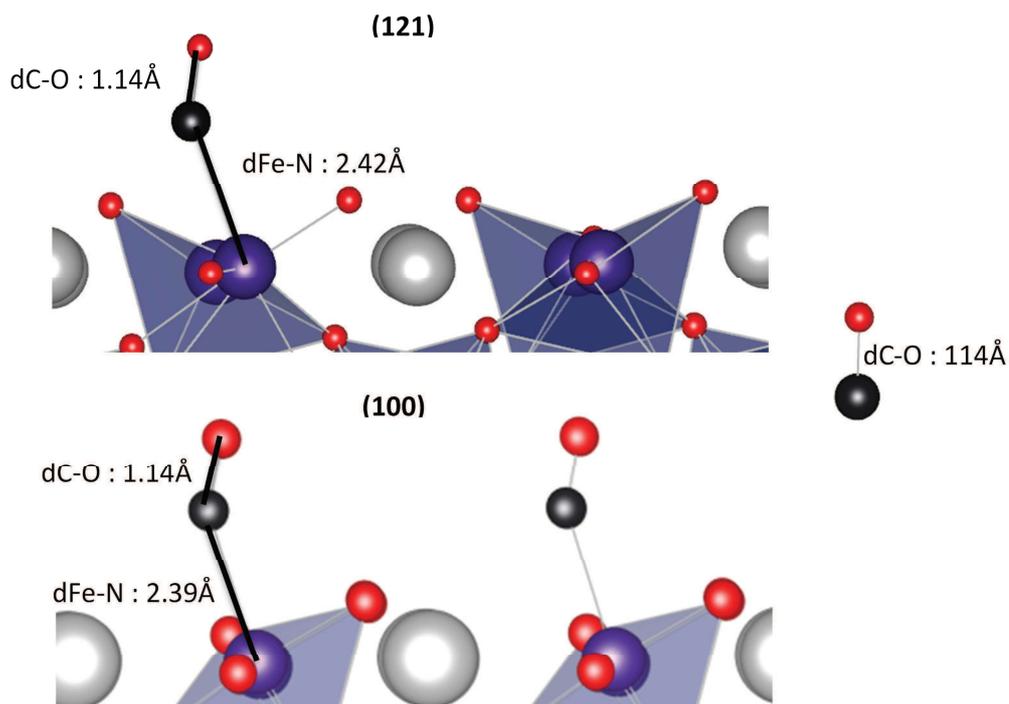


Figure 10 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de CO sur les surfaces (121) ; haut, (100) ; bas et gaz (droite). Les atomes de fer sont au centre des octaédres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbones sont représentés en noir.

La géométrie de l'adsorption de CO sur les surfaces (121) et (100) est présentée en Figure 10. Cette adsorption a lieu sur un site fer et se fait par l'atome de carbone en adoptant une géométrie pratiquement linéaire. Comme dans le cas de l'adsorption de NO, les géométries d'adsorption sur les 2 surfaces (121) et (100) sont proches.

Le Tableau 13 regroupe les données énergétiques de l'adsorption de CO sur les deux surfaces (121) et (100).

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption (eV)	-0.20	-0.25

Tableau 13 : Energies d'adsorption de CO sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Les énergies d'adsorption de CO sont comparables pour les surfaces (100) et (121). Ces énergies sont faibles et analogues à celles obtenues pour l'adsorption de CO sur les sites insaturés de l'alumine⁸ ainsi que sur des ions fer +II dans des environnements oxydes mais pour lesquels les distances $d_{(Fe-C)}$ étaient plus courtes en raison d'un plus faible encombrement stérique⁹.

Charge CO adsorbé			
	Charge (Bader)		
Surface	(100)	(121)	CO gaz
C de CO	1.73	1.75	1.88
O de CO	-1.77	-1.76	-1.88
1 ère couche des O	-1.22	-1.21	
O du bulk	-1.27	-1.27	
Fe portant le C	1.62	1.68	
Fe première couche	1.66	1.68	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.62	1.64	

Tableau 14 : Répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption de CO sur les surfaces et en phase gaz.

La valeur relativement faible de l'énergie l'interaction entre le CO et la surface est cohérente avec le faible transfert électronique du à l'adsorption. La molécule de CO reste globalement neutre (Tableau 14) et les charges portées par les atomes ne varient pratiquement pas, ce qui permet d'exclure une compensation des effets de donation et de rétrodonation.

1.6 Adsorption de CO₂

Le CO₂ et l'eau sont des molécules présentes en grande quantité dans les gaz d'échappement. A titre d'exemple, il y a 15_{vol}% de CO₂ dans la charge réactionnelle du test-type de catalyse 3 voies utilisé dans le cadre du projet NEXT-GEN-CAT¹. Le CO₂ est par ailleurs une molécule connue pour affecter la fortement morphologie la pérovskite LaFeO₃. En effet, Masatomi et al ont proposé que le CO₂ puisse réagir avec de lanthane de surface partiellement hydraté pour former des carbonates^{10,11}. Même si actuellement il n'y a pas de compréhension claire de la structure et la morphologie de la phase carbonate de lanthane formée. Cette dernière peut être constituée par exemple d'entités isolées sur la surface de la pérovskite ou encore se présenter comme une couche superficielle amorphe de carbonate de lanthane provenant d'ions lanthane qui auraient démixés de la pérovskite. La phase carbonate de lanthane est systématiquement observée sur des composés LaFeO₃ remis à l'air, comme en atteste sa signature, toujours apparente, dans les spectres infrarouge et XPS (carbone 1s) de l'orthoferrite de lanthane¹². La formation de cette phase carbonatée est probablement à l'origine d'une diminution de la réactivité de la pérovskite car elle bloque l'accès au site de la réaction.

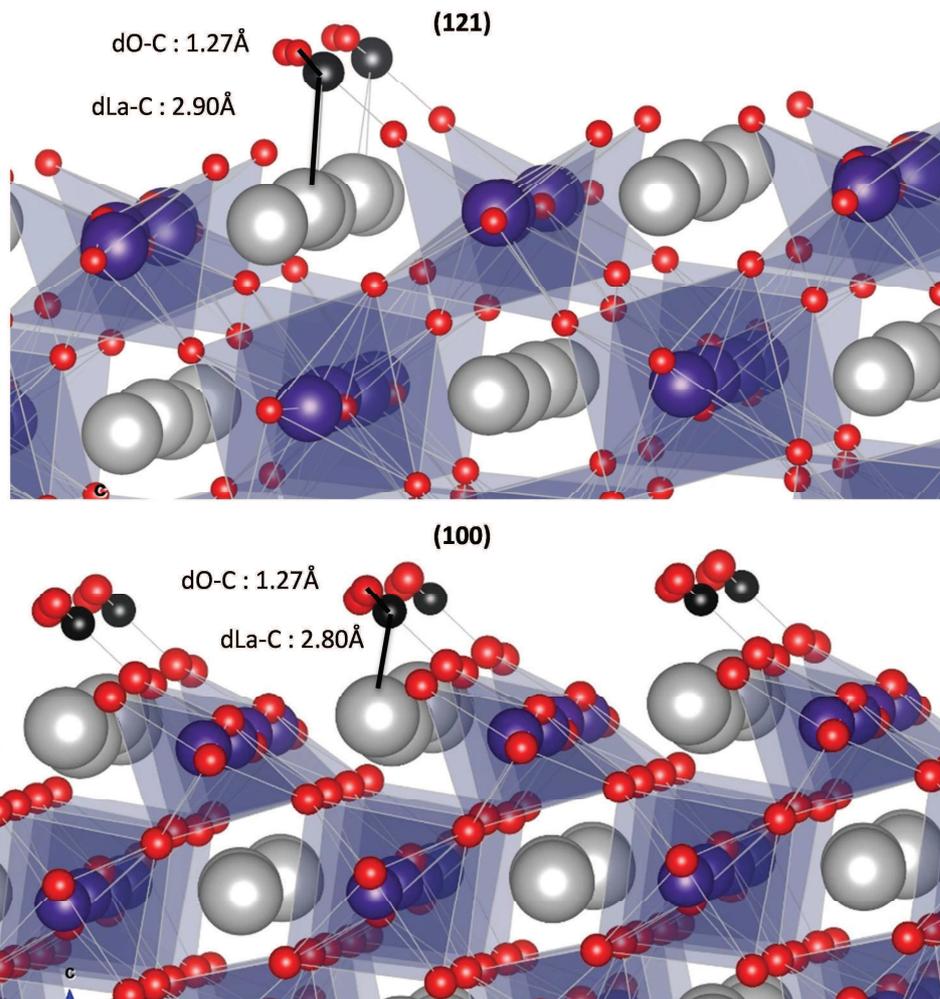


Figure 11 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de CO₂ sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbones sont représentés en noir.

Le dioxyde de carbone s'adsorbe sur les atomes de lanthane. Les distances entre le carbone du CO₂ et le lanthane sont voisines de 2.80 Å comme le montre la Figure 11. Les distances $d_{(C-O)}$ sont de 1.27 Å pour les O du CO₂ et 1.39 avec l'oxygène de surface pour les deux surfaces. L'angle \widehat{OCO} du CO₂ est de 128° pour la surface (100) et 129° pour la surface (121). En conclusion les géométries sont proches sur les deux surfaces en termes de distances de liaisons et d'angles. Seule la distance entre le lanthane et le carbone est un peu différente.

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption sur site carbonate (eV)	-0.45	-0.50
Énergie d'adsorption sur site fer (eV)	-0.05	-0.07

Tableau 15 : Energies d'adsorption de CO₂ sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

L'adsorption du CO_2 a été étudiée sur plusieurs sites potentiels ; l'adsorption coude un site fer de la surface et l'adsorption sur un site lanthane pour former un carbonate. L'adsorption sous forme de carbonate apparait comme étant la plus stable avec une énergie d'adsorption de 0.45 eV sur la surface (100) et 0.50 eV sur la surface (121) (Tableau 15). La Figure 11 représente la géométrie de l'adsorption sous forme de carbonate. Ces valeurs d'énergie d'adsorption peuvent être comparées à l'adsorption sur site fer avec -0.05 eV sur les deux surfaces. Sur les sites fer le CO_2 reste en configuration sp, ce qui explique la faible énergie d'adsorption. La conclusion est que l'adsorption de CO_2 sur site fer n'est favorable sur aucunes des deux surfaces.

Les interactions sont fortes entre le dioxyde de carbone et la surface comme le montre à la fois le changement de géométrie et d'hybridation du carbone. Les interactions entre le carbone et le lanthane et le fer sont visible sur les DOS. La Figure 12 montre qu'il existe une interaction faible entre les orbitales du fer et l'orbitales 2p du carbone à environ -9,3 eV. Cette interaction se retrouve sur la DOS du lanthane à la même énergie. On observe de plus l'apparition d'un pic à -7,2 eV, tout en bas de la bande large qui est associé à une augmentation de la DOS en haut de la même bande.

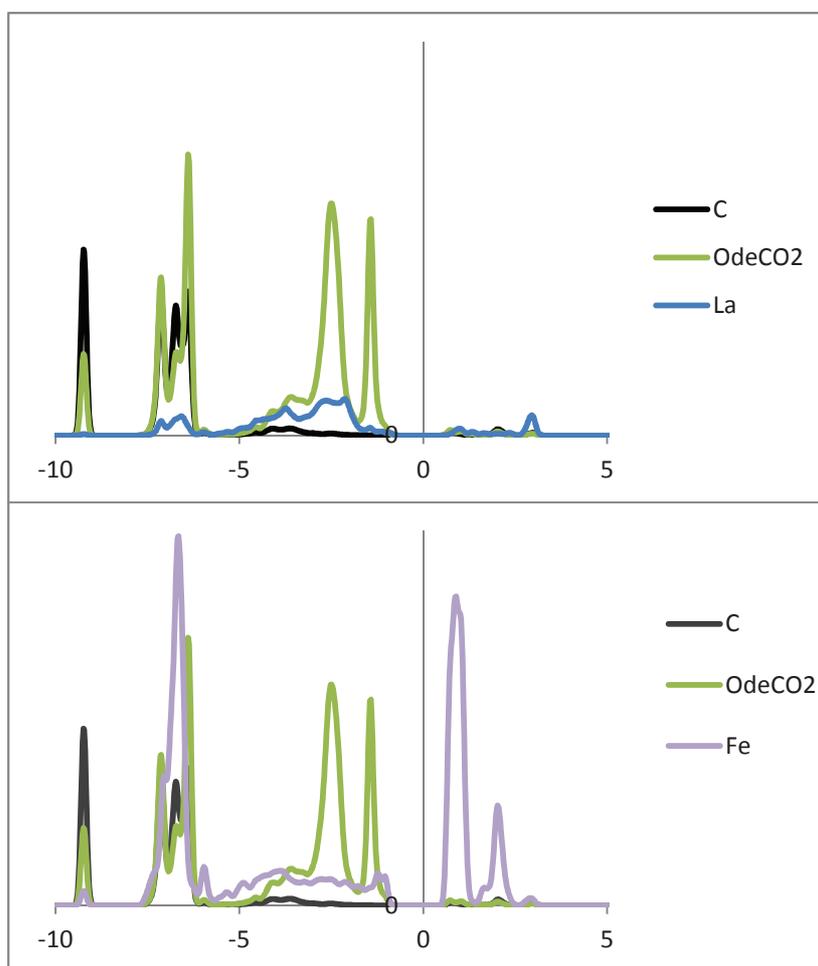


Figure 12 : Densités d'état de l'adsorption de CO_2 sur la surface (121) des atomes d'oxygène provenant de la molécule de CO_2 (vert), des carbone de la molécule de CO_2 (marron), du lanthane de la surface (bleu) et du fer de la surface (violet)

L'énergie d'adsorption pour ce mode est comparable aux énergies obtenues pour les autres molécules étudiées mais, dans ce cas, l'absorption a lieu sur le lanthane et non le fer. On peut supposer que l'effet inhibiteur directeur du CO_2 sur l'adsorption des autres molécules sera faible. Par contre, ce mode d'absorption peut être à l'origine de la formation de carbonates par échange d'oxygène entre le fer et le carbone et expliquer la présence d'un excès de lanthane en surface constaté par spectroscopie de photoélectrons induit par rayon X¹³.

Le CO_2 est un gaz constituant du mélange réactionnel mais est aussi un produit de réaction souhaité lors de l'oxydation de CO. Un des mécanismes possibles pour l'oxydation de CO est l'oxydation par une surface préalablement oxydée, puisque que nous avons montré plus haut qu'il était thermodynamiquement possible d'oxyder les surfaces (121) et (100) par dissociation de O_2 sur ces surfaces.

1.7 Adsorption et dissociation de CO_2 en $\text{CO}+\text{O}$.

Nous avons vu précédemment qu'un objectif de la catalyse trois voies est l'oxydation de CO en CO_2 . Cette réaction d'oxydation de CO sur une surface oxydée est la réaction inverse de celle que nous présentons ici, c'est-à-dire l'adsorption et la dissociation de CO_2 en $\text{CO}+\text{O}$.

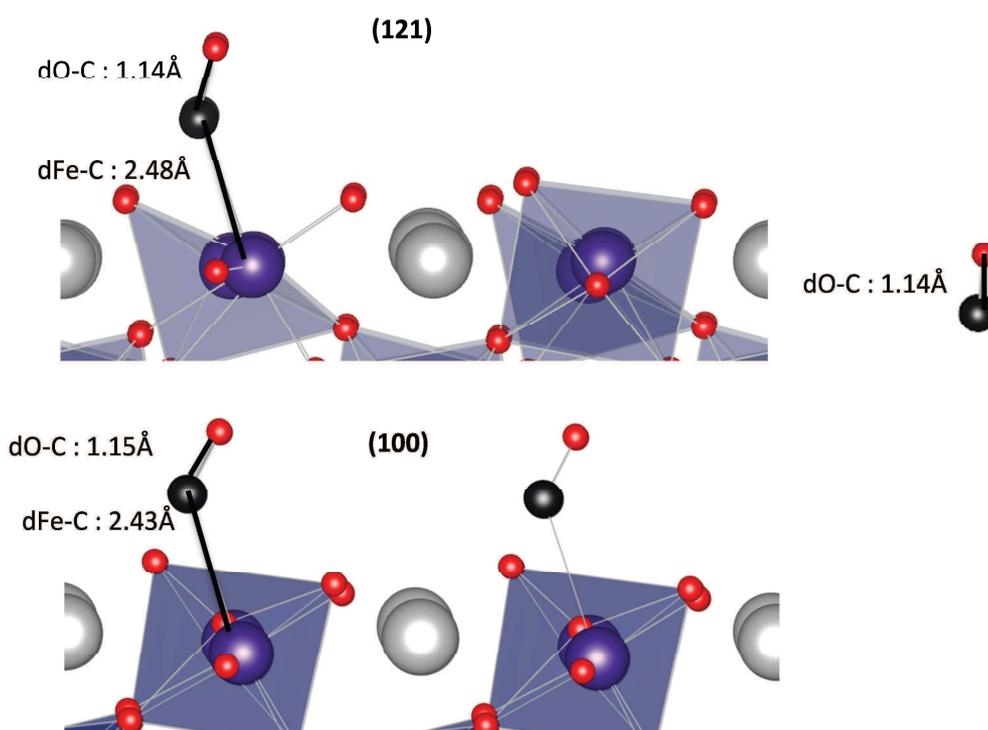


Figure 13 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de CO sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas oxydées. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbones sont représentés en noir.

L'adsorption de CO_2 a été présentée dans la partie précédente (Figure 11). L'état final de la réaction ($\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$) est représenté sur la Figure 13. Le mode d'adsorption le plus stable du CO sur une surface oxydée est un mode η_1 sur le fer. Les géométries obtenues sont similaires aux géométries sur les surfaces parfaites et traduit une très faible rétrodonation de la surface oxydée vers le CO. Les adsorptions sur les deux surfaces sont exothermiques et similaires (0.18 eV pour la surface (100) et 0.23 eV pour la surface (121)).

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie de dissociation en eV	3.13	3.51

Tableau 16 Energies d'adsorption et de dissociation d'une molécule de dioxyde de carbone sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Comme il est indiqué dans le Tableau 16, la réaction de dissociation du CO₂ adsorbé (CO₂ adsorbé donne CO+O adsorbé) est très endothermique. La réaction inverse d'oxydation de CO sur surface oxydée est, quant à elle, très favorable thermodynamiquement, avec des énergies de réaction de $\Delta rE = -3.51$ eV et -3.13 eV pour les surfaces (121) et (100), respectivement. Ces énergies peuvent être comparés à la celles de la réaction en phase gaz qui est de -2.83 eV. La réaction CO (ads) +O (ads) donne CO₂ est plus exothermique sur la surface puisque les molécules de dioxygène sont déjà activées à la surface.

Lors de l'adsorption de CO₂, il y a un transfert de charge entre la surface et les molécules (environ 0.4 électron) comme le montre le Tableau 17. Le transfert se fait surtout entre le carbone et les atomes d'oxygène qui vont former le CO₂.

Charge CO ₂ adsorbée		
Surface	Charge (Bader)	
	(100)	(121)
C de CO	1.28	1.41
O de CO₂	-0.83	-0.90
1 ère couche des O	-1.12	-1.17
O du bulk	-1.25	-1.25
Fe portant l'C	1.62	1.60
Fe première couche	1.67	1.69
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 17 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption d'CO₂ sur les surfaces

La répartition des charges de CO adsorbé sur les surfaces oxydées issue de la dissociation de CO₂ est présentée dans le Tableau 18. Lors de la dissociation de CO₂ un transfert d'environ 0.2 électron entre la molécule et la surface.

Charge CO adsorbé sur surface oxydée			
	Charge (Bader)		
Surface	(100)	(121)	CO gaz
C de CO	1.74	1.83	1.78
O de CO	-0.95	-1.02	-1.78
1 ère couche des O	-1.12	-1.11	
O du bulk	-1.25	-1.26	
Fe portant l'C	1.78	1.77	
Fe première couche	1.75	1.75	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.64	1.64	

Tableau 18 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption de CO sur les surfaces oxydée et en phase gaz.

En conclusion, l'oxydation de CO est possible sur les surfaces (121) et (100) pré-oxydée. Les limitations cinétiques doivent néanmoins être étudiées avant de pouvoir conclure sur l'importance de cette réaction dans la catalyse trois voies. Un mécanisme alternatif est l'oxydation de CO directement par les oxygènes de la surface. Cette réaction est étudiée dans le chapitre suivant.

1.8 Adsorption de CO₂ sur une surface lacunaire

Nous avons vu précédemment que la dissociation de NO sur la surface nue n'est pas possible. Il est donc indispensable de proposer un mécanisme alternatif puisque la réduction de NO est observée expérimentalement. Si on suppose un mécanisme de type Mars et van Krevelen, courant pour les oxydes, des lacunes de surface en oxygène peuvent être les sites actifs pour la dissociation de NO. La formation de ces lacunes peut s'effectuer au cours du cycle catalytique durant l'oxydation d'une molécule du milieu.

Dans le milieu réactionnel de la catalyse trois voies, les éléments réducteurs sont le monoxyde de carbone et les hydrocarbures imbrûlés. Dans cette partie nous allons considérer CO comme potentiel agent permettant la formation d'une lacune en oxygène.

La géométrie de l'adsorption de CO sur la surface a été présentée en Figure 10 pour les surfaces (121) et (100). La formation d'un site lacunaire en oxygène se produit lors de l'oxydation de CO en CO₂. Dans la suite, nous nous intéressons aux propriétés du CO₂ formé alors qu'il est encore adsorbé sur la surface lacunaire ainsi formée.

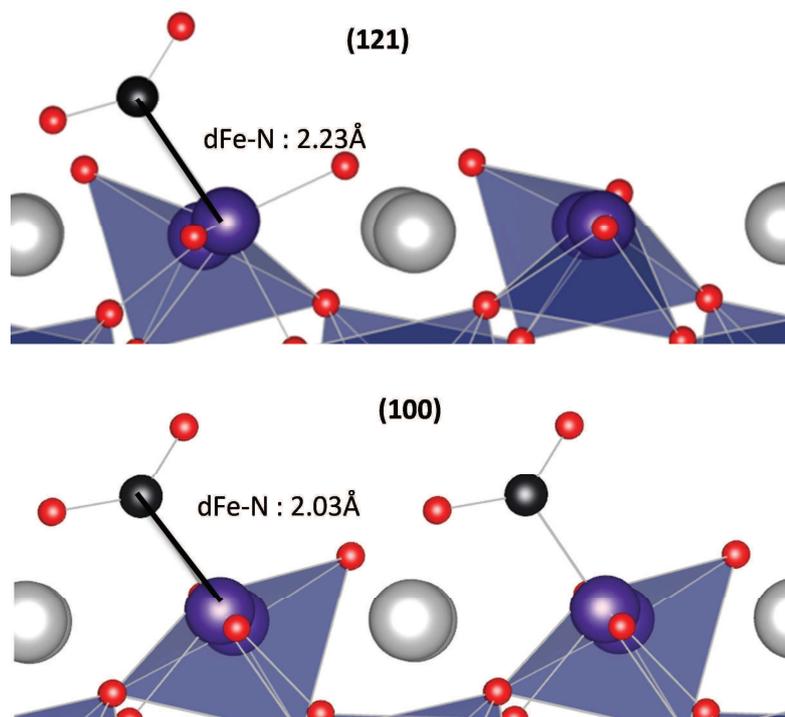


Figure 14 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de formation de CO₂ et d'une lacune en oxygène sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaédres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbones sont représentés en noir.

L'adsorption de CO₂ sur les surfaces lacunaires en oxygène (Figure 14) est très différente de l'adsorption sur surface non lacunaire. La géométrie du CO₂ est proche de celle la phase gaz puisque la molécule est pratiquement linéaire. Une différence importante existe entre les géométries des CO₂ sur les surfaces lacunaires entre les deux surfaces (121) et (100) avec notamment une différence dans la distance $d_{(Fe-C)}$ de 0.2 Å. Cette différence de distance peut être expliquée par la géométrie différentes des deux surfaces ; alternance des oxygènes de sur-surface sur la (121) et un encombrement stérique inférieur sur la (100) autour du CO₂ et par le taux de lacune de la surface (1'oxygène manquants pour 4 et 2 fer pour les surfaces (121) et (100) ; la distance $d_{(Fe-C)}$ passe à 2.15 Å si on double la taille de la maille de la surface 100). L'adsorption sur un site carbonate (lanthane) sur une surface lacunaire en oxygène a aussi été testée, la thermochimie est défavorable avec une énergie d'adsorption voisine de 0.2 eV (0.22 et 0.19 eV pour les surface (100) et (121) respectivement). Il se produit par ailleurs un raccourcissement des liaisons La-O par rapport à la surface sans lacune de 0.1 Å (distance finale de 2.80 Å et 2.71 Å pour les surfaces (121) et (100).)

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption (eV)	-0.20	-0.25
Énergie de formation de CO ₂ (eV)	0.14	0.11

Tableau 19 : Energies d'adsorption de CO et de formation de CO₂ et d'une lacune en oxygène sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Le Tableau 19 regroupe les données énergétiques de l'oxydation de CO en CO₂ sur les surfaces (121) et (100). La réaction d'oxydation est pratiquement athermique et n'est donc pratiquement pas limitée thermodynamiquement. Cette réaction peut être à l'origine de la formation de lacunes en oxygène à la surface du catalyseur.

Charge de CO₂ et O_{lacune}		
	Charge (Bader)	
surface	(100)	(121)
C de CO₂	2.73	3.51
O de CO₂	-1.92/-1.76	-2.13/-2.01
1 ère couche des O	-1.19	-1.19
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant le C	1.43	1.23
Fe première couche	1.57	1.57
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.62	1.62

Tableau 20 : Répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de la formation de CO₂ et d'une lacune en oxygène sur les surfaces.

Le transfert de charge après la formation de CO₂ et d'une lacune en oxygène est différent entre les deux surfaces (cf Tableau 20). On observe par ailleurs une répartition des charges différentes au sein de la molécule CO₂ avec une charge plus importante sur le C pour le CO₂ sur la surface (121). Par ailleurs la magnétisation de la surface reste en haut spin avec 3.36 et 3.03 sur le fer porteur de la lacune contre 3.93 sur la surface nue.

En conclusion la formation d'une lacune en oxygène est thermodynamiquement possible lors de l'oxydation de CO en CO₂

1.9 Adsorption de NO et dissociation sur un site lacunaire en O

La dissociation de NO sur les surfaces exposées de la pérovskite n'est pas possible sur la surface nue, Il est possible par contre que les sites lacunaire en oxygène jouent le rôle de site actif pour une surface réduite. Nous allons nous intéresser dans cette partie, à cette possibilité en étudiant la dissociation de NO sur un site lacunaire en O.

La formation d'une lacune en oxygène pour former ½ d'O₂ est très endothermique sur les surfaces (121) et (100) (3.88 et 3.90 eV respectivement). Ces énergies sont élevées, il est donc peu probable que les lacunes se forment spontanément selon cette réaction. Il est donc nécessaire de faire intervenir un réducteur comme par exemple CO qui rend cette réduction de la surface pratiquement athermique.

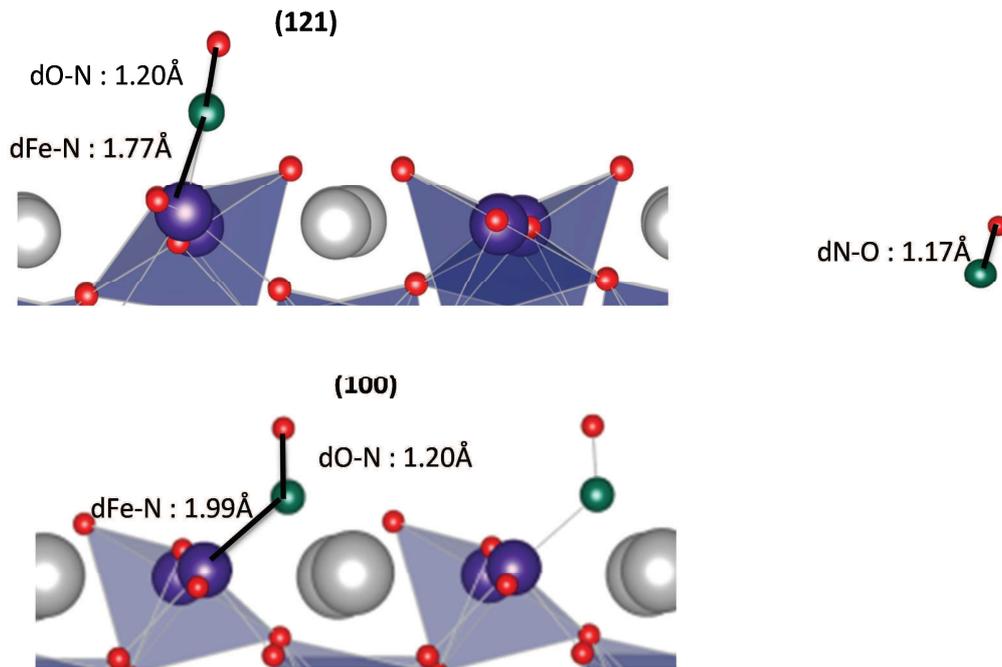


Figure 15 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'adsorption de NO sur les surfaces (121) ; haut, (100) ; bas et sur des sites lacunaire en oxygène et gaz (droite). Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les azotes sont représentés en vert

La géométrie de l'adsorption de NO sur les surfaces (121) et (100) lacunaire en oxygène est présentée sur la Figure 15. Les géométries sont différentes sur les deux surfaces. Tout d'abord pour la surface (121), la distance $d_{(Fe-N)}$ est de 1.77Å alors qu'elle est de 1.99 Å sur la surface (100). Il y a aussi une différence importante dans l'angle des octaèdres avec des angles de 175° et 157° pour les surfaces (100) et (121) respectivement. Ces différences sont dues la morphologie des surfaces (alternance ou non des oxygènes et angles de l'octaèdre avec le plan des lanthanes de la surface) mais aussi à la l'évolution des taux de recouvrement et de lacune entre les deux surfaces.

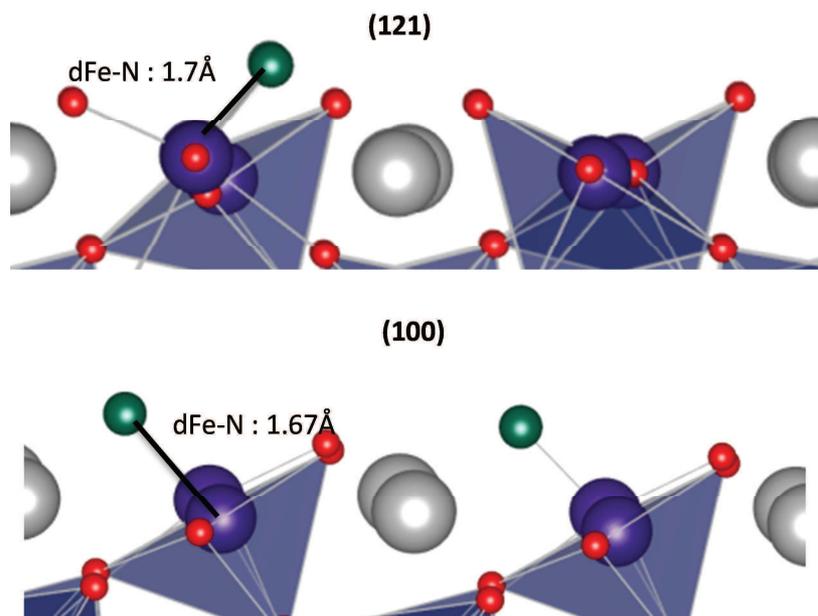


Figure 16 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de la dissociation de NO sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas et sur un site lacunaire en oxygène. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbonnes sont représentés en vert.

Les géométries après la dissociation de NO sont présentées sur la Figure 16. Les différences entre les géométries des deux surfaces sont beaucoup plus faibles que dans le cas des adsorptions, les angles des octaèdres sont proches : 160° pour la surface (121) et 165° pour la surface (100). La différence de distance $d_{(\text{Fe-N})}$ est faible (0.03 Å de différence).

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie d'adsorption (eV)	-1.85	-1.38
Energie de dissociation (eV)	0.93	0.74

Tableau 21 : Energies d'adsorption et de dissociation d'une molécule de monoxyde d'azote sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO_3 lacunaire en oxygène

Le Tableau 21 présente les énergies d'adsorption de NO calculées sur un site lacunaire en oxygène pour les deux surfaces étudiées. Cette énergie est plus élevée sur la surface (100) avec 1.85 eV contre 1.38 eV pour la surface (121). Cette différence est en accord avec les géométries calculées. En effet, même si la distance $d_{(\text{Fe-N})}$ est plus faible pour la surface (121), la déformation de l'octaèdre est moins importante pour la surface (100) et conduit à une énergie d'adsorption plus importante.

Dans ce tableau sont aussi regroupées les données relatives à la dissociation de NO sur un site lacunaire. L'énergie de la dissociation est positive et donc la réaction est endothermique pour les deux surfaces. La réaction de dissociation est plus favorable sur la surface (121) que la surface (100). Ces énergies de réaction sont importantes mais les réactions seront réalisables dans les conditions opératoires si l'énergie de l'état de transition n'est pas beaucoup plus élevée.

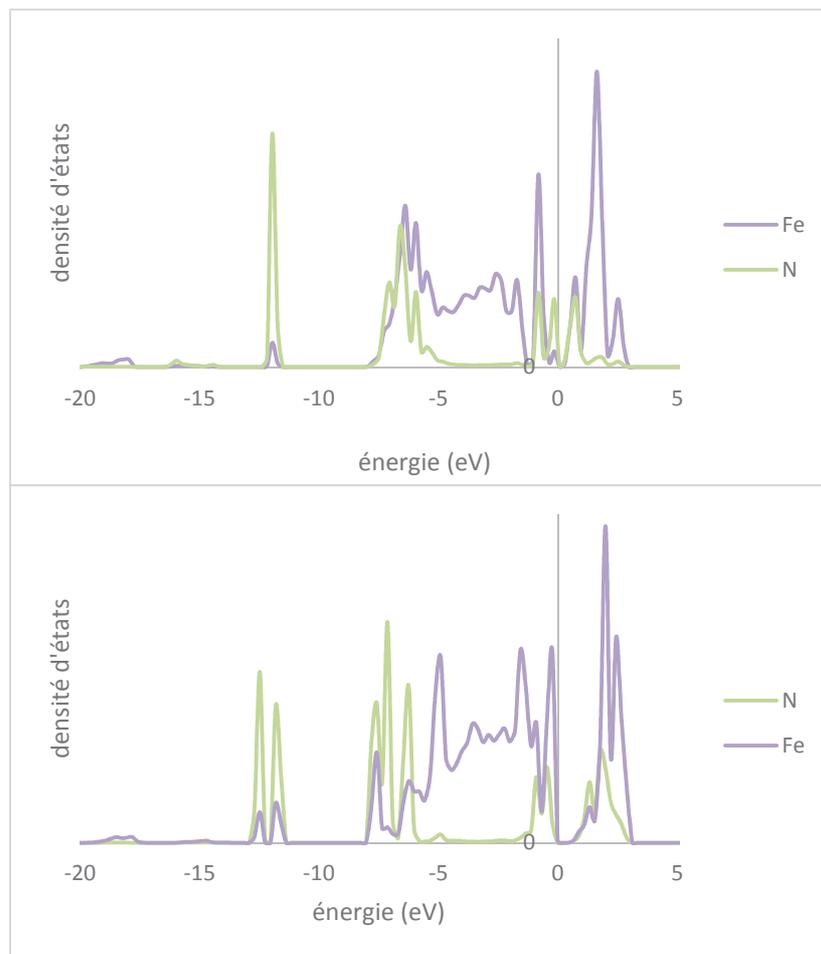


Figure 17 : DOS de NO adsorbé sur un site lacunaire en oxygène sur les surfaces (100) haut et (121) bas du fer du site d'adsorption (violet) et de l'azote (vert).

La différence géométrique de l'adsorption de NO entre les deux surfaces (121) et (100) se traduit par des DOS différentes comme le montre la Figure 17. La liaison $d_{(Fe-N)}$ semble plus forte sur la surface (100) que sur la surface (121). Pour les 2 surfaces, les pics centrés autour de -12 eV sont dus à l'interaction 2S de l'azote avec les orbitales du fer. La présence d'un pic marqué à -7,6 eV présent à la fois sur la DOS du fer et de l'azote pour la surface (100) est due à l'interaction entre les orbitales du fer et les orbitales 2P de N. Cette interaction repousse les orbitales du fer à des énergies supérieures comme le montre les différences entre les deux surfaces.

Ceci est par ailleurs confirmé par la Figure 18, qui montre que les interactions p/Fe sont nettement plus importantes dans le cas de la surface (100). Sur cette surface, l'ensemble des orbitales 2p participent à la liaison alors que sur la surface (121) l'interaction prépondérante est due à l'orbitale 2pz c'est-à-dire l'orbitale moléculaire non liante de NO.

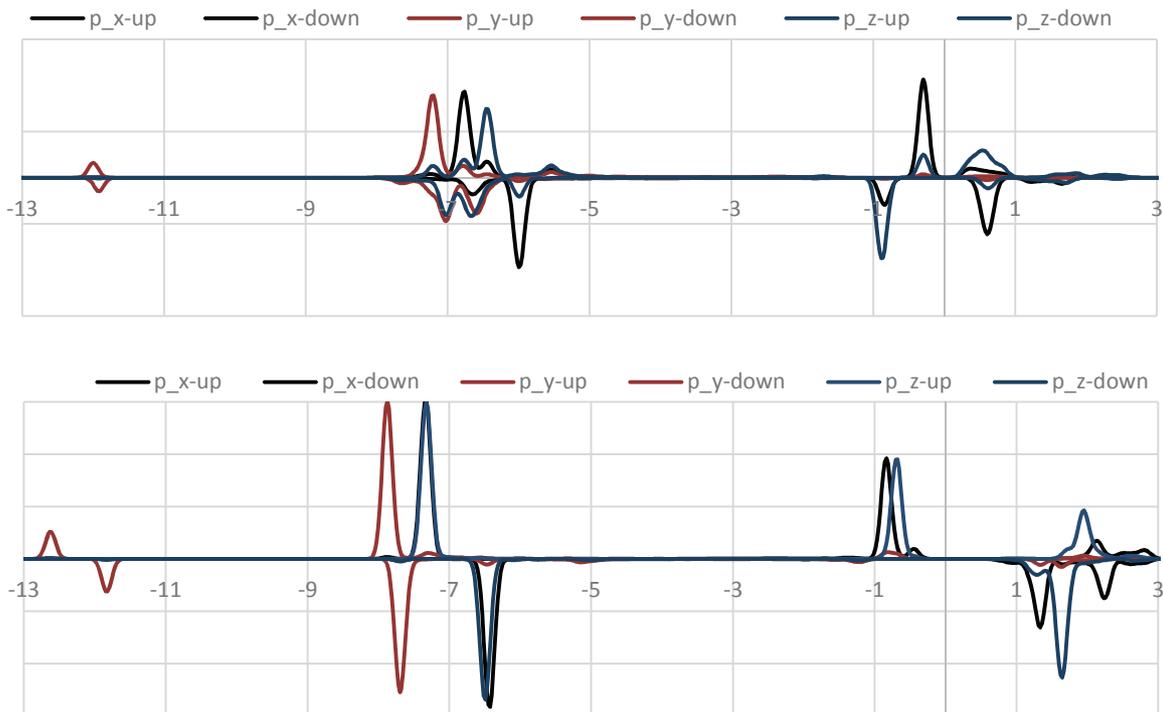


Figure 18 : spin polarised PDOS du N sur un site lacunaire en oxygène sur les surfaces (100) haut et (121) bas.

Il en résulte que malgré une distance $d_{(\text{Fe-N})}$ plus importante pour la surface (100), l'énergie d'adsorption est plus importante de 1.85 eV contre 1.38 eV pour la surface (121).

Si l'on compare la charge transférée, (Tableau 22) on voit que la répartition globale entre la surface et la molécule est différente pour les deux surfaces. Les calculs attribuent une charge de +0.36 et -0.48 électron pour N et O pour la surface (100) ce qui induit un transfert total faible 0.12 électron mais dû une donation est une rétrodonation importante. Pour la surface (121), le transfert global est plus important avec 0.52 électron. Néanmoins, ce dernier est principalement dû à la diminution de la population électronique de l'atome d'azote et donc à la donation à partir d'une orbitale non liante principalement centrée sur cet atome.

Charge NO adsorbé lacune			
	Charge (Bader)		
Surface	(100)	(121)	NO gaz
N dans NO	0.36	0.50	1.17
O dans NO	-0.48	-1.02	-1.17
1 ère couche des O	-1.21	-1.21	
O du bulk	-1.27	-1.27	
Fe portant le N	1.39	1.16	
Fe première couche	1.62	1.78	
Fe du bulk	1.75	1.75	
Fe dernière couche	1.64	1.64	

Tableau 22 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption de NO sur les surfaces possédant une lacune en oxygène et en phase gaz.

Après dissociation (Tableau 23), les deux surfaces se caractérisent par des distributions de charges analogues et des géométries semblables. Si on considère la dissociation de NO à partir de la phase gazeuse, la réaction est exothermique sur les 2 surfaces (-0,92 eV pour la surface (100) et -0,64 eV pour la (121)) et les différences entre les 2 surfaces, principalement dues à l'adsorption de NO, s'estompent (0,28 eV).

Charge NO dissocié lacune		
	Charge (Bader)	
Surface	(100)	(121)
N de NO	-0.47	-0.47
O de NO	-1.14	-1.14
1 ère couche des O	-1.21	-1.21
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant le N	1.66	1.76
Fe première couche	1.68	1.78
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 23: répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de la dissociation de NO sur les surfaces lacunaire en oxygène.

Tout comme lors de l'adsorption de NO sur les surfaces (121) et (100), l'état de spin ne change pas au cours de la réaction de dissociation.

En conclusion, la dissociation de NO sur les surfaces lacunaire en oxygène est thermodynamiquement possible. La surface (121) semble, d'un point de vue thermodynamique, plus favorable pour effectuer la dissociation de NO sur le site lacunaire en oxygène que la surface (100).

2 Etude du mécanisme réactionnel

Après avoir étudié un ensemble de réactions élémentaires à la surface de la pérovskite, il est possible de proposer un chemin réactionnel thermodynamiquement favorable. La dissociation de NO sur une surface de pérovskite parfaite est très fortement endothermique (plus de 3 eV) et ne doit donc pas intervenir dans le mécanisme. Une alternative est alors de considérer la dissociation de NO sur une surface préalablement réduite par le CO. Ce mécanisme qui fait intervenir un atome d'oxygène de la structure est de type Mars et van Kreveulen et est communément proposé lors de l'étude des mécanismes d'oxydation.

La première étape est la création d'une lacune en oxygène lors de l'oxydation de CO. Cette étape est peu endothermique avec une énergie de réaction très légèrement négative (-0,06 ou -0,14 eV suivant la surface choisie). La dissociation de NO est ensuite rendue acceptable sur ce site lacunaire avec une énergie de réaction de 0.74 et 0.94 eV sur les surfaces (121) et (100). La dernière étape correspond à la recombinaison des atomes d'azote en surface pour former N₂.

Nous allons, dans cette partie, calculer les énergies d'activation pour tracer un profil réactionnel complet sur les deux surfaces. Pour l'ensemble des réactions étudiées, nous avons utilisé la méthode Nudge Elastic Band (⁸) pour trouver l'état de transition à partir d'un chemin réactionnel pertinent.

2.1 Formation d'une lacune et oxydation de CO

La première étape du mécanisme proposé est l'oxydation du CO en CO₂ avec la formation d'une lacune en oxygène. La thermochimie de cette réaction a été étudiée dans la partie précédente et la réaction est légèrement endothermique ; 0.11 eV pour la surface (121) et 0.14 eV pour la surface (100).

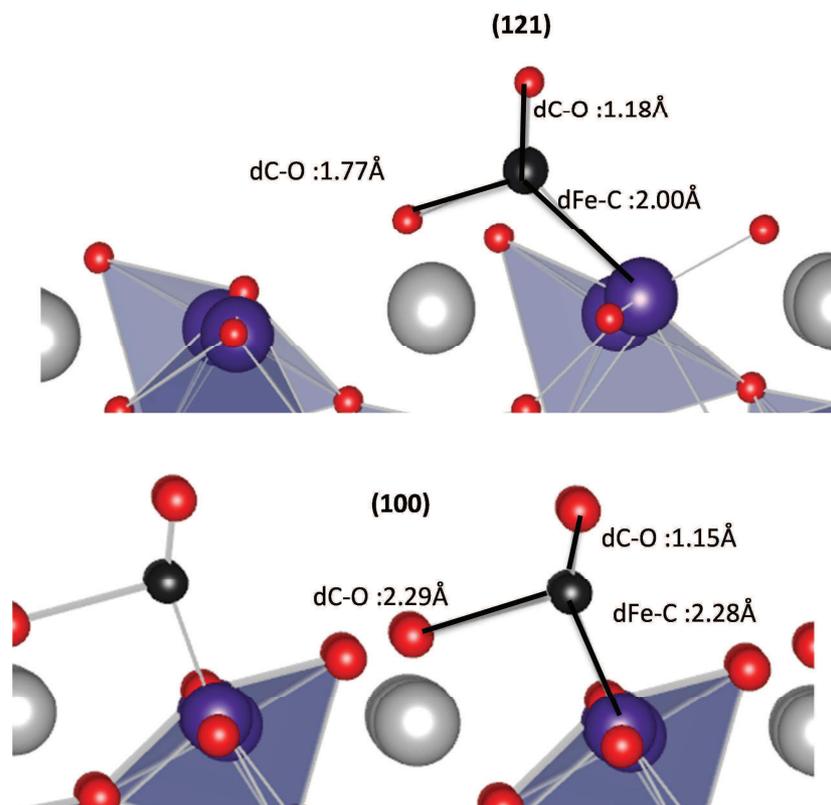


Figure 19 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'état de transition de l'oxydation de CO en CO₂ par un oxygène de réseau (formation d'une lacune) sur les surfaces (121) ; haut et (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les carbones sont représentés en noir.

Les géométries des états de transitions sont représentées sur la Figure 19. Dans les 2 cas, les états de transitions sont situés au début du chemin réactionnel. Ceci est plus marqué pour la surface (100) puisque la distance $d_{(C..O)}$ est de 2,29 Å et les atomes de fer, carbone et oxygène (de CO) sont pratiquement alignés.

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie de l'état de transition (eV)	1.14	0.74
Énergie de la vibration en cm^{-1}	182i	274i

Tableau 24 : Energies de l'état de transition et de la vibration imaginaire de l'état de transition de l'oxydation de CO en CO₂ par un oxygène de réseau sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

L'énergie d'activation de formation d'une lacune et d'un CO₂ à partir d'un CO et d'un oxygène de réseau est plus faible sur la surface (121) que sur la surface (100) comme le montre le Tableau 23. Les deux états de transition sont caractérisés par un calcul de fréquence qui fait apparaître une unique fréquence imaginaire. Les modes propres de vibration associée à ces fréquences imaginaires sont bien associés à un déplacement de l'oxygène de surface et à une réduction de la distance C-O.

Charge de l'état de transition de l'oxydation de CO par un oxygène de réseau		
Surface	Charge (Bader)	
	(100)	(121)
C de CO	1.88	1.68
O de CO	-1.17/-1.83	-1.10/-1.86
1 ère couche des O	-1.18	-1.18
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant l'C	1.47	1.70
Fe première couche	1.66	1.69
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 25: répartition des charges obtenues par analyse de Bader de l'état de transition de l'oxydation de CO en CO₂ par un oxygène de réseau sur les surfaces (121) et (100).

La réaction d'oxydation de CO en CO₂ se produit avec un transfert de charge (O²⁻ enlevé de la surface) et la réduction de fer en surface. Sur la surface (100) le carbone est plus oxydé et le fer plus réduit que sur la surface (121). La réaction est donc plus « avancée » du point de vue des charges. Puisque sur la surface (121) la géométrie est plus proche de l'état final (formation de CO₂), la surface (121) doit être capable de stabiliser plus longtemps le déplacement d'un O²⁻ et que les transferts électroniques ne se produisent qu'en fin de réaction. Par ailleurs la création de la lacune en oxygène n'influe pas sur l'état de spin des surfaces.

Les énergies d'activation sont très différentes, avec 0.74eV et 1.14eV pour les surfaces (121) et (100). Ces valeurs d'énergie sont toutes deux compatibles et réalisables dans les conditions opératoires de la catalyse trois voies.

2.2 Dissociation de NO sur le site lacunaire

La création de la lacune en oxygène permet à la réaction de dissociation de NO d'être thermodynamiquement possible. De plus l'adsorption de NO est grandement favorisée par la création de la lacune avec des énergies d'adsorption plus grande (il y a une différence d'énergie de 0.80 eV pour la surface (121) et 1.30 eV pour la surface (100) entre l'adsorption sans lacune et avec lacune).

L'étape suivante du mécanisme proposé est la dissociation de NO en N et O adsorbés à la surface. Les atomes d'azote pourront ensuite former du N₂ et l'oxygène régénèrera la lacune en oxygène formée au cours de l'étape précédente.

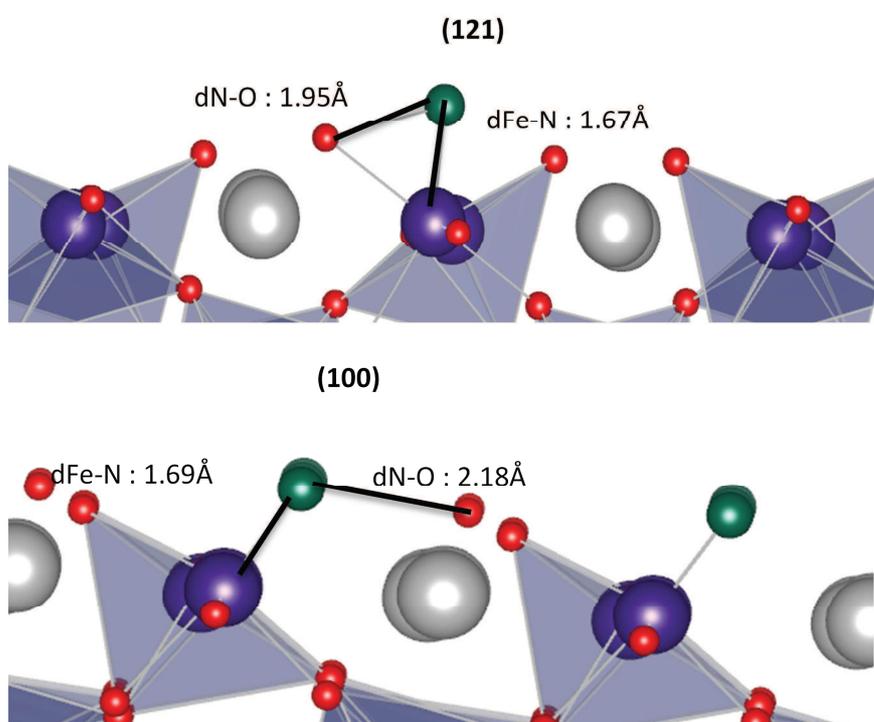


Figure 20 : Géométrie et distance inter atomique d'intérêt de l'état de transition de la dissociation de NO sur les surfaces (121) ; haut, (100) ; bas. Les atomes de fer sont au centre des octaèdres (violet), Les atomes de lanthane sont représentés en gris, les oxygènes sont représentés en rouge et les azotes sont représentés en vert.

Les géométries des états de transition sont présentées dans la Figure 20 pour les surfaces (121) et (100). Les géométries des états de transition des deux surfaces sont très différentes. Sur la surface (121) la géométrie est proche de celle d'une molécule de NO adsorbée en η^2 alors que sur la surface (100) il s'agit plutôt de la géométrie de la forme dissocié de NO (fin de dissociation).

Les états de transition sont caractérisés et présentent une unique fréquence imaginaire qui correspond bien à la rupture de la liaison N-O (Tableau 26). En termes d'énergie la différence entre les deux surfaces est importante ($\Delta E_a = 0.58$ eV). La surface (121) est beaucoup plus réactive que la surface (100) et sera à l'origine des propriétés catalytiques des pérovskites LaFeO₃.

	surface	
	(100)	(121)
Énergie de l'état de transition en eV	1.64	1.06
Energie de la vibration en cm^{-1}	206i	325i

Tableau 26 : Energies de l'état de transition et de la vibration imaginaire de l'état de transition de la dissociation de NO sur un site lacunaire en oxygène de réseau sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO_3

Sur la surface (100) la distance $d_{(\text{N-O})}$ pour l'état de transition est très importante et décrit un état de transition plus tardif que sur la surface (121). Par contre, la distance $d_{(\text{Fe-N})}$ est similaire dans les deux cas (1.7 Å) ce qui semble indiquer que l'état de transition est dépendant d'une stabilisation de l'azote. Les énergies de réaction sont dans le même ordre que les énergies des réactions de dissociation sur les deux surfaces ($\Delta E = +0.74$ eV pour la surface (121) et $\Delta E = +0.93$ eV pour la surface (100)).

La Figure 21 présente les DOS de l'état de transition de la dissociation de NO sur les surfaces (121) et (100). La DOS de la surface (121) est proche de la DOS de NO adsorbé sur un site lacunaire en oxygène (Figure 17) et confirme que la liaison N-O est encore forte. Malgré le changement de mode de coordination.

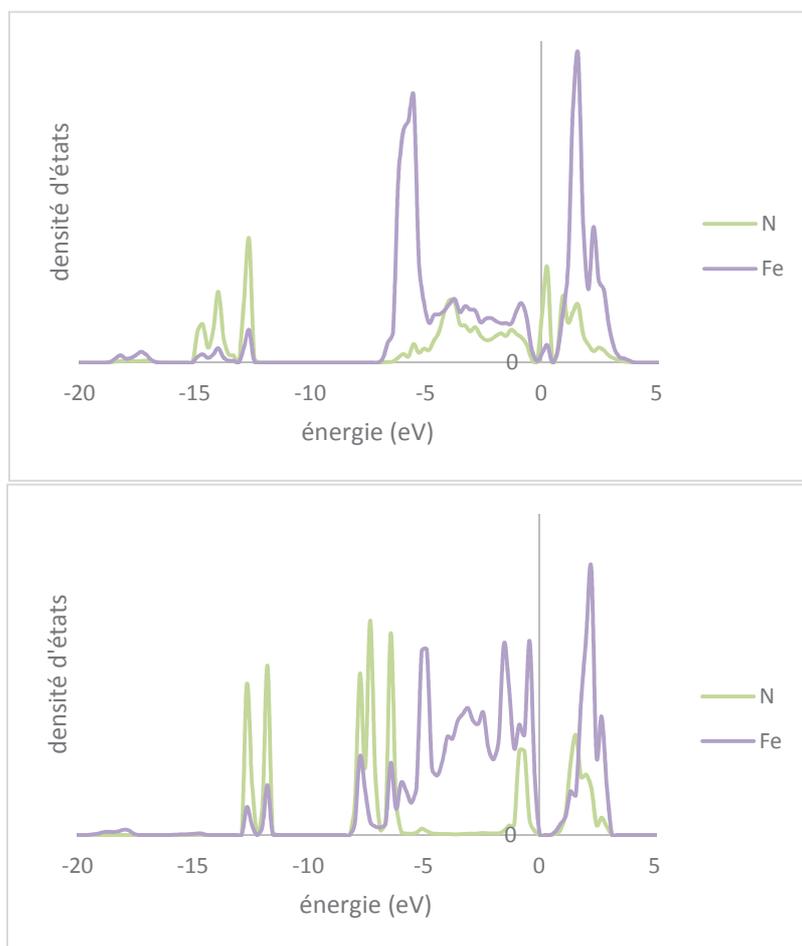


Figure 21 : DOS de l'état de transition de la dissociation de NO sur un site lacunaire en oxygène sur les surfaces (100) haut et (121) bas du fer du site d'adsorption (violet) et de l'azote (vert).

En conclusion les facteurs prépondérants sont différents pour les deux surfaces : pour la surface (100) il s'agit du transfert de charge à la surface alors que pour la surface (121) c'est la dissociation de la liaison NO.

Il en résulte alors une énergie de l'état d'activation très différente avec 1.06 et 1.64 eV pour les surfaces (121) et (100). La surface (121) est donc plus active que la surface (100) pour la réduction de NO et la valeur de 1.06 eV, si elle constitue l'étape limitante, est tout à fait cohérente avec l'activité de la pérovskite en catalyse trois voies.

2.3 Mobilité des azotes à la surface

L'étape limitante semble être la dissociation de NO, mais il faut vérifier que la recombinaison des atomes d'azote à la surface du catalyseur ne soit pas encore plus lente.

Comme nous n'avons pas effectué la dissociation de NO à côté d'un azote déjà présent (qui de plus ne doit pas améliorer la dissociation de NO), il faut vérifier que ces azotes sont mobiles à la surface et peuvent se recombinaison après avoir été formés sur des sites éloignés. Nous avons réalisé un chemin réactionnel où un azote est adsorbé sur un site fer et est translaté sur un autre site fer.

état de transition de la mobilité des azotes	Surface	
	(100)	(121)
Distance (Å)	1.70	1.68
Fe-N adsorbé	1.70	1.68

Tableau 27 : Géométries de l'état de transition de la mobilité des azotes sur les surfaces (121) et (100).

Les géométries de ces états de transition peuvent être comparées à l'état dissocié de NO sur une lacune (Tableau 28). Les géométries sont proches en terme de distance Fe-N (1.71 et 1.68 pour les surface (100) et (121) respectivement). Seul l'angle formé par l'azote dans l'octaèdre est différent avec 150 degrés (surface 100) et 165 degrés pour la surface (121). Il en résulte une énergie des états de transitions différente ; 0.24 eV et 0.22 eV pour les surfaces (100) et (121).

L'énergie des états de transition sont décrites dans le Tableau 28.

	surface	
	(100)	(121)
Énergie de l'état de transition en eV	0.24	0.22
vibration en cm-1	507i	36i

Tableau 28 : Energies de l'état de transition et de la vibration imaginaire de l'état de transition de la mobilité des N sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Les énergies de l'état de transition sur les deux surfaces sont faibles (moins de 0.25 eV) et ne seront donc en aucun cas l'étape limitante du mécanisme réactionnel.

Charge de l'état de transition de la mobilité des azotes		
Charge (Bader)		
Surface	(100)	(121)
N	-0.65	-0.47
1 ère couche des O	-1.13	-1.19
O du bulk	-1.27	-1.27
Fe portant l'N	1.62	1.66
Fe première couche	1.69	1.69
Fe du bulk	1.75	1.75
Fe dernière couche	1.64	1.64

Tableau 29 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader de l'état de transition de la mobilité des N sur les surfaces (121) et (100).

La répartition des charges de l'état de transition est proche de l'état initial pour la surface (121). Dans le cas de la surface (100) l'azote est un peu différent avec un écart de charge de -0.2 électron. Cette différence peut être expliquée par un changement d'angle plus important pour la surface (100). Ces différences induisent entre autre une différence importante dans les vibrations imaginaire des états de transition et la vibration sur la surface (100) est beaucoup plus élevée.

La mobilité des azotes sur les surfaces n'est donc pas l'étape limitante du mécanisme sur aucune des deux surfaces.

2.4 Recombinaisons des azotes à la surface

La dernière étape l'étude est de vérifier que la recombinaison de deux atomes d'azote adsorbés en N_2 est possible et de calculer son énergie d'activation.

Les géométries des états de transition de la recombinaison des azotes sont présentées dans le Tableau 30

état de transition de la mobilité des azotes	Surface	
	(100)	(121)
Distance (Å)	1.71	1.68
Fe-N adsorbé	1.71	1.68

Tableau 30 : Géométries de l'état de transition de la recombinaison des azotes sur les surfaces (121) et (100).

La géométrie de l'état de transition est proche de la géométrie des azotes adsorbés- en terme de distances N-Fe - avec 1.68 Å pour la surface (100) pour l'adsorption et 1.72 Å. Il en va de même pour les angles que forme l'azote avec l'octaèdre, et donc l'état de transition est dicté par la désorption des azotes des sites fer.

La valeur l'énergie d'activation est 0.58 eV pour la surface (100) et 0.60 pour la surface (121). Ces valeurs sont largement inférieures à celle des autres étapes du mécanisme. (Tableau 31). Cette étape ne sera donc pas l'étape limitante de la réduction de NO en N_2 .

	Surface	
	(100)	(121)
Énergie de l'état de transition en eV	0.58	0.60
vibration en cm-1	338i	142i

Tableau 31 : Energies de l'état de transition et de la vibration imaginaire de l'état de transition de la recombinaison des N sur les surfaces (100) et (121) de LaFeO₃

Les vibrations imaginaires caractérisant l'état de transition correspondent au mode de formation de la liaison entre les deux azotes.

La recombinaison des azotes n'est donc pas l'étape limitante à la réduction de NO puisque l'énergie de son état de transition est inférieure sur les deux surfaces.

3 Conclusion

En conclusion de cette partie, nous avons vu que l'activité de deux surfaces (100) et (121) était très différente. Le mécanisme proposé ici est résumé dans la Figure 22 (qui présente le diagramme énergétique de ce mécanisme).

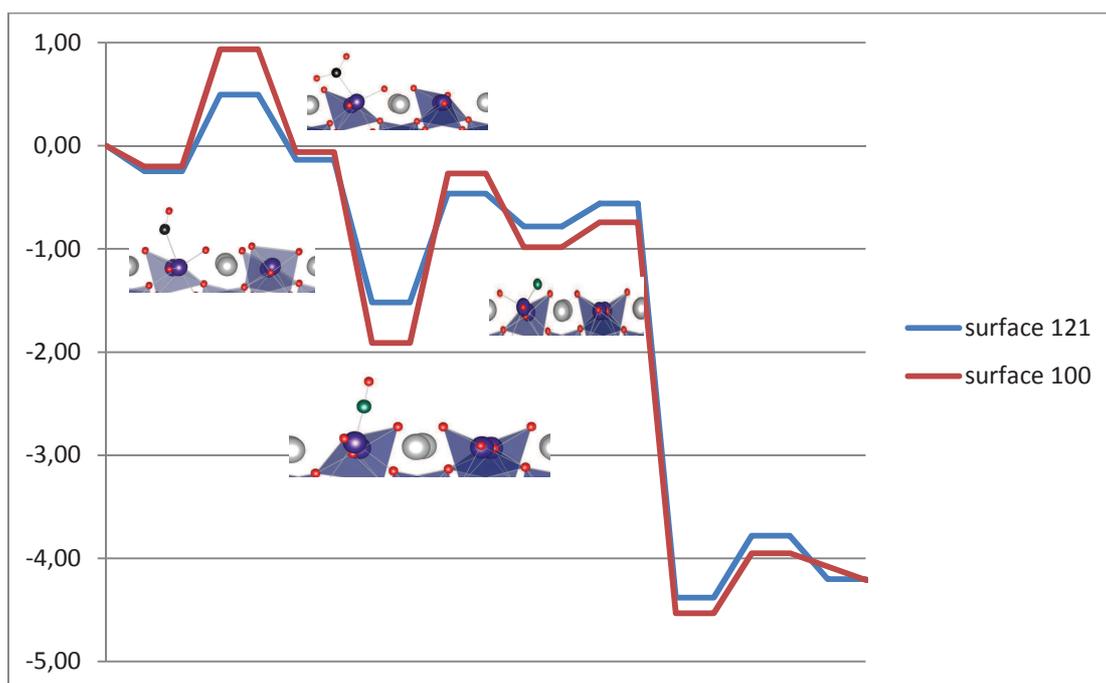


Figure 22 : Diagramme énergétique du mécanisme proposé de réduction de NO

Ce mécanisme est un mécanisme de type Marx et Van Krevelen. Le cycle commence par la formation d'une lacune en oxygène lors de l'oxydation de CO en CO₂ et se poursuit par la dissociation de NO sur cette lacune. L'étape limitante est la dissociation de NO pour les surfaces (121) et (100) et leurs énergies d'activation respectives sont de 1.06eV et 1.64 eV. La surface (121) est donc plus active que la surface (100) en catalyse trois voies. Les deux dernières étapes correspondent à la mobilité des azotes sur les surfaces pour que deux azotes issus de la dissociation puissent se recombinaison et former N₂. Ces deux dernières étapes ne sont pas les étapes limitantes du mécanisme et ont des énergies de leurs états de transition faible.

Bibliographie :

- 1 Schön, A., Dujardin, C., Dacquin, J.-P., Granger, P., *Catalysis Today*, 2015, 258 (25), 543-548.
- 2 Bader, R.F.W., *Chemical Reviews*, 1991, 91 (5), 893-928.
- 3 Henkelman Group; The University of Texas at Austin, (accessed May, 2016)
<http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/research/bader/>.
- 4 Tang, W., Sanville, E., Henkelman, G., *Journal of Physics Condensed Matter*, 2009, 21 (8), 084204. doi: 10.1088/0953-8984/21/8/084204.
- 5 Fonseca Guerra, C., Handgraaf, J.-W., Baerends, E.J., Bickelhaupt, F.M., Voronoi., *Journal of Computational Chemistry*, 2004, 25 (2), 189-210. DOI:10.1002/jcc.10351.
- 6 Boguslawski, K., Jacob, C. R., Reiher, M., *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7 (9), 2740-2752. DOI: 10.1021/ct1006218.
- 7 Sjödin, Å., Sjöberg, K., Svanberg, P.A., Backström, H., *Science of the Total Environment*, 1996, 189-190, 213-220. DOI: 10.1016/0048-9697(96)05212-6.
- 8 Leydier, F., Chizallet, C., Costa, D., Raybaud, P., *Chemical Communications*, 2012, 48 (34), 4076-4078. DOI: 10.1039/c2cc30655g.
- 9 Fellah, M.F., *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (5), 1940-1951. DOI: 10.1021/jp107534n.
- 10 Yoshihiko, S., Kazuaki, W., Yoshiro, S., Masatomi, S., *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 224, 2, 194-198. DOI:10.1016/0925-8388(95)01531-0.
- 11 Ting, L., Yebin, X., *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 129 (3), 1047-1050. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.05.054.
- 12 Wei, Z.-X., Xu, Y.-Q., Liu, H.-Y., Hu, C.-W, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 165 (1-3), 1056-1061. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.086.
- 13 Barbero, B.P., Gamboa, J.A., Cadús, L.E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 65 (1-2), 21-30. doi: 10.1016/j.apcatb.2005.11.018.
- 14 Hermse, C.G.M., Frechard, F., Van Bavel, A.P., Lukkien, J.J., Niemantsverdriet, J.W., Van Santen, R.A., Jansen, A.P.J., *Journal of Chemical Physics*, 2003, 118 (15), 7081-7089. DOI: 10.1063/1.1560139.



Chapitre 5 Influence des dopants sur la pérovskite LaFeO_3 en catalyse trois voies.

Dans le chapitre 4 nous avons proposé un chemin réactionnel pour la réduction de NO en N_2 sur la pérovskite LaFeO_3 ; l'étape limitante de ce mécanisme est la dissociation de NO sur un site lacunaire en oxygène et sur la surface (121). L'introduction d'hétéroéléments dans une structure donnée - phénomène de dopage – est une méthode classique pour améliorer la réactivité d'un système sans pour autant changer drastiquement la nature du catalyseur.¹

Dans cette nouvelle partie, nous allons étudier l'influence de plusieurs éléments dopant sur le mécanisme réactionnel observé sur la surface (121). Les éléments considérés ici seront le cobalt, le manganèse, le cuivre et le nickel.

Dans cette partie nous allons considérer trois modes de dopage. Le premier est un dopage par substitution directe pour laquelle l'élément dopant a le même degré d'oxydation que le fer (+III formellement) et est placé sur un site fer. On peut ainsi comparer directement l'activité des catalyseurs avec ou sans dopant. Les deux autres modèles sont définis pour des dopages où l'élément aura un degré d'oxydation +II. Dans un premier cas, on substitue deux atomes de fer par des atomes de l'élément dopant et, pour conserver une charge nulle dans la cellule, un oxygène (-II) est retiré de la structure. Dans ce cas, une lacune en oxygène est donc créée lors du dopage. Il est possible de dissocier NO sur cette lacune qui sera ensuite régénérée lors de l'oxydation du CO. Le dernier modèle consiste à créer une lacune en oxygène supplémentaire sur une surface dopée par des éléments +II lors de l'oxydation de CO et ensuite de dissocier NO sur cette surface portant deux lacunes en oxygènes (une créée lors du dopage et l'autre lors de l'oxydation de CO). Pour ce qui concerne le dopage par des éléments +II, si les deux atomes étaient ajoutés sur la dernière couche le ratio Fe/dopants serait de 1 (2 atomes de chaque). En conséquence ce modèle ne correspondrait pas réellement à un dopage mais plutôt à une surface mixte fer/dopant. Afin de diminuer ce ratio, il faudrait soit doubler la taille de la cellule mais au prix de temps de calculs très importants, soit substituer un des atomes de fer de surface et placer l'autre atome dopant sur la troisième couche atomique c'est-à-dire dans le solide.

Il est possible de résumer ces mécanismes par les cycles formels d'oxydation du dopant. Dans le premier cas que nous appellerons modèle 1 il s'agit d'un cycle +III /+I/+III. En effet, un ion +III est réduit au degré +I lors génération de la lacune et ré-oxydé au degré +III lors de la dissociation de NO. Pour le dopage par un élément au degré +II, une possibilité que nous appellerons modèle 2 le cycle est +II/+IV/+II, lequel suit les mêmes étapes que le modèle 1. Le dernier modèle, que nous appellerons modèle 3, est un cycle +II/0/+II et se caractérise par un ordre inversé des étapes d'oxydation et de réduction.

Les oxydes de cobalt et de nickel sont constitués par des métaux de transition très proches du fer en termes de propriétés oxydo-réductrices. Ils seront donc testés avec le modèle 1. Le manganèse peut présenter des degrés d'oxydation +II +III +IV, il sera testé suivant les modèles 1 et 2. Le cuivre lui peut présenter classiquement les degrés d'oxydation +I et +II, il sera testé dans le modèles 3 ainsi que dans le modèle 1 pour pouvoir le comparer avec les autres dopants.

1 Dopage au cuivre

Le premier élément dont nous allons discuter est le cuivre. Cet élément possède des propriétés oxydo réductrices intéressantes et est capable d'adopter des degrés d'oxydation allant de +I a +III dans les oxydes. Nous considérerons ici sont les modèles 1, 2 et 3 décrits plus haut.

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet d'un dopage par du Cu(+III). La dissociation de NO étant l'étape limitante du mécanisme réactionnel proposée précédemment, nous allons donc nous intéresser à la thermochimie de cette réaction sur la surface (121). La géométrie d'adsorption, ainsi que l'évolution de la répartition des charges lors de de l'adsorption et de la dissociation de NO sur un site dopé et lacunaire en oxygène, seront les principaux éléments de comparaison utilisés dans cette partie.

	Surface
	(121)
Energie d'adsorption de NO	-0.84
Énergie de la dissociation de NO (eV)	0.65
Énergie de la formation de la lacune lors de l'oxydation de CO (eV)	-1.17

Tableau 1 : Energies d'adsorption, de dissociation de NO un site lacunaire en oxygène et de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO sur la un site substitués au cuivre de la surface (121)

L'énergie de la réaction de dissociation de NO sur la surface (121) de la pérovskite dopée au cuivre est de 0.65 eV (Tableau 1). Cette énergie est plus faible que de l'énergie d'activation de la dissociation de NO (1.05 eV) sur la surface non dopée. La réaction peut donc être favorisée par le dopage par le cuivre.

L'autre étape importante de ce mécanisme est la réaction de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO en CO₂, la thermochimie de cette réaction est de -1.17 eV pour la surface dopée en cuivre. Cette réaction exothermique indique qu'il n'y a pas de limitation thermodynamique pour la formation de lacune par le CO. Elle est par ailleurs plus exothermique que celle obtenue sans dopant.

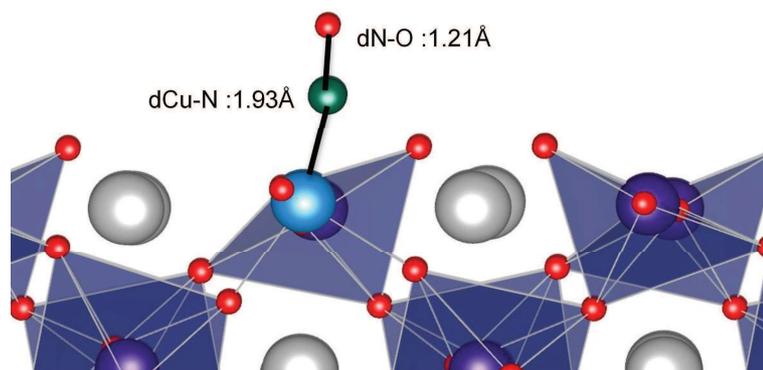


Figure 1 : géométrie de l'adsorption de NO un site substitué au cuivre de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La Figure 1 présente la géométrie de l'état associé de NO. La distance $d_{(Cu-N)}$ s'élève à 1.93 Å, longueur supérieure à la distance $d_{(Fe-N)}$ obtenue lors de l'adsorption de NO sur un site fer en l'absence de dopants (1.77 Å). L'angle formé par l'azote, le métal et l'oxygène de l'octaèdre est de 169°, ce qui est alors plus élevé que pour la surface non dopée (157° pour la surface non dopée). La différence dans les géométries d'adsorption de NO induite par le dopage au Cu reflète une plus grande rétrodonation que pour le fer, malgré le degré d'oxydation élevé du cuivre dans ce modèle.

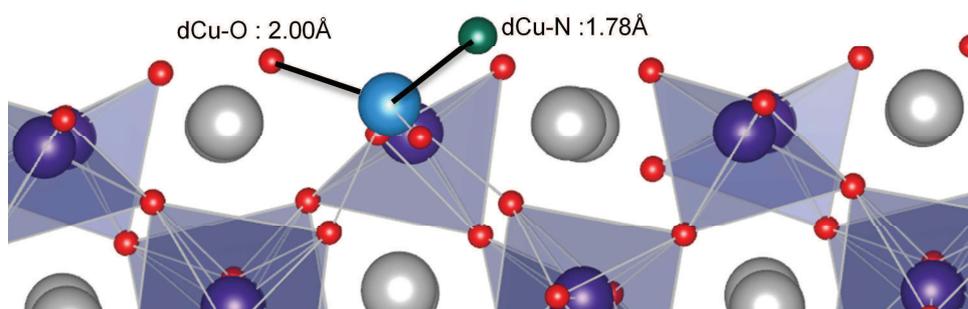


Figure 2 : géométrie de la dissociation de NO un site substitué au cuivre de la surface (121) lacunaire en oxygène.

Sur la Figure 2 nous pouvons voir que la distance $d_{(Cu-N)}$, pour l'état dissocié de NO sur la surface dopée, est de 1.78 Å. Cette distance est plus grande que celle observée sur la surface non dopée 1.70 Å. Les angles que forment l'azote, le métal et l'oxygène sur surface dopée sont un peu différents de ceux obtenus sans dopant (168° contre 160° pour la surface non dopée). De manière générale, les géométries, pour la surface dopée et non dopée sont, ici, assez proches. Le Tableau 2 présente la répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption et la dissociation de NO sur une surface (121) dopée par le cuivre. La charge de l'atome d'azote de NO adsorbé sur la surface (121) dopée en cuivre, est de +0.54, ce qui est proche de celle obtenue en absence de dopant (0.50). De même pour l'oxygène de NO la charge est plutôt proche avec 0.95 pour la surface dopée et 1.02 pour la surface non dopée.

Lors de la dissociation de NO, l'azote se réduit de 1.13 électron. Cette réduction est compensée en partie par une oxydation du cuivre, (+0.07), des oxygène de surface (+0.03) et des fer des premières couches (+0.08/fer pour la première couche).

Etats	Charge adsorption NO (Bader)		
	Charge (Bader)		
	associé	dissocié	NO gaz
N dans NO	0.54	-0.59	1.17
O dans NO	-0.95	-1.10	-1.17
1^{ère} couche de O	-1.18	-1.15	
Cu portant le N	1.04	1.11	
Fe première couche	1.53	1.61	

Tableau 2 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption et de la dissociation de NO sur la surface (121) dopée au cuivre III+ et en phase gaz.

Pour le cuivre il est aussi possible de considérer un système où le cuivre est introduit en dopant +II. Dans ce cas la meilleure approche est de substituer la surface par deux ions cuivre +II. La variation de charge sera compensée par la création d'une lacune en oxygène.

Dans le modèle 2, le cycle catalytique commence par la dissociation NO sur la lacune formée lors de l'ajout des éléments dopants. L'énergie de la dissociation de NO sur ce site est de 1.60 eV. Cette énergie de réaction est plus importante que l'énergie d'activation sur la surface (121) sans dopant et cela n'est donc pas une voie intéressante.

L'autre possibilité est de créer une lacune additionnelle en oxygène (modèle 3). Dans ce cas, l'adsorption la plus favorable s'effectue sur un site fer adjacent à un cuivre, et l'énergie de l'adsorption est de -1.32 eV. L'énergie de la réaction de dissociation de NO sur cette lacune est de 1.28 eV. Cette énergie est plus élevée que celle de l'état de transition sans dopant (1.05 eV). Le dopage par le cuivre +II ne semble donc pas pertinent. Il faut noter que l'énergie de formation de la deuxième lacune en oxygène est seulement de 0.2 eV. Le dopage au cuivre +II peut donc avoir comme intérêt pour les réactions pour lesquelles la formation de la lacune est l'étape cinétiquement déterminante comme lors de réaction d'oxydation.

Dans ce modèle le mode d'adsorption du monoxyde d'azote est particulier. Il s'agit d'un mode d'adsorption η^2v2 entre le fer et le lanthane comme le montre Figure 3.

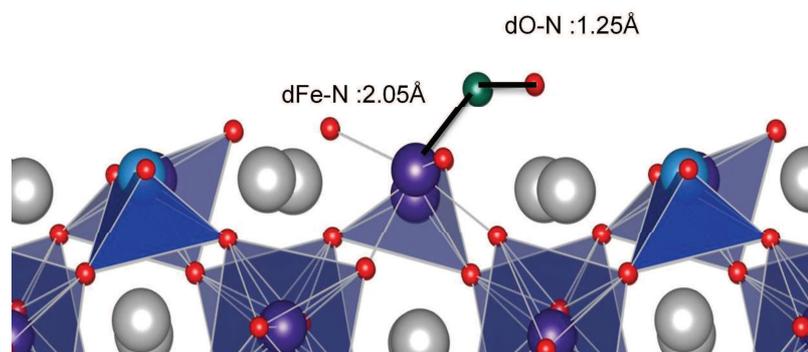


Figure 3 : géométrie de l'adsorption de NO un site dopé au cuivre II+ (deux cuivre inséré dans la structure) de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La distance Fe-N ($d_{\text{Fe-N}}=2.05 \text{ \AA}$) est alors nettement plus grande que celle que nous avons obtenue sur la surface non dopée (1.77 \AA). De plus la distance $d_{\text{(N-O)}}$ est aussi particulièrement grande (1.25 \AA) comparée à la distance $d_{\text{(N-O)}}$ de 1.15 \AA en phase gaz ou 1.20 \AA environ pour NO adsorbés sur les autres surfaces (dopées et non dopée). Le NO semble ici pré-dissocié avec en plus de l'interaction entre l'azote et le métal une interaction de l'oxygène de NO et du lanthane voisin.

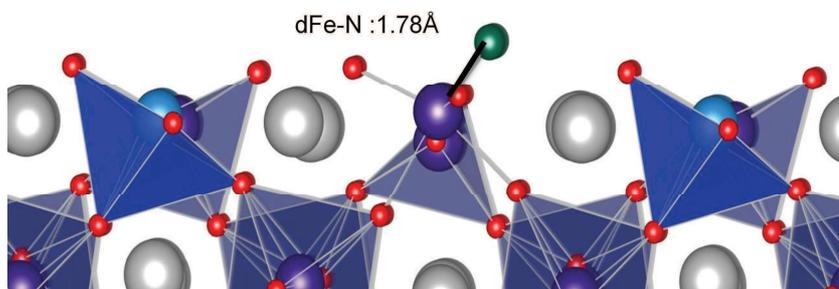


Figure 4: géométrie de l'adsorption de NO un site dopé au cuivre II+ (deux cuivre inséré dans la structure) de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La Figure 4 décrit la géométrie de l'état dissocié de NO sur la surface dopée au cuivre selon le modèle 3. Après la dissociation le cuivre de surface est entouré de 5 oxygènes dans sa première sphère de coordination et la surface ne présente plus de lacune en oxygène.

Pour résumer, l'introduction du dopant cuivre peut se faire selon deux voies. Le cuivre substitue un ion fer en étant au degré d'oxydation 3+ et dans ce cas, l'énergie de réaction de dissociation de NO est de 0.65 eV et celle de formation de la lacune est de -1.17 eV . Le cuivre peut aussi être inséré dans la structure en étant au degré 2+ et dans ce cas, l'énergie de la réaction de dissociation de NO est de 1.28 eV et celle de formation de la lacune est de 0.2 eV . Comme l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante sur la surface non dopée est de $1,05 \text{ eV}$, seul le dopage par du Cu +III pourra présenter un avantage.

2 Dopage au cobalt

Plusieurs études expérimentales² et théoriques³ ont démontré que la pérovskite LaCoO_3 présente une activité catalytique pour la dépollution des gaz d'échappement. Nous avons donc considéré que le cobalt pouvait avoir un effet bénéfique s'il était inséré dans la pérovskite LaFeO_3 . Le nombre d'oxydation du Co dans la pérovskite est +III. Nous considérerons donc le modèle 1 pour décrire la substitution.

L'effet de l'introduction du Co, en substitution du Fe sur la surface, sur la thermochimie de cette dissociation ainsi que la répartition des charges seront présentées dans cette partie.

	Surface
	(121)
Énergie d'adsorption de NO (eV)	-1.24
Énergie de la réaction de dissociation de NO (eV)	2.85
Énergie de la formation de la lacune lors de l'oxydation de CO (eV)	-1.69

Tableau 3 : Energies d'adsorption, de dissociation de NO sur un site lacunaire en oxygène et de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO sur un site substitué au cobalt de la surface (121)

L'énergie de la réaction de dissociation de NO sur la surface (121) de la pérovskite dopée au cobalt est de 2.85 eV comme le montre le Tableau 3. Cette énergie est plus importante que celle de l'état de transition pour la dissociation de NO (1.05 eV). La réaction n'est donc pas favorisée par l'effet dopant du cobalt et n'est en conséquence pas réalisable dans les conditions opératoires.

L'autre étape de ce mécanisme est la réaction de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO en CO₂, la thermochimie de cette réaction est de -1.69 eV pour la surface dopée en cobalt. Cette réaction exothermique indique qu'il n'y a pas de limitation thermodynamique pour la formation de lacune par le CO. Cette réaction est par ailleurs plus exothermique que celle opérée en absence de dopant. L'ajout de Co(III) comme dopant renforce le caractère oxydant de la surface et n'est donc pas très favorable en catalyse trois voies

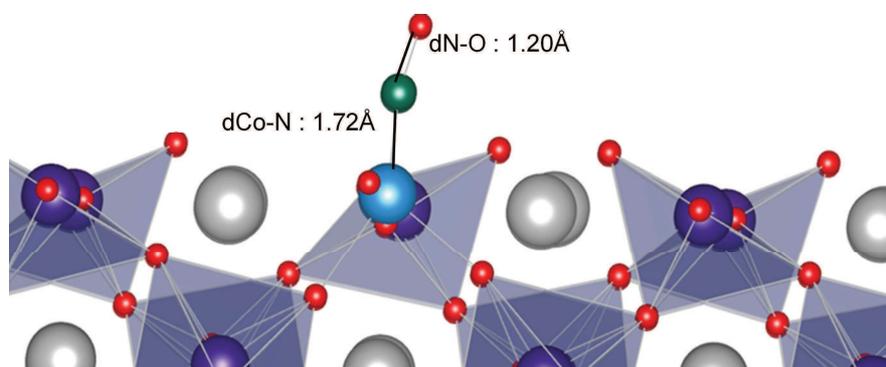


Figure 5 : géométrie de l'adsorption de NO un site substitué au cobalt de la surface (121) lacunaire en oxygène.

S'agissant de la géométrie de l'adsorption de NO (cf. Figure 5), la distance $d_{(Co-N)}$ est de 1.72 Å et est légèrement plus courte que lors de l'adsorption sur un site fer sans dopage (1.77 Å). L'angle alors formé par l'azote, le métal et l'oxygène de l'octaèdre est proche de celui obtenu sans dopant (150° pour la surface dopée et 157° pour la surface non dopée).

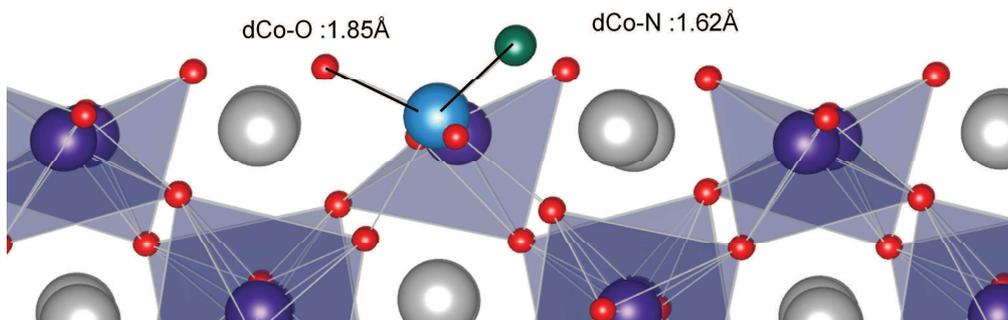


Figure 6 : géométrie de la dissociation de NO sur un site substitué au cobalt de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La distance $d_{(Co-N)}$, pour l'état dissocié de NO sur la surface dopée, est plus courte que pour celle non dopée comme le montre la Figure 6. Les distances N-Métal sont respectivement de 1.62 Å et 1.70 Å pour les surfaces dopée et non dopée.

Etats	Charge adsorption NO (Bader)		
	Charge(Bader)		
	associé	dissocié	NO gaz
N dans NO	0.63	-0.62	1.17
O dans NO	-1.1	-1.16	-1.17
1 ère couche de O	-1.22	-1.17	
Co portant le N	1.08	1.42	
Fe première couche	1.66	1.68	

Tableau 4 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption et de la dissociation de NO sur la surface (121) dopée au cobalt III+ et en phase gaz.

Lors de la dissociation, l'azote se réduit de 1.25 électron, réduction compensée en partie par le métal dopant du site réactif. Dans le cas de la surface dopée, cette compensation est plus faible que pour la surface non dopée (0.34 contre 0.60) ce qui pourrait expliquer une facilité moindre de la surface dopée à permettre la dissociation de NO.

La charge portée par le cobalt est plus faible que celle du fer. D'autre part, le spin porté par le cobalt est de 1.85 contre 3.92 pour les fers de surface. Cette différence est principalement expliquée par l'électron supplémentaire porté par le cobalt et par un nombre d'oxydation du cobalt plus proche de +II que de +III.

L'introduction de cobalt à la surface de la pérovskite $LaFeO_3$ n'améliore pas la réactivité pour la réduction de NO. Ceci s'explique par la plus faible propension de la surface à se réduire lors de la dissociation de NO.

3 Dopage au nickel

Plusieurs études expérimentales ont été menées sur la pérovskite $LaNiO_3$ ^{4,5}. Parallèlement, une étude théorique⁶ visant à déterminer le potentiel oxydatif de la pérovskite a été conduites. Nous avons considéré cet élément en substitution du Fer dans la pérovskite $LaFeO_3$. Le modèle que nous considérerons ici est le modèle 1

	Surface
	(121)
Énergie d'adsorption de NO (eV)	-1.68
Énergie de la réaction de dissociation de NO (eV)	1.72
Énergie de la formation de la lacune lors de l'oxydation de CO (eV)	-1.60

Tableau 5 : Energies d'adsorption, de dissociation de NO sur un site lacunaire en oxygène et de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO sur un site de la surface (121) substitué au nickel.

Le Tableau 5 présente la thermochimie de la réaction pour la surface lacunaire (121) dopée au nickel. L'énergie de la réaction de dissociation de NO est de 1.72 eV, cette énergie est encore une fois plus élevée que l'énergie d'activation pour la dissociation de NO (1.05 eV). La réaction n'est donc pas favorisée par l'effet dopant du nickel.

L'autre étape de ce mécanisme est la réaction de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO en CO₂. L'énergie de cette réaction est de -1.60 eV pour la surface dopée en nickel. La réaction est par ailleurs plus exothermique que celle réalisée sur une surface sans dopant.

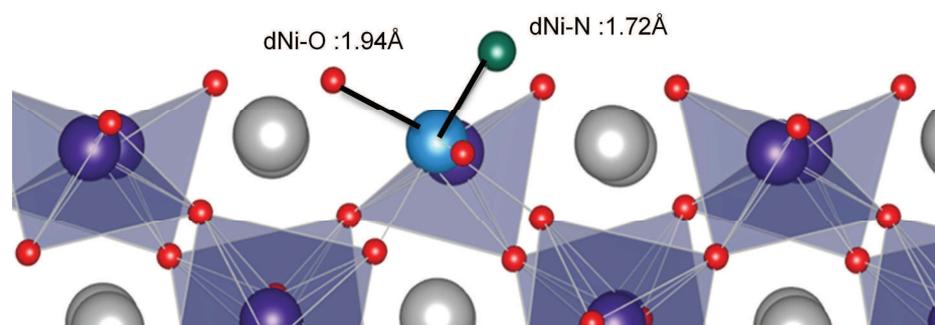


Figure 7 : géométrie de l'adsorption de NO un site substitué au nickel de la surface (121) lacunaire en oxygène.

En ce qui concerne la géométrie, présentée Figure 7, la distance $d_{(Ni-N)}$ de 1.72 Å est plus courte que lors de l'adsorption sur un site fer sans dopage (1.77 Å). L'angle que forme l'azote le métal et l'oxygène axial de l'octaèdre est de 147° contre 157° pour la surface non dopée. La géométrie de l'adsorption de NO sur la surface dopée en Ni est donc de manière globale plutôt proche de la surface non dopée.

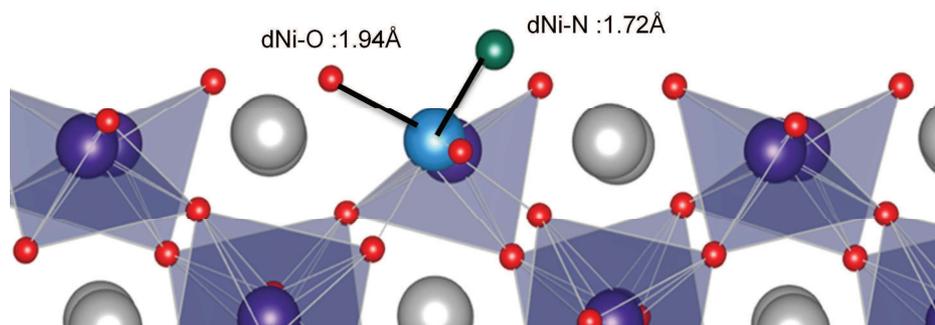


Figure 8 : géométrie de la dissociation de NO un site substitué au nickel de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La distance $d_{(Ni-N)}$ pour l'état dissocié de NO (cf. Figure 8) sur la surface dopée au nickel est un peu plus longue que pour la surface non dopée ; 1.72 Å contre 1.70 Å.

L'angle $\widehat{NMetalO}$ de l'état dissocié de NO sur la surface dopée est relativement proche de celui obtenu sans dopant avec 175° contre 160° pour la surface non dopée.

Le Tableau 6 regroupe les charges des atomes lors de la réaction de dissociation de NO. La charge de l'azote dans la molécule de NO adsorbée sur la surface (121) dopée en Ni, obtenue par analyse Bader, est de 0.51. Cette charge est identique à celle sans dopant (0.50).

Lors de la dissociation l'azote se réduit de 0.96 électron, réaction en partie compensée par le métal dopant du site réactif. Dans le cas de la surface dopée cette compensation est plus faible que pour la surface non dopée ; 0.34 contre 0.60, est pourrait expliquer la difficulté de la surface dopée au Nickel à permettre la réduction de NO.

états	Charge adsorption NO (Bader)		
	Charge(bader)		
	associé	dissocié	NO (gaz)
N dans NO	0.51	-0.45	1.17
O dans NO	-0.98	-1.16	-1.17
1 ère couche des O	-1.22	-1.19	
Ni portant le N	1.02	1.35	
Fe première couche	1.66	1.76	

Tableau 6 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption et de la dissociation de NO sur la surface (121) dopée au nickel III+ et en phase gaz.

Le dopage au nickel n'améliore par la réactivité de la pérovskite LaFeO₃ pour la dissociation de NO. Ceci peut être expliqué par la plus faible propension de la surface à s'oxyder lors de la dissociation de NO.

4 Dopage au manganèse

La réactivité de LaMnO₃ a également été testée expérimentalement⁷ et montre une bonne capacité d'oxydation en catalyse. Nous avons considéré cet élément en substitution du Fer dans la pérovskite LaFeO₃. La thermochimie de la formation de CO₂ et d'une lacune en oxygène à partir de

CO et d'un oxygène de surface de la pérovskite ainsi que la répartition des charges seront présentées dans cette partie. Les modèles considérés ici sont les modèles 1 et 2.

Dans le mécanisme considéré sur la pérovskite LaFeO_3 l'étape limitante est la dissociation de NO sur le site lacunaire en oxygène. La thermochimie de cette dissociation est présentée dans le Tableau 7:

	Surface
	(121)
Énergie d'adsorption de NO (eV)	-1.00
Énergie de la réaction de dissociation de NO (eV)	-0.19
Énergie de la formation de la lacune lors de l'oxydation de CO (eV)	-1.52

Tableau 7 : Energies d'adsorption, de dissociation de NO sur un site lacunaire en oxygène et de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO sur un site de la surface (121) substitué au manganèse

L'énergie de la réaction de dissociation de NO sur la surface (121) de la pérovskite dopée au Mn est de -0.19 eV, cette énergie est négative et est donc plus faible que celle de l'état de transition pour la dissociation de NO (1.05 eV). La réaction est thermodynamiquement favorisée par l'effet dopant du Mn.

La réaction de formation de la lacune lors de l'oxydation de CO en CO_2 , est exothermique $\Delta E = -1.52$ eV pour la surface dopée en manganèse. Cette deuxième réaction est elle aussi exothermique et indique qu'il n'y a pas de limitation thermodynamique pour la catalyse trois voies dans ce cas.

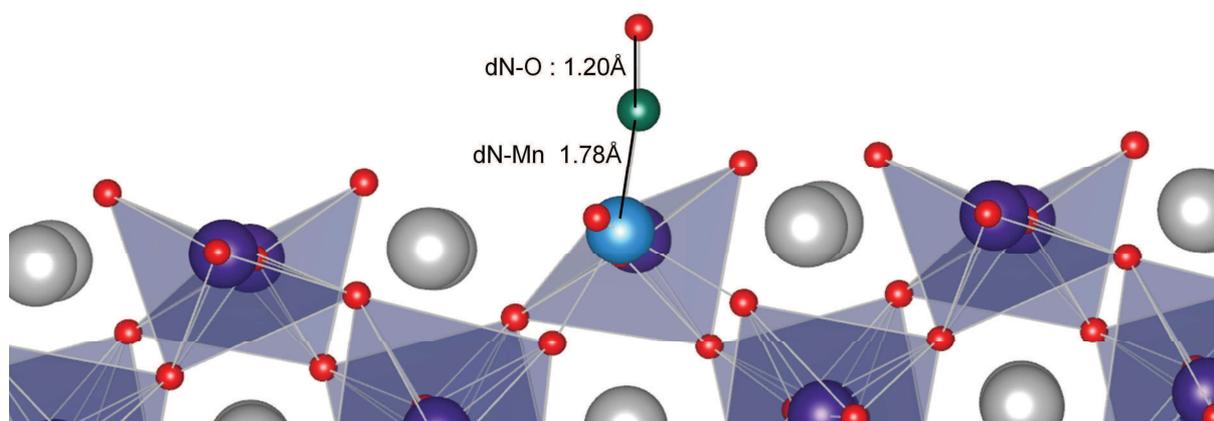


Figure 9 : géométrie de l'adsorption de NO un site substitué au manganèse de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La distance $d_{(Mn-N)}$ de 1.78 Å est un peu plus longue que lors de l'adsorption sur un site fer en l'absence de dopage (1.77 Å) comme le montre la Figure 9. L'angle formé par l'azote avec le métal et l'oxygène axial est de 157° ce qui est identique à l'angle sans dopant 157°.

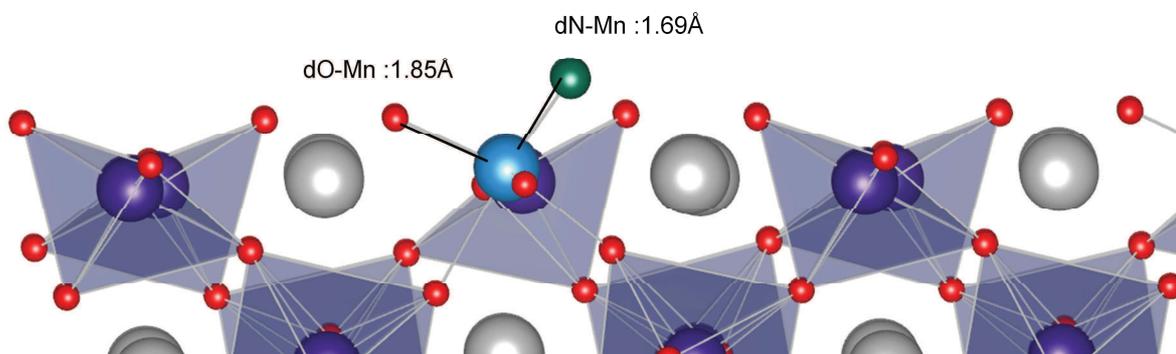


Figure 10 : géométrie de la dissociation de NO un site substitué au manganèse de la surface (121) lacunaire en oxygène

Pour l'état de dissocié (Figure 10), la distance $d_{(Mn-N)}$ sur la surface dopée est un peu plus courte que pour la surface non dopée 1.69 Å contre 1.70. Seule une légère différence dans les angles que forment l'azote, le métal et l'oxygène existe entre la surface dopée au manganèse et la surface non dopée avec respectivement 174° et 160°.

La géométrie globale de la réaction de dissociation de NO (formes adsorbée et dissociée) sur la surface dopée en manganèse est très proche de celle obtenue sans dopant et semble par ailleurs stable ; en plus des géométries proches de la surface non dopée l'angle de la forme dissocié de NO est proche de 180° ce qui est l'angle idéal de l'octaèdre.

Lors de la dissociation, l'azote se réduit de 1.21 électron (cf. Tableau 8), compensée en grande partie par le métal du site réactif, 0.98 électron contre 0.60 pour la surface non dopée. Cela pourrait expliquer la facilité de la surface dopée par le manganèse à permettre la dissociation de NO.

états	Charge adsorption NO (Bader)		
	Charge(bader)		
	associé	dissocié	gaz
N dans NO	0.63	-0.58	1.17
O dans NO	-1.1	-1.16	-1.17
1 ère couche des O	-1.22	-1.20	
Mn portant le N	1.08	2.06	
Fe première couche	1.66	1.76	

Tableau 8 : répartition des charges obtenues par analyse de Bader lors de l'adsorption et de la dissociation de NO sur la surface (121) dopée au manganèse III+ et en phase gaz.

Le dopage au manganèse améliore la réactivité de la pérovskite $LaFeO_3$ sur la dissociation de NO. Cela peut être expliqué par la plus forte propension de la surface et de l'élément dopant à s'oxyder lors de la dissociation de NO.

L'autre possibilité pour un dopage au manganèse est de considérer le modèle 2, dans ce modèle deux atomes de manganèse +II sont introduits.

	Surface
	(121)
Energie d'adsorption de NO (eV)	-0.92
Énergie de la réaction de dissociation de NO (eV)	0.2
Énergie de la formation de la lacune lors de l'oxydation de CO (eV)	-2.42

Tableau 9 : Energie d'adsorption et de la réaction de dissociation de NO sur un site dopé au Mn²⁺ (présence d'une lacune lors de ce dopage) et de la régénération de la lacune après dissociation de NO lors de l'oxydation de CO sur la surface (121)

L'énergie d'adsorption est -0.92 eV dans ce modèle, cette énergie est proche de celle avec un dopage au manganèse +III. L'énergie de dissociation de NO est de +0.2 eV, cette énergie est peu élevée mais contrairement au modèle précédent, la réaction est endothermique. Enfin la régénération de la lacune en oxygène lors de l'oxydation de CO en CO₂ est -2.42 eV. Cette dernière réaction est donc très favorable tout comme dans le cas du dopage par du Mn +III.

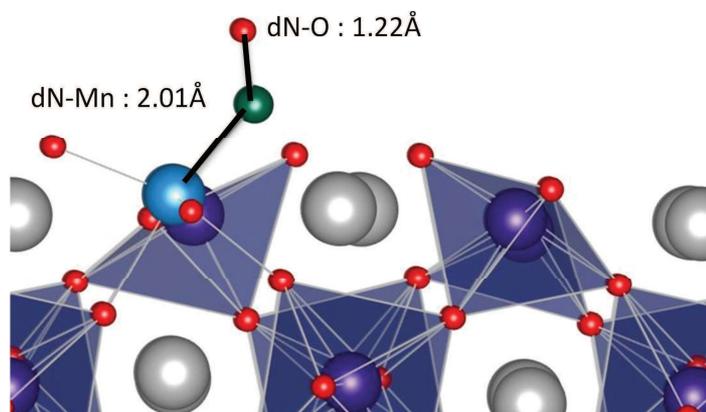


Figure 11 : géométrie de l'adsorption de NO un site substitué au manganèse de la surface (121) lacunaire en oxygène.

La géométrie de l'adsorption de NO sur une surface dopée au manganèse 2+ est présentée en Figure 11. La distance $d_{(Mn-N)}$ est de 2.01 Å et la distance $d_{(N-O)}$ est de 1.22 Å, ces distances sont comparables à celles obtenues dans le cas du dopage par le manganèse +III. La différence majeure provient de l'angle métal azote oxygène qui est 128°, ce qui est bien inférieur aux 157° du dopage par Mn³⁺.

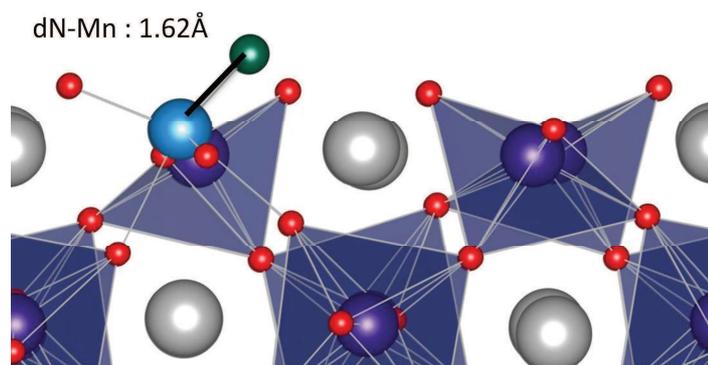


Figure 12 : géométrie de la dissociation de NO un site substitué au manganèse de la surface (121) lacunaire en oxygène

La géométrie de la dissociation de NO sur un site manganèse 2+ est présentée dans la Figure 12, la distance $d_{(Mn-N)}$ est de 1.62 Å, cette distance est inférieure à celle du dopage au manganèse 3+ avec 1.69 Å. Il y a peu de différence dans l'angle oxygène de l'octaèdre métal azote qui vaut ici 163° ce qui est plutôt proche de l'angle lors d'un dopage 3+ 174° et très proche de l'angle sans dopant (160°).

Le manganèse est utilisé classiquement comme dopant pour des réactions d'oxydation. On retrouve que la formation des lacunes lors de l'oxydation du CO est favorisée par ce dopant (que le nombre d'oxydation soit +II ou +III). De manière plus surprenante, on observe aussi que les réactions de réduction sont elles aussi favorisées. Le manganèse est un bon candidat pour l'amélioration des performances de la pérovskite $LaFeO_3$ en catalyse 3 voies.

5 CONCLUSION

Dans cette partie nous avons étudié l'influence de l'introduction de dopants sur la thermochimie de la dissociation de NO, cette dernière étant l'étape limitante du mécanisme proposé dans la partie précédente. L'introduction des éléments dopant Co et Ni n'améliore pas la capacité à dissocier NO car la thermochimie de la dissociation est supérieure à l'énergie de l'état de transition du mécanisme proposé.

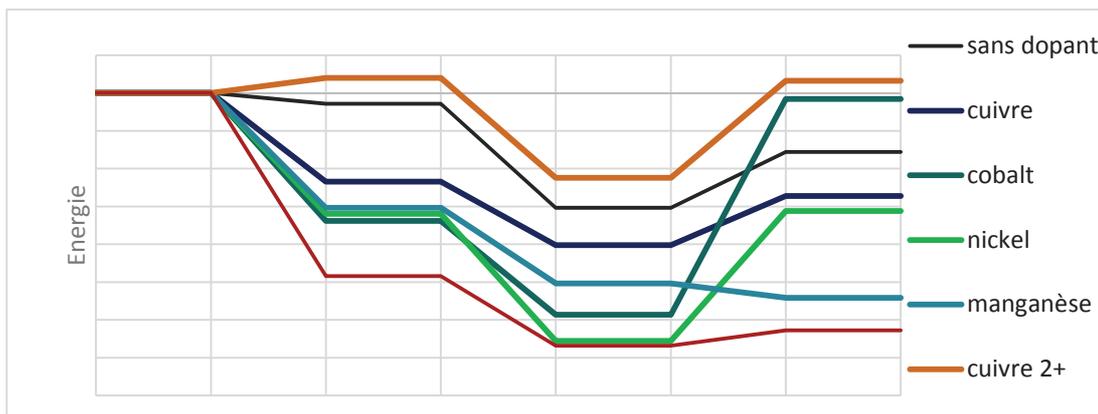


Figure 13 : Thermochimie des réactions d'oxydation de CO et de réduction de NO sur la surface (121) dopée de la pérovskite LaFeO₃

La figure 13 regroupe les données principales de cette partie. Il apparaît clairement que le manganèse est un dopant pertinent en vue de l'amélioration de la réactivité de la pérovskite. De plus le dopage au cuivre a été testé expérimentalement et il s'avère qu'il améliore les propriétés d'oxydation et très peu celle de réduction ce qui s'accorde avec les résultats obtenu ici.

Pour un dopage par un élément au nombre d'oxydation +III (par substitution directe) le Mn semble être le seul à même de permettre d'améliorer la réactivité de la pérovskite LaFeO₃. Cette amélioration de la réaction de la dissociation de NO semble être due à la capacité du manganèse à s'oxyder lors de la réduction/dissociation de NO.

Cette tendance est illustrée par la Figure 14. On peut voir que pour un dopage +III, il y a une corrélation entre l'énergie de la réaction et le transfert de charge de l'azote ; vers la surface, lors de la dissociation de NO.

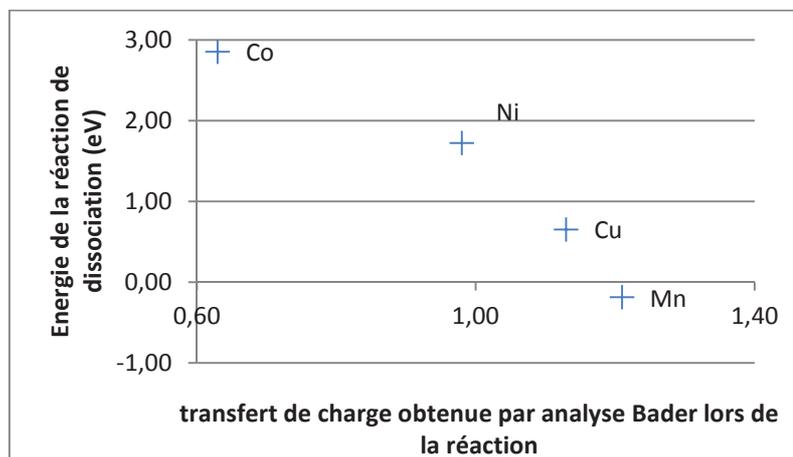


Figure 14 : Corrélation entre l'énergie et le transfert de charge entre l'état associé et dissocié de NO sur les surfaces dopées selon le modèle 1

Cette tendance n'est plus valable si l'on change le degré d'oxydation du métal ; pour le cuivre dans le modèle 3 (cuivre +2), l'énergie de la réaction est de 1.28 eV pour un transfert de charge de 0.54 électron.

Bibliographie :

- 1 Mross. W.-D., *Catalysis Reviews*, 1983, 25 (4), 591-637. DOI: 10.1080/01614948308078057.
- 2 Glisenti. A., Pacella. M., Guiotto. M., Natile. M.M., Canu. P., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180, 94-105. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.06.017.
- 3 Sun. L., Li. G., Chen. W., Hu. J., *Computational Materials Science*, 2016, 115, 154-157. DOI: 10.1016/j.commatsci.2015.12.049.
- 4 Utsumi. S., Vallejos-Burgos. F.E., Campos. C.M., García. X., Gordon. A.L., Pecchi Radovic. L.R., *Catalysis Today*, 2007, 123 (1-4), 208-217. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.009.
- 5 Sierra Gallego. G., Barrault. J., Batiot-Dupeyrat. C., Mondragón. F., *Catalysis Today*, 2010, 149 (3-4), 365-371. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.06.004.
- 6 Lee. Y.-L., Gadre. M.J., Shao-Horn. Y., Morgan. D., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 17 (33), 21643-21663. DOI: 10.1039/c5cp02834e.
- 7 Kotomin. E.A., Mastrikov. Y.A., Heifets. E., Maier. J., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10 (31), 4644-4649. DOI: 10.1039/b804378g.

Conclusion

Les objectifs de cette thèse étaient d'identifier les sites actifs, de proposer un mécanisme réactionnel et d'optimiser la formulation de pérovskite à base de LaFeO_3 en catalyse trois voies.

Sites actifs : Une étude de l'énergie de formation de la surface (010) de la pérovskite LaFeO_3 , reconstruite ou non, a montré que la reconstruction par transfert d'une demi-couche de fer améliore la stabilité de la surface. En effet la surface (010) est une surface polaire alternant des couches FeO_2 et LaO chargées négativement et positivement respectivement. La reconstruction par transfert d'une demi-couche neutralise ce moment dipolaire et diminue l'énergie de formation de la surface de 1.40 J.m^{-2} à 1.16 J.m^{-2} .

Ensuite une analyse plus large des énergies de formation de surface de la pérovskite LaFeO_3 a révélé que deux surfaces de formulation lamellaire du type $\text{O}_2\text{-LaFeO-}$ pouvaient être facilement clivées entre les deux oxygènes de la couche O_2 . Ces deux surfaces non polaires d'indice de Miller (121) et (100) se révélaient plus stable que toutes les autres surfaces considérées et que la surface reconstruite par transfert d'une demi-couche de fer. Ceci est confirmé par la reconstruction de Wulff qui permet de créer un mono cristal le plus stable thermodynamiquement en fonction des énergies de surfaces calculé précédemment. Cette reconstruction ne fait apparaître que les surfaces (121) et (100).

Finalement, l'analyse de l'influence de l'adsorption d'eau, qui est un élément présent lors de la synthèse des solides, jusqu'à obtention d'une monocouche, a montré que la surface (111) était la plus stabilisée. Malgré tout, en prenant en compte les énergies de formation en présence d'eau en fonction de la température et du taux de recouvrement, les surfaces (121) et (100) sont les plus stables. Enfin la reconstruction de Wulff confirme que seules les surfaces (121) et (100) apparaissent en présence d'eau.

Par la suite nous ne considérons que les surfaces (121) et (100) de la pérovskite LaFeO_3 car elles sont les plus stables et sont les seules à apparaître dans les reconstructions de Wulff en conditions opératoires.

Mécanisme : Pour modéliser la réactivité de la catalyse trois voies la thermochimie d'un ensemble de réaction élémentaire a été considérée pour déterminer des chemins thermodynamiquement favorables. Cette recherche a confirmé que la dissociation de NO est l'étape cinétiquement déterminante. Sur les deux surfaces (100) et (121) la thermochimie de la dissociation de NO est de 313 et 351 kJ.mol^{-1} . Cette difficulté à dissocier NO n'est pas surprenante car la réduction de NO en N_2 est la réaction la plus difficile de la catalyse trois voies et elle se fait à plus haute température que les autres réactions.

Il est néanmoins possible de dissocier NO sur une surface présentant une lacune en oxygène. Dans ce cas l'énergie de la dissociation de NO n'est plus que de 93 et 74 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les surfaces (100) et (121). De plus cette lacune en oxygène peut se former lors de l'oxydation de CO en CO_2 car l'énergie de cette réaction est de 14 et 11 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les deux surfaces (100) et (121). En conclusion un mécanisme proposé est la formation d'une lacune en oxygène lors de la formation de CO en CO_2 , puis NO se dissocie sur ce site lacunaire, le N adsorbé formé peut ensuite former N_2 si il est mobile a la surface et peut se recombiner avec un autre azote pour former N_2 .

L'étape limitante de ce mécanisme est la dissociation de NO en N_2 , l'énergie de l'état de transition est de 164 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la surface (100) et 106 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour la surface (121). La surface la plus favorable pour ce mécanisme est la surface (121). Dans la suite nous ne considérerons que cette surface (121) pour l'étude du dopage car elle est la plus stable des deux et la plus réactive.

Dopage : Enfin la dernière partie de cette étude a porté sur l'optimisation de la formulation de pérovskite à base de $\text{LaFe}_{1-x}\text{A}_x\text{O}$ ($\text{A}=\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ et Co) sur la formation de la lacune lors de l'oxydation de Co et la dissociation de NO sur le site lacunaire. Dans ce mécanisme en effet ces deux étapes présentent une énergie d'activation élevée.

Deux types de dopants ont été considérés ; dans un premier temps des dopants ayant le même degré d'oxydation que le Fer dans la pérovskite (3+) et des dopants avec un degré d'oxydation de 2+.

En premier lieu le dopage 3+ a été modélisé pour les quatre dopants. La thermochimie de la formation de la lacune lors de l'oxydation de CO en CO_2 a été améliorée pour les quatre dopants avec -117 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, -152 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, -160 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et -169 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les dopants Cu, Mn, Ni et Co respectivement. La thermochimie de cette réaction est nettement améliorée comparé au système non dopé sur laquelle la thermochimie de la réaction est de 6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il n'y a pas de limitation thermodynamique à la réaction pour tous les dopants considérés.

L'étape limitante du mécanisme réactionnel est la dissociation de NO sur un site lacunaire. La thermochimie de la réaction de dissociation de NO sur une lacune est de 65 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, -19 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 172 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et 285 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les dopants Cu, Mn, Ni et Co respectivement. L'introduction de dopant améliore la thermochimie de la réaction pour les dopants manganèses et cuivre uniquement car elle était de 93 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les deux autres dopants ont des énergies de la thermochimie de la réaction beaucoup trop élevée pour pouvoir être active dans les conditions opératoires.

Un paramètre important pour améliorer la réactivité en catalyse trois voies par dopage et la capacité de la surface à permettre le transfert de charge de l'azote adsorbé a l'azote dissocié et donc de sa capacité à se réduire.

L'élément parmi les dopants considérés qui pourrait adopter le plus aisément un degré d'oxydation 2+ dans le dopage est le cuivre. En effet dans la famille des pérovskites à base de lanthane seul le cuivre adopte une structure dérivée dans laquelle il est 2+ la structure Ruddlesen Popper. Les structures Ruddelsen Popper sont de type A_2BO_4 et donc pour le cuivre et le lanthane La_2CuO_4 dans laquelle le cuivre est 2+. Ce qui n'est pas le cas pour les autres dopants. Nous allons donc considérer le dopage 2+ par le cuivre mais aussi par le manganèse qui peut avoir un degré d'oxydation de 2+ et comme point de comparaison.

Dans le cas du dopage 2+ une lacune est formé par l'introduction de deux atomes dopants. La thermochimie de la dissociation de NO sur cette lacune est de 160 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le cuivre. Cette

énergie de réaction est trop importante et il n'est pas possible que cette réaction se produise dans les conditions opératoires de la catalyse trois voies.

Un autre modèle possible est de considérer la formation d'une deuxième lacune en oxygène en plus de celle créée par le dopage d'élément 2+. Dans ce cas l'énergie de la réaction est de $-33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il n'y a donc pas de limitation thermodynamique dans ce cas. Mais il faut vérifier que la formation d'une deuxième lacune est-elle aussi possible. La thermochimie de la réaction est de $-144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, il s'agit donc d'une réaction très exothermique et non limitée par la thermochimie. Pour le cuivre un dopage 2+ est donc possible est les énergies des réactions sont très favorable du point de vue thermodynamique

Pour le manganèse la même étude a été menée et la thermochimie de la dissociation de NO sur la lacune formée par le dopage est de $19 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la régénération de cette lacune lors de l'oxydation de CO en CO_2 est de $-240 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est très favorable.

Dans le cas d'un modèle de dopage 3+ seul les dopants cuivre et manganèse peuvent améliorer la réactivité de la pérovskite LaFeO_3 dans le cadre du mécanisme considéré. Dans le cas d'un modèle de dopage 2+ les deux métaux considérés peuvent améliorer la réactivité de la pérovskite ; le cuivre et le manganèse, mais avec deux mécanismes différents.

Perspectives

Cette étude ouvre la porte à de nombreuses perspectives. Dans un premier temps, le calcul des énergies de surface indique que les surfaces à considérer en premier lieu sont les surfaces (121) et (100). L'adsorption de plus de molécules sur ces surfaces permettra aussi de faire varier la stabilité relative des deux surfaces et de faire varier le ratio de ces deux surfaces pour d'autres applications ou l'une ou l'autre jouent un rôle plus intéressant. Aussi, ces deux surfaces sont probablement les plus stables pour de nombreuses formulations de pérovskite présentant des sites A et B 3+ car elles sont non polaires contrairement aux autres surfaces pour ces systèmes.

Ensuite, ces deux surfaces peuvent être utilisées dans toutes les réactions où la pérovskite LaFeO_3 est intéressante. Ce mécanisme peut par ailleurs être considéré comme probable pour toutes les pérovskites qui présentent des sites A et B 3+, ce qui n'est pas surprenant car il s'agit d'un mécanisme de type Mars et Van Krevelen connue dans d'autres systèmes oxydes. D'autres mécanismes plus favorables peuvent aussi être recherchés sur ces surfaces pour la catalyse trois voies.

Enfin, dans l'étude du dopage plus de métaux de transition peuvent être considérés comme dopant 3+. Aussi, une recherche des états de transition pour les éléments pouvant améliorer la réactivité déjà considérés peut être effectuée. C'est-à-dire les énergies d'activation de la formation d'une lacune en oxygène lors de l'oxydation de CO en CO_2 et la dissociation de NO sur cette lacune pour les éléments manganèse et cuivre dans le cas d'un modèle de dopage 3+. Il en va de même pour le dopage 2+ et la recherche des états de transition pour la formation d'une deuxième lacune en oxygène et la dissociation de NO pour le dopage au cuivre. Dans le cas d'un dopage 2+ au manganèse la recherche de l'état de transition de la dissociation de NO sur la lacune formée par ce dopage et la régénération de cette lacune lors de l'oxydation de CO en CO_2 .