

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**N° d'ordre : 42113****NOM/PRENOM DU CANDIDAT : BLANCK Dimitri**

Ecole doctorale : SMRE
Laboratoire : UCCS
Discipline : molécules et matière condensée
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Pr PAUL Jean François
- Rapporteurs : Dr BOCQUET Marie Laure, Dr HDR TIELENS Frederik
- Examineurs : Dr BERRIER Elise, Dr BADAWI Michael

SOUTENANCE : (18/11/2016, 14h00 à l'amphi 1A06 (IUT))**TITRE DE LA THESE :**Modélisation de la structure et de la réactivité de pérovskites LaFeO_3 dopées ou non**RESUME :**

La dépollution des gaz d'échappement des véhicules essence est opérée par catalyse trois voies (CTV). Ce terme désigne la combinaison de trois réactions : l'oxydation du CO en CO_2 , la combustion des hydrocarbures imbrûlés et la réduction des NO_x . Les catalyseurs 3-voies actuels sont constitués de nanoparticules de métaux nobles (Pt, Rh, Pd...) dispersés sur un support oxyde. En raison de leur prix élevé d'une part et de la précarité des chaînes d'approvisionnements, les métaux nobles sont considérés comme des ressources stratégiques par les autorités françaises et européennes.

En conséquence, il est primordial de réduire de manière significative la quantité de métal noble dans les pots catalytiques. Utilisées depuis le milieu des années 70 en catalyse en tant que support, les pérovskites sont une alternative possible. Ces matériaux ont d'ailleurs fait l'objet d'un récent regain d'intérêt en tant que support ou comme phase active dans la mesure où leurs propriétés structurales permettent de réduire les quantités de métaux nobles en limitant l'agrégation des nanoparticules métalliques.

Dans le cas de la catalyse trois voies, les capacités oxydo-réductrices intrinsèques du fer font de la pérovskite LaFeO_3 (LFO) un candidat intéressant pour la réduction des NO_x et l'oxydation du CO. A ce jour, les mécanismes réactionnels de même que les sites actifs de ce catalyseur sont inconnus. Il est donc important de les mettre en évidence pour permettre une amélioration rationnelle des activités et sélectivités des catalyseurs 3 voies de nouvelle génération. Pour cela, nous avons modélisé les états de surfaces de pérovskites ainsi que les mécanismes réactionnels se déroulant sur ces surfaces en utilisant des outils de chimie quantique basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° order: 42113

NAME/SURNAME OF THE CANDIDATE: Blanck Dimitri

Doctoral School : SMRE

Laboratory : UCCS

Discipline : Molecules and condensed matter

In case of co-tutorial thesis, provide the partner institution :

THESIS COMMITTEE :

- Thesis supervisor(s) : Pr PAUL Jean François
- Referees : Dr BOCQUET Marie Laure, Dr HDR TIELENS Frederik
- Examiners : Dr BERRIER Elise, Dr BADAWI Michael

DEFENSE: (18/11/2016, 14h00 at amphitheater 1A06 (IUT))

TITLE OF THE THESIS :

Modelling structure and reactivity of doped LaFeO₃ perovskite

ABSTRACT :

Pollution control of exhaust gases from gasoline vehicles is operated by three-way catalysis (TWC). This term refers to the combination of three reactions: the oxidation of CO to CO₂, the combustion of unburned hydrocarbons and NO_x reduction. Actually three-way catalysts are made of noble metal nanoparticles (Pt, Rh, Pd ...) deposited on an oxide support. Due to their high and fluctuating price and insecurity of supplier, noble metals are considered as strategic resources by the French and European authorities.

Therefore, it is essential to significantly reduce the amount of noble metal in catalytic converters. One possibility are perovskites which are used since the mid-70s in catalysis as support. These materials have also been a recent revival of interest as a carrier or as the active phase to the extent that their structural properties reduce the amounts of noble metals by limiting the aggregation of the metal nanoparticles.

In the case of three-way catalysis, the redox intrinsic iron capabilities make the perovskite LaFeO₃ (LFO) an interesting candidate for the reduction of NO_x and oxidation of CO. To date, the reaction mechanisms, as well as the active sites of the catalyst are unknown. It is important to highlight them for rational improvement activities and selectivities of the catalysts 3 new generation pathways. Using quantum chemistry and more specifically density functional theory (DFT) we determined the nature of the most stable surface of LaFeO₃ and proposed reaction mechanisms for the TWC process.