

## PROPOSITION DE SUJET DE THÈSE

### **Titre de la thèse :**

Apport de la théorie pour contrôler la réactivité chimique des ferroélectriques.

### **Département / Équipe :**

Département INTERFACES / Equipe SIOM

### **Direction et co-direction éventuelle de la thèse :**

Bruno Domenichini

bruno.domenichini@u-bourgogne.fr

Céline Dupont

celine.dupont@u-bourgogne.fr

### **Contexte - Description du sujet – Objectifs (1 page max)**

Depuis quelques années, les composés ferroélectriques suscitent un intérêt croissant car leur polarisation intrinsèque leur confère des atouts importants pour de nombreuses applications. Par exemple, plusieurs travaux ont récemment démontré le rôle clé de la polarisation pour l'adsorption ou la réactivité sur les surfaces de matériaux ferroélectriques. Plus précisément, l'idée de pouvoir moduler la réactivité en inversant la polarisation a émergé [1,2]. Néanmoins, la plupart de ces études s'intéressent à  $\text{PbTiO}_3$ , composé ferroélectrique présentant une forte polarisation intrinsèque. Cependant dans le cadre du développement de catalyseurs propres, l'usage d'un composé à base de plomb ne peut-être une solution d'avenir. C'est pourquoi de plus en plus d'équipes se tournent vers  $\text{BaTiO}_3$  dont la polarisation est plus faible mais qui n'est pas toxique. En particulier, nous avons récemment étudié l'influence de la polarisation de  $\text{BaTiO}_3$  sur la réaction modèle d'oxydation du monoxyde de carbone [3]. Nous avons confirmé le rôle important de la polarisation pour moduler cette oxydation, mais il n'en demeure pas moins que  $\text{BaTiO}_3$  reste, comme tous les oxydes, moins efficace que les catalyseurs métalliques pour de nombreuses réactions chimiques.

Dans ce contexte, l'enjeu de cette thèse va être de coupler la polarisation de  $\text{BaTiO}_3$  à l'efficacité des métaux. Pour cela, dans un premier temps nous étudierons l'adsorption d'atomes isolés ou de petits clusters de différents métaux connus pour leur efficacité catalytique (Pt, Pd, Ru, ...) sur  $\text{BaTiO}_3$  à l'aide de calculs quantiques basés sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Pour les couples  $\text{BaTiO}_3$ /Métal les plus prometteurs, nous analyserons comment la polarisation influence l'oxydation du monoxyde de carbone sur le métal. Ces réactions seront étudiées en utilisant la méthode NEB (Nudged Elastic Band) [4]. L'ensemble de ces calculs sera

mené à l'aide du logiciel VASP [5]. L'influence des terminaisons et de la polarisation de BaTiO<sub>3</sub> sera systématiquement analysée en nous appuyant sur les outils développés dans notre groupe.

Bibliographie :

- [1] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, Ferroelectric-based catalysis: Switchable surface chemistry, *ACS Catal.* 5 (2015) 4537–4545.
- [2] A. Kakekhani, S. Ismail-Beigi, E. Altman, Ferroelectrics: A pathway to switchable chemistry and catalysis, *Surf. Sci.* 650 (2016) 302–316.
- [3] C. Dupont, The role of BaTiO<sub>3</sub> polarization on CO oxidation, *J. Cat.* 429 (2024) 115286
- [4] G. Henkelman, B. Uberuaga, H. Jonsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 9901–9904.
- [5] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **1993**, 47, 558; G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 11169

Mots clés : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ; Matériaux ; Ferroélectricité ; Réactivité