Sciences & Technologie **A** – **N°32** Décembre. (2010), pp. 15-20

ETUDE PAR DFT+U DE L'INTERACTION Ni-CeO_2

Reçu le 04/04/2009 – Accepté le 14/12/2010

Résumé

L'étude de l'interaction Ni-CeO_2 a été entreprise en utilisant une méthode *ab initio* basée sur la DFT+U. Dans une première étape, les valeurs du paramètre d'Hubbard, U_{eff}, ont été déterminées après ajustement du paramètre de maille et de l'énergie de gap du volume de l'oxyde de cérium. Elles sont respectivement de 3 et 5 eV pour les approximations GGA et LDA. Nous avons ensuite étudié d'une part la possibilité d'insérer le nickel atomique dans le volume de CeO_2. D'autre part, nous avons testé les effets de l'insertion et l'adsorption de Ni dans les surfaces les plus stables (111) et (110) de CeO_2. Les résultats des calculs DFT+U sont en bon accord avec ceux que nous avons précédemment trouvé en utilisant un calcul DFT concernant les sites favorables de l'atome de nickel et le nombre de liaisons. Toutefois, l'approximation LDA+5 eV, a permis d'obtenir des énergies plus favorables ainsi que des distances comparables à celles observées expérimentalement à l'interface métal/oxyde dans les catalyseurs Ni/CeO_2 synthétisés sous irradiation. Une expansion du volume est observée lors de l'insertion du nickel dans le volume de l'oxyde de cérium. Concernant l'adsorption sur les surfaces, la meilleure énergie est trouvée dans le cas où l'atome de nickel est situé en position bridge entre deux atomes d'oxygène sur la surface (110). Finalement, les calculs montrent que le nickel s'insère plus facilement dans la surface (110) avec une meilleure énergie d'insertion, obtenue par l'approximation LDA+5 eV, de 4,071 eV.

Mots-clés: Ni, CeO_2, DFT+U, GGA, LDA, Surfaces, insertion, adsorption..

Z. CHAFI [1,2,3]
N. OUAFEK[1],
E. BOUDJENNAD[1,2]
N. KEGHOUCHE[1],
C. MINOT[2]

[1]*Laboratoire Microstructure et Défauts dans les Matériaux, route Ain El Bey Constantine.*
[2]*Laboratoire de Chimie Théorique, université Pierre et Marie Curie Paris France.*
[3]*Laboratoire de Physique Appliquée et Théorique, route de Constantine, Université Larbi Tbessi –Tebessa-*

Abstract

Theoretical study of the Ni-CeO_2 system, with an *ab initio* method based on the density functional theory DFT+U is undertaken. In a first step, the Hubbard terms, U_{eff}, are determined by optimisation of both cell parameter and the gap energy of cerium oxide bulk. Hence, we take U_{eff} = 3 et 5 eV for GGA and LDA approximation respectively. In a second step, we examined, on one side the possibility of inserting atomic nickel in the bulk of CeO_2. The effect of both insertion and adsorption on the stable surfaces of CeO_2 such as (111) and (110) is also studied, in the other side. The calculation results with DFT+U are in good agreement with our previous one, which are used with a GGA approximation, concerning the nickel inserted sites and the band length number. It is shown that the amount of insertion enhance the cell parameter and the insertion energy. The LDA+5 eV approximation do not only give a good energy convergence but also agrees with experiment data to explain the metal/oxide interface in Ni/CeO_2 catalyst synthesized by radiolysis. The best adsorption energy is observed on (110) surface. This energy corresponds to a nickel atom, situated between two oxygen atoms, in a bridge site. Finally, the LDA+5 eV calculations show that nickel inserted easily on the (110) surface with an energy equal to 4,071 eV.

Keywords: Ni, CeO_2, DFT+U, GGA, LDA, Surfaces, insertion, adsorption.

ملخص

تمت دراسة الجملة Ni-CeO_2 ،باستعمال طريقة المبدأ الأول المعتمد على نظرية دالة الكثافة DFT+U . في المرحلة الاولى ، نقوم بتعيين قيمU_{eff} وذلك بعد تعيين ثابت الشبكة و طاقة العصابة المحرمة لأكسيد السيريوم . قيم U_{eff} تقدر ب 3 و 5 الكتروفولط لتقريب التدرج المعمم GGA و تقريب الكثافة الموضعية LDA على التوالي. في المرحلة الثانية قمنا بدراسة و من جهة احتمال انغراس ذرات النيكل في بلورة CeO_2 و من جهة أخرى قمنا باختبار أثار انغماس و امتزاز النيكل في المستويات البلورية الأكثر استقرارا (111) و (110) لبلورة CeO_2. نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريب DFT+U بينت أنها تتفق جيدا مع النتائج المتحصل عليها آنفا باستعمال طريقة DFT و ذلك فيما يخص مواقع الانغراس و عدد الروابط بين الذرات. كما يجدر الذكر ان الطريقة LDA+5 eV سمحت بإيجاد تقارب جيد للطاقة و أطوال روابط و التي هي متقاربة مع تلك المتحصل عليها تجريبا في الحد الفاصل معدن- اكسيد المتواجد في المحفز Ni/CeO_2 المحضر تحت تأثير الإشعاعات الأيونية. لاحظنا أن ثابت الشبكة يتزايد مع ذرات النيكل المنغرسة في بلورة أكسيد السيريوم. فيما يخص امتزاز النيكل في المستويات البلورية، أحسن طاقة لوحظت في حالة ذرة النيكل اين تتواجد فوق ذرتي أكسجين مشكلتا جسر وذلك في المستوي البلوري (110). أخيرا نتائج الحسابات التي أجريت باستعمال التقريب LDA+5 eV أثبتت ان ذرة النيكل تنغرس بسهولة في المستوي البلوري (110) بطاقة تقدر ب 4,071 الكتروفولط.

الكلمات المفتاحيـــة: LDA، GGA، DFT+U، Ni، CeO_2 ، المستويات البلورية ، الانغراس ، امتزاز

© Université Mentouri, Constantine, Algérie, 2010.