



HAL
open science

Dissociation de H₂ sur des surfaces d'oxydes de cérium : étude de la réductibilité

Olivier Matz

► **To cite this version:**

Olivier Matz. Dissociation de H₂ sur des surfaces d'oxydes de cérium : étude de la réductibilité. Catalyse. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS270 . tel-03140340

HAL Id: tel-03140340

<https://theses.hal.science/tel-03140340v1>

Submitted on 12 Feb 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale n° 388 : Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris
Centre

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de docteur délivré par

Sorbonne Université

Spécialité doctorale “Chimie Théorique et Modélisation”

présentée et soutenue publiquement par

Olivier MATZ

le 06 Septembre 2019

Dissociation de H₂ sur des surfaces d'oxydes de cérium : étude de la réductibilité

Directeur de thèse : **Monica CALATAYUD**

Jury

M. Jean-François PAUL,	Professeur	Rapporteur
M. David LOFFREDA,	Directeur de Recherche	Rapporteur
Mme María Verónica GANDUGLIA-PIROVANO,	Professeur	Examineur
M. Boubakar DIAWARA,	Maître de Conférences	Examineur
M. Jacek GONIAKOWSKI,	Directeur de Recherche	Examineur
Mme Monica CALATAYUD,	Maître de Conférences	Directeur de Thèse

Sorbonne Université
Laboratoire de Chimie Théorique (LCT) - UMR 7616
F. 75005 Paris, France

Remerciements

Je remercie Olivier Parisel, directeur du Laboratoire de Chimie Théorique dans lequel ces travaux de recherches ont été réalisés, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans son laboratoire, et plus généralement tous les membres du LCT pour l'accueil qui m'a été fait lors de ces trois dernières années.

J'adresse ma gratitude la plus sincère à ma directrice de thèse, Monica Calatayud, pour m'avoir fait confiance en me donnant l'opportunité mais surtout la chance de réaliser cette thèse. Sans vous cette expérience n'aurait sûrement pas été possible. Je tiens également à vous remercier pour votre gentillesse, votre compréhension et la bienveillance dont vous avez fait preuve. À défaut d'un transfert de charge, c'est un transfert de connaissances qui s'est manifesté lors de ces trois années. Merci encore.

Je tiens également à remercier tous les membres du jury Jean-François Paul, David Loffreda, Marià Verónica Ganduglia-Pirovano, Boubakar Diawara et Jacek Goniakowski d'avoir accepté de juger ce travail. Merci pour l'intérêt porté à ce manuscrit et le temps que vous lui avez consacré.

Une pensée particulière à Marie-France Couret et à Salem Tacine pour les précieuses aides informatiques et administratives que vous m'avez apporté tout au long de ces trois dernières années. Votre gentillesse me manquera. PS : le homard en interactif c'est fini.

Enfin, je tenais à remercier mes (anciens) camarades de bureau : Maya, Cairedine, Elliot, Jerry, Ariel et Andi sans qui cette thèse n'aurait jamais été aussi agréable. Je n'oublierais pas nos sorties bowling, les billards, le karaoké et la version inoubliable de *Nothing Else Matters* d'Andi, les innombrables resto-sushis avec Cairedine, les pauses cigares (de Cuba attention) avec Ariel. Je n'oublie pas non plus les autres étudiants du LCT avec lesquels j'ai partagé d'agréables moments : Baohuan, Sehr, Dima, Frédéric, Tatiana, Ruben, Francesca, Félix, Félipe et Julien. J'espère n'avoir oublié personne.

Je n'oublie pas ma famille, en particulier ma maman Catherine, ma soeur Juliette et ma belle maman Florence qui m'ont apporté avec bienveillance le soutien dont j'avais besoin pour mener à bien ce projet. Une attention particulière à celle qui partage ma vie pour son extrême patience car c'est elle qui a dû me supporter au quotidien et faire le plus de concessions durant ces derniers mois difficiles : merci Maya. Enfin, ma dernière pensée est pour mon père, qui m'a transmis sa curiosité et sa passion d'en apprendre toujours plus. Merci Papa.

Résumé

Depuis quelques années, la cérine suscite un fort intérêt en catalyse hétérogène, en particulier dans le domaine de la semi-hydrogénation des alcynes. En effet, il a été montré que la cérine dissocie la molécule de H_2 en l'absence de métaux nobles. De plus, l'hydrogénation de la cérine fait intervenir un intermédiaire hydrure, espèce catalytiquement active. Cependant, sur la surface stoechiométrique (111)- CeO_2 , cet intermédiaire n'est pas stable et reste systématiquement défavorisé par rapport au produit de dissociation homolytique. Bien que la plupart des applications de la cérine soient reliées à ses propriétés redox, il y a un manque de connaissance concernant l'effet de ces propriétés d'oxydo-réduction sur la dissociation de H_2 , et la stabilisation d'hydrides.

Dans ce contexte, nous proposons une étude complète de la dissociation de H_2 et de la stabilité de l'espèce hydrure par la modélisation à l'échelle atomique basée sur une approche de type DFT+U appliquée en conditions périodiques. L'effet de la réduction a été pris en compte en considérant : (i) des surfaces stoechiométriques (CeO_2), (ii) des surfaces localement réduites via la formation de lacunes d'oxygène (CeO_{2-x}) et (iii) des surfaces totalement réduites (Ce_2O_3). De plus, l'effet de la topologie des surfaces a été étudié en considérant différentes terminaisons d'intérêt : (100), (110) et (111) pour CeO_2 , (111) pour CeO_{2-x} et (0001), (01 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 1) pour Ce_2O_3 . L'étude systématique de la dissociation de H_2 sur différentes surfaces a permis d'identifier les paramètres clés impliqués et d'en extraire des relations de type structure-propriété-réactivité.

Nos résultats indiquent une forte dépendance entre la topologie des surfaces et leur activité catalytique. Par exemple, dans le cas de CeO_2 , la surface (100) présente une énergie d'activation deux fois plus faible comparée à la surface la plus stable (111). Par ailleurs, la réductibilité des surfaces joue un rôle clé dans la dissociation de H_2 . En effet, l'activité catalytique des surfaces augmente graduellement avec le taux de réduction. Plus précisément, les surfaces stoechiométriques ne stabilisent pas ou peu le produit de dissociation et présentent des énergies d'activation relativement élevées. La présence de lacunes d'oxygène permet de stabiliser le produit de dissociation et d'abaisser significativement l'énergie d'activation. Enfin, les surfaces totalement réduites stabilisent le produit de dissociation et dissocient quasi-spontanément la molécule de H_2 . Nos travaux permettent donc d'une part d'interpréter les observations expérimentales et de proposer un mécanisme réactionnel, et d'autre part d'explorer des voies pour contrôler et orienter la réactivité des matériaux à base d'oxydes de cérium de façon rationnelle.

Abstract

In the last decades, ceria has been a very promising material in heterogeneous catalysis field, in particular in alkyne semi-hydrogenation process. In particular, it has been shown that ceria is able to split H_2 molecule in the absence of noble metals. Moreover, hydrogenation of ceria involves hydride intermediate which is a species catalytically active. However, this hydride intermediate remains not stable and is systematically unfavored compared to the homolytic product on the stoichiometric surface (111)- CeO_2 . Although most applications of ceria are related to its redox properties, there is an evident lack of knowledge about the effects of such properties on the dissociation of H_2 on the one hand, and hydride stabilization on the other hand.

In this context, we propose a full study of H_2 dissociation and the stabilization of hydride species by means of atomic simulation in the framework of DFT+U approach applied in 3D periodic conditions. In particular, the effect of the reduction was studied by considering: (i) stoichiometric surfaces (CeO_2), (ii) partially reduced surfaces with the formation of oxygen vacancies (CeO_{2-x}), and (iii) fully reduced surfaces (Ce_2O_3). Moreover, the effect of the surface topology was studied by considering different surface terminations of interest: (100), (110) and (111) for CeO_2 , (111) for CeO_{2-x} , and (0001), (01 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) and (11 $\bar{2}$ 1) for Ce_2O_3 surfaces. The systematic study of H_2 dissociation on various cerium oxide surfaces allows us to identify the key parameters involved and to extract structure-property-reactivity relationships.

Our results show a strong relationship between the surface topology and their catalytic activity. For example, in the case of CeO_2 , the (100) surface exhibits an activation energy as low as half of the one reported for the most stable surface (111). Otherwise, the surface reductibility plays a key role in H_2 dissociation: the catalytic activity increases gradually with the reduction rate of the surface. More precisely, stoichiometric surfaces of ceria do not stabilize, or little, the heterolytic dissociation product and show energetical barriers quite high. The oxygen vacancies allow to both stabilize the product and reduce the required activation energy. Finally, the fully reduced surfaces stabilize the heterolytic product and dissociate the H_2 molecule almost spontaneously due to energetical barriers incredibly low. Our works allow us to interpret experimental observations by proposing a reaction mechanism, and to explore new ways to rationally control and guide the reactivity of cerium oxide based materials.

Table des matières

Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xv
Introduction Générale	1
Les oxydes métalliques en catalyse	2
La dissociation de H ₂	3
Le rôle de la chimie computationnelle en catalyse hétérogène	5
Les oxydes de cérium : CeO _x	6
Cérine et hydrogène	14
Objectifs	25
1 Approche Théorique et Méthodologie	27
1.1 Équation de Schrödinger	29
1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	30
1.3 Implémentation de la DFT aux Conditions Périodiques	36
1.4 Modélisation de la Réactivité de Surface	40
1.5 Outils d'Analyse et d'Interprétation	44
1.6 Méthodologie Computationnelle de cette Thèse	50
2 Etude des Surfaces Stoechiométriques : CeO₂	61
2.1 Introduction	63
2.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux	65
2.3 Dissociation de H ₂	67
2.4 Descripteurs de réactivité	78
2.5 Conclusion	83
3 Étude de la Réduction Globale : Ce₂O₃	93
3.1 Introduction	95
3.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux	96
3.3 Formation de Lacunes d'Oxygène : Cas d'un Oxyde Non-Réductible	98
3.4 Dissociation de H ₂	104
3.5 Ré-Oxydation Partielle des Surfaces de Ce ₂ O ₃ par la Formation d'Hydrures	112
3.6 Conclusion	113

4 Étude de la Réduction Partielle : CeO_{2-x}	119
4.1 Introduction	121
4.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux	123
4.3 Formation de Lacunes d'Oxygène : Cas d'un Oxyde Réductible	124
4.4 Dissociation de H ₂	131
4.5 Caractérisation des Hydrures par Spectroscopie Infrarouge	141
4.6 Conclusion	144
Conclusion Générale	153
Valorisation du travail scientifique	159
Liste des publications	159
Séminaires et congrès	160
Appendices	161
Annexe A Tests de Validation des Paramètres de Calcul	163
A.1 Cutoff et Pseudopotentiels	163
A.2 Épaisseur des <i>Slabs</i>	166
Annexe B Thermostatistique	169
B.1 Les Fonctions de Partition	169
B.2 Diagramme de Phase	170
Annexe C Formation de Lacunes d'Oxygène sur CeO₂	173
C.1 Approche Statistique	173
C.2 Étude du Taux de Lacunes pour la Surface (111)	174

Liste des figures

I-1	Représentation schématique du profil énergétique des différents mécanismes possibles de la dissociation de H_2	5
I-2	Nombre de publications par an sur l'oxyde de cérium de 2000 à 2018	7
I-3	Illustration schématique du diagramme de bande de CeO_2 , CeO_{2-x} et Ce_2O_3	11
1.1	Processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham	32
1.2	Représentation schématique d'un pseudopotentiel	39
1.3	Un modèle de surface : le <i>slab</i>	41
1.4	Illustration schématique du phénomène d'adsorption	42
1.5	Formation d'une lacune d'oxygène	44
2.1	Représentation schématique des nanoparticules en fonction de la facette majoritairement exposée	64
2.2	Vue de profil des différents modèles de surfaces de CeO_2	66
2.3	Représentation schématique du mécanisme réactionnel de la dissociation de la molécule de H_2	68
2.4	Profil énergétique de la dissociation hétérolytique de la molécule de H_2 sur CeO_2	69
2.5	Structures des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 pour la surface (110).	72
2.6	Énergie d'activation en fonction des distances H-H, O-H et Ce-H dans le TS	73
2.8	Corrélation entre l'énergie d'activation et l'énergie de Fermi	75
2.9	Spectre infrarouge calculé du produit de dissociation (H^+ , H^-) sur CeO_2	77
2.10	Mesure des propriétés acido-basiques via l'adsorption d'un proton et d'un hydrure	79
2.11	Énergie de coadsorption en fonction de l'énergie d'adsorption de (H^+ , H^-) et de l'énergie d'activation de H_2	80
2.12	Corrélation entre les charges de Bader et le caractère basique des oxygènes	80
2.13	Effet de la compression et de l'extension des surfaces sur la stabilisation du produit de dissociation (H^+ , H^-)	82
2.14	Influence du paramètre de maille sur les propriétés acido-basiques des surfaces	82
3.1	Diagramme de phase de CeO_2 et A- Ce_2O_3	95
3.2	Structure du bulk A- Ce_2O_3	97
3.3	Structure des <i>slabs</i> de Ce_2O_3	97

3.4	(P)DOS du <i>bulk</i> et des lacunes d'oxygène de types O_{4c} et O_{6c} pour la supercellule $2 \times 2 \times 2$ et isosurface de la bande du centre F^0	99
3.5	Énergie de formation de lacune d'oxygène des différentes conformations ainsi que leurs dégénérescences	101
3.6	Identification des différents types d'oxygène de surface et subsurface	102
3.7	(P)DOS d'une lacune d'oxygène pour le <i>slab</i> (0001)	103
3.8	Profil énergétique de la dissociation de H_2 sur les surfaces de Ce_2O_3	105
3.9	Énergie libre de Gibbs du produit de dissociation (H^+ , H^-) en fonction de la température et de la pression	107
3.10	DOS des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 pour la surface (01 $\bar{1}$ 1)	109
3.11	Spectre infrarouge du produit de dissociation (H^+ , H^-) sur Ce_2O_3	110
3.12	(P)DOS des di-hydrures pour le <i>bulk</i> $2 \times 2 \times 2$ et la surface (0001)	111
3.13	(P)DOS de la ré-oxydation de la surface (01 $\bar{1}$ 1) via la formation d'hydrures	113
4.1	Vue de profil et de dessus de la surface (111)	124
4.2	Représentation schématique des différentes configurations liées à la formation de lacunes d'oxygène dans CeO_2	125
4.3	Structures, énergie relative et probabilités des cinq configurations de deux lacunes d'oxygène pour la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R19.1^\circ$ avec deux lacunes d'oxygène	127
4.4	Énergie relative et dégénérescence des différentes configurations de Ce^{3+} d'une lacune d'oxygène pour les supercellule (2×2) , $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R19.1^\circ$ et (3×3)	129
4.5	Diagramme de phase de la surface (111)	130
4.6	Illustration schématique de la dissociation de H_2 sur les surfaces de CeO_{2-x}	132
4.7	Profil énergétique de la dissociation de H_2 sur les surfaces partiellement réduites (111)- CeO_{2-x}	133
4.8	Énergie d'activation en fonction de l'énergie d'adsorption de (H^+ , H^-) illustrant le principe de Bell-Evans-Polanyi	134
4.9	Énergie d'adsorption du produit de dissociation en fonction du taux de lacunes et de la stabilité de la lacune	136
4.10	(P)DOS des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2	138
4.11	Énergie libre de Gibbs du produit de dissociation (H^+ , H^-) en fonction de la température et de la pression	140
4.12	Spectre vibrationnel infrarouge du produit de dissociation pour la supercellule (3×3)	141
4.13	Spectre vibrationnel infrarouge du produit de dissociation pour les supercellules (2×2) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R19.1^\circ$	143
C-1	Représentation schématique du profil énergétique du mécanisme de dissociation de H_2 pour les différents types d'oxydes de cérium	154
C-2	Identification des différentes régions du spectre expérimental INS de CeO_{2-x} en présence de H_2	156
C-3	Profil énergétique de la réaction du craquage thermo-chimique de l'eau	157
A.1	Test de convergence du <i>cutoff</i> pour CeO_2	164

A.2	Test de convergence du cutoff pour Ce_2O_3	165
A.3	Test de convergence de l'épaisseur des <i>slabs</i> de CeO_2	167
A.4	Test de convergence de l'épaisseur des <i>slabs</i> de Ce_2O_3	168
C.1	Probabilité d'une configuration en fonction de son écart énergétique par rapport à la configuration la plus stable	174
C.2	Vue de profil et de dessus de la surface (111)	175
C.3	Relaxation du <i>slab</i> (1×1) causée par une lacune d'oxygène.	176
C.4	Énergie relative et probabilité des configurations d'une lacunes d'oxygène pour les supercellules (2×1), (2×2) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$	178
C.5	Énergie relative et probabilité des configurations d'une lacunes d'oxygène de surface et de subsurface pour la supercellule (3×3)	179
C.6	Énergie de formation d'une lacune d'oxygène en fonction des orbitales <i>f</i> impliquées	181
C.7	Énergie des configurations de Ce^{3+} des lacunes de surface et subsurface avec les pseudopotentiels PAW-Ce_3 et PAW-Ce_4	182
C.8	Énergie relative et probabilité des quatre configurations de deux lacunes d'oxygène pour la supercellule (2×2)	183
C.9	Énergie des configurations de lacunes d'oxygène calculées avec le modèle ANN en fonction de l'énergie DFT	184
C.10	Énergie relative et probabilité des cinq configurations de deux lacunes d'oxygène pour la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$	185

Liste des tableaux

1.1	Résumé des différentes contributions de l'énergie interne et de l'entropie pour un gaz parfait.	50
2.1	Propriétés structurales des surfaces	67
2.2	Profil énergétique de la dissociation de H_2	70
2.3	Énergie d'activation de la dissociation de H_2	71
2.4	Évolution des distances H-H, Ce-H et OH durant la dissociation de H_2	73
2.5	Évolution des charges de Bader durant la dissociation de H_2	76
2.6	Fréquences vibrationnelles de l'état métastable MS et du produit de dissociation (H^+, H^-)	78
3.1	Enthalpies de formation de CeO_2 et Ce_2O_3	96
3.2	Propriétés structurales des surfaces de Ce_2O_3	98
3.3	Déplacement des atomes suite à la formation de lacunes d'oxygène dans le <i>bulk</i> de Ce_2O_3	100
3.4	Énergie de formation de lacune d'oxygène dans le <i>bulk</i> de Ce_2O_3	101
3.5	Énergie de formation d'une lacune d'oxygène de surface et de subsurface pour les terminaisons de Ce_2O_3	104
3.6	Énergie d'adsorption des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 sur les surfaces de Ce_2O_3	106
3.7	Charges de Bader des deux hydrogènes pour les différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2	108
3.8	Énergie d'adsorption de di-hydure dans une lacune d'oxygène	111
3.9	Énergie de ré-oxidation des surfaces de Ce_2O_3 via la formation d'hydrures	112
4.1	Propriétés structurales et énergétiques des différents modèles de surfaces CeO_{2-x}	128
4.2	Énergie d'adsorption (en eV) des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2	135
A.1	Test du cutoff et du pseudopotentiel pour la surface (110)- CeO_2	164
A.2	Test du cutoff et du pseudopotentiel pour la surface (00 $\bar{1}1$)- Ce_2O_3	165
C.1	Propriétés des supercellules de la surface (111)	175
C.2	Énergie de formation de lacune d'oxygène pour les <i>slabs</i> (111)	180
C.3	Dégénérescence et énergie de formation de lacune d'oxygène pour le <i>slab</i> $(2 \times 2) - 2 \times O_v$	182

C.4 Dégénérescence et énergie de formation de lacune d'oxygène pour le *slab*
 $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - 2 \times O_v$ 184

Introduction

« Some scientists claim that hydrogen, because it is so plentiful, is the basic building block of the universe. I dispute that. I say that stupidity is far more abundant than hydrogen, and that is the basic building block of the universe. »

Frank Zappa (1989)

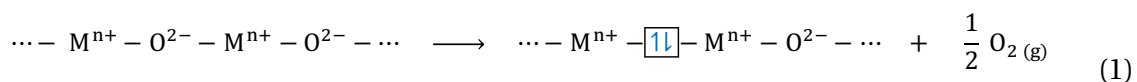
L'évolution démographique et technologique de notre société se traduit par une augmentation exponentielle de notre consommation d'énergie. Après une prise de conscience tardive de notre incapacité à subvenir aux besoins énergétiques mondiaux futurs et de l'impact environnemental de notre consommation d'énergie, l'humanité doit faire face à un réel défi concernant la gestion présente et future de ses activités. Ainsi, dans un contexte de crise énergétique et de développement durable, la diminution des coûts énergétiques de production ainsi que la recherche de nouvelles méthodes de production d'énergies renouvelables et non-polluantes apparaît indispensable et représente certainement l'un des plus grands enjeux de notre siècle. Pour répondre à ces problématiques, le développement de nouveaux moyens de production d'énergie (énergie renouvelable, H₂, ...), l'amélioration de l'efficacité énergétique des matériaux (physique-électronique) ainsi que la diminution des coûts énergétiques (catalyse, chimie verte, ...) sont autant de pistes explorées. En particulier, l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique motive intensément les recherches dans de nombreux domaines, tels que la production d'énergie et la catalyse. Cependant, la grande majorité des matériaux utilisés pour produire, stocker, ou encore faire réagir le dihydrogène sont à base de métaux nobles, structures organiques ou encore hybrides. Les oxydes métalliques, quant à eux, jouent encore un rôle secondaire dans ces technologies à hydrogènes en étant principalement utilisés comme matrice ou support catalytique. Néanmoins, ils présentent un fort potentiel du fait qu'ils soient abondants, peu chers et ajustables tant d'un point de vue de leurs compositions que de leurs propriétés. En effet, les oxydes métalliques suscitent un intérêt toujours croissant si bien qu'on les retrouve dans tous les types d'applications (pile à combustible, photocatalyse, photovoltaïque,...).

Les Oxydes Métalliques en Catalyse

Les oxydes métalliques constituent une classe de matériaux unique présentant une très large gamme de propriétés couvrant la plupart des domaines de la science des matériaux. En effet, les oxydes métalliques peuvent être de nature covalente ou fortement ionique, être isolant, semi-conducteur ou encore métallique, présenter un caractère réductible ou non-réductible, ... De plus, ce type de matériaux représente un autre avantage du fait qu'ils soient fonctionnalisables. Autrement dit, il est possible de modifier les propriétés de ces matériaux relativement facilement par différentes techniques telles que la formation de défauts, le dopage ou encore le contrôle de la morphologie. Du fait de leur large palette de propriétés et fonctionnalités, les oxydes métalliques sont utilisés dans de nombreux domaines d'applications à forte portée technologique et industrielle telle que l'électronique, la catalyse, le photovoltaïque, les piles à combustibles, ...

En catalyse hétérogène, les oxydes métalliques étaient initialement utilisés comme support catalytique sur lequel sont déposés des particules de métal. En tant que support, l'oxyde métallique est considéré inerte et n'est pas directement impliqué : ce sont les particules de métal qui sont actives catalytiquement. Plus récemment, l'utilisation des oxydes métalliques en tant que catalyseurs actifs a ouvert de nouvelles perspectives concernant l'utilisation de ces matériaux. En particulier, la présence de sites acides et basiques ainsi que le caractère réductible des oxydes métalliques sont en grande partie responsables de la flexibilité et de la réactivité de ces matériaux. Dans le cas des oxydes métalliques, la réductibilité du matériau est intrinsèquement liée à la formation de lacunes d'oxygène. Plus précisément, l'oxygène étant dans son état d'oxydation -II, ce qui correspond à un anion O^{2-} , la formation d'une lacune d'oxygène neutre O laisse deux électrons dans le matériau. C'est donc la facilité du matériau à accepter ces deux électrons qui détermine son type de caractère : réductible ou non-réductible

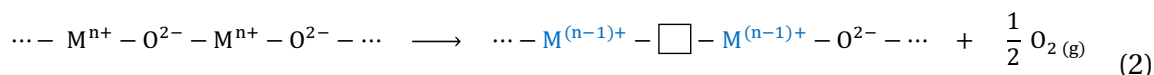
Les **oxydes non-réductibles** sont des matériaux qui ne permettent pas d'échanger facilement de l'oxygène avec le milieu extérieur du fait de la résistance intrinsèque du cation métallique à être réduit. Par conséquent, ce type d'oxyde est généralement caractérisé par un important *band gap* (> 3 eV) se traduisant par l'incapacité des deux électrons laissés par la lacune à occuper les états vides des cations métalliques localisés dans la bande de conduction trop haute en énergie. De ce fait, les deux électrons sont souvent piégés dans le site de la lacune (éq. 1) ce qui conduit à la formation d'un centre F et donne lieu à l'apparition d'une bande caractéristique de la lacune localisée dans la bande interdite.



La formation de lacunes d'oxygène dans les oxydes non-réductibles est donc caractérisée par une importante énergie de formation (> 5 eV). Parmi les oxydes non-réductibles les plus courants, on retrouve : SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Ce_2O_3 , MgO , ...

À l'inverse, les **oxydes réductibles** sont capables d'échanger relativement facilement de l'oxygène avec le milieu extérieur. Cela s'explique par le fait que le cation métallique a la possibilité de changer d'état d'oxydation. Autrement dit, les deux électrons laissés par la lacune peuvent occuper les états vides de la bande de conduction principalement constituée des états des cations métalliques. Cela est possible car les états vides de la bande

de conduction ne sont pas trop éloignés de la bande de valence. Par conséquent, ce type de matériau est généralement associé à des oxydes métalliques à faible *band gap* (< 3 eV), permettant ainsi aux deux électrons d'occuper des états localisés dans la bande de conduction. La formation d'une lacune d'oxygène s'accompagne donc de la réduction de deux cations métalliques M^{n+} en $M^{(n-1)+}$ (éq. 2).



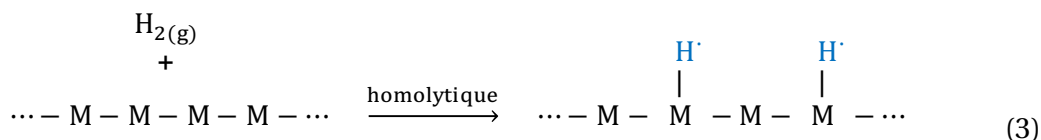
De par leur propriété réductible, la formation de lacunes d'oxygène correspond à des énergies de formation peu élevées (< 5 eV). Parmi les oxydes réductibles les plus courants, on retrouve : TiO_2 , CeO_2 , NiO , Fe_2O_3 , V_2O_5 ...

En catalyse, une grande partie des applications fait intervenir des réactions d'oxydation (oxydation du CO) et de réduction (hydrogénation), ce qui souligne l'importance fondamentale des propriétés redox des catalyseurs, en particulier leur caractère réductible. De manière générale, les oxydes réductibles sont utilisés pour les réactions d'oxydation tandis que les oxydes non-réductibles favorisent des réactions de réduction. Par conséquent, le contrôle des lacunes d'oxygène devient indispensable dans le développement et le design rationnel de nouveaux catalyseurs à la réactivité sélectionnée. Par ailleurs, la présence de lacunes d'oxygène modifie la réactivité des surfaces en raison de la présence de sites présentant un excès d'électrons. Par exemple, la présence de lacunes d'oxygène favorise l'oxydation du CO en CO_2 en facilitant la chimisorption de la molécule de CO dans la lacune comparée aux surfaces sans défaut qui, elles, favorisent la physisorption [1, 2].

La Dissociation de la molécule de H_2

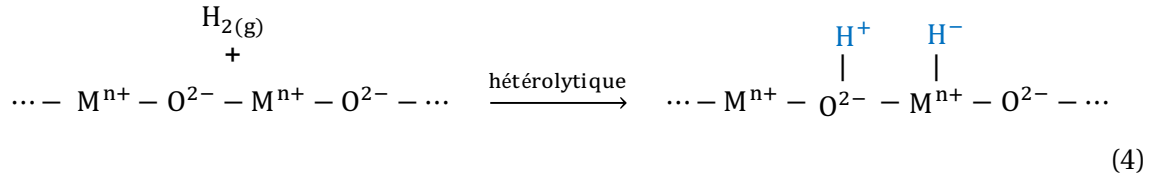
La dissociation de la molécule de H_2 sur des surfaces représente une étape clé dans de nombreux domaines d'applications tels que la catalyse hétérogène, le stockage de l'hydrogène ou les piles à combustibles. De manière générale, le mécanisme impliqué dans la dissociation du dihydrogène dépend fortement de la nature du matériau : métal, oxyde métallique réductible ou encore oxyde métallique non-réductible.

Sur les métaux, l'interaction des électrons *d* du métal avec l'orbitale anti-liante σ^* de H_2 conduit à une dissociation de type homolytique résultant en une paire d'hydrogène atomique adsorbée à la surface $M-H^\cdot$ (éq. 3).

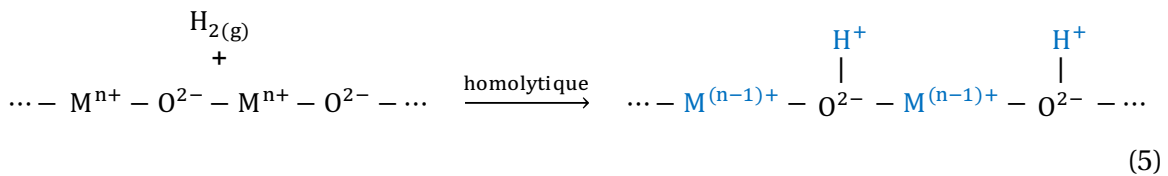


Les oxydes métalliques non-réductibles quant à eux, ne permettent pas de stabiliser les deux électrons de la molécule de H_2 du fait de leur caractère irréductible. Par conséquent, la dissociation de H_2 s'effectue selon un mécanisme hétérolytique n'impliquant pas de transfert d'électron de la molécule à la surface. Ce mécanisme conduit à la formation d'un proton et d'un hydruure adsorbés respectivement sur un oxygène et un cation métallique :

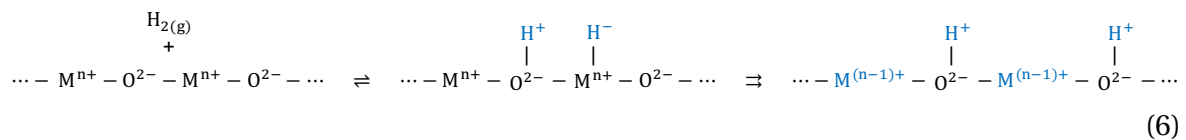
O–H⁺ et Mⁿ⁺–H[–] (éq. 4).



À l'inverse, sur les oxydes métalliques réductibles, la dissociation de la molécule de H₂ s'effectue selon un mécanisme homolytique conduisant à la formation de deux groupes hydroxyles (O–H⁺). Dans ce type de mécanisme, les électrons de H₂ sont transférés à la surface et résulte en la réduction de deux cations métalliques du fait de leur caractère réductible (éq. 5).



Récemment, García-Melchor et al. [3] et Fernández-Torre et al. [4] ont mis en évidence l'existence d'un mécanisme de dissociation alternatif pour les oxydes métalliques réductibles. Plus précisément, il a été montré que la dissociation de H₂ pouvait suivre un mécanisme hétérolytique conduisant à la formation d'un intermédiaire hydrure–proton évoluant vers le produit de dissociation homolytique (éq. 6). Ce type de mécanisme est favorisé pour les oxydes fortement ioniques. En effet, dans ce type de système, le potentiel électrostatique généré par les anions (O^{2–}) et les cations (Mⁿ⁺) doit être suffisamment fort pour polariser la liaison H–H de manière à obtenir deux fragments chargés : H^{δ+} et H^{δ–} [3, 5].



En résumé, le mécanisme de dissociation de la molécule de H₂ est fortement dépendant des propriétés réductibles de l'oxyde métallique (Figure I-1). Par ailleurs, le passage par un intermédiaire hydrure hautement réactif est souvent nécessaire pour expliquer les observations expérimentales, en particulier dans le cas de la semi-hydrogénation des alcynes [6]. Or ces intermédiaires hydrures ne sont pas stabilisés sur les oxydes métalliques réductibles. Dans le cadre de ce travail, nous souhaitons étudier en détail l'étape de dissociation hétérolytique et le rôle de ces espèces hydrure dans le mécanisme d'activation et de dissociation de la molécule de H₂.

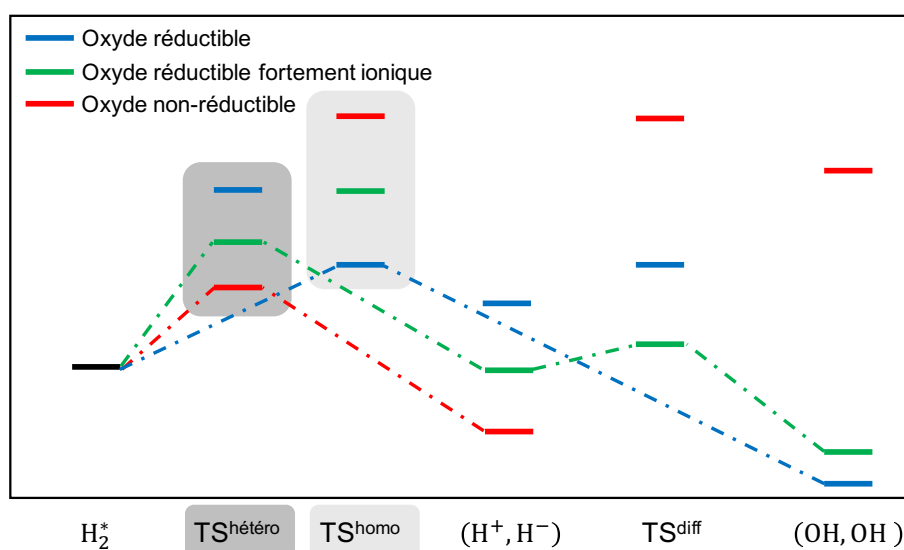


FIGURE I-1 – Représentation schématique du profil énergétique des différents mécanismes possibles de la dissociation de H_2 sur des oxydes métalliques réductibles (en bleu), réductibles fortement ionique (en vert) et non-réductibles (en rouge). Par soucis de clarté, seuls les mécanismes cinétiquement et thermodynamiquement favorisés ont été représentés par des pointillés.

Le rôle de la chimie computationnelle en catalyse hétérogène

Le développement des méthodes expérimentales telles que la spectroscopie et la microscopie a permis de faire de grandes avancées dans le domaine de la catalyse. Cependant, du fait de la complexité des systèmes catalytiques en condition réelles (poudre catalytique, solvant, impuretés, lacunes, pression, température, ...), l'identification des mécanismes à l'échelle atomique est souvent difficile, même avec des surfaces modèles et des conditions d'ultra vide.

Dans ce contexte, les approches théoriques viennent compléter l'expérience, permettant ainsi une meilleure compréhension des processus catalytiques. En particulier, la modélisation permet :

- d'étudier un système à l'échelle atomique permettant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes impliqués
- d'avoir un contrôle total sur la structure et la stoechiométrie (contrôle exact du taux de lacunes, du taux de recouvrement, de la nature et la teneur en dopant, ...)
- d'avoir accès à des informations difficilement accessibles, voire non disponibles expérimentalement (interactions adsorbat-substrat, interactions métal-support/oxyde métallique-support, identifications des sites actifs, effets de coadsorption, transfert électronique, ...)
- de prédire les propriétés du système (structures, fréquences, enthalpies de réaction, RMN, *band gap*, magnétisme, image STM, ...)
- de proposer un scénario plausible permettant d'expliquer les observations expérimentales (sélectivité, activité catalytique, espèces impliquées, intermédiaires réactionnels, ...)

- d'explorer de nouveaux matériaux et de prédire leurs propriétés et leurs réactivités (relations de type structure-propriétés-réactivité, *high-throughput screening*, modèle QSAR, ...) dans le but de guider les recherches expérimentales

En revanche, il est important d'insister sur le fait que les approches théoriques ne permettent pas de se substituer à l'expérience : ces deux approches sont complémentaires. La modélisation est donc un outil très puissant lorsqu'elle est utilisée conjointement à l'expérience.

Cependant, les approches théoriques sont entachées de limitations. En particulier, les méthodes quantiques les plus précises (CCSD, CASCE, ...) ont un coût computationnel très élevé ce qui limite leurs utilisations à de petits systèmes, typiquement 20–30 atomes. De plus, les approches théoriques doivent faire face à la dimensionnalité du système étudié. Par exemple, dans le cas de prédiction de structures de nanoparticules, le nombre de configurations structurales augmente exponentiellement avec la taille du système. De manière similaire, dans le cas de l'étude de formation de lacunes d'oxygène, le nombre de configurations de lacunes possible augmente également de manière exponentielle avec la taille du système et le nombre de lacunes. Dans le but de rendre le système modélisable, il est souvent nécessaire de décomposer les systèmes complexes de grande taille en petits sous-systèmes. Cela permet de se concentrer sur les paramètres importants et facilite la compréhension et l'identification des mécanismes prédominants.

Parmi les différentes méthodes computationnelles, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory – DFT) est la méthode la plus utilisée dans le domaine des matériaux du fait de son excellent compromis entre la précision et le coût de calcul. En effet, la DFT permet de décrire la structure électronique pour des systèmes de taille moyenne (100 – 1000 atomes). Par ailleurs, elle est particulièrement bien adaptée aux études de réactivité du fait du traitement explicite des électrons donnant ainsi accès aux propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états et transfert de charges), structurales (intermédiaires réactionnels, distance caractéristiques, ...) et énergétiques (énergie d'adsorption, énergie d'activation). Les données ainsi générées par la DFT peuvent être comparées à l'expérience, servir de guide pour les expérimentateurs, ou encore fournir des informations à l'échelle atomique des différents mécanismes mis en jeu.

Les Oxydes de Cérium : CeO_x

Présentation générale

Le cérium est l'élément terre rare le plus abondant sur terre [7] que l'on retrouve principalement sous trois états d'oxydation : le cérium atomique Ce ($[\text{Xe}] 6s^2 4f^1 5d^1$) et deux cations Ce^{4+} ($[\text{Xe}]$) et Ce^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^1$). Les matériaux à base de cérium, en particulier les oxydes, sont particulièrement attractifs pour l'industrie du fait de leurs faibles coûts et de leurs propriétés prometteuses. De manière générale, les propriétés physico-chimiques des oxydes de cérium sont intrinsèquement liées à leurs compositions. En fonction des conditions de température et de pression partielle en O_2 , l'oxydation du cérium par l'oxygène conduit à une grande variété de phases dont les compositions limites sont CeO_2 et Ce_2O_3 . Du fait de la forte réactivité des terres rares, la formation de ces deux oxydes à

partir de Ce et O₂ est spontanée avec des énergies libre de formation $\Delta_f G^\circ$ (298 K) respectives de -1796 et -1089 kJ · mol⁻¹ [8]. La plupart des applications des différents oxydes de cérium sont associées à leur excellentes propriétés redox, c'est à dire la facilité à changer l'état d'oxydation du cérium ($\text{Ce}^{4+} \longleftrightarrow \text{Ce}^{3+}$), ce qui est directement relié à la formation de lacunes d'oxygène. Dans ce contexte, il est important de différencier : (i) la cérine stoechiométrique (CeO₂) dans laquelle tout les cations sont dans leur état d'oxydation Ce⁴⁺, (ii) la cérine partiellement réduite (CeO_{2-x}) caractérisée par une réduction locale via la formation de lacunes d'oxygène et dans laquelle seule une fraction des cériums sont dans leur état d'oxydation réduit Ce³⁺ et (iii) le sesquioxyde de cérium (Ce₂O₃) correspondant à une réduction globale où tout les cations sont réduits en Ce³⁺. Bien que ces trois types d'oxydes de cérium présentent une réactivité et des propriétés structurales et électroniques différentes, ce sont tous des semi-conducteurs.

Les principaux domaines d'application

Ces dernières années, l'oxyde de cérium a attiré un réel intérêt du fait de ses potentielles applications dans de nombreux domaines à forte portée technologique telle que la catalyse hétérogène [9, 10], la production d'énergie [11, 12], le traitement de gaz polluants [13, 14], la médecine [15, 16], ... Cet engouement pour CeO₂ se traduit par une constante augmentation du nombre de publications sur la cérine au cours des deux dernières décennies (Figure I-2). La plupart de ces travaux sont expérimentaux et concernent des problématiques de catalyse. Parmi les cinq articles les plus cités, trois traitent de la catalyse et deux des piles à combustibles à oxydes solides (Solid Oxide Fuel Cells – SOFC), ce qui montre le réel attrait technologique et industriel des matériaux à base de cérine.

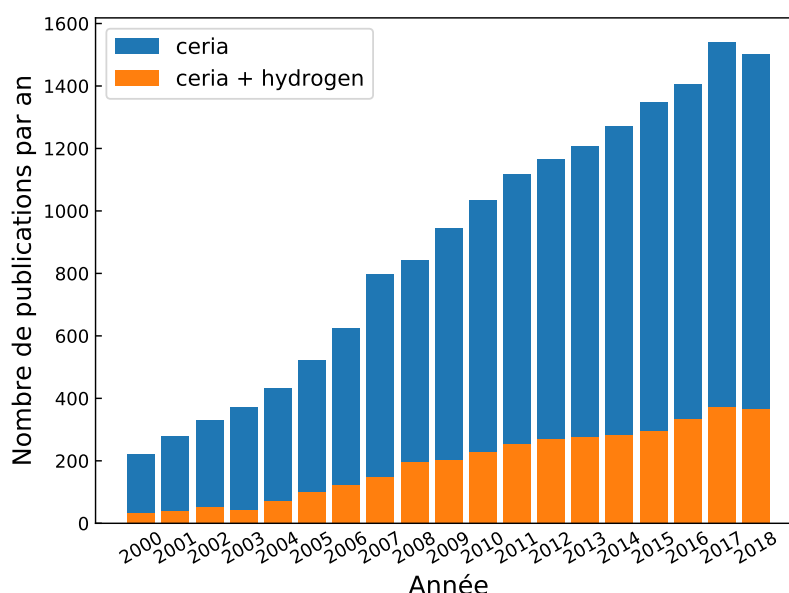


FIGURE I-2 – Nombre de publications par an depuis l'an 2000 contenant les mots-clé "ceria" (en bleu) et "ceria+hydrogen" (en orange). Source *Web of Science*.

Depuis 2010, plus de 1000 études scientifiques contenant le mot clé "CeO₂" ou "ceria" sont publiées chaque année, soit plus de 11 000 articles et *reviews*. Devant l'étendue d'une telle littérature, une revue complète est difficilement réalisable. Par conséquent, dans cette partie, nous concentrerons nos efforts sur les applications les plus courantes sans entrer dans les détails.

Three Way Catalyst

Parmi les nombreuses applications de la cérine, l'utilisation de CeO₂ en tant que *Three Way Catalyst* pour le traitement de gaz polluant dans l'industrie automobile est indubitablement l'application la plus répandue. Le principal rôle du TWC est de neutraliser les gaz polluant rejeté par la combustion. Cela consiste à oxyder la molécule de CO ainsi que les hydrocarbures non consommés et à réduire les oxydes d'azote NO_x.

La cérine est utilisée en tant que tampon d'oxygène du fait de ses excellentes propriétés OSC. En effet, CeO₂ fournit les oxygènes nécessaires à l'oxydation de CO et des hydrocarbures, alors que CeO_{2-x} est capable d'accepter les oxygènes provenant de la réduction des NO_x. L'utilisation de CeO₂ dopé au zirconium permet d'améliorer l'activité catalytique en augmentant ses propriétés OSC [14, 17] et en améliorant sa stabilité thermique [18].

Solid Oxyde Fuel Cells

Les piles à combustible à oxydes solides, ou SOFCs, permettent de produire de l'énergie électrique à partir de biocarburant, le plus souvent H₂. La cérine est utilisée dans les SOFCs dans trois principales classes d'applications :

- comme couche protectrice de la cathode pour prévenir des réactions parasites et de la décomposition thermique [19]
- en tant qu'électrolyte [20]
- et en tant que catalyseur à l'anode et à la cathode [21]

Le plus souvent, CeO₂ est dopé avec des cations favorisant la formation de lacunes d'oxygène de manière à exacerber les propriétés OSC de la cérine. Parmi les dopants les plus couramment utilisés dans les SOFCs à base d'oxyde de cérium, on retrouve le gadolinium [22] et l'yttrium [23].

Photocatalyse

L'oxyde de cérium représente une alternative à TiO₂ en photocatalyse, en particulier pour le traitement de l'eau [24] et le *water splitting* [25, 26].

L'utilisation de CeO₂ en photocatalyse est principalement due à ses propriétés électroniques : semi-conducteur avec un *band gap* permettant la photogénération de charge sous irradiation UV. Cependant, bien que la morphologie des particules de CeO₂ affecte leur photoréactivité, les paramètres gouvernant l'activité photocatalytique de CeO₂ ne sont pas bien compris [7].

Water Gas Shift Reaction

La réaction du gaz à eau, ou Water Gas Shift Reaction (WGSR), est un procédé industriel permettant de purifier H_2 . De manière générale, CeO_2 est utilisé en tant que support catalytique dans ce type d'application et les métaux les plus courants sont l'or, le platine et le cuivre.

Bien que la réaction de WGS soit un procédé industriel très étudié, les mécanismes impliquant l'oxyde de cérium restent encore mal compris et sont sujets à débat [7]. En effet, deux mécanismes réactionnels ont été proposés pour les catalyseurs à base de cérium :

- la voie des méthanoates dans laquelle les groupements hydroxyle sur CeO_2 réagissent avec CO pour former des intermédiaires méthanoates, qui après décomposition conduisent à la formation de H_2 et CO_2 [27]. Dans ce mécanisme, le rôle du métal est d'adsorber la molécule de CO et de faciliter la rupture de la liaison C–H du méthanoate.
- et la voie redox dans laquelle les oxygènes de CeO_2 sont transférés aux atomes de métal créant ainsi des lacunes d'oxygène sur le support. Les oxygènes transférés au métal réagissent ensuite avec la molécule de CO préalablement adsorbée sur les particules métalliques pour former CO_2 et H_2O comble la lacune conduisant à la formation de H_2 [28, 29]

La première est favorisée pour les catalyseurs présentant une faible activité catalytique alors que la voie redox est préférée pour les catalyseurs à haute activité.

Semi-hydrogénation des alcynes

Récemment, Vilé et al. [30, 31] ont montré que l'oxyde de cérium pur présente une forte activité catalytique pour la semi-hydrogénation des alcynes. Par conséquent, la capacité inattendue de l'oxyde de cérium à dissocier la molécule d'hydrogène ouvre de nouvelles perspectives à l'utilisation de ce matériau prometteur, en particulier dans le domaine de la catalyse hétérogène où l'absence d'utilisation de métaux nobles (catalyseur de Lindlar) implique des avantages économiques considérables. Le dopage au gallium permet d'améliorer les propriétés catalytiques de la cérium vis à vis de la semi-hydrogénation des alcynes en stabilisant un intermédiaire hydrure considéré comme une espèce clé dans le mécanisme d'hydrogénation [6].

Les différents types d'oxydes de cérium

La cérium stoechiométrique : CeO_2

La cérium, ou CeO_2 , est un oxyde métallique réductible de couleur jaune pâle [32]. Dans une large gamme de pression et de température, CeO_2 cristallise dans une structure cubique face centrée de type fluorite ($Fm\bar{3}m$).

D'un point de vue électronique, CeO_2 est un semi-conducteur dont le *band gap* est de 3.0 – 3.6 eV [33, 34]. La bande de valence est majoritairement composée des états $2p$ des oxygènes alors que la bande de conduction est divisée en deux sous-bandes correspondant respectivement aux états $4f$ et $5d$ des cériums (Figure I-3).

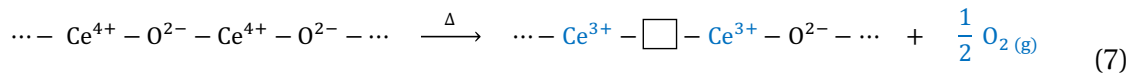
De par sa nature réductible, la formation de lacunes d'oxygène est relativement facile avec

une énergie de formation expérimentale de 4.7 – 5.0 eV [35]. Cette facilité à échanger de l'oxygène avec le milieu extérieur explique ses excellentes propriétés OSC (Oxygen Storage Capacity).

Par ailleurs, CeO_2 présente des propriétés optiques intéressantes : une haute constante diélectrique ($\epsilon_r = 20 - 22$) et un important indice de réfraction ($n = 2.2 - 2.8$) [34]. Ces propriétés ont permis de considérer CeO_2 comme un diélectrique high- κ particulièrement recherché dans le domaine de la microélectronique [36].

La cérine partiellement réduite : CeO_{2-x}

En conditions réductrices, la cérine non-stoechiométrique (CeO_{2-x}) est formée par la libération d'oxygène via la formation de lacunes et s'accompagne de la réduction d'une partie des Ce^{4+} en Ce^{3+} (éq. 7). On parle alors de réduction locale ou partielle.



L'oxyde de cérium possède un diagramme de phase complexe. En effet, un grand nombre de phases CeO_{2-x} ont été identifiées expérimentalement : Ce_6O_{11} ($\text{CeO}_{1.83}$), $\text{Ce}_{11}\text{O}_{20}$ ($\text{CeO}_{1.81}$) [37], Ce_7O_{12} ($\text{CeO}_{1.71}$) [37, 38], $\text{Ce}_{25}\text{O}_{42}$ ($\text{CeO}_{1.68}$) [37], $\text{Ce}_{50}\text{O}_{83}$ ($\text{CeO}_{1.66}$) [37], ... D'un point de vue structural, les phases "faiblement" réduites ($x < 0.3$) conservent la structure fluorite de CeO_2 alors que les phases dites "fortement" réduites ($x > 0.3$) possèdent une structure cristalline de type bixbyite : on parle alors de phases C- $\text{Ce}_2\text{O}_{3+\delta}$. La couleur des poudres de cérine partiellement réduite est bleu et tend vers le bleu-noir lorsque la concentration de lacunes augmente [32].

D'un point de vue électronique, CeO_{2-x} conserve le caractère semi-conducteur de CeO_2 . Cependant, la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} conduit au remplissage partiel de la bande des électrons $4f$ (Figure I-3), et se traduit par l'apparition d'une nouvelle bande de valence $4f$ (remplie) localisée entre la bande $2p$ des oxygènes et la bande $4f$ (vide) des cériums. Par conséquent, le *band gap* est diminué et est de l'ordre de 1.5 – 2 eV [39]. Les travaux théoriques de Graeme et al. [40] ont montré que la réduction d'un cation Ce^{4+} en Ce^{3+} impliquait le peuplement d'une orbitales $4f_2$ du cérium.

De manière similaire à CeO_2 , la cérine partiellement réduite CeO_{2-x} est un oxyde métallique réductible. Par conséquent, la formation de lacunes est relativement facile, justifiant ainsi le grand nombre de phases observées expérimentalement. CeO_{2-x} peut donc être réduit et oxydé, ce qui se traduit par d'excellentes propriétés OSC.

La cérine totalement réduite : Ce_2O_3

Le sesquioxyde Ce_2O_3 représente quant à lui le cas limite où tous les cériums sont sous leur forme réduite Ce^{3+} . Bien que son enthalpie de formation soit fortement exothermique avec une valeur expérimentale de $-1796 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [8, 41], Ce_2O_3 a tendance à s'oxyder pour former CeO_2 selon la réaction : $\text{Ce}_2\text{O}_{3(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} = 2\text{CeO}_{2(\text{s})}$. En effet, l'enthalpie de réaction expérimentale est exothermique de $-365.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [41]. Par conséquent, la stabilité de Ce_2O_3 nécessite des conditions très réductrices : haute température et faible pression partielle en oxygène. Le sesquioxyde de cérium Ce_2O_3 existe sous différentes phases : hexagonale de type A ($P\bar{3}m1$), monoclinique de type B ($C/2m$) et cubique

centré de type C ($1a\bar{3}$). Dans des conditions standards, la structure cristalline la plus stable correspond à la structure hexagonale [41–43], également notée A-Ce₂O₃.

D'un point de vue électronique, Ce₂O₃ est un semi-conducteur de *band gap* 2.4 eV [44]. Sa structure de bande est similaire à celle de CeO_{2-x}, à la différence que la bande 4*f* vide et 5*d* fusionnent pour ne former qu'une seule et même bande de conduction (Figure I-3). Le sesquioxyde de cérium est un oxyde métallique non-réductible du fait que tous les cériums soient dans leur état réduit Ce³⁺. Par conséquent, la formation de lacunes est énergétiquement coûteuse (> 5 eV) et conduit à la formation de centre F⁰ [45]. Cependant, Ce₂O₃ reste un système peu étudié et ses propriétés ainsi que sa réactivité sont encore mal connues.

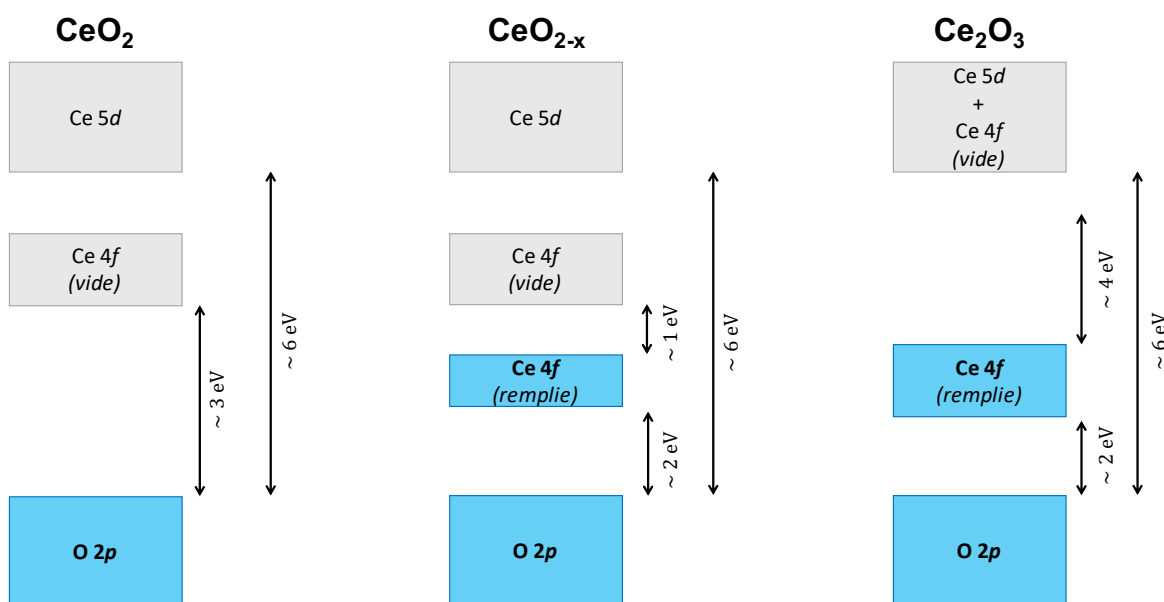


FIGURE I-3 – Illustration schématique de la structure de bande de CeO₂, CeO_{2-x} et Ce₂O₃. Les bandes remplies et vides sont représentées respectivement en bleu et en gris.

Le design de matériaux à base de cérium

De nos jours, l'augmentation constante de la demande de matériaux aux fonctions de plus en plus spécifique implique le design de nouveaux matériaux aux propriétés contrôlées. Dans ce contexte, un grand nombre de travaux se concentre sur l'amélioration des propriétés de CeO₂ dans le but d'obtenir de meilleures performances pour une application donnée. Parmi les méthodes les plus couramment utilisées, on retrouve : (i) la synthèse sélective de surfaces, (ii) la formation de défauts et (iii) le dopage.

La synthèse sélective de surfaces

La morphologie du cristal ainsi que les plans cristallins exposés déterminent les propriétés physico-chimiques des particules. En particulier, il a été montré que l'activité catalytiques des oxydes métalliques dépendaient des surfaces exposées [10, 46–48]. Dès lors,

la synthèse de particules exposant sélectivement un ou plusieurs plans cristallins permet d'optimiser les propriétés recherchées.

Dans le cas de la cérine, le développement de protocole de synthèse permettant de contrôler la taille et la forme des nanoparticules a permis l'étude de relations structure-propriété-réactivité. En effet, un grand nombre de protocoles de synthèse de nanoparticules à la taille et la forme bien contrôlées a été développé : déposition électrochimique [49], sol-gel [50], pyrolyse [51], hydrothermale [52, 53], ... La méthode de synthèse hydrothermale est la plus utilisée du fait de sa simplicité et de son faible coût économique : précurseur de type Ce^{3+} ($CeCl_3$, $Ce(NO_3)_3$, ...), solvant aqueux ($H_2O/NaOH$, $H_2O/EtOH$, H_2O/NH_3 , toluène, ...) et basse température ($T = 70 - 300^\circ C$). Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules monofacettes de taille uniforme. De plus, la synthèse hydrothermale est sélective : les conditions expérimentales (température, solvant et surfactant) déterminent la forme des nanoparticules [46, 48]. Les nanoparticules ainsi obtenues présentent des plans cristallins bien définis. Parmi les nanostructures les plus répandues, on retrouve des nano-octaédres [54], des nano-cubes [55] et de *nano-rods* [56], exposant respectivement les facettes (111), (100) et (110).

Dans le but d'étudier le rôle de la morphologie (taille et forme) des particules sur leurs activités catalytiques, l'oxydation du monoxyde de carbone est généralement utilisée comme réaction modèle du fait de sa simplicité. En effet, l'oxydation de la molécule de CO est connue pour suivre un mécanisme de type Mars van Krevelen [46, 57] : CO réagit avec un oxygène de CeO_2 pour former CO_2 , puis la désorption de CO_2 s'accompagne de la formation d'une lacune d'oxygène qui est ensuite comblée par une molécule de O_2 en phase gaz. Il apparaît donc que dans le cas de réaction d'oxydation, l'activité catalytique est proportionnelle à la mobilité des oxygènes [58]. Par conséquent, l'énergie de formation de lacunes d'oxygène est directement liée à l'activité catalytique et augmente dans la série : (110) < (100) < (111) [59–61]. Autrement dit, plus l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène est faible, plus la surface est catalytiquement active. Il est donc communément admis que de manière générale, l'activité catalytique pour les réactions d'oxydation augmente dans la série : nano-octaèdre < nano-cube < *nano-rod* [48, 62, 63]. Concernant, l'effet de la morphologie des particules de CeO_2 sur la réactivité de la molécule de H_2 , la même tendance est observée : nano-octaèdre < nano-cube < *nano-rod* [64].

D'un point de vue théorique, le développement de modèles de nano-octaèdre et nanocuboctaèdre par Neyman et al. [65–68] ont permis d'étudier l'influence des facettes sur la réactivité des nanoparticules. En particulier, Neyman et al. ont mis en évidence l'amélioration significative des propriétés OSC des nanoparticules de CeO_2 par rapport aux surfaces. De plus l'étude des interactions des nanoparticules de CeO_2 avec CO, O_2 et H_2O ont permis d'étudier les propriétés acido-basiques [69]. En particulier, les sites sous-coordinés se situant sur les coins et les arrêtes des nanoparticules sont ceux qui présentent les propriétés acido-basiques les plus marquées.

Les défauts

Sur les oxydes métalliques, la présence de défauts de surface est en grande majorité associée à des lacunes d'oxygène. La présence de tels défauts modifie les propriétés du matériau et affecte grandement sa réactivité. En effet, comparées à la surface stoechiométrique, les lacunes sont associées aux sites catalytiquement actifs des surfaces et sont

souvent impliquées dans les réactions chimiques en raison de la forte interaction lacune-adsorbat. Pour cette raison, la fonctionnalisation des oxydes métalliques par la formation de lacunes d'oxygène est une méthode très répandue. Par ailleurs, les sites de surface faiblement coordonnés (*step*, *corner*, ...) sont également souvent associés à des sites catalytiquement actifs [70, 71].

Il existe un grand nombre de méthodes permettant d'introduire des lacunes d'oxygène dans CeO₂. Ces lacunes peuvent être formées pendant la synthèse ou post-synthèse via un traitement adapté. Les méthodes les plus couramment utilisées sont : le dopage, le recuit en condition riche en hydrogène (formation de lacunes via désorption de H₂O), le recuit en conditions pauvres en oxygène (formation de lacunes via désorption de $\frac{1}{2}$ O₂), le bombardement d'électrons et le bombardement d'ions Ar⁺. Bien que la formation de lacunes soit relativement facile, l'identification et la caractérisation de tel défaut est souvent difficile. On distingue deux principaux types de familles :

- les techniques de caractérisation locale qui apportent une information atomique via une observation directe des lacunes
- et les techniques de caractérisation macroscopique qui apportent une information moyenne de l'échantillon.

Les premières correspondent à des techniques de microscopie telles que la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnelling Microscopy – STM) [72, 73], la microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy – AFM) [74, 75] ou encore la microscopie électronique en transmission haute résolution (High-Resolution Transmission Electron Microscopy – HRTEM) [76]. Les secondes correspondent à des techniques de spectroscopies telles que la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) [77, 78], la résonance paramagnétique électronique (Electron Paramagnetic Resonance – EPR) [79, 80], les spectroscopies vibrationnelles Raman et IR [81–84], et la spectroscopie d'annihilation de positron (Positron Annihilation Spectroscopy – PAS) [85, 86].

Dans le cas de la dissociation de H₂, les récents travaux de Zhang et al. [87, 88] ont montré que la présence de lacunes permettait d'abaisser l'énergie d'activation jusqu'à 0.1 eV pour les surfaces (100) et (110).

Le dopage

Dans le domaine de la chimie des matériaux, l'une des méthodes les plus répandues pour modifier les propriétés d'un système est le dopage. Cette méthode consiste à substituer, un atome en surface ou dans le *bulk*, le plus souvent un cation métallique, par un autre élément. Avec cette technique, il est possible de modifier la nature du dopant mais également sa concentration (généralement entre 1 et 50%). Le dopage de la cérine a été si intensivement étudié qu'il est difficile de faire un état de l'art dans ce domaine. Le sujet de cette thèse n'ayant pas pour sujet d'étude le dopage de CeO₂, seuls quelques exemples seront abordés.

Parmi le dopant le plus couramment utilisé, on retrouve le zirconium. Ce dernier facilite la formation de lacunes d'oxygène. Autrement dit, le dopage au zirconium améliore les propriétés OSC de la cérine, et par conséquent augmente l'activité catalytique pour des réactions d'oxydation.

Un autre exemple est le dopage de CeO_2 au gallium. Il a récemment été montré que le dopage au gallium améliorerait l'activité catalytique de la cérine vis à vis de la semi-hydrogénation des alcynes [6]. Plus précisément, le dopage au gallium permet de diminuer l'énergie d'activation de la molécule de H_2 , étape cinétiquement déterminante dans l'hydrogénation des alcynes. De plus, le gallium permet de stabiliser l'intermédiaire hydrure Ga-H^- , espèce hautement réactive, contrairement à la cérine pure où l'hydrure Ce-H^- évolue quasi-spontanément vers un groupement hydroxyle O-H via la diffusion de l'hydrure.

Cérine et Hydrogène

L'interaction de l'hydrogène avec la cérine a été étudiée intensivement ces dernières années tant d'un point de vue expérimental [89–91] que théorique [3, 4, 89, 90, 92, 93] du fait de son implication dans un grand nombre de procédés catalytiques tels que l'hydrogénation sélective des alcynes [30, 31, 89], le reformage du méthane ou *steam reforming* [94], l'hydrogénation du CO_2 en méthanol [95, 96], la décomposition du méthanol en CO et H_2 [97, 98], la réaction du gaz à eau (WGSR) [99], le craquage de l'eau (Water Splitting) [100], ... S'il est communément admis que l'hydrogénation de la cérine conduit à la formation de groupements hydroxyles stables, la présence d'autres espèces d'hydrogène tel que des hydrures ou des hydrogènes radicalaires n'est pas exclue. En effet, des hydrures ont été observés sur de la cérine dopée avec du gallium (Ga-H^-) [6] et de l'or (Au-H^-) [101]. Récemment, Werner et al. [90] ont mis en évidence la présence de deux types d'hydrogène sur des couches minces (111) partiellement réduites. Plus précisément, il a été montré que la nature des hydrogènes dépend de leur position : en surface, on retrouve des groupements hydroxyles stables, alors qu'en "profondeur" (quelques Å), la présence d'hydrogène moins stable dont la nature n'a pas été identifiée par les auteurs. Ce n'est que très récemment que Wu et al. [91] ont levé le voile sur la nature de ces hydrogènes peu stables en caractérisant pour la première fois des hydrures sur des surfaces de CeO_2 partiellement réduites. Il est important de noter qu'en l'absence de lacune, seul les groupements hydroxyles sont observés. Par conséquent, la présence de lacunes d'oxygène est un paramètre clé dans la dissociation de H_2 du fait qu'elle conditionne l'observation d'hydrures.

D'un point de vue mécanistique, la dissociation de H_2 sur la cérine s'effectue selon un mécanisme hétérolytique avec la formation d'une paire d'ion proton-hydrure évoluant vers le produit de dissociation homolytique avec la formation de deux groupements hydroxyles (éq. 6) [3, 4]. Ce mécanisme est donc parfaitement compatible avec la présence d'hydrures sur CeO_2 . Cependant, la formation du produit hétérolytique n'est pas favorable sur les surfaces de CeO_2 stoechiométriques [88, 102]. De plus, le passage du produit hétérolytique vers le produit homolytique est relativement facile du fait de la faible énergie d'activation (< 0.3 eV) [3, 4, 88, 90]. En revanche, la présence de lacunes d'oxygène stabilise l'espèce hydrure et empêche son évolution vers un groupement hydroxyle avec une barrière énergétique de l'ordre de 1 eV [88]. Ces résultats viennent donc compléter les observations expérimentales en mettant en évidence le rôle clé des lacunes d'oxygène dans la stabilisation des hydrures sur CeO_2 .

Par ailleurs, il a récemment été montré que la stabilisation d'hydrures de surface joue un

rôle clé dans les réactions de réduction, en particulier dans la semi-hydrogénation des alcynes [6, 88]. En effet, seul le passage par un intermédiaire hydrure Ce-H⁻ permet d'expliquer l'activité catalytique de CeO₂ vis à vis de la semi-hydrogénation des alcynes. Les mécanismes impliquant le produit de dissociation homolytique [89, 103], c'est à dire des hydroxyles, présente des énergies d'activation bien trop élevées (2 – 4 eV) pour une application catalytique.

Références

- [1] T. X. T. Sayle, S. C. Parker, and C. R. A. Catlow, "Surface Oxygen Vacancy Formation on CeO₂ and its Role in the Oxidation of Carbon Monoxide," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 977–978, 1992. [3](#)
- [2] B. Liu, C. Li, G. Zhang, X. Yao, S. S. C. Chuang, and Z. Li, "Oxygen Vacancy Promoting Dimethyl Carbonate Synthesis from CO₂ and Methanol over Zr-Doped CeO₂ Nanorods," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 11, pp. 10446–10456, 2018. [3](#)
- [3] M. García-Melchor and N. López, "Homolytic Products from Heterolytic Paths in H₂ Dissociation on Metal Oxides : The Example of CeO₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 20, pp. 10921–10926, 2014. [4](#), [14](#)
- [4] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, and R. Pérez, "Hydrogen Activation, Diffusion, and Clustering on CeO₂(111) : A DFT+U Study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 1, p. 014703, 2014. [4](#), [14](#)
- [5] H.-Y. T. Chen, L. Giordano, and G. Pacchioni, "From Heterolytic to Homolytic H₂ Dissociation on Nanostructured MgO(001) Films As a Function of the Metal Support," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 20, pp. 10623–10629, 2013. [4](#)
- [6] J. Vecchiotti, M. A. Baltanás, C. Gervais, S. E. Collins, G. Blanco, O. Matz, M. Calatayud, and A. Bonivardi, "Insights on Hydride Formation Over Cerium-Gallium Mixed Oxides : A Mechanistic Study for Efficient H₂ Dissociation," *Journal of Catalysis*, vol. 345, pp. 258 – 269, 2017. [4](#), [9](#), [14](#), [15](#)
- [7] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, and P. Fornasiero, "Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials," *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 10, pp. 5987–6041, 2016. PMID : 27120134. [6](#), [8](#), [9](#)
- [8] J. Rumble, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 100th Edition*. CRC Press, jun 2019. [7](#), [10](#)
- [9] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials (Catalytic Science Series)*. Imperial College Press, jan 2002. [7](#)
- [10] A. Trovarelli and J. Llorca, "Ceria Catalysts at Nanoscale : How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?," *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 7, pp. 4716–4735, 2017. [7](#), [11](#)
- [11] Z. Liu, D. Ding, M. Liu, X. Ding, D. Chen, X. Li, C. Xia, and M. Liu, "High-Performance, Ceria-Based Solid Oxide Fuel Cells Fabricated at Low Temperatures," *Journal of Power Sources*, vol. 241, pp. 454 – 459, 2013. [7](#)
- [12] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, and H. Arai, "Electrical Properties of Ceria-Based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, vol. 52, no. 1, pp. 165 – 172, 1992. [7](#)

- [13] A. Diwell, R. Rajaram, H. Shaw, and T. Truex, "The Role of Ceria in Three-Way Catalysts," vol. 71 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 139 – 152, Elsevier, 1991. [7](#)
- [14] J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, "Use of CeO₂-Based Oxides in the Three-Way Catalysis," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 285 – 298, 1999. [7](#), [8](#)
- [15] A. S. Karakoti, N. A. Monteiro-Riviere, R. Aggarwal, J. P. Davis, R. J. Narayan, W. T. Self, J. McGinnis, and S. Seal, "Nanoceria as Antioxidant : Synthesis and Biomedical Applications," *JOM*, vol. 60, pp. 33–37, mar 2008. [7](#)
- [16] C. Walkey, S. Das, S. Seal, J. Erlichman, K. Heckman, L. Ghibelli, E. Traversa, J. F. McGinnis, and W. T. Self, "Catalytic Properties and Biomedical Applications of Cerium Oxide Nanoparticles," *Environ. Sci. : Nano*, vol. 2, pp. 33–53, 2015. [7](#)
- [17] P. Li, X. Chen, Y. Li, and J. W. Schwank, "A Review on Oxygen Storage Capacity of CeO₂-Based Materials : Influence Factors, Measurement Techniques, and Applications in Reactions rRlated to Catalytic Automotive Emissions Control," *Catalysis Today*, vol. 327, pp. 90 – 115, 2019. New Insight of Environmental Catalysis (18th NCC). [8](#)
- [18] J. Kaspar, P. Fornasiero, G. Balducci, R. D. Monte, N. Hickey, and V. Sergio, "Effect of ZrO₂ Content on Textural and Structural Properties of CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions Made by Citrate Complexation Route," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 349, pp. 217 – 226, 2003. [8](#)
- [19] J. Zhu, M. Lewis, S. Du, and Y. Li, "CeO₂-Doped (Co,Mn)₃O₄ Coatings for Protecting Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Alloys," *Thin Solid Films*, vol. 596, pp. 179 – 184, 2015. The 42nd International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films. [8](#)
- [20] D.-S. Lee, W. Kim, S. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Lee, "Characterization of ZrO₂ Co-Doped with Sc₂O₃ and CeO₂ Electrolyte for the Application of Intermediate Temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, vol. 176, no. 1, pp. 33 – 39, 2005. [8](#)
- [21] M. Mogensen, T. Lindegaard, U. R. Hansen, and G. Mogensen, "Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anodes of Doped CeO₂," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, no. 8, pp. 2122–2128, 1994. [8](#)
- [22] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, and M. Mogensen, "A Solid Oxide Fuel Cell With a Gadolinia-Doped Ceria Anode : Preparation and Performance," *Solid State Ionics*, vol. 123, no. 1, pp. 199 – 208, 1999. [8](#)
- [23] E. P. Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, "A Direct-Methane Fuel Cell With a Ceria-Based Anode," *Nature*, vol. 400, pp. 649–651, Aug. 1999. [8](#)
- [24] S. H. S. Chan, T. Yeong Wu, J. C. Juan, and C. Y. Teh, "Recent Developments of Metal Oxide Semiconductors as Photocatalysts in Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Treatment of Dye Waste-Water," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 86, no. 9, pp. 1130–1158, 2011. [8](#)

- [25] G. R. Bamwenda, T. Uesigi, Y. Abe, K. Sayama, and H. Arakawa, "The Photocatalytic Oxidation of Water to O₂ Over Pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as Electron Acceptors," *Applied Catalysis A : General*, vol. 205, no. 1, pp. 117 – 128, 2001. [8](#)
- [26] A. Primo, T. Marino, A. Corma, R. Molinari, and H. García, "Efficient Visible-Light Photocatalytic Water Splitting by Minute Amounts of Gold Supported on Nanoparticulate CeO₂ Obtained by a Biopolymer Templating Method," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 18, pp. 6930–6933, 2011. PMID : 21506541. [8](#)
- [27] T. Shido and Y. Iwasawa, "Regulation of Reaction Intermediate by Reactant in the Water-Gas Shift Reaction on CeO₂, in Relation to Reactant-Promoted Mechanism," *Journal of Catalysis*, vol. 136, no. 2, pp. 493 – 503, 1992. [9](#)
- [28] G. Zafiris and R. Gorte, "Evidence for a Second CO Oxidation Mechanism on Rh/Ceria," *Journal of Catalysis*, vol. 143, no. 1, pp. 86 – 91, 1993. [9](#)
- [29] T. Bunluesin, R. Gorte, and G. Graham, "Studies of the Water-Gas-Shift Reaction on Ceria-Supported Pt, Pd, and Rh : Implications for Oxygen-Storage Properties," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 15, no. 1, pp. 107 – 114, 1998. [9](#)
- [30] G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert, and J. Pérez-Ramírez, "Ceria in Hydrogenation Catalysis : High Selectivity in the Conversion of Alkynes to Olefins," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 34, pp. 8620–8623, 2012. [9](#), [14](#)
- [31] G. Vilé, P. Dähler, J. Vecchiotti, M. Baltanás, S. Collins, M. Calatayud, A. Bonivardi, and J. Pérez-Ramírez, "Promoted Ceria Catalysts for Alkyne Semi-Hydrogenation," *Journal of Catalysis*, vol. 324, pp. 69 – 78, 2015. [9](#), [14](#)
- [32] D. Bevan, "Ordered Intermediate Phases in the System CeO₂–Ce₂O₃," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 49 – 59, 1955. [9](#), [10](#)
- [33] E. Wuilloud, B. Delley, W. D. Schneider, and Y. Baer, "Spectroscopic Evidence for Localized and Extended *f*-Symmetry States in CeO₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, pp. 202–205, Jul 1984. [9](#)
- [34] F.-C. Chiu and C.-M. Lai, "Optical and Electrical Characterizations of Cerium Oxide Thin Films," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 43, p. 075104, feb 2010. [9](#), [10](#)
- [35] M. Panhans and R. Blumenthal, "A Thermodynamic and Electrical Conductivity Study of Nonstoichiometric Cerium Dioxide," *Solid State Ionics*, vol. 60, no. 4, pp. 279 – 298, 1993. [10](#)
- [36] S. Vangelista, R. Piagge, S. Ek, T. Sarnet, G. Ghidini, C. Martella, and A. Lamperti, "Structural, Chemical and Optical Properties of Cerium Dioxide Film Prepared by Atomic Layer Deposition on TiN and Si Substrates," *Thin Solid Films*, vol. 636, pp. 78 – 84, 2017. [10](#)
- [37] E. Kümmerle and G. Heger, "The Structures of C–Ce₂O₃+ δ , Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 147, no. 2, pp. 485 – 500, 1999. [10](#)

- [38] S. Ray and D. Cox, "Neutron Diffraction Determination of the Crystal Structure of Ce_7O_{12} ," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 15, no. 4, pp. 333 – 343, 1975. [10](#)
- [39] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, and K. Hermansson, "Tuning $d+u$ for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 24, p. 244704, 2007. [10](#)
- [40] J. P. Allen and G. W. Watson, "Occupation Matrix Control of d- and f-electron Localisations Using DFT + U," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 21016–21031, 2014. [10](#)
- [41] M. Huntelaar, A. Booij, E. Cordfunke, R. van der Laan, A. van Genderen, and J. van Miltenburg, "The Thermodynamic Properties of $Ce_2O_{3(s)}$ from $T \rightarrow 0$ K to 1500 K," *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 32, no. 4, pp. 465 – 482, 2000. [10](#), [11](#)
- [42] J. L. F. Da Silva, "Stability of the Ce_2O_3 Phases : A DFT + U Investigation," *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 193108, Nov 2007. [11](#)
- [43] J. Höcker, J.-O. Krispeneit, T. Schmidt, J. Falta, and J. I. Flege, "The Cubic-to-Hexagonal Phase Transition of Cerium Oxide Particles : Dynamics and Structure," *Nanoscale*, vol. 9, pp. 9352–9358, 2017. [11](#)
- [44] A. Prokofiev, A. Shelykh, and B. Melekh, "Periodicity in the Band Gap Variation of Ln_2X_3 ($X = O, S, Se$) in the Lanthanide Series," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 242, no. 1, pp. 41 – 44, 1996. [11](#)
- [45] O. Matz and M. Calatayud, " H_2 Dissociation and Oxygen Vacancy Formation on Ce_2O_3 Surfaces," *Topics in Catalysis*, May 2019. [11](#)
- [46] Z.-A. Qiao, Z. Wu, and S. Dai, "Shape-Controlled Ceria-based Nanostructures for Catalysis Applications," *ChemSusChem*, vol. 6, no. 10, pp. 1821–1833, 2013. [11](#), [12](#)
- [47] C. Yang, X. Yu, S. Heißler, A. Nefedov, S. Colussi, J. Llorca, A. Trovarelli, Y. Wang, and C. Wöll, "Surface Faceting and Reconstruction of Ceria Nanoparticles," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 1, pp. 375–379, 2017. [11](#)
- [48] S. Datta and L. Torrente-Murciano, "Nanostructured Faceted Ceria as Oxidation Catalyst," *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 20, pp. 99 – 106, 2018. *Nanotechnology / Separation Engineering*. [11](#), [12](#)
- [49] X.-h. Lu, X. Huang, S.-l. Xie, D.-z. Zheng, Z.-q. Liu, C.-l. Liang, and Y.-X. Tong, "Facile Electrochemical Synthesis of Single Crystalline CeO_2 Octahedrons and Their Optical Properties," *Langmuir*, vol. 26, no. 10, pp. 7569–7573, 2010. PMID : 20102234. [12](#)
- [50] H. Xiao, Z. Ai, and L. Zhang, "Nonaqueous Sol–Gel Synthesized Hierarchical CeO_2 Nanocrystal Microspheres as Novel Adsorbents for Wastewater Treatment," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 38, pp. 16625–16630, 2009. [12](#)

- [51] N. Izu, W. Shin, N. Murayama, and S. Kanzaki, "Resistive Oxygen Gas Sensors Based on CeO₂ Fine Powder Prepared Using Mist Pyrolysis," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, no. 1, pp. 95 – 98, 2002. [12](#)
- [52] A. Tok, F. Boey, Z. Dong, and X. Sun, "Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nanoparticles," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 190, no. 1, pp. 217 – 222, 2007. [12](#)
- [53] L. Yan, R. Yu, J. Chen, and X. Xing, "Template-Free Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nano-octahedrons and Nanorods : Investigation of the Morphology Evolution," *Crystal Growth & Design*, vol. 8, no. 5, pp. 1474–1477, 2008. [12](#)
- [54] Z. L. Wang and X. Feng, "Polyhedral Shapes of CeO₂ Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 49, pp. 13563–13566, 2003. [12](#)
- [55] S. Yang and L. Gao, "Controlled Synthesis and Self-Assembly of CeO₂ Nanocubes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 29, pp. 9330–9331, 2006. PMID : 16848458. [12](#)
- [56] K. Zhou, X. Wang, X. Sun, Q. Peng, and Y. Li, "Enhanced Catalytic Activity of Ceria Nanorods From Well-Defined Reactive Crystal Planes," *Journal of Catalysis*, vol. 229, no. 1, pp. 206 – 212, 2005. [12](#)
- [57] B. Liu, W. Li, W. Song, and J. Liu, "Carbonate-Mediated Mars–van Krevelen Mechanism for CO Oxidation on Cobalt-Doped Ceria Catalysts : Facet-Dependence and Coordination-Dependence," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, pp. 16045–16059, 2018. [12](#)
- [58] M.-N. Guo, C.-X. Guo, L.-Y. Jin, Y.-J. Wang, J.-Q. Lu, and M.-F. Luo, "Nano-Sized CeO₂ with Extra-High Surface Area and Its Activity for CO Oxidation," *Materials Letters*, vol. 64, no. 14, pp. 1638 – 1640, 2010. [12](#)
- [59] H.-X. Mai, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.-P. Zhang, H.-C. Liu, and C.-H. Yan, "Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods, and Nanocubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 51, pp. 24380–24385, 2005. PMID : 16375438. [12](#)
- [60] M. Nolan, S. C. Parker, and G. W. Watson, "The Electronic Structure of Oxygen Vacancy Defects at the Low Index Surfaces of Ceria," *Surface Science*, vol. 595, no. 1, pp. 223 – 232, 2005. [12](#)
- [61] D. R. Mullins, P. M. Albrecht, and F. Calaza, "Variations in Reactivity on Different Crystallographic Orientations of Cerium Oxide," *Topics in Catalysis*, vol. 56, pp. 1345–1362, Nov 2013. [12](#)
- [62] Z. Wu, M. Li, and S. H. Overbury, "On the Structure Dependence of CO Oxidation Over CeO₂ Nanocrystals With Well-Defined Surface Planes," *Journal of Catalysis*, vol. 285, no. 1, pp. 61 – 73, 2012. [12](#)

- [63] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, and W. Shen, "Morphology-Dependent Redox and Catalytic Properties of CeO₂ Nanostructures : Nanowires, Nanorods and Nanoparticles," *Catalysis Today*, vol. 148, no. 1, pp. 179 – 183, 2009. Special Issue on Selected Contributions of the First International Symposium on New Catalytic Materials, Cancun (MÃ©xico), August 2008. [12](#)
- [64] X. Tong, T. Luo, X. Meng, H. Wu, J. Li, X. Liu, X. Ji, J. Wang, C. Chen, and Z. Zhan, "Shape-Dependent Activity of Ceria for Hydrogen Electro-Oxidation in Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Small*, vol. 11, no. 41, pp. 5581–5588, 2015. [12](#)
- [65] C. Loschen, S. T. Bromley, K. M. Neyman, and F. Illas, "Understanding Ceria Nanoparticles from First-Principles Calculations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 28, pp. 10142–10145, 2007. [12](#)
- [66] C. Loschen, A. Migani, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, "Density Functional Studies of Model Cerium Oxide Nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 5730–5738, 2008. [12](#)
- [67] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, "Greatly Facilitated Oxygen Vacancy Formation in Ceria Nanocrystallites," *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 5936–5938, 2010. [12](#)
- [68] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, "Dramatic Reduction of the Oxygen Vacancy Formation Energy in Ceria Particles : A Possible Key to Their Remarkable Reactivity at the Nanoscale," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 10535–10546, 2010. [12](#)
- [69] M. Boronat, T. LÃ³pez-Ausens, and A. Corma, "The Acide–Base and Redox Reactivity of CeO₂ Nanoparticles : Influence of the Hubbard U Term in DFT+U Studies," *Surface Science*, vol. 648, pp. 212 – 219, 2016. Special issue dedicated to Gabor Somorjai's 80th birthday. [12](#)
- [70] N. J. Castellani, M. M. Branda, K. M. Neyman, and F. Illas, "Density Functional Theory Study of the Adsorption of Au Atom on Cerium Oxide : Effect of Low-Coordinated Surface Sites," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 12, pp. 4948–4954, 2009. [13](#)
- [71] Y. Lykhach, V. JohÃ¡nek, H. A. Aleksandrov, S. M. Kozlov, M. Happel, T. SkÃ¡la, P. S. Petkov, N. Tsud, G. N. Vayssilov, K. C. Prince, K. M. Neyman, V. MatolÃ¡n, and J. Libuda, "Water Chemistry on Model Ceria and Pt/Ceria Catalysts," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 22, pp. 12103–12113, 2012. [13](#)
- [72] H. NÃ¶renberg and G. A. D. Briggs, "Defect Structure of Nonstoichiometric CeO₂(111) Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 4222–4225, Nov 1997. [13](#)
- [73] F. Esch, "Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates," *Science*, vol. 309, pp. 752–755, July 2005. [13](#)

- [74] K. ichi Fukui, Y. Namai, and Y. Iwasawa, “Imaging of Surface Oxygen Atoms and Their Defect Structures on CeO₂(111) by Noncontact Atomic Force Microscopy,” *Applied Surface Science*, vol. 188, no. 3, pp. 252 – 256, 2002. Proceedings of the 4th International Conference on Noncontact Atomic Microscopy. [13](#)
- [75] S. Torbrügge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita, and O. Custance, “Evidence of Subsurface Oxygen Vacancy Ordering on Reduced CeO₂(111),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 056101, Aug 2007. [13](#)
- [76] Y. Lin, Z. Wu, J. Wen, K. R. Poeppelmeier, and L. D. Marks, “Imaging the Atomic Surface Structures of CeO₂ Nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 1, pp. 191–196, 2014. PMID : 24295383. [13](#)
- [77] A. Pfau and K. Schierbaum, “The Electronic Structure of Stoichiometric and Reduced CeO₂ Surfaces : An XPS, UPS and HREELS Study,” *Surface Science*, vol. 321, no. 1, pp. 71 – 80, 1994. [13](#)
- [78] L. Qiu, F. Liu, L. Zhao, Y. Ma, and J. Yao, “Comparative XPS Study of Surface Reduction for Nanocrystalline and Microcrystalline Ceria Powder,” *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 14, pp. 4931 – 4935, 2006. [13](#)
- [79] P. Dutta, S. Pal, M. S. Seehra, Y. Shi, E. M. Eyring, and R. D. Ernst, “Concentration of Ce³⁺ and Oxygen Vacancies in Cerium Oxide Nanoparticles,” *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 21, pp. 5144–5146, 2006. [13](#)
- [80] R. M. Rakhmatullin, I. N. Kurkin, V. V. Pavlov, and V. V. Semashko, “EPR, Optical, and Dielectric Spectroscopy of Er-Foped Cerium Dioxide Nanoparticles,” *physica status solidi (b)*, vol. 251, no. 8, pp. 1545–1551, 2014. [13](#)
- [81] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, “Defect-Induced Raman spectra in Doped CeO₂,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 13297–13307, Nov 1994. [13](#)
- [82] S. Chang, M. Li, Q. Hua, L. Zhang, Y. Ma, B. Ye, and W. Huang, “Shape-Dependent Interplay Between Oxygen Vacancies and Ag–CeO₂ Interaction in Ag/CeO₂ Catalysts and Their Influence on the Catalytic Activity,” *Journal of Catalysis*, vol. 293, pp. 195 – 204, 2012. [13](#)
- [83] C. Schilling, A. Hofmann, C. Hess, and M. V. Ganduglia-Pirovano, “Raman Spectra of Polycrystalline CeO₂ : A Density Functional Theory Study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 38, pp. 20834–20849, 2017. [13](#)
- [84] A. Filtschew, K. Hofmann, and C. Hess, “Ceria and Its Defect Structure : New Insights from a Combined Spectroscopic Approach,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 12, pp. 6694–6703, 2016. [13](#)
- [85] Y. Yamamoto, T. Kishino, T. Ishiyama, A. Iwase, and F. Hori, “Study on Lattice Defects in CeO₂ by Means of Positron Annihilation Measurements,” *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 674, p. 012015, jan 2016. [13](#)

- [86] L. Wang, Y. Yu, H. He, Y. Zhang, X. Qin, and B. Wang, "Oxygen Vacancy Clusters Essential for the Catalytic Activity of CeO₂ Nanocubes for O-xylene Oxidation," *Scientific Reports*, vol. 7, Oct. 2017. [13](#)
- [87] S. Zhang, Z.-Q. Huang, Y. Ma, W. Gao, J. Li, F. Cao, L. Li, C.-R. Chang, and Y. Qu, "Solid Frustrated-Lewis-Pair Catalysts Constructed by Regulations on Surface Defects of Porous Nanorods of CeO₂," *Nature Communications*, vol. 8, p. 15266, may 2017. [13](#)
- [88] Z.-Q. Huang, L.-P. Liu, S. Qi, S. Zhang, Y. Qu, and C.-R. Chang, "Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO₂ from Theoretical Perspectives," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 546–554, 2018. [13](#), [14](#), [15](#)
- [89] J. Carrasco, G. Vilé, D. Fernández-Torre, R. Pérez, J. Pérez-Ramírez, and M. V. Ganduglia-Pirovano, "Molecular-Level Understanding of CeO₂ as a Catalyst for Partial Alkyne Hydrogenation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 10, pp. 5352–5360, 2014. [14](#), [15](#)
- [90] K. Werner, X. Weng, F. Calaza, M. Sterrer, T. Kropp, J. Paier, J. Sauer, M. Wilde, K. Fukutani, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Toward an Understanding of Selective Alkyne Hydrogenation on Ceria : On the Impact of O Vacancies on H₂ Interaction with CeO₂(111)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 48, pp. 17608–17616, 2017. PMID : 29131603. [14](#)
- [91] Z. Wu, Y. Cheng, F. Tao, L. Daemen, G. S. Foo, L. Nguyen, X. Zhang, A. Beste, and A. J. Ramirez-Cuesta, "Direct Neutron Spectroscopy Observation of Cerium Hydride Species on a Cerium Oxide Catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 28, pp. 9721–9727, 2017. PMID : 28654298. [14](#)
- [92] F. R. Negreiros, M. F. Camellone, and S. Fabris, "Effects of Thermal Fluctuations on the Hydroxylation and Reduction of Ceria Surfaces by Molecular H₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 37, pp. 21567–21573, 2015. [14](#)
- [93] X.-P. Wu, X.-Q. Gong, and G. Lu, "Role of Oxygen Vacancies in the Surface Evolution of H at CeO₂(111) : A Charge Modification Effect," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 3544–3549, 2015. [14](#)
- [94] E. Ramírez-Cabrera, A. Atkinson, and D. Chadwick, "Catalytic Steam Reforming of Methane Over Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 47, no. 2, pp. 127 – 131, 2004. [14](#)
- [95] N. Kumari, M. A. Haider, M. Agarwal, N. Sinha, and S. Basu, "Role of Reduced CeO₂(110) Surface for CO₂ Reduction to CO and Methanol," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 30, pp. 16626–16635, 2016. [14](#)
- [96] Z. Cheng and C. S. Lo, "Mechanistic and Microkinetic Analysis of CO₂ Hydrogenation on Ceria," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 7987–7996, 2016. [14](#)
- [97] D. Mullins, M. Robbins, and J. Zhou, "Adsorption and Reaction of Methanol on Thin-Film Cerium Oxide," *Surface Science*, vol. 600, no. 7, pp. 1547 – 1558, 2006. [14](#)

- [98] M. Capdevila-Cortada, M. García-Melchor, and N. López, “Unraveling the Structure Sensitivity in Methanol Conversion on CeO₂ : A DFT+U Study,” *Journal of Catalysis*, vol. 327, pp. 58 – 64, 2015. [14](#)
- [99] R. Si and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Shape and Crystal-Plane Effects of Nanoscale Ceria on the Activity of Au-CeO₂ Catalysts for the Water–Gas Shift Reaction,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 15, pp. 2884–2887, 2008. [14](#)
- [100] S. Abanades and G. Flamant, “Thermochemical Hydrogen Production From a Two-Step Solar-Driven Water-Splitting Cycle Based on Cerium Oxides,” *Solar Energy*, vol. 80, no. 12, pp. 1611 – 1623, 2006. [14](#)
- [101] R. Juárez, S. E. Parker, P. Concepción, A. Corma, and H. García, “Heterolytic and Heterotopic Dissociation of Hydrogen on Ceria-Supported Gold Nanoparticles. Combined Inelastic Neutron Scattering and FT-IR Spectroscopic Study on the Nature and Reactivity of Surface Hydrogen Species,” *Chem. Sci.*, vol. 1, pp. 731–738, 2010. [14](#)
- [102] O. Matz and M. Calatayud, “Breaking H₂ with CeO₂ : Effect of Surface Termination,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 11, pp. 16063–16073, 2018. [14](#)
- [103] M. García-Melchor, L. Bellarosa, and N. López, “Unique Reaction Path in Heterogeneous Catalysis : The Concerted Semi-Hydrogenation of Propyne to Propene on CeO₂,” *ACS Catalysis*, vol. 4, no. 11, pp. 4015–4020, 2014. [15](#)

Objectifs

« It is unworthy of excellent men to lose hours like slaves in the labor of calculation which could be safely relegated to anyone else if a machine were used. »

Gottfried Wilhelm Leibniz (1685)

L'objectif de ce travail de Thèse Doctorale est d'étudier les effets de la réductibilité et de la topologie des surfaces d'oxyde de cérium (CeO_{2-x} avec $0 \leq x \leq 0.5$) sur la dissociation de H_2 . Les résultats constituant ce manuscrit sont décomposés en trois chapitres :

- Chapitre 2 : Étude des surfaces stoechiométriques : CeO_2
- Chapitre 3 : Étude de la réduction globale : Ce_2O_3
- Chapitre 4 : Étude de la réduction partielle : CeO_{2-x}

L'objectif principal du Chapitre 2 est d'étudier l'effet de la topologie des surfaces stoechiométriques de CeO_2 sur la dissociation de H_2 . Plus précisément, il s'agit de comprendre la nature des mécanismes impliqués lors de la dissociation de H_2 dans le but d'en extraire des relations du type structure-propriétés-réactivités. Pour cela, des descripteurs de réactivité ont été mis en place, tels que la distance Ce-O et les charges atomiques, de manière à rationaliser le design de surfaces catalytiquement actives.

L'objectif principal du Chapitre 3 est d'explorer la réactivité de l'oxyde de cérium totalement réduit Ce_2O_3 en étudiant d'une part la formation de lacunes d'oxygène et d'autre part la dissociation de H_2 sur les quatre surfaces les plus stables. La formation de lacunes d'oxygène permet d'obtenir des informations sur les propriétés rédox du matériau, et la dissociation de H_2 apporte des informations et rend compte de ses propriétés catalytiques. De plus, la ré-oxydation partielle de Ce_2O_3 via la formation d'hydrures à partir de H_2 a été envisagée.

L'objectif principal du Chapitre 4 est de comprendre le rôle des lacunes d'oxygène sur la dissociation de H_2 . En particulier, l'effet de la nature des lacunes (surface ou subsurface), du taux de lacune ainsi que l'influence de la positions des cériums réduits Ce^{3+} ont été explorés en prenant aussi bien en compte l'aspect cinétique que thermodynamique de la dissociation.

De plus, pour chacun des systèmes étudiés (CeO_2 , CeO_{2-x} et Ce_2O_3), une caractérisation du produit de dissociation hétérolytique par spectroscopie IR est proposée. Ces données serviront d'aide à la caractérisation expérimentale d'espèces hydrures sur des surfaces d'oxydes de cérium.

Chapitre 1

Approche Théorique et Méthodologie

*« Erwin with his psi can do
Calculations quite a few.
But one thing has not been seen :
Just what does psi really mean ? »*

Erich Hückel (1926)

Dans ce chapitre, les concepts théoriques nécessaires à la compréhension des résultats ainsi que la méthodologie utilisée dans la suite de ce travail sont introduits. L'objectif principal est de rappeler le contexte théorique de cette thèse plus que de présenter ces concepts en détail et leurs subtilités.

Dans un premier temps, la description électronique d'un système sera introduite avec l'équation de Schrödinger. Puis, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité sera présentée, suivie de son implémentation en conditions périodiques. La modélisation de surfaces et de leur réactivité sera ensuite abordée, notamment en introduisant les concepts d'adsorption et de lacunes d'oxygène. Un tour d'horizon des différents outils d'analyse (charges, fréquences, ...) utilisés dans le cadre de ce travail sera également présenté. Enfin, la méthodologie computationnelle de ce travail ainsi que les différents paramètres de calculs utilisés seront présentés.

Sommaire

1.1	Équation de Schrödinger	29
1.2	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité	30
1.2.1	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	30
1.2.2	Équations de Kohn-Sham	31
1.2.3	Fonctionnelles	32
1.2.4	Traitement des Électrons Fortement Corrélés	35
1.2.5	Forces de Dispersion	36
1.3	Implémentation de la DFT aux Conditions Périodiques	36
1.3.1	Théorème de Bloch	36
1.3.2	Ondes Planes	37
1.3.3	Pseudopotentiels	38
1.3.4	Échantillonnage de la Zone de Brillouin	39
1.4	Modélisation de la Réactivité de Surface	40
1.4.1	Modèle de Surface	40
1.4.2	Réactivité de Surface	42
1.5	Outils d'Analyse et d'Interprétation	44
1.5.1	Densité d'États	44
1.5.2	Analyse des Charges de Bader	45
1.5.3	Analyse Vibrationnelle	46
1.5.4	Thermostatistique	48
1.6	Méthodologie Computationnelle de cette Thèse	50

1.1 Équation de Schrödinger

En 1925, Erwin Schrödinger définit le formalisme de la mécanique quantique [1] avec la célèbre équation qui porte son nom. La résolution de cette équation permet de décrire la structure électronique d'un système. Ainsi, au commencement était la fonction d'onde :

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où \mathcal{H} est l'hamiltonien du système, Ψ sa fonction d'onde et E son énergie.

L'Hamiltonien du système correspond à la somme des différentes contributions de l'énergie : l'énergie cinétique des électrons (\hat{T}_e) et celle des noyaux (\hat{T}_n), le potentiel d'interaction attractif entre les électrons et les noyaux (\hat{V}_{en}), les potentiels d'interactions répulsifs électrons-électrons (\hat{V}_{ee}) et noyaux-noyaux (\hat{V}_{nn}) :

$$\mathcal{H} = \hat{T}_e(\vec{p}) + \hat{T}_n(\vec{P}) + \hat{V}_{en}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}) + \hat{V}_{nn}(\vec{R}) \quad (1.2)$$

où \vec{p} et \vec{P} sont respectivement les vecteurs des $3N$ moments électroniques et nucléaires ; \vec{r} et \vec{R} sont respectivement les vecteurs des $3N$ positions des électrons et des noyaux.

Cependant cette équation ne peut être résolue analytiquement pour un système poly-électronique, ce qui implique de faire plusieurs approximations. La première, connue sous le nom d'approximation de Born-Oppenheimer [2], consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. Ces derniers, beaucoup plus lourds que les électrons (la masse d'un nucléon étant environ 1800 fois plus grande que celle d'un électron), se déplacent beaucoup plus lentement. Par conséquent, les noyaux peuvent être supposés immobiles dans le champ des électrons. Ainsi, pour les électrons, l'énergie cinétique des noyaux est négligeable, et la répulsion entre les noyaux peut être supposée constante. La fonction d'onde peut alors être décomposée en la somme d'une fonction d'onde électronique (Ψ_e) et d'une fonction d'onde nucléaire (Ψ_n) :

$$\Psi = \Psi_e + \Psi_n \quad (1.3)$$

et

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_n \quad (1.4)$$

On peut alors écrire une nouvelle équation de Schrödinger pour la partie électronique :

$$\mathcal{H}_e\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (1.5)$$

Par convention, le potentiel électrons-noyaux et le potentiel électrons-électrons sont respectivement considérés comme un potentiel externe noté \hat{V}_{ext} et comme un potentiel interne noté \hat{U} . On notera alors :

$$\mathcal{H}_e\Psi_e = [\hat{T}(\vec{p}) + \hat{V}_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{U}(\vec{r})] \Psi_e = E_e\Psi_e \quad (1.6)$$

La seconde approximation consiste à représenter la fonction d'onde totale d'un système à N électrons comme un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques dépendant du spin appelées spin-orbitales :

$$\Psi(\vec{r}_1 \vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \cdots \psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.7)$$

Par ailleurs, la difficulté à décrire les interactions entre électrons, c'est à dire la corrélation électronique, implique de ne pas traiter ces interactions explicitement. Ces dernières sont décrites par le biais d'un champ moyen dans lequel chaque électron est placé dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. De manière générale, on distingue deux types de corrélation électronique : la corrélation statique qui permet de rendre compte de l'occupation des états quasi-dégénérés, et la corrélation dynamique qui résulte des interactions coulombiennes répulsives à courtes distances entre deux électrons.

Plusieurs méthodes ont été développées pour résoudre l'équation de Schrödinger dans le cas d'un système polyélectronique. Parmi les méthodes les plus connues, on peut citer la méthode Hartree-Fock (HF), qui remplace la fonction d'onde par un déterminant de Slater, les méthodes post Hartree-Fock qui corrigent la méthode HF en prenant en compte une plus grande partie de la corrélation électronique (Configuration Interaction – CI, Møller-Plesset – MP, Coupled Cluster – CC, etc.) et la DFT qui utilise la densité électronique.

1.2 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

1.2.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory* – DFT) est une théorie exacte développée en 1964 par Hohenberg et Kohn [3] qui repose sur les deux théorèmes suivants :

Premier théorème : (théorème d'existence) *Pour tout système polyélectronique dont les électrons sont en interaction dans un potentiel externe V_{ext} , le potentiel V_{ext} est, à une constante près, une fonctionnelle de la densité électronique n .*

Il existe donc une fonctionnelle $E[n]$ qui exprime l'énergie en fonction de la densité électronique pour un potentiel externe donné définie telle que :

$$E[n(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + F[n(\vec{r})] \quad (1.8)$$

où le terme $\int V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r}$ correspond aux interactions électrons-noyaux et $F[n(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle (dans le sens où elle ne dépend ni du nombre d'électrons, ni du potentiel externe) contenant les contributions électroniques :

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + U[n(\vec{r})] \quad (1.9)$$

La conséquence directe de ce premier théorème est que la densité électronique n de l'état fondamental d'un système polyélectronique permet de déterminer toutes ses propriétés.

Deuxième théorème (principe variationnel) : *L'énergie totale de l'état fondamental d'un système est égale au minimum global de la fonctionnelle $E[n]$ pour lequel la densité électronique n a atteint sa valeur de l'état fondamental :*

$$E_0 = \min_{n(\vec{r}) \rightarrow n_0(\vec{r})} (E[n(\vec{r})]) \quad (1.10)$$

L'énergie de l'état fondamental d'un système s'obtient donc en minimisant la fonctionnelle de la densité : on passe ainsi d'un problème à $3N$ dimensions, où N correspond au nombre d'électrons, à un problème à 3 dimensions.

1.2.2 Équations de Kohn-Sham

Cependant, à ce stade, l'expression de la fonctionnelle $F[n]$ est inconnue du fait que ni l'expression de l'énergie cinétique des électrons en interaction $T[n]$, ni le terme d'interaction électrons-électrons $U[n]$ ne soient connus. Pour remédier à ce problème, Kohn et Sham [4] ont proposé de ne plus traiter le système comme des électrons en interaction mais comme des électrons indépendants qui évoluent dans un potentiel effectif. Cela conduit à une nouvelle expression de la fonctionnelle $F[n]$:

$$F[n(\vec{r})] = T_S[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (1.11)$$

où $T_S[n]$ est l'énergie cinétique des électrons sans interaction, $E_H[n]$ l'énergie d'interaction coulombienne électrons-électrons, également appelée énergie de Hartree et $E_{XC}[n]$ l'énergie d'échange et de corrélation.

Kohn et Sham ont également introduit une description orbitalaire mono-électronique, notée ϕ_i , pour exprimer la densité électronique du système :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.12)$$

Les équations de Kohn-Sham sont alors données par :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.13)$$

où V_{eff} est le potentiel effectif dans lequel les électrons évoluent :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{XC}[n(\vec{r})] + V_H[n(\vec{r})] + V_{ext}(\vec{r}) \quad (1.14)$$

avec $V_H[n]$ le potentiel de Hartree et $V_{XC}[n]$ le potentiel d'échange et de corrélation :

$$V_H[n(\vec{r})] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.15)$$

$$V_{XC}[n(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} \quad (1.16)$$

Ces équations peuvent être considérées comme des équations de Schrödinger mono-électroniques dans lesquelles le potentiel externe V_{ext} est remplacé par un potentiel effectif V_{eff} . Dans le cadre d'un calcul DFT, la résolution des équations de Kohn-Sham est réalisée selon un processus itératif décrit sur la Figure 1.1.

Par définition, la DFT est un modèle exact. Dans la pratique, pour résoudre les équations de Kohn-Sham, plusieurs approximations sont nécessaires. La première consiste à définir de manière explicite le terme d'échange et de corrélation $E_{XC}[n]$. La deuxième concerne le choix de fonctions de bases ainsi que la taille de la base pour décrire les orbitales de Kohn-Sham. Enfin, la troisième correspond au nombre d'électrons à traiter explicitement dans le calcul.

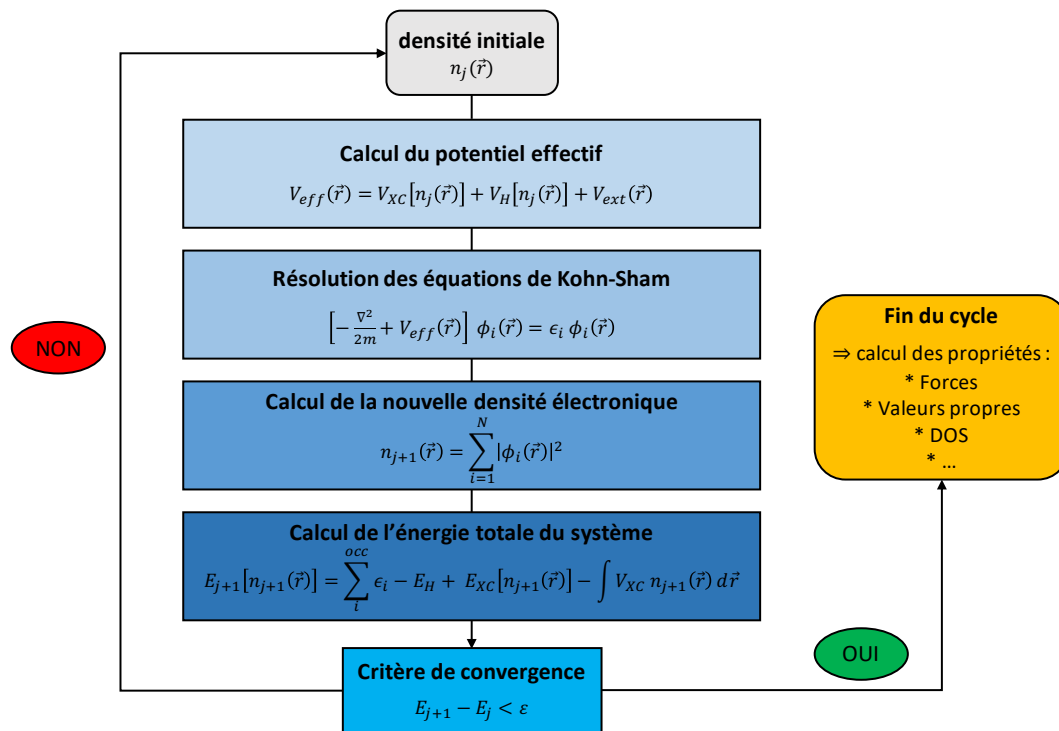


FIGURE 1.1 – Représentation schématique du processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

1.2.3 Fonctionnelles

En DFT, le choix du niveau d'approximation se fait par le biais de la fonctionnelle. Il existe plusieurs types de fonctionnelles d'échange et de corrélation (LDA, GGA, meta-GGA, hybrides, etc.) dont le niveau de précision a été classé par Perdew sur la célèbre échelle de Jacob [5], dans laquelle le résultat exact correspondrait au paradis (« *Jacob eut un songe : voilà qu'une échelle était dressée sur la terre et que son sommet atteignait le ciel, et des anges de Dieu y montaient et descendaient!* » : La Genèse, chapitre 28). Il est donc important de choisir judicieusement la fonctionnelle de manière à ce que les approximations de celle-ci soient compatibles avec les propriétés du système étudié.

L'énergie d'échange et de corrélation

Les électrons étant des fermions, le principe d'exclusion de Pauli interdit à deux électrons d'être dans un même état quantique. Cela implique que deux électrons de même spin se repoussent et sont séparés spatialement : il s'agit de la partie d'échange. Par ailleurs, du fait de la nature répulsive des interactions coulombiennes entre deux particules de même charge, deux électrons de spin opposé se repoussent également et cela correspond à la partie de corrélation.

Le passage d'une fonction d'onde décrivant un système d'électrons en interaction à celle sans interaction induit une perte d'information. L'énergie d'échange et de corrélation est alors définie de manière à contenir les contributions manquantes des interactions élec-

troniques dans les termes $E_H[n]$ et $T_s[n]$, soit :

$$E_{XC}[n(\vec{r})] = [V_{ee}[n(\vec{r})] - E_H[n(\vec{r})]] + [T_e[n(\vec{r})] - T_S[n(\vec{r})]] \quad (1.17)$$

L'énergie d'échange et de corrélation est alors définie comme la différence entre l'énergie cinétique et le potentiel interne entre le système électronique réel et un système fictif d'électrons indépendants pour lequel les interactions électroniques sont limitées au potentiel de Hartree (interactions coulombiennes). Tout l'enjeu de la DFT réside dans le fait d'approximer au mieux cette partie d'échange et de corrélation.

L'approximation LDA

La formulation la plus simple de $E_{XC}[n]$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité locale (*Local Density Approximation* – LDA) proposée par Kohn et Sham [4] dès 1965. L'approximation de la LDA repose sur le fait que la densité électronique varie faiblement au sein du système. Ceci implique qu'aux alentours de chaque point, le système peut être remplacé par un gaz d'électrons de densité électronique homogène n . Ainsi, dans le cadre de cette approximation, l'énergie d'échange et de corrélation est alors donnée par :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.18)$$

où ϵ_{XC}^{hom} représente l'énergie d'échange et de corrélation d'un électron dans un gaz de densité homogène. Cette énergie peut être décomposée en la somme d'une contribution d'échange et d'une contribution de corrélation :

$$\epsilon_{XC}^{hom}[n(\vec{r})] = \epsilon_X^{hom}[n(\vec{r})] + \epsilon_C^{hom}[n(\vec{r})] \quad (1.19)$$

L'énergie d'échange d'une particule dans un gaz d'électron uniforme peut être calculée analytiquement :

$$\epsilon_X^{hom}[n(\vec{r})] = -\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n(\vec{r}) \quad (1.20)$$

L'énergie de corrélation d'un gaz homogène d'électron a quant à elle été calculée de manière exacte à partir de la méthode Monte-Carlo par Ceperley et Alder [6]. Par ailleurs, il existe plusieurs paramétrisations [7–9] de l'énergie de corrélation à partir de leur travail. Pour les systèmes à couche ouverte (atomes et molécules avec un ou plusieurs électrons non-appariés et matériaux présentant des propriétés magnétiques), une extension du formalisme LDA aux systèmes spin-polarisés a été développée : la *Local-Spin Density Approximation* (LSDA) [10]. Dans le cadre de la LSDA, une densité électronique pour chaque état de spin est considérée, n_\uparrow et n_\downarrow , et l'énergie d'échange et corrélation est alors définie comme :

$$E_{XC}^{LSDA}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}^{hom}[n_\uparrow, n_\downarrow] d\vec{r} \quad (1.21)$$

Ce type de fonctionnelle est exacte si la densité électronique est constante, et quasi exacte lorsqu'elle est uniformément répartie, c'est-à-dire sans « trou ». Par conséquent, si la fonctionnelle LDA est particulièrement bien adaptée aux systèmes métalliques où les électrons sont délocalisés, elle ne permet pas de décrire correctement les systèmes fortement corrélés. Il en va de même pour les systèmes impliquant des interactions faibles comme les liaisons hydrogènes et les forces de Van der Waals.

L'approximation GGA

La plupart des systèmes réels ne possédant pas une densité électronique homogène, un nouveau type de fonctionnelle capturant les informations locales et semi-locales de la densité électronique a été développé. L'approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation* – GGA) permet de tenir compte des variations de la densité électronique en prenant en compte le gradient de la densité : on parle alors de fonctionnelles semi-locales. L'énergie d'échange et de corrélation est alors donnée par :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.22)$$

où f est une fonction de la densité électronique locale ($n(\vec{r})$) et de son gradient ($\nabla n(\vec{r})$). De la même manière que pour la fonctionnelle LDA, il est possible de traiter les systèmes spin-polarisés dans le formalisme GGA en introduisant les termes de densités de spin ($n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$) et de leurs gradients ($\nabla n_{\uparrow}, \nabla n_{\downarrow}$).

De manière générale, les fonctionnelles de type GGA permettent d'accéder à des résultats plus précis que ceux obtenus avec le formalisme LDA. Parmi les plus utilisées on retrouve les fonctionnelles PW91 [11] et PBE [12]. Cependant, si les fonctionnelles GGA corrigent certains défauts du formalisme LDA, elles présentent toutes deux quelques désavantages majeurs. Premièrement, elles ne prennent pas en compte les interactions faibles de type forces de London ou de Van der Waals résultant de la corrélation dynamique (partie 1.2.5). Leur second point faible, est que contrairement aux méthodes de type fonction d'onde, le phénomène de *self-interaction* (SI), correspondant à l'interaction d'un électron avec sa propre densité introduite par le potentiel de Hartree (éq. 1.15), est non nul. On parle alors de *Self Interaction Error* (SIE) dont les principales conséquences sont une sous-estimation du gap dans les isolants et semi-conducteurs [13] ainsi qu'une mauvaise description des systèmes fortement corrélés comme les électrons f [14]. Cette erreur peut néanmoins être corrigée en introduisant un potentiel de Hubbard (partie 1.2.4).

La fonctionnelle d'échange et corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) est basée sur PW91. Construite sans paramètre empirique, elle représente une simplification et une amélioration des fonctionnelles GGA : l'énergie d'échange et de corrélation est exprimée simplement à partir de la densité électronique, de son gradient et du second ordre de ce dernier. Cette fonctionnelle est reconnue comme étant l'une des fonctionnelles GGA les plus précises et les plus efficaces.

Bien que la fonctionnelle PBE soit la référence en termes de fonctionnelles GGA, plusieurs modifications ont été effectuées sur cette fonctionnelle de manière à améliorer la précision des résultats pour des ensembles de systèmes. C'est par exemple le cas de la fonctionnelle RPBE [15], particulièrement bien adaptée aux métaux de transition et la chimisorption sur leurs surfaces. La fonctionnelle PBEsol [16] a été spécialement développée pour l'étude des solides, en revanche elle est moins bien adaptée au traitement des systèmes atomiques et moléculaires.

Les fonctionnelles hybrides

Le concept de fonctionnelle hybride, introduit par Becke [17] en 1993, repose sur le fait d'introduire une partie de l'énergie d'échange exacte Hartree-Fock (HF) dans les fonctionnelles LDA/GGA. Le principal avantage d'introduire une partie d'échange HF est de

diminuer la SIE responsable de la délocalisation de la densité électronique. Initialement, Becke proposa une fonctionnelle hybride à trois paramètres [18] de la forme :

$$E_{XC} = aE_X^{HF} + bE_X^{GGA} + (1 - a - b)E_X^{LDA} + cE_C^{GGA} + (1 - c)E_C^{LDA} \quad (1.23)$$

où les paramètres a , b et c sont fittés à partir de données expérimentales.

De manière générale, cette famille de fonctionnelles permet d'obtenir des résultats plus précis que les fonctionnelles de type GGA, voire même dans certain cas égale la précision de calculs de type MP2. Bien que B3LYP [19] soit la fonctionnelle la plus utilisée pour l'étude de systèmes moléculaires, elle est moins bien adaptée à l'étude des solides et des métaux [20]. Cela provient du fait que cette fonctionnelle ne permet pas de décrire les électrons libres omniprésents dans les systèmes métalliques et à faible gap. Pour cette raison, des fonctionnelles hybrides comme HSE06 [21, 22] ont spécifiquement été développées pour décrire correctement les propriétés structurales et électroniques des solides [14, 22–24].

1.2.4 Traitement des Électrons Fortement Corrélés

Dans le cadre des approximations LDA et GGA, la DFT ne permet pas de décrire correctement les systèmes présentant une forte corrélation électronique comme les oxydes des métaux de transitions et de terres rares avec des électrons d et f . En effet, ces dernières souffrant de SIE ont tendance à sur-délocaliser les électrons favorisant ainsi un état fondamental métallique [25].

Il existe plusieurs méthodes permettant de corriger la description des électrons fortement localisés en DFT : les fonctionnelles hybrides, la correction de self-interaction (Self-Interaction Correction - SIC) [26], ou encore la DFT+U [27]. Dans cette dernière approche, alors que les électrons non localisés sont décrits de manière standard par la fonctionnelle d'échange et corrélations, les électrons d et f fortement corrélés sont traités par un modèle de Hubbard [28]. Dans ce modèle, les interactions de Coulomb sont contrôlées par un paramètre de Coulomb U et par un paramètre d'échange J . Plus précisément, un potentiel représentant les interactions Coulombiennes des électrons est introduit de manière à augmenter la répulsion entre les électrons localisés permettant ainsi de mieux tenir compte de leur corrélation. Cette méthode consiste donc à introduire un terme pour corriger l'énergie. La fonctionnelle de l'énergie est alors donnée par :

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + E_U - E_{DC} \quad (1.24)$$

où E_{DFT} est l'énergie DFT, E_U l'énergie du modèle de Hubbard et E_{DC} est le terme de double comptage des électrons localisés. Ce dernier provient du fait qu'une partie de l'énergie de Hubbard est déjà calculée par la fonctionnelle d'échange et corrélation.

Il existe deux formulations de l'approche DFT+U : celle proposée par Liechtenstein et al. [29] dans laquelle les paramètres U et J sont deux corrections indépendantes, et celle introduite par Dudarev et al. [30] où les interactions de Coulomb sont uniquement décrites par un potentiel effectif défini comme $U_{eff} = U - J$.

Cependant, bien que cette méthode soit particulièrement bien adaptée aux systèmes fortement corrélés, elle présente un inconvénient majeur : le choix de la valeur du paramètre de Hubbard U . En effet, l'énergie du système, sa structure mais également ses propriétés électroniques (gap, structure de bandes, DOS) dépendent de U . La valeur de ce

paramètre peut ainsi être déterminée de manière empirique, en l’ajustant de façon à reproduire au mieux les données expérimentales, ou à partir de calculs *ab initio* basés sur la Random Phase Approximation (RPA) [31] ou sur la théorie de la réponse linéaire [32].

1.2.5 Forces de Dispersion

L’absence de traitement des forces de dispersions en DFT a pour principale conséquence de ne pas décrire correctement les énergies de liaison ainsi que la géométrie du système lorsque des interactions faibles sont mises en jeu.

Pour prendre en compte la dispersion, l’approche la plus simple consiste à ajouter à l’énergie DFT une correction semi-empirique :

$$E_{tot} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (1.25)$$

où E_{disp} est l’énergie de dispersion. Cette correction énergétique est basée sur la formule de London appliquée aux paires d’atomes [33, 34] :

$$E_{disp} = -s \sum_{\alpha < \beta} f(R_{\alpha\beta}) \frac{C_6^{\alpha\beta}}{R_{\alpha\beta}^6} \quad (1.26)$$

où s est un paramètre d’ajustement qui dépend de la fonctionnelle utilisée, α et β représentent une paire d’atomes, $R_{\alpha\beta}$ est la distance inter-atomique entre les atomes α et β , $C_6^{\alpha\beta}$ est le coefficient de dispersion entre les atomes α et β , et $f(R_{\alpha\beta})$ est une fonction de *damping* qui tend vers 1 à longue distance et 0 pour de courtes distances. De cette manière, l’énergie DFT et celle correspondant à la contribution des forces de dispersion sont calculées séparément.

Cette approche développée par Grimme [34] est connue sous le nom de DFT-D dont la dernière version DFT-D3 [35] inclue également des termes d’interactions à deux corps $C_8^{\alpha\beta}$ et trois corps $C_9^{\alpha\beta\gamma}$. Il est important de noter que dans les méthodes de Grimme, les coefficients de dispersions sont calculés semi-empiriquement à partir du potentiel d’ionisation et de la polarisabilité des atomes. D’autres méthodes ont également été développées dans le but de déterminer les coefficients de dispersion de manière moins empirique [36–39]. Alternativement, il est également possible d’inclure la dispersion directement dans la fonctionnelle. C’est le cas des fonctionnelles opt-PBE développée par Dion et al. [40], et vdW-DF2 proposée par Langreth al. [41].

1.3 Implémentation de la DFT aux Conditions Périodiques

1.3.1 Théorème de Bloch

Dans le cas d’un système périodique, les conditions de Born-von Karman imposent au potentiel et à la densité la symétrie de translation du réseau de Bravais du cristal :

$$V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{ext}(\vec{r}) \Rightarrow V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (1.27)$$

et

$$n(\vec{r} + \vec{R}) = n(\vec{r}) \quad (1.28)$$

où \vec{R} est un vecteur de l'espace réel du réseau tel que $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ avec \vec{a}_i un vecteur primitif dans l'espace réel et n_i un entier.

D'après le théorème de Bloch [42], les fonctions d'ondes mono-électroniques d'un solide périodique peuvent être écrites comme le produit d'une onde plane et d'une fonction possédant la périodicité du réseau de Bravais, soit :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad (1.29)$$

où n est l'indice de la bande; \vec{k} le vecteur de Bloch, également appelé vecteur d'onde, localisé dans la première zone de Brillouin et caractérisant le nombre quantique de translation; u_n une fonction périodique telle que $u_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$.

Dès lors, la description du système infini peut être réduite à l'étude d'une maille élémentaire du cristal :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \quad (1.30)$$

Le théorème de Bloch permet donc de passer d'un problème avec une infinité d'électrons à un problème prenant en compte uniquement les électrons contenus dans une maille.

1.3.2 Ondes Planes

En chimie quantique, les orbitales moléculaires et les orbitales de Kohn-Sham sont généralement exprimées comme une combinaison linéaire de fonctions mathématiques : les fonctions de base. On distingue deux principales familles : les fonctions de base localisées (*Gaussian Type Orbital* – GTO, *Slater Type Orbital* – STO, etc.), et les fonctions de base périodiques (ondes planes). Les principaux avantages des ondes planes (Plane Wave – PW) sont qu'elles sont adaptées à la symétrie cristalline (périodique), facile à résoudre, et indépendantes de la géométrie ce qui évite les erreurs de superposition de base (*Basis Set Superposition Errors* – BSSE). En revanche, elles possèdent quelques désavantages, comme le fait qu'un grand nombre de fonctions soit nécessaire pour décrire la fonction d'onde et qu'elles ne prennent pas en compte la géométrie du système, en calculant les espaces vides par exemple.

Nous avons vu précédemment que d'après le théorème de Bloch, les fonctions d'ondes mono-électroniques peuvent s'écrire comme le produit d'une onde plane avec une fonction de même périodicité que le potentiel (éq. 1.29). Dans le cas d'une base d'ondes planes, la fonction périodique $u_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ peut être développée en série de Fourier, c'est-à-dire sous la forme d'une combinaison linéaire d'ondes planes :

$$u_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} \varphi_n(\vec{r}) \quad (1.31)$$

avec $\varphi_n(\vec{r}) = e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}$ l'expression d'une onde plane et $C_{n,\vec{k}+\vec{G}}$ son coefficient; Ω le volume dans l'espace réciproque ($\Omega = \frac{(2\pi)^3}{V}$); et \vec{G} un vecteur de l'espace réciproque défini tel que $\vec{G} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3$ où \vec{b}_i est un vecteur primitif dans l'espace réciproque et n_i un entier.

Ainsi, pour une base composée d'ondes planes, la fonction d'onde mono-électronique est

donnée par :

$$\Psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}+\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.32)$$

La taille de la base est alors définie par un *cutoff* de manière à ce que seules les ondes planes d'énergies inférieures à l'énergie du *cutoff* soient prises en compte :

$$E_{cut} \geq E_{PW} = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \quad (1.33)$$

De cette manière, la taille de la base dépend uniquement du volume de la cellule cristalline et du *cutoff*. Il est alors possible d'estimer le nombre d'ondes planes en fonction du *cutoff* :

$$N_{PW} \approx \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (1.34)$$

1.3.3 Pseudopotentiels

Selon la région de l'espace considérée, la fonction d'onde présente deux comportements bien distincts. Proche du noyau, elle est localisée et oscille fortement avec la présence de nœuds, ce qui nécessite un très grand nombre d'ondes planes pour la décrire. À l'inverse, dans la région de valence, la fonction d'onde est douce et nécessite beaucoup moins d'ondes planes pour être décrite. Par ailleurs, d'un point de vue chimique, les électrons de cœur sont inertes et les propriétés d'un matériau dépendent principalement des électrons de valence (liaison, excitation, réactivité, etc.).

L'approximation *frozen-core* consiste à séparer les électrons de valence des électrons de cœur et à geler ces derniers. De cette manière, le potentiel coulombien dur des noyaux est remplacé par un pseudopotentiel (PP) plus doux décrivant les effets du noyau et des électrons de cœur. Cela permet d'obtenir une pseudo-fonction d'onde qui n'oscille pas, c'est à dire sans nœud, et qui par conséquent, requiert une base d'ondes planes plus petite pour être décrite. Le pseudopotentiel est défini de manière à ce qu'au-delà d'un rayon de coupure r_c , la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel soient respectivement égaux à la fonction d'onde et au potentiel tout électrons ou *all electron* AE (Figure 1.2). Une fonction d'onde AE est une fonction d'onde de Kohn-Sham pour un électron et non la fonction d'onde totale du système polyélectronique.

Il existe différents types de pseudopotentiels dont les principaux sont les pseudopotentiels à conservation de norme [43] (*Norm-Conserving* – NC), les pseudopotentiels ultra-doux [44] (*Ultra-Soft PP* – US-PP), et les pseudopotentiels d'ondes augmentées [45] (*Projector Augmented-Wave* – PAW).

Dans l'approche PAW, la fonction d'onde est divisée en deux parties : la région d'augmentation située à l'intérieur de sphères centrées sur les atomes, et la région située à l'extérieur de ces sphères. Il est alors possible de décomposer la fonction d'onde tout électron (AE) en trois termes :

$$\Psi_{AE} = \tilde{\Psi}_{PS} - \tilde{\Psi}_{PS}^{aug} + \Psi_{AE}^{aug} \quad (1.35)$$

où Ψ_{AE} et $\tilde{\Psi}_{PS}$ sont respectivement la fonction d'onde *all electron* et la pseudo-fonction d'onde, et Ψ_{AE}^{aug} et $\tilde{\Psi}_{PS}^{aug}$ correspondent respectivement à la fonction d'onde *all electron* et

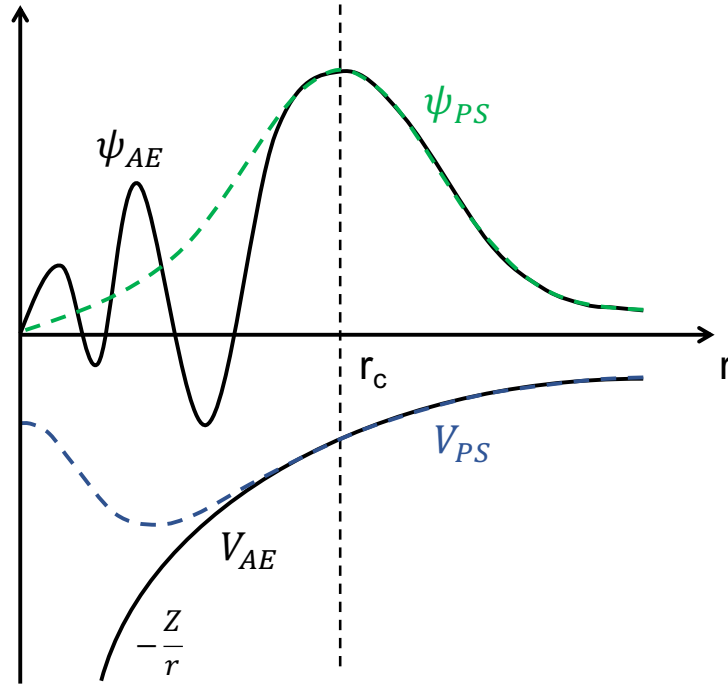


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'une fonction d'onde AE (ψ_{AE}) et d'une pseudo-fonction d'onde (ψ_{PS}). De manière analogue, le potentiel coulombien des noyaux (V_{AE}) et le pseudo-potential (V_{PS}) sont également représentés.

à la pseudo-fonction d'onde dans la région d'augmentation.

De manière générale, les pseudopotentials PAW sont plus précis que les US-PP. Cela est principalement dû au fait que le *cutoff* du rayon de cœur est plus petit, et qu'ils permettent de reconstruire la fonction d'onde AE.

1.3.4 Échantillonnage de la Zone de Brillouin

La plupart des propriétés (densité électronique, énergie, densité d'états, etc.) sont définies par une intégration des vecteurs d'onde \vec{k} dans la zone de Brillouin (*Brillouin Zone* - BZ) :

$$\langle P \rangle = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum_n^{occ} \int_{BZ} P_n(\vec{k}) d\vec{k} \quad (1.36)$$

où $\langle P \rangle$ est une propriété du système, Ω_{BZ} le volume de l'espace réciproque, et $P_n(\vec{k})$ la propriété de la bande n au vecteur d'onde \vec{k} .

Le calcul de ces intégrales nécessite une infinité de vecteurs d'onde et par conséquent n'est pas réalisable d'un point de vue computationnel. Il est alors nécessaire de discrétiser l'espace réciproque en un nombre fini de points k . Les intégrales sont alors remplacées par une somme de vecteurs d'onde :

$$\int_{BZ} P_n(\vec{k}) d\vec{k} \approx \frac{1}{N_{\vec{k}}} \sum_{\vec{k} \in BZ} P_n(\vec{k}) \quad (1.37)$$

où N_k est le nombre total de vecteur d'onde.

Par ailleurs, il est possible de réduire le nombre de vecteurs d'onde en se réduisant à l'étude des propriétés dans la zone de Brillouin irréductible (*Irreducible Brillouin Zone* - IBZ). De cette manière, seuls les points k non équivalents sont considérés. Pour cela, la symétrie du système dans l'espace réciproque est prise en compte et un poids ω_k est associé à chaque vecteur d'onde :

$$\langle P \rangle = \sum_n^{occ} \sum_{\vec{k} \in \text{IBZ}} \omega_{\vec{k}} P_n(\vec{k}) \quad (1.38)$$

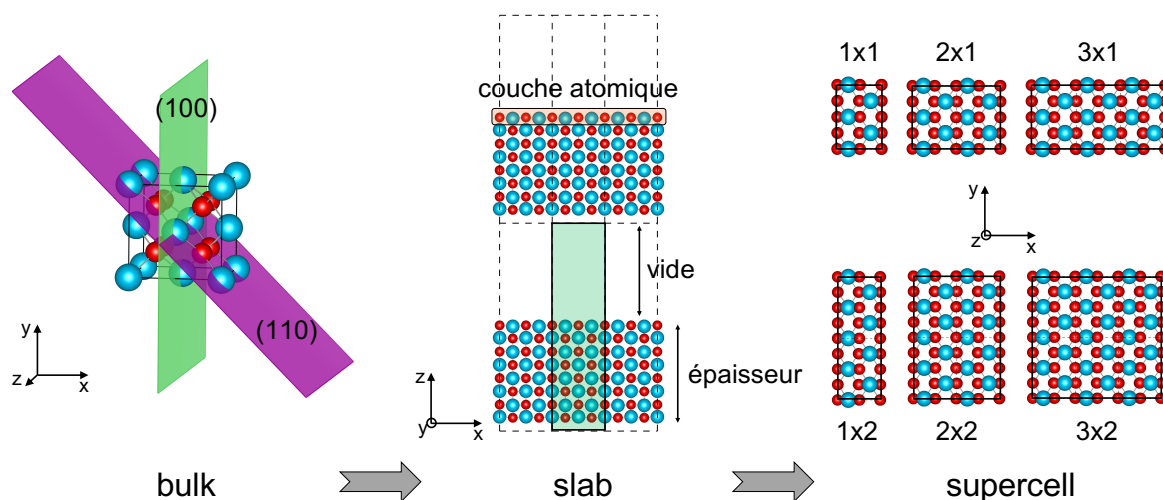
La méthode la plus populaire pour la génération de grille de points k est celle de Monkhorst-Pack [46], permettant de générer une grille uniformément espacée.

1.4 Modélisation de la Réactivité de Surface

Contrairement aux molécules constituées d'un nombre fini d'atomes, un solide est composé d'un nombre infini d'atomes dont l'ordre de grandeur est supérieur au nombre d'Avogadro. Il devient alors nécessaire de distinguer les solides amorphes des cristaux. Ces derniers, bien que constitués d'une infinité d'atomes, sont périodiques. En effet, un cristal peut être décrit par un motif atomique, ionique ou moléculaire contenu dans une petite "boite", appelée maille, et répliquée indéfiniment dans les trois dimensions de l'espace. Ainsi, en appliquant les conditions périodiques aux limites (*Periodic Boundary Conditions* - PBC), il est alors possible de modéliser un système infini, le cristal, à partir d'un nombre fini d'atomes, la maille. Une maille peut être définie soit par trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} , soit par les paramètres de maille : a , b et c (normes des trois vecteurs de mailles) ainsi que α , β et γ (angles entre les vecteurs). De cette manière, la structure cristalline d'un solide est décrite par les paramètres de maille ainsi que par la position des atomes dans cette dernière.

1.4.1 Modèle de Surface

Dans un solide cristallin, une surface correspond à la rupture de périodicité du cristal selon une orientation donnée (Figure 1.3). La surface est caractérisée par des indices de Miller ($hk(i)l$) où i est un indice redondant ($i = -h-k$) uniquement utilisé pour les structures cristallines hexagonales. Ces indices correspondent à la direction du vecteur normal à la surface formée. Une couche ou *slab* est un **modèle périodique** de surface composé de quelques couches atomiques parallèles au plan cristallin ($hk(i)l$). Le *slab* a une périodicité 2D, mais lorsque l'on utilise des ondes planes une troisième direction est nécessaire et il faut introduire un vide dans la maille de répétition (Figure 1.3). Le fait qu'il soit périodique permet de tenir compte des effets de recouvrement. Un autre modèle de surface consiste à isoler une partie de la surface, découpée du reste, comme une molécule, connu comme un **modèle de cluster**. Ce dernier n'a pas de périodicité et une attention particulière doit être portée aux atomes dans la région de coupure. Il permet d'utiliser des méthodes plus sophistiquées pour l'étude des phénomènes locaux, mais ne tient pas compte des effets de recouvrement.


 FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'un *slab*

Pour valider un modèle de surface on vérifie les propriétés structurales, énergétiques et électroniques, et leurs évolutions avec la taille du modèle et son épaisseur. Dans cette thèse les modèles périodiques *slab* 3D ont été utilisés. Dans les modèles périodiques 3D l'épaisseur de vide doit être suffisante afin d'éviter des interactions fictives entre deux surfaces répliquées.

Il est également possible de profiter des conditions périodiques pour modéliser des systèmes non périodiques comme des défauts ponctuels, des lacunes ou encore des molécules adsorbées. Pour cela, on utilise l'approche "*supercell*" consistant à construire une supercellule à partir du *slab* (Figure 1.3). De plus, cette approche permet de faire varier le taux de concentration de lacunes et le taux de recouvrement des molécules adsorbées.

L'énergie de surface

Dans des conditions thermodynamiques standard et à l'équilibre, un matériau exposera majoritairement les facettes correspondantes aux surfaces les plus stables alors que les moins stables seront absentes ou compteront pour une petite fraction du matériau. Dans ce contexte, pour un système donné, la stabilité relative des surfaces peut être déterminée à partir de l'énergie de surface. Cette dernière correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour casser les liaisons du *bulk* nécessaire à la formation de la surface et est définie telle que :

$$\gamma_{(hk(i)l)} = \frac{E_{(hk(i)l)} - NE_{bulk}}{2A_{(hk(i)l)}} \quad (1.39)$$

où $\gamma_{(hk(i)l)}$ est l'énergie de surface de la terminaison $(hk(i)l)$, $E_{(hk(i)l)}$ l'énergie du *slab*, N le nombre de motif de *bulk* dans le *slab*, E_{bulk} l'énergie du *bulk* et $A_{(hk(i)l)}$ l'aire de la surface.

Par ailleurs, il est possible de déterminer la forme d'équilibre d'une particule à partir des énergies de surfaces. En effet, la construction de Wulff permet de représenter la structure d'équilibre d'un cristal à partir de ses énergies de surface, en se basant sur le fait qu'un cristal se réorganise de manière à minimiser son enthalpie libre de surface totale. Plus

précisément, d'après le théorème de Wulff [47], la distance d'une surface par rapport au centre de masse est proportionnelle à son énergie de surface et l'enveloppe formée par ces plans correspond à la forme d'équilibre du cristal.

1.4.2 Réactivité de Surface

L'**adsorption** consiste à fixer un ou plusieurs atomes, ions ou encore molécules (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant ou substrat). Ce phénomène, illustré sur la Figure 1.4, joue un rôle important en catalyse hétérogène où les réactions chimiques ont principalement lieu à la surface des matériaux et dans laquelle l'adsorption correspond à la première étape du processus catalytique.

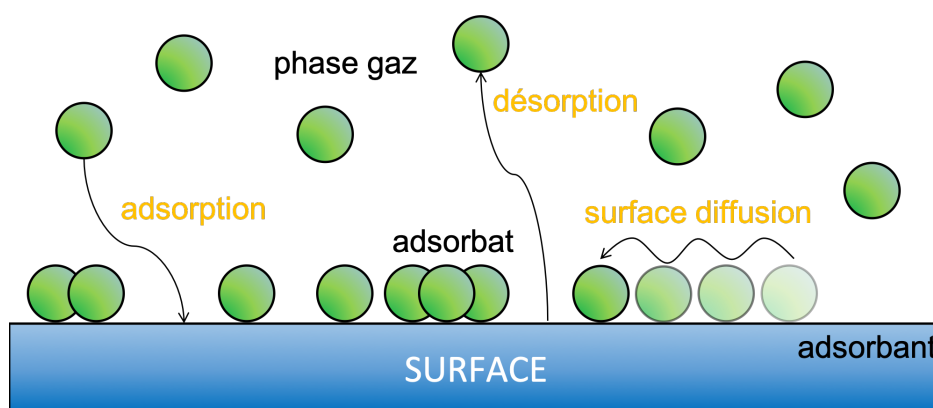


FIGURE 1.4 – Illustration schématique du phénomène d'adsorption.

Les phénomènes d'adsorption peuvent être de différentes natures selon le mécanisme ainsi que la force de l'adsorption. D'une part, la **physisorption** est caractérisée par une faible force d'adsorption, où l'adsorbat ne subit que de très faibles changements structuraux et électroniques. Les interactions entre la molécule et la surface sont principalement dues à des interactions faibles de type Van der Waals conduisant à une absence de recouvrement entre les orbitales de l'adsorbat et celles de la surface. D'autre part, la **chimisorption** est caractérisée par une forte force d'adsorption, lors de laquelle l'adsorbat subit d'importants changements au niveau électronique et/ou structural. Elle est associée à la formation de liaisons chimiques pouvant être covalentes, métalliques ou encore ioniques. Par conséquent, un recouvrement entre les orbitales de la molécule et de la surface est souvent observé.

Plusieurs approches permettent d'étudier les phénomènes d'adsorption :

- *les approches macroscopiques* que l'on peut observer à l'échelle macroscopique (forme des particules, couleur, densité de lacune, ...) et qui permettent de déterminer les propriétés thermodynamiques du système (enthalpie de réaction, quantité de produit, changement de phase, ...)
- *les approches microscopiques* dans lesquelles la modélisation classique et/ou quantique est utilisée pour calculer les propriétés microscopiques du système ainsi que des descripteurs physico-chimiques rendant compte des interactions molécule-surface,

— et les approches thermostostatiques permettant de faire le lien entre les propriétés macro et microscopiques.

Dans le cadre de modélisation à l'échelle atomique, et plus précisément en DFT, l'aspect thermodynamique des phénomènes d'adsorption peut être modélisé relativement facilement. Pour mesurer la force de l'adsorption, le chimiste théoricien utilise l'**énergie d'adsorption**, également appelée énergie de liaison entre la surface et l'adsorbat, définie comme :

$$E_{ads}^i = E_{slab,i} - E_{slab} - E_{i(g)} \quad (1.40)$$

où $E_{slab,i}$ est l'énergie du *slab* en interaction avec l'espèce i , E_{slab} l'énergie du *slab* nu et $E_{i(g)}$ l'énergie de l'espèce i en phase gaz. Si l'énergie d'adsorption est positive, cela signifie que l'adsorption correspond à un processus endothermique. Au contraire, si cette dernière est négative, alors l'adsorption est dite exothermique. Plus l'énergie d'adsorption est négative, plus l'adsorption est forte, et de manière analogue, plus l'énergie d'adsorption est positive plus l'adsorption est défavorisée et peu probable. L'énergie d'adsorption permet donc de mesurer la force de l'interaction molécule-surface. Cette quantité peut être également estimée à partir des expériences.

Il est également possible d'exprimer l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement Θ :

$$E_{ads}^i(\Theta) = \frac{1}{N_i} \left[E_{slab,i}(\Theta) - E_{slab} - N_i E_{i(g)} \right] \quad (1.41)$$

où $\Theta = \frac{N_i}{N_{tot}}$ et N_i et N_{tot} correspondent respectivement au nombre de molécules i adsorbées et au nombre total de sites d'adsorptions disponibles. En effet, la proximité entre adsorbats peut avoir un effet sur l'énergie mise en jeu.

Les lacunes d'oxygène

L'un des défauts les plus couramment rencontré dans les oxydes métalliques est la lacune d'oxygène (*Oxygen Vacancy* - OV). La formation d'une telle lacune laisse deux électrons derrière elle, voir les éqs. 1 et 2. Par conséquent, les lacunes d'oxygène sont intrinsèquement liées à la réductibilité du système. En effet, alors que pour les oxydes métalliques réductibles comme CeO_2 et TiO_2 , la formation d'une lacune d'oxygène conduira à la réduction de deux cations métalliques, les oxydes métalliques non-réductibles comme Ce_2O_3 et Ga_2O_3 favoriseront la formation de centres F [48]. Les lacunes permettent donc de jouer sur les propriétés redox d'un matériaux et par conséquent influencent la réactivité des surfaces.

L'énergie de formation d'une lacune d'oxygène est souvent calculée par rapport à $\frac{1}{2}$ de l'énergie d'une molécule de O_2 en phase gaz :

$$E_{OV}^f = E_{slab-OV} + \frac{1}{2} E_{O_2(g)} - E_{slab} \quad (1.42)$$

où $E_{slab-OV}$ est l'énergie du *slab* avec une lacune d'oxygène, $E_{O_2(g)}$ l'énergie d'une molécule de dioxygène en phase gaz et E_{slab} l'énergie du *slab* sans lacune. Cette quantité est utilisée comme un descripteur de la réactivité des oxydes métalliques [49].

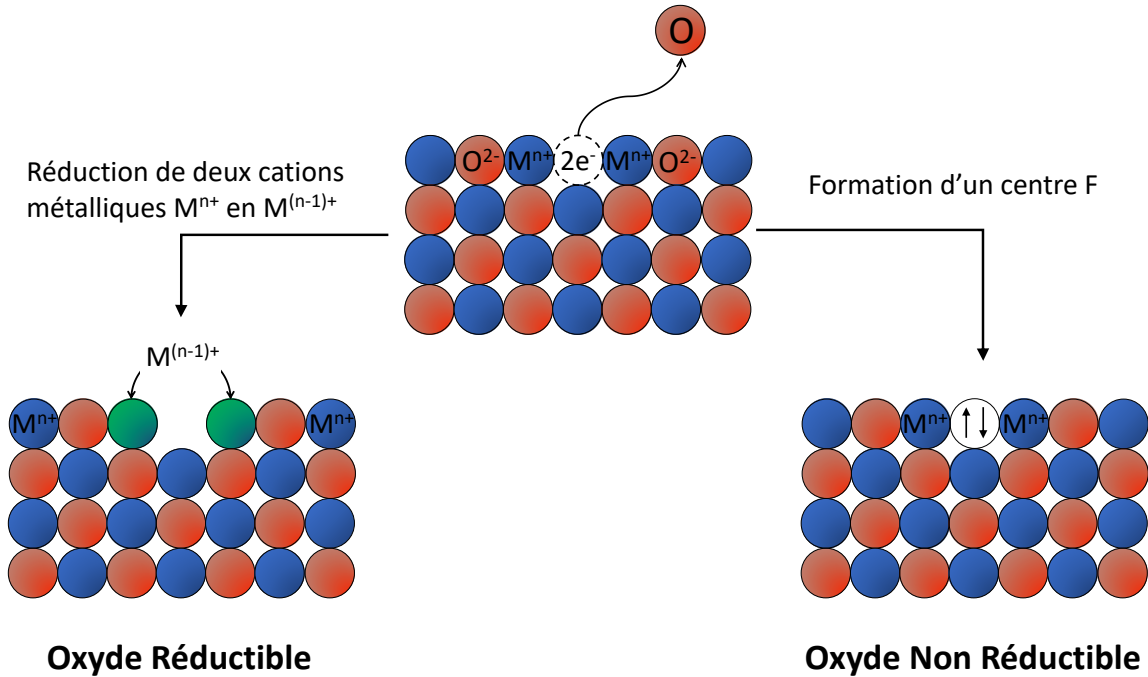


FIGURE 1.5 – Représentation schématique de la formation d'une lacune d'oxygène

De la même manière que pour l'énergie d'adsorption, il est possible d'exprimer l'énergie de formation de lacunes d'oxygène en fonction de leur concentration $\Theta = \frac{N_{vac}}{N_{tot}}$:

$$E_{OV}^f(\Theta) = \frac{1}{N_{lac}} \left[E_{slab-OV}(\Theta) + N_{lac} \frac{1}{2} E_{O_2(g)} - E_{slab} \right] \quad (1.43)$$

où N_{lac} et N_{tot} correspondant respectivement au nombre de lacunes d'oxygène et au nombre maximum de lacunes dans le *slab*.

Par ailleurs, la DFT surévalue l'énergie de dissociation du dioxygène d'environ 1 eV [15, 50]. Cela signifie que la DFT sur-stabilise la molécule de O_2 par rapport à deux atomes d'oxygène, ce qui a pour conséquence de stabiliser artificiellement les lacunes d'oxygène. Cependant, la DFT reste une bonne approximation même si des corrections quantitatives (corrections de l'énergie de O_2 [51]) et qualitatives (DFT+U) peuvent être ajoutées.

Dans le cas d'un oxyde métallique réductible comme CeO_2 , l'étude des lacunes d'oxygène n'est pas facile. En effet, l'énergie de formation, c'est à dire la stabilité du système, dépend de la localisation des cations métalliques réduits [52]. Ce problème est abordé et détaillé dans l'Annexe C.

1.5 Outils d'Analyse et d'Interprétation

1.5.1 Densité d'États

Contrairement aux systèmes atomiques et moléculaires, un système périodique possède une infinité d'états électroniques. Par conséquent, en phase solide, on ne parle plus

d'orbitales (états discrets) mais de bandes (états continus) et c'est la densité d'états (*Density Of States* - DOS) qui permet d'étudier les propriétés électroniques du système. Par définition, la DOS est définie comme le nombre d'états électroniques par intervalle d'énergie et est calculée à partir des valeurs propres de Kohn-Sham $\epsilon_{n,i}$:

$$g(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \sum_n \mathcal{B}(\epsilon - \epsilon_n) \quad (1.44)$$

où $g(\epsilon)$ est la densité d'état, \vec{k} un vecteur d'onde, $\omega_{\vec{k}}$ le poids du vecteur \vec{k} , n une bande, ϵ l'énergie, ϵ_n l'énergie de la bande n associée au vecteur d'onde \vec{k} et \mathcal{B} une fonction d'élargissement. Cette dernière est nécessaire du fait du caractère discret des valeurs propres de Kohn-Sham lié à l'utilisation d'un nombre fini de point k .

À ce stade, la DOS ne fournit pas d'information spatiale sur la localisation des états électroniques du système. Lors de l'étude de phénomènes d'adsorption, il est cependant possible de mettre en évidence les changements liés à l'adsorption. Pour cela, il suffit de soustraire la DOS du substrat seul à celle du substrat avec l'adsorbat.

Il est également possible d'apporter une information atomique et orbitale dans la DOS en décomposant la DOS totale du système en DOS "atomique". On parle alors de densité d'états projetées (*Projected Density Of States* - PDOS). Les fonctions d'onde mono-électroniques sont alors projetées sur des harmoniques sphériques centrées sur les atomes :

$$g_{ml,\alpha}(\epsilon) = \sum_{\vec{k}} \omega_{\vec{k}} \sum_n \mathcal{B}(\epsilon - \epsilon_i) \left| \langle Y_l^\alpha | \psi_{n,\vec{k}} \rangle \right|^2 \quad (1.45)$$

où α est un atome, l le moment angulaire de l'orbitale de l'atome α , et $\langle Y_l^\alpha | \psi_{n,\vec{k}} \rangle$ représente la projection de la fonction d'onde $\psi_{n,\vec{k}}$ sur l'harmonique sphérique représentant une orbitale de moment angulaire l .

1.5.2 Analyse des Charges de Bader

Bien que les charges atomiques ne soient pas des observables, elles représentent un outil d'interprétation puissant pour le chimiste théoricien. En particulier, l'analyse des charges atomiques permet : (i) d'étudier d'éventuels transferts de charges, (ii) de déterminer l'état d'oxydation des atomes et (iii) de caractériser des espèces chargées comme les hydrures et les protons.

De manière générale, la densité de charge est définie comme une quantité de charge dans un volume donné. Plus précisément, en chimie, cette dernière réfère à la distribution spatiale des électrons dans le volume d'un atome, d'une molécule, d'un cristal, etc. Or dans le formalisme quantique, la densité électronique dépend du vecteur position \vec{r} (éq. 1.12) et non pas d'un volume. Par conséquent, les charges atomiques dans les molécules et les solides ne sont pas définies par la théorie de la mécanique quantique. Plusieurs schémas de partitionnement des électrons en fragments atomiques ont été développés. Certains sont basés sur les orbitales électroniques (analyse des population de Mulliken [53], analyse de la population normale [54], ...) alors que d'autres reposent sur densité de charges (analyse de Bader [55], analyse de Hirshfeld [56], ...).

En 1990, Bader [55] développe la théorie quantique des atomes dans les molécules (*Quantum Theory of Atoms in Molecules* - QTAIM). Cette théorie consiste à décomposer les molécules en un ensemble de volumes atomiques. Plus précisément, l'espace est divisé en plusieurs sous-systèmes, appelés volumes de Bader, par des surfaces de flux zéro. Une surface de flux zéro est une surface sur laquelle la densité électronique est minimum perpendiculairement à la surface :

$$\nabla n(\vec{r}_s) \cdot \vec{u}(\vec{r}_s) = 0 \quad (1.46)$$

où \vec{r}_s est l'ensemble des points de la surface de flux zéro, $\nabla n(\vec{r}_s)$ le gradient de la densité électronique en \vec{r}_s et $\vec{u}(\vec{r}_s)$ le vecteur unitaire normal à la surface en \vec{r}_s .

L'analyse des charges de Bader est un bon outil d'analyse de la densité de charge électronique et les charges de Bader sont définies comme étant le nombre d'électrons contenus dans un volume de Bader. En particulier, il est possible d'étudier les transferts électroniques liés à l'adsorption d'une molécule sur une surface, à la formation d'une lacune, ou encore de déterminer l'état d'oxydation des atomes. Parce que cette théorie permet de définir des volumes atomiques, l'analyse de Bader peut également être utilisée pour calculer d'autres propriétés atomiques comme les moments multipolaires, la densité de spin, la dureté des atomes, etc.

1.5.3 Analyse Vibrationnelle

Lorsqu'une molécule, et plus généralement n'importe quel système chimique, reçoit de l'énergie, les atomes effectuent un mouvement périodique appelé vibration. Par conséquent, l'analyse vibrationnelle permet de caractériser les espèces adsorbées. En effet, chaque molécule possède sa propre signature vibrationnelle en fonction de son mode et site d'adsorption. Les propriétés vibrationnelles des molécules adsorbées peuvent être déterminées expérimentalement : spectroscopie vibrationnelle infrarouge/Raman et spectroscopie des pertes d'énergie (*Electron Energy Loss Spectroscopy* – EELS). De cette manière, les nombres d'ondes ainsi que leurs intensités calculés peuvent directement être comparés aux résultats expérimentaux.

Les fréquences permettent également de déterminer et/ou confirmer la nature d'un point critique d'une surface d'énergie potentielle : un réactif, un intermédiaire ou un produit correspond à un minimum local de la surface d'énergie potentielle, alors qu'un état de transition correspond à un point selle d'ordre 1. Par conséquent, une structure stable est caractérisée par des fréquences réelles tandis qu'un état de transition présente une unique fréquence imaginaire. Les vecteurs propres de cette dernière correspondent à la formation de nouvelles liaisons et à la rupture des anciennes.

Par ailleurs, l'étude des propriétés thermodynamiques, comme l'énergie libre de Gibbs, nécessite le calcul des fréquences. Plus précisément, la physique statistique permet de calculer les contributions vibrationnelles dans l'enthalpie et l'entropie, à une température donnée, à partir des fréquences du système.

En chimie quantique, les modes normaux vibrationnels sont obtenus à partir de la matrice Hessienne, également appelée matrice des constantes de forces inter-atomiques. Cette matrice est définie comme étant la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux

positions atomiques :

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} = \frac{\partial^2 E}{\partial R_{i\alpha} \partial R_{j\beta}} = -\frac{\partial F_{i\alpha}}{\partial R_{j\beta}} \quad (1.47)$$

où E est l'énergie totale du système et $R_{i\alpha}$ ($R_{j\beta}$) représente la coordonnée d'un atome i (j) selon l'une des trois directions cartésiennes ($\alpha, \beta = x, y, z$). Et $F_{i\alpha}$ correspond à la force s'exerçant sur l'atome i dans la direction α due au déplacement de l'atome j dans la direction β .

Pour un mode normal donné, le déplacement d'un atome est d'autant plus important que sa masse est petite. La matrice dynamique correspond à la matrice Hessienne pondérée par la masse des atomes :

$$D_{i\alpha,j\beta} = \frac{1}{\sqrt{M_i M_j}} \Phi_{i\alpha,j\beta} \quad (1.48)$$

En appliquant les équations du mouvement, on obtient :

$$\omega^2 e_{i\alpha} = D_{i\alpha,j\beta} e_{j\beta} \quad (1.49)$$

où ω est la fréquence de vibration d'un mode normal et $e_{i\alpha}$ ($e_{j\beta}$) le vecteur de déplacement de l'atome i (j) selon la direction α (β).

Ainsi, la diagonalisation de la matrice dynamique permet d'obtenir les nombres d'ondes (valeurs propres) et les coordonnées (vecteurs propres) des modes normaux de vibration. Dans le cadre de l'approximation harmonique, il existe deux principales approches pour calculer la matrice Hessienne : l'une est basée sur la méthode des différences finies alors que l'autre repose sur la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (*Density Functionnal Perturbation Theory* – DFPT).

L'approche des différences finies consiste à déplacer un à un les atomes selon les trois directions cartésiennes x , y et z . Cela permet de calculer les forces induites par les déplacements des atomes et la dérivée de la force peut alors s'exprimer comme :

$$\Phi_{i\alpha,j\beta} \approx -\frac{F_{i\alpha}(u_{j\beta}) - F_{i\alpha}(-u_{j\beta})}{2u_{j\beta}} \quad (1.50)$$

où $F_{i\alpha}(u_{j\beta})$ correspond à la force s'exerçant sur l'atome i dans la direction α due au déplacement $u_{j\beta}$ de l'atome j dans la direction β . La valeur de ce déplacement étant fixée de manière empirique, cela introduit un biais lors du calcul de fréquence.

Dans l'approche DFPT, la matrice Hessienne est calculée directement à partir de la densité électronique de l'état fondamental $n_{\vec{R}}(\vec{r})$ et de sa *réponse linéaire* à une distorsion de sa géométrie $\frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i}$ [57–59] :

$$\frac{\partial^2 E(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} = \int \frac{\partial n_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_j} \frac{\partial V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i} d\vec{r} + \int n_{\vec{R}}(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{\vec{R}}(\vec{r})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} d\vec{r} + \frac{\partial^2 E_N(\vec{R})}{\partial \vec{R}_i \partial \vec{R}_j} \quad (1.51)$$

où \vec{R}_i est le vecteur position de l'atome i et \vec{R} représente l'ensemble des coordonnées atomiques ($\vec{R} \equiv \{\vec{R}_i, \vec{R}_j, \dots\}$). $V_{\vec{R}}(\vec{r})$ est le potentiel d'interaction électrons-noyaux et $E_N(\vec{R})$ correspond au potentiel d'interaction électrostatique noyau-noyau.

En spectroscopie vibrationnelle, l'intensité d'un mode de vibration ω actif en infrarouge

est proportionnelle à la variation du moment dipolaire μ par rapport aux coordonnées normales Q :

$$I_{\omega}^{\text{IR}} \propto \left| \frac{\partial \mu}{\partial Q_{\omega}} \right|^2 \quad (1.52)$$

Le moment dipolaire peut être relié au tenseur de charge effective de Born. Ce dernier correspond à la dérivée seconde de l'énergie par rapport aux positions atomiques et à l'application d'un champ électrique. Par conséquent, il peut être facilement calculé en DFPT. L'intensité IR d'un mode de vibration est alors donné par :

$$I_{\omega}^{\text{IR}} \propto \sum_{\alpha=1}^3 \left| \sum_{i=1}^N \sum_{\beta=1}^3 Z_{\alpha\beta}^*(i) e_{\beta}(i) \right|^2 \quad (1.53)$$

où $Z_{\alpha\beta}^*(i)$ est la charge effective de Born de l'atome i , α et β dénotent la polarisation dans les trois directions cartésiennes et e_{β} correspond au vecteur propre du mode de vibration ω .

1.5.4 Thermostatistique

Bien que la DFT permet de calculer l'énergie d'un système, cette énergie correspond à des conditions extrêmes souvent très éloignées des conditions expérimentales : à 0K et dans le vide. Pour prendre en compte les effets des conditions expérimentales comme la température et la pression, il est alors nécessaire de déterminer les propriétés thermodynamiques. Plus précisément, à température et pression fixée, l'énergie libre de Gibbs est la fonction d'état d'intérêt du système :

$$\begin{aligned} G_i(T, P) &= H_i(T, P) - TS_i(T, P) \\ &= U_i(T) + PV - TS_i(T, P) \end{aligned} \quad (1.54)$$

où G_i est l'énergie libre de Gibbs du système i pour une température T et une pression P , S_i son entropie, H_i son enthalpie et U_i son énergie interne.

Il est alors possible de décomposer l'énergie interne et l'entropie en différentes contributions (électroniques, translationnelles, rotationnelles et vibrationnelles) dont les expressions sont résumées dans le Tableau 1.1. Les détails concernant les différentes fonctions de partitions sont données dans l'Annexe B.

Pour un gaz parfait on a $PV = k_B T$. D'après l'équation 1.54, l'enthalpie d'un gaz parfait est alors définie comme :

$$H(T) = E_{\text{DFT}}(0\text{K}) + U_{\text{trans}}(T) + U_{\text{rot}}(T) + U_{\text{vib}}(T) + k_B T \quad (1.55)$$

De manière similaire, l'entropie d'un gaz parfait est donnée par :

$$S(T, P) = S_{\text{el}}(T) + S_{\text{trans}}(T) + S_{\text{rot}}(T) + S_{\text{vib}}(T) - k_B \ln \frac{P}{P_0} \quad (1.56)$$

Dans le cas des solides, les contributions translationnelles et rotationnelles sont nulles et

le terme d'expansion PV est négligeable [60]. De cette manière, l'énergie libre de Gibbs peut être approximée à l'énergie libre de Helmholtz F :

$$G(T,P) \approx F(T) = U(T) - TS(T) \quad (1.57)$$

Dans le cas particulier des adsorbats, les contributions enthalpiques et entropiques sont calculées dans la limite harmonique. Cela consiste à traiter les 3N degrés de libertés de l'adsorbat harmoniquement du fait que ces derniers n'ont pas de réels degrés de liberté translationnel et rotationnel. L'énergie interne et l'entropie sont alors définies comme :

$$\begin{aligned} U(T) &= U_{el} + U_{vib}(T) \\ &= E_{DFT} + \sum_{i=1}^{3N} h\nu_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1} \right) \end{aligned} \quad (1.58)$$

et

$$\begin{aligned} S(T) &= S_{el} + S_{vib} \\ &= S_{el} + k_B \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{h\nu_i}{k_B T \left(e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1 \right)} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) \right] \end{aligned} \quad (1.59)$$

En insérant les équations 1.58 et 1.59 dans l'équation 1.57, l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$G(T) \approx F(T) = E_{DFT} + E_{ZPE} + S_{el} + k_B T \sum_{i=1}^{3N} \left[\ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) \right] \quad (1.60)$$

où E_{ZPE} correspond à l'énergie du point zéro (*Zero Point Energy* – ZPE) définie telle que $E_{ZPE} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_i$.

L'énergie libre de Gibbs est un outil précieux pour faire le lien entre les résultats calculés et les observations expérimentales. En particulier, elle est le point de départ de la construction des diagrammes de phase en mettant en évidence les espèces favorisées en fonction des conditions de température et de pression. Les détails concernant le calcul et la construction des diagrammes de phase sont donnés dans l'Annexe B.

Il existe des modèles plus complexes comme les modèles de *Hindered Translator* et *Hindered Rotor* développés par Sprowl et al. [61, 62]. Cependant, ces derniers, bien que plus précis, sont beaucoup plus coûteux et difficile à mettre en oeuvre d'un point de vue computationnel.

TABEAU 1.1 – Résumé des différentes contributions de l'énergie interne et de l'entropie pour un gaz parfait.

Énergie interne U		Entropie S
Contributions Électroniques		
$U_{el} = \epsilon_0^{(a)}$		$S_{el} = k_B \ln(\omega_0)$
Contributions Translationnelles		
$U_{trans} = \frac{3}{2} k_B T$		$S_{trans} = k_B \left[\ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P^0} \right] + \frac{5}{2} \right]$
Contributions Rotationnelles		
atome	$U_{rot} = 0$	$S_{rot} = 0$
molécule linéaire	$U_{rot} = k_B T$	$S_{rot} = k_B \left[\ln \left(\frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \right) + 1 \right]$
molécule non-linéaire	$U_{rot} = \frac{3}{2} k_B T$	$S_{rot} = k_B \left[\ln \left[\frac{\pi^{1/2} \sqrt{I_A I_B I_C}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} \right]$
Contributions Vibrationnelles ^(b)		
$U_{vib} = \sum_{i=1}^{DOF} h\nu_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1} \right)$		$S_{vib} = k_B \sum_{i=1}^{DOF} \left[\frac{h\nu_i}{k_B T \left(e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} - 1 \right)} - \ln \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}} \right) \right]$

^(a) $\epsilon_0 = E_{DFT}$

^(b) DOF = 3N-6 pour les molécules non-linéaires et 3N-5 pour les molécules linéaires

1.6 Méthodologie Computationnelle de cette Thèse

Le sujet de cette Thèse est l'étude de la réactivité de surface d'oxydes de cérium. La cérine est un oxyde métallique réductible dans lequel le cérium peut facilement être réduit : $Ce^{4+} \longleftrightarrow Ce^{3+}$. Par conséquent, la méthode utilisée doit tenir compte des :

- modèles de surfaces plus ou moins complexes
- orbitales 4*f* fortement corrélées des atomes de cérium
- réarrangements atomiques (réaction chimique) et électroniques (processus redox).

Approche atomistique : la DFT

La DFT combinée aux conditions périodiques est un outil adapté à l'étude de la réactivité de surface du fait de son excellent compromis précision-coût de calcul. En effet, elle peut être appliquée à de gros systèmes (>1000 atomes) et rend compte des réarrangements des électrons ayant lieu lors des réactions chimiques. Dans le cadre de ce

travail, les calculs ont donc été réalisés dans le formalisme de la DFT appliquée en conditions périodiques 3D en utilisant le programme de calcul Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) - version 5.4.4. [63–66].

L'approche GGA a été considérée et la fonctionnelle PBE [12] a été utilisée pour calculer le potentiel d'échange et corrélation. Cette fonctionnelle est considérée comme la fonctionnelle de référence pour l'étude de CeO_2 du fait de sa remarquable capacité à reproduire les propriétés structurales et énergétiques de cet oxyde [67, 68]. Cependant, cette fonctionnelle étant de type GGA, elle a tendance à délocaliser les électrons. Par conséquent, la fonctionnelle PBE ne permet pas de décrire correctement les systèmes fortement corrélés comme CeO_2 . L'utilisation d'un potentiel de Hubbard permettant de localiser les électrons $4f$ des cériums réduits Ce^{3+} est alors nécessaire.

Traitement des électrons de coeur : approche PAW

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, des ondes planes ont été utilisées comme fonctions de base. Par conséquent, les électrons de coeur sont remplacés par des pseudopotentiels PAW [45, 69]. Des tests de pseudopotentiels et de *cutoff* ont été réalisés pour les *bulks* CeO_2 et Ce_2O_3 (voir Annexe A) et ont permis de valider le choix des pseudopotentiels. Un pseudopotentiel doux a été utilisé pour l'oxygène et des pseudopotentiels standards pour les atomes d'hydrogène. Concernant les atomes de cérium, deux types de pseudopotentiels ont été utilisés :

- un pseudopotentiel où l'électron $4f^1$ est traité comme un électron de valence (PAW-Ce_4), utilisé pour les systèmes CeO_2 et CeO_{2-x} ;
- et un autre dans lequel l'électron $4f^1$ est placé dans le coeur (PAW-Ce_3), employé pour les systèmes du type Ce_2O_3 .

L'utilisation de ce dernier est en effet préconisé pour l'étude de système où la totalité des cériums sont réduits en Ce^{3+} du fait qu'il facilite grandement la convergence lors du calcul de l'énergie. Cependant, il présente un principal désavantage : il ne permet pas d'étudier les phénomènes redox du cérium du fait que l'électron $4f$ est gelé dans la partie de coeur. Pour cette raison, nous avons ponctuellement utilisé une combinaison de PAW-Ce_3 et PAW-Ce_4 pour des systèmes de type Ce_2O_3 lorsque des phénomènes d'oxydation de Ce^{3+} étaient mis en jeu, comme la formation de di-hydrures sur des surfaces de Ce_2O_3 par exemple. Par la suite, le type de pseudopotentiel de cérium utilisé (PAW-Ce_3 ou PAW-Ce_4) sera systématiquement précisé dans chaque chapitre.

Taille de la base, critères de convergence et forces de dispersion

Les électrons de valence (Ce_4 : $4f^1 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$; Ce_3 : $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$; O : $2s^2 2p^4$; C : $2s^2 2p^2$; H : $1s^1$) ont été décrits par une base d'ondes planes possédant un *cutoff* d'énergie cinétique de 300 eV (voire Annexe A). L'énergie scf a été convergée à 10^{-5} eV pour les simples points et les optimisation de géométrie et à 10^{-6} eV pour les calculs de fréquences et de densité d'états. L'intégration de la zone de Brillouin a été faite sur des grilles de points k centrées en Γ générées par la méthode Monkhorst-Pack [46].

Par ailleurs, du fait de la forte nature ionique des oxydes de cérium CeO_2 et Ce_2O_3 , les interactions faibles comme les forces de dispersion ne sont pas prédominantes au sein

de ces systèmes. Les travaux de Fernández-Torre et al. [70] ont en effet montré que la dispersion était négligeable pour des systèmes d'oxyde de cérium en interaction avec de l'hydrogène atomique (H) et moléculaire (H₂). Pour ces raisons, la dispersion n'a pas été prise en compte dans le cadre des travaux présentés.

Traitement des électrons f fortement corrélés : approche DFT+U

La cérine étant un oxyde métallique réductible, les cériums peuvent exister sous les états d'oxydation Ce⁴⁺ et Ce³⁺. Les cations Ce³⁺ ont un électron $4f$ fortement corrélé qui n'est pas bien décrit en DFT du fait de la SIE. En effet, le problème de SIE est inhérent aux fonctionnelles semi-locales dont PBE fait partie (partie 1.2.3). Pour des systèmes où tout les cériums sont dans leur état d'oxydation Ce⁴⁺, les orbitales $4f$ sont vides et la SIE se traduit alors principalement par une sous-estimation du gap du système. En revanche, la réduction partielle ou totale des Ce⁴⁺ en Ce³⁺ conduit à un peuplement des orbitales $4f$. Or, la SIE empêche la localisation des électrons sur les cériums réduits en favorisant la délocalisation des électrons dans l'ensemble du système. Cette erreur conduit alors à une sous-estimation du coût énergétique lié au peuplement d'une bande de conduction, ce qui se traduit par une diminution artificielle de l'énergie de formation de lacunes d'oxygène [68]. Pour cela, les électrons f fortement localisés des atomes de cérium ont été traités selon l'approche DFT+U proposée par Dudarev et al. [30] (partie 1.2.4) lorsque les pseudopotentiels PAW Ce_4 ont été utilisés. La valeur du potentiel effectif U_{eff} a été fixé à 5.0 eV permettant ainsi une bonne description des paramètres de mailles et de la structure électronique de CeO₂ avec et sans lacune [68, 71, 72].

Optimisation de géométrie et recherche d'états de transition

Les structures ont été optimisées en utilisant l'algorithme des gradients conjugués jusqu'à ce que les forces agissant sur chaque atome soient inférieures à $|0.02|$ eV/Å². La recherche des états de transitions a été réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, la méthode *Nudged Elastic Band* (NEB) [73, 74] est employée pour obtenir une structure proche de celle de l'état de transition. Pour tout les calculs NEB, un minimum de quatre images le long des coordonnées de réaction a été utilisé. Les images sont reliées entre elles par un ressort dont la constante de force a été fixée à 5.0 eV/Å². Après 100-200 pas d'optimisation, l'algorithme *Improved Dimer Method* (IDM) [75, 76] est utilisé pour raffiner la structure obtenue précédemment avec la méthode NEB et trouver l'état de transition, avec un critère de convergence sur les forces de $|0.02|$ eV/Å². Par ailleurs, la nature des systèmes d'adsorption (minimum local ou état de transition) a systématiquement été vérifiée par un calcul de fréquences : les minima locaux présentent des fréquences réelles alors que les états de transition sont caractérisés par une unique fréquence imaginaire correspondant à la coordonnée de réaction.

Calculs des propriétés électroniques, énergétiques et vibrationnelles

Les fréquences ont été calculées en utilisant le formalisme de la DFPT présenté à la partie 1.5.3. Les spectres infrarouge ont été modélisés en calculant les intensités des modes de vibrations à partir des charges effectives de Born (éq. 1.53). La modélisation

des spectres infrarouge a nécessité le développement d'un script basé sur celui de David Karhánek [77]. Par ailleurs, les fréquences présentées dans la suite de ce manuscrit sont "brutes", aucun *scaling factor* n'a été appliqué. De plus, les fréquences ont été calculées dans le cadre de l'approximation harmonique, et par conséquent, elles ne prennent pas en compte les effets anharmoniques. Les modes normaux de vibrations impliquant des espèces hydrogènes peuvent être fortement affectés par l'anharmonicité, en particulier les modes de *stretching* X–H [78].

L'étude des propriétés électroniques a été réalisée en calculant la (P)DOS. Les densités de charges et de spin atomiques ont été déterminées par une analyse de Bader en utilisant le programme *bader* développé par le groupe Henkelman [79–81]. Les charges effectives des atomes ont été définies comme :

$$q_i = Z_{val,i} - q_{bader,i} \quad (1.61)$$

où q est la charge effective d'un atome i , Z_{val} son nombre d'électrons de valence considéré lors du calcul et q_{bader} correspond à la population de Bader.

L'effet de la température sur l'énergie a été pris en compte par le calcul de l'énergie libre de Gibbs. Pour cela, les corrections enthalpiques et entropiques ont été calculées en utilisant les équations thermostatiques présentées dans la partie 1.5.4 à partir d'un script développé dans le cadre de cette thèse.

Logiciels de visualisation

Les structures des surfaces et des systèmes d'adsorption ont été construites en utilisant la plateforme *MAPS* (Material and Process Simulation) de la société Scienomics, *VNL* (Virtual NanoLab) de Quantum Wise et le logiciel *modelview* développé par B. Diawara. Par ailleurs, les images des structures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées à partir du logiciel de visualisation *VESTA* [82].

Références

- [1] E. Schrödinger, “An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 28, pp. 1049–1070, Dec 1926. [29](#)
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927. [29](#)
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron Gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964. [30](#)
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965. [31](#), [33](#)
- [5] J. P. Perdew and K. Schmidt, “Jacob’s Ladder of Density Functional Approximations for the Exchange-Correlation Energy,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 577, no. 1, pp. 1–20, 2001. [32](#)
- [6] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980. [33](#)
- [7] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations : a Critical Analysis,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980. [33](#)
- [8] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 23, pp. 5048–5079, May 1981. [33](#)
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992. [33](#)
- [10] O. Gunnarsson and B. I. Lundqvist, “Exchange and Correlation in Atoms, Molecules, and Solids by the Spin-Density-Functional Formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 4274–4298, May 1976. [33](#)
- [11] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992. [34](#)
- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996. [34](#), [51](#)
- [13] R. W. Godby, M. Schlüter, and L. J. Sham, “Accurate Exchange-Correlation Potential for Silicon and Its Discontinuity on Addition of an Electron,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, pp. 2415–2418, Jun 1986. [34](#)
- [14] J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, and G. Kresse, “Hybrid Functionals Applied to Rare-Earth Oxides : The Example of Ceria,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 045121, Jan 2007. [34](#), [35](#)

- [15] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved Adsorption Energetics Within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 7413–7421, Mar 1999. [34, 44](#)
- [16] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008. [34](#)
- [17] A. D. Becke, “A New Mixing of Hartree-Fock and Local Density-Functional Theories,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993. [34](#)
- [18] A. D. Becke, “Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, 1993. [35](#)
- [19] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623–11627, Nov. 1994. [35](#)
- [20] J. Paier, M. Marsman, and G. Kresse, “Why Does the B3LYP Hybrid Functional Fail for Metals?,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 2, p. 024103, 2007. [35](#)
- [21] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, pp. 8207–8215, 2003. [35](#)
- [22] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Ángyán, “Screened Hybrid Density Functionals Applied to Solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 15, p. 154709, 2006. [35](#)
- [23] V. L. Chevrier, S. P. Ong, R. Armiento, M. K. Y. Chan, and G. Ceder, “Hybrid Density Functional Calculations of Redox Potentials and Formation Energies of Transition Metal Compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 075122, Aug 2010. [35](#)
- [24] J. Graciani, A. M. Márquez, J. J. Plata, Y. Ortega, N. C. Hernández, A. Meyer, C. M. Zicovich-Wilson, and J. E. Sanz, “Comparative study on the performance of hybrid dft functionals in highly correlated oxides : The case of ceo2 and ce2o3,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, no. 1, pp. 56–65, 2011. PMID : 26606218. [35](#)
- [25] P. Mori-Sánchez, A. J. Cohen, and W. Yang, “Localization and Delocalization Errors in Density Functional Theory and Implications for Band-Gap Prediction,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 146401, Apr 2008. [35](#)
- [26] A. Svane and O. Gunnarsson, “Transition-Metal Oxides in the Self-Interaction-Corrected Density-Functional Formalism,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, pp. 1148–1151, Aug 1990. [35](#)
- [27] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, “Band Theory and Mott Insulators : Hubbard U Instead of Stoner I,” *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 943–954, Jul 1991. [35](#)

- [28] J. Hubbard and B. H. Flowers, “Electron Correlations in Narrow Energy Bands,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 276, no. 1365, pp. 238–257, 1963. [35](#)
- [29] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, “Density-Functional Theory and Strong Interactions : Orbital Ordering in Mott-Hubbard Insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. R5467–R5470, Aug 1995. [35](#)
- [30] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, “Electron-Energy-Loss Spectra and the Structural Stability of Nickel Oxide : An LSDA+U Study,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 1505–1509, Jan 1998. [35](#), [52](#)
- [31] F. Aryasetiawan, K. Karlsson, O. Jepsen, and U. Schönberger, “Calculations of Hubbard U from First-Principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 125106, Sep 2006. [36](#)
- [32] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, “Linear Response Approach to the Calculation of the Effective Interaction Parameters in the LDA + U method,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035105, Jan 2005. [36](#)
- [33] Q. Wu and W. Yang, “Empirical Correction to Density Functional Theory for Van der Waals Interactions,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 2, pp. 515–524, 2002. [36](#)
- [34] S. Grimme, “Accurate Description of Van der Waals Complexes by Density Functional Theory Including Empirical Corrections,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 25, no. 12, pp. 1463–1473, 2004. [36](#)
- [35] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, “A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010. [36](#)
- [36] A. D. Becke and E. R. Johnson, “Exchange-Hole Dipole Moment and the Dispersion Interaction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, no. 15, p. 154104, 2005. [36](#)
- [37] A. D. Becke and E. R. Johnson, “A Density-Functional Model of the Dispersion Interaction,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 15, p. 154101, 2005. [36](#)
- [38] A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate Molecular Van der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 073005, Feb 2009. [36](#)
- [39] T. Sato and H. Nakai, “Density Functional Method Including Weak Interactions : Dispersion Coefficients Based on the Local Response Approximation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 131, no. 22, p. 224104, 2009. [36](#)
- [40] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der Waals Density Functional for General Geometries,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 246401, Jun 2004. [36](#)

- [41] K. Lee, E. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth, “Higher-Accuracy Van der Waals Density Functional,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, p. 081101, Aug 2010. [36](#)
- [42] F. Bloch, “Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 555–600, Jul 1929. [37](#)
- [43] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-Conserving Pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979. [38](#)
- [44] D. Vanderbilt, “Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990. [38](#)
- [45] P. E. Blöchl, “Projector Augmented-Wave Method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994. [38](#), [51](#)
- [46] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special Points for Brillouin-Zone Integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976. [40](#), [51](#)
- [47] Wulff G., “XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen,” *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 34, no. 1-6, p. 449, 1901. [42](#)
- [48] G. Pacchioni, *Numerical Simulations of Defective Structures : The Nature of Oxygen Vacancy in Non-reducible (MgO, SiO₂, ZrO₂) and Reducible (TiO₂, NiO, WO₃) Oxides*, pp. 1–28. Cham : Springer International Publishing, 2015. [43](#)
- [49] Z. Helali, A. Jedidi, O. A. Syzgantseva, M. Calatayud, and C. Minot, “Scaling Reducibility of Metal Oxides,” *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 136, p. 100, Aug 2017. [43](#)
- [50] Y. Zhang and W. Yang, “Comment on “Generalized Gradient Approximation Made Simple”,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 890–890, Jan 1998. [44](#)
- [51] L. Wang, T. Maxisch, and G. Ceder, “Oxidation Energies of Transition Metal Oxides Within the GGA + U Framework,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 195107, May 2006. [44](#)
- [52] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. Da Silva, and J. Sauer, “Density-Functional Calculations of the Structure of Near-Surface Oxygen Vacancies and Electron Localization on ceo₂(111),” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 026101, Jan 2009. [44](#)
- [53] R. S. Mulliken, “Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 10, pp. 1833–1840, 1955. [45](#)
- [54] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, “Natural Population Analysis,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 83, no. 2, pp. 735–746, 1985. [45](#)
- [55] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules : A Quantum Theory (International Series of Monographs on Chemistry)*. Oxford University Press, 1991. [45](#), [46](#)
- [56] F. L. Hirshfeld, “Bonded-Atom Fragments for Describing Molecular Charge Densities,” *Theoretica chimica acta*, vol. 44, pp. 129–138, Jun 1977. [45](#)

- [57] P. D. DeCicco, F. A. Johnson, and R. A. Smith, “The Quantum Theory of Lattice Dynamics. IV,” *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 310, no. 1500, pp. 111–119, 1969. [47](#)
- [58] R. M. Pick, M. H. Cohen, and R. M. Martin, “Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation,” *Phys. Rev. B*, vol. 1, pp. 910–920, Jan 1970. [47](#)
- [59] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, “Phonons and Related Crystal Properties from Density-Functional Perturbation Theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 73, pp. 515–562, Jul 2001. [47](#)
- [60] K. Reuter and M. Scheffler, “Composition, Structure, and Stability of RuO₂(110) as a Function of Oxygen Pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 035406, Dec 2001. [49](#)
- [61] C. T. Campbell, L. H. Sprowl, and L. Árnadóttir, “Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates : Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10283–10297, 2016. [49](#)
- [62] L. H. Sprowl, C. T. Campbell, and L. Árnadóttir, “Hindered Translator and Hindered Rotor Models for Adsorbates : Partition Functions and Entropies,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 18, pp. 9719–9731, 2016. [49](#)
- [63] G. Kresse and J. Hafner, “Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, pp. 558–561, Jan 1993. [51](#)
- [64] G. Kresse and J. Hafner, “Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal–Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, pp. 14251–14269, May 1994. [51](#)
- [65] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set,” *Computational Materials Science*, vol. 6, no. 1, pp. 15 – 50, 1996. [51](#)
- [66] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 11169–11186, Oct 1996. [51](#)
- [67] S. Lutfalla, V. Shapovalov, and A. T. Bell, “Calibration of the DFT/GGA+U Method for Determination of Reduction Energies for Transition and Rare Earth Metal Oxides of Ti, V, Mo, and Ce,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, no. 7, pp. 2218–2223, 2011. PMID : 26606491. [51](#)
- [68] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, “Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria : Quantum Chemical Studies Compared to Experiment,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 3949–3985, 2013. PMID : 23651311. [51](#), [52](#)
- [69] G. Kresse and D. Joubert, “From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999. [51](#)

- [70] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, and R. Pérez, “Hydrogen Activation, Diffusion, and Clustering on CeO₂(111) : A DFT+U Study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 1, p. 014703, 2014. [52](#)
- [71] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, and K. Hermansson, “Tuning LDA+U for Electron Localization and Structure at Oxygen Vacancies in Ceria,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 24, p. 244704, 2007. [52](#)
- [72] D. A. Andersson, S. I. Simak, B. Johansson, I. A. Abrikosov, and N. V. Skorodumova, “Modeling of CeO₂, Ce₂O₃, and CeO_{2-x} in the LDA + U Formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 035109, Jan 2007. [52](#)
- [73] G. Mills, H. Jónsson, and G. K. Schenter, “Reversible Work Transition State Theory : Application to Dissociative Adsorption of Hydrogen,” *Surface Science*, vol. 324, no. 2, pp. 305 – 337, 1995. [52](#)
- [74] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, “Nudged Elastic Band Method for Finding Minimum Energy Paths of Transitions,” in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker, eds.), pp. 383–404, June 1998. [52](#)
- [75] G. Henkelman and H. Jónsson, “A Dimer Method for Finding Saddle Points on High Dimensional Potential Surfaces Using Only First Derivatives,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 15, pp. 7010–7022, 1999. [52](#)
- [76] A. Heyden, A. T. Bell, and F. J. Keil, “Efficient Methods for Finding Transition States in Chemical Reactions : Comparison of Improved Dimer Method and Partitioned Rational Function Optimization Method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 22, p. 224101, 2005. [52](#)
- [77] D. Karhanek, “David karhánek’s homepage | downloads.” <https://homepage.univie.ac.at/david.karhanek/downloads.html>. Accessed : 2017-04-16. [53](#)
- [78] F. Pascale, S. Tosoni, C. Zicovich-Wilson, P. Ugliengo, R. Orlando, and R. Dovesi, “Vibrational Spectrum of Brucite, Mg(OH)₂ : A Periodic Ab Initio Quantum Mechanical Calculation Including OH anharmonicity,” *Chemical Physics Letters*, vol. 396, no. 4, pp. 308 – 315, 2004. [53](#)
- [79] G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jónsson, “A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density,” *Computational Materials Science*, vol. 36, no. 3, pp. 354 – 360, 2006. [53](#)
- [80] E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, “Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, no. 5, pp. 899–908, 2007. [53](#)
- [81] W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, “A Grid-Based Bader Analysis Algorithm Without Lattice Bias,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 21, p. 084204, jan 2009. [53](#)

- [82] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, Dec 2011. [53](#)

Chapitre 2

Etude des Surfaces Stoechiométriques : CeO₂

*« The more accurate the
calculations become, the more the
concepts tend to vanish into thin
air. »*

Robert Sanderson Mulliken (1965)

Dans ce chapitre, la dissociation de la molécule de H₂ a été étudiée sur les surfaces stoechiométriques de CeO₂ à bas indices de Miller : (100), (110) et (111). Ces surfaces sont toutes accessibles expérimentalement, et représentent donc un réel intérêt.

Dans ce travail, la comparaison systématique des propriétés des surfaces a permis de mettre en évidence des relations structure–propriété–réactivité. En particulier, une analyse structurale, énergétique et électronique des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H₂ a été réalisée pour toutes les surfaces considérées. Une caractérisation des hydrures de surface par spectroscopie IR est également proposée, fournissant une aide à l’observation expérimentale de cette espèce.

Enfin, la recherche de descripteurs de réactivité vis à vis de la dissociation de H₂, tel que les charges atomiques et l’application d’une contrainte de réseau, a permis d’identifier les paramètres clés impliqués.

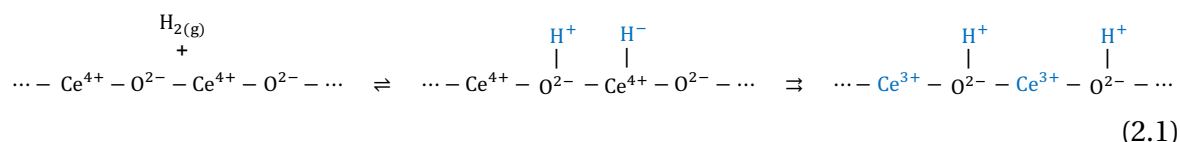
Sommaire

2.1 Introduction	63
2.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux	65
2.3 Dissociation de H₂	67
2.3.1 Mécanisme de Dissociation	67
2.3.2 Profil Énergétique	68
2.3.3 Analyse Structurale	72
2.3.4 Analyse Électronique	74
2.3.5 Analyse Vibrationnelle	76
2.4 Descripteurs de réactivité	78
2.4.1 Propriétés Acido-Basiques	78
2.4.2 Charges Atomiques	80
2.4.3 Compression et Extension du Cristal	81
2.5 Conclusion	83

2.1 Introduction

Dissociation de la molécule de H₂ sur CeO₂

Ces dernières années, la dissociation de H₂ sur CeO₂ a suscité un fort intérêt tant d'un point de vue expérimentale [1–8] que théorique [1, 2, 4, 9–12]. S'il est bien établi que l'hydrogénation des surfaces d'oxyde de cérium conduit à des groupements hydroxyles stables, le mécanisme de dissociation est quant à lui plus complexe. En particulier, García-Melchor et al. [9] et Fernández-Torre et al. [10] ont montré que la dissociation de H₂ suit un mécanisme hétérolytique conduisant à la formation d'un intermédiaire hydrure–proton évoluant vers le produit de dissociation homolytique (équation 2.1) caractérisé par la formation de deux groupement hydroxyles accompagné de la réduction de deux Ce⁴⁺ en Ce³⁺.



La dissociation hétérolytique de la liaison H–H étant généralement associée dans la littérature aux oxydes irréductibles [13, 14], l'implication d'un tel mécanisme pour un oxyde réductible comme la cérine ouvre de nouvelles voies à explorer. En effet, les oxydes métalliques réductibles, du fait de leur réductibilité, ont la capacité d'accepter les deux électrons provenant de la molécule de H₂. Sur un oxyde réductible, la dissociation de H₂ s'effectue donc généralement selon un mécanisme homolytique dans lequel les deux électrons de H₂ sont transférés à la surface [9, 15], et s'accompagne de la réduction et de la formation de deux groupements hydroxyles. Dans ce contexte, la compréhension du mécanisme de dissociation de H₂ sur la cérine devient cruciale non seulement pour rationaliser les étapes élémentaires impliquées, mais également pour développer des matériaux aux propriétés sélectionnées tels que les catalyseurs hétérogènes.

La surface (111)

En ce qui concerne la réactivité de surface de CeO₂, la plupart des travaux théoriques utilisent la surface la plus stable (111) comme modèle [16–19]. Cela s'explique d'une part par la prépondérance de la surface (111) sur les particules de CeO₂ du fait de sa forte stabilité, et d'autre part par le développement de protocoles de synthèse de couches minces et nanoparticules exposant majoritairement la surface (111). En particulier, la synthèse de couches minces (111) de CeO₂ sur différents types de substrats (Si, TiN, Cu, Ru, ...) est parfaitement maîtrisée [20–22]. Le plus souvent les couches minces sont synthétisées par dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapour Deposition – PVD) : du cérium est évaporé puis déposé sur un substrat métallique dans un environnement riche en oxygène. Cette méthode permet d'obtenir des couches minces homogènes dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres et de contrôler leurs stoechiométries, c'est à dire la présence de lacunes d'oxygène. La réactivité de ces couches minces (111) a intensivement été étudiée vis à vis de petites molécules telles que H₂O, NO₂, H₂, CO, méthanol, ... [23–27]

Les nanoparticules à facettes contrôlées

Cependant, s'il est vrai que dans des conditions de température et de pression standard, les particules de cériine exposent majoritairement la facette correspondant à la surface la plus stable, d'autres surfaces moins stables sont accessible expérimentalement. En effet, dans le cas de la cériine, un grand nombre de protocoles de synthèse de nanoparticules à la taille et la forme bien contrôlées ont été développés : déposition électrochimique [28], sol-gel [29], pyrolyse [30], hydrothermale [31, 32], ... Parmi ces techniques, la méthode de synthèse hydrothermale est la plus utilisée du fait de sa simplicité et de son faible coût économique : précurseur de type Ce^{3+} ($CeCl_3$, $Ce(NO_3)_3$, ...) solvant aqueux ($H_2O/NaOH$, $H_2O/EtOH$, H_2O/NH_3 , toluène, ...) et basse température ($T = 70 - 300^\circ C$). Cette méthode permet d'obtenir des nanoparticules monofacettées de taille uniforme. De plus, la synthèse hydrothermale est sélective : les conditions expérimentales (température, solvant et surfactant) déterminent la forme des nanoparticules [33, 34]. Les nanoparticules ainsi obtenues présentent des plans cristallins bien définis : la surface (100) est prédominante dans les nano-cubes [35–38], la (110) dans les *nano-rods* ou bâtonnets [38–40], et la surface (111) dans les nano-octaèdres [38, 41] (Figure 2.1). De manière générale, il est communément admis que l'activité des nanoparticules vis à vis des réactions d'oxydation augmente dans la série : nano-octaèdre < nano-cube < *nano-rod* [42].

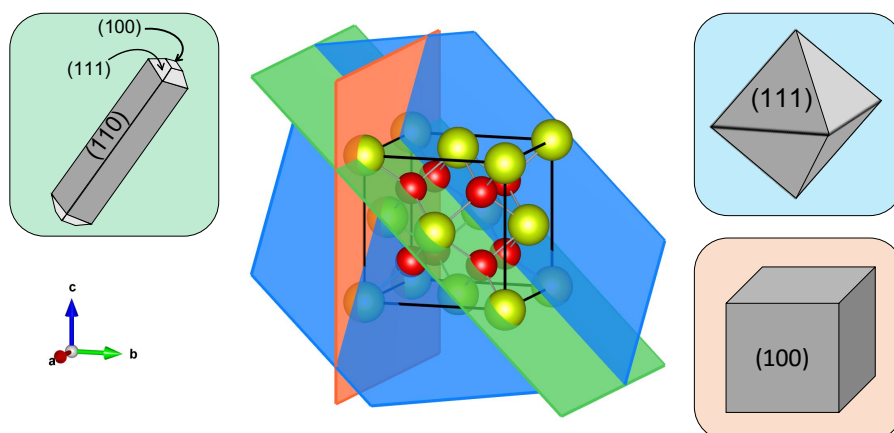


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des différentes formes de nanoparticules de CeO_2 en fonction de la surface majoritairement exposée.

D'un point de vue théorique, des modèles de nanoparticules de forme octaédrique et cubo-octaédrique ont été développés par Neyman et al. [43, 44]. L'influence de la forme et de la taille de ces nanoparticules de CeO_2 sur les propriétés redox et acido-basiques ont été étudiées. En particulier, les nanoparticules facilitent la formation de lacunes d'oxygène comparées aux surfaces en raison de la présence d'un plus grand nombre de sites sous-coordinés [45]. De plus, la taille des nanoparticules affecte significativement leurs propriétés redox. Plus précisément, l'énergie de formation de lacunes diminue lorsque la taille des nanoparticules augmente et atteint un minimum de 0.46 eV pour des nanoparticules de 2 nm de diamètre ($Ce_{80}O_{160}$) [46]. Par ailleurs, Boronat et al. [47] ont étudié les propriétés acido-basiques des différents sites d'une nanoparticule via de petites mo-

lécules sondes telles que H₂O et CO. Si l'acidité des sites de Lewis est semblable à celle des surfaces, les auteurs mettent en évidence une forte augmentation de la basicité des oxygènes sous-coordinés. Le contrôle de la morphologie des nanoparticules de CeO₂ est donc déterminant pour l'activité catalytique.

Cependant, malgré le fort potentiel de la cérine, la réactivité des surfaces (100) et (110) reste encore peu étudiée, en particulier en ce qui concerne la dissociation de H₂.

Objectifs

Dans ce travail, les rôles de la terminaison et de la topologie de la surface sur la dissociation de la molécule de H₂ ont été étudiés. Une approche périodique est utilisée dans laquelle l'orientation et la terminaison sont prises en compte. L'interaction des surfaces avec l'hydrogène est abordée par une analyse détaillée et comparative de la stabilité énergétique, de la géométrie et de la structure électronique. Les espèces de surface formées sont ainsi caractérisées. En particulier, nous montrons que la stabilisation d'hydrures de surface est possible sur des topologies de surface autres que la plus stable (111). Plus précisément, la réactivité des surfaces semble liée à leurs propriétés acido-basiques. De plus, nous fournissons des informations structurales, électroniques et spectroscopiques (spectres IR) des espèces de surface pouvant aider les expérimentateurs à les caractériser.

2.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux

Dans des conditions de température et de pression standard, l'oxyde de cérium CeO₂ présente une structure cristalline cubique à faces centrées de type fluorite ($Fm\bar{3}m$) dans laquelle les cériums et les oxygènes sont respectivement octa et tetra-coordinés. Il n'y a qu'un seul type de cérium et d'oxygène occupant respectivement les sites Wyckoff (0, 0, 0) et $\pm(0.25, 0.25, 0.25)$. Le paramètre de maille optimisé ($a = 5.495 \text{ \AA}$) est légèrement surestimé d'environ 1.5% par rapport à la valeur expérimentale ($a = 5.411 \text{ \AA}$) [48, 49].

La structure optimisée du *bulk* ou cristal a ensuite été utilisée pour construire les *slabs* correspondant aux trois surfaces de faibles indices de Miller ainsi que deux modèles de marches pour la terminaison la plus stable (111). La terminaison (111) est une surface de type II selon la classification de Tasker [50] : la répétition de trois couches atomiques O–Ce–O résulte en un moment dipolaire perpendiculaire à la surface nul (Figure 2.2). La terminaison (110) est une surface de type I dans laquelle chaque couche atomique possède une charge nulle en raison de la stoechiométrie des anions et cations contenus dans chaque plan (Figure 2.2). Par conséquent, les surfaces (111) et (110) ne possédant pas de moment dipolaire perpendiculaire à la surface, elles ne nécessitent pas de reconstruction et une faible relaxation de surface est attendue. En revanche, la terminaison (100) étant une surface de type III, elle est caractérisée par un moment dipolaire normal à la surface non-nul. Il est alors nécessaire de transférer la moitié des atomes de la première couche atomique vers la dernière pour annuler le moment dipolaire (Figure 2.2). Par conséquent, la surface (100) peut être soit O- soit Ce-terminée. Il est communément admis que la surface O-terminée est la plus stable [51]. Cependant, Capdevila et al. [52] ont récemment mis en évidence la complexité des surfaces de type (100) en raison de la reconstruction qu'elles impliquent. Dans ce contexte, trois *slabs* ont été construits pour la surface (100) :

un pour la terminaison Ce ((100)-Ce) et deux pour la terminaison O ((100)-O-(a) et (100)-O-(b)).

Tous les modèles de surfaces considérés sont donc non polaires, stoechiométriques et contiennent suffisamment de couches atomiques pour converger leurs énergies de surface à $5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ (voir l'Annexe A pour les tests de convergence de l'épaisseur du *slab*). De plus, une couche de vide d'au moins 15 Å a été introduite pour éviter des interactions fictives entre les images des *slabs*.

D'un point de vue structural, les surfaces se différencient de par la coordinence de leurs atomes de surface. En effet, les terminaisons (100)-Ce, (110) et (111) présentent des oxygènes de surface tri-coordinés, alors que les surfaces de type (100)-O ont des oxygènes de surface d'une coordinence de deux. Concernant les cériums de surface, ils sont tétra-coordinés pour la terminaison (100)-Ce, hexa-coordinés dans les sites de marches et dans les surfaces (100)-O et (110), et hepta-coordinés pour la terminaison (111).

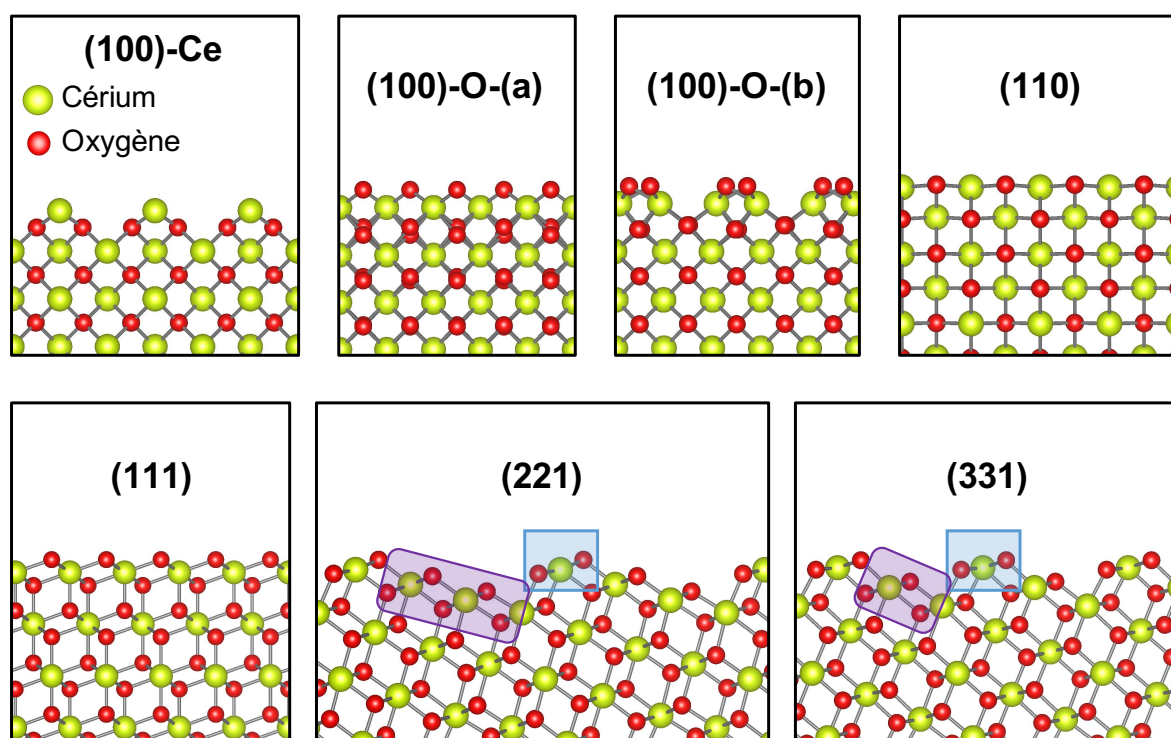


FIGURE 2.2 – Vue de profil des différents modèles de surfaces. Les atomes de cérium et d'oxygène sont respectivement représentés par des boules jaunes et rouges. Pour les modèles de marches (221) et (331), les sites de marche sont représentés par un carré bleu, et ceux de type (111) par un rectangle violet.

La stabilité des surfaces est déterminée à partir de l'énergie de surface calculée à partir de l'équation 1.39. La stabilité des surfaces augmente dans la série : (100)-Ce < (100)-O-(b) < (100)-O-(a) < (110) < (331) < (221) < (111), en accord avec d'autres études [53, 54]. Par ailleurs, les propriétés structurales sont liées à la stabilité des surfaces. En effet, l'énergie de surface augmente avec la diminution de la coordinence des atomes de surface. Plus précisément, il semblerait que la coordinence des cériums de surface soit prédominante

pour la stabilité : plus les cériums conservent une coordinence proche du *bulk*, plus la surface est stable.

TABLEAU 2.1 – Taille, paramètres de maille, aire, grille de points-k, composition, nombre de couches atomiques ainsi que l'énergie de surface des modèles de surfaces de CeO₂. La coordination des sites de surfaces ainsi que leurs nombres par supercellule sont également donnés.

	(100)-Ce	(100)-O	(110)	(111)	(221)	(331)
supercellule	2x2	2x2	2x2	3x3	1x2	1x1
paramètres de maille (Å)	a = b = 11.000		a = 11.000 b = 15.557	a = 11.653 b = 11.653	a = 15.557 b = 12.299	a = 7.778 b = 17.393
aire (nm ²)	1.21	1.21	1.71	1.18	1.82	1.32
points-k	2x2x1	2x2x1	2x1x1	2x2x1	1x2x1	3x1x1
composition (CeO ₂)	72	72	64	36	52	40
couche atomique (gelée/relaxée)	19 (10/9)	19 (10/9)	8 (4/4)	12 (6/6)	27 (14/13)	30 (15/15)
coordination des sites de surface	O(3) Ce(4)	O(2) Ce(6)	O(3) Ce(6)	O(3) Ce(7)	O(3) Ce(6; 7)	O(3) Ce(6; 7)
nombre de sites de surface	O(16) Ce(4)	O(8) Ce(8)	O(12) Ce(8)	O(9) Ce(9)	O(16) Ce(4; 8)	O(12) Ce(4; 4)
γ_{hkl} (J/m ²)	1.83	1.48 ⁽²⁾ 1.64 ⁽³⁾	1.09	0.73	0.88	0.95

⁽¹⁾ (100)-O-(a); ⁽²⁾ (100)-O-(b)

2.3 Dissociation de H₂

2.3.1 Mécanisme de Dissociation

La dissociation de la molécule de H₂ sur les surfaces stoechiométriques de CeO₂ a été étudiée en considérant un mécanisme en trois étapes :

(1) Physisorption du dihydrogène :



(2) Dissociation hétérolytique conduisant à la formation d'un hydrure Ce-H⁻ et d'un proton lié à un oxygène :



(3) Évolution du produit hétérolytique vers le produit de dissociation homolytique via le transfert de l'hydrure vers un oxygène :



Dans un premier temps, la molécule de H_2 se physisorbe sur la surface (espèce H_2^*). Cette étape est associée à une polarisation de la liaison H–H permettant ainsi de pré-activer la molécule [9]. Cette première étape est caractérisée par une faible énergie d'adsorption ($-0.15\text{eV} \leq E_{ads}^{H_2^*} \leq -0.08\text{eV}$). Dans un second temps, la molécule pré-activée se dissocie selon un mécanisme hétérolytique conduisant au produit de dissociation (H^+, H^-) ou à un état métastable (MS). Lorsque la réaction passe par un intermédiaire métastable, ce dernier évolue spontanément, c'est à dire sans barrière énergétique, vers le produit de dissociation hétérolytique. Enfin, du fait de la forte exothermicité de la formation d'hydroxyles sur CeO_2 , le système évolue vers le produit homolytique (OH, OH) avec la diffusion de l'hydrure vers un oxygène de surface. Cette dernière étape s'accompagne de la réduction de deux Ce^{4+} en Ce^{3+} et de la formation de deux groupements hydroxyles. Le mécanisme de dissociation hétérolytique donnant directement lieu à la formation de (OH, OH) n'a pas été considéré du fait des barrières énergétiques trop élevées qu'implique ce mécanisme. En effet, López et al. [9] et Werner et al. [2] ont reporté une énergie d'activation de l'ordre de 1.2 eV pour le mécanisme homolytique, soit plus de 0.4 eV comparé au chemin hétérolytique. Un mécanisme de type homolytique impliquant une dissociation par voie radicalaire via la formation de deux hydrogènes atomique n'est ainsi pas favorisé d'un point de vue cinétique. Cela s'explique par la forte polarisation des liaisons Ce–O, indiquant que la dissociation de H_2 sur CeO_2 est principalement gouvernée par des effets électrostatiques. Les différentes étapes retenues dans ce travail sont schématisées dans la Figure 2.3. Par la suite, les espèces et intermédiaires impliqués seront notés : H_2^* pour la molécule physisorbée, MS pour l'état métastable, (H^+, H^-) et (OH, OH) pour les produits de dissociation hétérolytique et homolytique.

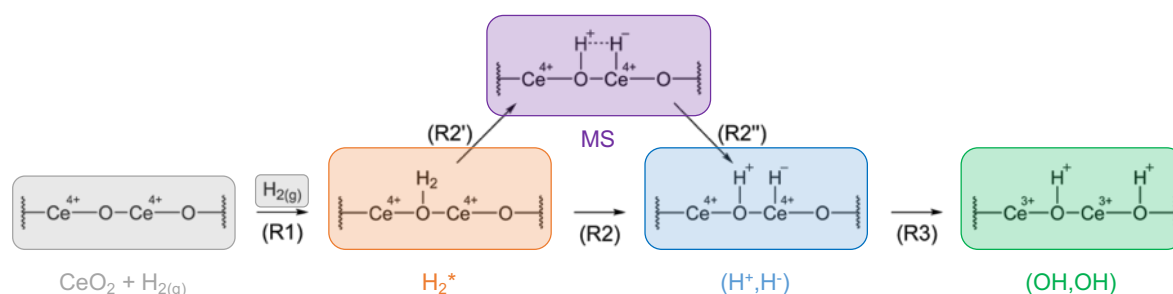


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du mécanisme réactionnel de la dissociation de la molécule de H_2 . Les différentes espèces et intermédiaires impliqués sont notés : H_2^* pour la molécule physisorbée, MS pour l'état métastable, (H^+, H^-) et (OH, OH) pour les produits de dissociation hétérolytique et homolytique.

2.3.2 Profil Énergétique

Le profil énergétique obtenu pour le mécanisme présenté ci dessus est représenté dans la Figure 2.4. Les valeurs des barrières énergétiques et des énergies d'adsorption des différentes espèces sont données dans les Tableaux 2.2 et 2.3. Il a été observé que la topologie de la surface affecte l'énergie d'activation et la stabilité du produit de dissociation (H^+H^-). Par conséquent, les propriétés électronique et structurales des surfaces influent la cinétique et la thermodynamique de la dissociation de H_2 . Deux comportements

associés à deux groupes de surfaces sont observés : le groupe I composé des terminaisons (100)-Ce, (100)-O-(a) et (100)-O-(b), et le groupe II regroupant les surfaces (110) et (111) ainsi que les deux modèles de marches (221) et (331). Ces deux groupes de surfaces diffèrent de par (i) la stabilisation du produit de dissociation hétérolytique (H^+ , H^-), (ii) l'énergie d'activation, et (iii) le passage ou non par un intermédiaire métastable durant la dissociation.

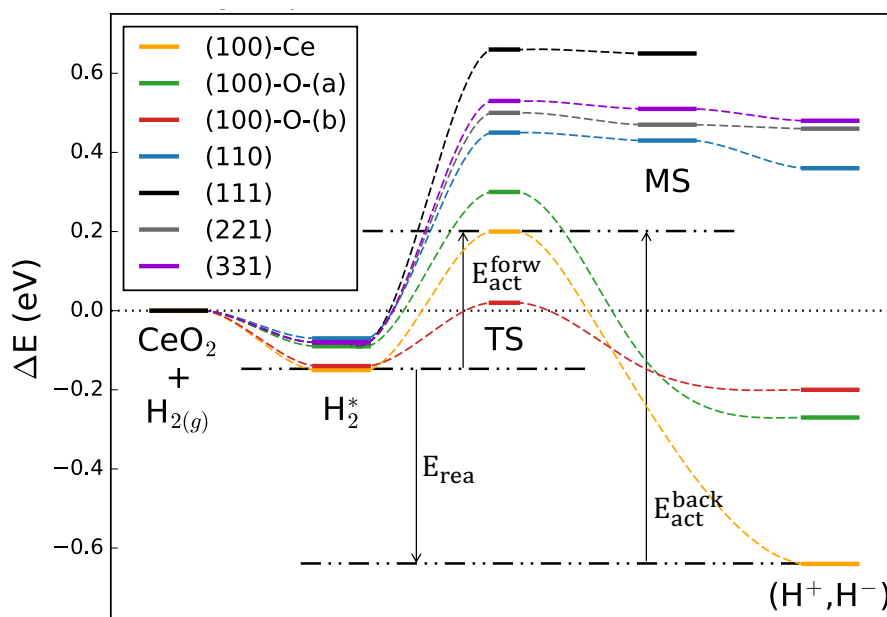


FIGURE 2.4 – Profil énergétique (en eV) de la dissociation hétérolytique de la molécule de H_2 sur les surfaces de CeO_2 .

Aspect thermodynamique

Concernant l'aspect thermodynamique, les surfaces du groupe I présentent toutes des énergies d'adsorption négatives comprises entre -0.06 et -0.49 eV pour l'espèce (H^+ , H^-). À l'inverse, les surfaces du groupe II conduisent à un produit de dissociation endothermique avec des énergies d'adsorption positives comprises entre $+0.34$ et $+0.66$ eV. Autrement dit, seules les surfaces du groupe I permettent d'obtenir un produit de dissociation thermodynamiquement stable. Par ailleurs, les surfaces du groupe II passent par un intermédiaire métastable. Ce dernier est quasi-isoénergétique avec l'état de transition ($\Delta E < 0.05$ eV) et évolue spontanément vers le produit de dissociation. Les distances Ce-H et O-H dans MS étant respectivement de l'ordre de 2.2 et 1.0 Å, elles indiquent la formation de la paire proton-hydrure dès l'intermédiaire MS. En effet, ces distances sont caractéristiques des distances Ce- H^- et O- H^+ observées pour le produit (H^+ , H^-). Par ailleurs, bien que l'intermédiaire MS soit proche en énergie du produit de dissociation (H^+ , H^-), ces derniers présentent une différence structurale importante : la distance H-H. En effet, l'intermédiaire MS est caractérisé par une distance H-H de l'ordre de 1.5 Å alors que pour le produit de dissociation (H^+ , H^-) cette même distance est supérieure à 3.0 Å.

TABLEAU 2.2 – Énergie d'adsorption (en eV) des espèces impliquées dans la dissociation de H_2 . Les valeurs données entre parenthèses correspondent à l'énergie libre de Gibbs pour une température de 300 K et une pression partielle en $H_{2(g)}$ de 1 bar.

	(100)-Ce	(100)-O-(a)	(100)-O-(b)	(110)	(111)	(221)	(331)
H_2^*	-0.15 (0.35)	-0.09 (0.41)	-0.14 (0.36)	-0.08 (0.42)	-0.08 (0.40)	-0.08 (0.40)	-0.08 (0.40)
TS	0.20 (0.64)	0.30 (0.75)	0.02 (0.46)	0.45 (0.89)	0.67 (1.10)	0.50 (0.93)	0.53 (0.96)
MS	/	/	/	0.43 (0.92)	0.66 (1.11)	0.47 (0.95)	0.51 (0.99)
(H^+, H^-)	-0.64 (-0.13)	-0.27 (0.27)	-0.20 (0.30)	0.34 (0.86)	/	0.46 (0.96)	0.48 (0.98)
(OH, OH)	-2.35 (-1.67)	-3.47 (/)	-3.85 (/)	-3.19 (-2.51)	-2.18 (-1.51)	-3.06 (-2.38)	-2.86 (-2.17)
E_{rea}	-0.49 (-0.48)	-0.18 (-0.14)	-0.06 (-0.06)	0.42 (0.44)	0.74 (0.71)	0.54 (0.56)	0.56 (0.58)

Le produit de dissociation homolytique (OH, OH) a également été considéré dans le but d'avoir une compréhension globale de la dissociation de H_2 . Pour toutes les surfaces étudiées, la formation du produit homolytique (OH, OH) est un processus très exothermique avec des énergies d'adsorption comprises entre -2.18 et -3.85 eV. Cette forte exothermicité indique clairement la tendance de (H^+, H^-) à évoluer vers la formation de deux hydroxyles de surface accompagné de la réduction de deux Ce^{4+} en Ce^{3+} . De plus, la barrière énergétique associée à la formation du produit homolytique à partir de (H^+, H^-) a été reportée pour la surface (111) et est de l'ordre de 0.3 eV [9, 10]. Cette faible énergie d'activation indique une possible évolution, rapide et irréversible, de (H^+, H^-) vers (OH, OH), plus stable de plus de 1.7 eV.

Aspect cinétique

Concernant l'aspect cinétique, l'énergie d'activation est comprise entre 0.16 et 0.75 eV et augmente dans la série : (100)-O-(b) < (100)-Ce < (100)-O-(a) < (110) < (221) < (331) < (111). L'énergie d'activation calculée pour la surface (111) est en parfait accord avec les valeurs reportées par López et al. (0.85 eV) [9], Fernández-Torre et al. (0.76 eV) [10], Negreiros et al. (0.72 eV) [12] et Werner et al. (0.78 eV) [2]. Parallèlement à nos travaux, Huang et al. [55] ont trouvé des énergies d'activation de 0.38 et 0.55 eV pour les surfaces (100)-O et (110), très proches des valeurs reportées dans le cadre de ce travail : 0.39 et 0.53 eV. Nos résultats montrent que la surface la plus stable (111) présente la plus faible activité catalytique pour la dissociation de H_2 . Les surfaces de type (100), qu'elles soient Ce ou O terminées, présentent quant à elles une activité catalytique très forte vis à vis de la molécule de H_2 et permettent de diminuer jusqu'à cinq fois l'énergie d'activation par rapport à la terminaison (111). La surface (110) présente quant à elle une réactivité inter-

TABLEAU 2.3 – Énergie d'activation (en eV) de la dissociation de H_2 .

	(100)-Ce	(100)-O-(a)	(100)-O-(b)	(110)	(111)	(221)	(331)
E_{act}^{forw}	0.35 (0.29)	0.39 (0.34)	0.16 (0.10)	0.53 (0.47)	0.75 (0.70)	0.58 (0.53)	0.61 (0.56)
E_{act}^{back}	0.84 (0.77)	0.57 (0.48)	0.22 (0.16)	0.11 (0.03)	0.01 (-0.01)	0.04 (-0.03)	0.05 (-0.02)

médiaire avec une énergie d'activation de 0.53 eV. De manière intéressante, les sites de marches des terminaisons (221) et (331) sont également plus réactifs que la surface (111). Par conséquent, la présence de marches sur la surface (111) permet d'augmenter l'activité catalytique de cette dernière mais reste moins favorable que les autres terminaisons.

Un aspect important à étudier est la possibilité de recombinaison de l'espèce intermédiaire et sa désorption. Pour cela, nous avons calculé les barrières de cette réaction dans le sens -1 ("*backward*") et les avons comparées à celles correspondant au sens +1 ("*forward*"), voir Tableau 2.3. Les surfaces du groupe I présentent une énergie d'activation "*backward*" supérieure à celle "*forward*", c'est à dire vers la formation de (H^+, H^-) . Cela signifie que les surfaces du groupe I ne favoriseront pas le retour vers la formation de H_2 contrairement aux surfaces du groupe II où la barrière énergétique du sens +1 est la plus élevée. Les terminaisons du groupe I permettent donc de stabiliser l'intermédiaire (H^+, H^-) .

Il est important de noter que pour les surfaces (100), les récents travaux de Capdevila-Cortada et al. [52] ont mis en évidence l'effet de la température sur la reconstruction de ces surfaces, et plus précisément que la configuration des oxygènes de surface dépendait de la température. Par conséquent, si le modèle de surface (100)-O-(a) est le plus stable et donc le plus probable à faible températures (< 100 K), d'autres configurations dont la probabilité augmente avec la température sont accessibles. Du fait que ces surfaces soient moins stables que la terminaison (100)-O-(a), on s'attend à ce qu'elles soient plus réactives, c'est à dire avec une plus petite énergie d'activation, comme observé pour la surface (100)-O-(b).

Effet de la température

L'effet de la température sur le profil énergétique a été pris en compte en calculant l'énergie libre de Gibbs à $T = 300$ K. La température affecte la stabilité des espèces adsorbées. Plus précisément, l'augmentation de la température s'accompagne d'une déstabilisation des différentes espèces. En particulier, à 300 K, cette déstabilisation est de l'ordre de 0.45 eV pour le TS, 0.50 eV pour les espèces H_2^* , MS et (H^+, H^-) , et d'environ 0.70 eV pour le produit de dissociation homolytique (OH, OH) . Par conséquent, la considération des contributions enthalpiques et entropiques indique que le produit de dissociation (H^+, H^-) est stable uniquement sur la surface (100)-Ce. Par ailleurs, bien que la température implique un très faible changement sur l'énergie de réaction (± 0.04 eV), elle réduit systématiquement l'énergie d'activation "*forward*" et "*backward*". Cette diminution des barrières énergétiques est expliquée par un effet déstabilisant plus important pour les es-

pièces H_2^* et (H^+, H^-) par rapport au TS. En effet, lors du calcul de l'énergie libre de Gibbs, la fréquence imaginaire du TS n'est pas prise en compte, ce qui se traduit par une plus faible contribution vibrationnelle. De plus, pour les surfaces (110), (111), (221) et (331) caractérisées par une surface d'énergie potentielle plate entre le TS et le produit de dissociation (H^+, H^-) , la prise en compte de température révèle que l'état de transition devient plus stable que le produit de dissociation à 300 K. Par conséquent, ces résultats indiquent, comme suggéré par Negreiros et al. [12], que le chemin réactionnel de la dissociation de H_2 (du point de vue des coordonnées de réaction et non pas du mécanisme) dépend de la température.

2.3.3 Analyse Structurale

D'un point de vue structurale, les espèces des différentes étapes de la dissociation de H_2 présentent des similarités. Les principales distances de chaque espèce sont résumées dans le Tableau 2.4. Dans un premier temps, la physisorption de la molécule de H_2 se traduit par une orientation spécifique de la molécule pointant vers un oxygène et un cérium de surface. De plus, la physisorption s'accompagne d'une légère elongation de la liaison H-H ($0.756 \text{ \AA} \leq d_{H-H} \leq 0.769 \text{ \AA}$) due à la polarisation de cette dernière. Les distances Ce-H et O-H sont respectivement de l'ordre de 3.0 et 2.6 \AA . Le TS est quant à lui caractérisé par une augmentation de la distance H-H, avec des valeurs intermédiaires entre les espèces H_2^* et (H^+, H^-) : distances Ce-H et O-H comprises entre 2.2 et 2.5 \AA et 1.1 et 1.4 \AA . On peut remarquer que l'analyse structurale de l'état de transition TS met en évidence une relation entre l'énergie d'activation et la structure du TS (Figure 2.6). Plus précisément, un TS de faible énergie est associé à une structure proche de l'espèce H_2^* : une faible distance H-H et de grandes distances Ce-H et O-H. L'intermédiaire MS est caractérisé d'une part par la rupture de la liaison H-H ($d_{H-H} \approx 1.4 \text{ \AA}$) et d'autre part par la formation de liaison

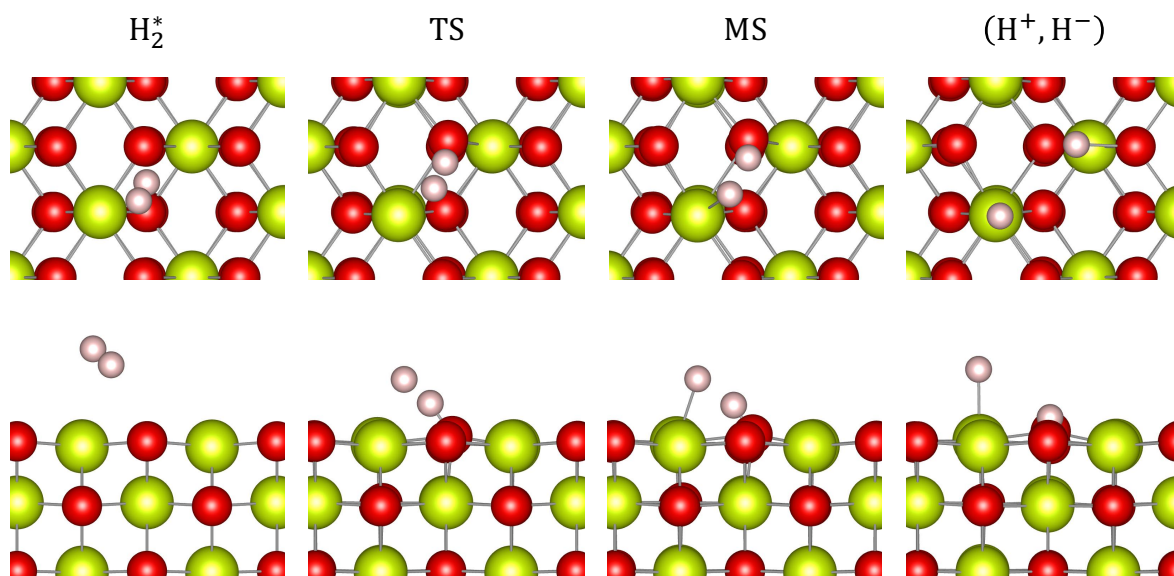


FIGURE 2.5 – Structures vue de dessus (en haut) et de profil (en bas) des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 pour la surface (110).

Ce-H et O-H ($d_{\text{Ce-H}} \approx 2.2 \text{ \AA}$ et $d_{\text{O-H}} \approx 1.0 \text{ \AA}$). Enfin l'évolution de l'intermédiaire MS vers le produit de dissociation (H^+, H^-) conduit à un léger rétrécissement des liaisons Ce-H ($d_{\text{Ce-H}} \approx 2.1 \text{ \AA}$) et à une augmentation significative de la distance H-H.

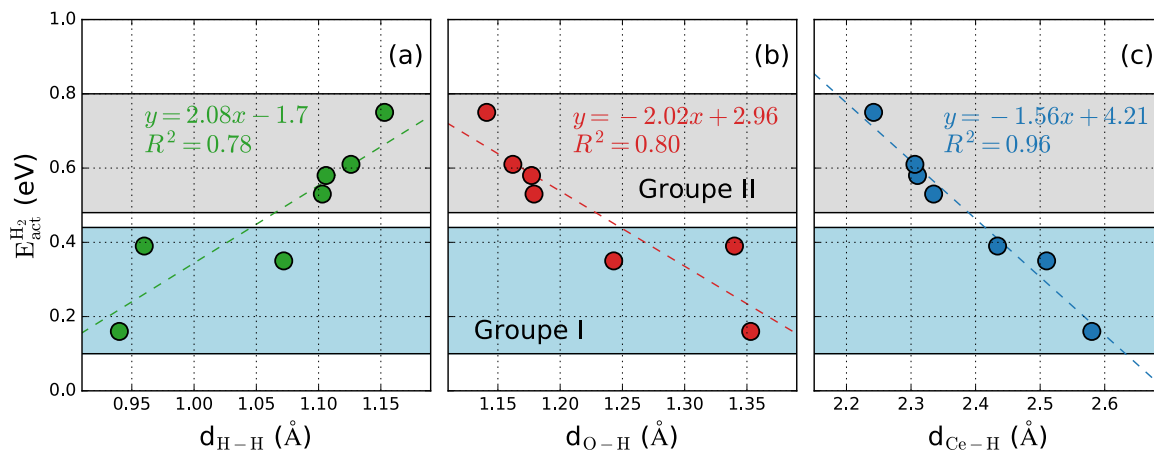


FIGURE 2.6 – Énergie d'activation en fonction des distances H-H (a), O-H (b) et Ce-H (c) dans TS.

TABLEAU 2.4 – Distances $d_{\text{H-H}}$, $d_{\text{Ce-H}}$ et d_{OH} (en Å) durant la dissociation de H₂.

	(100)-Ce	(100)-O-(a)	(100)-O-(b)	(110)	(111)	(221)	(331)
H₂[*]							
$d_{\text{H-H}}$	0.769	0.769	0.764	0.758	0.756	0.758	0.757
$d_{\text{Ce-H}^{\delta-}}$	3.156	2.928	2.937	3.135	3.115	3.080	3.063
$d_{\text{O-H}^{\delta+}}$	2.243	2.210	2.681	2.521	2.641	2.586	2.631
TS							
$d_{\text{H-H}}$	1.072	0.939	0.960	1.103	1.153	1.106	1.126
$d_{\text{Ce-H}^{\delta-}}$	2.510	2.585	2.434	2.335	2.242	2.310	2.306
$d_{\text{O-H}^{\delta+}}$	1.243	1.355	1.340	1.179	1.141	1.177	1.162
MS							
$d_{\text{H-H}}$				1.442	1.195	1.488	1.515
$d_{\text{Ce-H}^{\delta-}}$	/	/	/	2.235	2.243	2.207	2.208
$d_{\text{O-H}^{\delta+}}$				1.040	1.110	1.033	1.030
(H⁺, H⁻)							
$d_{\text{H-H}}$	4.391	1.562	2.989	3.425		3.067	3.112
$d_{\text{Ce-H}^{\delta-}}$	2.219	2.406	2.190	2.129	/	2.118	2.118
$d_{\text{O-H}^{\delta+}}$	0.993	1.017	0.989	1.003		0.993	0.994

2.3.4 Analyse Électronique

D'un point de vue électronique, les différentes étapes de la dissociation de H_2 sont bien identifiées et les surfaces étudiées présentent un comportement similaire. En effet, dans un premier temps, la physisorption de H_2 conduit à l'apparition d'une bande caractéristique de la molécule de H_2 environ 6.0 eV en dessous du niveau de Fermi (Figure 2.7). L'évolution de H_2^* vers le TS se traduit par une séparation de la bande moléculaire en deux bandes distinctes caractéristiques des espèces $H^{\delta+}$ et $H^{\delta-}$ formées. Plus précisément, la bande correspondante à $H^{\delta+}$ est localisée aux alentours de -6.0 eV par rapport au niveau de Fermi alors que la bande $H^{\delta-}$ est déplacée vers de plus hautes énergies. De manière intéressante, les surfaces du groupe I, caractérisées par une faible énergie d'activation, présentent un recouvrement entre les bandes du TS et celles de la surface, alors que pour les surfaces du groupe II présentant de plus grandes barrières d'activation, aucun recouvrement de ce type n'est observé. Des observations similaires ont été reportées pour l'interaction de H avec les métaux de transition, où il a été montré que ce genre de recouvrement était associé à une diminution de l'énergie d'activation [56]. Par ailleurs, un recouvrement entre les bandes de l'oxygène (cérium) et du proton (hydrure) est observé à partir du TS, indiquant que la formation de liaison $O-H^{\delta+}$ ($Ce-H^{\delta-}$) commence dès le TS. Pour le produit de dissociation (H^+ , H^-), la bande correspondante à l'hydrure devient la bande la plus haute occupée, augmentant par la même occasion le niveau de Fermi. Là encore, deux comportements distincts sont observés : les surfaces du groupe I conduisent à un produit (H^+ , H^-) stable et ne présentent qu'une faible augmentation du niveau de Fermi, contrairement aux surfaces du groupe II où une augmentation de plus de 1.0 eV est observée.

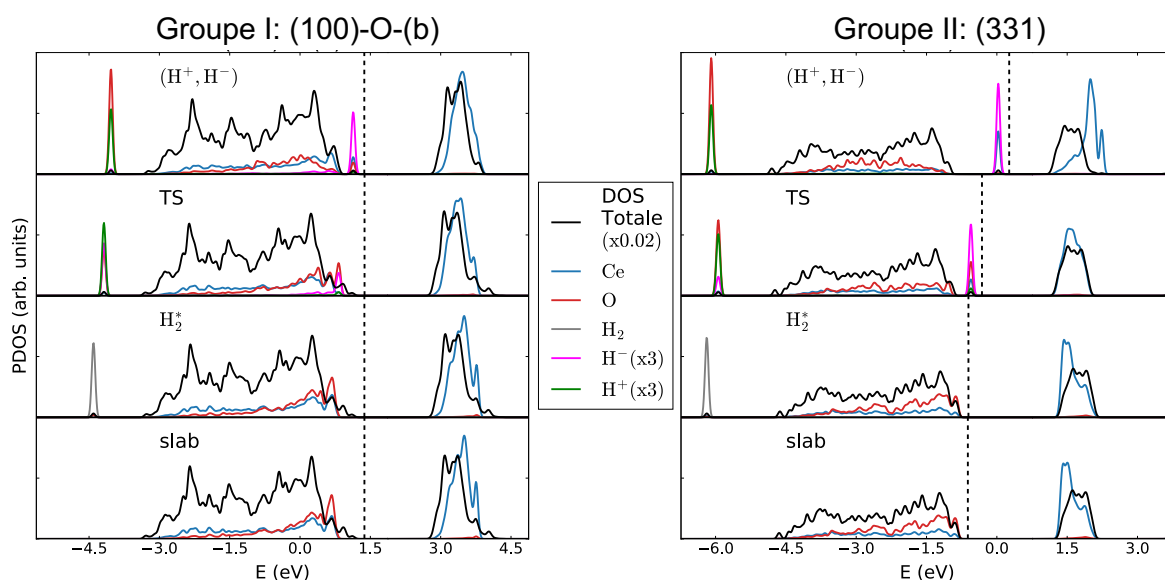


FIGURE 2.7 – (P)DOS des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 pour les surfaces (100)-O-(b) et (331). Pour plus de clarté, seuls les atomes Ce, O et H directement impliqués dans la dissociation de H_2 ont été représentés. La PDOS des cériums, des oxygènes, de la molécule de H_2 , des protons ($\times 3$) et des hydrures ($\times 3$) sont respectivement représentées en bleu, rouge, gris, fuchsia et vert et le niveau de Fermi est représenté par une ligne en pointillé.

Il est intéressant de noter une corrélation linéaire entre l'énergie d'activation et la différence de l'énergie de Fermi de (H⁺, H⁻) et du *slab* nu ($\Delta E_{Fermi} = E_{Fermi}^{(H^+, H^-)} - E_{Fermi}^{slab}$), comme le montre la Figure 2.8. En effet, une faible énergie d'activation est observée lorsque l'énergie de Fermi du produit de dissociation (H⁺, H⁻) est proche de celle du *slab*, ce qui est cohérent avec un possible recouvrement des états électroniques de l'hydrure avec la bande de valence du *slab*.

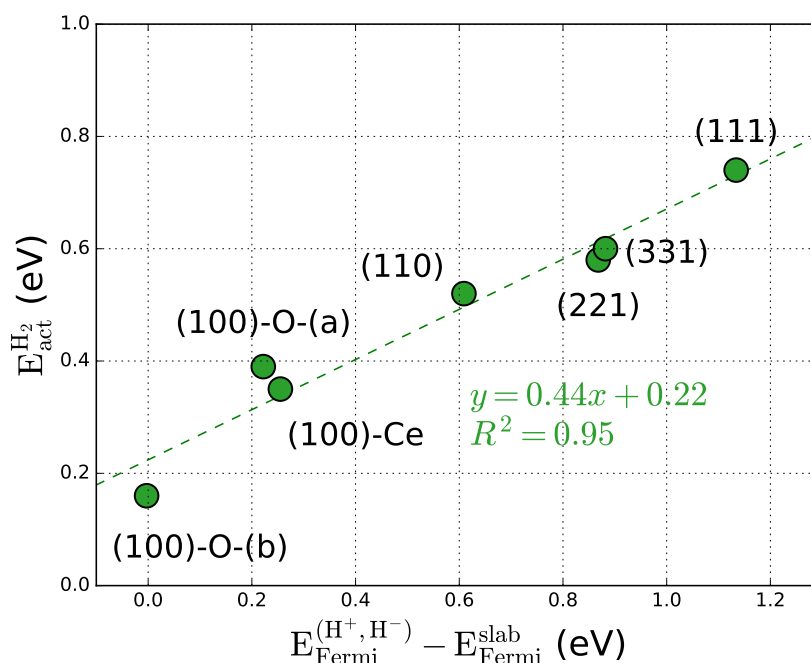


FIGURE 2.8 – Énergie d'activation en fonction de la différence de l'énergie de Fermi du produit de dissociation (H⁺, H⁻) et du *slab* nu.

L'analyse des charges de Bader (Tableau 2.5) met en évidence le transfert électronique impliqué dans la dissociation de H₂. Plus précisément, dans un premier temps, la physisorption de la molécule se traduit par une légère polarisation de la liaison H–H permettant de pré-activer H₂. Le TS est quant à lui caractérisé par l'augmentation de la polarisation de la liaison H–H conduisant à la formation d'une paire d'ions (H^{δ+}, H^{δ-}). Enfin, le transfert électronique se poursuit permettant au système d'évoluer vers le produit de dissociation (H⁺, H⁻) caractérisé par la formation d'un proton et d'un hydrure bien identifiés par leurs charges de Bader, +1.0 |e| pour le premier et environ -0.5 |e| pour le deuxième. Cette dernière étape est également associée à un gain d'électron d'environ +0.5 |e⁻| pour l'oxygène impliqué dans une liaison avec le proton.

TABLEAU 2.5 – Charges de Bader (en |e|) des atomes impliqués dans la dissociation de H₂.

	slab	H ₂ [*]	TS	MS	(H ⁺ , H ⁻)
(100)-Ce					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.05/-1.09	+2.07/-1.11	+2.14/-1.13	/	+2.24/-1.65
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.13/-0.15	+0.39/-0.49	/	+1.00/-0.68
(100)-O-(a)					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.34/-1.12	+2.34/-1.12	+2.34/-1.14	/	+2.31/-1.67
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.02/-0.02	+0.36/-0.39	/	+1.00/-0.46
(100)-O-(b)					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.32/-1.11	+2.32/-1.11	+2.33/-1.13	/	+2.32/-1.67
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.07/-0.08	+0.34/-0.41	/	+1.00/-0.56
(110)					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.32/-1.16	+2.32/-1.15	+2.32/-1.20	+2.30/-1.71	+2.31/-1.68
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.02/-0.01	+0.43/-0.46	+1.00/-0.53	+1.00/-0.51
(111)					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.37/-1.18	+2.40/-1.18	+2.35/-1.76	+2.33/-1.77	/
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.03/-0.03	+1.00/-0.44	+1.00/-0.43	/
(221)					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.33/-1.17	+2.33/-1.17	+2.31/-1.22	+2.30/-1.71	+2.31/-1.68
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.02/-0.01	+0.45/-0.44	+1.00/-0.51	+1.00/-0.48
(331)					
q _{Ce} /q _O ^(a)	+2.34/-1.17	+2.36/-1.18	+2.30/-1.25	+2.32/-1.71	+2.31/-1.68
q _{H^{δ+}} /q _{H^{δ-}}	/	+0.02/-0.01	+0.48/-0.44	+1.00/-0.51	+1.00/-0.48

^(a) Charges de Bader des atomes d'oxygène et de cérium impliqués dans une liaison avec un hydrogène.

2.3.5 Analyse Vibrationnelle

Les fréquences vibrationnelles de l'état intermédiaire MS et du produit de dissociation (H⁺, H⁻) ont été calculées pour toutes les surfaces étudiées. Cette analyse vibrationnelle met en évidence trois régions vibrationnelles (Figure 2.9 et Tableau 2.6) : (i) une région entre 500 et 1000 cm⁻¹ caractéristique des modes de *bending* de O–H et Ce–H, (ii) la région correspondant au *stretching* Ce–H comprise entre 1000 et 1300 cm⁻¹, et (iii) celle des modes de *stretching* de O–H entre 3000 et 4000 cm⁻¹. Par ailleurs, on observe un *red-shift* des fréquences de MS par rapport au produit de dissociation (H⁺, H⁻). Ce déplacement des fréquences vers de plus petits nombres d'ondes est dû à des interactions proton–

hydrure. En effet, la distance H–H dans MS ($\approx 1.5 \text{ \AA}$) n'est pas suffisante pour négliger les interactions proton–hydrure.

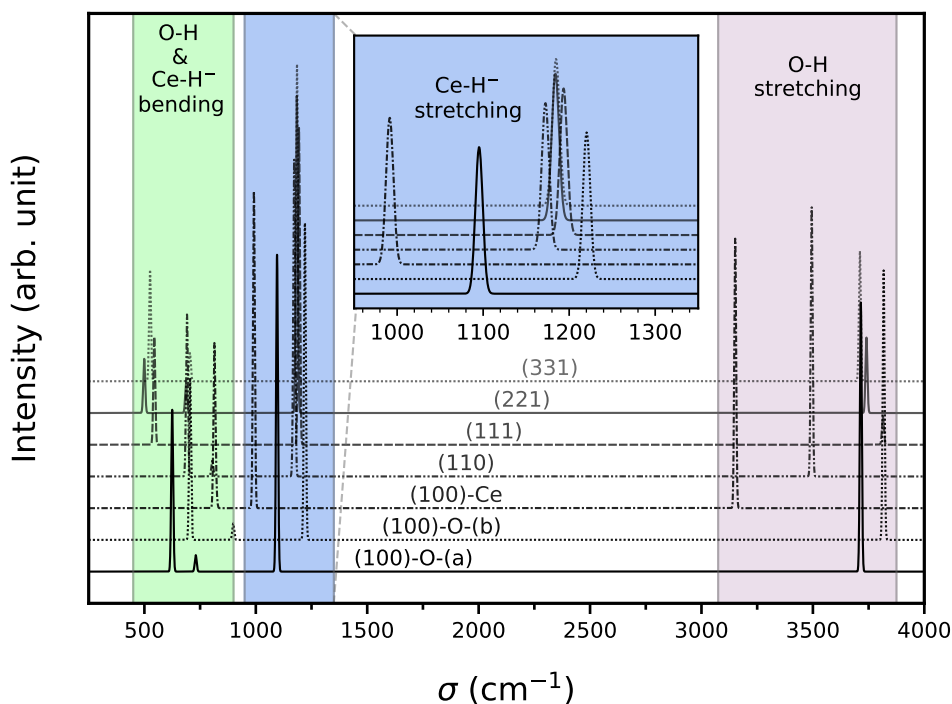


FIGURE 2.9 – Spectre infrarouge du produit de dissociation (H^+ , H^-) sur CeO_2 . Pour la surface (111), le produit de dissociation correspond à la structure où les hydrogènes sont éloignés. Les intensités sont en unités arbitraires.

Dans une récente revue sur les hydrures de surface, Copéret et al. [57] suggèrent une région vibrationnelle des hydrures sur CeO_2 comprise entre 1500 et 2000 cm^{-1} , nettement supérieure à nos résultats. Cependant, les récents travaux de Wu et al. [5] ont reporté pour la première fois l'observation expérimentale de vibration Ce-H^- sur CeO_2 et CeH_3 comprise entre 700 et 1200 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec la région correspondant au *stretching* Ce-H^- reportée dans le cadre de ce travail. Il est intéressant de noter que le mode de vibration $\nu_{\text{Ce-H}^-}^{\text{stretch}}$ dans (H^+ , H^-) présente la plus forte intensité IR, ce qui suggère que la caractérisation d'hydrures de surface par spectroscopie IR est possible. Cependant, l'observation expérimentale de ces hydrures de surface n'est pas facile en raison de la faible stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-). De plus, la région vibrationnelle de l'hydrure est partagée avec d'autres molécules comme les méthanolates et les carbonyles [58–60]. Concernant les vibrations $\nu_{\text{OH}}^{\text{stretch}}$, les nombres d'ondes sont en accord avec les résultats expérimentaux [5, 7, 8, 58] et théoriques [2, 61] qui reportent une fréquence O–H comprise entre 2700 et 3800 cm^{-1} . La présence de liaisons hydrogènes pour les surfaces (100)-Ce et (110) est associée à une importante diminution du nombre d'onde et explique la large région vibrationnelle du *stretching* de O–H. Des observations similaires ont été reportées par Lustemberg et al. [62] et Fernández-Torre et al. [63] pour la surface (111).

TABLEAU 2.6 – Nombres d'ondes (en cm⁻¹) et leurs intensités relatives des modes de vibrations correspondant au stretching de Ce-H et O-H pour l'intermédiaire MS et le produit (H⁺, H⁻).

	(100)-Ce	(100)-O-(a)	(100)-O-(b)	(110)	(111)	(221)	(331)
MS							
$\nu_{\text{Ce-H}}^{\text{stretch}}$	/	/	/	1124.8 (0.42)	933.1 (0.29)	1114.5 (0.57)	1108.0 (0.61)
$\nu_{\text{O-H}}^{\text{stretch}}$	/	/	/	2731.1 (1.00)	1769.3 (1.00)	2887.9 (1.00)	2956.8 (1.00)
(H⁺, H⁻)							
$\nu_{\text{Ce-H}}^{\text{stretch}}$	1095.3 (1.00)	1220.3 (1.00)	991.4 (1.00)	1172.4 (1.00)	1193.5 ^(*) (1.00)	1184.0 (1.00)	1184.7 (1.00)
$\nu_{\text{O-H}}^{\text{stretch}}$	3715.1 (0.69)	3817.5 (0.83)	3151.4 (0.77)	3494.6 (0.85)	3814.0 ^(*) (0.09)	3740.3 (0.24)	3710.7 (0.41)

(*) Les fréquences et les intensités correspondent à la structure où les hydrogènes sont éloignés.

2.4 Descripteurs de réactivité

2.4.1 Propriétés Acido-Basiques

López et al. [9, 64] ont montré que la dissociation de H₂ sur la surface (111) était directement reliée à la basicité des oxygènes. Cette dernière était évaluée à partir de la position de la bande 2*p* des oxygènes de surface. Dans notre travail, les propriétés acido-basiques des sites de surface ont été étudiées par l'adsorption de deux molécules sondes : le proton H⁺ et l'hydrure H⁻. Plus précisément, la basicité de Brønsted des oxygènes a été "mesurée" par l'adsorption d'un proton, et l'acidité de Lewis des cériums par l'adsorption d'un hydrure. Les protons et les hydrures ont respectivement été modélisés en ajoutant et en soustrayant un électron à l'atome de H dans une boîte. Les énergies d'adsorption ont été calculées selon :

$$E_{\text{ads}}^{\text{H}^+} = E_{\text{slab}, \text{H}^+} - E_{\text{slab}} - E_{\text{H}^+} \quad (2.5)$$

et

$$E_{\text{ads}}^{\text{H}^-} = E_{\text{slab}, \text{H}^-} - E_{\text{slab}} - E_{\text{H}^-} \quad (2.6)$$

L'adsorption d'un proton est très exothermique avec des énergies d'adsorption comprises entre -7.34 et -4.29 eV (Figure 2.10). La basicité des oxygènes de surface augmente dans la série : (331) ≈ (221) ≈ (111) < (110) < (100)-O-(a) < (100)-O-(b) < (100)-Ce. Concernant les sites de marche, leur basicité est similaire à celle d'un site de type (111). L'adsorption d'un hydrure est à l'inverse clairement endothermique avec des énergies d'adsorption supérieures à 2.46 eV. L'affinité des cériums de surface avec un hydrure, et par conséquent leur caractère acide, augmente dans la série : (100)-O-(b) ≈ (100)-O-(a) < (100)-Ce < (110) < (111) < (331) < (221). On notera que les cériums des sites de marche présentent un caractère nettement plus acide que ceux des sites de type (111).

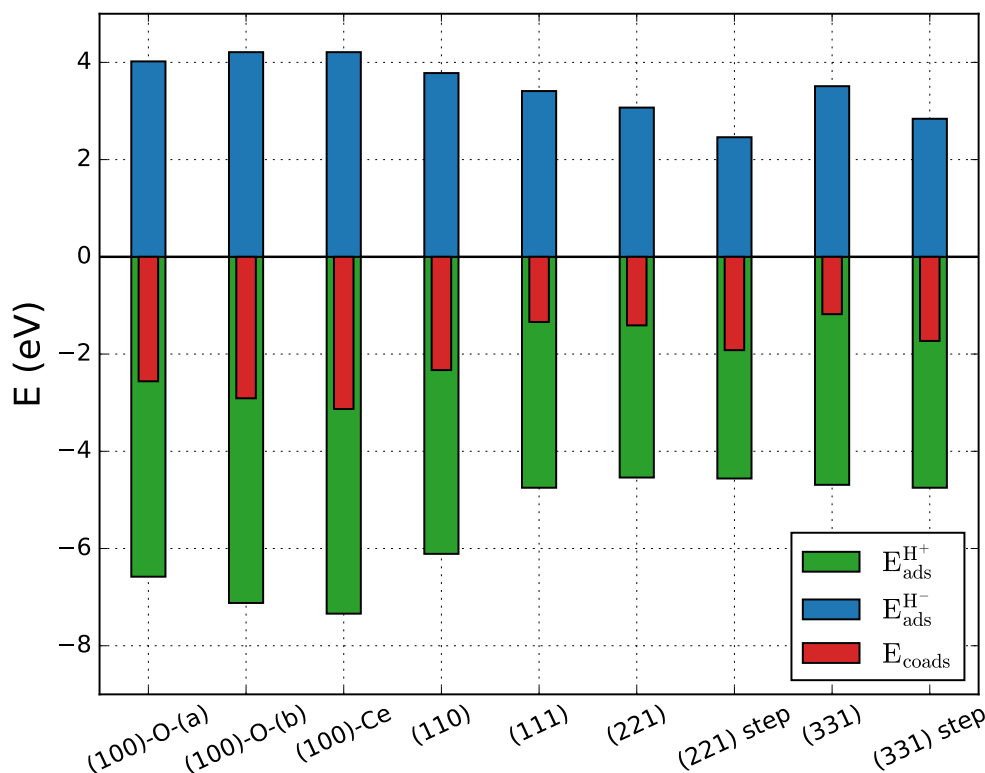


FIGURE 2.10 – Énergie d’adsorption (en eV) d’un proton (barre verte), d’un hydrure (barre bleue) et énergie de coadsorption (barre rouge).

Pour prendre en compte à la fois la basicité des oxygènes et l’acidité des cériums, on utilise l’énergie de coadsorption, définie comme :

$$E_{\text{coads}} = E_{\text{slab},\text{H}^+} + E_{\text{slab},\text{H}^-} \quad (2.7)$$

Cette énergie de coadsorption permet de rendre compte de l’affinité des surfaces vis à vis des protons et des hydrures, et par conséquent de leurs réactivités avec la molécule de H₂. Plus précisément, dans le cas de CeO₂, l’énergie de coadsorption peut être utilisée pour prédire la barrière énergétique et la stabilité du produit de dissociation (H⁺, H⁻). En effet, une corrélation linéaire est observée entre l’énergie de coadsorption et l’énergie d’adsorption du produit (H⁺, H⁻) et l’énergie d’activation (Figure 2.11). Ces résultats confirment, comme suggéré par López et al. [9], que la dissociation de la molécule de H₂ sur CeO₂ est principalement gouvernée par les propriétés acido-basiques des sites de surface.

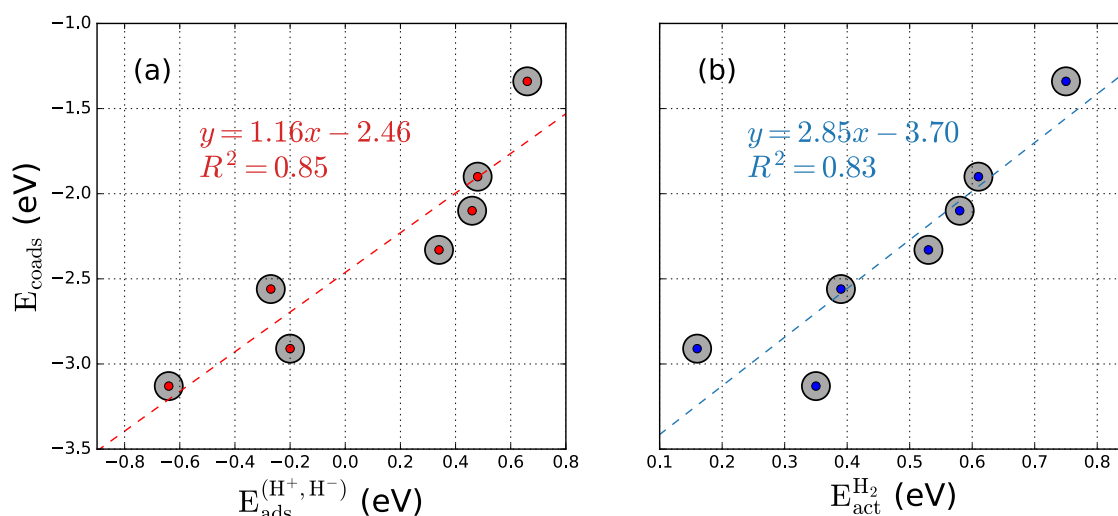


FIGURE 2.11 – Énergie de coadsorption en fonction de l'énergie d'adsorption de (H^+, H^-) et de l'énergie d'activation de H_2

2.4.2 Charges Atomiques

La Figure 2.12 représente l'énergie d'adsorption d'un proton ainsi que la coordinence des atomes de Ce en fonction des charges de Bader des atomes. On peut remarquer que les propriétés basiques des surfaces sont directement reliées aux charges atomiques des sites de surface. Plus précisément, la basicité des oxygènes est inversement proportionnelle à leurs charges : plus la charge de l'oxygène est faible, plus le caractère basique sera fort. Ce résultat est très intéressant car il est désormais possible d'identifier les sites d'oxygène les plus réactifs uniquement à partir d'une analyse de charge du *slab* nu. En revanche, la charge des atomes de cérium dépend de leur environnement local, c'est à dire de leur coordinence, mais elle ne permet pas de prédire l'affinité de ces derniers avec un hydrure.

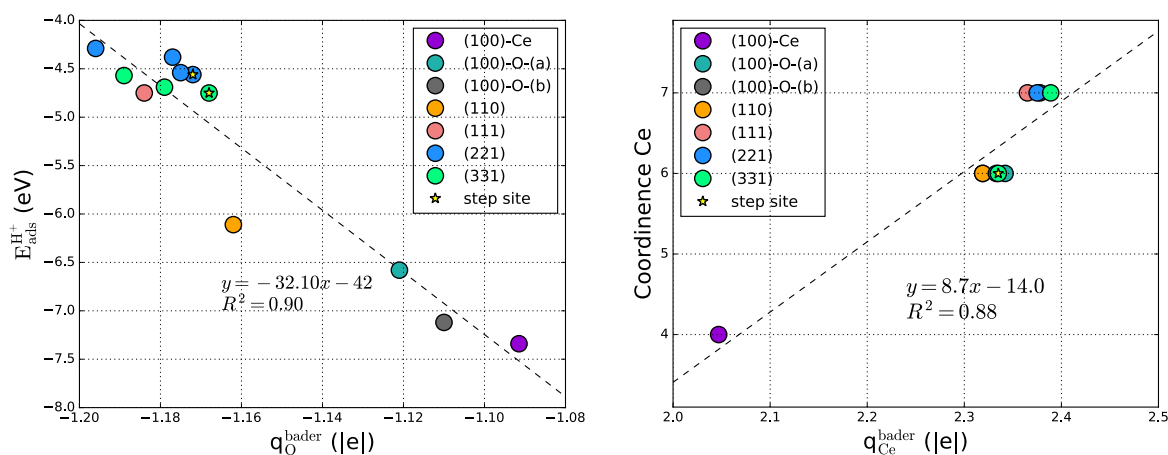


FIGURE 2.12 – Corrélation entre les charges de Bader et le caractère basique des oxygènes et la coordinence des cériums.

2.4.3 Compression et Extension du Cristal

La modification de la géométrie de la maille, correspondant à une compression ou une extension du cristal, a une influence directe sur les propriétés des surfaces, en particulier leurs réactivités [9, 33, 65–67]. La pression [48, 68], la présence de défauts [64, 69] ainsi que le dopage [66, 70–72] sont autant de facteurs qui permettent de modifier les paramètres de maille du cristal. En particulier, Ma et al. [69] ont reporté que l'extension du cristal facilite la réduction de la surface (111) par l'adsorption d'hydrogène atomique et García-Melchor et al. [9] ont montré qu'une extension des paramètres de maille permettait de diminuer l'énergie d'activation de la molécule de H_2 sur la surface (111). Ainsi, le contrôle des paramètres de maille par l'application d'une contrainte de réseau permet d'améliorer la réactivité des surfaces de CeO_2 et d'obtenir des propriétés spécifiques. Cependant les effets de contrainte de réseau sur la dissociation de H_2 restent encore peu étudiés et mal compris.

Dans le but d'étudier l'effet de la compression et de l'extension du cristal sur la dissociation de H_2 , une contrainte de réseau (*lattice strain*) a été appliquée de manière isotropique par élongation ou contraction des supercellules selon les directions x et y . Pour cela, des modifications de $\pm 2.7\%$ et $\pm 4.5\%$ sur les paramètres de maille a et b ont été effectuées. Dans un premier temps, l'effet de la compression et de l'élongation du cristal sur la stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-) a été étudié (Figure 2.13). L'augmentation des paramètres de maille se traduit par une stabilisation du produit de dissociation (H^+ , H^-) alors que la diminution conduit à une déstabilisation de ce dernier, à l'exception de la surface (100)-Ce où l'inverse est observé. García-Melchor et al. [9] ont reporté des observations similaires pour l'énergie d'activation dans le cas de la surface (111). Cependant, ils attribuent la diminution de l'énergie d'activation à une augmentation de la basicité des oxygènes. Or, l'augmentation des paramètres de maille s'accompagne d'une élongation des liaisons Ce–O, ce qui a pour principale conséquence d'augmenter le caractère ionique de CeO_2 , ce qui se traduit par une légère augmentation des charges de Bader. Par conséquent, du fait de l'augmentation des charges atomiques, la basicité des oxygènes devrait diminuer lorsque le paramètre de maille augmente. En effet, nos résultats montrent que l'augmentation des paramètres de maille diminue la basicité des oxygènes : l'énergie d'adsorption d'un proton est inversement proportionnelle au paramètre de maille (Figure 2.14). D'autre part, nous avons observé que la stabilisation des hydrures augmentait avec le paramètre de maille (Figure 2.14). De cette manière la stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-) dépend de deux facteurs : (i) la stabilisation des protons et (ii) de la stabilisation des hydrures. Il s'agit donc d'une compétition entre la stabilisation des hydrures et celle des protons. En effet, une augmentation des paramètres de maille se traduit d'une part par une déstabilisation du proton et d'autre part par la stabilisation de l'hydrure (Figure 2.14).

Ainsi, dans le cas des surfaces (100)-O-(a), (110), (111), (221) et (331), lorsque l'on augmente le paramètre de maille, la stabilisation de l'hydrure est plus importante que la déstabilisation du proton, ce qui se traduit par une stabilisation du produit de dissociation. En revanche, dans le cas de la surface (100)-Ce, c'est la déstabilisation du proton qui est plus importante par rapport à la stabilisation de l'hydrure, justifiant ainsi une déstabilisation du produit (H^+ , H^-).

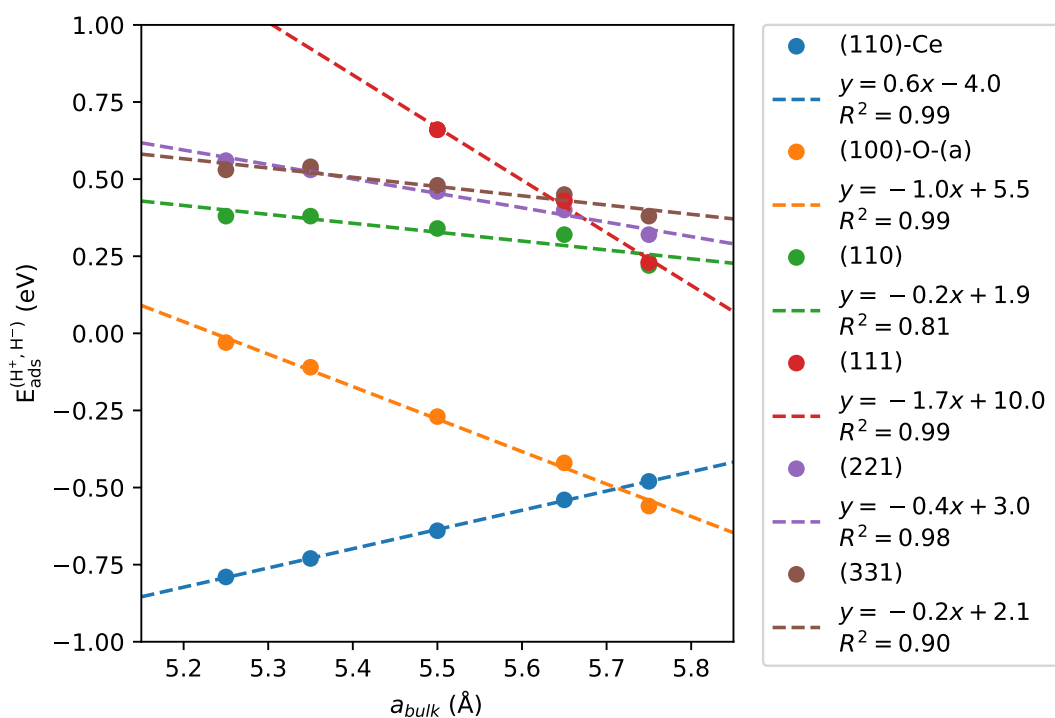


FIGURE 2.13 – Énergie d'adsorption (en eV) du produit de dissociation (H^+ , H^-) en fonction de la compression et de l'extension des surfaces. La valeur du paramètre de maille a à l'équilibre, c'est-à-dire en l'absence de contrainte de réseau, est de 5.5 Å.

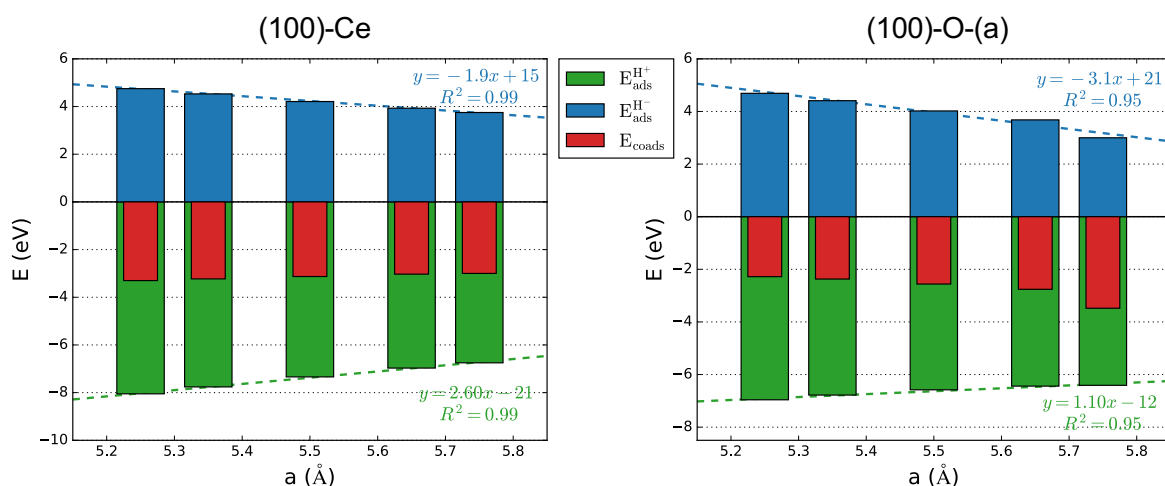


FIGURE 2.14 – Énergie d'adsorption (en eV) d'un proton (barre verte), d'un hydrure (barre bleue) et énergie de coadsorption (barre rouge) en fonction de la contrainte de réseau pour les surfaces (100)-Ce (à gauche) et (100)-O-(a) (à droite). La valeur du paramètre de maille a à l'équilibre est de 5.5 Å.

La réactivité des surfaces de CeO_2 avec le dihydrogène semble directement liée aux propriétés acido-basiques des surfaces. Ainsi, pour améliorer les propriétés catalytiques de CeO_2 vis à vis de la dissociation de H_2 , il est recommandé d'augmenter d'une part la basicité des oxygènes et d'autre part l'acidité des cériums. Pour cela, il est possible d'appliquer une contrainte de réseau dilatante pour augmenter les paramètres de maille. L'extension du cristal peut alors être induite par : (i) le dopage avec des cations métalliques, (ii) la formation de lacunes d'oxygène et (iii) l'application d'une pression physique sur le matériau, ou encore (iv) par la croissance sur un support avec décalage des réseaux cristallins. De plus, la basicité des oxygènes étant inversement proportionnelle à la charge de ces derniers, il est également possible d'augmenter l'activité catalytique de CeO_2 en diminuant la charge des oxygènes. Pour cela, il est possible d'utiliser des dopants de faible valence tels que Ti, Au, Pt, Ru [73–75]. En effet, les dopants de faible valence créent une déplétion d'électron proche des oxygènes voisins, augmentant par la même occasion leur propriétés basiques. En revanche, l'utilisation de dopants à forte valence tel que Zr provoquera l'effet inverse en augmentant la charge électronique des oxygènes.

2.5 Conclusion

En conclusion, nous avons montré que la topologie de la surface jouait un rôle crucial dans la dissociation de H_2 aussi bien d'un point de vue cinétique que thermodynamique. En particulier, les surfaces de type (100) permettent de réduire jusqu'à cinq fois l'énergie d'activation comparé à la surface (111) et conduisent à un produit de dissociation hétérolytique thermodynamiquement stable. D'un point de vue électronique, la dissociation de H_2 se caractérise dans un premier temps par une polarisation de la liaison H–H puis par un transfert électronique de $\text{H}^{\delta+}$ vers $\text{H}^{\delta-}$ conduisant au produit de dissociation (H^+ , H^-). Par ailleurs, nous avons mis en évidence la région vibrationnelle des hydrures de surface : entre 900 et 1300 cm^{-1} . De plus, l'intensité vibrationnelle IR des hydrures de surface est très forte comparée aux hydroxyles, ce qui peut faciliter l'identification vibrationnelle de telles espèces. Ces résultats peuvent guider les expérimentateurs dans la caractérisation d'hydrures sur des surfaces de CeO_2 .

Du fait du fort caractère ionique de CeO_2 , la réactivité des surfaces vis à vis de la molécule de H_2 est principalement gouvernée par leurs propriétés acido-basiques. En effet, il existe clairement une corrélation entre la stabilisation de proton et d'hydrure isolés (énergie de coadsorption) et la stabilité du produit de dissociation hétérolytique (H^+ , H^-). De manière intéressante, la basicité des oxygènes est reliée à leur charge, ce qui permet d'identifier les sites les plus réactifs. La distance Ce–O joue également un rôle important dans la dissociation de H_2 . En effet, cette dernière est directement reliée aux propriétés acido-basiques des surfaces. Plus précisément, une élongation de la liaison diminuera la basicité des oxygènes de surfaces et augmentera l'affinité des cériums avec les hydrures, et inversement. Autrement dit, la stabilisation d'un proton s'accompagne de la déstabilisation de l'hydrure, et inversement. Par conséquent, la dissociation de H_2 sur CeO_2 peut être interprétée comme une compétition entre la stabilisation du proton et celle de l'hydrure. Ainsi, dans le but d'améliorer la réactivité de CeO_2 vis à vis de la dissociation de H_2 , nous préconisons :

- de favoriser les surfaces de type (100) du fait de leurs excellentes propriétés catalytiques avec H_2 (faible énergie d'activation et stabilisation du produit de dissociation),
- d'augmenter la basicité des oxygènes en diminuant leurs charges électroniques par le dopage avec des cations de faible valence (Ti, Au, Mn, Pt, Pd, ...) par exemple,
- d'appliquer une contrainte de réseau dilatante (dopage, lacunes d'oxygène, faible pression, ...) de manière à augmenter l'acidité des cériums

Références

- [1] J. Carrasco, G. Vilé, D. Fernández-Torre, R. Pérez, J. Pérez-Ramírez, and M. V. Ganduglia-Pirovano, "Molecular-Level Understanding of CeO₂ as a Catalyst for Partial Alkyne Hydrogenation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 10, pp. 5352–5360, 2014. [63](#)
- [2] K. Werner, X. Weng, F. Calaza, M. Sterrer, T. Kropp, J. Paier, J. Sauer, M. Wilde, K. Fukutani, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Toward an Understanding of Selective Alkyne Hydrogenation on Ceria : On the Impact of O Vacancies on H₂ Interaction with CeO₂(111)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 48, pp. 17608–17616, 2017. PMID : 29131603. [63](#), [68](#), [70](#), [77](#)
- [3] T. Désaunay, G. Bonura, V. Chiodo, S. Freni, J.-P. Couzinié, J. Bourgon, A. Ringuedé, F. Labat, C. Adamo, and M. Cassir, "Surface-Dependent Oxidation of H₂ on CeO₂ Surfaces," *Journal of Catalysis*, vol. 297, pp. 193 – 201, 2013. [63](#)
- [4] F. Dvořák, L. Szabová, V. Johánek, M. Farnesi Camellone, V. Stetsovykh, M. Vorokhta, A. Tovt, T. Skála, I. Matolínová, Y. Tateyama, J. Mysliveček, S. Fabris, and V. Matolín, "Bulk Hydroxylation and Effective Water Splitting by Highly Reduced Cerium Oxide : The Role of O Vacancy Coordination," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 5, pp. 4354–4363, 2018. [63](#)
- [5] Z. Wu, Y. Cheng, F. Tao, L. Daemen, G. S. Foo, L. Nguyen, X. Zhang, A. Beste, and A. J. Ramirez-Cuesta, "Direct Neutron Spectroscopy Observation of Cerium Hydride Species on a Cerium Oxide Catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 28, pp. 9721–9727, 2017. PMID : 28654298. [63](#), [77](#)
- [6] D. R. Mullins, P. M. Albrecht, and F. Calaza, "Variations in Reactivity on Different Crystallographic Orientations of Cerium Oxide," *Topics in Catalysis*, vol. 56, pp. 1345–1362, Nov 2013. [63](#)
- [7] A. Badri, C. Binet, and J.-C. Lavalley, "An FTIR Study of Surface Ceria Hydroxy Groups During a Redox Process with H₂," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 92, pp. 4669–4673, 1996. [63](#), [77](#)
- [8] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quéméré, G. N. Sauvion, and O. Touret, "Reduction of CeO₂ by Hydrogen. Magnetic Susceptibility and Fourier-Transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurements," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 87, pp. 1601–1609, 1991. [63](#), [77](#)
- [9] M. García-Melchor and N. López, "Homolytic Products from Heterolytic Paths in H₂ Dissociation on Metal Oxides : The Example of CeO₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 20, pp. 10921–10926, 2014. [63](#), [68](#), [70](#), [78](#), [79](#), [81](#)
- [10] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, and R. Pérez, "Hydrogen Activation, Diffusion, and Clustering on CeO₂(111) : A DFT+U Study," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 1, p. 014703, 2014. [63](#), [70](#)

- [11] X.-P. Wu, X.-Q. Gong, and G. Lu, "Role of Oxygen Vacancies in the Surface Evolution of H at CeO₂(111) : A Charge Modification Effect," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 3544–3549, 2015. [63](#)
- [12] F. R. Negreiros, M. F. Camellone, and S. Fabris, "Effects of Thermal Fluctuations on the Hydroxylation and Reduction of Ceria Surfaces by Molecular H₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 37, pp. 21567–21573, 2015. [63](#), [70](#), [72](#)
- [13] M. A. Barteau, "Organic Reactions at Well-Defined Oxide Surfaces," *Chemical Reviews*, vol. 96, no. 4, pp. 1413–1430, 1996. PMID : 11848796. [63](#)
- [14] M. Calatayud, A. Markovits, M. Menetrey, B. Mguig, and C. Minot, "Adsorption on Perfect and Reduced Surfaces of Metal Oxides," *Catalysis Today*, vol. 85, no. 2, pp. 125 – 143, 2003. *Metallic Oxides : Filling the Gap between Catalysis and Surface Science*. [63](#)
- [15] H.-Y. T. Chen, L. Giordano, and G. Pacchioni, "From Heterolytic to Homolytic H₂ Dissociation on Nanostructured MgO(001) Films As a Function of the Metal Support," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 20, pp. 10623–10629, 2013. [63](#)
- [16] M. D. Krcha, A. D. Mayernick, and M. J. Janik, "Periodic Trends of Oxygen Vacancy Formation and C–H Bond Activation Over Transition Metal-Doped CeO₂ (111) Surfaces," *Journal of Catalysis*, vol. 293, pp. 103–115, Sept. 2012. [63](#)
- [17] D. Knapp and T. Ziegler, "Methane Dissociation on the Ceria (111) Surface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 44, pp. 17311–17318, 2008. [63](#)
- [18] F. C. Calaza, Y. Xu, D. R. Mullins, and S. H. Overbury, "Oxygen Vacancy-Assisted Coupling and Enolization of Acetaldehyde on CeO₂(111)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 43, pp. 18034–18045, 2012. PMID : 23020248. [63](#)
- [19] Y.-G. Wang, D. Mei, J. Li, and R. Rousseau, "DFT+U Study on the Localized Electronic States and Their Potential Role During H₂O Dissociation and CO Oxidation Processes on CeO₂(111) Surface," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 44, pp. 23082–23089, 2013. [63](#)
- [20] D. Mullins, P. Radulovic, and S. Overbury, "Ordered Cerium Oxide Thin Films Grown on Ru(0001) and Ni(111)," *Surface Science*, vol. 429, no. 1, pp. 186 – 198, 1999. [63](#)
- [21] J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Morphology and Defect Structure of the CeO₂(111) Films Grown on Ru(0001) as Studied by Scanning Tunneling Microscopy," *Surface Science*, vol. 600, no. 22, pp. 5004 – 5010, 2006. [63](#)
- [22] F. Šutara, M. Cabala, L. Sedláček, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín, K. Prince, and V. Cháb, "Epitaxial Growth of Continuous CeO₂(111) Ultra-Thin Films on Cu(111)," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 6120 – 6124, 2008. [63](#)
- [23] C. J. Weststrate, A. Resta, R. Westerström, E. Lundgren, A. Mikkelsen, and J. N. Andersen, "CO Adsorption on a Au/CeO₂ (111) Model Catalyst," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 17, pp. 6900–6906, 2008. [63](#)

- [24] V. Matolín, V. Johànek, M. Skoda, N. Tsud, K. C. Prince, T. Skála, and I. Matolinová, “Methanol Adsorption and Decomposition on Pt/CeO₂(111)/Cu(111) Thin Film Model Catalyst,” *Langmuir*, vol. 26, no. 16, pp. 13333–13341, 2010. PMID : 20695575. [63](#)
- [25] D. R. Mullins, S. D. Senanayake, and T.-L. Chen, “Adsorption and Reaction of C1-C3 Alcohols over CeO_x(111) Thin Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 40, pp. 17112–17119, 2010. [63](#)
- [26] D. R. Mullins, P. M. Albrecht, T.-L. Chen, F. C. Calaza, M. D. Biegalski, H. M. Christen, and S. H. Overbury, “Water Dissociation on CeO₂(100) and CeO₂(111) Thin Films,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 36, pp. 19419–19428, 2012. [63](#)
- [27] B. Chen, Y. Ma, L. Ding, L. Xu, Z. Wu, Q. Yuan, and W. Huang, “Reactivity of Hydroxyls and Water on a CeO₂(111) Thin Film Surface : The Role of Oxygen Vacancy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 11, pp. 5800–5810, 2013. [63](#)
- [28] X.-h. Lu, X. Huang, S.-l. Xie, D.-z. Zheng, Z.-q. Liu, C.-l. Liang, and Y.-X. Tong, “Facile Electrochemical Synthesis of Single Crystalline CeO₂ Octahedrons and Their Optical Properties,” *Langmuir*, vol. 26, no. 10, pp. 7569–7573, 2010. PMID : 20102234. [64](#)
- [29] H. Xiao, Z. Ai, and L. Zhang, “Nonaqueous Sol–Gel Synthesized Hierarchical CeO₂ Nanocrystal Microspheres as Novel Adsorbents for Wastewater Treatment,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 38, pp. 16625–16630, 2009. [64](#)
- [30] N. Izu, W. Shin, N. Murayama, and S. Kanzaki, “Resistive Oxygen Gas Sensors Based on CeO₂ Fine Powder Prepared Using Mist Pyrolysis,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 87, no. 1, pp. 95 – 98, 2002. [64](#)
- [31] A. Tok, F. Boey, Z. Dong, and X. Sun, “Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nano-Particles,” *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 190, no. 1, pp. 217 – 222, 2007. [64](#)
- [32] L. Yan, R. Yu, J. Chen, and X. Xing, “Template-Free Hydrothermal Synthesis of CeO₂ Nano-octahedrons and Nanorods : Investigation of the Morphology Evolution,” *Crystal Growth & Design*, vol. 8, no. 5, pp. 1474–1477, 2008. [64](#)
- [33] Z.-A. Qiao, Z. Wu, and S. Dai, “Shape-Controlled Ceria-based Nanostructures for Catalysis Applications,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 10, pp. 1821–1833, 2013. [64](#), [81](#)
- [34] S. Datta and L. Torrente-Murciano, “Nanostructured faceted ceria as oxidation catalyst,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 20, pp. 99 – 106, 2018. Nanotechnology / Separation Engineering. [64](#)
- [35] S. Yang and L. Gao, “Controlled Synthesis and Self-Assembly of CeO₂ Nanocubes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 29, pp. 9330–9331, 2006. PMID : 16848458. [64](#)

- [36] Z. Yang, K. Zhou, X. Liu, Q. Tian, D. Lu, and S. Yang, "Single-Crystalline Ceria Nanocubes : Size-Controlled Synthesis, Characterization and Redox Property," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 185606, apr 2007. [64](#)
- [37] N. Renuka, T. Divya, and T. J. Mohan, "A Facile Route to Ceria Nanocubes," *Materials Letters*, vol. 141, pp. 107 – 109, 2015. [64](#)
- [38] D. Zhang, X. Du, L. Shi, and R. Gao, "Shape-Controlled Synthesis and Catalytic Application of Ceria Nanomaterials," *Dalton Trans.*, vol. 41, pp. 14455–14475, 2012. [64](#)
- [39] Tana, M. Zhang, J. Li, H. Li, Y. Li, and W. Shen, "Morphology-Dependent Redox and Catalytic Properties of CeO₂ Nanostructures : Nanowires, Nanorods and Nanoparticles," *Catalysis Today*, vol. 148, no. 1, pp. 179 – 183, 2009. Special Issue on Selected Contributions of the First International Symposium on New Catalytic Materials, Cancun (México), August 2008. [64](#)
- [40] Z. Liu, X. Li, M. Mayyas, P. Koshy, J. N. Hart, and C. C. Sorrell, "Growth Mechanism of Ceria Nanorods by Precipitation at Room Temperature and Morphology-Dependent Photocatalytic Performance," *CrystEngComm*, vol. 19, pp. 4766–4776, 2017. [64](#)
- [41] C. Loschen, S. T. Bromley, K. M. Neyman, and F. Illas, "Understanding ceria nanoparticles from first-principles calculations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 28, pp. 10142–10145, 2007. [64](#)
- [42] C. Yang, X. Yu, S. Heißler, A. Nefedov, S. Colussi, J. Llorca, A. Trovarelli, Y. Wang, and C. Wöll, "Surface Faceting and Reconstruction of Ceria Nanoparticles," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 1, pp. 375–379, 2017. [64](#)
- [43] C. Loschen, S. T. Bromley, K. M. Neyman, and F. Illas, "Understanding Ceria Nanoparticles from First-Principles Calculations," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 28, pp. 10142–10145, 2007. [64](#)
- [44] C. Loschen, A. Migani, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, "Density Functional Studies of Model Cerium Oxide Nanoparticles," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 5730–5738, 2008. [64](#)
- [45] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, "Dramatic Reduction of the Oxygen Vacancy Formation Energy in Ceria Particles : A Possible Key to Their Remarkable Reactivity at the Nanoscale," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 10535–10546, 2010. [64](#)
- [46] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, "Greatly Facilitated Oxygen Vacancy Formation in Ceria Nanocrystallites," *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 5936–5938, 2010. [64](#)
- [47] M. Boronat, T. Lopez-Ausens, and A. Corma, "The Acide–Base and Redox Reactivity of CeO₂ Nanoparticles : Influence of the Hubbard U Term in DFT+U Studies," *Surface Science*, vol. 648, pp. 212 – 219, 2016. Special issue dedicated to Gabor Somorjai's 80th birthday. [64](#)

- [48] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa, “High-Pressure X-Ray Diffraction Study of CeO₂ to 70 GPa and Pressure-Induced Phase Transformation from the Fluorite Structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, pp. 7755–7758, Oct 1988. [65](#), [81](#)
- [49] L. Gerward, J. S. Olsen, L. Petit, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Svane, “Bulk Modulus of CeO₂ and PrO—An Experimental and Theoretical Study,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 400, no. 1, pp. 56 – 61, 2005. [65](#)
- [50] P. W. Tasker, “The Stability of Ionic Crystal Surfaces,” *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 12, pp. 4977–4984, nov 1979. [65](#)
- [51] Y. Pan, N. Nilius, C. Stiehler, H.-J. Freund, J. Goniakowski, and C. Noguera, “Ceria Nanocrystals Exposing Wide (100) Facets : Structure and Polarity Compensation,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 1, no. 9, p. 1400404, 2014. [65](#)
- [52] M. Capdevila-Cortada and N. López, “Entropic Contributions Enhance Polarity Compensation for CeO₂(100) Surfaces,” *Nature Materials*, vol. 16, pp. 328–334, nov 2016. [65](#), [71](#)
- [53] Y. Jiang, J. B. Adams, and M. van Schilfhaarde, “Density-Functional Calculation of CeO₂ Surfaces and Prediction of Effects of Oxygen Partial Pressure and Temperature on Stabilities,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 123, no. 6, p. 064701, 2005. [66](#)
- [54] M. M. Branda, R. M. Ferullo, M. Causà, and F. Illas, “Relative Stabilities of Low Index and Stepped CeO₂ Surfaces from Hybrid and GGA + U Implementations of Density Functional Theory,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 9, pp. 3716–3721, 2011. [66](#)
- [55] Z.-Q. Huang, L.-P. Liu, S. Qi, S. Zhang, Y. Qu, and C.-R. Chang, “Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO₂ from Theoretical Perspectives,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 546–554, 2018. [70](#)
- [56] E. Santos, P. Quaino, and W. Schmickler, “Theory of Electrocatalysis : Hydrogen Evolution and More,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11224–11233, 2012. [74](#)
- [57] C. Copéret, D. P. Estes, K. Larmier, and K. Searles, “Isolated Surface Hydrides : Formation, Structure, and Reactivity,” *Chemical Reviews*, vol. 116, no. 15, pp. 8463–8505, 2016. PMID : 27398777. [77](#)
- [58] C. Binet, M. Daturi, and J.-C. Lavalley, “IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States,” *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 207 – 225, 1999. [77](#)
- [59] G. N. Vayssilov, M. Mihaylov, P. S. Petkov, K. I. Hadjiivanov, and K. M. Neyman, “Reassignment of the Vibrational Spectra of Carbonates, Formates, and Related Surface Species on Ceria : A Combined Density Functional and Infrared Spectroscopy Investigation,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 47, pp. 23435–23454, 2011. [77](#)

- [60] C. Yang, F. Bebensee, A. Nefedov, C. Wöll, T. Kropp, L. Komissarov, C. Penschke, R. Moerer, J. Paier, and J. Sauer, “Methanol Adsorption on Monocrystalline Ceria Surfaces,” *Journal of Catalysis*, vol. 336, pp. 116 – 125, 2016. [77](#)
- [61] G. Vicario, G. Balducci, S. Fabris, S. de Gironcoli, and S. Baroni, “Interaction of Hydrogen with Cerium Oxide Surfaces : A Quantum Mechanical Computational Study,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19380–19385, 2006. PMID : 17004795. [77](#)
- [62] P. G. Lustemberg, M. V. Bosco, A. Bonivardi, H. F. Busnengo, and M. V. Ganduglia-Pirovano, “Insights into the Nature of Formate Species in the Decomposition and Reaction of Methanol over Cerium Oxide Surfaces : A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 37, pp. 21452–21464, 2015. [77](#)
- [63] D. Fernández-Torre, K. Kośmider, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, and R. Pérez, “Insight into the Adsorption of Water on the Clean CeO₂(111) Surface with van der Waals and Hybrid Density Functionals,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 25, pp. 13584–13593, 2012. [77](#)
- [64] M. Capdevila-Cortada, G. Vilé, D. Teschner, J. Pérez-Ramírez, and N. López, “Reactivity Descriptors for Ceria in Catalysis,” *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 197, pp. 299 – 312, 2016. Forty years of catalysis by ceria : a success story. [78](#), [81](#)
- [65] K. Amakawa, L. Sun, C. Guo, M. Hävecker, P. Kube, I. E. Wachs, S. Lwin, A. I. Frenkel, A. Patlolla, K. Hermann, R. Schlögl, and A. Trunschke, “How Strain Affects the Reactivity of Surface Metal Oxide Catalysts,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 51, pp. 13553–13557, 2013. [81](#)
- [66] M. Capdevila-Cortada and N. López, “Descriptor Analysis in Methanol Conversion on Doped CeO₂(111) : Guidelines for Selectivity Tuning,” *ACS Catalysis*, vol. 5, no. 11, pp. 6473–6480, 2015. [81](#)
- [67] T. Wu, T. Vegge, and H. A. Hansen, “Improved Electrocatalytic Water Splitting Reaction on CeO₂(111) by Strain Engineering : A DFT+U Study,” *ACS Catalysis*, vol. 0, no. 0, pp. 4853–4861, 2019. [81](#)
- [68] R. A. D. Souza, A. Ramadan, and S. Hörner, “Modifying the Barriers for Oxygen-Vacancy Migration in Fluorite-Structured CeO₂ Electrolytes Through Strain : A Computer Simulation Study,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5445–5453, 2012. [81](#)
- [69] D. Ma, Z. Lu, Y. Tang, T. Li, Z. Tang, and Z. Yang, “Effect of Lattice Strain on the Oxygen Vacancy Formation and Hydrogen Adsorption at CeO₂(111) Surface,” *Physics Letters A*, vol. 378, no. 34, pp. 2570 – 2575, 2014. [81](#)
- [70] M. Nolan, “Charge Compensation and Ce³⁺ Formation in Trivalent Doping of the CeO₂(110) Surface : The Key Role of Dopant Ionic Radius,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 14, pp. 6671–6681, 2011. [81](#)

- [71] J. Vecchietti, S. Collins, W. Xu, L. Barrio, D. Stacchiola, M. Calatayud, F. Tielens, J. J. Delgado, and A. Bonivardi, “Surface Reduction Mechanism of Cerium–Gallium Mixed Oxides with Enhanced Redox Properties,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 17, pp. 8822–8831, 2013. [81](#)
- [72] M. J. D. Rushton and A. Chroneos, “Impact of Uniaxial Strain and Doping on Oxygen Diffusion in CeO₂,” *Scientific Reports*, vol. 4, Aug. 2014. [81](#)
- [73] Z. Hu and H. Metiu, “Effect of Dopants on the Energy of Oxygen-Vacancy Formation at the Surface of Ceria : Local or Global?,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 36, pp. 17898–17909, 2011. [83](#)
- [74] H. Y. Kim and G. Henkelman, “CO Oxidation at the Interface between Doped CeO₂ and Supported Au Nanoclusters,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 3, no. 16, pp. 2194–2199, 2012. PMID : 26295770. [83](#)
- [75] D. García Pintos, A. Juan, and B. Irigoyen, “Mn-Doped CeO₂ : DFT+U Study of a Catalyst for Oxidation Reactions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 35, pp. 18063–18073, 2013. [83](#)

Chapitre 3

Étude de la Réduction Globale : Ce_2O_3

« It is a capital mistake to theorize before one has data. Insensibly one begins to twist facts to suit theories, instead of theories to suit facts. »

Sir Arthur Conan Doyle (1891)

Dans ce chapitre, les propriétés et la réactivité du *bulk* et des surfaces de Ce_2O_3 ont été étudiées par le biais de formation de lacunes d'oxygène et de la dissociation de la molécule de dihydrogène. Dans une première partie, les propriétés structurales du *bulk* et des surfaces seront présentées. En particulier, les *slabs* utilisés seront introduits et la relation structure–stabilité sera discutée. Ensuite, la réductibilité de Ce_2O_3 sera étudié par la formation de lacunes d'oxygène. L'effet de la concentration des lacunes, l'aspect énergétique ainsi que les propriétés électroniques de ces défauts seront discutés. Dans une troisième partie, la dissociation de H_2 sur les surfaces stoechiométriques, c'est à dire sans défaut, sera présentée d'un point de vue énergétique et électronique. La formation de dihydrures dans les lacunes d'oxygène sera également étudiée pour le *bulk* et les surfaces. Enfin, la ré-oxidation partielle des surfaces par la formation d'hydrures sera discutée.

Sommaire

3.1 Introduction	95
3.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux	96
3.3 Formation de Lacunes d'Oxygène : Cas d'un Oxyde Non-Réductible . . .	98
3.3.1 Dans le <i>Bulk</i>	98
3.3.2 Sur les Surfaces	102
3.4 Dissociation de H_2	104
3.4.1 Surfaces Stoechiométriques	105
3.4.2 Surfaces à Lacune d'Oxygène	110
3.5 Ré-Oxydation Partielle des Surfaces de Ce_2O_3 par la Formation d'Hydrures	112
3.6 Conclusion	113

3.1 Introduction

L'utilisation intensive de la cérine dans de nombreux domaines d'application tels que la catalyse [1, 2] et l'énergie [3] est principalement due à ses propriétés électroniques [4]. Plus précisément, la réductibilité de la cérine, c'est à dire sa capacité à changer l'état d'oxydation des cériums ($Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$) de manière réversible, est directement reliée à sa capacité à échanger de l'oxygène avec le milieu extérieur. La présence et la mobilité de l'oxygène du réseau détermine en grande partie ses propriétés et sa réactivité [5–7]. Dans ce contexte, il est ainsi important de différencier la réduction locale (CeO_{2-x} avec $0 < x < 0.5$) de la réduction globale ($CeO_{1.5}$ ou Ce_2O_3). La première est liée à la présence de lacunes d'oxygène sans changement de structure cristalline, alors que la seconde correspond au cas limite où tout les atomes de cérium sont sous leur forme réduite Ce^{3+} et s'accompagne d'un changement de structure de type sesquioxyde. Ces dernières années, les efforts se sont concentrés sur la compréhension des effets de la réduction locale de la cérine [8–11], qui est directement liée à sa réactivité. Dans ce contexte, la compréhension des mécanismes d'oxydation et de réduction de la cérine complètement réduite Ce_2O_3 apparaît nécessaire pour dévoiler les relations entre sa structure et ses propriétés.

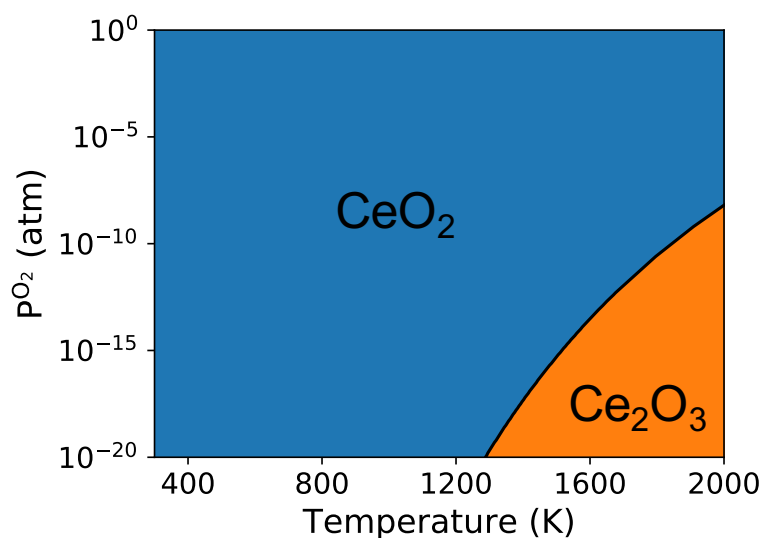


FIGURE 3.1 – Diagramme de phase de CeO_2 et A- Ce_2O_3 calculé à partir des valeurs expérimentales du Tableau 3.1 (voir Annexe B pour plus de détails).

En condition standard, Ce_2O_3 est un système peu stable. En effet, la synthèse de ce matériau nécessite des conditions très réductrices : faible pression partielle en O_2 et haute température (Figure 3.1). Cela s'explique par la forte différence entre les enthalpies de formation de CeO_2 et Ce_2O_3 (Tableau 3.1). De plus, l'énergie de réduction correspondant à la réaction $2 CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ est fortement endothermique (supérieure à 4 eV à 298 K). Autrement dit, en milieu oxydant, et plus généralement hors conditions très réductrices, la formation de CeO_2 sera systématiquement favorisée. Cependant, le récent développement de nouvelles techniques expérimentales [12–16] a rendu possible la synthèse de particules de Ce_2O_3 . Par ailleurs, la surface (0001)-A- Ce_2O_3 peut également être

obtenue par la réduction de la surface (111) de CeO_2 [17, 18].

TABLEAU 3.1 – Enthalpies de formation (en eV) de CeO_2 et Ce_2O_3 et enthalpie de réduction (en eV).

	CeO_2	Ce_2O_3	ΔrH_{red}	ref.
exp (298 K)	-11.30	-18.58	4.03	[19]
HSE	-11.00	-18.85	3.16	[20]
PBE+U (4.5 eV)	-8.64	-14.87	2.29	[21]

La réactivité de Ce_2O_3 est très différente de celle de CeO_2 . En effet, son caractère non-réductible [22] rend ce système particulièrement attractif pour des réactions d'hydrogénation. Plus précisément, contrairement à CeO_2 , le produit hétérolytique de la dissociation de H_2 sera favorisé par rapport au produit homolytique, stabilisant ainsi les espèces hydrures qui semblent jouer un rôle clé en tant qu'intermédiaires.

Objectifs

Dans le cadre de ce travail, la caractérisation de la phase A- Ce_2O_3 , et de ses surfaces, est abordée. Des modèles structuraux y sont proposés et étudiés par rapport à leurs énergies, leurs structures électroniques et leurs réactivités. En particulier leurs propriétés redox ont été étudiées via (i) la formation de lacunes d'oxygène (réduction) et (ii) la formation d'hydrures à partir d'hydrogène moléculaire (oxydation). De plus, l'interaction des surfaces de Ce_2O_3 avec la molécule de H_2 a également été étudiée. Nous avons ainsi généré des familles de données robustes qui serviront de référence et de base à des futures recherches théoriques comme expérimentales.

3.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux

Le sesquioxyde de cérium Ce_2O_3 existe sous différentes phases : hexagonale de type A ($P\bar{3}m1$), cubique centrée de type C ($Ia\bar{3}$) et monoclinique de type B ($C/2m$). Dans des conditions standard, la structure cristalline la plus stable correspond à la phase hexagonale [18, 23–25], également notée A- Ce_2O_3 . Contrairement à CeO_2 dans lequel tous les oxygènes sont équivalents, on retrouve deux types d'oxygènes différents dans A- Ce_2O_3 (Figure 3.2) : deux atomes de cérium sont hepta-coordinés, deux atomes d'oxygènes sont tétra-coordinés (O_{4c}) et le troisième est hexa-coordiné (O_{6c}). Les paramètres de maille optimisés de A- Ce_2O_3 ($a = 3.94 \text{ \AA}$ et $c = 6.19 \text{ \AA}$) sont légèrement surestimés par rapport aux paramètres expérimentaux ($a = 3.89 \text{ \AA}$ et $c = 6.06 \text{ \AA}$) [26, 27] et sont cohérents avec les études théoriques [20, 24, 28–32]. Des supercellules ($2 \times 2 \times 2$) et ($3 \times 3 \times 3$) – correspondant respectivement à 8 et 27 unités de Ce_2O_3 – ont également été construites dans le but d'étudier l'influence du taux de lacunes d'oxygène sur la formation de ces dernières.

La structure optimisée du *bulk* a été utilisée pour construire les *slabs* correspondant aux surfaces de faibles indices de Miller : (0001), (01 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 1). Tous

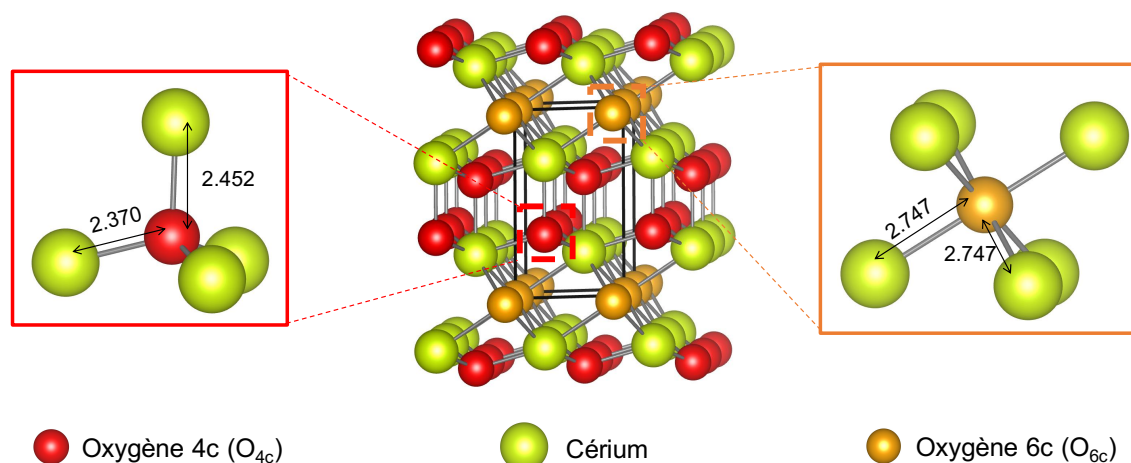


FIGURE 3.2 – Structure du bulk A- Ce_2O_3 .

les modèles de surfaces considérés sont non polaires et contiennent un nombre de couches atomiques suffisant pour converger l'énergie de surface à $10 \cdot 10^{-2} \text{ J/m}^2$. Les tests de convergence sur l'épaisseur du *slab* sont donnés dans l'Annexe A. De plus, une couche de vide d'au moins 15 Å a été introduite pour éviter des interactions fictives entre les images des *slabs*. Les quatre surfaces les plus stables ont ensuite été retenues pour la suite de cette étude : (0001), (01 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 1).

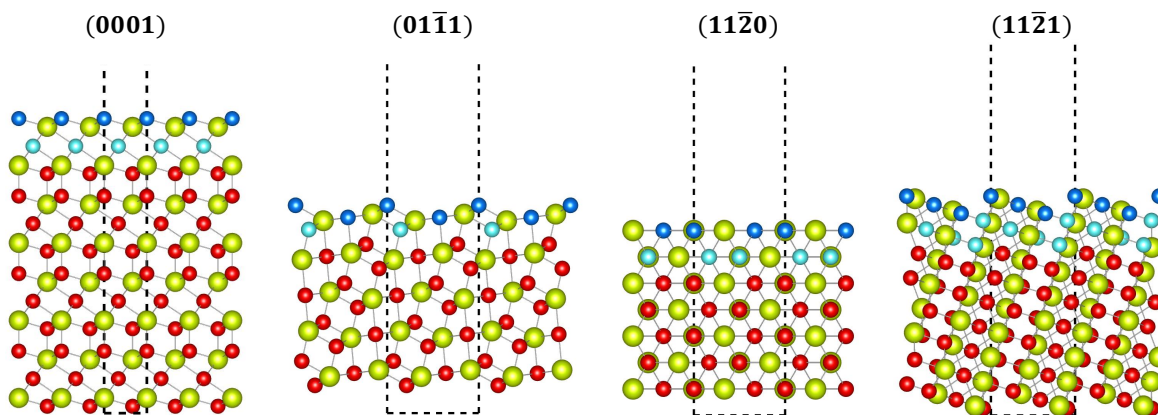


FIGURE 3.3 – Vue de profil des *slabs* (0001), (01 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 1). Les boules jaune et rouge correspondent respectivement aux atomes de cérium et d'oxygène. Les oxygènes de surface et de subsurface sont respectivement représentés par des boules bleu et bleu-cyan.

D'un point de vue structural, on distingue deux types de surfaces : les surfaces de haute symétrie et celles de basse symétrie. Les surfaces de haute symétrie correspondent aux terminaisons (0001) et (11 $\bar{2}$ 0). En effet, elles n'ont qu'un seul type de cérium de surface, et concernant les oxygènes, elles présentent respectivement un et deux sites non-équivalents. Les surfaces (01 $\bar{1}$ 1) et (11 $\bar{2}$ 1) sont quant à elles des surfaces de basse symétrie avec deux sites de cérium de surface non-équivalents et respectivement deux et trois types d'oxygène de surface. Par ailleurs, les terminaisons diffèrent également de par la coordinence de leurs atomes de surface. En effet, en fonction de la surface considérée, les cériums de

surface peuvent être penta ou hexa-coordinés tandis que les oxygènes sont tri ou tétra-coordinés.

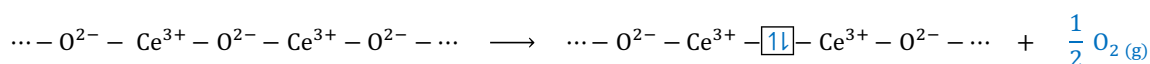
Concernant la stabilité de ces surfaces, elle a été évaluée en calculant l'énergie de surface (éq. 1.39), et augmente dans la série suivante : $(11\bar{2}0) < (11\bar{2}1) < (0001) < (01\bar{1}1)$. Il apparaît que la stabilité des surfaces est directement reliée à la coordinence de leurs sites de surface. Plus précisément, plus la coordinence des sites de surface (Ce et O confondus) est faible, plus l'énergie de surface est élevée, et par conséquent moins la surface est stable.

TABLEAU 3.2 – Taille, paramètres de maille, aire, grille de points-k, composition, nombre de couches atomiques, coordinence des atomes de surface et énergie de surface des modèles utilisés.

	(0001)	(01 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 1)
supercellule	3 × 3	4 × 2	2 × 2	2 × 2
paramètres de maille (Å)	a = b = 11.828	a = 15.770 b = 14.686	a = 12.389 b = 13.657	a = 13.657 b = 14.686
aire (nm ²)	1.21	2.23	1.69	1.78
points-k	2 × 2 × 1	1 × 1 × 1	2 × 1 × 1	2 × 2 × 1
composition (Ce ₂ O ₃)	27	40	28	36
couches atomiques (gelées/relaxées)	15 (8/7)	25 (13/12)	7 (4/3)	45 (22/23)
coordinence des sites de surface	Ce(6) O(3)	Ce(6) O(3; 4)	Ce(5) O(3; 4)	Ce(5; 6) O(3; 4)
γ_{hkil} (J/m ²)	0.73	0.69	1.09	1.02

3.3 Formation de Lacunes d'Oxygène : Cas d'un Oxyde Non-Réductible

La formation de lacunes d'oxygène dans Ce_2O_3 a été étudiée en enlevant un ou deux atomes d'oxygène situés dans le bulk ou à la (sub)surface. La stabilité est ensuite évaluée de manière qualitative en calculant leurs énergies de formation (éq. 1.42) selon la réaction suivante :



3.3.1 Dans le Bulk

La formation de lacunes d'oxygène dans le bulk de A- Ce_2O_3 a été étudiée en considérant une et deux lacunes dans les supercellules $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$, ce qui correspond à des taux de lacunes de $\frac{1}{24}$ et $\frac{1}{12}$ pour $2 \times 2 \times 2$ et de $\frac{1}{81}$ et $\frac{2}{81}$ pour $3 \times 3 \times 3$. Dans le cas

de la formation d'une seule lacune d'oxygène, deux types de lacunes ont été considérés : un pour une lacune d'oxygène O_{4c} et un autre correspondant à une lacune d'oxygène O_{6c} . L'étude de la formation d'une lacune d'oxygène se résume donc à l'étude de deux configurations, et ce peu importe la taille de la supercellule considérée. En revanche, dans le cas de la formation de deux lacunes d'oxygène, le problème devient plus complexe. En effet, le fait de retirer deux oxygènes parmi 24 pour la supercellule $2 \times 2 \times 2$ et 81 pour $3 \times 3 \times 3$ conduit respectivement à 276 et 3240 configurations de lacune. Cependant, en prenant en compte les opérations de symétrie du cristal, elles peuvent être réduites à un total de 14 et 30 configurations non-équivalentes. Dans le cadre de ces travaux, l'ensemble de ces configurations ont été examinées.

Contrairement à CeO_2 où la formation d'une lacune d'oxygène conduit à la réduction de deux Ce^{4+} en Ce^{3+} , retirer un oxygène de Ce_2O_3 résulte en la formation d'une lacune remplie par deux électrons : un centre F^0 . Cette formation de centre F^0 est caractéristique des oxydes non-réductibles [22, 33]. D'un point de vue électronique, les centres F^0 dans le bulk de Ce_2O_3 sont caractérisés par l'apparition d'une bande située aux alentours de 5.5 eV, déplaçant l'énergie de Fermi de +2.8 eV comparé au *bulk* stoechiométrique. Par ailleurs, la très faible contribution des cériums et des oxygènes à cette bande (Figure 3.4) est caractéristique d'un centre F^0 . De plus, la représentation de cette bande indique clairement la localisation des deux électrons dans une isosurface centrée sur la lacune d'oxygène, et n'implique aucun atome. Cependant, mis à part l'apparition d'une bande caractéristique du centre F^0 , la structure électronique du *bulk* reste inchangée lorsqu'un défaut est introduit. Cela indique que les interactions électrostatiques attractives entre le centre F^0 et les cériums adjacents tendent à restaurer la configuration électronique du *bulk* stoechiométrique.

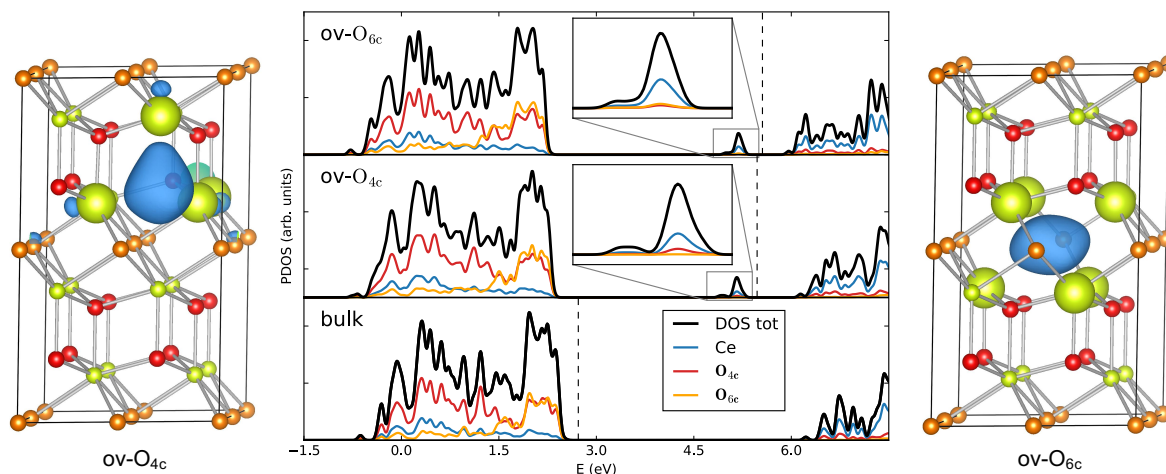


FIGURE 3.4 – PDOS du *bulk* et des lacunes d'oxygène de types O_{4c} et O_{6c} pour la supercellule $2 \times 2 \times 2$. L'énergie de Fermi est représentée par une ligne en pointillé. L'isosurface de la bande correspondant au centre F^0 est également représentée. Les cériums situés dans la première sphère de coordination de la lacune sont représentés agrandis pour plus de clarté.

D'un point de vue structural, la relaxation due à la formation d'une lacune d'oxygène est très faible. En effet, le déplacement maximal des atomes est compris entre 0.05 et 0.16

Å en fonction de la supercellule et du nombre de lacunes considérées (Tableau 3.3). De plus, le déplacement moyen des atomes est lui aussi très faible ($0.01 \text{ \AA} \leq |\Delta d| \leq 0.04 \text{ \AA}$), ce qui indique que la formation d'une lacune ne modifie pas la structure de type *bulk* stoechiométrique. Ces observations suggèrent donc une stabilisation des lacunes par le biais d'un champ électrostatique créé par le centre F^0 chargé 2- et les cations Ce chargés 3+. De plus, la très faible contribution atomique à la bande du centre F^0 indique clairement une absence de recouvrement orbitalaire entre la lacune et les atomes de la surface. Ainsi, la stabilité des lacunes semble être gouvernée par des interactions électrostatique plus que par des effets électroniques.

TABLEAU 3.3 – Déplacement maximal Δd_{max} et moyen $|\Delta d|$ (en Å) suite à la formation de lacunes d'oxygène dans les supercellules $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$.

	$1 \times O_v$	$2 \times O_v$
	$2 \times 2 \times 2$	
	$\theta = 1/24$	$\theta = 1/12$
Δd_{max}	0.048 – 0.081	0.045 – 0.160
$ \Delta d $	0.020	0.023 – 0.043
	$3 \times 3 \times 3$	
	$\theta = 1/81$	$\theta = 2/81$
Δd_{max}	0.061 – 0.084	0.060 – 0.144
$ \Delta d $	0.009 – 0.015	0.014 – 0.026

D'un point de vue énergétique, la formation d'une lacune d'oxygène est caractérisée par une importante énergie de formation ($> 5 \text{ eV}$), confirmant ainsi le caractère non-réductible du *bulk* de A- Ce_2O_3 . A titre de comparaison, les oxydes non-réductibles SiO_2 , ZrO_2 , MgO et Al_2O_3 présentent respectivement des énergies de formation de lacune d'oxygène de 5.1, 5.9, 6.7 et 6.8 eV [33]. La formation d'une lacune de type O_{4c} est défavorisée par rapport à une lacune de type O_{6c} , avec des énergies de formation respectives de 6.5 et 6.2 eV. Par ailleurs, l'énergie de formation est indépendante du taux de lacunes (Tableau 3.4). En effet, pour des taux de lacunes allant de $\theta = \frac{1}{81} \rightarrow \frac{1}{12}$, l'énergie de formation ne varie que de 0.06 eV pour un défaut de type O_{4c} et de 0.04 eV pour une lacune de type O_{6c} . La stabilité de centre F^0 a également été observée dans d'autres oxydes métalliques faiblement réductibles [22, 33] et est associée à une forte coordination stabilisée par les interactions électrostatiques avec les cations voisins. Plus précisément, les cations adjacents à la surface tendent à stabiliser les deux électrons laissés dans la lacune par le biais d'interactions électrostatiques, permettant ainsi de diminuer l'énergie de formation. Cependant, bien qu'une forte coordinence du centre F^0 implique une stabilisation par interactions électrostatiques, elle implique également un plus grands nombre de liaisons à casser, et par conséquent une énergie de formation plus importante. Dans le cas de Ce_2O_3 , les lacunes les plus coordonnées (O_{6c}) sont les plus stables, ce qui indique que les effets électrostatiques sont prédominants et gouvernent la stabilité des centre F^0 .

TABLEAU 3.4 – Énergie de formation (en eV) des différentes configurations de lacunes d'oxygène dans les supercellules $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$ du *bulk* de Ce_2O_3 .

	$1 \times O_v$			$2 \times O_v$	
	O_{4c}	O_{6c}	$2 \times O_{4c}$	$2 \times O_{6c}$	$O_{4c} + O_{6c}$
$2 \times 2 \times 2$	$\theta = 1/24$			$\theta = 1/12$	
	6.47	6.24	6.41 – 6.51	6.23 – 6.28	6.25 – 6.35
$3 \times 3 \times 3$	$\theta = 1/81$			$\theta = 2/81$	
	6.47	6.21	6.44 – 6.49	6.19 – 6.24	6.30 – 6.34

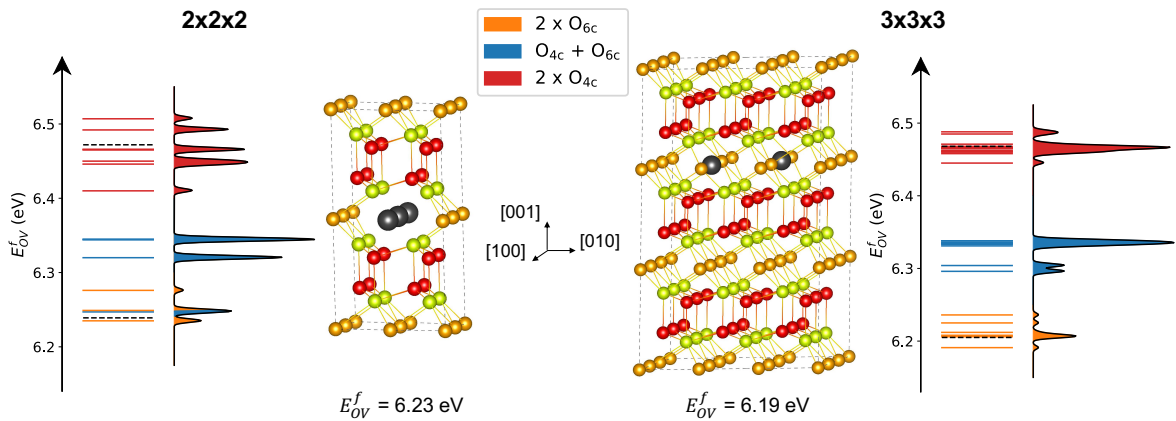
Dans le cas de deux lacunes d'oxygène, les énergies de formation des différentes configurations de lacunes ainsi que leurs dégénérescences sont représentées sur la Figure 3.5. D'un point de vue énergétique, lorsque deux lacunes sont introduites, trois régions distinctes sont observées :

- 6.2 – 6.3 eV, caractéristique des lacunes de type O_{6c}
- 6.3 – 6.4 eV pour la combinaison d'une lacune de type O_{4c} et O_{6c}
- et 6.4–6.5 eV pour les lacunes de types O_{4c}

Plus précisément, il apparaît que l'énergie de formation est égale à la moyenne des deux lacunes isolées :

$$E_{2 \times OV}^f = \frac{1}{2} (E_{OV_1}^f + E_{OV_2}^f) \quad (3.1)$$

De cette manière, la formation de deux lacunes de type O_{4c} (O_{6c}) aura pour énergie de formation celle d'une lacune O_{4c} (O_{6c}) alors que la formation d'une lacune de chaque type conduira à une énergie de formation égale à la moyenne des défauts O_{4c} et O_{6c} . Ces résultats indiquent une absence d'interaction entre lacunes.


 FIGURE 3.5 – Énergie de formation de deux lacunes d'oxygène (en eV) dans les supercellules $2 \times 2 \times 2$ et $3 \times 3 \times 3$. La dégénérescence des différentes configurations est également représentée. Les énergies de formation de lacune d'oxygène correspondant à une seule lacune de type O_{4c} ou O_{6c} sont représentées par une ligne en pointillé noire.

La configuration de lacunes la plus stable correspond à deux lacunes d'oxygène O_{6c} voisines selon la direction $[100]$ pour $2 \times 2 \times 2$ et $[110]$ pour $3 \times 3 \times 3$ (Figure 3.5). Cependant, la stabilité de ces deux configurations est à relativiser car les énergies de formation correspondant à deux lacunes O_{6c} sont confinées dans un intervalle de 0.05 eV (Tableau 3.4 et Figure 3.5). En effet, s'il est évident que les lacunes de types O_{6c} seront favorisées par rapport à celles de types O_{4c} ($\Delta E_{O_{4c}-O_{6c}} \approx 0.2$ eV), le faible intervalle d'énergie des lacunes O_{6c} ($\Delta E_{O_{6c}-O_{6c}} \approx 0.05$ eV) ne permet pas d'exclure les autres configurations "moins stables".

3.3.2 Sur les Surfaces

La formation de lacunes d'oxygène de surface et de subsurface a été étudiée. Pour les terminaisons $(01\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$ et $(11\bar{2}1)$ présentant plusieurs sites d'oxygène de surface et/ou subsurface, une lacune pour chaque site non-équivalent a été considérée.

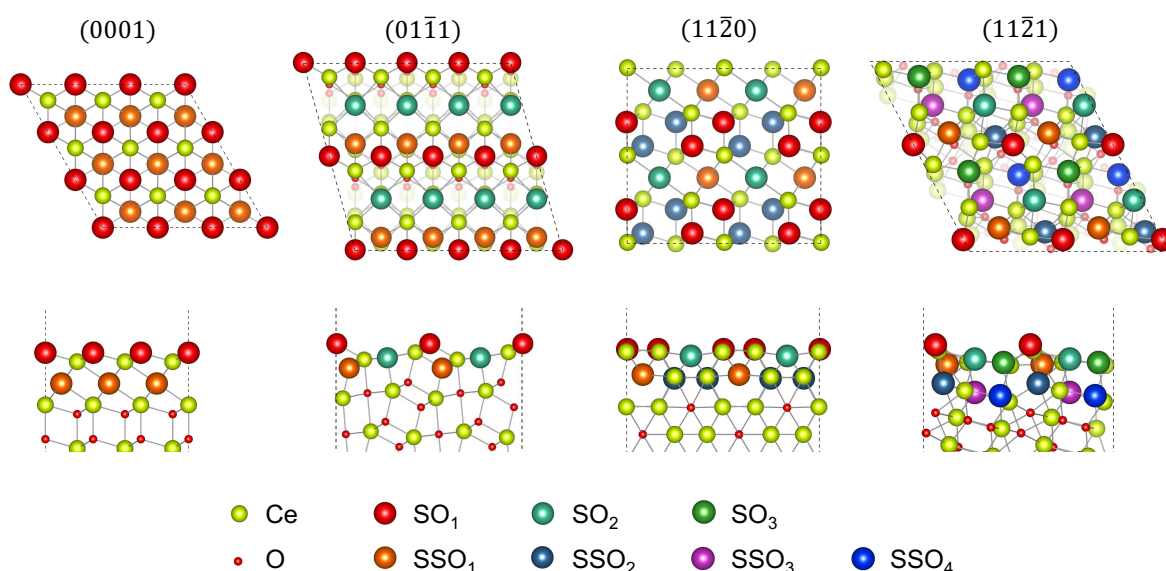


FIGURE 3.6 – Identification des différents types d'oxygène de surface (SO) et subsurface (SSO).

Concernant la formation de lacunes d'oxygène sur les surfaces de Ce_2O_3 , un comportement similaire au *bulk* est observé. En effet, d'un point de vue électronique la formation d'une lacune d'oxygène de (sub)surface conduit systématiquement à la formation d'un centre F^0 centré sur la lacune, et ce peu importe la terminaison et le site d'oxygène considérés. De plus, elle s'accompagne d'un déplacement de l'énergie de Fermi allant de +2.5 à +3.1 eV, dépendant de la terminaison et du type d'oxygène. Ce dernier est similaire à celui observé pour le *bulk* (+2.8 eV). D'un point de vue énergétique, la formation d'une lacune d'oxygène de (sub)surface est caractérisée par d'importantes énergies de formation (> 5 eV). Ces résultats suggèrent une faible concentration de lacunes sur Ce_2O_3 comparé à CeO_2 où l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène est de l'ordre de 1.5 – 2.5 eV [9, 34, 35] en fonction de la terminaison considérée. Par ailleurs, la formation de centre F^0 ainsi que les importantes énergies de formation associées aux lacunes d'oxygène indiquent que les surfaces conservent clairement le caractère non-réductible du *bulk*.

L'étude de la formation de lacunes d'oxygène a permis d'établir une relation entre la stabilité des surfaces et leurs réactivités. En effet, une surface stable aura tendance à être plus inerte, et par conséquent moins réactive, qu'une surface moins stable. Plus précisément, cela se traduit par une augmentation de l'énergie de formation de lacune avec la stabilité des terminaisons.

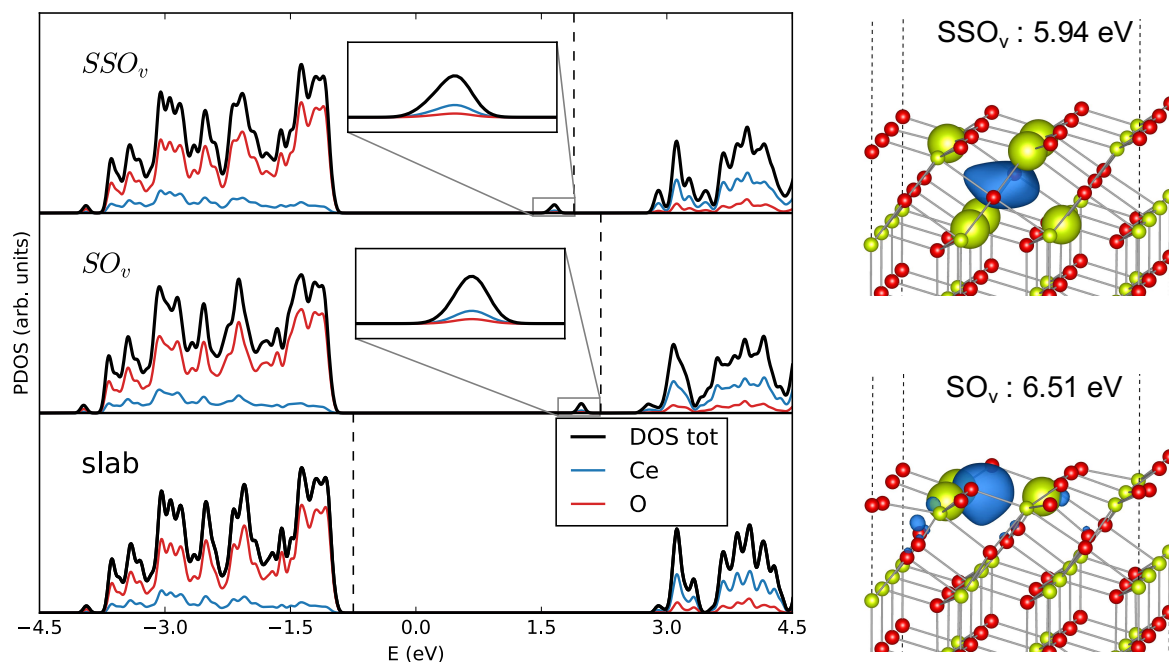


FIGURE 3.7 – (P)DOS du *slab* (0001) avec et sans lacune d'oxygène. L'énergie de Fermi est représentée par une ligne en pointillé. La bande correspondant au centre F^0 est également représentée. Seul les cériums situés dans la première sphère de coordination de la lacune sont représentés par de grosse boules pour plus de clarté.

La stabilité des lacunes de subsurface par rapport à celles de surface a également été étudiée (Tableau 3.5). De manière générale, on retrouve un comportement similaire au *bulk* : les lacunes de type O_{6c} sont plus stables que celles de type O_{4c} d'environ 0.3 eV. En particulier, l'énergie de formation d'une lacune est principalement lié au type d'oxygène (O_{4c} ou O_{6c}) et est indépendant du type de lacune (surface ou subsurface). Par conséquent, les surfaces possédant des oxygènes de type O_{4c} et O_{6c} en surface et/ou subsurface ont tendance à stabiliser de manière similaire les lacunes de surface et de subsurface. En effet, les surfaces $(01\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$ et $(11\bar{2}1)$ possédant les deux types d'oxygène en surface et subsurface présentent des énergies de formation de lacune similaires. En revanche, la surface (0001) est quant à elle caractérisée par des oxygènes de surfaces de type O_{4c} et de subsurface de type O_{6c} . Par conséquent, elle stabilise les lacunes de subsurface de 0.57 eV. L'environnement local de la lacune de subsurface a donc un effet stabilisant : les lacunes de subsurface sont entourées par six cations Ce^{3+} contre trois pour une lacune de surface. D'autre part, il est important de noter que la surface (0001) est très similaire à la terminaison (111) de CeO_2 dans laquelle les lacunes de subsurface sont également favorisées par rapport à celles de surface [9]. En effet, elles sont toutes deux des structures hexagonales et possèdent des paramètres de mailles quasi-identiques : 3.89 Å pour (0001)- Ce_2O_3 et

3.88 Å pour (111)– CeO_2 .

En conclusion, l'énergie de formation de lacune d'oxygène sur les surfaces de Ce_2O_3 dépend donc de trois principaux facteurs :

- la stabilité de la surface
- le type d'oxygène (O_{4c} ou O_{6c})
- et la coordinence de la lacune

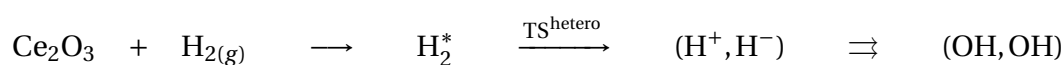
TABLEAU 3.5 – Énergie de formation (en eV) d'une lacune d'oxygène de surface (SO_v) et de surb-surface (SSO_v) pour les terminaisons de Ce_2O_3 .

	(0001)	(01 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 1)
	$SO_{1,v} / SO_{2,v} / SO_{3,v}$			
$E_{SO_v}^f$	6.51	5.73 / 6.00	5.20 / 5.15	5.50 / 5.74 / 5.82
	$SSO_{1,v} / SSO_{2,v} / SSO_{3,v} / SSO_{4,v}$			
$E_{SSO_v}^f$	5.94	6.11	5.20 / 5.80	5.49 / 5.48 / 6.17 / 6.30
γ_{hkil} (J/m ²)	0.73	0.69	1.09	1.02

3.4 Dissociation de H_2

Récemment, Vecchiotti et al. [36] ont mis en évidence le rôle clé de la formation d'hydrures dans la semi-hydrogénation des alcynes. Cependant, les hydrures ne sont pas stables sur les surfaces de CeO_2 du fait de leur caractère réductible. L'utilisation d'un oxyde métallique non-réductible comme le sesquioxyde de cérium Ce_2O_3 permet de favoriser le produit hétérolytique par rapport au produit homolytique, stabilisant par la même occasion les hydrures. Par conséquent, les interactions de Ce_2O_3 avec l'hydrogène moléculaire ont été étudiées, en prêtant une attention particulière à la formation d'hydrures. Plus précisément, la dissociation de H_2 sur des surfaces avec et sans lacune a permis de mettre en évidence la stabilisation d'hydrures dans les deux cas.

La dissociation hétérolytique de la molécule de H_2 sur les surfaces de Ce_2O_3 conduit à la formation de deux espèces d'hydrogène : un hydrure et un proton, liés respectivement à un cérium et un oxygène, comme introduit dans le Chapitre Introduction (voir éq. 4). La nature des hydrogènes (hydrure ou proton) a été caractérisée par une analyse des charges de Bader. De plus, le produit de la dissociation homolytique a également été considéré dans le but d'observer si le produit de dissociation hétérolytique est susceptible d'évoluer vers le produit de dissociation homolytique, comme observé sur les surfaces de CeO_2 [37–40]. Dans le cadre de ce travail, le chemin réactionnel étudié est :



Ce_2O_3 correspond à un *slab* de Ce_2O_3 , $H_{2(g)}$ à la molécule de H_2 en phase gaz, H_2^* à la molécule physisorbée, et (H^+, H^-) et (OH, OH) correspondent respectivement aux produits de dissociation hétérolytique et homolytique.

3.4.1 Surfaces Stoechiométriques

Profil énergétique

La première étape de dissociation correspond à la physisorption de la molécule de H_2 sur la surface. Cette dernière est caractérisée d'une part par une faible énergie d'adsorption ($-0.18 \leq E_{ads}^{H_2^*} \leq -0.04 eV$), avec des effets peu significatifs sur les propriétés électroniques et structurales de la surface. Ensuite, la molécule de H_2 physisorbée évolue vers le produit de dissociation hétérolytique (H^+, H^-) en passant par un état de transition. Cette étape nécessite une énergie d'activation comprise entre 0.04 eV pour la surface $(11\bar{2}0)$ et 0.13 eV pour la terminaison $(11\bar{2}1)$. Les surfaces $(01\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$ et $(11\bar{2}1)$ conduisent à un produit de dissociation thermodynamiquement stable, avec des énergies d'adsorption comprises entre -0.25 eV pour la terminaison $(01\bar{1}1)$ et -0.61 pour $(11\bar{2}0)$. Ces valeurs indiquent de faibles énergies d'activation, et une stabilisation modérée des produits. Le fait que les surfaces étudiées ne sur-stabilisent pas le produit de dissociation les rend d'autant plus attrayantes pour des applications catalytiques. En revanche, pour la surface (0001) , le produit de dissociation (H^+, H^-) – où les sites d'adsorption correspondent à un cérium et un oxygène voisins – n'a pas été identifié. Cela peut être dû à deux principales raisons : (i) absence de minimum local correspondant à (H^+, H^-) sur la surface d'énergie potentielle, ou (ii) la surface d'énergie potentielle est très plate autour de (H^+, H^-) rendant l'algorithme des gradients-conjugués inefficace pour localiser le minimum. Par conséquent, dans le but de déterminer la stabilité d'une espèce de type (H^+, H^-), nous avons considéré la configuration où l'hydrure et le proton sont éloignés ($d_{H^+-H^-} = 5.927 \text{ \AA}$). Dans cette configuration, le cérium et l'oxygène impliqués dans des liaisons avec un hydrogène ne sont plus voisins mais proches voisins. Cela permet d'éviter la re-combinaison des deux hydrogènes qui conduit à H_2^* durant l'optimisation de géométrie. Contrairement aux autres surfaces de Ce_2O_3 , le produit de type (H^+, H^-) est endothermique de +0.97 eV pour la terminaison (0001) . Le profil énergétique est représenté sur la Figure 3.8 et les valeurs sont reportées dans le Tableau 3.6.

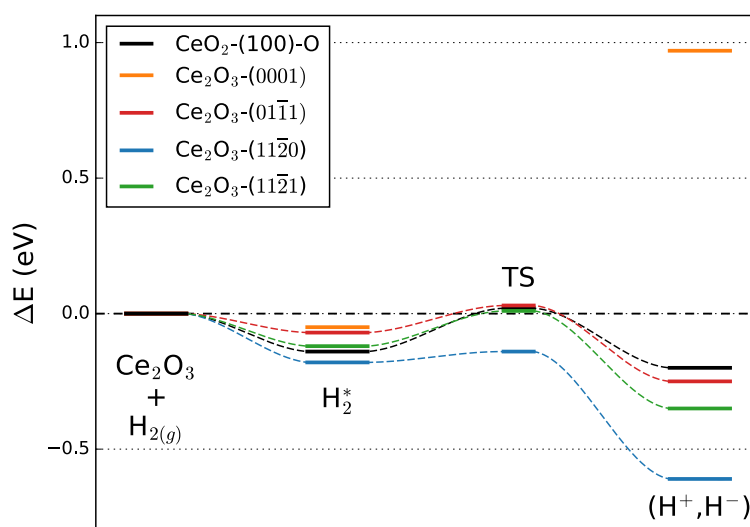


FIGURE 3.8 – Profil énergétique (en eV) de la dissociation de H_2 sur les surfaces de Ce_2O_3 . Le profil énergétique de la surface (100) -O terminée de CeO_2 est également donnée à titre de comparaison.

Contrairement aux surfaces de CeO_2 où le produit de dissociation homolytique (OH, OH) donne lieu à la réduction de deux Ce^{4+} [37–40], dans Ce_2O_3 il conduit à deux électrons laissés dans la surface du fait du caractère non-réductible des cations Ce^{3+} . En effet, l'analyse des charges de Bader de (OH, OH) (Tableau 3.7) indique que les deux électrons provenant de la molécule de H_2 sont principalement localisés sur les oxygènes liés aux hydrogènes et sur le cérium précédemment impliqué dans une liaison avec un hydrure. D'un point de vue énergétique, le produit homolytique est d'une part significativement moins stable que le produit hétérolytique, et d'autre part fortement endothermique ($0.85 \text{ eV} \leq E_{ads}^{(OH,OH)} \leq 2.86 \text{ eV}$). Ces résultats sont en faveur d'une stabilisation d'hydrures sur les surfaces de Ce_2O_3 . Il est important de noter la différence de comportement entre les surfaces de CeO_2 et Ce_2O_3 : dans le cas de CeO_2 , la dissociation de H_2 se fait selon un mécanisme hétérolytique mais conduit au produit homolytique en raison de la très forte exothermicité de (OH, OH), alors que pour Ce_2O_3 , le système ne peut évoluer vers le produit homolytique du fait de son endothermicité. Cette différence de réactivité entre la cérine oxydée (CeO_2) et celle réduite (Ce_2O_3) peut être expliquée par les caractères réductible et non-réductible de ces oxydes métalliques. En effet, alors que les oxydes réductibles comme CeO_2 favorisent un produit de dissociation homolytique, les oxydes non-réductibles comme Ce_2O_3 favorisent le mécanisme et le produit hétérolytique.

TABLEAU 3.6 – Énergie d'adsorption (en eV) des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 sur les surfaces de Ce_2O_3

	(0001)	(01 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 1)
H_2^*	-0.04	-0.07	-0.18	-0.12
TS^{hetero}	/	0.03	-0.14	0.01
(H^+ , H^-)	0.97 ^(a)	-0.25	-0.61	-0.35
(OH, OH)	2.86	1.68	0.85	1.06

^(a) L'hydrure et le proton sont éloignés ($d_{H^+-H^-} = 5.927 \text{ \AA}$) : les sites d'adsorption de cérium et d'oxygène sont second voisins.

En conclusion, les surfaces de Ce_2O_3 présentent deux principaux avantages par rapport à CeO_2 en ce qui concerne l'interaction avec H_2 . Premièrement, elles requièrent une très faible énergie d'activation pour dissocier la molécule de H_2 . Deuxièmement, elles favorisent les hydrures de surface en empêchant d'une part l'évolution du produit hétérolytique vers le produit homolytique, et d'autre part la recombinaison pour désorber la molécule de H_2 .

Effets de la température sur la stabilité du produit (H^+ , H^-)

Dans le but de déterminer la stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-) en fonction des conditions expérimentales (température et pression partielle en H_2), l'énergie libre de Gibbs a été calculée selon la formule suivante (voir Annexe B) :

$$\Delta G_{(H^+, H^-)}(T, P_{H_2}) = E_{ads}^{(H^+, H^-)} + G_{(H^+, H^-)}^{vib}(T) - \Delta \mu_{H_2}(T, P_{H_2}) \quad (3.2)$$

où $\Delta G_{(H^+,H^-)}$ est l'énergie libre de Gibbs du produit de dissociation, $E_{ads}^{(H^+,H^-)}$ son énergie d'adsorption, $G_{(H^+,H^-)}^{vib}$ correspond aux contributions vibrationnelles (équation 1.60) et $\Delta\mu_{H_2}$ est le potentiel chimique de H_2 calculé à partir des équations de Schomate et des tables thermodynamiques JANAF [41]. Concernant le terme $G_{(H^+,H^-)}^{vib}$, seules les vibrations des hydrogènes ont été prises en compte.

De manière similaire à l'énergie d'adsorption calculée en DFT, une énergie libre de Gibbs négative indique une exothermicité du produit de dissociation (H^+ , H^-), et inversement. L'énergie libre de Gibbs du produit (H^+ , H^-) en fonction de la température et de la pression partielle en H_2 pour les quatre surfaces étudiées est donnée sur la Figure 3.9. On remarque que seule la surface $(11\bar{2}0)$ stabilise le produit (H^+ , H^-). Plus précisément, le produit de dissociation est stable dans des conditions spécifiques : faible température ($T < 200K$) et forte pression partielle en H_2 ($P^{H_2} > 10^{-4}$ bar). Cela s'explique par une énergie d'adsorption trop faible pour les surfaces (0001) , $(01\bar{1}0)$ et $(11\bar{2}1)$. En effet, le calcul de l'énergie d'adsorption en DFT ne tient pas compte de la ZPE. Cette dernière est de l'ordre de +0.5 eV pour le produit (H^+ , H^-) contre +0.25 eV pour la molécule de H_2 en phase gaz. De plus, l'augmentation de la température s'accompagne d'une stabilisation de la molécule de H_2 , principalement due aux contributions entropiques rotationnelles et translationnelles. Autrement dit, l'augmentation de la température stabilise plus la molécule en phase gaz que l'adsorbat (H^+ , H^-), justifiant ainsi la stabilisation de ce dernier à de faibles températures.

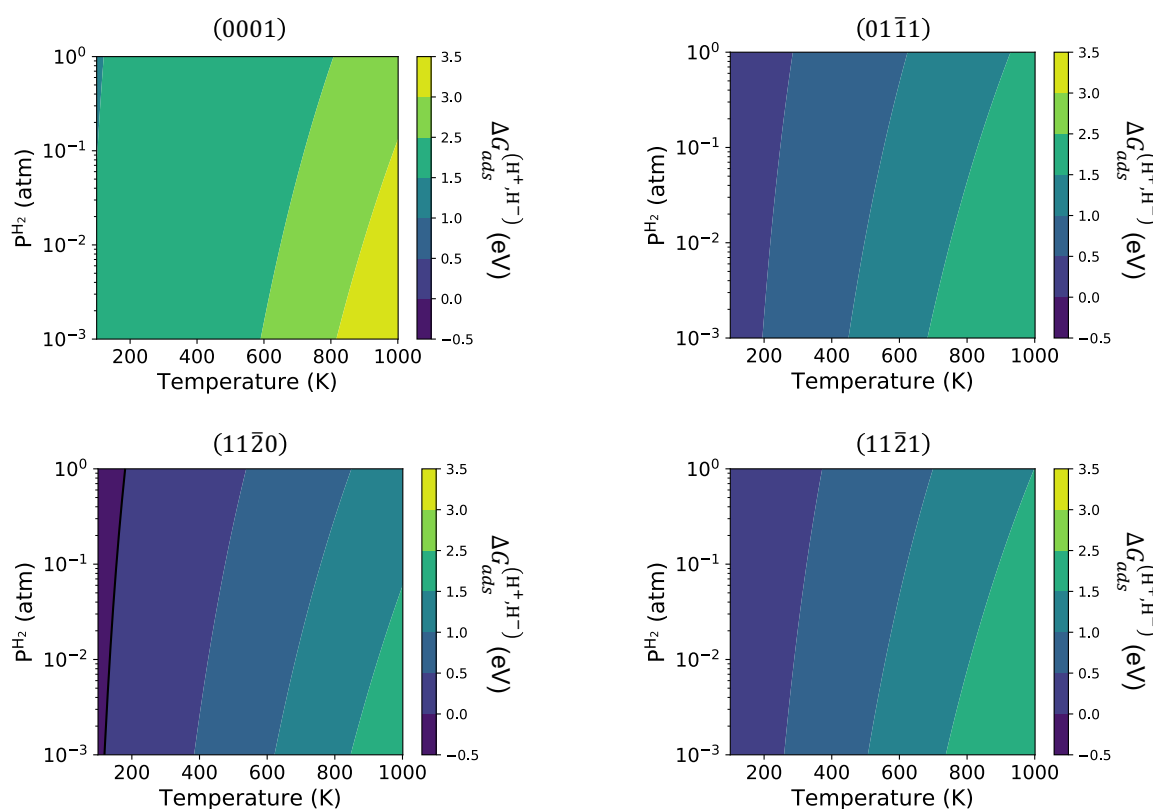


FIGURE 3.9 – Énergie libre de Gibbs (en eV) du produit de dissociation (H^+ , H^-) sur les surfaces stoechiométriques de Ce_2O_3 en fonction de la température et de la pression partielle en H_2 .

Aspects électroniques

D'un point de vue électronique, les surfaces $(01\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$ et $(11\bar{2}1)$ ont un comportement similaire durant la dissociation de H_2 et les transferts électronique sont bien identifiés par la structure électronique. Dans un premier temps, la physisorption de la molécule conduit à l'apparition d'une bande caractéristique de la molécule de H_2 comprise entre -6.0 et -7.5 eV en fonction de la terminaison considérée. À ce stade, la liaison H–H commence à être polarisée avec la formation d'un $H^{\delta+}$ et d'un $H^{\delta-}$ (Tableau 3.7). Ensuite, le système évolue vers un état de transition caractérisé par un transfert électronique de $H^{\delta+}$ vers $H^{\delta-}$ conduisant à la division de la bande moléculaire en deux bandes distinctes. Plus précisément, on observe la formation d'une large bande juste en dessous du niveau de Fermi associé à l'hydrure alors que la bande restante aux alentours de -7 eV correspond au proton. Enfin, le produit de dissociation (H^+ , H^-) marque la fin du transfert électronique avec la formation d'un hydrure et d'un proton. Plus précisément, (H^+ , H^-) est caractérisé par le resserrement de la bande de l'hydrure donnant lieu à deux pics bien définis pour le proton (-6 eV) et l'hydrure (-1 eV) (Figure 3.10).

TABLEAU 3.7 – Charges de Bader ($|e|$) des deux hydrogènes ($q_{H^{\delta+}}/q_{H^{\delta-}}$) pour les différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2

	(0001)	$(01\bar{1}1)$	$(11\bar{2}0)$	$(11\bar{2}1)$
H_2^*	+0.01 / -0.02	+0.00 / -0.02	+0.18 / -0.22	+0.13 / -0.16
TS^{hetero}	/	+0.27 / -0.40	+0.29 / -0.41	+0.30 / -0.44
(H^+, H^-)	+1.00 / -0.64 ^(a)	+1.00 / -0.64	+1.00 / -0.70	+1.00 / -0.69

^(a) L'hydrure et le proton sont éloignés ($d_{H^+ - H^-} = 5.927 \text{ \AA}$) : les sites d'adsorption de cérium et d'oxygène sont second voisins.

La terminaison (0001) est la seule surface où le produit de dissociation (H^+ , H^-) n'est pas stable. Cela conduit à un déplacement de l'énergie de Fermi de 0.8 eV en raison de la formation d'une bande correspondant à l'hydrure. Pour les trois autres terminaisons, la bande de l'hydrure se situe dans la bande de valence du *slab*, juste en dessous de l'énergie de Fermi, et par conséquent aucun déplacement de l'énergie de Fermi n'est observé. Par conséquent, l'énergie d'activation et la stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-) semblent être liées à la position de la bande associée à l'hydrure. Plus précisément, lorsque cette dernière se trouve dans la bande de valence de la surface, cela diminue l'énergie d'activation et conduit à un produit stable. Des observations similaires ont été faites dans le cas de CeO_2 [40] et pour la réaction de dégagement d'hydrogène (*Hydrogen Evolution Reaction* – HER) sur des métaux [42].

Concernant le produit de dissociation homolytique (OH, OH), les deux électrons provenant de la molécule H_2 sont laissés sur la surface du fait du caractère non-réductible des Ce^{3+} . Ces deux électrons sont localisés dans une bande située aux alentours de +2 eV, ce qui a pour conséquence de déplacer l'énergie de Fermi de l'ordre de +3 eV comparé au produit de dissociation hétérolytique (H^+ , H^-). De cette manière, l'endothermicité de (OH, OH) peut être expliquée par cet important déplacement de l'énergie de Fermi.

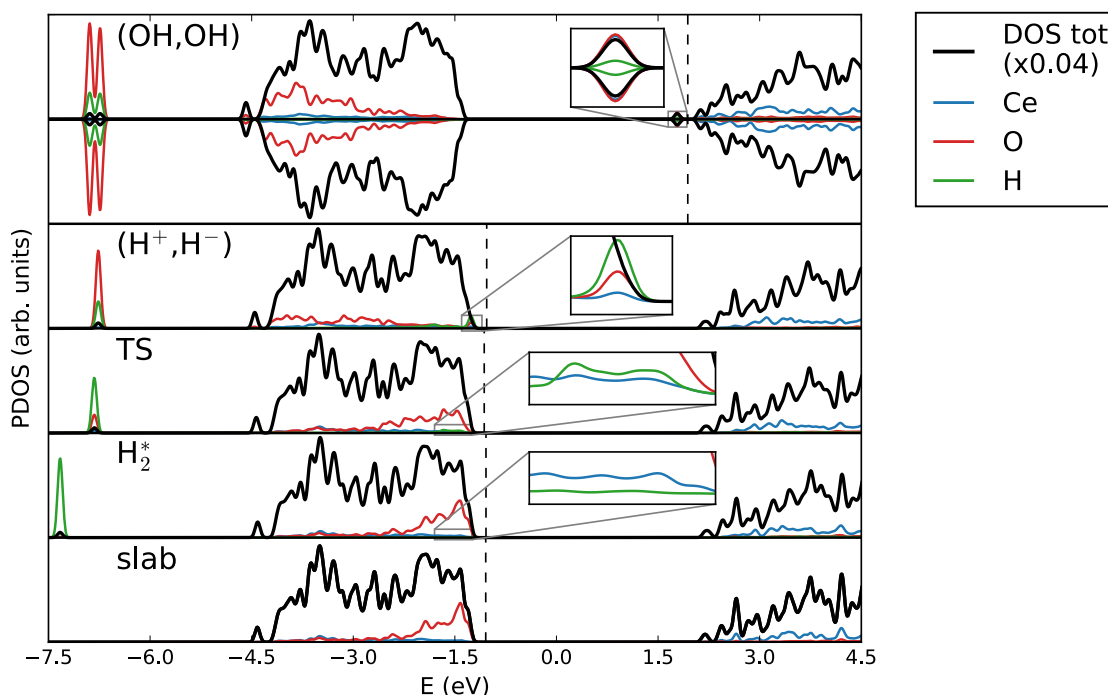


FIGURE 3.10 – DOS ($\times 0.04$) des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 pour la surface $(01\bar{1}1)$. La PDOS ($\times 1.00$) des atomes directement impliqués dans la dissociation de H_2 (Ce et O liés à un H) est également représentée. L'énergie de Fermi est représentée par une ligne en pointillé noire.

Caractérisation d'hydrures de surface : modélisation du spectre infrarouge

Les régions vibrationnelles des espèces d'hydrogène sont similaires à celles de CeO_2 . En effet, on distingue trois régions distinctes (Figure 3.11) : (i) la région correspondant aux modes de *bending* de Ce–H et O–H comprise entre 500 et 900 cm^{-1} , (ii) celle correspondant au *stretching* de Ce–H entre 900 et 1200 cm^{-1} , et (iii) la région du *stretching* de O–H entre 2600 et 3900 cm^{-1} . Cependant, par rapport à CeO_2 , le mode de *stretching* de Ce–H est déplacé vers de plus petits nombres d'ondes. Ce *red-shift* peut être expliqué par la présence de plus grandes distances Ce–H dans Ce_2O_3 : $d_{Ce-H} \approx 2.5\text{ \AA}$ contre $\approx 2.2\text{ \AA}$ dans CeO_2 . La vibration Ce–H a été observée dans des hydrures de cérium CeH_2 et CeH_3 ($750 - 1200\text{ cm}^{-1}$) [43, 44] et dans des complexes de cérium III $CeH_x(H_2)_y$ (1225 cm^{-1}) [45]. Nos résultats sont donc cohérents avec les observations expérimentales reportées pour des systèmes similaires.

Par ailleurs, l'important *red-shift* observé du *stretching* de O–H pour la surface $(01\bar{1}1)$ n'est pas causé par la présence d'une liaison hydrogène mais à une interaction entre les deux hydrogènes ($d_{H-H} = 1.412\text{ \AA}$). De la même manière que pour CeO_2 , l'intensité du mode de vibration correspondant au *stretching* Ce–H est grande. Cependant, dans le cas de Ce_2O_3 , le produit de dissociation (H^+, H^-) est stable et favorisé par rapport au produit homolytique (OH, OH). Par conséquent, l'observation d'hydrures de surface est bien plus probable sur Ce_2O_3 , rendant de ce fait possible l'assignation d'hydrures Ce–H⁻ par spectroscopie vibrationnelle.

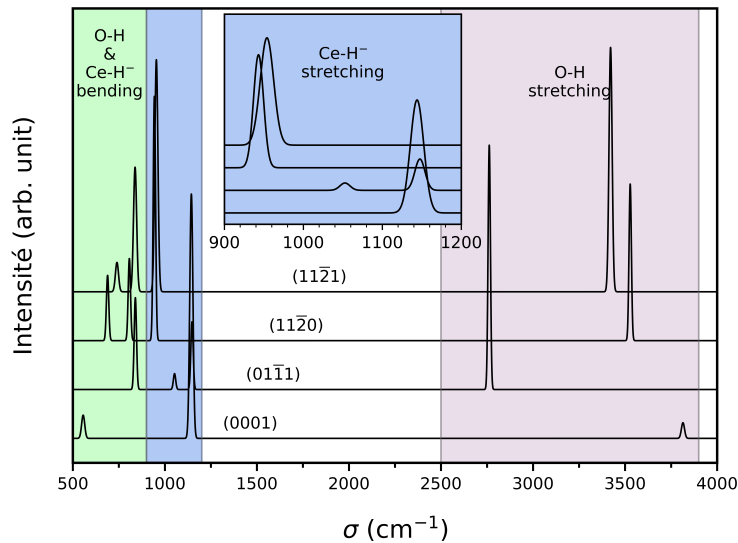
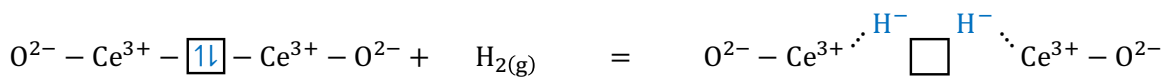


FIGURE 3.11 – Spectre infrarouge du produit de dissociation (H^+ , H^-) sur Ce_2O_3 . Pour la surface (0001), le produit de dissociation correspond à la structure où les hydrogènes sont éloignés.

3.4.2 Surfaces à Lacune d'Oxygène

La dissociation de H_2 a également été étudiée en présence d'une lacune d'oxygène. Pour le bulk, les deux types de lacunes O_{4c} et O_{6c} ont été considérées. Dans le cas des *slabs*, seules les lacunes de surface ont été étudiées. Dans ce type de système, les électrons du centre F^0 sont transférés aux hydrogènes, ce qui conduit à la formation d'un di-hydrure :



La formation d'hydrures et de di-hydrures dans le site d'une lacune d'oxygène a déjà été reporté pour des oxydes métallique peu réductibles comme MgO [46], ZrO_2 [47, 48] et Ga_2O_3 [36]. Dans le cas de Ce_2O_3 , la formation d'un di-hydrure dans une lacune d'oxygène est un processus fortement exothermique allant de -0.9 eV pour le bulk à -1.6 eV pour la surface (0001), voir Tableau 3.8. Plus précisément, l'énergie d'adsorption des di-hydrures est inversement proportionnelle à l'énergie de formation des lacunes d'oxygène. Autrement dit, la formation d'un di-hydrure est d'autant plus favorisée que la lacune est instable. Dans le *bulk*, la formation d'un di-hydrure dans une lacune de type O_{4c} est favorisée d'environ 0.4 eV par rapport à une lacune de type O_{6c} plus stable. Concernant les surfaces, pour une terminaison donnée, la stabilité des di-hydrures suit l'ordre inverse de stabilité des lacunes d'oxygène de surface et augmente dans la série : $SO_{1,v} < SO_{2,v} < SO_{3,v}$. Par ailleurs, la formation d'un di-hydrure est spontanée lorsqu'elle se situe à proximité d'un centre F^0 . Cela signifie qu'en présence de lacune d'oxygène, la dissociation de la molécule de H_2 ne nécessite aucune énergie d'activation, et ce aussi bien pour le *bulk* que pour les surfaces. Ce comportement a été reporté pour d'autres oxydes comme ZrO_2 [47].

TABLEAU 3.8 – Énergie d'adsorption (en eV) de di-hydrure dans une lacune d'oxygène dans le *bulk* et les surfaces de Ce_2O_3 .

bulk			
$2 \times 2 \times 2$		$3 \times 3 \times 3$	
-1.31 ^(a) / -0.88 ^(b)		-1.38 ^(a) / -0.96 ^(b)	
surface			
(0001)	(01 $\bar{1}$ 1)	(11 $\bar{2}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 1)
-1.63	-1.19 / -1.57	-1.63 / -1.84	-1.48 / -1.51 / -1.59

^(a) di-hydrure dans une lacune d'oxygène de type O_{4c}

^(b) di-hydrure dans une lacune d'oxygène de type O_{6c}

D'un point de vue structural, l'un des hydrogènes tend à occuper le site de la lacune, permettant ainsi de re-construire une structure de type sans défaut. La distance H-H est quant à elle comprise entre 2.083 Å pour le *bulk* (O_{4c}) et 4.121 Å pour la surface ($SO_{2,v}$). Par ailleurs, la stabilité des di-hydrures est directement liée à l'environnement géométrique des hydrures. Plus précisément, ces derniers sont d'autant plus stables lorsqu'ils sont coordonnés à un grand nombre de Ce^{3+} . En effet, de manière similaire au centre F^0 , la charge négative des hydrures est stabilisée par des interactions électrostatiques avec les cations métalliques Ce^{3+} . De cette manière, plus le nombre de Ce^{3+} dans la première sphère de coordination de l'hydrure est important, plus ce dernier sera stabilisé.

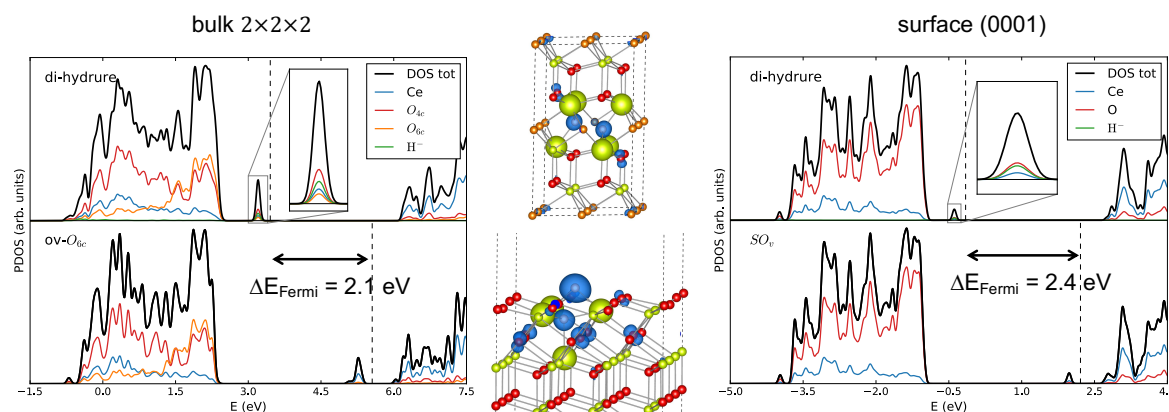


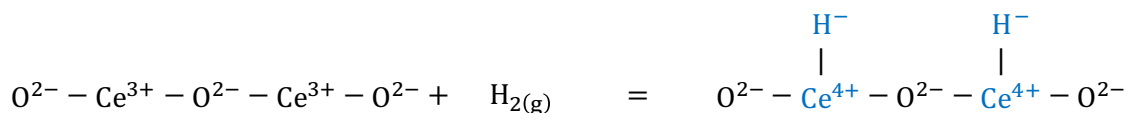
FIGURE 3.12 – (P)DOS d'une lacune d'oxygène O_{4c} pour le bulk et de surface pour la terminaison (0001) et des di-hydrures dans ces lacunes. L'énergie de Fermi est représentée par une ligne en pointillé. Les bandes les plus hautes occupées correspondant aux di-hydrures sont également représentées.

D'un point de vue électronique, les deux électrons du centre F^0 sont transférés aux hydrogènes. Cela se traduit par une disparition de la bande caractéristique du centre F^0 au profit d'une bande plus basse en énergie correspondant au di-hydrure. Plus précisément, cette bande se situe environ 0.5 eV au dessus de la bande de valence de la surface alors que la bande du centre F^0 est entre 2.5 et 3.0 eV plus haute en énergie. Par conséquent,

la diminution significative du niveau de Fermi (2.1 eV pour le *bulk* et 2.4 eV pour les surfaces) permet d'expliquer la stabilisation des di-hydrures. En effet, les états électroniques des hydrures étant plus bas en énergie que celui du centre F^0 , ces derniers tendent à stabiliser les deux électrons laissés par la lacune d'oxygène.

3.5 Ré-Oxydation Partielle des Surfaces de Ce_2O_3 par la Formation d'Hydrures

La formation de di-hydrures nécessite la présence de deux électrons qui peuvent provenir des lacunes d'oxygène. Or les sites Ce^{3+} possèdent également des électrons f disponibles pour être échangés. Ce sont ces électrons qui sont impliqués dans les processus redox ($Ce^{3+} < - > Ce^{4+}$). Une ré-oxydation partielle des surfaces stoechiométriques de Ce_2O_3 pourrait donc être envisagée, et a été étudiée par le biais de formation d'hydrures de surface :



Sur une surface stoechiométrique de Ce_2O_3 , la formation de deux hydrures conduit à l'oxydation de deux cations Ce^{3+} en Ce^{4+} . Par conséquent, dans le cadre de cette étude, des pseudo-potentiels PAW-Ce_4 ont été utilisés pour les deux cériums liés aux hydrogènes de manière à permettre une ré-oxydation des cériums. En effet, l'utilisation de pseudo-potentiels PAW-Ce_3 ne permet pas d'étudier des phénomènes d'oxydo-réduction car les électrons $4f^1$ impliqués dans de tels réactions sont gelés dans la partie de coeur. Par ailleurs, pour les terminaisons (01 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) et (11 $\bar{2}$ 1) qui présentent des sites de cériums non-équivalents, différentes configurations de Ce^{4+} ont été considérées en faisant varier la position et le type de cérium. Seules les plus stables sont reportées dans ce travail.

TABLEAU 3.9 – Énergie de ré-oxydation (en eV) des surfaces de Ce_2O_3 via la formation d'hydrures et énergie de formations (en eV) de deux hydroxydes de surfaces. Par soucis de clarté, les oxygènes O^{2-} sont notés O.

	$E_{ads}^{(H^-,H^-)}$ O-Ce ⁴⁺ H-O-Ce ⁴⁺ H-O	$E_{ads}^{(OH,OH)}$ O-Ce ³⁺ -OH-Ce ³⁺ -OH	ΔE
(0001)	3.40	2.86	0.54
(01 $\bar{1}$ 1)	2.28	1.68	0.60
(11 $\bar{2}$ 0)	1.73	0.86	0.87
(11 $\bar{2}$ 1)	2.02	1.07	0.95

D'un point de vue électronique, la ré-oxydation des surfaces conduit au transfert d'un électron du cérium vers l'hydrogène, qui se traduit par le dépeuplement de la bande $4f$ partiellement remplie de l'atome de cérium impliqué et de la formation d'une bande correspondant à H^- située juste au dessus de la bande de valence de la surface (Figure 3.13).

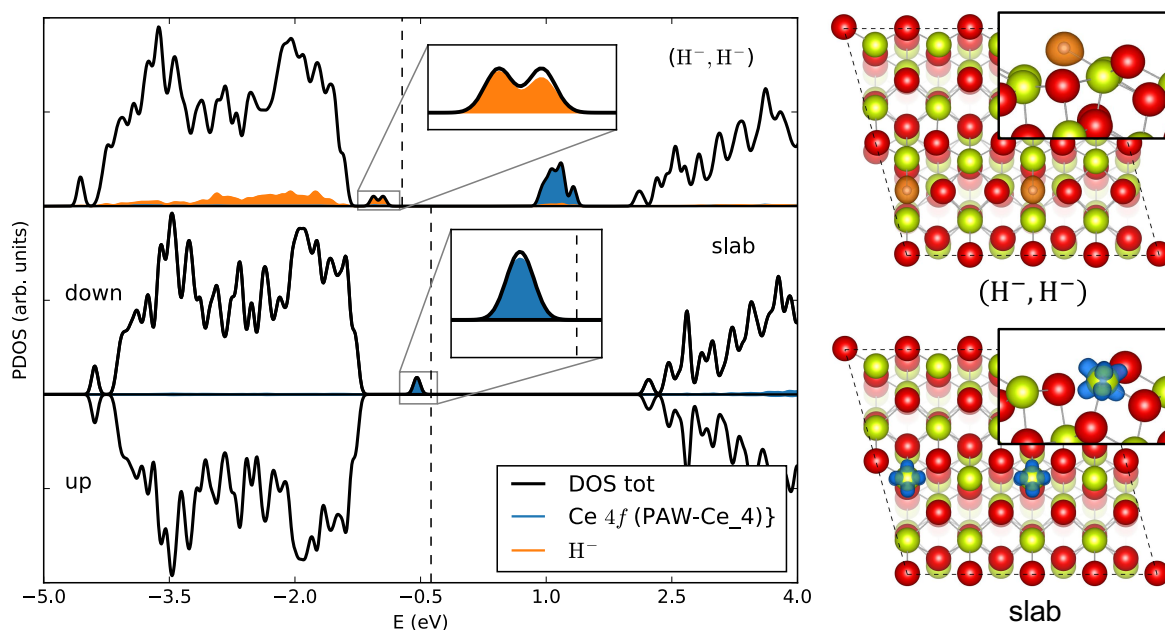


FIGURE 3.13 – (P)DOS de la ré-oxydation de la surface $(01\bar{1}1)$ via la formation d'hydrures. L'énergie de Fermi est représentée par une ligne en pointillés. Les bandes les plus hautes occupées correspondant aux orbitales $4f$ des cériums pour le *slab* et aux hydrures pour (H^-, H^-) sont également représentées.

D'un point de vue énergétique, la ré-oxydation partielle des surfaces par le biais de la formation d'hydrures est un processus fortement endothermique. En effet, les énergies de réaction sont comprises entre 1.73 eV pour la surface $(11\bar{2}0)$ et 3.40 eV pour la terminaison (0001) . On remarquera que la stabilité des surfaces oxydées est la même que pour le produit de dissociation (H^+, H^-) : $(0001) < (01\bar{1}1) < (11\bar{2}1) < (11\bar{2}0)$. Par ailleurs, la ré-oxydation partielle des surfaces est systématiquement défavorisée de plus de 0.5 eV par rapport à la formation de groupements hydroxyles. Cela signifie que lorsqu'une surface est en interaction avec de l'hydrogène, cette dernière préfère accepter les électrons de l'hydrogène plutôt que de lui en céder. Par conséquent, la ré-oxydation de Ce_2O_3 en présence d'hydrogène (via la formation d'hydrures) n'est pas envisageable.

3.6 Conclusion

En conclusion, Ce_2O_3 est un oxyde métallique non-réductible. Son caractère non-réductible est mis en avant par une importante énergie de formation de lacune d'oxygène (> 5 eV) et par la formation de centre F^0 . La stabilité de ces lacunes d'oxygène est principalement gouvernée par des interactions électrostatiques entre les deux électrons du centre F^0 et les cations Ce^{3+} adjacents. Les surfaces conservent les propriétés non-réductible du *bulk* (grande énergie de formation et centre F^0). Par ailleurs, les lacunes d'oxygène de surface sont favorisées par rapport aux lacunes de subsurface, à l'exception de la surface (0001) où le contraire est observé.

Par ailleurs, l'effet de la réduction globale de la cérique ($CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3$) a un réel im-

pact sur sa réactivité, en particulier dans la dissociation de H_2 . Premièrement, la réduction globale permet de diminuer de manière significative l'énergie d'activation de H_2 ($E_{act}^{H_2} \approx 0.1 eV$) conduisant à une réaction quasi-spontanée. En présence de lacunes d'oxygène, la dissociation de H_2 est même spontanée et conduit à la formation d'une espèce dihydrure ($2 \times Ce-H^-$). Deuxièmement, les hydrures sont systématiquement stables thermodynamiquement, à l'exception de la surface stoechiométrique (0001). Et troisièmement, contrairement à la cérine oxydée CeO_2 , le produit hétérolytique est favorisé par rapport au produit homolytique. De cette manière, la formation d'hydrures est plus favorable que celles des hydroxyles. Par ailleurs, la région vibrationnelle des hydrures de surfaces est comparable à celle de CeO_2 : entre 900 et 1200 cm^{-1} .

La cérine totalement réduite Ce_2O_3 présente donc un fort potentiel dans le domaine de la catalyse, en particulier pour des réactions de réduction comme la semi-hydrogénation des alcynes. En effet, en dissociant H_2 quasi-spontanément d'une part et en stabilisant les hydrures d'autre part, Ce_2O_3 apparaît donc comme le catalyseur idéal pour les réactions d'hydrogénation.

Concernant la ré-oxydation des surfaces, elle ne se fait pas par le biais de la formation d'hydrures. En effet, un tel mécanisme est systématiquement et fortement endothermique. Les résultats suggèrent même, qu'en présence d'hydrogène, les surfaces de Ce_2O_3 favoriseront un transfert électronique de l'hydrogène vers la surface plutôt que de la surface vers la molécule.

Références

- [1] Q. Fu, H. Saltsburg, and M. Flytzani-Stephanopoulos, “Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts,” *Science*, vol. 301, no. 5635, pp. 935–938, 2003. [95](#)
- [2] G. A. Deluga, J. R. Salge, L. D. Schmidt, and X. E. Verykios, “Renewable Hydrogen from Ethanol by Autothermal Reforming,” *Science*, vol. 303, no. 5660, pp. 993–997, 2004. [95](#)
- [3] Z. Shao and S. M. Haile, “A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells,” *Nature*, vol. 431, pp. 170–173, sep 2004. [95](#)
- [4] A. Trovarelli, *Catalysis by Ceria and Related Materials (Catalytic Science Series)*. Imperial College Press, jan 2002. [95](#)
- [5] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, “The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis,” *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 353 – 367, 1999. [95](#)
- [6] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, and A. Trovarelli, “Insights Into the Redox Properties of Ceria-Based Oxides and Their Implications in Catalysis,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, pp. 1096 – 1102, 2006. Proceedings of Rare Earths’04 in Nara, Japan. [95](#)
- [7] N. J. Lawrence, J. R. Brewer, L. Wang, T.-S. Wu, J. Wells-Kingsbury, M. M. Ihrig, G. Wang, Y.-L. Soo, W.-N. Mei, and C. L. Cheung, “Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures for Catalytic Oxidation,” *Nano Letters*, vol. 11, no. 7, pp. 2666–2671, 2011. PMID : 21627100. [95](#)
- [8] M. Nolan, S. C. Parker, and G. W. Watson, “The Electronic Structure of Oxygen Vacancy Defects at the Low Index Surfaces of Ceria,” *Surface Science*, vol. 595, no. 1, pp. 223 – 232, 2005. [95](#)
- [9] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. Da Silva, and J. Sauer, “Density-Functional Calculations of the Structure of Near-Surface Oxygen Vacancies and Electron Localization on $CeO_2(111)$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 026101, Jan 2009. [95](#), [102](#), [103](#)
- [10] N. Kumari, M. A. Haider, M. Agarwal, N. Sinha, and S. Basu, “Role of Reduced $CeO_2(110)$ Surface for CO_2 Reduction to CO and Methanol,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 30, pp. 16626–16635, 2016. [95](#)
- [11] C. Zhao and Y. Xu, “Simulated Temperature Programmed Desorption of Acetaldehyde on $CeO_2(111)$: Evidence for the Role of Oxygen Vacancy and Hydrogen Transfer,” *Topics in Catalysis*, vol. 60, pp. 446–458, May 2017. [95](#)
- [12] T. Ghoshal, P. G. Fleming, J. D. Holmes, and M. A. Morris, “The Stability of “ Ce_2O_3 ” Nanodots in Ambient Conditions : A Study Using Block Copolymer Templated Structures,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 22949–22957, 2012. [95](#)

- [13] C. M. Hamm, L. Alff, and B. Albert, “Synthesis of Microcrystalline Ce_2O_3 and Formation of Solid Solutions between Cerium and Lanthanum Oxides,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 640, no. 6, pp. 1050–1053, 2014. [95](#)
- [14] R. Verma, S. Samdarshi, S. Bojja, S. Paul, and B. Choudhury, “A Novel Thermophotocatalyst of Mixed-Phase Cerium Oxide (CeO_2/Ce_2O_3) Homocomposite Nanostructure : Role of Interface and Oxygen Vacancies,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, pp. 414 – 422, 2015. [95](#)
- [15] R. C. Merrifield, K. P. Arkill, R. E. Palmer, and J. R. Lead, “A High Resolution Study of Dynamic Changes of Ce_2O_3 and CeO_2 Nanoparticles in Complex Environmental Media,” *Environmental Science & Technology*, vol. 51, no. 14, pp. 8010–8016, 2017. PMID : 28618231. [95](#)
- [16] H. Nadaroglu, H. Onem, and A. A. Gungor, “Green Synthesis of Ce_2O_3 NPs and Determination of its Antioxidant Activity,” *IET Nanobiotechnology*, vol. 11, pp. 411–419, jun 2017. [95](#)
- [17] W. Xiao, Q. Guo, and E. Wang, “Transformation of $CeO_2(111)$ to $Ce_2O_3(0001)$ Films,” *Chemical Physics Letters*, vol. 368, no. 5, pp. 527 – 531, 2003. [96](#)
- [18] J. Höcker, J.-O. Krisponeit, T. Schmidt, J. Falta, and J. I. Flege, “The Cubic-to-Hexagonal Phase Transition of Cerium Oxide Particles : Dynamics and Structure,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 9352–9358, 2017. [96](#)
- [19] M. Zinkevich, D. Djurovic, and F. Aldinger, “Thermodynamic Modelling of the Cerium–Oxygen System,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 11, pp. 989 – 1001, 2006. [96](#)
- [20] J. L. F. Da Silva, M. V. Ganduglia-Pirovano, J. Sauer, V. Bayer, and G. Kresse, “Hybrid Functionals Applied to Rare-Earth Oxides : The Example of Ceria,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 045121, Jan 2007. [96](#)
- [21] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, “Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria : Quantum Chemical Studies Compared to Experiment,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 3949–3985, 2013. PMID : 23651311. [96](#)
- [22] G. Pacchioni, *Numerical Simulations of Defective Structures : The Nature of Oxygen Vacancy in Non-reducible (MgO , SiO_2 , ZrO_2) and Reducible (TiO_2 , NiO , WO_3) Oxides*, pp. 1–28. Cham : Springer International Publishing, 2015. [96](#), [99](#), [100](#)
- [23] M. Huntelaar, A. Booij, E. Cordfunke, R. van der Laan, A. van Genderen, and J. van Miltenburg, “The Thermodynamic Properties of $Ce_2O_{3(s)}$ from $T \rightarrow 0$ K to 1500 K,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 32, no. 4, pp. 465 – 482, 2000. [96](#)
- [24] J. L. F. Da Silva, “Stability of the Ce_2O_3 Phases : A DFT + U Investigation,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 193108, Nov 2007. [96](#)
- [25] J. Kullgren, C. W. M. Castleton, C. Müller, D. M. Ramo, and K. Hermansson, “B3LYP Calculations of Cerium Oxides,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 132, no. 5, p. 054110, 2010. [96](#)

- [26] H. Pinto, M. Mintz, M. Melamud, and H. Shaked, “Neutron Diffraction Study of Ce_2O_3 ,” *Physics Letters A*, vol. 88, no. 2, pp. 81 – 83, 1982. [96](#)
- [27] H. Bärnighausen and G. Schiller, “The Crystal Structure of A- Ce_2O_3 ,” *Journal of the Less Common Metals*, vol. 110, no. 1, pp. 385 – 390, 1985. [96](#)
- [28] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, and B. I. Lundqvist, “Electronic, Bonding, and Optical Properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from First Principles,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 115108, Aug 2001. [96](#)
- [29] M. Mikami and S. Nakamura, “Electronic Structure of Rare-Earth Sesquioxides and Oxysulfides,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 408-412, pp. 687 – 692, 2006. Proceedings of Rare Earths’04 in Nara, Japan. [96](#)
- [30] P. J. Hay, R. L. Martin, J. Uddin, and G. E. Scuseria, “Theoretical Study of CeO_2 and Ce_2O_3 Using a Screened Hybrid Density Functional,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 3, p. 034712, 2006. [96](#)
- [31] D. A. Andersson, S. I. Simak, B. Johansson, I. A. Abrikosov, and N. V. Skorodumova, “Modeling of CeO_2 , Ce_2O_3 , and CeO_{2-x} in the LDA + U Formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 035109, Jan 2007. [96](#)
- [32] J. Graciani, A. M. Márquez, J. J. Plata, Y. Ortega, N. C. Hernández, A. Meyer, C. M. Zicovich-Wilson, and J. F. Sanz, “Comparative Study on the Performance of Hybrid DFT Functionals in Highly Correlated Oxides : The Case of CeO_2 and Ce_2O_3 ,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 7, no. 1, pp. 56–65, 2011. PMID : 26606218. [96](#)
- [33] Z. Helali, A. Jedidi, O. A. Syzgantseva, M. Calatayud, and C. Minot, “Scaling Reducibility of Metal Oxides,” *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 136, p. 100, Aug 2017. [99](#), [100](#)
- [34] M. Nolan, J. E. Fearon, and G. W. Watson, “Oxygen Vacancy Formation and Migration in Ceria,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 35, pp. 3069 – 3074, 2006. Proceedings of the E-MRS Symposium P on Solid State Ionics : Mass and Charge Transport at Various Length Scales. [102](#)
- [35] J. Kullgren, K. Hermansson, and C. Castleton, “Many Competing Ceria (110) Oxygen Vacancy Structures : From Small to Large Supercells,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, no. 4, p. 044705, 2012. [102](#)
- [36] J. Vecchietti, M. A. Baltanás, C. Gervais, S. E. Collins, G. Blanco, O. Matz, M. Calatayud, and A. Bonivardi, “Insights on Hydride Formation Over Cerium-Gallium Mixed Oxides : A Mechanistic Study for Efficient H_2 Dissociation,” *Journal of Catalysis*, vol. 345, pp. 258 – 269, 2017. [104](#), [110](#)
- [37] M. García-Melchor and N. López, “Homolytic Products from Heterolytic Paths in H_2 Dissociation on Metal Oxides : The Example of CeO_2 ,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 20, pp. 10921–10926, 2014. [104](#), [106](#)

- [38] D. Fernández-Torre, J. Carrasco, M. V. Ganduglia-Pirovano, and R. Pérez, “Hydrogen Activation, Diffusion, and Clustering on $CeO_2(111)$: A DFT+U Study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 141, no. 1, p. 014703, 2014. [104](#), [106](#)
- [39] Z.-Q. Huang, L.-P. Liu, S. Qi, S. Zhang, Y. Qu, and C.-R. Chang, “Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO_2 from Theoretical Perspectives,” *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 546–554, 2018. [104](#), [106](#)
- [40] O. Matz and M. Calatayud, “Breaking H_2 with CeO_2 : Effect of Surface Termination,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 11, pp. 16063–16073, 2018. [104](#), [106](#), [108](#)
- [41] M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. T. Hu, H. Prophet, A. N. Syverud, and L. C. Walker, “JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 3, no. 2, pp. 311–480, 1974. [107](#)
- [42] E. Santos, P. Quaino, and W. Schmickler, “Theory of Electrocatalysis : Hydrogen Evolution and More,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, pp. 11224–11233, 2012. [108](#)
- [43] A. Fujimori, M. Ishii, and N. Tsuda, “Infrared and Raman Spectra of Non-Stoichiometric Cerium Hydrides,” *physica status solidi (b)*, vol. 99, no. 2, pp. 673–681, 1980. [109](#)
- [44] Z. Wu, Y. Cheng, F. Tao, L. Daemen, G. S. Foo, L. Nguyen, X. Zhang, A. Beste, and A. J. Ramirez-Cuesta, “Direct Neutron Spectroscopy Observation of Cerium Hydride Species on a Cerium Oxide Catalyst,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 28, pp. 9721–9727, 2017. PMID : 28654298. [109](#)
- [45] I. Infante, L. Gagliardi, X. Wang, and L. Andrews, “Binding Motifs for Lanthanide Hydrides : A Combined Experimental and Theoretical Study of the $MH_x(H_2)_y$ Species ($M = La-Gd$; $x = 1-4$; $y = 0-6$),” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, no. 11, pp. 2446–2455, 2009. PMID : 19281145. [109](#)
- [46] M. M. Kuklja, E. V. Stefanovich, E. A. Kotomin, A. I. Popov, R. González, and Y. Chen, “Ab Initio and Semiempirical Calculations of H^- Centers in MgO Crystals,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1885–1890, Jan 1999. [110](#)
- [47] O. A. Syzgantseva, M. Calatayud, and C. Minot, “Revealing the Surface Reactivity of Zirconia by Periodic DFT Calculations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 11, pp. 6636–6644, 2012. [110](#)
- [48] M. Youssef and B. Yildiz, “Hydrogen Defects in Tetragonal ZrO_2 Studied Using Density Functional Theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 4, pp. 1354–1365, 2014. [110](#)

Chapitre 4

Étude de la Réduction Partielle : CeO_{2-x}

« There is no subject, however complex, which, if studied with patience and intelligence will not become more complex. »

David Gordon Rohman (1964)

Dans ce chapitre, l'effet de la réduction partielle de la surface (111) de CeO_2 sur la dissociation de H_2 a été étudié par le biais de la formation de lacunes d'oxygène. Pour cela, différents taux de lacunes observés expérimentalement ont été utilisés en calculant des supercellules de différente taille : (2×2) , $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R}19.1^\circ$ et (3×3) . Deux types de lacunes, surface et subsurface, ont été considérés.

La position des sites de Ce^{3+} formés lors de la création de la lacune a une influence majeure dans la stabilité des systèmes réduits. Une étude étendue a été menée pour élucider les configurations les plus favorables. Pour chaque supercellule, les deux configurations les plus stables de chaque type de lacune ont ensuite été retenues pour étudier la dissociation de H_2 . De cette manière, l'effet du taux de lacunes ainsi que de la position des cériums réduits Ce^{3+} sur la dissociation de H_2 ont été abordés.

Les aspects énergétiques de la dissociation sont également discutés de manière à rationaliser les récentes observations expérimentales reportées dans la littérature. De plus, une caractérisation vibrationnelle des hydrures de surfaces est également donnée pour identifier les régions spectrales où l'espèce Ce-H^- pourrait être observée.

Sommaire

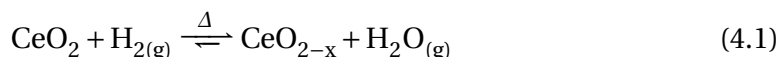
4.1 Introduction	121
4.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux	123
4.3 Formation de Lacunes d'Oxygène : Cas d'un Oxyde Réductible	124
4.3.1 Contexte et Méthodologie	124
4.3.2 Un Exemple Concret : La Supercellule ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) – R19.1°	126
4.3.3 Modèles de Lacunes Étudiés pour la Dissociation de H_2	127
4.3.4 Diagramme de Phase	130
4.4 Dissociation de H_2	131
4.4.1 Mécanisme de Dissociation	131
4.4.2 Profil Énergétique	133
4.4.3 Effet du Taux de Réduction	135
4.4.4 Effet de la Position des Ce^{3+}	136
4.4.5 Analyse Électronique	137
4.4.6 Effet de Température et de Pression	139
4.5 Caractérisation des Hydrures par Spectroscopie Infrarouge	141
4.6 Conclusion	144

4.1 Introduction

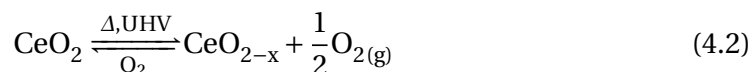
L'utilisation intensive de la cériine ces dernières années est principalement due à ses excellentes propriétés redox. Ces dernières étant intrinsèquement liées à sa facilité à échanger des oxygènes avec le milieu extérieur, la présence de lacunes d'oxygène est omniprésente dans les différentes formes d'utilisation de la cériine : poudre catalytique en catalyse hétérogène [1], couches minces ou *thin film* en *surface science* [2–4] et dans les nanoparticules [4–6]. Ces lacunes d'oxygène ainsi que les cériums réduits Ce^{3+} sont souvent considérés comme les sites catalytiquement actifs des surfaces [7–9]. Par conséquent, le contrôle des lacunes d'oxygène est intimement lié aux propriétés catalytiques.

Avec le développement des techniques expérimentales, il est désormais possible de contrôler la composition, c'est à dire le taux de lacunes [10, 11]. Il existe deux principales méthodes pour obtenir des lacunes d'oxygène :

- l'hydrogénation des surfaces par hydrogène moléculaire ou atomique, qui conduit à la formation de lacunes via la désorption d'eau :



- et l'*annealing*, ou recuit, des surfaces en ultravide (*Ultra High Vacuum* – UHV) :



De manière générale, la première méthode est utilisée pour les poudres catalytiques alors que la seconde est plus réservée aux *thin films*.

Concernant la caractérisation expérimentale des phases de CeO_{2-x} et des lacunes d'oxygène, il est possible de : (i) mesurer la quantité de O_2 échangée avec le milieu (*Oxygen Storage Capacity* – OSC) [12–14], (ii) déterminer l'arrangement périodique des lacunes (*Low Energy Electron Diffraction* – LEED) [15–17], (iii) déterminer le type de lacune (*Scanning Tunneling Microscopy* – STM) [18–21] et (iv) le taux de lacunes (*X-ray Photoemission Spectroscopy* – XPS) [22–24].

La formation de lacunes d'oxygène dépend de deux principaux facteurs : la forme (facettes exposées) et la taille de la particule. En effet, expérience et théorie ont montré la relation surface–structure–réductibilité [1, 25–27]. Autrement dit, la formation de lacunes d'oxygène est surface dépendante, et est favorisée dans la série : *bulk* < (111) < (100) < (110). De plus, l'énergie de formation de lacune d'oxygène diminue avec la taille des nanoparticules [28]. Par ailleurs, le profil de distribution des lacunes d'oxygène en fonction de la profondeur est maximum à la surface et diminue graduellement dans le *bulk* [10].

D'un point de vue théorique, l'approche PBE+U consistant à appliquer un potentiel de Hubbard U pour localiser les électrons laissés par la lacune d'oxygène dans les orbitales Ce 4*f* est la plus répandue. Dans cette approche, le choix du paramètre U est arbitraire et est choisi empiriquement de manière à reproduire au mieux les propriétés observés expérimentalement (paramètres de maille, *band gap*, ...). Il est communément admis qu'une valeur de U = 4.5–5 eV [29, 30], est un bon compromis concernant les différentes propriétés structurales, énergétiques et électroniques de CeO_2 . Bien que la valeur du potentiel de Hubbard appliqué aux orbitales 4*f* a un réel impact sur l'énergie de formation, il ne

modifie pas l'ordre de stabilité des lacunes [30]. De manière similaire, le choix de la fonctionnelle affecte l'énergie de formation mais ne change pas la tendance énergétique des lacunes [30–33]. Ainsi, si les paramètres de calcul affectent la formation de lacunes d'un point de vue quantitatif, l'interprétation qualitative, elle, reste indépendante du choix du paramètre U et de la fonctionnelle [34].

La **formation de lacunes d'oxygène** sur la surface (111) a été très étudiée tant d'un point de vue théorique qu'expérimental. En 2007, Torbrügge et al. [35] ont mis en évidence que les lacunes d'oxygène de subsurface étaient plus stables que celles de surface. Ces résultats ont été confirmés peu après par les calculs de Ganduglia-Pirovano et al. [31]. Par ailleurs, du fait de sa forte réductibilité, la surface (111) possède un diagramme de phase complexe faisant intervenir différents arrangements périodiques de lacunes d'oxygène :

- $CeO_{1.75}$: (2×2) [35]
- $CeO_{1.71}$: $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ [10, 36, 37]
- $CeO_{1.67}$: $(\sqrt{7} \times \sqrt{3}) - R19.1^\circ$ [38], $(\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - R30^\circ$ [38, 39] et (3×3) [10, 37, 40]
- et $CeO_{1.5}$: (1×1) [38, 41–43] et (4×4) [10, 37, 39, 44] correspondant respectivement aux surfaces (0001)-A- Ce_2O_3 (structure hexagonale) et (111)-C- Ce_2O_3 (structure cubique centré)

En plus de ces arrangements périodiques, des agrégats de lacunes, correspondant à des trimères de formes triangulaires et à des clusters linéaires, ont également été observés [18, 45–47]. La nature de ces clusters de lacunes a fortement été débattue ces dernières années : observation due non pas à des lacunes mais à des impuretés de fluor [48], rôle des groupements hydroxyle dans la stabilisation des agrégats de lacunes [49], contradiction entre les résultats expérimentaux et théoriques concernant la stabilité relative des trimères et des *clusters* linéaires [50], nature des *clusters* de lacunes [51], ...

La synergie entre expérience et théorie apparaît indispensable pour comprendre les mécanismes de formation de lacunes d'oxygène et leurs effets sur la réactivité de surface.

L'effet des lacunes d'oxygène sur la dissociation de H_2

Récemment, Wu et al. [52] ont observé pour la première fois des hydrures sur des surfaces d'oxydes de cérium réduites (CeO_{2-x}). Plus précisément, ils ont identifié la signature vibrationnelle de ces espèces en utilisant une méthode de spectroscopie sophistiquée : la diffusion inélastique des neutrons (*Inelastic Neutron Scattering* – INS). De plus, leurs résultats indiquent que la présence de lacunes d'oxygène est nécessaire à l'observation d'hydrures sur CeO_2 , et par conséquent à leur stabilisation. Ces résultats sont cohérents avec les travaux théoriques de Huang et al. [53] qui ont montré la stabilisation du produit de dissociation hétérolytique, et donc d'hydrures, sur les surfaces réduites (100) et (110). Concernant la surface (111), les observations expérimentales de Werner et al. [54] mettent en évidence une différence de comportements entre les surfaces stoechiométriques (CeO_2) et réduites (CeO_{2-x}). En effet, il apparaît clairement que la dissociation de H_2 sur la surface stoechiométrique (111) conduit à des groupements hydroxyles stables localisés à la surface, alors que dans le cas de surfaces réduites, l'hydrogénation donne lieu à différentes espèces d'hydrogène de stabilité inégale et réparties en surface et en profondeur du matériau. Bien que les espèces de surfaces aient été caractérisées par spectroscopie IR comme étant des hydroxyles, les espèces moins stables situées en profondeur

n'ont pas encore été identifiées. Cependant, les auteurs suggèrent que ces hydrogènes moins stables soient des hydrures stabilisés par les lacunes d'oxygène. Par ailleurs, l'absence d'étude systématique dans la littérature sur la dissociation du dihydrogène sur des surfaces (111) réduites est un frein à la compréhension du mécanisme de dissociation sur de tels systèmes, et plus généralement à leurs interactions avec la molécule de H_2 .

Objectifs

Dans ce contexte, la compréhension du mécanisme de dissociation de H_2 , et plus généralement les interactions des espèces d'hydrogène avec la surface (111) partiellement réduite apparaît comme indispensable pour rationaliser les observations expérimentales et développer de nouveaux matériaux à base de CeO_2 aux propriétés catalytiques spécifiques. D'un point de vue théorique, l'étude de la dissociation de H_2 sur des surfaces localement réduites nécessite une étude préalable sur la formation de lacunes d'oxygène. Dans cette Thèse, la formation de lacunes d'oxygène a été abordée et la stabilité des différentes configurations de lacunes a été déterminée (voir l'Annexe C pour plus de détails). La dissociation de H_2 a ensuite été étudiée de manière systématique pour différents taux et type de lacunes d'oxygène. De cette manière, l'effet du taux de lacunes et la position des Ce^{3+} ont été pris en compte. L'aspect énergétique de la dissociation a été discuté en rapport aux récentes observations expérimentales de Wu et al. [52] et Werner et al. [54] et une caractérisation vibrationnelle des hydrures de surface est donnée.

4.2 Cristal et Surfaces : Modèles Structuraux

Contrairement à Ce_2O_3 , la cérine partiellement réduite conserve la structure cristalline fluorite de CeO_2 . Par conséquent, la structure optimisée du *bulk* stoechiométrique de CeO_2 ($a = 5.495 \text{ \AA}$) a été utilisée pour construire la surface (111). Notre *slab* de la surface (111) est composé de quatre couches de CeO_2 (Figure 4.1). Cette épaisseur du *slab* est suffisant pour converger l'énergie de surface à $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ (voir Annexe A) et assure un bon compromis entre la qualité du modèle de surface et le coût computationnel. La moitié inférieure a été gelée afin de reproduire la rigidité du *bulk*. Les oxygènes de surface (*Surface Oxygen* – SO) et ceux de subsurfaces (*SubSurface Oxygen* – SSO) correspondent respectivement aux première et troisième couches atomiques. Les atomes de cérium pouvant être réduits via la formation de lacunes d'oxygène sont ceux des deuxième et cinquième couches atomiques.

Différentes tailles de supercellules ont été considérées de manière à étudier l'influence du taux de lacunes sur la dissociation de H_2 : (2×2) , $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$ et (3×3) . Les modèles de surfaces (2×2) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$ correspondent à des périodicités de lacunes d'oxygène observées expérimentalement alors que le *slab* (3×3) a été utilisé pour modéliser une lacune isolée. Pour les supercellules (2×2) et (3×3) , une lacune d'oxygène a été considérée, alors que pour le *slab* $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$, une et deux lacunes d'oxygène ont été considérées. Ainsi, les taux de lacunes étudiés sont compris entre $\Theta = \frac{1}{9}$ pour la supercellule (3×3) et $\Theta = \frac{2}{7}$ pour $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$.

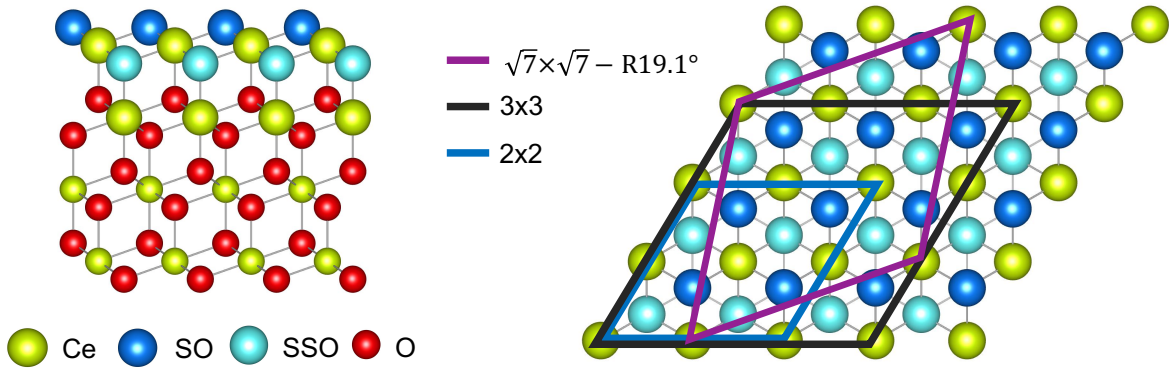
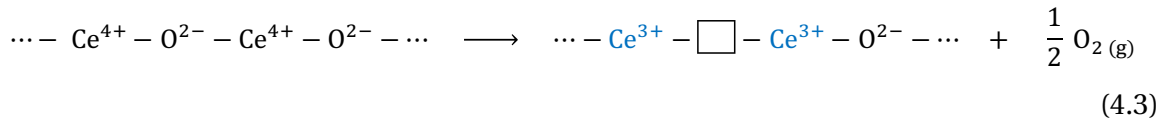


FIGURE 4.1 – Vue de profil et de dessus de la surface (111). Les atomes de cérium (Ce) et d’oxygène (O) sont respectivement représentés par des sphères jaunes et rouges, et les oxygènes de surface (SO) et ceux de subsurface (SSO) sont illustrés par des sphères bleu et bleu-cyan.

4.3 Formation de Lacunes d’Oxygène : Cas d’un Oxyde Réductible

4.3.1 Contexte et Méthodologie

L’oxyde de cérium CeO_2 étant un oxyde métallique réductible, la formation d’une lacune d’oxygène conduit à la réduction de deux Ce^{4+} en Ce^{3+} [55, 56] :



La formation de lacunes d’oxygène est ainsi directement liée aux propriétés redox de la cériine, et il existe de nombreux travaux sur la compréhension de la formation de lacunes d’oxygène dans l’oxyde de cérium, aussi bien pour le *bulk* que pour les surfaces. En particulier, il a été montré que la position des atomes de cérium réduits affectait de manière significative la stabilité des lacunes d’oxygène [31, 57]. Il est donc nécessaire de considérer les différentes configurations pour rendre compte des propriétés liées à la formation de lacunes d’oxygène. Par conséquent, la modélisation de systèmes réduits doit faire face à deux principaux problèmes : (i) la position des lacunes d’oxygène et (ii) la distribution des atomes de cérium réduits (voir Figure 4.2 par exemple). Le nombre de configurations possibles dépend directement du nombre de lacunes formées et du nombre de cériums pouvant être réduits. Autrement dit, la dimensionnalité du problème, c’est à dire le nombre de configurations possibles, augmente avec la taille de la supercellule et le nombre de lacunes et se résume à un simple problème de combinatoire :

$$\begin{aligned} N_{conf}^{tot} &= N_{conf}^{O_v} \times N_{conf}^{Ce^{3+}} \\ &= \frac{N_O^{tot}!}{N_{O_v}! (N_O^{tot} - N_{O_v})!} \times \frac{N_{Ce}^{tot}!}{N_{Ce^{3+}}! (N_{Ce}^{tot} - N_{Ce^{3+}})!} \end{aligned} \quad (4.4)$$

où $N_{conf}^{O_v}$ et $N_{conf}^{Ce^{3+}}$ sont respectivement les nombres de configurations de lacunes et de positions des cations Ce^{3+} , N_O^{tot} et N_{O_v} correspondent au nombre d’oxygènes susceptibles de

former une lacune et au nombre de lacunes considérées, $N_{\text{Ce}}^{\text{tot}}$ et $N_{\text{Ce}^{3+}}$ sont les nombres de cériums Ce^{4+} pouvant être réduits et le nombre de cériums réduits.

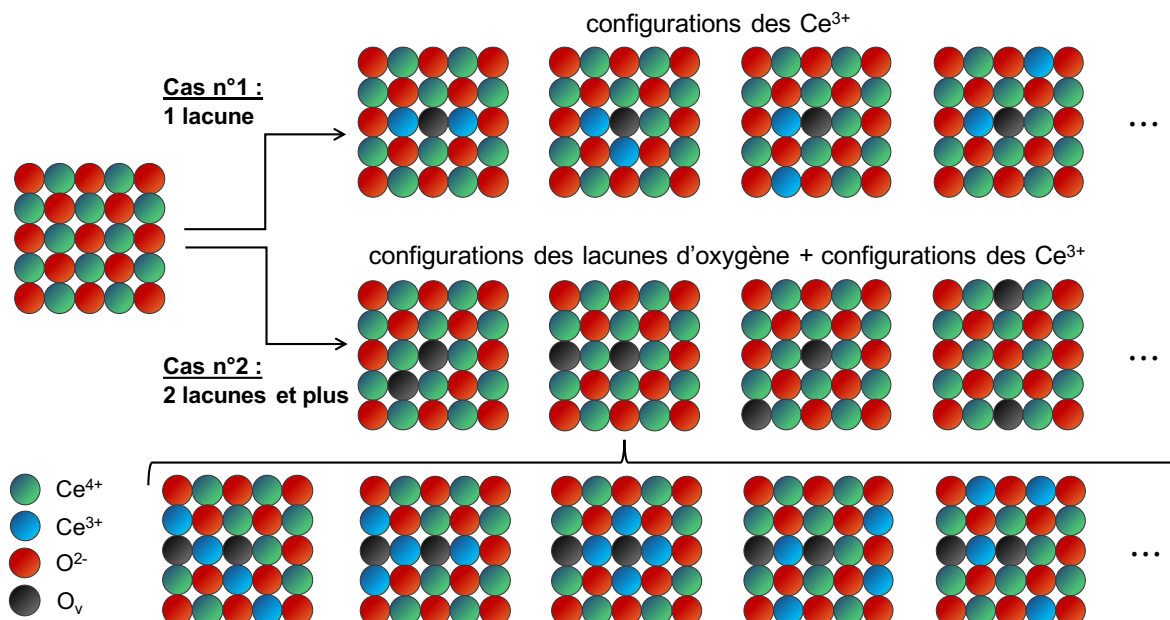


FIGURE 4.2 – Représentation schématique des différentes configurations liées à la formation de lacunes d’oxygène (O_v) dans CeO_2 .

Un grand nombre de configurations sont en réalité équivalentes du fait des opérations de symétrie du cristal, on parle alors de dégénérescence. Cela permet de conserver une dimensionnalité raisonnable (jusqu’à une centaine de configurations) pour de petits systèmes. En revanche, cette dernière explose lorsque la taille du système augmente, en particulier lorsque plusieurs lacunes par supercellule sont considérées. Dans ce contexte, la prédiction de la stabilité des lacunes d’oxygène dans CeO_2 est un réel challenge. Murgida et al. [58] ont développé un modèle utilisant l’environnement structural des lacunes et des cériums réduits pour prédire les énergies de formation de lacunes dans le *bulk* de CeO_2 . De manière similaire, Sutton et al. [59] ont mis en évidence différentes corrélations structurales et énergétiques pour la surface (111). Neyman et al. [60, 61] ont quant à eux proposé un modèle permettant de prédire les configurations de Ce^{3+} les plus stables dans les nanoparticules de CeO_2 à partir de la magnétisation des atomes de cérium. En revanche, à notre connaissance, il n’existe pas de modèle de prédiction de stabilité des lacunes d’oxygène pour les surfaces de CeO_2 . La modélisation des systèmes possédant plusieurs lacunes apparaît donc comme un réel défi.

Dans ce contexte, nous avons utilisé une nouvelle méthode basée sur le *machine-learning* permettant d’étudier ces systèmes complexes. Plus précisément, dans le cas de la surface $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R}19.1^\circ$ avec deux lacunes, nous avons construit un modèle de réseau de neurones artificiels (*Artificial Neural Network* – ANN) pour prédire les énergies de formation de lacunes à partir des positions des lacunes et des cériums réduits. Les détails concernant cette approche ANN sont donnés dans l’Annexe C.

Par ailleurs, les études théoriques sur la réactivité des surfaces partiellement réduites

CeO_{2-x} se concentrent principalement sur la configuration la plus stable. Or, d'autres configurations susceptibles d'être plus réactives, car moins stables, sont accessibles dans les conditions expérimentales de températures. Une approche statistique, décrite dans l'Annexe C, a été utilisée pour déterminer la probabilité d'une configuration en fonction de la température. En particulier, nous avons montré que seul la prise en compte de l'ensemble des configurations des lacunes et des cériums réduits permet de rendre compte des structures observées expérimentalement. De plus, nos résultats montrent que la configuration la plus stable n'est pas nécessairement en proportion majoritaire (voir l'Annexe C pour l'étude des probabilités des configurations des différents modèles de lacunes).

4.3.2 Un Exemple Concret : La Supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$

La supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ illustre très bien la complexité de la modélisation de lacunes d'oxygène sur CeO_2 . En effet, le nombre de configurations possibles augmente exponentiellement avec le nombre de lacunes : on passe d'un système à 50 configurations pour une lacune à 5005 pour deux lacunes. Par conséquent, les systèmes à deux lacunes ou plus mettent en évidence les limites de calculer systématiquement toutes les configurations par la DFT du fait du coût computationnel que cela représente. Pour cette raison l'étude des surfaces partiellement réduites se limite souvent à l'étude de la configuration la plus stable. Cependant, dans certains cas, la configuration de Ce^{3+} la plus stable ne permet pas d'expliquer la réactivité et/ou les observations expérimentales.

La formation d'une lacune d'oxygène sur la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ conduit à deux configurations de lacunes non-équivalentes : une lacune de surface et une de subsurface. Chacune de ces lacunes possédant 25 configurations de Ce^{3+} , l'étude de l'ensemble de ces configurations reste raisonnable en DFT. On remarque que les lacunes de subsurface sont plus stables que celles de surface (Figure 4.4). Cependant, la différence d'énergie entre la configuration de Ce^{3+} la plus stable d'une lacune de surface et celle de subsurface étant relativement faible, la probabilité d'observer une lacune de surface n'est pas négligeable (entre 10 et 20 % en fonction de la température). Il apparaît donc important de ne pas négliger ces dernières lors de l'étude de la réactivité de surfaces localement réduites. Une analyse plus détaillée de l'étude de la formation de lacunes sur $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ est donnée dans l'Annexe C.

L'étude de la formation de deux lacunes d'oxygène sur la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ est beaucoup plus complexe et a nécessité le développement d'un modèle ANN pour calculer les énergies des différentes configurations de Ce^{3+} (voir l'Annexe C pour plus de détails). En effet, la formation de deux lacunes d'oxygène conduit à 5 configurations non-équivalentes de lacunes (positions relatives des lacunes d'oxygène) représentées sur la Figure 4.3, et possédant chacune 1001 configurations de Ce^{3+} . On remarque que les énergies des structures sont beaucoup plus éparpillées et sont comprises dans un intervalle de 2 eV. Si l'on ne considère que la configuration de Ce^{3+} la plus stable, on remarque que les structures S1 (deux lacunes de surface), S2 (deux lacunes de subsurface) et S3 (une lacune de surface et l'autre de subsurface) sont quasi-isoénergétiques. Par conséquent, il est attendu que ces trois structures soient en proportions équivalentes. Or Matolín et al. [10] n'ont observé expérimentalement que la structure S3, ce qui n'est pas en accord avec l'iso-énergéticité des trois structures S1, S2 et S3. Par conséquent, la prise en compte de la

configuration de Ce^{3+} la plus stable ne permet pas de rendre compte des résultats expérimentaux. En revanche, lorsque l'on considère l'ensemble des configurations de Ce^{3+} de chaque structure, la structure S3 est largement favorisée avec plus de 70% de probabilité (Figure 4.3) ce qui est en parfait accord avec les observations expérimentales.

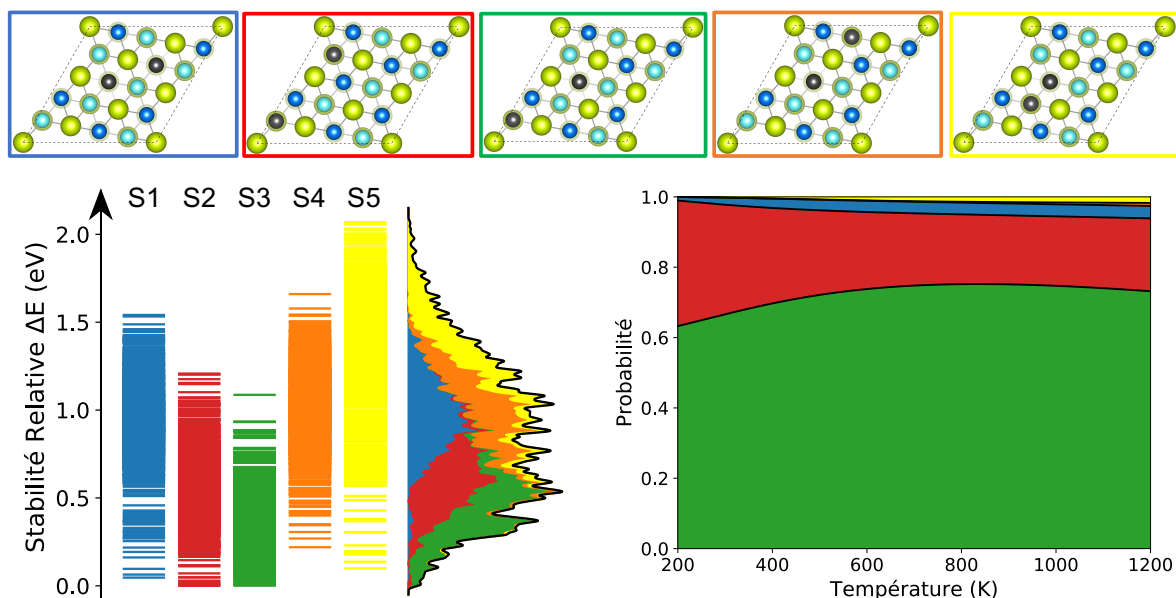


FIGURE 4.3 – Structures, énergie relatives et probabilités des cinq configurations de deux lacunes d'oxygène pour la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ avec deux lacunes d'oxygène. Les lacunes d'oxygène sont représentées par des boules noires.

4.3.3 Modèles de Lacunes Étudiés pour la Dissociation de H_2

Pour les supercellules (2×2) , $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ et (3×3) la formation d'une lacune de surface et de subsurface a été étudiée de manière systématique. Plus précisément, la totalité des configurations de Ce^{3+} a été étudiée (voir Figure 4.4 et Annexe C) et seules les deux configurations les plus stables pour chaque type de lacune (surface et subsurface) ont été retenues pour l'étude de la dissociation de H_2 . Concernant le modèle $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ contenant deux lacunes d'oxygène, seules les configurations S2 et S3 ont été étudiées en considérant uniquement la configuration de Ce^{3+} la plus stable. Les propriétés structurales et énergétiques des différents modèles de lacunes sont résumées dans le Tableau 4.1.

L'étude de différentes configurations de Ce^{3+} permet d'aborder entre autres l'effet de la stabilité de la lacune et l'effet local de la réduction, c'est à dire si le fait d'avoir un Ce^{4+} ou Ce^{3+} change la réactivité de la dissociation de H_2 .

TABLEAU 4.1 – Paramètres de maille (a et b en Å, α et β en °), aire (en nm²), points k, nombre de lacunes d’oxygène par supercellule (N_{O_v}), taux de lacunes (Θ), stoechiométrie et énergie de formation de lacune d’oxygène (en eV) de la configuration de Ce^{3+} la plus stable ($E_{O_v^1}^f$) et de la seconde plus stable ($E_{O_v^2}^f$) pour les différents modèles de surfaces.

	(2×2)		$(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$				(3×3)	
paramètres de maille	a = b = 7.777 $\alpha = \beta = 60^\circ$		a = b = 10.287 $\alpha = \beta = 60^\circ$				a = b = 11.665 $\alpha = \beta = 60^\circ$	
aire	0.52		0.91				1.17	
k-points	3x3x1		2x2x1				2x2x1	
N_{O_v}	1		1		2		1	
Θ	$\frac{1}{4}$		$\frac{1}{7}$		$\frac{2}{7}$		$\frac{1}{9}$	
stoechiométrie	CeO _{1.75}		CeO _{1.86}		CeO _{1.71}		CeO _{1.89}	
	SO _v	SSO _v	SO _v	SSO _v	S1	S2	SO _v	SSO _v
$E_{O_v^1}^f$	2.43	2.04	2.22	2.01	2.09	2.11	2.24	1.99
$E_{O_v^2}^f$	2.70	2.19	2.27	2.13	/	/	2.27	2.11

Pour les surfaces (2×2) et (3×3) , les énergies de formation ainsi que l’ordre de stabilité des différentes configurations de Ce^{3+} sont en parfait accord avec les travaux de Ganduglia-Pirovano et al. [31], Jerratsch et al. [62] et Sutton et al. [59]. Il est intéressant de remarquer les similitudes observées entre les lacunes de surface et subsurface, et ce pour les trois supercellules étudiées :

- aucun Ce^{3+} n’est présent dans la première sphère de coordination de la lacune pour la configuration de Ce^{3+} la plus stable,
- et au moins un Ce^{3+} est présent dans la première sphère de coordination de la lacune pour la seconde configuration la plus stable.

Cette différence systématique entre la configuration la plus stable et la seconde plus stable permet ainsi d’étudier l’effet de l’état d’oxydation du cérium (Ce^{4+} ou Ce^{3+}) sur la dissociation de la molécule de H_2 .

Dans la suite, on utilisera la notation n_m pour décrire la position des cations Ce^{3+} , où n représente sa couche de coordination par rapport à la lacune et m sa couche cationique. Par exemple, la notation $1_1 - 1_2$ indique que les deux Ce^{3+} sont dans la première sphère de coordination de la lacune et que l’un est situé dans la première couche cationique et l’autre dans la seconde.

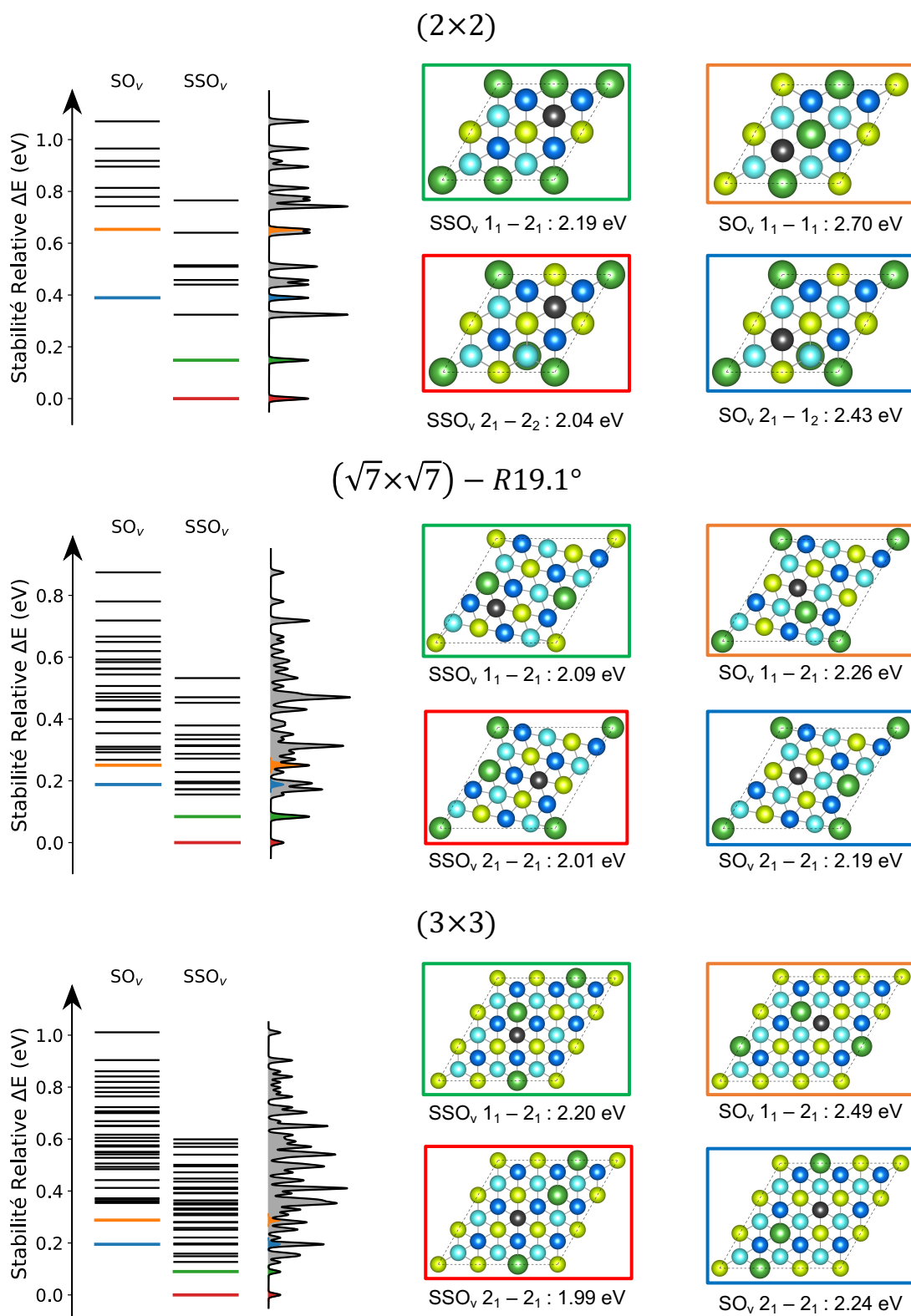


FIGURE 4.4 – Énergie relative et dégénérescence des différentes configurations de Ce^{3+} d'une lacune d'oxygène pour les supercellule (2 × 2), $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ et (3 × 3). Les structures des deux configurations de Ce^{3+} les plus stables sont également représentées. Les atomes de Ce^{4+} et Ce^{3+} sont respectivement représentés par des boules jaunes et vertes et les lacunes d'oxygène par des boules noires. Concernant les oxygènes, le code couleur est identique à celui de la Figure 4.1.

4.3.4 Diagramme de Phase

Le diagramme de phase de la surface (111) représenté sur la Figure 4.5 a été calculé à partir des énergies de formation de lacune d'oxygène des différentes supercellules étudiées (voir l'Annexe C pour l'étude des *slabs* $(1 \times 1) - 1 \times O_v$ et $(2 \times 1) - 1 \times O_v$). Pour cela, seule l'énergie de formation la plus stable de chaque supercellule a été considérée pour calculer la variation de l'énergie libre de surface. Pour plus de détails concernant la construction du diagramme, voir l'Annexe B.

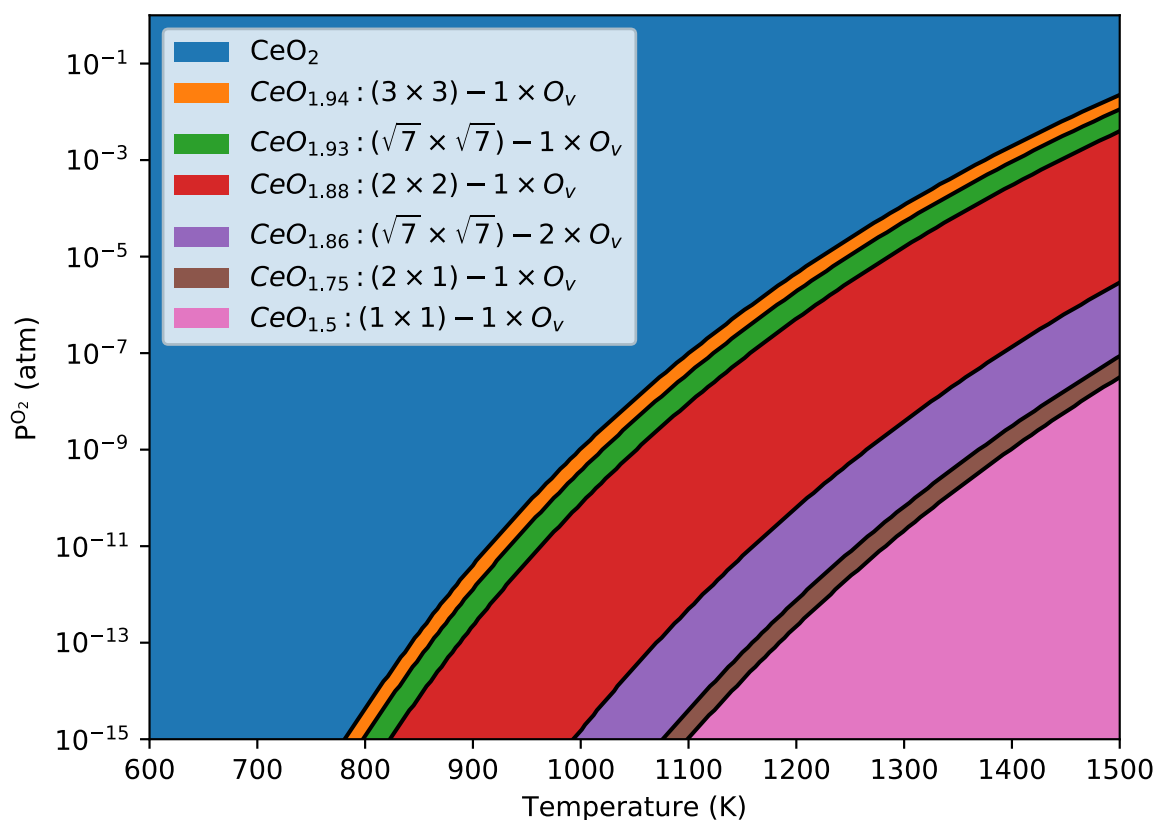


FIGURE 4.5 – Diagramme de phase de la surface (111) pour les différents taux de lacunes étudiés.

Le diagramme de phase indique clairement que la réduction de la surface (111) augmente avec les conditions réductrices du milieu : une température élevée et/ou une pression partielle en O_2 faible augmente le taux de lacunes d'oxygène. Ainsi, on distingue trois régions distinctes sur le diagramme de phase de la surface (111) :

- en conditions faiblement voire non-réductrices (partie haute-gauche du diagramme), la surface stoechiométrique est favorisée
- en conditions réductrices (partie intermédiaire du diagramme), la formation de lacunes d'oxygène est favorisée thermodynamiquement, en particulier les phases correspondant aux arrangements de lacunes périodiques $(2 \times 2) - 1 \times O_v$ et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - 2 \times O_v$
- en conditions fortement réductrices (partie basse-droite du diagramme), la formation d'une couche Ce_2O_3 sur CeO_2 est favorisée

Par ailleurs, les faibles concentrations de lacunes ($CeO_{1.94}$ et $CeO_{1.93}$) représentent une faible proportion du diagramme de phase. En revanche, les arrangements périodiques de lacunes d'oxygène $(2 \times 2) - 1 \times O_v$ ($CeO_{1.88}$), $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.2^\circ - 2 \times O_v$ ($CeO_{1.86}$) et $(1 \times 1) - 1 \times O_v$ ($CeO_{1.5}$) représentent près de la moitié du diagramme de phase dans les gammes de température et pression étudiées (Figure 4.5). Ces trois arrangements périodiques de lacunes d'oxygène sont les seuls à avoir été observés expérimentalement [35–38, 43] ce qui explique pourquoi ces phases sont prédominantes dans le diagramme de phase de la surface (111).

4.4 Dissociation de H_2

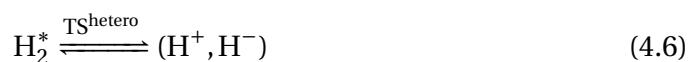
4.4.1 Mécanisme de Dissociation

Après avoir préalablement déterminé les deux configurations de Ce^{3+} les plus stables pour chaque lacune d'oxygène de surface et subsurface, la dissociation de la molécule de H_2 dans ces lacunes a été étudiée en considérant un mécanisme en trois étapes :

- (1) Physisorption du dihydrogène :



- (2) Dissociation hétérolytique conduisant à la formation d'un hydruure dans la lacune et d'un proton lié à un oxygène :



- (3) Transfert de l'hydruure vers un oxygène :



où CeO_{2-x} représente la surface partiellement réduite, $H_{2(g)}$ la molécule de dihydrogène en phase gaz, H_2^* la molécule de H_2 physisorbée et (H^+, H^-) et (OH, OH) sont respectivement les produits de dissociation hétérolytique et homolytique.

La dissociation hétérolytique de la molécule de H_2 sur la surface (111) partiellement réduite conduit à la formation de deux espèces d'hydrogène : un hydruure et un proton. Alors que le proton est lié à un oxygène de surface, l'hydruure est quant à lui localisé dans la lacune d'oxygène, et par conséquent est lié à trois cériums.

Contrairement à la surface stoechiométrique (111) où tous les oxygènes et cériums de surface sont équivalents, l'introduction d'une ou de plusieurs lacunes d'oxygène induit une asymétrie des sites de surface. Plus précisément, ces différences sont de nature électronique (Ce^{4+} vs Ce^{3+} et charges atomiques des oxygènes) et structurale (distances des sites par rapport à la lacune et distorsion locale de la structure). Pour tenir compte de ces effets, pour toutes les supercellules et lacunes étudiées, la stratégie de calcul appliquée est illustrée sur la Figure 4.6 :

1. Étude de la stabilité des configurations de Ce^{3+}
2. Prise en compte des deux configurations les plus stables

3. Étude de la stabilité du produit de dissociation hétérolytique (H^+ , H^-) en testant les différentes positions des oxygènes premiers voisins de la lacune
4. Recherche de l'état de transition du mécanisme hétérolytique correspondant au produit de dissociation (H^+ , H^-) le plus stable
5. Étude de la stabilité du produit de dissociation homolytique (OH , OH) en testant les différentes positions des oxygènes premiers voisins de la lacune

Les résultats concernant la dissociation de H_2 sur les surfaces partiellement réduites sont résumés dans le Tableau 4.2 et la Figure 4.7.

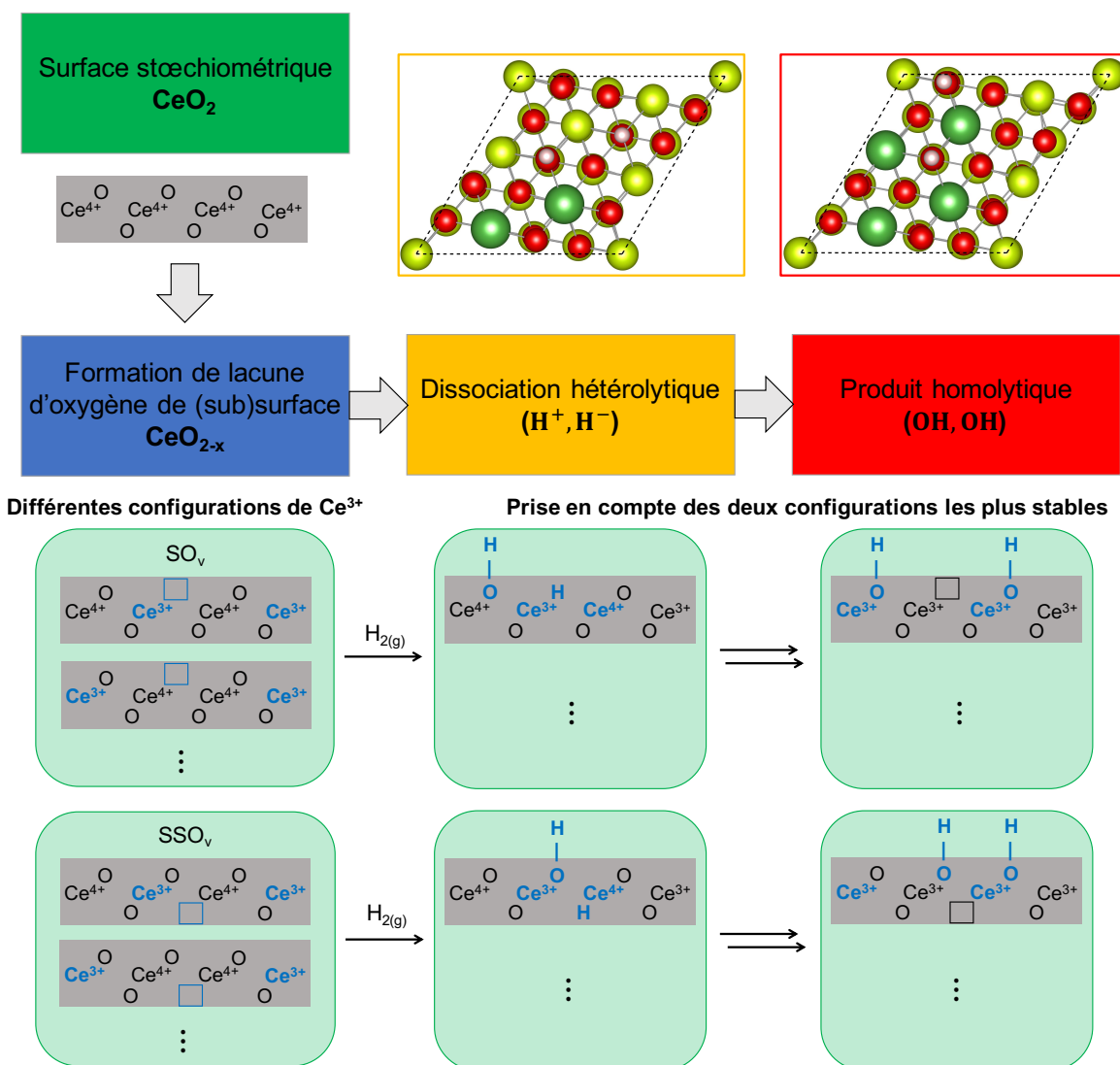


FIGURE 4.6 – Illustration schématique de la dissociation de H_2 sur les surfaces de CeO_{2-x} . Les atomes directement impliqués dans les processus de formation de lacunes et de dissociation de H_2 sont représentés en bleu.

4.4.2 Profil Énergétique

Dans le cas des lacunes de surface et de subsurface, la première étape, correspondant à la physisorption de la molécule de H_2 , est légèrement exothermique avec des énergies d'adsorption comprises entre -0.12 et -0.02 eV. Concernant les lacunes de subsurface, l'énergie d'activation de la dissociation hétérolytique est de l'ordre de 1.5 eV, soit plus de trois fois supérieure à celle des lacunes de surface et plus de deux fois supérieure par rapport à la surface stoechiométrique. Par conséquent, la dissociation hétérolytique de H_2 dans une lacune de subsurface est cinétiquement défavorisée. Dans le cas des lacunes de surface, la dissociation de H_2 est cinétiquement et thermodynamiquement favorisée par rapport à la surface stoechiométrique. En effet, l'énergie d'activation est de l'ordre de 0.5 eV, soit environ 40% plus faible, et le produit de dissociation (H^+ , H^-) est systématiquement exothermique pour des concentrations de lacune inférieures à $\Theta = \frac{2}{7}$. De plus, contrairement à la surface stoechiométrique, l'évolution du produit hétérolytique (H^+ , H^-) vers le produit homolytique (OH , OH) n'est pas cinétiquement favorisée. Plus précisément, la barrière d'activation correspondante est de l'ordre de 1.8 eV contre 0.3 eV pour la surface stoechiométrique. Ainsi, même si le produit homolytique reste le plus stable sur les surfaces réduites avec des énergies d'adsorption de l'ordre de -2 eV, le produit de dissociation hétérolytique, et par conséquent les hydrures de surface, correspond au produit attendu. De ce fait, les surfaces (111) partiellement réduites présentent une activité catalytique supérieure à celle de la surface stoechiométrique. Des résultats similaires ont été reportés pour les surfaces (100) et (110) [53, 63].

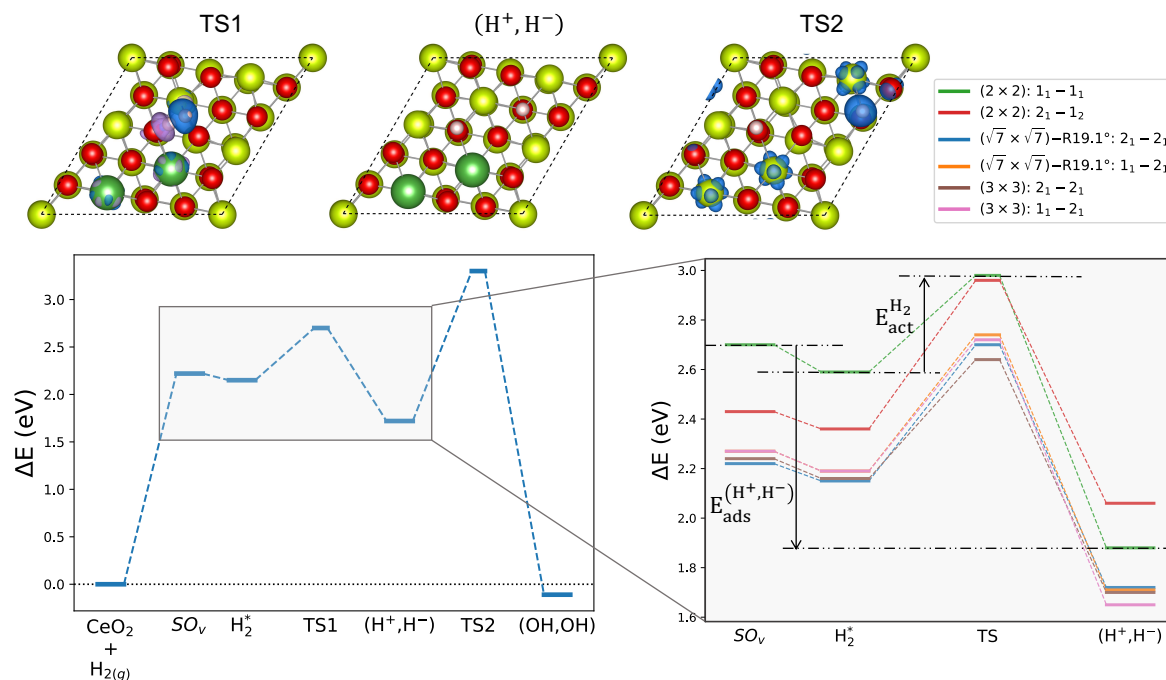


FIGURE 4.7 – À gauche : profil énergétique (en eV) complet pour la surface $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - SO_v : 2_1 - 2_1$. Les structures de TS1 (gain et perte d'électron respectivement en bleu et en mauve), (H^+, H^-) et TS2 (densité de spin en bleu) sont également données. À droite : profil énergétique (en eV) de la dissociation hétérolytique pour différents taux de lacunes et configurations de Ce^{3+} .

Nos résultats sont cohérents avec les récentes observations de Wu et al. [52] qui ont mis en évidence que les hydrures ne pouvaient être observés qu'en présence de lacunes d'oxygène. De plus, les travaux de Werner et al. [54] montrent la différence de comportement des surfaces stoechiométriques et réduites vis à vis de l'hydrogénation. En particulier, l'hydrogénation de la surface stoechiométrique conduit à des hydroxyles de surface stables alors que les surfaces réduites conduisent à une incorporation d'espèces d'hydrogène en profondeur, moins stables que les hydroxyles de surface. Bien que les auteurs ne caractérisent pas la nature de ces espèces d'hydrogène, ils proposent une stabilisation des hydrures dans les lacunes d'oxygène. Nos résultats viennent donc éclaircir la nature des hydrogènes présents sur les surfaces réduites en confirmant la stabilisation d'hydrures dans les lacunes d'oxygène de surface. De plus, la faible exothermicité de (H^+, H^-) par rapport à (OH, OH) (-0.5 eV contre -2 eV) permet d'expliquer la plus grande stabilité des hydroxyles de surface comparé aux "hydrogènes" situés en profondeur observés expérimentalement. De manière similaire aux surfaces stoechiométriques de CeO_2 , la dissociation de H_2 sur les surfaces réduites obéit au principe de Bell–Evans–Polanyi. En effet, on observe une corrélation entre l'énergie d'adsorption du produit de dissociation (H^+, H^-) et son énergie d'activation (Figure 4.8). Ce résultat est intéressant car il ouvre la perspective d'estimer l'énergie d'activation à partir de la stabilité du produit de dissociation sans avoir à rechercher un état de transition coûteux d'un point de vue computationnel.

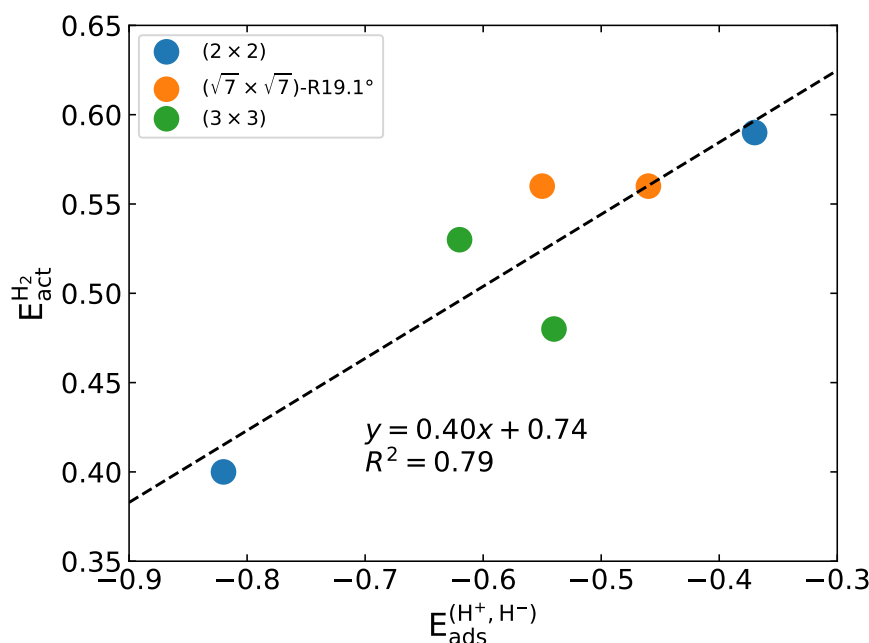


FIGURE 4.8 – Énergie d'activation (en eV) en fonction de l'énergie d'adsorption (en eV) du produit de dissociation (H^+, H^-) illustrant le principe de Bell–Evans–Polanyi. Seules les énergies correspondant aux lacunes d'oxygène de surface sont représentées.

TABLEAU 4.2 – Énergie de formation de lacune d'oxygène (en eV) et énergie d'adsorption (en eV) des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 : H_2^* , (H^+, H^-) , TS^{hetero} et (OH, OH) . Concernant la position des Ce^{3+} , la notation $n_m - n'_{m'}$ a été utilisée, où n (n') représente la sphère de coordination du premier (second) Ce^{3+} par rapport à la lacune et m (m') sa couche cationique. L'énergie d'adsorption est calculée par rapport à la lacune d'oxygène et la molécule de H_2 en phase gaz. Les valeurs entre parenthèses correspondent au cas où la référence est la surface stoechiométrique et la molécule de H_2 en phase gaz.

	(2×2)		$(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$		(3×3)	
	SO_v					
Ce^{3+} configuration	$2_1 - 1_2$	$1_1 - 1_1$	$2_1 - 2_1$	$1_1 - 2_1$	$2_1 - 2_1$	$1_1 - 2_1$
$E_{O_v}^f$	2.43	2.70	2.22	2.27	2.24	2.27
H_2^*	-0.07 (2.37)	-0.11 (2.59)	-0.08 (2.14)	-0.07 (2.19)	-0.08 (2.16)	-0.08 (2.19)
TS	0.52 (2.96)	0.29 (2.98)	0.49 (2.70)	0.48 (2.74)	0.40 (2.64)	0.45 (2.72)
(H^+, H^-)	-0.37 (2.06)	-0.82 (1.88)	-0.49 (1.72)	-0.56 (1.71)	-0.54 (1.70)	-0.62 (1.65)
(OH, OH)	-1.75 (0.68)	-2.09 (0.61)	-2.37 (-0.11)	-2.32 (-0.11)	-2.32 (-0.08)	-2.34 (-0.07)
	SSO_v					
Ce^{3+} configuration	$2_1 - 2_2$	$1_1 - 2_1$	$2_1 - 2_1$	$1_1 - 2_1$	$2_1 - 2_1$	$1_1 - 2_1$
$E_{O_v}^f$	2.04	2.19	2.01	2.13	1.99	2.11
H_2^*	-0.04 (2.01)	-0.04 (2.16)	-0.02 (1.99)	-0.02 (2.11)	-0.02 (1.97)	-0.02 (2.09)
TS	1.60 (3.65)	1.51 (3.71)	1.51 (3.53)	1.25 (3.38)	1.53 (3.52)	1.23 (3.34)
(H^+, H^-)	-0.08 (1.97)	-0.38 (1.81)	-0.19 (1.82)	-0.26 (1.87)	-0.14 (1.85)	-0.31 (1.79)

4.4.3 Effet du Taux de Réduction

L'effet du taux de réduction a été pris en compte en considérant des supercellules de différentes tailles. De cette manière, des modèles présentant des taux de lacunes compris entre $\frac{1}{9} \leq \Theta \leq \frac{2}{7}$ ont été utilisés. Le taux de réduction affecte la thermodynamique et la cinétique de la dissociation de H_2 . De manière générale, l'augmentation du taux de réduction, c'est à dire du taux de lacunes, s'accompagne d'une part de la diminution de la

stabilité des espèces (H^+ , H^-) et (OH , OH) et d'autre part par une légère augmentation de l'énergie d'activation (Figure 4.9 et Tableau 4.2). Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Wu et al. [64] qui ont reporté une diminution de la stabilité avec l'augmentation du nombre de lacunes de subsurface pour la surface (111). La diminution de la stabilité des espèces (H^+ , H^-) et (OH , OH) s'explique par une augmentation de la charge atomique des oxygènes lors de la création d'une lacune ce qui diminue la basicité de ces derniers [64, 65]. En effet, en plus de réduire deux Ce^{4+} en Ce^{3+} , la formation d'une lacune d'oxygène s'accompagne d'une augmentation de la charge atomique des oxygènes proches de la lacune. Autrement dit, les deux électrons laissés par l'oxygène se répartissent entre deux atomes de cérium (conduisant à la formation de deux sites Ce^{3+}) et les oxygènes voisins de la lacune. Dans le cas d'un taux de lacunes de $\frac{2}{7}$ (supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ avec deux lacunes d'oxygène), le produit de dissociation (H^+ , H^-) devient même légèrement endothermique avec des énergies d'adsorption comprises entre +0.06 et +0.28 eV en fonction de la configuration de lacunes. Les surfaces les plus actives catalytiquement correspondent donc à des surfaces faiblement réduites favorisant la dissociation de H_2 cinétiquement et thermodynamiquement.

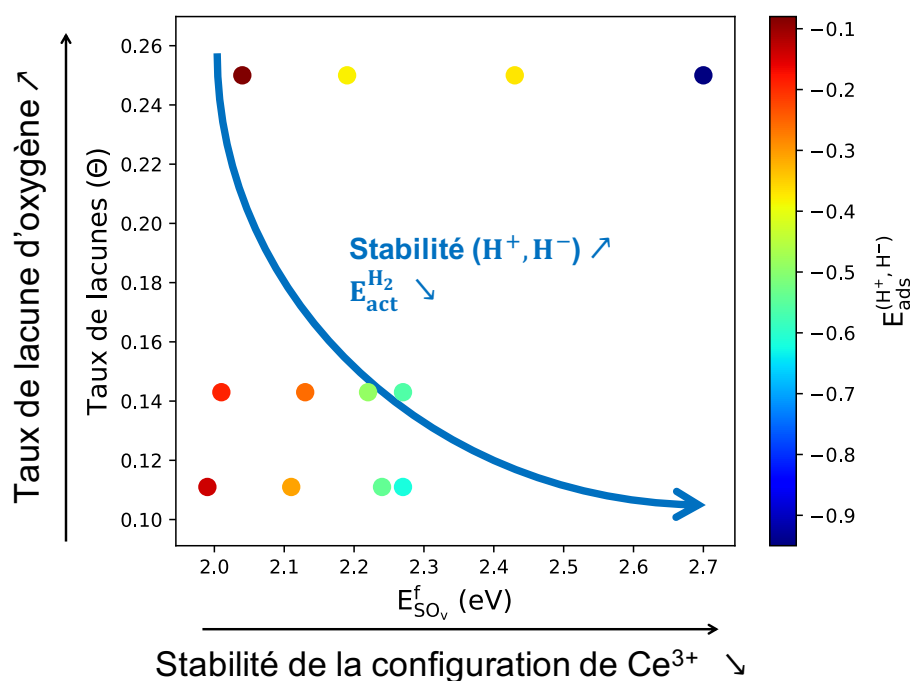


FIGURE 4.9 – Énergie d'adsorption du produit de dissociation (en eV) en fonction du taux de lacunes (Θ) et de la stabilité de la lacune (en eV).

4.4.4 Effet de la Position des Ce^{3+}

L'effet de l'état d'oxydation des cériums (Ce^{4+} et Ce^{3+}) sur la dissociation de la molécule de H_2 a été étudié en considérant différentes configurations de position Ce^{3+} . Plus précisément, deux types de configurations ont été considérées : (i) une où les Ce^{3+} sont dans la deuxième sphère de coordination de la lacune et qui par conséquent ne peuvent

pas intervenir dans la dissociation, et (ii) une seconde configuration où au moins un Ce^{3+} est présent dans la première sphère de coordination de la lacune. Cette méthodologie permet donc de comparer la dissociation de H_2 en fonction de l'état d'oxydation des cériums. De plus, l'étude de la stabilité relative des configurations de Ce^{3+} sur la dissociation a été menée.

Concernant la positions des Ce^{3+} , on trouve que :

- pour les lacunes d'oxygène de surface, aucun effet sur l'énergie d'activation et d'adsorption de (H^+ , H^-) n'est observé
- pour les lacunes d'oxygène de subsurface, la présence d'un Ce^{3+} dans la première sphère de coordination de la lacune directement impliqué dans la dissociation de H_2 diminue l'énergie d'activation de 0.2 eV (Tableau 4.2)

Concernant la stabilité relative des lacunes, c'est à dire le type de lacune (SO_v et SSO_v) et la position des Ce^{3+} pour un taux de lacunes d'oxygène donné, on observe que :

- l'énergie d'adsorption du produit de dissociation (H^+ , H^-) est inversement proportionnelle à la stabilité de la lacune $E_{O_v}^f$ (Tableau 4.2 et Figure 4.9)
- pour les lacunes d'oxygène de surface, l'effet sur l'énergie d'activation de la molécule de H_2 est négligeable ($\Delta E \pm 0.05$ eV pour de faibles taux de lacunes).

Nos résultats indiquent donc une faible dépendance des configurations de la position des Ce^{3+} et de leurs stabilités relatives par rapport à la dissociation de H_2 sur des surfaces (111) partiellement réduites. De ce fait, la recherche de la configuration de Ce^{3+} la plus stable, coûteuse et complexe, n'est pas nécessaire pour capturer la réactivité d'une surface réduite vis à vis de H_2 . En effet, une configuration moins stable conduira à des énergies d'activation et d'adsorption similaires ($\Delta E \pm 0.1$ eV) et ne changera pas l'interprétation qualitative des résultats.

Cependant, bien que les effets de la stabilité des lacunes aient une faible influence sur la cinétique et la thermodynamique de la dissociation de H_2 , il est important de noter que la proportion de configurations moins stables augmente avec la température (voir Annexe C). Il est même fréquent qu'à partir de 600 K, la configuration la plus stable représente moins de 50% des configurations. Par conséquent, il est fort probable que la dissociation de H_2 sur des surfaces réduites soit principalement gouvernée par des configurations instables peu étudiées.

4.4.5 Analyse Électronique

L'analyse électronique des différentes espèces impliquées dans la dissociation de la molécule de H_2 a été réalisée en étudiant la densité d'états de ces systèmes (Figure 4.10). La première étape correspondant à la formation d'une lacune d'oxygène se traduit par le remplissage partiel de la bande $4f$ de ces derniers du fait de la réduction de deux Ce^{4+} en Ce^{3+} . Plus précisément, on observe l'apparition d'une bande entre la bande de valence de la surface et la bande $4f$ des atomes de cérium. On remarquera que lorsque les cériums réduits ne sont pas équivalents (configuration $1_1 - 2_1$), cette bande se divise en deux pics (un pour chaque Ce^{3+}).

L'état de transition TS est quant à lui caractérisé par l'apparition de deux pics : l'un situé aux alentours de -6 eV caractéristique de l'espèce proton, et l'autre caractéristique de

l'espèce hydrure est localisé entre la bande de valence et la bande $4f$ remplie. Pour les lacunes de subsurface, la position de la bande de l'hydrure est très proche de la bande $4f$ partiellement remplie, ce qui se traduit par un léger recouvrement entre ces deux bandes. Dans le cas de la configuration de $Ce^{3+} 1_1 - 2_1$, on observe un recouvrement total entre la bande $4f$ partiellement remplie et celle de l'hydrure indiquant une contribution orbitale à la dissociation de H_2 . De plus, ce recouvrement orbitalaire entre l'hydrure et l'orbitale $4f$ du cérium est associé à une diminution de l'énergie d'activation d'environ 0.2 eV.

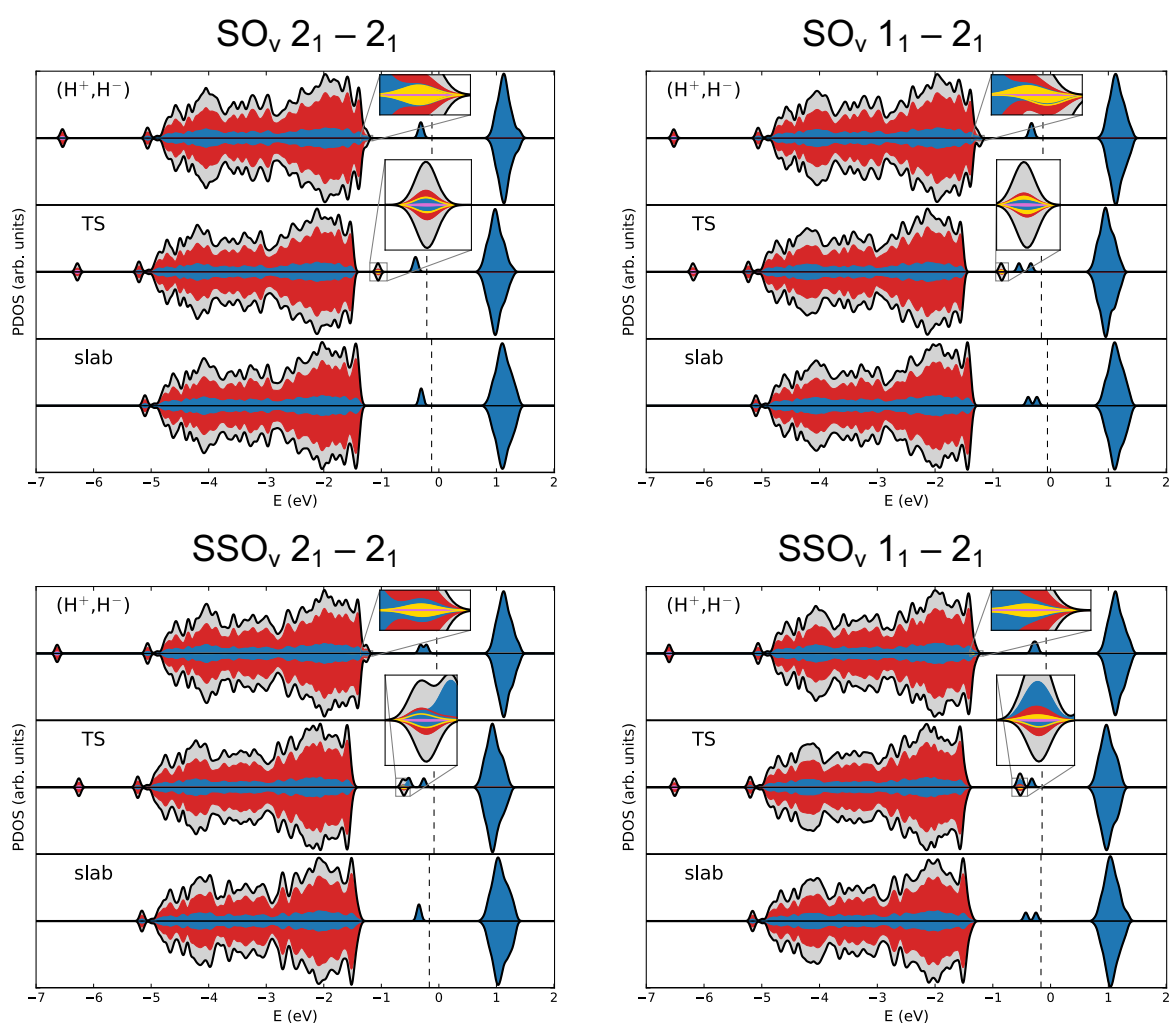


FIGURE 4.10 – (P)DOS des différentes espèces impliquées dans la dissociation de H_2 pour la surface $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ avec une lacune d'oxygène. La DOS totale est représentée par une ligne noire et les PDOS des atomes de cérium, d'oxygène, de l'hydrure et du proton sont représentées respectivement par des aires bleu, rouge, jaune et violet. L'énergie de Fermi est indiquée par une ligne en pointillé.

Lorsque le TS évolue vers le produit de dissociation hétérolytique (H^+, H^-), le pic correspondant à l'hydrure diminue en énergie jusqu'à atteindre la bande de valence de la surface. Des observations similaires ont été reportées pour les surfaces (110) et (100) de CeO_2

où il a été montré que la localisation de la bande de l'hydrure dans la bande de valence de la surface été associée à une stabilisation du produit de dissociation (H^+ , H^-) [53, 65]. À titre de comparaison, la bande de l'hydrure est située à +0.8 eV dans le cas de la surface stoechiométrique (111) et le produit (H^+ , H^-) est endothermique de +0.7 eV. Ces résultats viennent donc confirmer que la position de la bande correspondant à l'hydrure est directement reliée à la stabilité du produit de dissociation, et plus précisément, ce dernier est stable s'il y a un recouvrement entre la bande de l'hydrure et la bande de valence de la surface.

4.4.6 Effet de Température et de Pression

L'énergie calculée en DFT correspond à des conditions souvent très éloignées des conditions expérimentales : à 0K et dans le vide. Par conséquent, dans le but de déterminer la stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-) en fonction des conditions expérimentales (température et pression partielle en H_2), l'énergie libre de Gibbs a été calculée :

$$\Delta G_{(H^+,H^-)}(T, P_{H_2}) = E_{ads}^{(H^+,H^-)} + G_{(H^+,H^-)}^{vib}(T) - \Delta\mu_{H_2}(T, P_{H_2}) \quad (4.8)$$

où $\Delta G_{(H^+,H^-)}$ est l'énergie libre de Gibbs du produit de dissociation, $E_{ads}^{(H^+,H^-)}$ son énergie d'adsorption, $G_{(H^+,H^-)}^{vib}$ correspond aux contributions vibrationnelles (équation 1.60) et $\Delta\mu_{H_2}$ est le potentiel chimique de H_2 calculé à partir des équations de Schomate et des tables thermodynamiques JANAF [66]. Concernant le terme $G_{(H^+,H^-)}^{vib}$, seules les vibrations des hydrogènes ont été prises en compte. Les détails théoriques du calcul de l'énergie libre de Gibbs d'un adsorbat peuvent être trouvés dans la section 1.5.4 et dans l'Annexe B. De la même manière que pour l'énergie d'adsorption, le produit de dissociation (H^+ , H^-) est stable si son énergie libre de Gibbs est négative. A contrario, une énergie libre positive indique l'endothermicité de (H^+ , H^-). L'énergie libre de Gibbs a été calculée en faisant varier la température de 100 à 1100 K et pour des pression partielles en H_2 comprises entre 10^{-3} et 1 bar.

Les résultats pour les différents modèles de surfaces et leurs configurations de lacunes sont représentés sur la Figure 4.11. Les produits de dissociation (H^+ , H^-) dont l'énergie d'adsorption est supérieure à -0.5 eV ($(2 \times 2) - SO_v : 2_1 - 1_2$ et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - SO_v : 2_1 - 2_1$) ne sont pas stables ($\Delta G_{(H^+,H^-)} > 0$) dans les conditions de températures et pression étudiées. Il est donc nécessaire que l'énergie d'adsorption soit inférieure à -0.5 eV pour que le produit de dissociation (H^+ , H^-), et par conséquent les hydrures, soient thermodynamiquement stables. Cela s'explique d'une part par une énergie ZPE de l'ordre de +0.45 eV et d'autre part par l'absence de considération des degrés de libertés translationnels et rotationnels pour les adsorbats. Ces derniers sont en effets difficiles à prendre en compte dans le cas de molécules adsorbées et nécessitent un traitement du type *Hindered Translator* et *Hindered Rotor* développé par Sprowl et al. [67, 68]. Par conséquent, les entropies translationnelle et rotationnelle qui ont un effet stabilisant ne sont pas prises en compte, et l'énergie libre de Gibbs du produit (H^+ , H^-) est légèrement sous-estimée. Cette sous-estimation est susceptible de causer une déviation de plusieurs ordres de magnitude pour la pression partielle en H_2 [30].

La stabilisation du produit de dissociation (H^+ , H^-) nécessite une pression partielle en H_2 importante ($P^{H_2} > 1$ mbar) et une faible température. En effet, à partir de 150–250 K pour

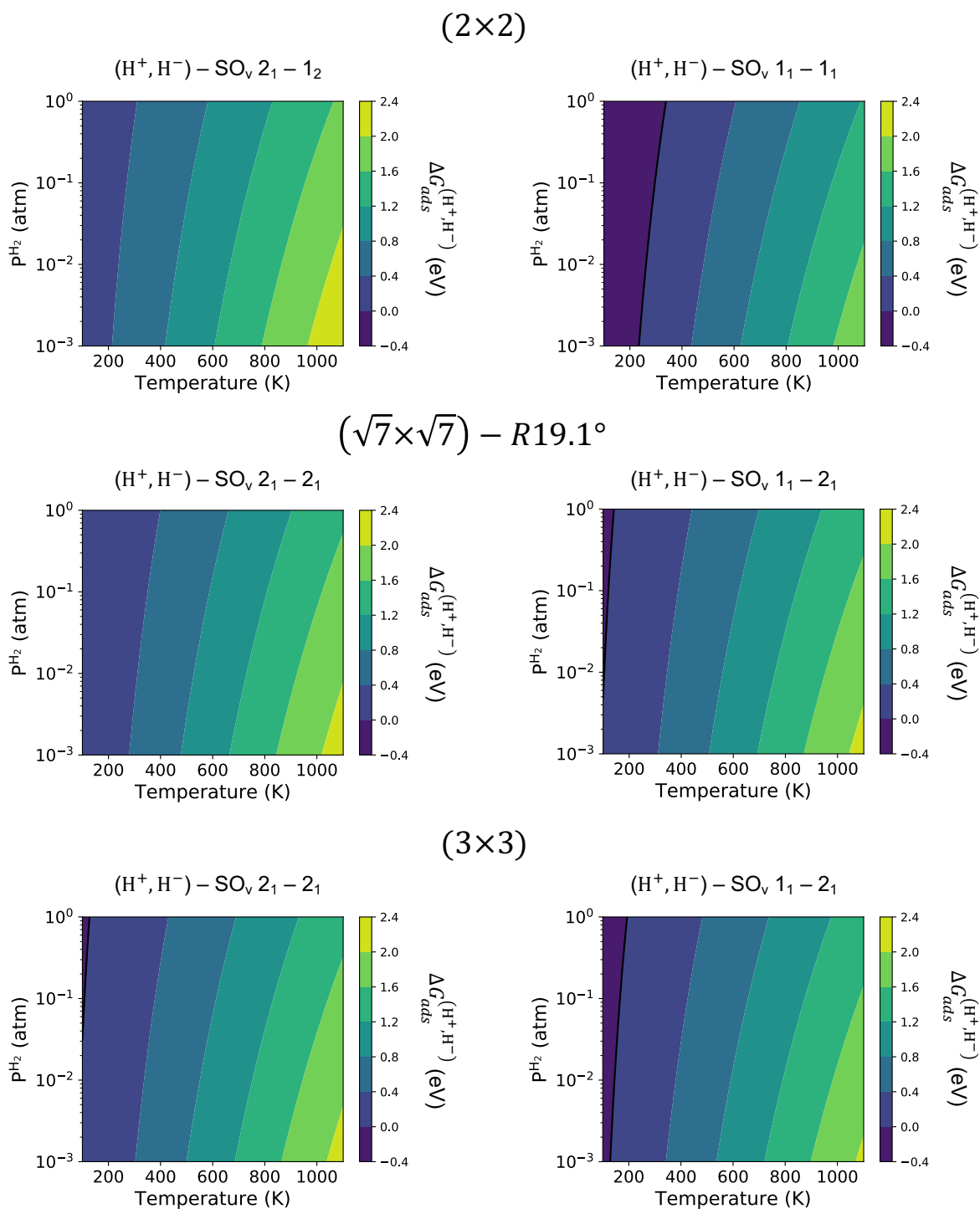


FIGURE 4.11 – Énergie libre de Gibbs (en eV) du produit de dissociation (H^+ , H^-) dans une lacune d'oxygène de surface en fonction de la température et de la pression partielle en H_2 .

les produits ayant une énergie d'adsorption de l'ordre de -0.5 eV ($(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - \text{R19.1}^\circ$ et (3×3)) le produit hétérolytique devient endothermique. À 300K , l'énergie libre de Gibbs est de l'ordre de 0.4 eV , à l'exception du produit (H^+, H^-) dans la lacune $(2 \times 2) - \text{SO}_v : 1_1 - 1_1$ exothermique jusqu'à une température de 400 K du fait de son énergie d'adsorption de -0.82 eV . Par conséquent, le produit de dissociation, et donc les hydrures dans les lacunes, ne sont pas stables à température ambiante.

4.5 Caractérisation des Hydrures par Spectroscopie Infrarouge

Comparé à la surface stoechiométrique (111) où le produit de dissociation (H^+, H^-) est endothermique d'environ 0.7 eV , la présence de lacunes d'oxygène permet de stabiliser ce dernier : $-0.9 \text{ eV} \leq E_{ads}^{(\text{H}^+, \text{H}^-)} \leq 0.3 \text{ eV}$ en fonction du taux de réduction. La présence d'hydrures sur des surfaces réduites est ainsi bien plus probable que sur une surface stoechiométrique. Dans ce contexte, le spectre vibrationnel infrarouge du produit de dissociation (H^+, H^-) a été modélisé pour les différentes configurations de lacunes étudiées. Il est important de rappeler que les fréquences présentées dans ce travail ne sont pas corrigées par un *scaling factor* et ne tiennent pas compte de l'anharmonicité. Bien que les effets anharmoniques peuvent être important sur les fréquences d'espèces hydrures [69],

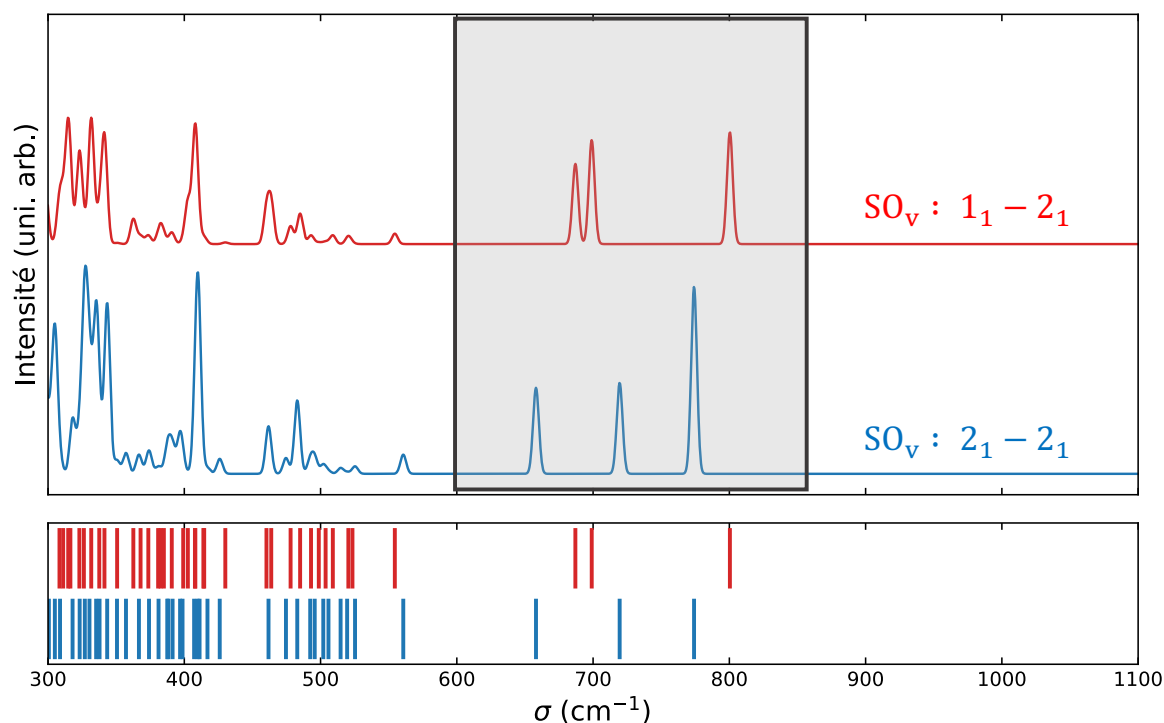


FIGURE 4.12 – Spectre infrarouge du produit de dissociation (H^+, H^-) dans une lacune de surface pour la supercellule (3×3) . La région vibrationnelle correspondant à la vibration $\nu_{\text{Ce-H}}$ est mise en évidence dans le carré gris.

on ne s'attend pas à ce qu'ils changent l'interprétation des résultats. Autrement dit, si l'erreur moyenne des fréquences calculées est de l'ordre de quelques dizaines de cm^{-1} , l'identification de la région vibrationnelle des hydrures dans les lacunes d'oxygène n'est pas remise en question pour autant. D'ailleurs, l'excellente cohérence entre nos fréquences calculées et le spectre expérimental enregistré par Wu et al. [52] indique un effet modéré de l'anharmonicité sur les fréquences d'hydrures sur des surfaces d'oxydes de cérium. La région vibrationnelle des hydrures sur des surfaces réduites se situe entre 750 et 1050 cm^{-1} (Figures 4.12 et 4.13). Ces résultats sont cohérents avec les récents travaux de Wu et al. [52] qui reportent pour la première fois la caractérisation d'hydrures de surface par spectroscopie *in situ* de diffusion de neutron inélastique (Inelastic Neutron Scattering – INS), et qui attribuent une région vibrationnelle comprise entre 650 et 1300 cm^{-1} aux espèces Ce–H⁻. Notre région vibrationnelle des espèces Ce–H⁻ est en parfait accord avec les observations expérimentales reportées par Wu et al., mais nos résultats ne sont pas en accord avec l'assignation des sous-régions vibrationnelles. En particulier, Wu et al. assignent les fréquences comprise entre 750 et 1100 cm^{-1} à des hydrures dans le *bulk* et celles en dessous de 650 cm^{-1} à des hydrures de surface. Or, d'après nos résultats, il semblerait que la région vibrationnelle comprise entre 650 et 1100 cm^{-1} corresponde en réalité aux hydrures situés dans des lacunes d'oxygène de surface et subsurface. De manière intéressante, la signature vibrationnelle des hydrures peut être différenciée selon le type de lacune. En effet, les fréquences des hydrures situés dans une lacune de surface sont comprises entre 650 et 850 cm^{-1} alors que ceux situés dans une lacune de subsurface sont comprises entre 750 et 1050 cm^{-1} . Le spectre vibrationnel des hydrures est également affecté par la position des cériums réduits Ce³⁺. Plus précisément, on observe que la présence d'un cérium Ce³⁺ dans la première sphère de coordination d'un hydrure se traduit par une augmentation de la fréquence de vibration de 25 à 75 cm^{-1} . Cela s'explique par le fait que les cériums réduits étant plus gros que les cériums Ce⁴⁺, la distance Ce–H augmente, ce qui se traduit par un *red-shift* des fréquences de vibration. Des observations similaires ont été trouvées dans le cas d'hydrures sur des surfaces de Ce₂O₃ [70]. Ainsi, la présence de différents types de lacunes et de différentes configurations de Ce³⁺ permet d'expliquer la large région vibrationnelle des hydrures observée expérimentalement entre 750 et 1100 cm^{-1} [52]. Concernant la vibration O–H, elle est localisée entre 3800 et 3840 cm^{-1} en fonction de la position des Ce³⁺. Ces résultats sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales [52, 54, 71–74] et théoriques [54, 74, 75] reportées dans la littérature. D'autre part, les travaux de Werner et al. [54] ont montré que la fréquence de vibration ν_{OH} dépend du nombre de Ce³⁺ situé dans la première sphère de coordination du groupement hydroxyle. Plus précisément, Werner et al. reportent que les fréquences de vibrations augmentent avec le degrés de réduction local autour du groupement OH. Nos résultats vont dans le même sens avec des fréquences se situant aux alentours de :

- 3800 cm^{-1} lorsque le groupement OH est uniquement entouré de Ce⁴⁺,
- 3830 cm^{-1} pour un seul Ce³⁺ dans la première sphère de coordination du groupement hydroxyle,
- et 3840 cm^{-1} pour deux Ce³⁺.

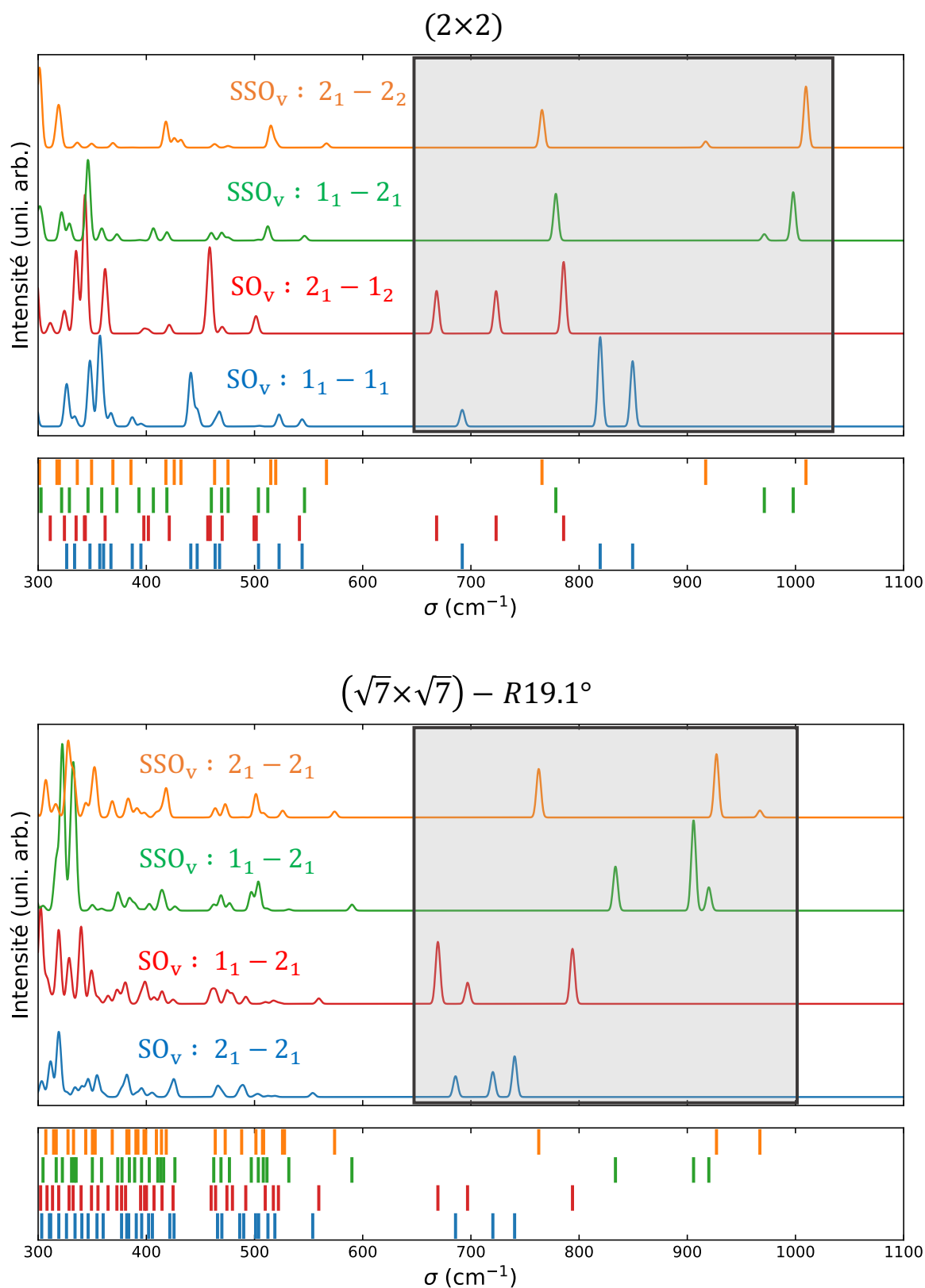


FIGURE 4.13 – Spectre infrarouge du produit de dissociation (H^+ , H^-) dans des lacunes de surface et subsurface pour les supercellules (2 × 2) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R19.1^\circ$. La région vibrationnelle correspondant à la vibration ν_{Ce-H} est mis en évidence dans le carré gris.

4.6 Conclusion

En conclusion, nous avons montré que de manière similaire à la surface stoechiométrique (111), les surfaces partiellement réduites obéissent au principe d'Evans–Polanyi. Par conséquent, l'étude de la stabilité des produits – peu coûteux – est un bon moyen d'estimer l'activité du système étudié, qui nécessite une recherche d'état de transition et est par conséquent très coûteuse.

Nous avons également montré que les lacunes d'oxygène de subsurface étaient quasi-inactives pour l'activation de dihydrogène par rapport à celles de surface, avec une énergie d'activation environ 3 à 4 fois supérieure. D'un point de vue thermodynamique, la dissociation hétérolytique de H_2 dans une lacune conduit à un produit de dissociation (H^+, H^-) stable. Le produit homolytique (OH, OH) reste quant à lui systématiquement l'espèce la plus stable. Cependant, contrairement à la surface stoechiométrique l'évolution du produit hétérolytique vers le produit homolytique requiert une importante énergie d'activation (environ 0.3 eV pour la stoechimétrie contre 1.8 eV pour la réduite). Par conséquent, bien que (H^+, H^-) ne correspond pas à l'espèce la plus stable, l'évolution vers (OH, OH) est limitée voire bloquée du fait de son coût énergétique. L'observation d'hydrures sur des surfaces réduites de (111)– CeO_{2-x} est ainsi bien plus probable que sur la surface stoechiométrique.

Enfin, nous avons montré que l'augmentation du taux de lacunes s'accompagne d'une diminution de la réactivité des surfaces vis à vis de la dissociation de H_2 . Ces résultats sont cohérents avec les observations expérimentales de [76, 77] qui indiquent une diminution de l'activité de CeO_2 en présence de lacunes d'oxygène. Plus précisément, nos résultats montrent qu'une surface faiblement réduite (lacune isolée) est catalytiquement plus active qu'une surface stoechiométrique et qu'une surface plus réduite.

Par ailleurs, la modélisation des spectres IR des hydrures a permis de confirmer la région vibrationnelle de telles espèces. De plus, ces données sont une aide précieuse pour caractériser expérimentalement des hydrures sur des surfaces réduites d'oxydes de cérium.

D'un point de vue modélisation, les résultats montrent une faible dépendance de la configuration de Ce^{3+} vis à vis de la dissociation de H_2 (thermodynamiquement et cinétiquement) pour de faible taux de lacunes ($\Theta < \frac{1}{7}$). Autrement dit, il n'est pas nécessaire de rechercher et d'étudier la configuration de Ce^{3+} la plus stable pour capturer la réactivité de la surface réduite : une configuration moins stable conduira à des énergies d'adsorption et d'activation sensiblement similaires d'un point de vue quantitatif ($\Delta E \pm 0.1$ eV). Cela représente un avantage majeur car la recherche de la configuration la plus stable est souvent l'étape limitante dans une étude de système réduit (*bulk* et surface) du fait de son coût de calcul et de sa complexité.

Références

- [1] Y. Ma, W. Gao, Z. Zhang, S. Zhang, Z. Tian, Y. Liu, J. C. Ho, and Y. Qu, “Regulating the Surface of Nanoceria and its Applications in Heterogeneous Catalysis,” *Surface Science Reports*, vol. 73, no. 1, pp. 1 – 36, 2018. [121](#)
- [2] F. Šutara, M. Cabala, L. Sedláček, T. Skála, M. Škoda, V. Matolín, K. Prince, and V. Cháb, “Epitaxial Growth of Continuous $\text{CeO}_2(111)$ Ultra-Thin Films on $\text{Cu}(111)$,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 6120 – 6124, 2008. [121](#)
- [3] F. Dvořák, O. Stetsovych, M. Steger, E. Cherradi, I. Matolínová, N. Tsud, M. Škoda, T. Skála, J. Mysliveček, and V. Matolín, “Adjusting Morphology and Surface Reduction of $\text{CeO}_2(111)$ Thin Films on $\text{Cu}(111)$,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 15, pp. 7496–7503, 2011. [121](#)
- [4] R. Mehmood, S. S. Mofarah, W.-F. Chen, P. Koshy, and C. C. Sorrell, “Surface, Subsurface, and Bulk Oxygen Vacancies Quantified by Decoupling and Deconvolution of the Defect Structure of Redox-Active Nanoceria,” *Inorganic Chemistry*, vol. 58, no. 9, pp. 6016–6027, 2019. [121](#)
- [5] F. Zhang, S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, and I. P. Herman, “Cerium Oxide Nanoparticles : Size-Selective Formation and Structure Analysis,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 1, pp. 127–129, 2002. [121](#)
- [6] C. Paun, O. V. Safonova, J. Szlachetko, P. M. Abdala, M. Nachtegaal, J. Sa, E. Klymenov, A. Cervellino, F. Krumeich, and J. A. van Bokhoven, “Polyhedral CeO_2 Nanoparticles : Size-Dependent Geometrical and Electronic Structure,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 13, pp. 7312–7317, 2012. [121](#)
- [7] C. T. Campbell and C. H. F. Peden, “Oxygen Vacancies and Catalysis on Ceria Surfaces,” *Science*, vol. 309, no. 5735, pp. 713–714, 2005. [121](#)
- [8] Y. Lin, Z. Wu, J. Wen, K. R. Poeppelmeier, and L. D. Marks, “Imaging the Atomic Surface Structures of CeO_2 Nanoparticles,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 1, pp. 191–196, 2014. PMID : 24295383. [121](#)
- [9] L. Wang, Y. Yu, H. He, Y. Zhang, X. Qin, and B. Wang, “Oxygen Vacancy Clusters Essential for the Catalytic Activity of CeO_2 Nanocubes for O-xylene Oxidation,” *Scientific Reports*, vol. 7, Oct. 2017. [121](#)
- [10] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, and V. Matolín, “Comment on “Ordered Phases of Reduced Ceria as Epitaxial Films on $\text{Cu}(111)$ ”,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 9, pp. 5058–5059, 2014. [121](#), [122](#), [126](#)
- [11] G. B. D. Mea, L. P. Matte, A. S. Thill, F. O. Lobato, E. V. Benvenuti, L. T. Arenas, A. J. C. Er-gensen, R. Hergenröder, F. Poletto, and F. Bernardi, “Tuning the Oxygen Vacancy Population of Cerium Oxide (CeO_{2-x} , $0 < x < 0.5$) Nanoparticles,” *Applied Surface Science*, vol. 422, pp. 1102 – 1112, 2017. [121](#)

- [12] E. Mamontov, T. Egami, R. Brezny, M. Koranne, and S. Tyagi, "Lattice Defects and Oxygen Storage Capacity of Nanocrystalline Ceria and Ceria-Zirconia," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 47, pp. 11110–11116, 2000. [121](#)
- [13] D. Wang, Y. Kang, V. Doan-Nguyen, J. Chen, R. Küngas, N. L. Wieder, K. Bakhtmutsky, R. J. Gorte, and C. B. Murray, "Synthesis and Oxygen Storage Capacity of Two-Dimensional Ceria Nanocrystals," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, no. 19, pp. 4378–4381, 2011. [121](#)
- [14] J. Vecchietti, S. Collins, W. Xu, L. Barrio, D. Stacchiola, M. Calatayud, F. Tielens, J. J. Delgado, and A. Bonivardi, "Surface Reduction Mechanism of Cerium–Gallium Mixed Oxides with Enhanced Redox Properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 17, pp. 8822–8831, 2013. [121](#)
- [15] D. A. Siegel, W. C. Chueh, F. El Gabaly, K. F. McCarty, J. de la Figuera, and M. Blanco-Rey, "Determination of the Surface Structure of $CeO_2(111)$ by Low-Energy Electron Diffraction," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 11, p. 114703, 2013. [121](#)
- [16] P. Luches and S. Valeri, "Structure, Morphology and Reducibility of Epitaxial Cerium Oxide Ultrathin Films and Nanostructures," *Materials*, vol. 8, pp. 5818–5833, Aug. 2015. [121](#)
- [17] D. R. Mullins, "The Surface Chemistry of Cerium Oxide," *Surface Science Reports*, vol. 70, no. 1, pp. 42 – 85, 2015. [121](#)
- [18] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, and R. Rosei, "Electron Localization Determines Defect Formation on Ceria Substrates," *Science*, vol. 309, no. 5735, pp. 752–755, 2005. [121](#), [122](#)
- [19] J.-L. Lu, H.-J. Gao, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Morphology and Defect Structure of the $CeO_2(111)$ Films Grown on $Ru(0001)$ as Studied by Scanning Tunneling Microscopy," *Surface Science*, vol. 600, no. 22, pp. 5004 – 5010, 2006. [121](#)
- [20] P. Luches, F. Pagliuca, and S. Valeri, "Morphology, stoichiometry, and interface structure of ceo_2 ultrathin films on $pt(111)$," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 21, pp. 10718–10726, 2011. [121](#)
- [21] S. M. F. Shahed, T. Hasegawa, Y. Sainoo, Y. Watanabe, N. Isomura, A. Beniya, H. Hirata, and T. Komeda, "STM and XPS Study of $CeO_2(111)$ Reduction by Atomic Hydrogen," *Surface Science*, vol. 628, pp. 30 – 35, 2014. [121](#)
- [22] J. P. Holgado, R. Alvarez, and G. Munuera, "Study of CeO_2 XPS Spectra by Factor Analysis : Reduction of CeO_2 ," *Applied Surface Science*, vol. 161, no. 3, pp. 301 – 315, 2000. [121](#)
- [23] C. Barth, C. Laffon, R. Olbrich, A. Ranguis, P. Parent, and M. Reichling, "A Perfectly Stoichiometric and Flat $CeO_2(111)$ Surface on a Bulk-Like Ceria Film," *Scientific Reports*, vol. 6, Feb. 2016. [121](#)

- [24] E. Paparazzo, “Use and Mis-Use of X-ray Photoemission Spectroscopy Ce3d Spectra of Ce_2O_3 and CeO_2 ,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 30, p. 343003, aug 2018. [121](#)
- [25] Z.-A. Qiao, Z. Wu, and S. Dai, “Shape-Controlled Ceria-based Nanostructures for Catalysis Applications,” *ChemSusChem*, vol. 6, no. 10, pp. 1821–1833, 2013. [121](#)
- [26] A. Trovarelli and J. Llorca, “Ceria Catalysts at Nanoscale : How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?,” *ACS Catalysis*, vol. 7, no. 7, pp. 4716–4735, 2017. [121](#)
- [27] Y. Cao, L. Zhao, T. Gutmann, Y. Xu, L. Dong, G. Buntkowsky, and F. Gao, “Getting Insights into the Influence of Crystal Plane Effect of Shaped Ceria on Its Catalytic Performances,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 35, pp. 20402–20409, 2018. [121](#)
- [28] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, “Dramatic Reduction of the Oxygen Vacancy Formation Energy in Ceria Particles : A Possible Key to Their Remarkable Reactivity at the Nanoscale,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 10535–10546, 2010. [121](#)
- [29] C. W. M. Castleton, J. Kullgren, and K. Hermansson, “Tuning LDA+U for Electron Localization and Structure at Oxygen Vacancies in Ceria,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, no. 24, p. 244704, 2007. [121](#)
- [30] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, “Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria : Quantum Chemical Studies Compared to Experiment,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 3949–3985, 2013. PMID : 23651311. [121](#), [122](#), [139](#)
- [31] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. Da Silva, and J. Sauer, “Density-Functional Calculations of the Structure of Near-Surface Oxygen Vacancies and Electron Localization on $CeO_2(111)$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 026101, Jan 2009. [122](#), [124](#), [128](#)
- [32] M. Nolan, “Hybrid Density Functional Theory Description of Oxygen Vacancies in the CeO_2 (110) and (100) Surfaces,” *Chemical Physics Letters*, vol. 499, no. 1, pp. 126 – 130, 2010. [122](#)
- [33] M. V. Ganduglia-Pirovano, G. E. Murgida, V. Ferrari, and A. M. Llois, “Comment on “Oxygen Vacancy Ordering and Electron Localization in CeO_2 : Hybrid Functional Study”,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 38, pp. 21080–21083, 2017. [122](#)
- [34] M. Boronat, T. Lopez-Ausens, and A. Corma, “The Acide–Base and Redox Reactivity of CeO_2 Nanoparticles : Influence of the Hubbard U Term in DFT+U Studies,” *Surface Science*, vol. 648, pp. 212 – 219, 2016. Special issue dedicated to Gabor Somorjai’s 80th birthday. [122](#)
- [35] S. Torbrugge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita, and O. Custance, “Evidence of Subsurface Oxygen Vacancy Ordering on Reduced $CeO_2(111)$,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 056101, Aug 2007. [122](#), [131](#)

- [36] H. Wilkens, O. Schuckmann, R. Oelke, S. Gevers, A. Schaefer, M. Bäumer, M. H. Zoellner, T. Schroeder, and J. Wollschläger, “Stabilization of the Ceria ι -phase (Ce_7O_{12}) Surface on Si(111),” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 11, p. 111602, 2013. [122](#), [131](#)
- [37] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, and V. Matolín, “Ordered Phases of Reduced Ceria As Epitaxial Films on Cu(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 1, pp. 357–365, 2014. [122](#), [131](#)
- [38] R. Olbrich, G. E. Murgida, V. Ferrari, C. Barth, A. M. Llois, M. Reichling, and M. V. Ganduglia-Pirovano, “Surface Stabilizes Ceria in Unexpected Stoichiometry,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 12, pp. 6844–6851, 2017. [122](#), [131](#)
- [39] H. Wilkens, O. Schuckmann, R. Oelke, S. Gevers, M. Reichling, A. Schaefer, M. Bäumer, M. H. Zoellner, G. Niu, T. Schroeder, and J. Wollschläger, “Structural Transitions of Epitaxial Ceria Films on Si(111),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 18589–18599, 2013. [122](#)
- [40] P. Luches, F. Pagliuca, and S. Valeri, “Structural and Morphological Modifications of Thermally Reduced Cerium Oxide Ultrathin Epitaxial Films on Pt(111),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 18848–18857, 2014. [122](#)
- [41] U. Berner and K.-D. Schierbaum, “Cerium Oxides and Cerium-Platinum Surface Alloys on Pt(111) Single-Crystal Surfaces Studied by Scanning Tunneling Microscopy,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 235404, May 2002. [122](#)
- [42] W. Xiao, Q. Guo, and E. Wang, “Transformation of $CeO_2(111)$ to $Ce_2O_3(0001)$ Films,” *Chemical Physics Letters*, vol. 368, no. 5, pp. 527 – 531, 2003. [122](#)
- [43] J. Höcker, J.-O. Krisponeit, T. Schmidt, J. Falta, and J. I. Flege, “The Cubic-to-Hexagonal Phase Transition of Cerium Oxide Particles : Dynamics and Structure,” *Nanoscale*, vol. 9, pp. 9352–9358, 2017. [122](#), [131](#)
- [44] J. Höcker, T. O. Menteş, A. Sala, A. Locatelli, T. Schmidt, J. Falta, S. D. Senanayake, and J. I. Flege, “Unraveling the Dynamic Nanoscale Reducibility ($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$) of CeO_x -Ru in Hydrogen Activation,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 2, no. 18, p. 1500314, 2015. [122](#)
- [45] H. Nörenberg and G. Briggs, “Defect Formation on $CeO_2(111)$ Surfaces After Annealing Studied by STM,” *Surface Science*, vol. 424, no. 2, pp. L352 – L355, 1999. [122](#)
- [46] K. ichi Fukui, Y. Namai, and Y. Iwasawa, “Imaging of Surface Oxygen Atoms and Their Defect Structures on $CeO_2(111)$ by Noncontact Atomic Force Microscopy,” *Applied Surface Science*, vol. 188, no. 3, pp. 252 – 256, 2002. Proceedings of the 4th International Conference on Noncontact Atomic Microscopy. [122](#)
- [47] D. C. Grinter, R. Ithnin, C. L. Pang, and G. Thornton, “Defect Structure of Ultrathin Ceria Films on Pt(111) : Atomic Views from Scanning Tunnelling Microscopy,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 40, pp. 17036–17041, 2010. [122](#)

- [48] J. Kullgren, M. J. Wolf, C. W. M. Castleton, P. Mitev, W. J. Briels, and K. Hermansson, "Oxygen Vacancies versus Fluorine at $CeO_2(111)$: A Case of Mistaken Identity?," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 112, p. 156102, Apr 2014. [122](#)
- [49] X.-P. Wu and X.-Q. Gong, "Clustering of oxygen vacancies at $ceo_2(111)$: Critical role of hydroxyls," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 116, p. 086102, Feb 2016. [122](#)
- [50] C. Zhang, A. Michaelides, D. A. King, and S. J. Jenkins, "Oxygen Vacancy Clusters on Ceria : Decisive Role of Cerium f Electrons," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 075433, Feb 2009. [122](#)
- [51] Z.-K. Han, Y.-Z. Yang, B. Zhu, M. V. Ganduglia-Pirovano, and Y. Gao, "Unraveling the oxygen vacancy structures at the reduced $CeO_2(111)$ surface," *Phys. Rev. Materials*, vol. 2, p. 035802, Mar 2018. [122](#)
- [52] Z. Wu, Y. Cheng, F. Tao, L. Daemen, G. S. Foo, L. Nguyen, X. Zhang, A. Beste, and A. J. Ramirez-Cuesta, "Direct Neutron Spectroscopy Observation of Cerium Hydride Species on a Cerium Oxide Catalyst," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 28, pp. 9721–9727, 2017. PMID : 28654298. [122](#), [123](#), [134](#), [142](#)
- [53] Z.-Q. Huang, L.-P. Liu, S. Qi, S. Zhang, Y. Qu, and C.-R. Chang, "Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO_2 from Theoretical Perspectives," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 546–554, 2018. [122](#), [133](#), [139](#)
- [54] K. Werner, X. Weng, F. Calaza, M. Sterrer, T. Kropp, J. Paier, J. Sauer, M. Wilde, K. Fukutani, S. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Toward an Understanding of Selective Alkyne Hydrogenation on Ceria : On the Impact of O Vacancies on H_2 Interaction with $CeO_2(111)$," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 48, pp. 17608–17616, 2017. PMID : 29131603. [122](#), [123](#), [134](#), [142](#)
- [55] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, M. Boaro, and G. Dolcetti, "The Utilization of Ceria in Industrial Catalysis," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 353 – 367, 1999. [124](#)
- [56] M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, and J. Sauer, "Oxygen Vacancies in Transition Metal and Rare Earth Oxides : Current State of Understanding and Remaining Challenges," *Surface Science Reports*, vol. 62, no. 6, pp. 219 – 270, 2007. [124](#)
- [57] H.-Y. Li, H.-F. Wang, X.-Q. Gong, Y.-L. Guo, Y. Guo, G. Lu, and P. Hu, "Multiple configurations of the two excess $4f$ electrons on defective $ceo_2(111)$: Origin and implications," *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 193401, May 2009. [124](#)
- [58] G. E. Murgida, V. Ferrari, M. V. Ganduglia-Pirovano, and A. M. Llois, "Ordering of Oxygen Vacancies and Excess Charge Localization in Bulk Ceria : A DFT + U Study," *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 115120, Sep 2014. [125](#)
- [59] J. E. Sutton, A. Beste, and S. H. Overbury, "Origins and Implications of the Ordering of Oxygen Vacancies and Localized Electrons on Partially Reduced $CeO_2(111)$," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 144105, Oct 2015. [125](#), [128](#)

- [60] A. Migani, G. N. Vayssilov, S. T. Bromley, F. Illas, and K. M. Neyman, “Dramatic Reduction of the Oxygen Vacancy Formation Energy in Ceria Particles : A Possible Key to Their Remarkable Reactivity at the Nanoscale,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 10535–10546, 2010. [125](#)
- [61] S. M. Kozlov and K. M. Neyman, “O Vacancies on Steps on the $CeO_2(111)$ Surface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 7823–7829, 2014. [125](#)
- [62] J.-F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, and J. Sauer, “Electron Localization in Defective Ceria Films : A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 246801, Jun 2011. [128](#)
- [63] S. Zhang, Z.-Q. Huang, Y. Ma, W. Gao, J. Li, F. Cao, L. Li, C.-R. Chang, and Y. Qu, “Solid Frustrated-Lewis-Pair Catalysts Constructed by Regulations on Surface Defects of Porous Nanorods of CeO_2 ,” *Nature Communications*, vol. 8, p. 15266, may 2017. [133](#)
- [64] X.-P. Wu, X.-Q. Gong, and G. Lu, “Role of Oxygen Vacancies in the Surface Evolution of H at $CeO_2(111)$: A Charge Modification Effect,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 3544–3549, 2015. [136](#)
- [65] O. Matz and M. Calatayud, “Breaking H_2 with CeO_2 : Effect of Surface Termination,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 11, pp. 16063–16073, 2018. [136](#), [139](#)
- [66] M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. T. Hu, H. Prophet, A. N. Syverud, and L. C. Walker, “JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 3, no. 2, pp. 311–480, 1974. [139](#)
- [67] C. T. Campbell, L. H. Sprowl, and L. Árnadóttir, “Equilibrium Constants and Rate Constants for Adsorbates : Two-Dimensional (2D) Ideal Gas, 2D Ideal Lattice Gas, and Ideal Hindered Translator Models,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 19, pp. 10283–10297, 2016. [139](#)
- [68] L. H. Sprowl, C. T. Campbell, and L. Árnadóttir, “Hindered Translator and Hindered Rotor Models for Adsorbates : Partition Functions and Entropies,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 18, pp. 9719–9731, 2016. [139](#)
- [69] I. Errea, M. Calandra, and F. Mauri, “First-Principles Theory of Anharmonicity and the Inverse Isotope Effect in Superconducting Palladium-Hydride Compounds,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, p. 177002, Oct 2013. [141](#)
- [70] O. Matz and M. Calatayud, “ H_2 Dissociation and Oxygen Vacancy Formation on Ce_2O_3 Surfaces,” *Topics in Catalysis*, May 2019. [142](#)
- [71] A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavalley, J. El Fallah, L. Hilaire, F. Le Normand, E. Quémener, G. N. Sauvion, and O. Touret, “Reduction of CeO_2 by Hydrogen. Magnetic Susceptibility and Fourier-Transform Infrared, Ultraviolet and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurements,” *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 87, pp. 1601–1609, 1991. [142](#)

- [72] A. Badri, C. Binet, and J.-C. Lavalley, "An FTIR Study of Surface Ceria Hydroxy Groups During a Redox Process with H_2 ," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 92, pp. 4669–4673, 1996. [142](#)
- [73] C. Binet, M. Daturi, and J.-C. Lavalley, "IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States," *Catalysis Today*, vol. 50, no. 2, pp. 207 – 225, 1999. [142](#)
- [74] P. G. Lustemberg, M. V. Bosco, A. Bonivardi, H. F. Busnengo, and M. V. Ganduglia-Pirovano, "Insights into the Nature of Formate Species in the Decomposition and Reaction of Methanol over Cerium Oxide Surfaces : A Combined Infrared Spectroscopy and Density Functional Theory Study," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 37, pp. 21452–21464, 2015. [142](#)
- [75] G. Vicario, G. Balducci, S. Fabris, S. de Gironcoli, and S. Baroni, "Interaction of Hydrogen with Cerium Oxide Surfaces : A Quantum Mechanical Computational Study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 39, pp. 19380–19385, 2006. PMID : 17004795. [142](#)
- [76] G. Vilé, B. Bridier, J. Wichert, and J. Pérez-Ramírez, "Ceria in Hydrogenation Catalysis : High Selectivity in the Conversion of Alkynes to Olefins," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, no. 34, pp. 8620–8623, 2012. [144](#)
- [77] J. Carrasco, G. Vilé, D. Fernández-Torre, R. Pérez, J. Pérez-Ramírez, and M. V. Ganduglia-Pirovano, "Molecular-Level Understanding of CeO_2 as a Catalyst for Partial Alkyne Hydrogenation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 10, pp. 5352–5360, 2014. [144](#)

Conclusion

« Science at its best provides us with better questions, not absolute answers. »

Norman Cousins (1976)

Dans cette thèse, la dissociation de la molécule de H_2 sur l'oxyde de cérium a été étudiée en considérant deux aspects :

- la topologie de la surface par l'étude systématique de différentes terminaisons
- et la réduction de la surface par l'étude des différents types d'oxydes de cérium : CeO_2 , CeO_{2-x} et Ce_2O_3 .

En particulier, nos travaux ont révélé les effets des propriétés structurales, de la réductibilité et de la réduction sur la dissociation de H_2 . Par conséquent, les données générées et les connaissances apportées serviront de guide dans le design de matériaux à bases d'oxydes de cérium pour des applications impliquant la dissociation de H_2 via l'exposition sélectives de surfaces, le contrôle du taux de lacunes d'oxygène ou encore par dopage. Les principaux résultats concernant la dissociation de H_2 sont :

1. Les mécanismes impliqués

Un mécanisme en deux étapes est proposé : une dissociation hétérolytique conduisant à la formation d'espèces $O-H^+$ et $Ce-H^-$, suivi d'un transfert de l'hydrure vers un oxygène accompagné de la réduction de deux Ce^{4+} en Ce^{3+} . La première étape correspondant à la dissociation de H_2 en (H^+, H^-) est principalement gouvernée par des interactions électrostatiques du fait du fort caractère ionique des oxydes de cérium. En particulier, nos résultats montrent que la polarisation de la liaison $Ce-O$ détermine les propriétés acido-basiques des surfaces. Ces dernières jouent un rôle clé dans la dissociation de H_2 : la réaction est d'autant plus favorisée lorsque la basicité des oxygènes et l'acidité des cériums augmentent. Par ailleurs, nos résultats indiquent clairement une relation du type Bell-Evans-Polanyi entre la cinétique et la thermodynamique de la dissociation. Par conséquent, il est possible d'estimer l'énergie d'activation à partir de la stabilité des produits : plus la réaction est exothermique, plus elle est favorisée cinétiquement. Enfin, nous avons montré qu'il était possible de modifier les propriétés acido-basiques des surfaces en appliquant une contrainte de réseau. Plus précisément, une extension de la maille cristalline augmente l'acidité des cériums ce qui a pour conséquence de favoriser la dissociation hétérolytique de H_2 .

2. L'effet de la topologie

On distingue deux comportements distincts en fonction du type d'oxyde de cérium. Concernant la cérine oxydée CeO_2 , les aspects cinétique et thermodynamique de la dissociation de H_2 sont fortement dépendants de la topologie de la surface. En particulier, les surfaces de types (100) présentent les meilleures activités catalytiques avec une énergie d'activation pouvant atteindre 0.2 eV et un produit de dissociation (H^+ , H^-) exothermique, alors que la surface la plus stable (111) est la moins réactive avec une barrière énergétique de 0.7 eV et un produit (H^+ , H^-) endothermique. En revanche, pour l'oxyde de cérium totalement réduit Ce_2O_3 , seule la thermodynamique de la dissociation, c'est à dire la stabilité du produit de dissociation (H^+ , H^-), est affectée par la topologie de la surface.

3. L'effet de la réductibilité

La réduction des surfaces, via la formation de lacunes d'oxygène par exemple, affecte leurs caractères réductibles : l'augmentation du taux de réduction diminue la réductibilité des surfaces. Il est donc important de différencier les surfaces stoechiométriques non-réduites et partiellement réduites (CeO_2 et CeO_{2-x}) des surfaces totalement réduites (Ce_2O_3) : les deux premières présentent un caractère réductible alors que la dernière est considérée comme non-réductible. Les surfaces réductibles favorisent systématiquement le produit de dissociation homolytique (OH , OH) et présentent toutes une énergie d'activation non négligeable (> 0.3 eV). En revanche, les surfaces non-réductibles favorisent et stabilisent systématiquement le produit de dissociation hétérolytique (H^+ , H^-) du fait de leur incapacité à accepter les deux électrons de la molécule de H_2 (Figure C-1). De plus, la dissociation de H_2 sur les surfaces non-réductibles est quasi-spontanée du fait des très faibles barrières énergétiques impliquées (< 0.1 eV).

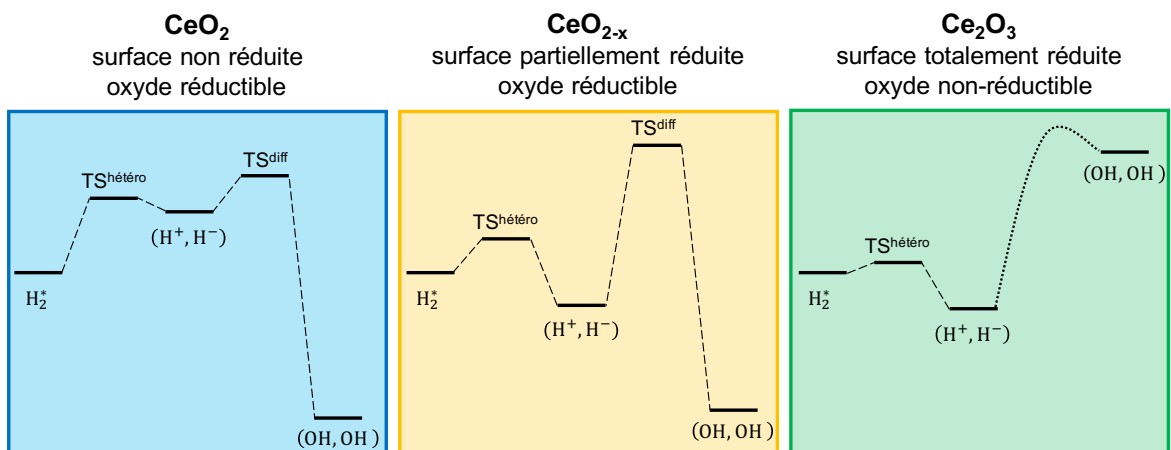


FIGURE C-1 – Représentation schématique du profil énergétique du mécanisme de dissociation de H_2 pour les différents types d'oxydes de cérium.

4. L'effet de la réduction

Dans l'ensemble, les surfaces non réduites CeO_2 présentent une faible activité catalytique vis à vis de la dissociation de H_2 et conduisent à un produit (H^+ , H^-) endo-

thermique (Figure C-1). Dans le cas des surfaces partiellement réduites CeO_{2-x} , l'introduction de lacunes d'oxygène permet de diminuer de près de moitié les énergies d'activation relatives à la dissociation de H_2 . De plus, les sites lacunaires stabilisent l'espèce hydrure issue de la dissociation hétérolytique. Bien que ces deux types de surfaces favorisent systématiquement le produit de dissociation homolytique d'un point de vue thermodynamique, l'évolution de (H^+, H^-) vers (OH, OH) est limitée voire bloquée du fait de l'importante énergie d'activation que cela requiert (> 1.5 eV). Par conséquent, les surfaces partiellement réduites présentent un double avantages en diminuant la barrière énergétique de la dissociation d'une part, et en stabilisant les hydrures d'autres part (Figure C-1). Cependant, il est important de noter que le type de lacune d'oxygène, surface ou subsurface, influe significativement sur la cinétique de la réaction. En effet, les lacunes de surface présentent une énergie d'activation de l'ordre de 0.5 eV alors que pour les lacunes de subsurface elle est de l'ordre de 1.5 eV, soit environ trois fois plus. Par conséquent, la dissociation de H_2 est largement favorisée sur des lacunes de surface. Par ailleurs, le taux de lacunes d'oxygène affecte la thermodynamique de la dissociation. Plus précisément, l'augmentation de la concentration de lacunes d'oxygène diminue la réactivité des surfaces vis à vis de la dissociation de H_2 : à partir d'un taux de lacunes de $\frac{2}{7}$, le produit de dissociation (H^+, H^-) devient endothermique. Enfin, les surfaces totalement réduites Ce_2O_3 se distinguent de par : (i) de très faibles énergies d'activation, (ii) un produit (H^+, H^-) systématiquement exothermique et (iii) un produit (H^+, H^-) favorisé thermodynamiquement par rapport au produit (OH, OH) (Figure C-1).

5. La stabilité des hydrures

À l'exception des surfaces de types (100), le produit de dissociation (H^+, H^-) est systématiquement endothermique sur les surfaces stoechiométriques CeO_2 . En revanche, la présence de lacune d'oxygène ou de phase totalement réduite Ce_2O_3 permet de stabiliser l'espèce hydrure (Figure C-1). Cependant, le calcul de l'énergie libre de Gibbs a mis en évidence la faible stabilité de ces espèces hydrures sur les surfaces d'oxyde de cérium. Plus précisément, l'exothermicité du produit (H^+, H^-) nécessite une forte pression partielle en H_2 et une faible température, typiquement inférieure à 250 K.

6. La caractérisation des hydrures

Nos travaux ont également permis de caractériser les hydrures issus de la dissociation de H_2 par spectroscopie vibrationnelle. En particulier, nous avons mis en évidence et identifié les différentes régions du spectre vibrationnel des hydrures sur de l'oxyde de cérium partiellement réduit CeO_{2-x} récemment observé par Wu et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139 (28), 9721–9727). Plus précisément, trois régions ont été identifiées : les vibrations Ce–O du cristal se situent en dessous de 600 cm^{-1} , les vibrations Ce– H^- des hydrures localisés dans des lacunes d'oxygène sont comprises entre 650 et 1000 cm^{-1} , et les vibrations Ce– H^- des hydrures de surface sont comprises entre 950 et 1250 cm^{-1} (Figure C-2). À notre connaissance, l'identification des régions vibrationnelles d'espèces hydrures sur des oxydes de cérium est une première, les données générées pourront ainsi servir de guide lors de la caractérisation de ces espèces difficiles à observer.

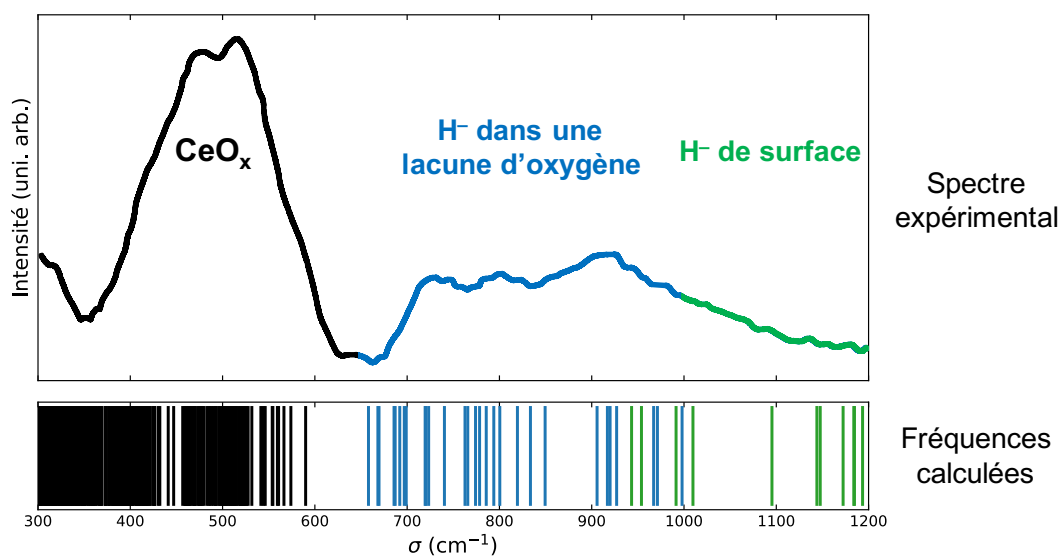


FIGURE C-2 – Identification des différentes régions du spectre expérimental INS de CeO_{2-x} en présence de H_2 enregistré par Wu et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139 (28), 9721–9727) à l’aide des fréquences calculées.

En conclusion, nous recommandons l’utilisation de surfaces partiellement réduites pour des applications catalytiques impliquant la dissociation de H_2 et la présence d’espèces hydrures. En effet, ces dernières sont faciles à synthétiser et nécessitent un faible coût de synthèse comparés aux surfaces totalement réduites de type Ce_2O_3 . De plus, bien que ces surfaces favorisent thermodynamiquement le produit de dissociation hétérolytique (OH, OH), l’évolution du produit hétérolytique (H^+, H^-) vers ce dernier n’est pas favorisée cinétiquement du fait de l’importante barrière énergétique ($> 1.5 \text{ eV}$) impliquant la diffusion de l’espèce hydrure vers un oxygène. Autrement dit, les surfaces partiellement réduites CeO_{2-x} favorisent les hydrures même si ce ne sont pas les espèces les plus stables.

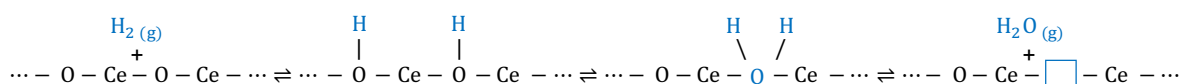
Perspectives

Le sesquioxyde de cérium Ce_2O_3 est un matériau encore très peu étudié, en particulier en ce qui concerne sa réactivité. Nos travaux ont mis en évidence l’excellent potentiel de ce système dans la catalyse de réactions d’hydrogénation aux vues de ses excellentes capacités à dissocier la molécule de H_2 et à stabiliser les espèces hautement réactives que sont les hydrures. Cependant, à notre connaissance, aucune étude expérimentale n’a été réalisé pour explorer les propriétés catalytiques de Ce_2O_3 à ce jour. Nous espérons donc que nos travaux susciteront un réel intérêt pour ce matériau et motiveront les expérimentateurs à explorer la réactivité de cet oxyde.

Nos travaux se sont principalement concentré sur l’étude de la réductibilité et de la réduction sur la dissociation de H_2 . En particulier, nous avons montré que le contrôle du taux de lacunes d’oxygène permettait d’augmenter l’activité catalytique de CeO_2 tout en stabilisant l’espèce hydrure. L’utilisation de dopants susceptible de stabili-

ser les hydrures issus de la dissociation hétérolytique de la molécule de H₂ représente une alternative au contrôle des lacunes d'oxygène. Bien que le dopage de CeO₂ n'ait pas été développé dans cette thèse, l'influence du dopage sur la dissociation de H₂ a été étudiée. En particulier, nous avons montré que le dopage au gallium est prometteur pour la semi-hydrogénation des alcynes (voir par exemple Vecchieti et al. *J. Catal* 2017, 345, 258-269). Il nous semble donc intéressant d'explorer le dopage de la cérine, et plus particulièrement par des cations métalliques non-réductibles du fait de leur potentielle capacité à stabiliser l'espèce hydrure.

Enfin, les résultats produits dans le cadre de cette thèse sont directement exploitables pour étudier le craquage thermochimique de l'eau sur la cérine :



En effet, nous avons généré des données pour (i) la formation de H₂ et (ii) la stabilité des lacunes (Figure C-3). Il ne manque plus que l'étude de l'adsorption et de la dissociation de l'eau dans les lacunes pour avoir une image complète du procédé de craquage de l'eau sur l'oxyde de cérium. Ainsi, nos travaux peuvent servir de point de départ pour explorer les effets du taux de lacunes sur le craquage thermochimique de l'eau en comparant :

- les barrières énergétiques à franchir pour former H_{2(g)} et H_{2O(g)} à partir de la surface hydroxylée (OH, OH) (aspect cinétique)
- la stabilité des produits "CeO_{2-x}(s) + H_{2(g)}" et "CeO_{2-x-y}(s) + H_{2O(g)}" (aspect thermodynamique)

Il est également possible de déterminer le taux de lacunes à partir duquel la formation de H_{2(g)} sera favorisée par rapport à H_{2O(g)}. Cependant, du fait des très hautes températures que requiert le procédé du craquage de l'eau (T > 1500 K), une prise en compte approfondie des effets de température, comme l'expansion thermique du cristal ou encore le calcul des contributions entropiques, est nécessaire.

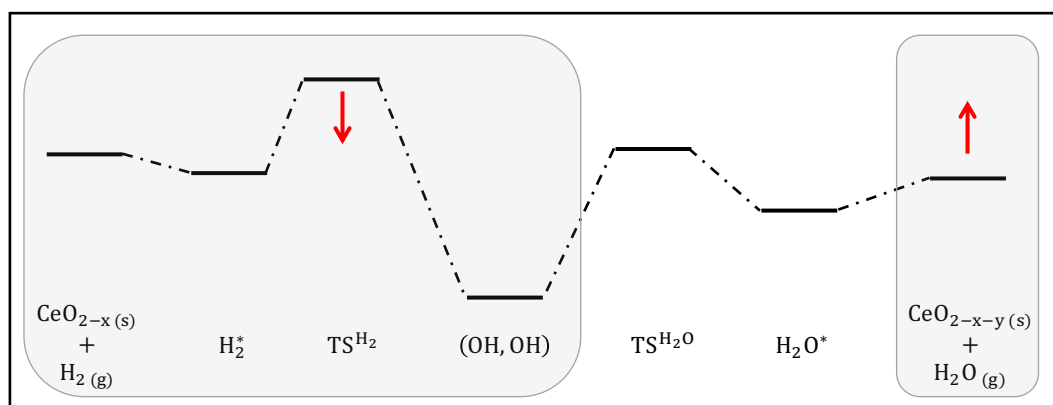


FIGURE C-3 – Représentation schématique du profil énergétique de la réaction du craquage thermochimique de l'eau. Les résultats déjà obtenus dans le cadre de cette thèse sont mis en évidence par un cadre gris. Les flèches rouges indiquent les principaux effets du taux de lacunes sur la cinétique (TS^{H₂}) et la thermodynamique (CeO_{2-x-y}(s) + H_{2O}(g)) de la réaction.

Valorisation du travail scientifique

La valorisation du travail scientifique a été réalisée par la publication d'article dans des revues scientifiques et par la présentation des résultats sous forme de posters et de communications orales dans des congrès nationaux et internationaux.

Liste des publications

Les articles 3 et 4 correspondent respectivement aux chapitres 2 et 3 de ce manuscrit.

1. Matz, O.; Calatayud, M. Periodic DFT Study of Rutile IrO₂ : Surface Reactivity and Catechol Adsorption. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121, 13135–13143. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01990>
2. Vecchietti, J.; Baltanás, M. A.; Gervais, C.; Collins, S. E.; Blanco, G.; Matz, O.; Calatayud, M.; Bonivardi, A. Insights on Hydride Formation over Cerium-Gallium Mixed Oxides : A Mechanistic Study for Efficient H₂ Dissociation. *Journal of Catalysis* **2017**, 345, 258–269. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.029>
3. Matz, O.; Calatayud, M. Breaking H₂ with CeO₂ : Effect of Surface Termination. *ACS Omega* **2018**, 3, 16063–16073. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02410>
4. Matz, O.; Calatayud, M. H₂ Dissociation and Oxygen Vacancy Formation on Ce₂O₃ Surfaces. *Topics in Catalysis* **2019** <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01183-0>
5. Matz, O.; Calatayud, M. Toward an Understanding of Oxygen Vacancy on CeO₂ in H₂ Dissociation (en préparation)

L'auteur a activement participé à la rédaction des articles 1, 3 et 4 en réalisant tout les calculs, l'analyse des résultats ainsi que la rédaction des manuscrits. Concernant l'article 2, il a contribué en réalisant des calculs complémentaires suggérés par les *reviewers*.

Enfin, la valorisation des résultats correspondant au Chapitre 4 sera réalisée par la publication de l'article 5 en préparation.

Séminaires et congrès

2017

- **ScieMeeting 2017** (Athènes – Grèce) : 21 – 23 Juin

communication orale :

Surface Reactivity of Rutile IrO₂ : A Periodic DFT Approach

- **Chitel 2017** (Paris – France) : 3 – 7 Juillet

poster P1_06 :

H₂ Dissociation and Surface Oxygen Vacancy Formation on (111)-CeO₂ Surface : A Periodic DFT Approach

- **WATOC 2017** (Munich – Allemagne) : 27 Août – 1^{er} Septembre

poster PO1-188 :

H₂ Dissociation and Surface Oxygen Vacancy Formation on (111)-CeO₂ Surface : A Periodic DFT Approach

2018

- **JTMS 2018** (Paris – France) : 24 – 25 Mai

communication orale :

H₂ Dissociation on CeO₂ Surfaces : Reducible vs Non-Reducible

- **16-ICQC 2018** (Menton – France) : 18 – 23 Juin

poster B33 :

H₂ Dissociation on CeO_x Surfaces : Effect of the Reducibility

- **3rd Fundamentals and Applications of Cerium Dioxide in Catalysis** (Barcelone – Espagne) : 25 – 27 Juin

poster P-27 :

H₂ Dissociation on CeO_x Surfaces : Reducible vs Non-Reducible Ceria

- **IP2CT** (Paris – France) : 11 Décembre

communication orale :

H₂ Dissociation on Ceria : Reducible vs Non-Reducible Surfaces

2019

- **IUPAC 2019** (Paris – France) : 5 – 12 Juillet

communication orale :

Toward a Global Comprehension of H₂ Dissociation on CeO_x Surfaces : Impact of the Reducibility

Appendices

Annexe A

Tests de Validation des Paramètres de Calcul

A.1 Cutoff et Pseudopotentiels

Dans le but d'optimiser le coût computationnel tout en conservant une précision de calcul élevée ($E_{\text{erreur}} \leq 0.05$ eV), deux types de pseudopotentiels ont été testés pour l'oxygène : un pseudopotentiel dit "standard" (PAW-O) et un "soft" (PAW-O_s). Pour chacun de ces deux pseudopotentiels, un test de convergence sur le cutoff a été effectué dans le but d'optimiser la taille de la base d'ondes plane. Ces tests ont uniquement été réalisés pour les *bulk* de CeO₂ et A-Ce₂O₃. Pour vérifier que ce *setting* permet de décrire correctement les surfaces, ces tests ont également été réalisés pour les différentes espèces étudiées dans le cadre de ce travail (TS, (H⁺, H⁻), O_v, ...) pour une surface de type CeO₂ et Ce₂O₃.

A.1.1 CeO₂

Bulk

Les deux types de pseudopotentiels PAW-O et PAW-O_s conduisent à un paramètre de maille optimisé identique ($a_{\text{PAW-O}} = a_{\text{PAW-O}_s} = 5.50$ Å). Cependant, la convergence de ce dernier nécessite un *cutoff* 50% plus élevé pour le pseudopotentiel standard PAW-O, respectivement 450 et 300 eV pour PAW-O et PAW-O_s (Figure A.1). Par conséquent, l'utilisation du pseudopotentiel PAW-O entraîne une augmentation significative du coût de calcul (environ $\times 2$) sans gain de précision.

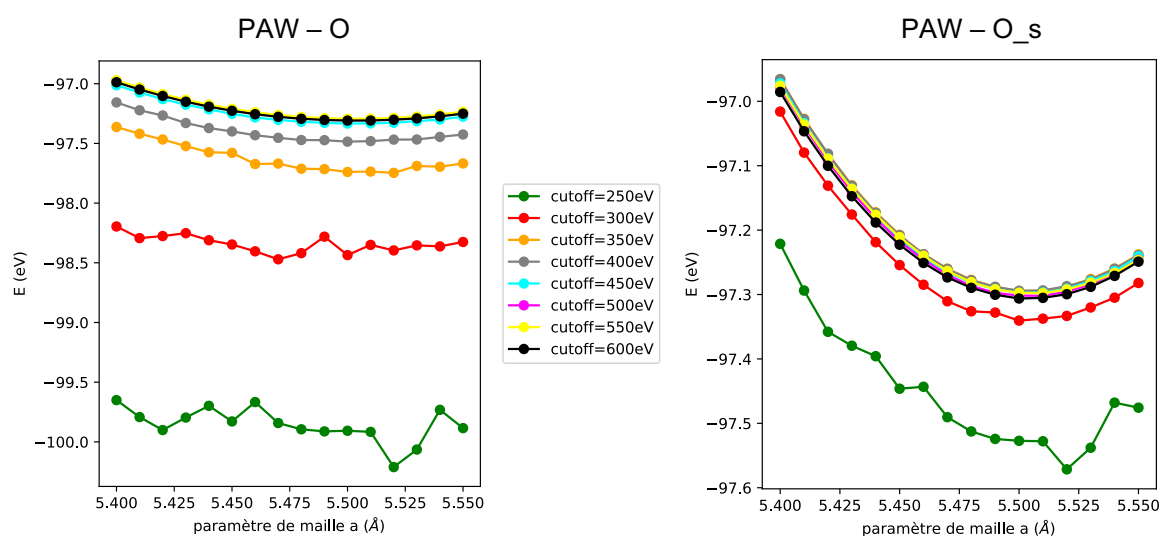


FIGURE A.1 – Test de convergence du cutoff pour CeO_2 pour les pseudopotentiels PAW-O (à gauche) et PAW-O_s (à droite).

Surface

Afin de vérifier que le *setting* (PAW-O_s et cutoff = 300 eV) permet de décrire correctement le *bulk* et les surfaces de CeO_2 , des tests ont été effectués pour la surface (110). Plus précisément, les structures TS et (H^+, H^-) pour la dissociation de H_2 et SO_v pour la formation de lacunes ont été calculées avec les deux pseudopotentiels PAW-O et PAW-O_s pour des *cutoff* de 300 et 400 eV. Les résultats de ces tests sont résumés dans le Tableau A.1.

TABEAU A.1 – Énergie d'adsorption (en eV) pour les espèces TS et (H^+, H^-) et énergie de formation d'une lacune d'oxygène de surface (en eV) pour la surface (110)- CeO_2 .

	TS	(H^+, H^-)	SO_v
PAW-O_s / cutoff = 300 eV	0.45	0.34	1.33
PAW-O_s / cutoff = 400 eV	0.44	0.32	1.28
PAW-O / cutoff = 400 eV	0.43	0.26	1.30

Pour le pseudopotentiels PAW-O_s, un cutoff de 300 eV est suffisant pour converger l'énergie du système ($\Delta E \leq 0.02$ eV). Par ailleurs, le choix du pseudopotentiel affecte peu les résultats : le pseudopotentiel standard PAW-O a tendance à stabiliser les surfaces en interaction avec l'hydrogène de quelques centièmes d'électron-volt. L'utilisation d'un pseudopotentiels "soft" avec un cutoff de 300 eV permet de décrire correctement, du moins d'un point de vue qualitatif, le *bulk* et la réactivité des surfaces de CeO_2 avec la molécule de dihydrogène.

A.1.2 Ce₂O₃

Bulk

De la même manière que pour le système CeO₂, l'utilisation de pseudopotentiels PAW-O_s permet de converger l'énergie à moins de 0.02 eV / Ce₂O₃ à partir d'un cutoff de 300 eV.

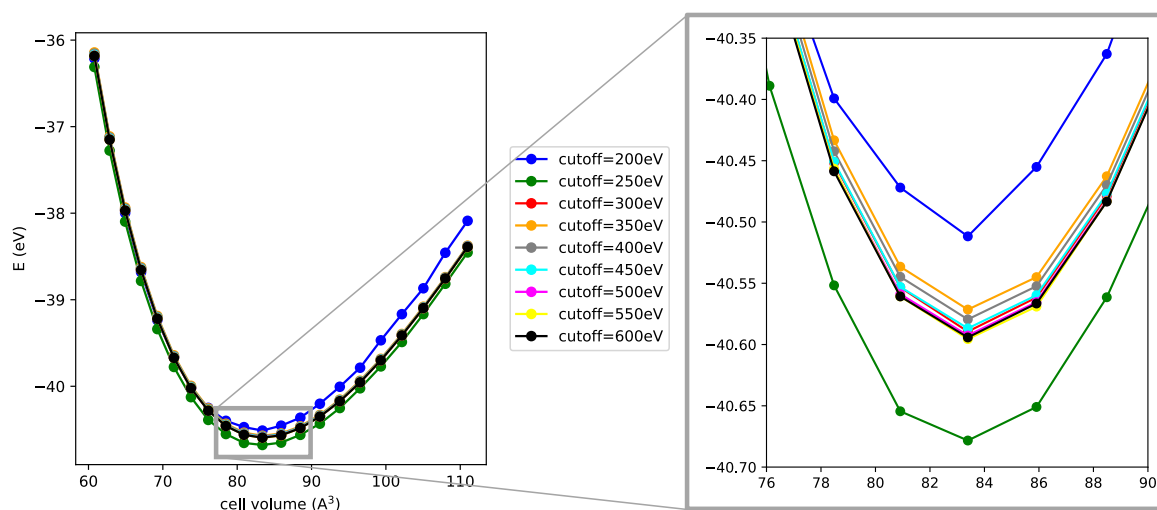


FIGURE A.2 – Test de convergence du cutoff pour Ce₂O₃ pour le pseudopotentiels PAW-O_s.

Surface

De la même manière que pour CeO₂, des tests sur le cutoff et les pseudopotentiels ont été réalisés pour la surface (00 $\bar{1}$ 1). Plus précisément, les structures TS et (H⁺, H⁻) pour la dissociation de H₂ et SO_v pour la formation de lacune ont été calculées avec différents pseudopotentiels et cutoffs. Les résultats de ces tests sont résumés dans le Tableau A.2.

TABEAU A.2 – Énergie d'adsorption (en eV) pour les espèces TS et (H⁺, H⁻) et énergie de formation d'une lacune d'oxygène de surface (en eV) pour la surface (00 $\bar{1}$ 1)-Ce₂O₃.

	TS	(H ⁺ , H ⁻)	SO _v
PAW-O _s / cutoff = 300 eV	0.03	-0.25	6.00
PAW-O _s / cutoff = 400 eV	0.00	-0.27	6.00
PAW-O / cutoff = 400 eV	0.00	-0.30	6.02

Il apparaît clairement que le choix du pseudopotentiel influence peu la réactivité des surfaces de Ce₂O₃ : les deux pseudopotentiels PAW-O et PAW-O_s conduisent à des énergies quasi-identiques ($\Delta E \pm 0.03$ eV). De plus, concernant le pseudopotentiel PAW-O_s, un cutoff de 300 eV est suffisant pour converger l'énergie à 0.03 eV.

A.2 Épaisseur des *Slabs*

En condition périodique, la qualité d'un modèle de surface dépend du nombre de couches atomiques le constituant. En effet, un *slab* trop fin ne permet pas de reproduire le caractère rigide du *bulk* à l'intérieur du *slab*, tandis qu'un *slab* trop épais représente une augmentation du coût de calcul inutile. Par conséquent, un test de convergence sur l'épaisseur du *slab* a été réalisé pour tous les modèles de surfaces proposés dans ce travail. Les *slabs* utilisés ont une épaisseur suffisante pour converger l'énergie de surface à moins de $0.005 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, les résultats pour les slabs de CeO_2 et Ce_2O_3 sont montrés dans les Figures [A.3](#) et [A.4](#), respectivement.

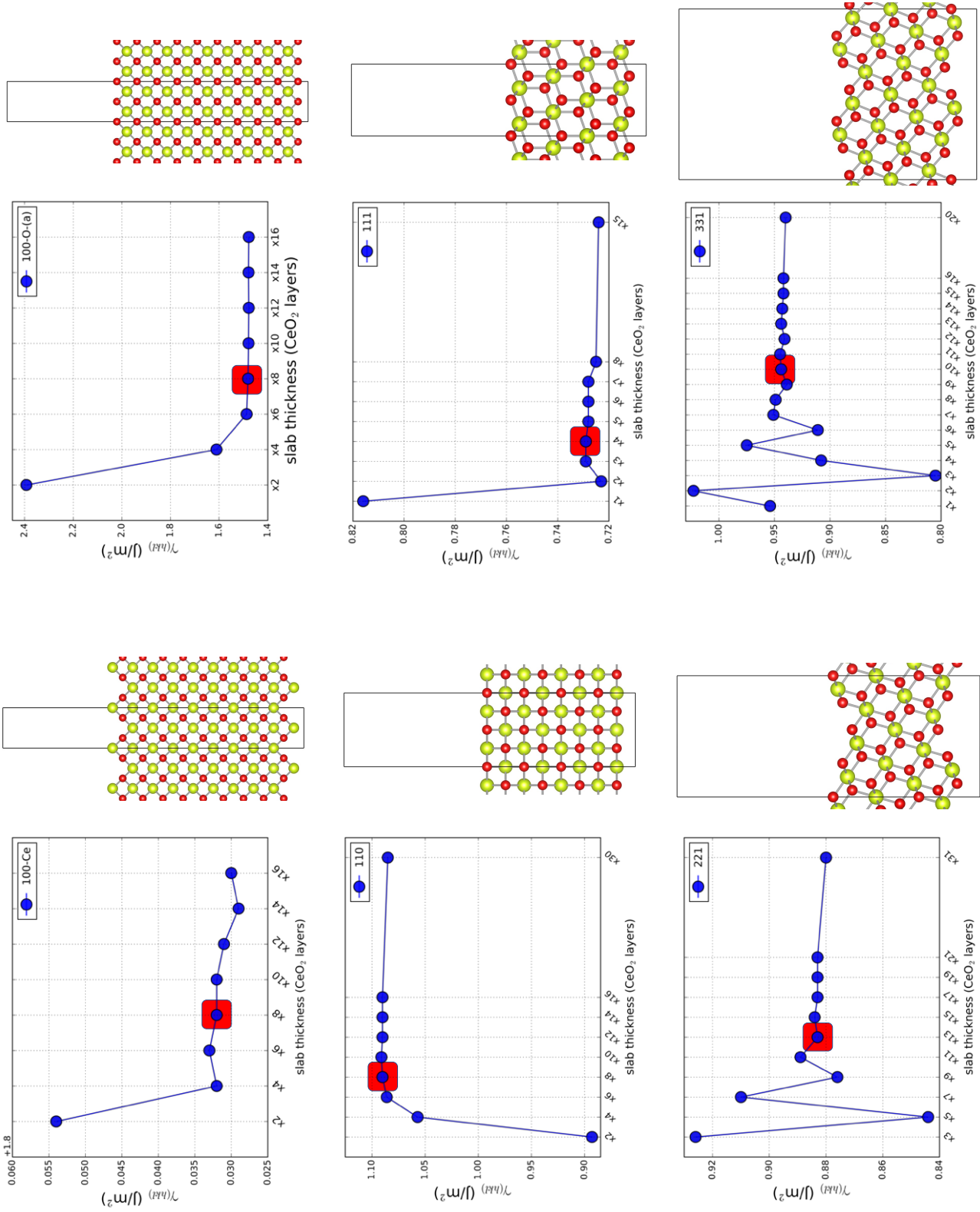


FIGURE A.3 – Test de convergence de l'épaisseur des *slabs* de CeO_2 : énergies de surface vs nombre de couches de CeO_2 . La vue de profil de la structure correspondant à l'épaisseur retenue est également représentée.

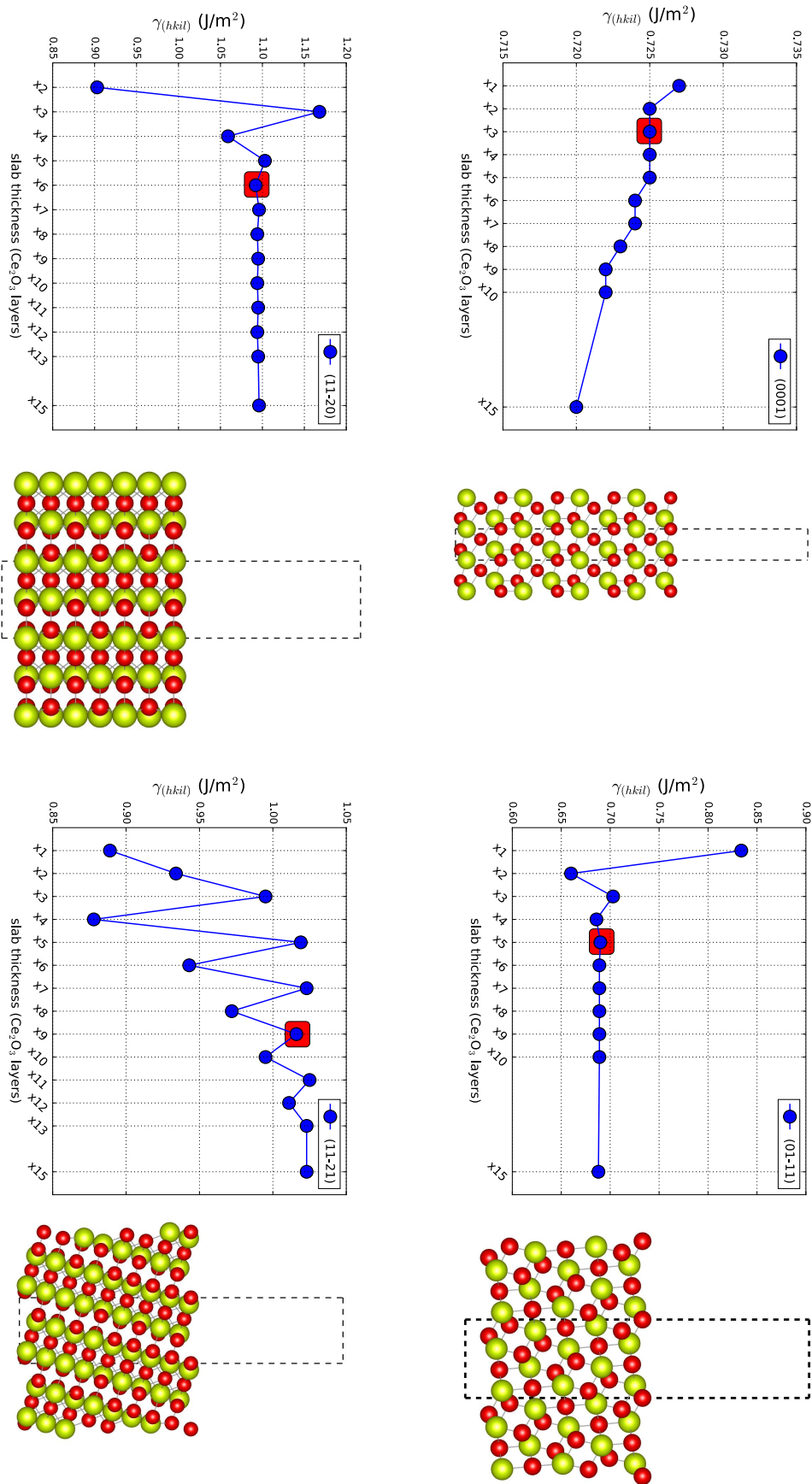


FIGURE A.4 – Test de convergence de l'épaisseur des *slabs* de Ce_2O_3 en fonction de leurs énergies de surface. La vue de profil de la structure correspondant à l'épaisseur retenue est également représentée.

Annexe B

Thermostatistique

B.1 Les Fonctions de Partition

Pour calculer les propriétés thermodynamiques comme l'énergie libre de Gibbs à partir de résultats *ab initio*, on utilise la thermostatistique. Pour cela, on construit une fonction de partition considérant les différentes contributions des degrés de libertés du système :

$$q = q_{el} \cdot q_{trans} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \quad (\text{B.1})$$

La fonction de partition du système est ensuite utilisée pour calculer l'énergie interne et l'entropie résultant des différents degrés de liberté :

$$U = k_B T^2 \left. \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right|_V \quad (\text{B.2})$$

et

$$S = k_B \left[\ln(q) + 1 + T \left. \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right|_V \right] \quad (\text{B.3})$$

De cette manière, l'enthalpie et l'entropie peuvent être décomposées en une somme des différentes contributions :

$$H = U_{el} + U_{trans} + U_{rot} + U_{vib} + PV \quad (\text{B.4})$$

et

$$S = S_{el} + S_{trans} + S_{rot} + S_{vib} \quad (\text{B.5})$$

Dans le cas des atomes et des molécules, les particules sont associées à des gaz parfaits, c'est à dire des particules sans interaction. De cette manière, les fonctions de partition des différents degrés de liberté sont connues [1, 2].

La fonction de partition **électronique** d'un système est définie comme :

$$q_{el} = \omega_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{k_B T}} + \omega_1 e^{\frac{-\epsilon_1}{k_B T}} + \dots + \omega_n e^{\frac{-\epsilon_n}{k_B T}} \quad (\text{B.6})$$

où ϵ_n est l'énergie d'un niveau n et ω_n sa dégénérescence. Si l'on suppose l'énergie d'excitation du premier état excité très supérieure à l'énergie thermique ($\epsilon_1 \gg k_B T$), alors les

états excités sont supposés être inaccessibles et la fonction de partition électronique du système se simplifie en :

$$q_{el} = \omega_0 e^{\frac{-\epsilon_0}{k_B T}} \quad (B.7)$$

La fonction de partition **translotionnelle** d'un gaz parfait de masse m est quant à elle donnée par :

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \quad (B.8)$$

La fonction de partition **rotationnelle** est définie par le modèle du rotateur rigide et dépend donc du système considéré :

- pour un atome : $q_{rot} = 1$
- pour une molécule linéaire :

$$q_{rot} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{\sigma h^2} \quad (B.9)$$

où I est le moment d'inertie de la molécule et σ est appelé nombre de symétrie. Ce dernier correspond au nombre de fois où la molécule est identique à elle-même par rotation. Par conséquent, il vaut 1 pour les molécules linéaires non-symétriques et 2 pour les symétriques.

- et dans le cas général des molécules non-linéaires :

$$q_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \sqrt{I_A I_B I_C} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (B.10)$$

où I_A , I_B et I_C sont les trois moments d'inertie de la molécule.

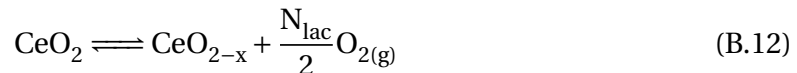
Enfin, dans le cadre de l'approximation harmonique, la fonction de partition **vibrationnelle** est définie comme le produit des contributions de chaque mode normal :

$$q_{vib} = \prod_{i=1}^{DOF} \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{k_B T}}} \quad (B.11)$$

où DOF correspond aux $3N-6$ ($3N-5$) degrés de libertés de la molécule (si molécule linéaire) et ν_i est la fréquence de vibration d'un mode normal i .

B.2 Diagramme de Phase

Si l'on considère plusieurs surfaces de compositions différentes en équilibre thermodynamique avec un gaz agissant comme un réservoir d'atomes ou de molécules, alors la surface la plus stable sera celle qui minimise l'énergie libre de surface $\gamma(T, P, \Theta)$. L'étude de la stabilité relative de surfaces de différentes compositions en fonction de la température et de la pression partielle en gaz permet de construire un diagramme de phase. L'une des applications les plus courantes est l'étude de la stabilité des lacunes d'oxygène en fonction de leurs concentrations selon la réaction :



Pour un taux de lacune Θ donné, la variation de l'énergie libre de surface est alors définie comme :

$$\Delta\gamma(T, P, \Theta) = \frac{1}{A} \left[G_{slab-ov}(T, P, \Theta) + N_{lac} \frac{1}{2} G_{O_2(g)}(T, P) - G_{slab}(T, P) \right] \quad (B.13)$$

où A correspond à l'aire de la surface, N_{lac} représente le nombre de lacunes d'oxygène et $G_{slab-ov}$, G_{slab} et $G_{O_2(g)}$ correspondent respectivement à l'énergie libre de Gibbs du *slab* contenant les lacunes, du *slab* sans lacune et de la molécule de O_2 en phase gaz. Pour les solides et les surfaces, il est possible d'approximer l'énergie libre de Gibbs à l'énergie DFT [3–6]. En effet, d'après l'équation B.13, $\Delta\gamma$ est exprimée comme une différence d'énergie libre entre deux surfaces et il a été montré que l'entropie vibrationnelle se compensait en grande partie [4]. Par conséquent, les contributions vibrationnelles des solides dans l'énergie libre de surface sont négligeables : $\Delta G(T, P) \approx \Delta E(T = 0K, P = 0bar)$. L'équation B.13 peut alors s'écrire :

$$\Delta\gamma(T, P, \Theta) = \frac{1}{A} \left[E_{slab-ov}(\Theta) + N_{lac} \frac{1}{2} G_{O_2(g)}(T, P) - E_{slab} \right] \quad (B.14)$$

où $E_{slab-ov}$ et E_{slab} sont les énergies calculées en DFT des surfaces avec et sans lacune. Par définition, l'énergie libre de Gibbs d'une particule de O_2 en phase gaz est reliée à son potentiel chimique par la relation suivante :

$$G_{O_2(g)}(T, P) = \mu_{O_2}(T, P) = \mu_{O_2}^0 + 2\Delta\mu_O(T, P) \quad (B.15)$$

En définissant $\mu_{O_2}^0 = E_{O_2(g)}$ et en insérant l'équation B.15 dans l'équation B.14, on obtient :

$$\Delta\gamma(T, P, \Theta) = \frac{N_{lac}}{A} \left[E_{OV}^f(\Theta) + \Delta\mu_O(T, P) \right] \quad (B.16)$$

L'énergie de formation de lacune (E_{OV}^f) est calculée en DFT alors que le potentiel chimique ($\Delta\mu_O$) est extrait des tables thermodynamiques JANAF [7] :

$$\Delta\mu_O(T, P) = \frac{1}{2} \left[H_{O_2}(T, P^0) - H_{O_2}(T = 0K, P^0) - T S_{O_2}(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right) \right] \quad (B.17)$$

Cette méthodologie peut être étendue aux phénomènes d'adsorption. En effet, il est possible d'étudier la stabilité des surfaces en fonction de leur taux de recouvrement Θ . Pour des surfaces en équilibre thermodynamique avec un gaz atomique ou moléculaire i , la variation de l'énergie libre de surface est alors définie comme :

$$\Delta\gamma(T, P, \Theta) = \frac{N_i}{A} \left[E_{ads}^i(\Theta) - \Delta\mu_i(T, P) \right] \quad (B.18)$$

Il est alors possible de prédire la composition de la surface la plus stable en fonction des conditions expérimentales (T et P_i) en recherchant celle qui présente l'énergie libre de surface la plus faible.

Références

- [1] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics (Dover Books on Physics)*. Dover Publications, 1987. [169](#)
- [2] D. A. McQuarrie and J. D. Simon, *Molecular Thermodynamics*. University Science Books, 1999. [169](#)
- [3] M. V. Ganduglia-Pirovano and J. Sauer, “Stability of Reduced $V_2O_5(001)$ Surfaces,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 045422, Jul 2004. [171](#)
- [4] K. Reuter and M. Scheffler, “Composition, Structure, and Stability of $RuO_2(110)$ as a Function of Oxygen Pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 035406, Dec 2001. [171](#)
- [5] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, “Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria : Quantum Chemical Studies Compared to Experiment,” *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 3949–3985, 2013. PMID : 23651311. [171](#)
- [6] K. Reuter, C. Stampf, and M. Scheffler, *Ab Initio Atomistic Thermodynamics and Statistical Mechanics of Surface Properties and Functions*, pp. 149–194. Dordrecht : Springer Netherlands, 2005. [171](#)
- [7] M. W. Chase, J. L. Curnutt, A. T. Hu, H. Prophet, A. N. Syverud, and L. C. Walker, “JANAF Thermochemical Tables, 1974 Supplement,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 3, no. 2, pp. 311–480, 1974. [171](#)

Annexe C

Formation de Lacunes d'Oxygène sur CeO₂

C.1 Approche Statistique

La formation d'une ou de plusieurs lacunes conduit à plusieurs configurations dont il est possible de déterminer le pourcentage à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. En effet, si l'on considère les configurations en équilibre thermodynamique, alors la fonction de partition configurationnelle est donnée par :

$$Z_{conf} = \sum_{n=1}^N \omega_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \quad (\text{C.1})$$

où E_n est l'énergie d'une configuration n de dégénérescence ω_n , N le nombre total de configuration et k_B la constante de Boltzmann.

La probabilité d'une configuration n à une température T est alors définie comme :

$$P_n = \frac{\omega_n}{Z_{conf}} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \quad (\text{C.2})$$

Dès lors, il est possible de rendre compte de la coexistence de plusieurs configurations pour une température donnée.

Le plus souvent, les travaux théoriques sur la formation de lacunes et leur réactivité se focalisent sur la configuration la plus stable. Il s'agit d'une approximation raisonnable pour des températures inférieures à 500 K et lorsque la différence d'énergie entre la configuration la plus stable et la seconde plus stable est supérieure à 0.2 eV. En effet, dans ces conditions, la probabilité d'observer des structures différentes de celle étant la plus stable tend vers zéro (Figure C.1). En revanche, pour des températures plus élevées et/ou des différences d'énergies plus faibles, la probabilité d'observer d'autres configurations n'est plus négligeable. Dans certains cas, il devient même plus probable d'observer des configurations moins stables, en particulier lorsque la dégénérescence de ces dernières est plus grande que celle de la plus stable. Par conséquent, l'observation expérimentale de certaines phases ne peut pas être expliquée en considérant uniquement la configuration la plus stable. En effet, dans certains cas, il est nécessaire de prendre en compte la contribution de configurations moins stables car cette dernière est non négligeable.

Par ailleurs, la réactivité d'une surface est susceptible de dépendre de la configuration considérée. En particulier, Zhang et al. [1, 2] ont récemment montré qu'il était possible de construire des Frustrated-Lewis-Pair (FLP) à partir de lacunes d'oxygène sur des surfaces de CeO_2 . Les FLP sont utilisées en catalyse pour les réactions d'hydrogénation [3, 4] du fait de la faible activation de H_2 qu'elle requiert. D'un point de vue structural, une FLP correspond au cas précis où les deux cériums réduits sont adjacents à la lacune d'oxygène, faisant de cette dernière un nouveau centre acide de Lewis. Les oxygènes de surface jouent quant à eux le rôle de base de Lewis du fait de leur nature anionique. Les configurations de lacunes les plus stables sont souvent associées à des structures où au moins l'un des atomes de cérium réduits se trouve dans la seconde couche de coordination de la lacune [5], et par conséquent incompatibles avec une structure de type FLP où les ions Ce^{3+} doivent être dans la première sphère de coordination de la lacune. La présence de configurations compatibles avec une structure FLP, même en faible proportion, permet d'expliquer l'activité catalytique des surfaces de CeO_{2-x} observée pour l'hydrogénation sélective des alcynes. Il apparaît donc nécessaire de déterminer si de telles configurations sont probables, et si c'est le cas, leurs proportions.

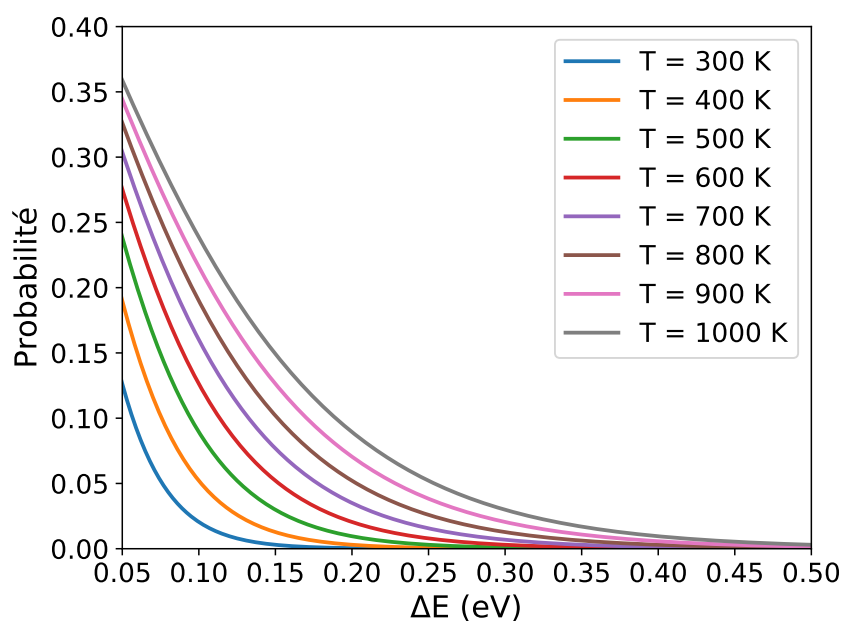


FIGURE C.1 – Probabilité d'une configuration en fonction de son écart énergétique ΔE par rapport à la configuration la plus stable. Les dégénérescences des deux configurations sont identiques.

C.2 Étude du Taux de Lacunes pour la Surface (111)

C.2.1 Les Modèles Utilisés

Des supercellules (111) de différentes tailles – de $0,13 \text{ \AA}^2$ pour la (1×1) à $1,17 \text{ \AA}^2$ pour la (3×3) – ont été considérées pour faire varier le taux de lacunes d'oxygène (Figure C.2 et Tableau C.1). Pour chacune des supercellules, la formation d'une lacune d'oxygène de

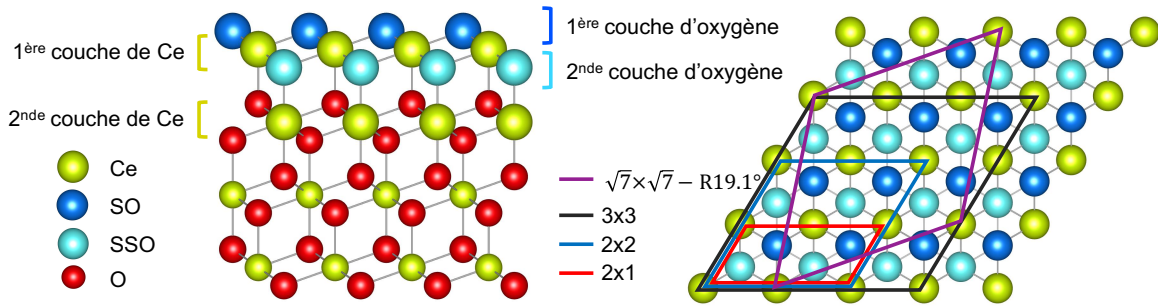


FIGURE C.2 – Vue de profil et de dessus de la surface (111). Les atomes de cérium (Ce) et d'oxygène (O) sont respectivement représentés par des sphères jaunes et rouges, et les oxygènes de surface (SO) et ceux de subsurface (SSO) sont illustrés par des sphères bleu et bleu-cyan.

surface (SO_v) et de subsurface (SSO_v) a été étudiée en considérant toutes les configurations non-équivalentes par opération de symétrie de cériums réduits. La formation de deux lacunes d'oxygène par supercellule a également été étudiée pour les modèles (2×2) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$, où toutes les configurations de lacunes d'oxygène et de cériums réduits ont été considérées.

TABEAU C.1 – Propriétés des supercellules de la surface (111) : grille de points k, stoechiométrie, nombre d'oxygène de surface (SO) et de subsurface (SSO), nombre de cériums dans la première (Ce_1) et deuxième couche (Ce_2) ainsi que leurs aires (en nm^2)

supercellule	1×1	2×1	2×2	$\sqrt{7} \times \sqrt{7} - R19.1^\circ$	3×3
k-point	$6 \times 6 \times 1$	$3 \times 6 \times 1$	$3 \times 3 \times 1$	$2 \times 2 \times 1$	$2 \times 2 \times 1$
stoechiométrie (CeO_2 unit)	4	8	16	28	36
$N_{SO/SSO}$	1	2	4	7	9
$N_{Ce_1+Ce_2}$	2	4	8	14	18
aire (nm^2)	0.13	0.26	0.52	0.91	1.17

C.2.2 Cas d'Une Lacune

L'étude de la formation d'une lacune d'oxygène par supercellule permet de diminuer la dimensionnalité des configurations possibles. Dans la surface (111), les atomes d'oxygène et de cérium d'une même couche atomique sont équivalents. Par conséquent, lorsque l'on considère une lacune, il n'existe qu'une seule configuration de lacune possible pour une supercellule donnée. Dans ce cas, seules les configurations des atomes de cérium réduits sont à considérer et l'équation 4.4 devient :

$$N_{conf}^{tot} = N_{conf}^{Ce^{3+}} \quad (C.3)$$

Dans la suite, on utilisera la notation n_m pour décrire la position des cations Ce^{3+} , où n représente sa couche de coordination par rapport à la lacune et m sa couche cationique.

1×1

Pour un *slab* (1×1) la formation d'une lacune d'oxygène correspond au cas limite $CeO_{1.5}$. Par ailleurs, du fait que seuls deux atomes de cérium sont susceptibles d'être réduits, il n'existe qu'une seule configuration de Ce^{3+} possible. Pour cette supercellule, il existe deux configurations de lacunes : surface et subsurface. Dans le cas d'une lacune de surface, l'oxygène de subsurface relaxe de $+1.76 \text{ \AA}$ selon l'axe z , conduisant après relaxation à une lacune de type subsurface (Figure C.3). Par conséquent, après relaxation deux configurations similaires de type SSO_V et iso-énergétique ($\Delta E = 0.04 \text{ eV}$) sont obtenues. D'autre part, les deux premières couches cationiques étant des Ce^{3+} , une forte relaxation selon l'axe z du cérium et de l'oxygène situés respectivement dans la deuxième et quatrième couches atomiques est observée. Cette importante relaxation est principalement due à la répulsion électrostatique des cériums réduits.

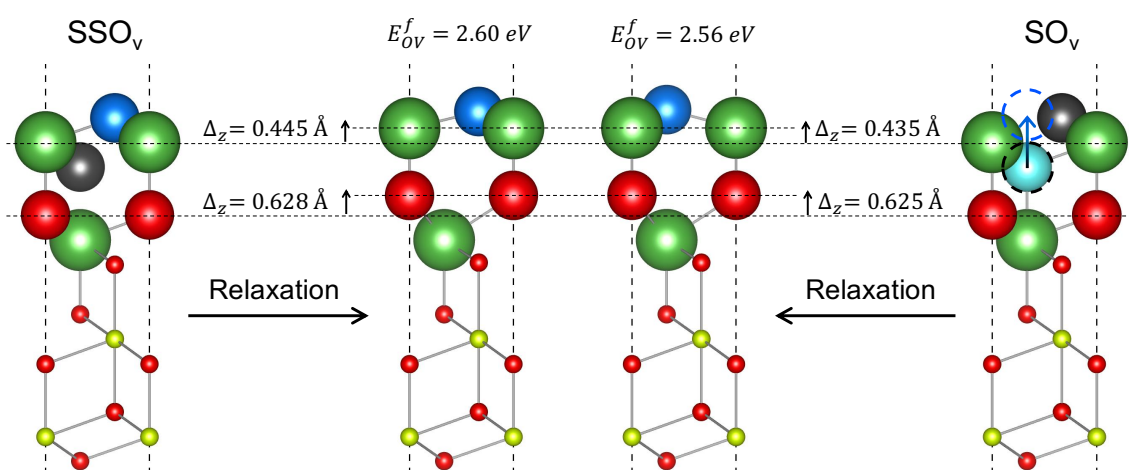


FIGURE C.3 – Relaxation du *slab* (1×1) causé par la formation d'une lacune d'oxygène. La formation initiale (avant relaxation) d'une lacune de surface s'accompagne d'un déplacement de l'atome d'oxygène en subsurface de $+1.76 \text{ \AA}$ selon l'axe z et conduit à une lacune de subsurface après relaxation. Les atomes de Ce^{3+} sont représentés par de grosses boules vertes.

2×1

Pour une supercellule (2×1), la formation d'une lacune d'oxygène conduit à 6 configurations de Ce^{3+} possibles par type de lacune. Les énergies de formations d'une lacune d'oxygène de surface sont comprises entre 2.47 et 3.22 eV et celles de subsurface entre 2.34 et 3.02 eV. La formation d'une lacune de subsurface est donc favorisée de 0.13 eV. Cependant, cette faible différence d'énergie ne permet pas d'exclure complètement la formation de cette dernière. En effet, à partir de 600K, les lacunes de surface représentent plus de 20% des lacunes d'oxygène (Figure C.4).

Du fait du fort taux de cériums réduits ($\theta_{Ce^{3+}} = \frac{1}{2}$), la répulsion coulombienne des Ce^{3+} est importante et a tendance à déstabiliser le système. Par conséquent, les configurations de Ce^{3+} les plus stables sont celles qui maximisent la distance entre les cériums réduits, diminuant ainsi la répulsion électrostatique. Plus précisément, cela correspond aux confi-

gurations où l'un des cériums réduits est dans la première couche cationique et le second dans la deuxième (Figure C.4).

2×2

La formation d'une lacune d'oxygène dans la supercellule (2 × 2) conduit à 9 configurations de Ce³⁺ non-équivalentes (28 configurations au total) par type de lacune. Les énergies de formation sont comprises entre 2.43 et 3.11 eV pour une lacune de surface et 2.04 et 2.81 eV pour une lacune de subsurface. L'important gap énergétique séparant la lacune de subsurface de celle de surface ($\Delta E = 0.39$ eV) se traduit par une proportion de lacune de surface quasi-nulle : moins de 2% pour des températures allant jusqu'à 1200 K (Figure C.4). Ces résultats permettent d'expliquer les observations expérimentales de Torbrügge et al. [6] mettant en évidence un arrangement périodique 2 × 2 de lacunes de subsurface.

Les énergies de formation ainsi que l'ordre de stabilité des différentes configurations sont en parfait accord avec les travaux de Ganduglia-Pirovano et al. [7]. Plus précisément, la configuration la plus stable d'une lacune de subsurface correspond à la structure 2₁ – 2₂. Dans cette configuration, les cériums réduits sont tous deux dans la seconde sphère de coordination de la lacune mais l'un des Ce³⁺ est dans la première couche cationique et l'autre dans la seconde. Cette configuration permet de maximiser les distances Ce³⁺–Ce³⁺ et Ce³⁺–O_v. La seconde configuration la plus stable correspond quant à elle à une structure 1₁ – 2₁ dans laquelle les Ce³⁺ sont situés dans la première couche cationique mais l'un se trouve dans la première sphère de coordination de la lacune et l'autre dans la seconde. Dans cette configuration, les distances Ce³⁺–Ce³⁺ et Ce³⁺–O_v ne sont pas maximisées ce qui se traduit par une déstabilisation du système. Par ailleurs, la différence d'énergie ces deux configurations de même dégénérescence étant de 0.15 eV, la plus stable sera en bien plus grande proportion, représentant plus de 70% des lacunes jusqu'à 1200 K.

$\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ – R19.1°

Dans le cas de la supercellule ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) – R19.1°, la formation d'une lacune d'oxygène de surface ou de subsurface conduit à 91 configurations de Ce³⁺, réduite à 25 configurations non-équivalentes pour chacune des deux lacunes. Les énergies de formation sont comprises entre 2.19 et 2.88 eV pour une lacune de surface et 2.01 et 2.54 eV pour une lacune de subsurface. Ces dernières sont donc favorisées de 0.18 eV par rapport à un défaut de surface. Cependant, bien que les lacunes de surface soient en plus faible proportion, elles représentent entre 10 et 15% des lacunes totales de 600 à 1200 K (Figure C.4).

Le taux de cérium réduits étant relativement faible ($\theta_{Ce^{3+}} = \frac{1}{7}$), le nombre de configurations augmente, permettant ainsi de faire varier la distance Ce³⁺–Ce³⁺ avec la distance Ce³⁺–O_v. Plus précisément, la configuration de Ce³⁺ la plus stable et la seconde plus stable ne dépendent pas du type de lacune. En effet, pour une lacune de surface et de subsurface, la configuration la plus stable correspond à celle où les deux Ce³⁺ sont situés dans la première couche cationique et dans la seconde sphère de coordination de la lacune (2₁ – 2₁). La seconde la plus stable correspond quant à elle à une configuration où les deux Ce³⁺ sont situés dans la première sphère de coordination de la lacune mais l'un est dans la première couche cationique et l'autre dans la deuxième (1₁ – 1₂). Cependant, contraire-

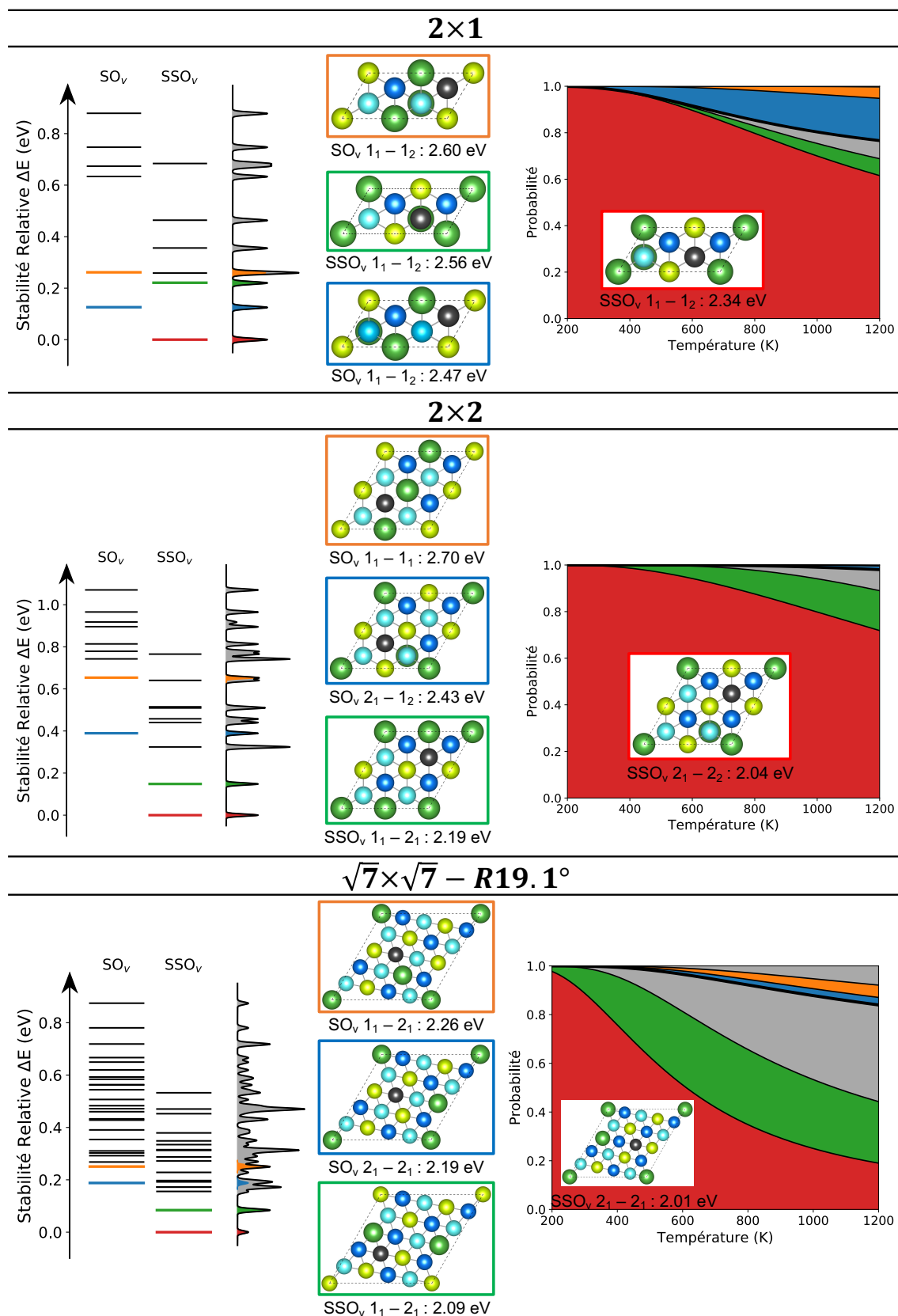


FIGURE C.4 – Énergie relative et probabilité des configurations d'une lacune d'oxygène de surface et de subsurface pour les supercellules (2 × 1), (2 × 2) et $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$

ment aux supercellules (2×1) et (2×2) où la configuration la plus stable représente plus de 50% de probabilité jusqu'à 1200 K, elle représente ici moins de 40% à partir de 600K (Figure C.4). De plus, à partir de 800 K, la configuration la plus stable ($SSO_v 2_1 - 2_1$) et la seconde plus stable ($SSO_v 1_1 - 2_1$) sont en proportions équivalentes (environ 60%). Cela s'explique d'une part par la faible différence d'énergie entre ces deux configurations ($\Delta E = 0.08$ eV), et d'autre part par la forte dégénérescence de la seconde plus stable. De manière similaire, on observe que la configuration la plus stable d'une lacune d'oxygène ne représente qu'une faible proportion des lacunes d'oxygène.

3×3

Pour la supercellule (3×3) , la formation d'une lacune d'oxygène conduit à 153 configurations de Ce^{3+} , et à 33 configurations irréductible pour chaque type de lacunes d'oxygène (surface et subsurface). Les énergies de formation des différentes configurations de Ce^{3+} d'une lacune de surface sont comprises entre 2.19 et 3.00 eV et celles correspondant à une lacune de subsurface entre 1.99 et 2.59 eV. Les lacunes de subsurface étant favorisées, ces dernières représentent plus de 90% des lacunes d'oxygène jusqu'à 1200 K. Comme dans le cas de $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$, les deux configurations de Ce^{3+} les plus stables sont indépendantes du type de lacune (surface ou subsurface). Plus intéressant, ces deux configurations sont identiques pour les deux supercellules. En effet, on retrouve les configurations $2_1 - 2_1$ et $1_1 - 2_1$ comme étant respectivement la plus stable et la seconde plus stable. Ces résultats sont en accord avec les précédents travaux de Jerratsch et al. [8] et Sutton et al. [9]. Il apparaît donc que la couche cationique des Ce^{3+} ainsi que les distances $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ et $Ce^{3+}-O_v$ sont déterminantes en ce qui concerne la stabilité de lacunes d'oxygène. Plus précisément, une configuration stable doit satisfaire au moins trois conditions : (i) les Ce^{3+} doivent être situés dans la première couche cationique, (ii) la distance $Ce^{3+}-Ce^{3+}$ doit être maximisée, et (iii) la distance $Ce^{3+}-O_v$ doit être maximale.

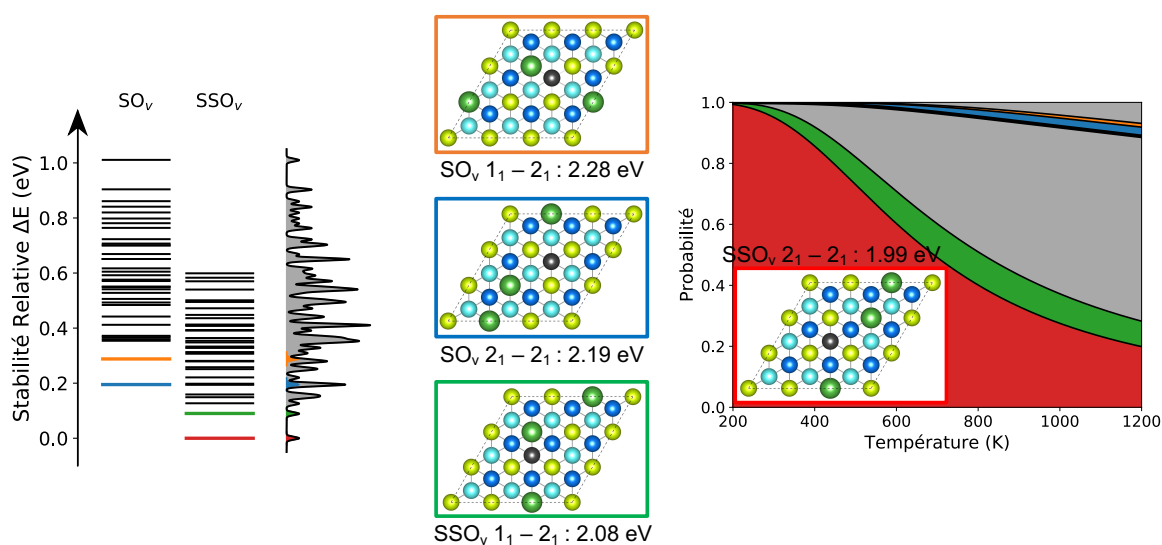


FIGURE C.5 – Énergie relative et probabilité des configurations d'une lacunes d'oxygène de surface et de subsurface pour la supercellule (3×3) .

Par ailleurs, du fait du grand nombre de configurations situées dans un gap énergétique inférieur à 0.25 eV par rapport à la configuration la plus stable, cette dernière représente moins de la moitié des lacunes à partir de 600 K.

Résumé

L'énergie de formation d'une lacune d'oxygène augmente avec la concentration de cette dernière. Peu importe le taux de lacunes, les lacunes de subsurface sont systématiquement plus stables que celles de surfaces. Cependant, lorsque la différence d'énergie entre les défauts de subsurfaces et ceux de surfaces n'est pas trop importante (inférieure à 0.20 eV), la probabilité d'observer des lacunes de surface n'est plus négligeable et peut atteindre 30%. Par ailleurs, le nombre de configurations liée à la localisation des Ce³⁺ augmente avec la taille de la supercellule ce qui a pour principale conséquence de diminuer le gap énergétique entre la configuration la plus stable et la seconde plus stable.

Un grand nombre de configurations accompagné d'un faible gap énergétique (< 0.25 eV) augmentent la probabilité des configurations différentes de celle correspondante à la plus stable. Par exemple, pour les supercellules $\sqrt{7} \times \sqrt{7} - R19.1^\circ$ et 3×3 , la proportion de la configuration la plus stable est inférieure 50% à partir de 600 K. Par conséquent, dans ce type de supercellule, la configuration la plus stable ne permet pas d'expliquer les propriétés et la réactivité des systèmes. Pour cela, il peut-être nécessaire de considérer d'autres configurations moins stables. De manière intéressante, lorsque la taille de la supercellule est suffisamment grande, on observe que la configuration la (seconde) plus stable est la même pour une lacune de surface et subsurface : $2_1 - 2_1$ ($1_1 - 2_1$).

TABLEAU C.2 – Énergie de formation de lacune d'oxygène (eV) pour les *slabs* (111) et différence d'énergie entre la formation de lacune de subsurface et de surface. La différence d'énergie entre les deux configurations de Ce³⁺ les plus stables est donnée entre parenthèse.

	1 × 1	2 × 1	2 × 2	$\sqrt{7} \times \sqrt{7} - R19.1^\circ$	3 × 3
$E_{SO_v}^f$	/	2.47 – 3.22 (0.13)	2.43 – 3.11 (0.27)	2.19 – 2.88 (0.07)	2.19 – 3.00 (0.09)
$E_{SSO_v}^f$	3.04	2.34 – 3.02 (0.22)	2.04 – 2.81 (0.15)	2.01 – 2.54 (0.08)	1.99 – 2.59 (0.09)
$\Delta E_{SSO_v-SO_v}^f$	/	0.13	0.39	0.18	0.20

C.2.3 Cas de Deux Lacunes

Le nombre de configuration augmentant avec le nombre de lacunes, l'étude de systèmes possédant plusieurs lacunes d'oxygène reste souvent limitée à quelques configurations. Par exemple, pour la supercellule (2 × 2), on passe d'un système à 9 configurations irréductibles pour une lacune à 216 pour deux lacunes. Dans ce contexte, l'étude de tels systèmes nécessite le développement de nouvelles méthodes.

Une première approche consiste à traiter l'électron $4f^1$ des ions Ce³⁺ comme un électron de coeur. De cette manière, le système réduit n'est plus considéré comme un sys-

tème *open-shell* mais *close-shell*, permettant ainsi de réduire le coût computationnel par deux. De plus, les électrons f n'étant plus traités explicitement durant le calcul, cela facilite grandement la convergence électronique des calculs réduisant d'autant plus le coût de ces derniers. De plus, l'utilisation de pseudopotentiels de PAW-Ce_3 permet de s'affranchir des problèmes liés à la convergence vers un état électronique non fondamental. En effet, dans certains cas, le calcul peut placer les électrons dans une orbitale f de plus hautes énergies ce qui aura pour conséquence de surestimer l'énergie de formation de lacune par rapport à l'état fondamental (Figure C.6). Dans le pseudopotentiel PAW-Ce_3, l'électron $4f^1$ étant gelé dans le pseudopotentiel, il n'y a pas de problème de convergence vers l'état fondamental lié aux orbitales f .

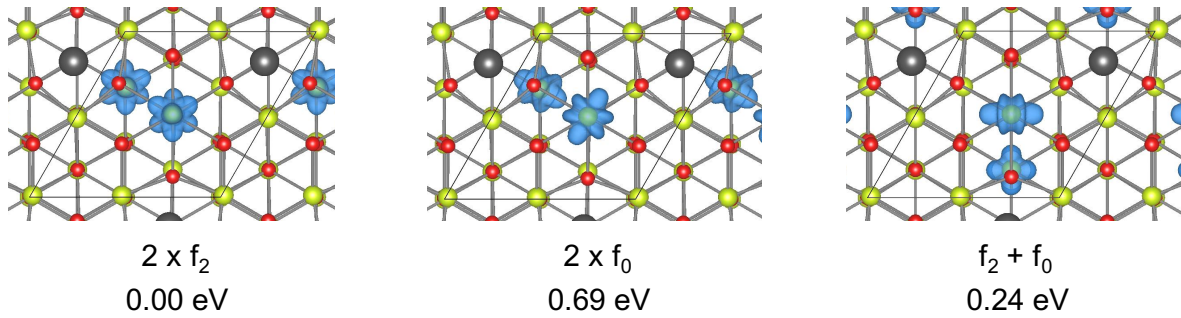


FIGURE C.6 – Énergie de formation d'une lacune d'oxygène en fonction des orbitales f impliquées.

Par ailleurs, l'énergie totale calculée avec des pseudopotentiels PAW – Ce_3 pour décrire les cériums réduits est directement corrélée à l'énergie obtenue avec des pseudopotentiels PAW – Ce_4 (Figure C.7). Plus précisément, l'énergie PAW-Ce_4 est égale à l'énergie PAW-Ce_3 à une constante près de 0.5 eV par Ce³⁺ :

$$E_{tot}^{\text{PAW-Ce}_4} = E_{tot}^{\text{PAW-Ce}_3} - 0.5 \times N^{\text{Ce}^{3+}} \quad (\text{C.4})$$

L'utilisation de pseudopotentiels PAW-Ce_3 permet donc de capturer le bon ordre de stabilité des configurations avec une précision de ± 0.05 eV mais il est également possible de prédire l'énergie du système avec des PAW-Ce_4 en soustrayant 0.5 eV par Ce³⁺.

En revanche, bien que cette approche soit particulièrement bien adaptée à l'étude de petits systèmes comme la supercellule (2×2) où le nombre de configuration reste raisonnable (quelques centaines de configurations), elle ne permet pas d'étudier des systèmes possédant plusieurs milliers voire dizaines de milliers de configurations, comme c'est le cas pour la supercellule ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$) – R19.1°. Les systèmes à trop grande dimensionnalité, pour être traités par des méthodes *ab initio* peuvent être étudiés par des méthodes basées sur le *machine-learning*. Ces méthodes bien que présentant un très faible coût computationnel nécessitent cependant une étape préliminaire de paramétrisation ou "apprentissage".

(2 × 2) – 2 × O_v : Utilisations des pseudopotentiels PAW-Ce_3

La formation de deux lacunes d'oxygène dans le *slab* (2×2) conduit à 28 configurations de lacunes d'oxygène, pouvant être réduites à quatre configurations non-équivalentes

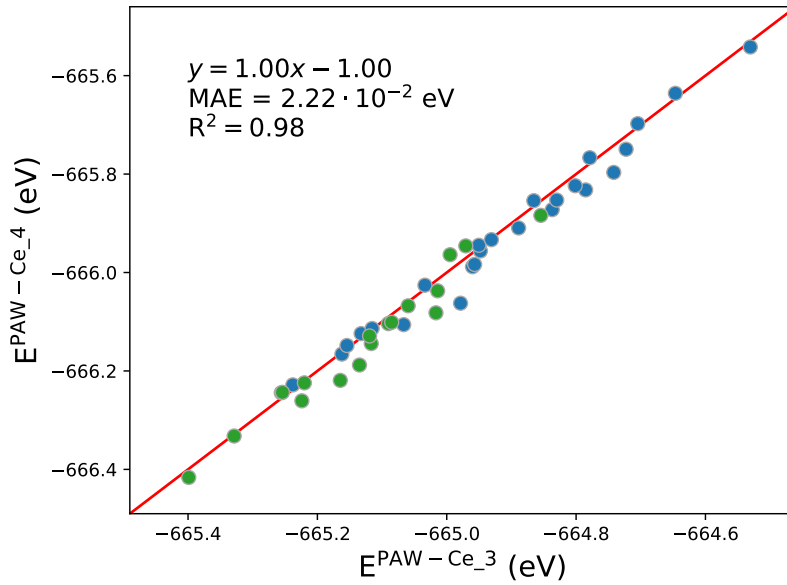


FIGURE C.7 – Énergie des configurations de Ce^{3+} pour les pseudopotentiels PAW-Ce_3 et PAW-Ce_4 des lacunes de surface (rond bleu) et subsurface (rond vert) pour la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})-R19.1^\circ$.

par opération de symétrie. Une configuration correspond à deux lacunes d'oxygène de surface (S1), une seconde correspondant à deux lacunes d'oxygène de subsurface (S4) et deux configurations possédant une lacune de surface et de subsurface (S2 et S3). Pour les structures S1 et S4, il y a 38 configurations de Ce^{3+} et pour les configurations S2 et S3 il y en a 70. L'énergie de formation de lacune est comprise entre 2.34 et 3.24 eV et augmente dans la série : $S4 < S1 \approx S2 < S3$.

TABLEAU C.3 – Dégénérescence des configurations de lacunes, ainsi que leurs nombres de configurations de Ce^{3+} et leurs énergies de formation de lacune d'oxygène (eV) pour le *slab* $(2 \times 2) - 2 \times O_v$

	$(2 \times 2) - 2 \times O_v$			
structure	S1	S2	S3	S4
dégénérescence	6	12	4	6
$N_{conf}^{Ce^{3+}}$	38	70	70	38
$E_{O_v}^f$ (eV)	2.47 – 3.22	2.47 – 3.24	2.52 – 3.63	2.34 – 3.02

La probabilité des différentes structures de lacunes d'oxygène (S1, S2, S3 et S4) a été calculée en prenant en compte leurs dégénérescences et celles de leurs configurations de Ce^{3+} . La structure S4 correspondant à la plus faible énergie de formation de lacune représente entre 70% et 95% jusqu'à 1200 K. La structure S2, bien que iso-énergétique avec la structure S1, est la seconde structure la plus probable dans la gamme de température étudiée du fait de sa forte dégénérescence (12).

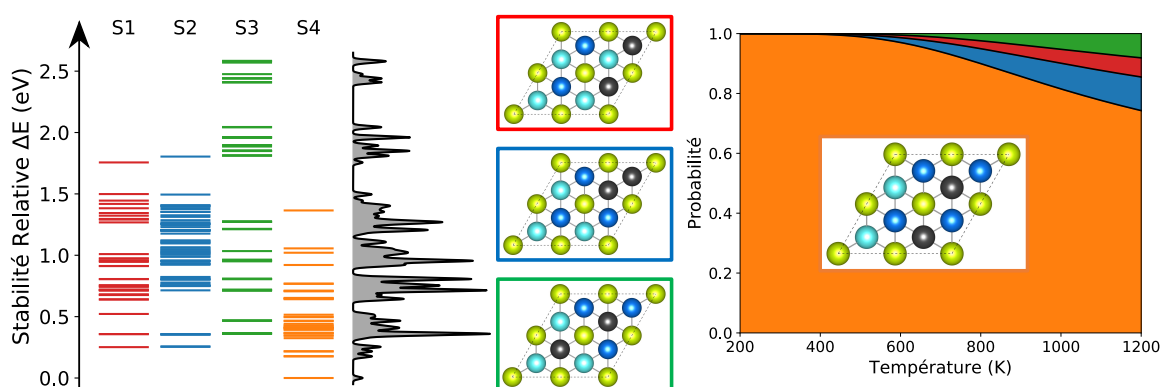


FIGURE C.8 – Énergie relative et probabilité des quatre configurations de deux lacunes d'oxygène pour la supercellule (2×2)

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - 2 \times O_v$: Développement d'un modèle utilisant un réseau de neurones artificiels

La formation de deux lacunes d'oxygène sur la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ$ conduit à cinq configurations irréductibles de lacunes : une configuration correspondant à deux lacunes de surface (S1), une deuxième configuration avec deux lacunes de subsurface (S2) et trois configurations possédant une lacune de surface et subsurface (S3, S4 et S5). Pour chacune de ces configurations, il existe 1001 positions différentes de cériums réduits Ce^{3+} . La formation de deux lacunes d'oxygène représente donc un problème à 5005 configurations. L'étude systématique d'un tel système par la DFT est très coûteuse du fait du grand nombre de configurations qu'il représente. Par conséquent, nous avons utilisé un réseau de neurones artificiels (Artificial Neural Network – ANN) pour prédire les énergies de formations à partir de la position des lacunes et des cériums réduits Ce^{3+} . Pour cela, le logiciel amp [10] a été utilisé. L'environnement local des Ce^{4+} , Ce^{3+} , des oxygènes et des lacunes d'oxygène ont été décrit par des descripteurs de types fonction gaussiennes comme suggéré par Behler et Parrinello [11]. Ce type de descripteur atomique permet de prendre en compte les interactions à deux et trois corps de chaque atome. Plus précisément, les interactions à deux corps sont décrites par une fonction radiale alors que les interactions à trois corps nécessitent l'introduction d'une fonction angulaire.

Le développement d'un modèle ANN nécessite deux étapes distinctes :

1. une phase d'apprentissage ou de paramétrisation durant laquelle on "entraîne" le modèle
2. et une phase de validation permettant de vérifier la qualité du modèle

Concernant l'étape d'apprentissage, 200 configurations de Ce^{3+} pour chacune des cinq structures de lacunes ont été choisies aléatoirement pour entraîner le modèle. La validation du modèle a ensuite été effectuée sur 50 configurations de Ce^{3+} choisies aléatoirement pour chaque structure de lacunes. Au total, la construction du modèle ANN a donc nécessité 250 calculs DFT pour chaque structure de lacunes, soit un total de 1250 calculs. Les résultats du test de validation du modèle ANN sont représentés sur la Figure C.9. Dans l'ensemble, le modèle ANN permet de prédire correctement les énergies de configuration avec une erreur moyenne de 0.12 eV et un écart type de 0.15 eV. Plus précisément,

le modèle est adapté aux structures S1, S2, S3 et S4 en prédisant relativement fidèlement les énergies des différentes configurations de Ce^{3+} . En revanche, les importants écarts observés entre énergie ANN et énergie DFT pour la structure S5 (en jaune sur la Figure C.9) indiquent que le modèle ANN ne permet pas de décrire correctement cette structure.

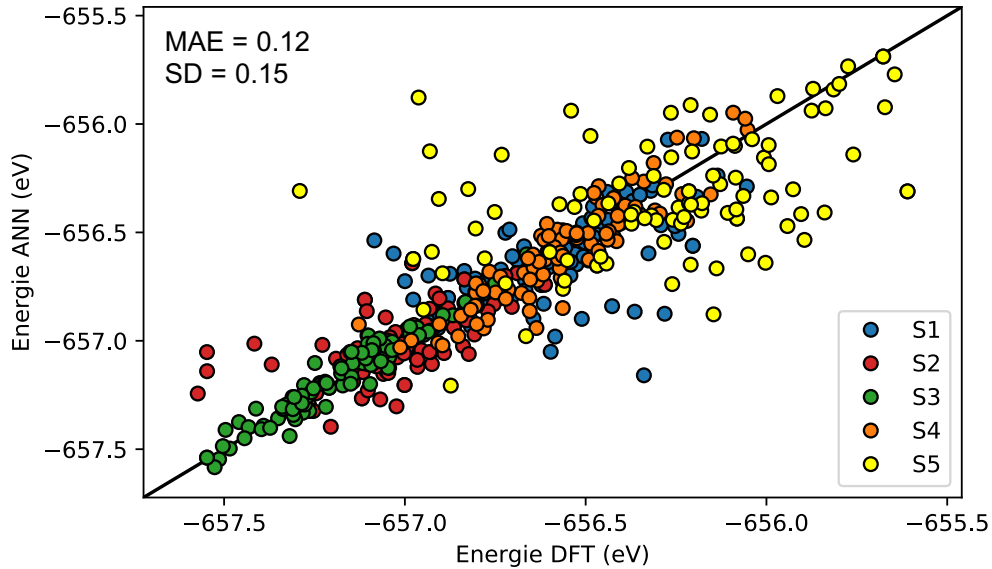


FIGURE C.9 – Énergie des configurations des positions de Ce^{3+} calculées avec le modèle ANN en fonction de l'énergie DFT pour les cinq configurations de lacunes S1 (bleu), S2 (rouge), S3 (vert), S4 (orange) et S5 (jaune) de la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - 2 \times O_v$.

Les énergies relatives des configurations de Ce^{3+} ainsi que leur densité par unité d'énergie sont représentées sur la Figure C.10. L'énergie de formation de deux lacunes d'oxygène est comprise entre 2.09 (S2) et 3.13 eV (Tableau C.4) et augmentent dans la série : $S3 < S2 < S1 < S4 < S5$. La configuration de lacune la plus stable est donc caractérisée par une structure possédant une lacune de surface et une lacune de subsurface (S3).

De la même manière que pour la supercellule $(2 \times 2) - 2 \times O_v$, les probabilités des cinq structures de lacunes S1, S2, S3, S4 et S5 ont été calculées en prenant en compte la totalité des configurations de Ce^{3+} . Bien que les structures S1, S2 et S3 soient quasi-isoénergétiques,

TABLEAU C.4 – Dégénérescence des configurations de lacunes, nombres de configurations de Ce^{3+} et énergies de formation de lacune d'oxygène (eV) pour le *slab* $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - 2 \times O_v$

$(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - 2 \times O_v$					
structure	S1	S2	S3	S4	S5
dégénérescence	21	21	21	21	7
$N_{conf}^{Ce^{3+}}$	1001	1001	1001	1001	1001
$E_{O_v}^f$ (eV)	2.12 – 2.86	2.09 – 2.70	2.09 – 2.64	2.20 – 2.92	2.14 – 3.13

il apparaît clairement que la structure S3 est la plus probable dans toute la gamme de température considérée en représentant plus de 70% des structures de lacunes d'oxygène (Figure C.10). Par conséquent, ces résultats viennent confirmer pour la première fois la structure $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - 2 \times O_v$ proposée par Matolín et al. [12].

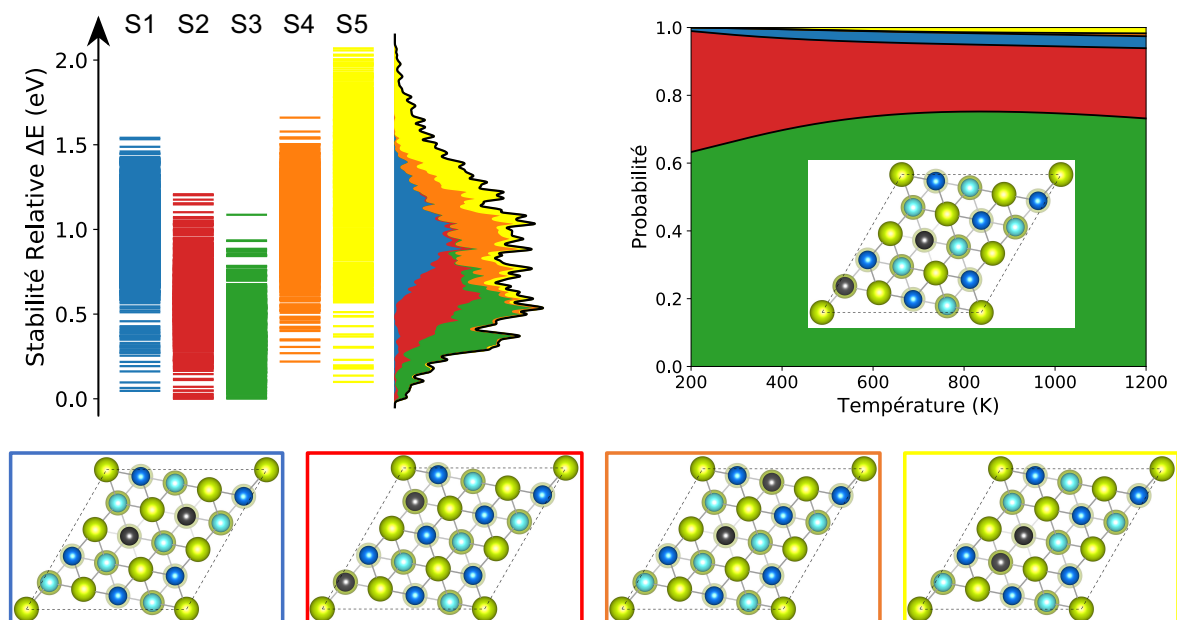


FIGURE C.10 – Énergie relative et probabilité des cinq configurations de deux lacunes d'oxygène pour la supercellule $(\sqrt{7} \times \sqrt{7}) - R19.1^\circ - 2 \times O_v$.

Références

- [1] S. Zhang, Z.-Q. Huang, Y. Ma, W. Gao, J. Li, F. Cao, L. Li, C.-R. Chang, and Y. Qu, "Solid Frustrated-Lewis-Pair Catalysts Constructed by Regulations on Surface Defects of Porous Nanorods of CeO_2 ," *Nature Communications*, vol. 8, p. 15266, may 2017. [174](#)
- [2] Z.-Q. Huang, L.-P. Liu, S. Qi, S. Zhang, Y. Qu, and C.-R. Chang, "Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO_2 from Theoretical Perspectives," *ACS Catalysis*, vol. 8, no. 1, pp. 546–554, 2018. [174](#)
- [3] D. Stephan and G. Erker, "Frustrated Lewis Pairs : Metal-free Hydrogen Activation and More," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 1, pp. 46–76, 2010. [174](#)
- [4] G. Erős, H. Mehdi, I. Pápai, T. Rokob, P. Király, G. Tárkányi, and T. Soós, "Expanding the Scope of Metal-Free Catalytic Hydrogenation through Frustrated Lewis Pair Design," *Angewandte Chemie*, vol. 122, no. 37, pp. 6709–6713, 2010. [174](#)
- [5] J. Paier, C. Penschke, and J. Sauer, "Oxygen Defects and Surface Chemistry of Ceria : Quantum Chemical Studies Compared to Experiment," *Chemical Reviews*, vol. 113, no. 6, pp. 3949–3985, 2013. PMID : 23651311. [174](#)
- [6] S. Torbrügge, M. Reichling, A. Ishiyama, S. Morita, and O. Custance, "Evidence of Subsurface Oxygen Vacancy Ordering on Reduced $CeO_2(111)$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 056101, Aug 2007. [177](#)
- [7] M. V. Ganduglia-Pirovano, J. L. F. Da Silva, and J. Sauer, "Density-Functional Calculations of the Structure of Near-Surface Oxygen Vacancies and Electron Localization on $CeO_2(111)$," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 026101, Jan 2009. [177](#)
- [8] J.-F. Jerratsch, X. Shao, N. Niluis, H.-J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, and J. Sauer, "Electron Localization in Defective Ceria Films : A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, p. 246801, Jun 2011. [179](#)
- [9] J. E. Sutton, A. Beste, and S. H. Overbury, "Origins and Implications of the Ordering of Oxygen Vacancies and Localized Electrons on Partially Reduced $CeO_2(111)$," *Phys. Rev. B*, vol. 92, p. 144105, Oct 2015. [179](#)
- [10] A. Khorshidi and A. A. Peterson, "Amp : A Modular Approach to Machine Learning in Atomistic Simulations," *Computer Physics Communications*, vol. 207, pp. 310 – 324, 2016. [183](#)
- [11] J. Behler and M. Parrinello, "Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 146401, Apr 2007. [183](#)
- [12] T. Duchoň, F. Dvořák, M. Aulická, V. Stetsovych, M. Vorokhta, D. Mazur, K. Veltruská, T. Skála, J. Mysliveček, I. Matolínová, and V. Matolín, "Ordered Phases of Reduced

Ceria As Epitaxial Films on Cu(111),” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 1, pp. 357–365, 2014. [185](#)