PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Dans le cadre d'une cotutelle avec l'Université de Sciences Techniques et Technologies de Bamako

Modélisation DFT des propriétés catalytiques de la Cérine utilisée comme matériaux d'interface dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

Soutenue par

Moussa DIAWARA

Le 12 Novembre 2019

Ecole doctorale n° 388
Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris centre

Spécialité
Physico-Chimie

Composition du jury :

Mme Armelle RINGUEDE *Directrice de Recherche, ENSCP*	*Présidente*
M. Jean-Sébastien FILHOL *Professeur, Université de Montpellier*	*Rapporteur*
Mme Mariachiara PASTORE *Chargée de Recherche, Univ-Lorraine*	*Rapporteur*
M. David LOFFREDA *Directeur de Recherche, ENS-Lyon*	*Examinateur*
M. Drissa SAMAKE, *Professeur, Université USTTB-Bamako*	*Co-Directeur de Thèse*
M. Boubakar DIAWARA *Maitre de Conférences, ENSCP*	*Directeur de Thèse*

Chimie Paris ParisTech | PSL

Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont.

Aristote, *Métaphysique.*

La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi.

Albert Einstein

Certains hommes parlent pendant leur sommeil. Il n'y a guère que les conférenciers pour parler pendant le sommeil des autres.

Alfred Capus

L'homme de science le sait bien, lui, que seule la science, a pu, au fil des siècles, lui apporter l'horloge pointeuse et le parcmètre automatique sans lesquels il n'est pas de bonheur terrestre possible.

Pierre Desproges, *Vivons heureux en attendant la mort.*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP) sous la direction de M. Boubakar DIAWARA Maitre de Conférences et M. Drissa SAMAKE enseignant chercheur à l'Université des Sciences Technique et Technologies de Bamako (USTTB), le financement étant assuré par le Programme de Formation des Formateurs (PFF) à travers une allocation de recherche ministérielle.

En premier lieu, je tiens à remercier Mme. Armelle RINGUEDE, Responsable de l'équipe I2E pour m'avoir accueilli au sein de cette équipe et avoir accepter de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme Mariachiara PASTORE, Chargée de recherche CNRS à l'Université de Lorraine ainsi qu'à M. Jean-Sébastien FILHOL, Professeur à Université de Montpellier, pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également M. David LOFFREDA, Directeur de recherche de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Lyon et Mme Monica CALATAYUD, Maitre de Conférences à l'Université Paris Sorbonne, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Mes remerciements vont bien sûr à mes directeurs de thèse pour m'avoir encadré et conseillé tout au long de ce travail, m'avoir accordé leur confiance et pour la part de liberté qu'ils m'ont laissée pour réaliser ce projet. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour leur bonne humeur qui a rendu ces quelques années de travail très agréables…ainsi que pour leur patience.

Mes remerciements vont aux très nombreuses personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler au cours de ces travaux de thèse, particulièrement M. Mahamadou SEYDOU, Maitre de Conférences à l'Université Paris Diderot.

Un grand merci aux personnes avec qui j'ai collaboré, Mme Aurelie GOURON pour les discussions sur la DFT, les calculs VASP ou l'utilisation de Modelview et aussi Andrey GRISHIN pour son aide essentielle pour la cérine, ainsi que les membres du groupe de piles à combustible et d'électrochimie.

Merci à l'ensemble du personnel administratif et des services techniques de l'IRCP, qui nous permettent de travailler dans de bonnes conditions.

J’en profite également pour remercier toute l’équipe I2E et l’ensemble des enseignants avec qui j’ai pu travailler pendant mes 4 années à l’Ecole de Chimie de Paris, ce fut une expérience extrêmement enrichissante.

Mes profonds remerciements sont adressés à ceux qui ont été à mes côtés tout au long de la thèse, ma famille (au Mali ainsi qu’en France) et mes amis pour leur soutien (presque) indéfectible.

Enfin je dédie cette thèse à ma fille feu Rokia DIAWARA

Table des Matières

Remerciements ..... - 2 -
Liste des Figures ..... - 7 -
Liste des Tableaux ..... - 10 -
Préambule ..... - 11 -
Chapitre I ..... - 13 -
Contexte de l'étude ..... - 13 -
I. Contexte énergétique et systèmes électrochimiques de conversion et de stockage de l'énergie .. - 13 -
1. Un nouveau vecteur énergétique : l'hydrogène ..... - 13 -
2. Les piles à hydrogène ..... - 17 -
II. Principe et intérêt des piles à combustible : ..... - 19 -
1. Un convertisseur d'énergie ..... - 19 -
2. Aperçu Historique: ..... - 19 -
III. Les enjeux de Recherche : ..... - 21 -
1. Enjeux généraux des piles à combustible ..... - 21 -
2. Les piles à oxyde solide (SOFC) ..... - 23 -
1.1. Principe de Fonctionnement et composantes ..... - 23 -
1.2. Choix de matériaux d'anode ..... - 25 -
IV. Etudes expérimentales des propriétés catalytiques de la cérine nanostructurée réalisées dans notre équipe ..... - 27 -
1. Échantillons ..... - 27 -
2. Etude TPR des échantillons de CeO_2 ..... - 28 -
2.1. Protocole de Mesure ..... - 28 -
2.2. Conditions permettant une réaction en continu ..... - 28 -
2.3. Analyse en sortie ..... - 29 -
3. Stratégie de recherche ..... - 33 -
Chapitre II ..... - 35 -
Approche Théorique et Méthodologique ..... - 35 -
Introduction ..... - 35 -
I. Méthodes ab initio ..... - 35 -
II. Equation de Schrödinger ..... - 36 -
III. Approximations fondamentales ..... - 38 -
1. Approximation de Born-Oppenheimer ..... - 38 -
2. Approximations de Hartree et Hartree-Fock ..... - 39 -
IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ..... - 41 -
1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ..... - 42 -
2. Les Equations de Kohn et Sham ..... - 43 -
3. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation ..... - 46 -
4. Périodicité, bases d'ondes planes et pseudopotentiels ..... - 48 -
V. Méthode DFT+U ..... - 51 -
VI. Densité d'état (DOS) ..... - 54 -
VII. La Différence de densité de charge ..... - 55 -
VIII. Calcul de charge de Bader ..... - 55 -
IX. Méthode NEB ..... - 56 -
X. Logiciels utilisés ..... - 57 -

XI. Conclusions ..... - 58 -

Chapitre III – ..... - 59 -
Activation de l'hydrogène sur la cérine pure ..... - 59 -
Introduction : ..... - 59 -
I. Propriétés Physico-chimiques de l'oxyde de Cérium ..... - 59 -
1. Propriétés structurales ..... - 59 -
2. Propriétés physiques ..... - 60 -
3. Propriétés catalytiques de la cérine et ses diverses applications hormis les piles à combustibles. - 61 -
II. Activation de l'hydrogène sur les surfaces de la cérine pure ..... - 63 -
1. Méthode de calcul ..... - 66 -
1.1. Paramètres de calcul ..... - 66 -
1.2. Détermination du paramètre d'Hubbard ..... - 67 -
2. Les différentes surfaces de cérine utilisées ..... - 69 -
2.1. Construction des Surfaces ..... - 69 -
3. Adsorption de H_2 sur les surfaces de CeO_2 ..... - 73 -
3.1. Adsorption moléculaire et dissociative sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2 - 75 -
3.2. Chemin réactionnel dissociative sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2 ..... - 78 -
3.3. Comparaison expérience – théorie ..... - 85 -
3.4. Rôle de potentiel électrostatique de surface dans la dissociation hétérolytique : ..... - 86 -
3.5. Mécanisme de la désorption de l'eau ..... - 89 -
4. Conclusions ..... - 90 -

Chapitre IV ..... - 92 -
Introduction : ..... - 92 -
I. La cérine dopée ..... - 92 -
1. Elaboration de la cérine dopée ..... - 92 -
2. Effet du dopage sur la structure de la cérine ..... - 94 -
3. Effet du dopage sur la conductivité ionique ..... - 94 -
4. Effet du dopage sur les propriétés catalytiques ..... - 96 -
II. Compensation de charge lors de la création de lacune dans la cérine pure ou dopée ..... - 97 -
1. Compensation de la charge lors de la création de lacune dans la cérine pure ..... - 97 -
2. Compensation de charge lors de la création de lacune dans la cérine dopée ..... - 98 -
III. Etude théorique de la substitution du cérium tétravalent par des cations trivalents dans la cérine - 99 -
5. Méthode de Calcul ..... - 99 -
5.1. Détermination du paramètre d'Hubbard ..... - 99 -
5.2. Le choix du taux de dopant dans les modèles ..... - 102 -
6. Substitution des dopants dans le volume ..... - 102 -
7. Etudes des compensations de charges lors de la création de lacune dans la cérine dopée .. - 103 -
7.1. *Effet d'un seul dopant sans lacune avec le modèle (2x2)* ..... - 104 -
7.2. *Effet de deux dopants et d'une lacune avec le modèle (4x2)* ..... - 104 -
8. Substitution du dopant sur la surface (111) ..... - 106 -
8.1. Modèles structuraux ..... - 106 -
8.2. Dopant sur la supercellule (1x1) de la surface (111) ..... - 108 -
8.3. Dopant sur la supercellule (2x1) de la surface (111) ..... - 108 -
9. Distribution de charges induites par la création de lacunes d'oxygène ..... - 109 -
9.1. Etude des charges de Bader ..... - 109 -

IV. Adsorption de l'hydrogène sur la surface CeO_2 (111) dopée: - 110 -
1. Adsorption moléculaire et dissociative du dihydrogène sur la surface de la cérine dopée :- 110 -
2. Détermination des énergies d'activation pour la Cérine dopée Yttrium: - 112 -
2.1. Chemins réactionnels sur la supercellule (1x1) dopée à l'Yttrium - 113 -
2.2. Chemins réactionnels sur la supercellule (2x1) dopée à l'Yttrium - 115 -
3. Conclusion sur l'effet du dopant sur l'activation de l'hydrogène - 116 -
Conclusions Générales - 118 -
Bibliographie - 122 -
Annexe : Détails techniques du code VASP - 133 -

Liste des Figures

Figure I- 1 : a) Voies actuelles pour satisfaire la demande énergétique mondiale; b) Estimations des durées de disponibilité pour différentes ressources fossiles [2]. ..... - 14 -

Figure I- 2 : Evolution potentielle de la disponibilité des ressources fossiles [3]. ..... - 15 -

Figure I- 3 : Processus de conversion réversible entre les vecteurs hydrogène et électricité ..... - 16 -

Figure I- 4 : Procédés de production du dihydrogène et applications du vecteur énergétique hydrogène [7]. ..... - 16 -

Figure I- 5: D'après [13], schéma de la pile à combustible (gaz voltaic battery) de Sir William Grove 1839 ; ox = oxygène ; hy = hydrogène. ..... - 20 -

Figure I- 6 : - Schéma de fonctionnement d'une SOFC alimentée en hydrogène ..... - 23 -

Figure I- 7 : D'après [18] –Schéma d'une anode Ni/YSZ, points triples représentés en rouge ..... - 25 -

Figure I- 8 : Dépôt de CeO_2 comme interface nanostructurée entre l'électrolyte et l'anode d'une pile à oxyde solide (SOFC). ..... - 26 -

Figure I- 9 les Nanostructures exposant les surfaces (100) pour les nanocubes, (110) pour les nanobaguettes et (111) pour les nanooctaèdres. ..... - 27 -

Figure I- 10 : schéma du montage du réacteur tubulaire, le mélange gazeux peut être analysé avant ou après réaction selon la position de la vanne d'entrée. ..... - 28 -

Figure I- 11 : Schéma de principe des tests catalytiques en réacteur tubulaire. ..... - 29 -

Figure I- 12 d'après [31] (haut) profile TPR mesurés (lignes pleines) et ajustées (lignes pointillées) à partir des contributions de gaussiennes, (bas) déconvolution en gaussiennes : (a) nanocubes de CeO_2 (b) nanobaguettes de CeO_2 (c) nanooctaèdres CeO_2. Rampe de température 10 K/min. Flux de 60 mL à 5% d'H_2 balance Ar. ..... - 30 -

Figure I- 13: D'après [31] Calcul d'énergie d'activation de la réactivité d'hydrogène sur les surfaces de la Cérine par la méthode de Kissinger. ..... - 32 -

Figure II- 1 : Paramètre de maille, moment magnétique absolu d'un chrome et largeur de bande interdite de Cr_2O_3 en fonction d'U - J (valeurs de Rohrbach et al. [74]). ..... - 54 -

Figure II- 2 : Schéma représentant la recherche des états de transition en utilisant la méthode NEB ; a-) les ronds rouges et gris représentent respectivement l'état initial et l'état final ; b-) les ronds gris représentent les images choisies pour le calcul, reliées par des élastiques apparaissant sous forme de traits noirs. Le chemin intitulé NEB correspond à un calcul en cours, recherchant le chemin intitulé MEP. ..... - 56 -

Figure III- 1 : -a) Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2 ;b) les cations Ce^{4+} sont au centre d'un arrangement cubique d'oxygène et c) les anions O^{2-} occupant tous les sites tétraédriques formés par les Ce^{4+}. ..... - 60 -

Figure III- 2 : Le mécanisme de la réduction de CeO_2 par l'hydrogène [114]. ..... - 64 -

Figure III- 3 : Variation de l'énergie totale de CeO_2 en fonction de : -a) l'énergie de coupure E_{cutoff} , -b) le nombre des points spéciaux point- k; ..... - 67 -

Figure III- 4 : Paramètre de maille, et largeur de bande interdite de l'oxyde de cérium en fonction de U-J. En pointillés rouges la valeur de référence de la littérature [115, 116] ..... - 69 -

Figure III- 5 : Schéma d'un système périodique 3D utilisé par VASP et décrivant une surface de super cellule-(2x2) de CeO_2. ..... - 70 -

Figure III- 6 : Vue de dessus et de profil pour les structures des slab des surfaces : -a) CeO_2 [111], -b) CeO_2 [110] et -c) CeO_2 [100]. Les sphères vert, rouge, et grises représentent respectivement les

atomes oxygène de couches supérieures, oxygène de sous-couches et de cérium. Schéma des surfaces: -d) [111] type II ; -e) [110] type I et -f) [100] type III de Tasker. - 72 -

Figure III- 7 : Structures de la surface de CeO_2 [100] avec la moitié des atomes d'oxygènes de surface déplacée : a) Vue de dessus; b) vue de profil. Les sphères vertes, rouges, grises et V représentent respectivement les atomes d'oxygène de couches supérieures et inférieures, les atomes d'oxygène de sous-couches, les atomes de cérium et les lacunes d'oxygène. - 73 -

Figure III- 8 : Schéma de tous les sites d'adsorption possibles non équivalents sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2. Code couleur: les sphères grises, vertes et rouges correspondent respectivement aux atomes de Cérium, d'oxygène de surface et d'oxygène de sous-couche... - 74 -

Figure III- 9 : Adsorptions moléculaires et dissociatives de H_2 sur la surface (111), (110) et (100) de CeO_2 vue de profil. - 76 -

Figure III- 10 : Adsorptions dissociatives et liaisons hydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2 vue de profil. - 78 -

Figure III- 11 : Profil énergétique de (en eV) de la dissociation ($I_h \rightarrow F1$) homolytique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine pure. - 79 -

Figure III- 12 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation ($II_v \rightarrow F1$) hétérolytique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine pure. - 80 -

Figure III- 13 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation ($III_h \rightarrow F1$) hétérolytique atypique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine pure. - 80 -

Figure III- 14 : Les trois profils énergétiques de l'activation de l'hydrogène sur la surface (111) de CeO_2 avec la configuration de l'état de transition. - 81 -

Figure III- 15 : Les trois profils énergétiques de l'activation de l'hydrogène sur la surface (111) de CeO_2 avec la configuration de l'état moléculaire initial. - 82 -

Figure III- 16 : Les profils énergétiques de l'activation de l'hydrogène sur la surface (110) de CeO_2 avec la structure des états de transition. - 83 -

Figure III- 17 : les profils énergétiques des mécanismes de dissociation homolytique et hétérolytique de l'hydrogène sur la surface (100) de CeO_2. - 84 -

Figure III- 18 : a)Différence de densité de charge illustrant la formation de la paire d'ions $H^{\delta+} - H^{\delta-}$. (b) Représentation schématique de la polarisation du H_2 sous l'effet du champ électrostatique quand elle s'approche de la surface [116]. - 87 -

Figure III- 19 : La variation du potentiel électrostatique pour les surfaces (111), (110) et (100) de la Cérine pure. - 87 -

Figure III- 20 : Les différences de charge sur la molécule d'hydrogène à différentes distances lors de son approche vers la surface (111) - 88 -

Figure III- 21 : Evolution de la différence de charge le long du chemin réactionnel de la dissociation hétérolytique sur la surface (111). - 89 -

Figure III- 22 : profil énergétique thermodynamique complet pour la dissociation de H_2 et la désorption de H_2O sur les surfaces (111) (110) et (110) de la cérine. - 90 -

Figure IV- 1 : - Micrographies MEB des couches minces de YDC (16%) déposées par CBD à 6O°C sur le substrat NiO/YSZ, (a) surface d'une couche après une durée d'immersion de 6 heures et un recuit de 4 heures à 700 °C, (b) tranche de la couche de cérine ytriée sur le substrat NiO/YSZ (épaisseur de 80 nm) [142]. - 93 -

Figure IV- 2 : -a) Valeurs des rayons ioniques de différents dopants et –b) évolution du paramètre de maille de $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ en fonction du rayon M^{3+} pour un taux de dopant fixé à 20% molaire [143, 144] - 94 -

Figure IV- 3 : Conductivités ioniques de la cérine dopée au samarium en fonction de la prise en compte de différents mécanismes : uniquement composition locale σ_{100}, composition locale et attraction cation-lacune σ_{110}, composition locale + piégeage + attraction lacune - cation + répulsion lacune-lacune σ_{111}. Les résultats expérimentaux sont tirés de la référence [152] ; T = 893 K dans un réseau 16×16×16. ..... - 96 -

Figure IV- 4 : Le processus de formation de lacune d'oxygène : un atome d'oxygène quitte sa position dans le cristal et cède deux électrons provoquant une réduction de Ce^{4+} à Ce^{3+} [156]..... - 98 -

Figure IV- 5 : Structure cristalline Fcc : a) de l'oxyde d'yttrium [Y_2O_3], et b) de l'oxyde de samarium [Sm_2O_3]..... - 100 -

Figure IV- 6 : Volume de la maille, et largeur de bande interdite des oxydes (Y_2O_3 et Sm_2O_3) en fonction de U-J. Valeurs obtenues avec nos calculs et valeurs expérimentales (en pointilles rouge) ainsi que les valeurs de U de la référence [163] (ligne Verte)..... - 101 -

Figure IV- 7 : Supercellule (2x1x1) de la cérine dopée à 25% de dopant, obtenu en substituant deux atomes de Ce^{4+}par deux dopants M^{3+}avec une lacune d'oxygène..... - 103 -

Figure IV- 8 : Densité de spin et PDOS de Ce 4f ; Y 3d ; Sm 4f et O2p pour la surface CeO_2 (110) dopée à l'Yttrium ou au Samarium d'une supercellule (2x2). Le niveau de Fermi pour la PDOS est à zéro. ..... - 104 -

Figure IV- 9 : Densité de spin et PDOS de Ce 4f ; Sm 4f et O2p pour la surface CeO_2 (110) dopée au Samarium d'une supercellule (4x2). Le niveau de Fermi pour la PDOS est à zéro. ..... - 105 -

Figure IV- 10 : Vue de dessus et de profile du modèle de surface de $C_{0.875}M_{0.125}O_2$ (111) de la supercellule : a-) [1x1] et b-) [2x1]. ..... - 107 -

Figure IV- 11 : Illustration des charges de Bader sur la super cellule (1x1) de la surface (111) d'oxyde de cérium dopée avec : a) Yttrium et b) Samarium. Les valeurs des charges sont affichées avec le programme Modelview. ..... - 109 -

Figure IV- 12 : Vue de dessus et de profil des structures moléculaires et dissociées des supercellules (1x1) pour l'adsorption du dihydrogène sur la surface (111) de CeO_2 dopée avec de l'Yttrium et du Samarium,..... - 111 -

Figure IV- 13 : Vue de dessus et de profil des structures moléculaires et dissociés des supercellules (2x1) pour l'adsorption du dihydrogène sur la surface (111) de CeO_2 dopée avec de l'Yttrium et du Samarium,..... - 111 -

Figure IV- 14 : Profil énergétique complet de l'activation de l'hydrogène sur la surface (111) de la cérine pure avec une lacune d'oxygène [121]..... - 113 -

Figure IV- 15 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation (top Y→F1) (hétérolytique et homolytique) du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine dopée à l'Yttrium de la maille (1x1). Les sphères de couleurs rouges, roses, vertes et bleu sont respectivement les atomes oxygènes de couche, de surface, du dopant Yttrium et de la molécule d'hydrogène..... - 114 -

Figure IV- 16 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation (top O→F1) hétérolytique et homolytique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine dopée à l'Yttrium de la maille (1x1). Les sphères de couleurs rouges, roses, vertes et bleu sont respectivement les atomes oxygènes de couche, de surface, du dopant Yttrium et de la molécule d'hydrogène..... - 115 -

Figure IV- 17 : Profil énergétique (en eV) des dissociations (top Y→F1) et (top O→F1) (hétérolytique et homolytique) du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine dopée à l'Yttrium de la maille (2x1). ..... - 116 -

Liste des Tableaux

Tableau I- 1 : d'après [18] principales caractéristiques des technologies de piles à combustible..... - 21 -

Tableau I- 2 : d'après [32]]- Energies d'activation calculées à partir du tracé de Kissinger. Les incertitudes sont des estimations ..... - 33 -

Tableau III- 1 : Données cristallographiques de CeO_2 [97]. ..... - 60 -

Tableau III- 2 : Propriétés physiques de CeO_2 [100]..... - 61 -

Tableau III- 3 : - Énergies d'adsorption et de stabilisation (eV) de la molécule de dihydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) aux niveaux DFT+U. Les énergies calculées sont comparées aux valeurs reportées dans différentes références. ..... - 76 -

Tableau III- 4 : - Énergies d'adsorption (eV) d'adsorption dissociative et les distances interatomiques (A°) de dihydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) aux niveaux DFT+U. ..... - 77 -

Tableau III- 5 : Tableau des profils de la dissociation hétérolytique et homolytique de l'hydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100)..... - 84 -

Tableau III- 6 : - Énergies d'activations (eV) de la molécule de dihydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) aux niveaux théoriques et expérimentales. ..... - 85 -

Tableau IV- 1..... - 86 -

Tableau IV- 2 : valeurs des énergies (eV) de formation de lacune d'oxygène dans la surface de la cérine dopée dans une supercellule [1x1]. ..... - 108 -

Tableau IV- 3 : Tableau des valeurs des énergies de formation de lacune d'oxygène de la cérine dopée de supercellule [2x1]. ..... - 109 -

Tableau IV- 4: Valeurs des charges de Bader sur la surface (111) d'oxyde de cérium dopée avec l'Yttrium et le Samarium dans les mailles (1x1) et (2x1). ..... - 110 -

Tableau IV- 5 : - Énergies (eV) d'adsorption du dihydrogène sur les mailles (1x1) et (2x1) $Ce_{0,875}Y_{0,125}O_{2-\delta}$ et $Ce_{0,875}Sm_{0,125}O_{2-\delta}$ aux niveaux DFT+U. ..... - 112 -

Tableau IV- 6 : Tableau des valeurs clefs des profils énergétiques (en eV) de la dissociation hétérolytique et homolytique du dihydrogène sur cérine dopée Yttrium. ..... - 116 -

Préambule

De nos jours, les problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique et à l'épuisement progressif des ressources en énergies fossiles sont au centre des préoccupations de notre société. Il est désormais crucial de développer de nouveaux moyens pour produire efficacement une énergie propre sans nuire à notre environnement.

À cet effet, les piles à combustible à oxyde solide (*Solid Oxide Fuel Cells, SOFC*) offrent des avantages certains tels qu'une puissance modulable, un rendement global élevé via la cogénération de chaleur et d'électricité ou la possibilité d'utiliser différents combustibles tels que l'hydrogène, le gaz naturel ou le méthanol par exemple (grâce au reformage interne). L'un des inconvénients pour le développement de cette technologie est la haute température de fonctionnement de ces dispositifs, autour de 900 °C actuellement, impliquant des contraintes physico-chimiques importantes, des problèmes de dégradation des matériaux qui limitent fortement la durée de vie des divers composants et l'utilisation de matériaux onéreux (notamment au niveau des matériaux d'interconnexion). Afin de dépasser ces limitations et en vue de la commercialisation de piles SOFC viables économiquement, le challenge est de réduire cette température de fonctionnement vers 600-700 °C, pour permettre en particulier l'utilisation de matériaux d'interconnexion à base des matériaux moins chers et plus flexibles à l'usage.

Une approche expérimentale a été mise en œuvre au sein de l'équipe I2E *(Interface, Energie et Electrochimie*) en se basant sur la méthode TPR (réduction en température programmée), pour évaluer les propriétés catalytiques des nanoparticules d'oxyde de cérium pure (baguette, cube ou octaèdre) exposant respectivement les surfaces (110), (100) et (111).

Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous allons utiliser une approche DFT (*Density Functional Theory*) pour étudier les effets de l'orientation cristalline sur les propriétés d'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces de la cérine par les méthodes de chimie théorique.

Dans ce cadre nous allons dans une première étape, étudier en détail l'activation de l'hydrogène sur les trois surfaces de la Cérine pure, à savoir pour chaque orientation cristallographique, l'adsorption de la molécule sur la surface puis sa dissociation pour former des groupes hydroxyle : géométrie et énergie d'adsorption des états moléculaires et dissociés, chemins réactionnels conduisant de l'adsorption moléculaire à la dissociation et les énergies d'activation correspondantes.

Dans un second temps pour améliorer les performances de la cérine (conductivité ionique, propriétés catalytiques), des dopants tels que les ions de métaux de transition et non-transition peuvent être introduits dans le réseau cristallin de la cérine, augmentant sa stabilité thermique et sa capacité à stocker et libérer l'oxygène. Les cations métalliques avec des propriétés (rayon ionique et électronégativité), proches de celles de cérium conduisent aux modificateurs les plus appropriées des propriétés structurales et chimiques de l'oxyde de cérium. Nous allons étudier les cas des éléments de terre rare, qui sont des excellents choix notamment le dopage par les lanthanides (Yttrium et Samarium). Pour la cérine dopée nous effectuerons les mêmes études que sur la cérine pure.

Cette étude comporte quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à l'état de l'art des matériaux utilisés dans les piles à combustible. Après un bref descriptif des systèmes fonctionnant à haute température, de leurs principaux avantages et de leurs limitations, nous nous focaliserons sur les voies principales d'abaissement de la température de fonctionnement de ces systèmes. Ensuite nous exposerons les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de la méthode expérimentale TPR pour évaluer les propriétés catalytiques des nanoparticules d'oxyde de cérium pure. Ce chapitre se terminera par une présentation des objectifs du travail, ainsi que de la stratégie d'investigation adoptée.

Le chapitre II décrit les techniques et méthodes de la chimie théorique utilisées pour étudier les propriétés structurales, électroniques et la réactivité de l'oxyde de cérium pure ou dopée.

Le chapitre III s'articule autour de l'activation de l'hydrogène sur la cérine pure. Sur les trois surfaces (111), (110) et (100).

Dans le dernier chapitre IV, nous mettrons en évidence les effets du dopage par des ions trivalents sur l'activation de l'hydrogène sur la cérine. Nous allons étudier la surface (111) de la cérine, qui est la plus stable, mais moins réactive que les deux autres. Afin d'améliorer la réactivité de cette surface, une insertion de dopant trivalent (Y^{3+} et Sm^{3+}) sera effectuée sur différentes supercellules avec un taux de 12,5% de dopage atomique en accord avec les données expérimentales.

La dernière partie sera une conclusion générale suivie de perspectives.

Chapitre I

Contexte de l'étude

Ce premier chapitre vise à présenter le chemin parcouru dans le développement de matériaux innovants pour les piles à combustible plus performantes. Une présentation des piles en termes de fonctionnement, de composants et d'enjeux sera proposée. Puis, un résumé des différents types de catalyseurs sans métaux nobles, utilisables dans ces applications, et déjà synthétisés et étudiés par la communauté scientifique sera réalisé. A l'issue de cette partie introductive nous présenterons les motivations et les objectifs principaux de cette thèse.

I. Contexte énergétique et systèmes électrochimiques de conversion et de stockage de l'énergie

1. Un nouveau vecteur énergétique : l'hydrogène

L'augmentation du coût, l'épuisement des réserves de pétrole, l'augmentation des températures et les inégalités à l'échelle planétaire, sont autant de facteurs décisifs qui vont, à court terme, considérablement impacter nos sociétés. Comme le montre la figure (*Figure I-1*.a), la combustion de ressources fossiles permet actuellement de satisfaire 80 % de la demande énergétique mondiale [1]. Même si de nouvelles technologies d'extraction sont développées, ces ressources sont limitées dans le temps (*Figure I-1.b*). De plus, le changement climatique est la conséquence principale de l'utilisation massive des combustibles fossiles. En effet, cette utilisation est à l'origine d'un trouble important du cycle du carbone, ce qui provoque une augmentation de la concentration en gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre.

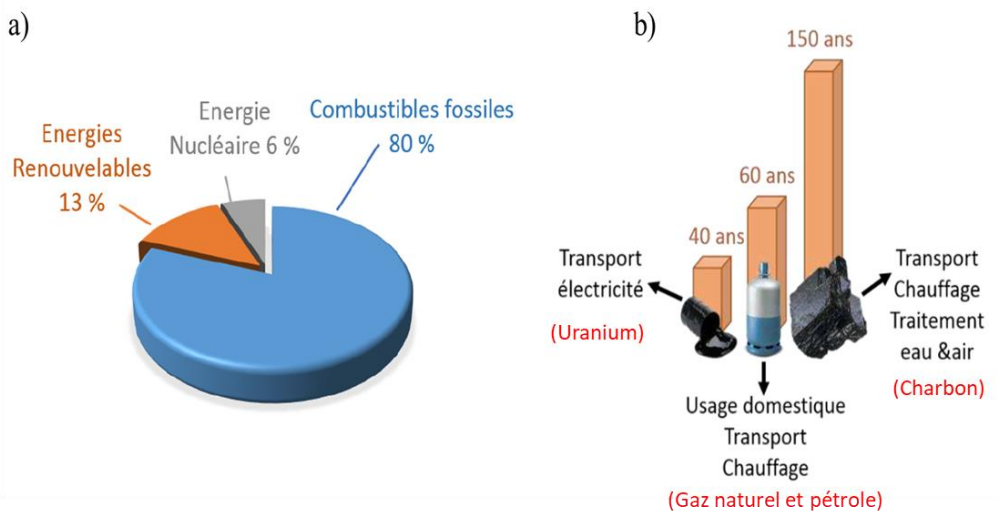


Figure I- 1 : a) Voies actuelles pour satisfaire la demande énergétique mondiale; b) Estimations des durées de disponibilité pour différentes ressources fossiles [2].

L'augmentation incessante de la population mondiale, entraîne une augmentation de la consommation énergétique et par voie de conséquence une augmentation de la consommation de combustibles fossiles. L'UNESCO (*UNESCO - Organisation des Nations Unies pour l'Education, la Science et la Culture*) prévoit une augmentation de la population mondiale de 7 à 10 milliards d'ici 2150 [3]. Il existe plusieurs estimations des réserves en ressources fossiles et plusieurs scénarios d'épuisement sont possibles [4]. La Figure I-2 est l'une des prévisions possibles pour l'épuisement des ressources fossiles (pétrole), représentée par habitant et par année.

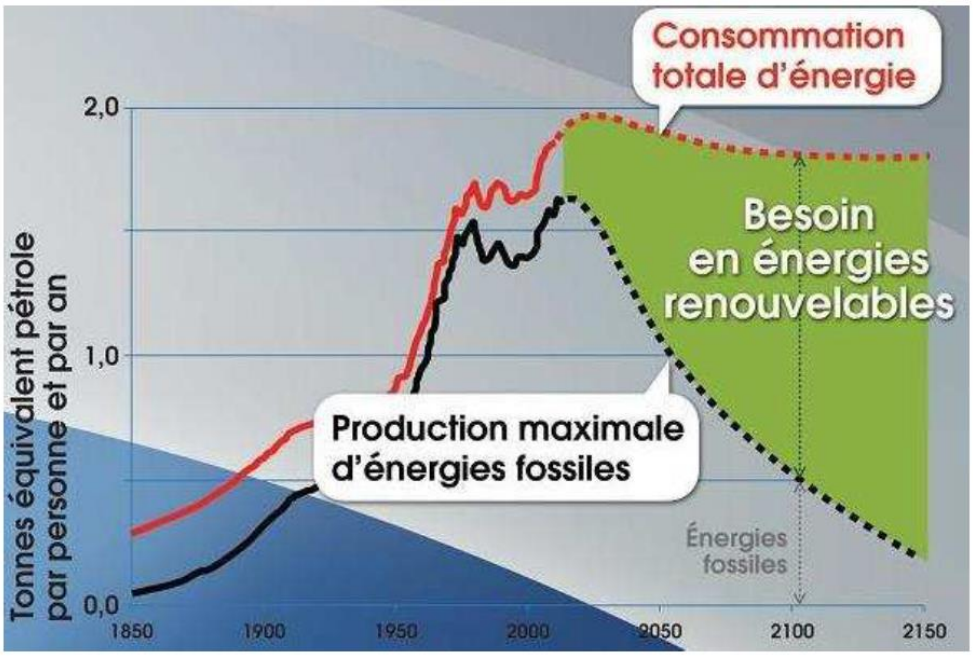


Figure I- 2 : Evolution potentielle de la disponibilité des ressources fossiles [3].

La courbe noire représente la production de pétrole rapportée à la population mondiale. Celle-ci montre le fait que la production ne sera plus capable de satisfaire la demande en énergie à partir de 2030. La zone verte indique le besoin en énergies renouvelables afin de satisfaire la consommation énergétique mondiale (courbe rouge). Ainsi, afin de satisfaire le mix énergétique, principalement constitué de combustibles fossiles limités et néfastes à l'environnement, une solution plus durable serait de les substituer petit à petit par des énergies renouvelables, notamment solaire ou éolienne. Cependant, ces énergies présentent un inconvénient de valorisation en raison de leur caractère intermittent. En effet, leurs fluctuations spatio-temporelles ont pour conséquence une production énergétique à flux variable nécessitant des infrastructures de stockage afin de satisfaire la demande de manière continue.

Après analyse de ce contexte, l'exploitation de vecteurs énergétiques facilement stockables et transportables, ne possédant pas de carbone fossile et contribuant à l'utilisation massive des énergies renouvelables dans la grille énergétique serait une alternative de choix.

Le candidat le plus mentionné de nos jours est l'hydrogène en raison de sa forte densité d'énergie spécifique, mais d'autres candidats sont également envisageables.

Le couple « *électron – hydrogène* » forme l'une des solutions les plus élégantes. Ces deux vecteurs énergétiques ont des propriétés complémentaires : alors que l'électricité est un « *vecteur de flux* », l'hydrogène est un « *vecteur de stock* ». Le passage de l'un à l'autre est

envisageable par la réaction réversible présentée sur la Figure I.3 impliquant l'utilisation d'électrolyseurs et de piles à combustible [5].

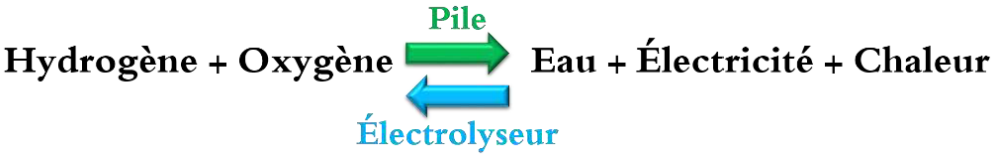


Figure I- 3 : Processus de conversion réversible entre les vecteurs hydrogène et électricité

L'hydrogène présente de multiples propriétés intéressantes qui en font un excellent candidat pour devenir un vecteur énergétique majeur dans la grille énergétique du futur. Il s'agit de plus de l'un des éléments les plus abondants sur Terre ; il est également non polluant, non toxique, et sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau. D'autre part, il s'agit du gaz le plus léger, ce qui est très favorable d'un point de vue sécurité, puisqu'il a une grande vitesse de diffusion dans l'air. Dans ce contexte, et pour des enjeux économiques et écologiques, l'hydrogène semble être un vecteur énergétique prometteur pour le futur [6].

La consommation mondiale d'hydrogène n'est aujourd'hui que de 60 millions de tonnes par an, ce qui constitue moins de 2 % de la production mondiale en énergie. À quantités égales, l'hydrogène produit néanmoins quatre fois plus d'énergie que le gaz naturel ou le pétrole. Sa densité d'énergie spécifique (33 kWh kg^{-1}) est en effet largement supérieure à celle du gasoil (10 kWh kg^{-1}) ou bien encore du méthane (16 kWh kg^{-1}). 2 kg d'hydrogène par jour suffiraient à satisfaire les besoins énergétiques en électricité d'une famille moyenne constituée de 4 personnes [7].

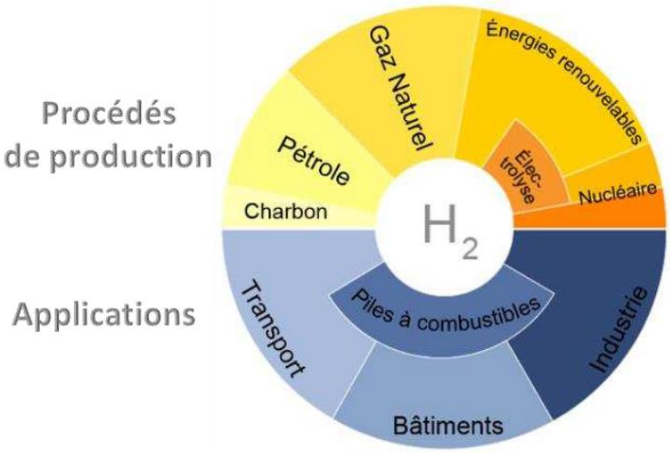


Figure I- 4 : Procédés de production du dihydrogène et applications du vecteur énergétique hydrogène [7].

L'hydrogène se trouve généralement combiné au carbone, aux hydrocarbures, ou au dioxygène. Différents procédés de production d'hydrogène existent (Figure I.4) mais une des solutions les plus viables et durables est sa synthèse par électrolyse à partir de sources énergétiques renouvelables (ce qui représente de nos jours, seulement 5 % de sa production totale). En effet, faute de maîtriser la capture du CO_2, la production d'hydrogène à partir des hydrocarbures fossiles restent nocive pour l'environnement, par comparaison avec la production par électrolyse de l'eau qui permet par ailleurs d'obtenir du dihydrogène de très haute pureté. L'hydrogène produit par vaporeformage d'hydrocarbures contient en effet une quantité non négligeable de monoxyde de carbone (CO), un poison pour les catalyseurs de piles à combustible à basse température avec le Platine comme matériau d'électrode.

Longtemps mise en doute, la présence de l'hydrogène à l'état naturel a été mise en évidence pour la première fois en Russie en 2010. Cet hydrogène proviendrait de la réduction de H_2O en H_2 par l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} dans les profondeurs de l'écorce terrestre. Dans le cas de la Russie il s'agit de flux diffus de gaz difficile à exploiter Cependant l'hydrogène produit peut être piégé dans des poches. C'est le cas au Mali où depuis 2011 un forage de 200 m permet de produire de l'hydrogène pur à 98 %. Pour l'instant cet hydrogène est transformé directement en électricité par combustion. Son usage dans des SOFC pourrait être envisagé. Le cas du Mali et celui d'un autre gisement au Kansas, sont pour l'instant les seuls cas connus de sources d'hydrogène naturel exploitables. La multiplication de tels découvertes pourrait changer la donne en terme de source d'hydrogène à bas cout.

2. Les piles à hydrogène

De récents travaux se sont concentrés sur le développement des piles à combustible en raison de leur efficacité énergétique et de leur côté écologique. Une pile à combustible à hydrogène est un système capable de générer, à partir de l'énergie chimique contenue dans les liaisons chimiques, de l'énergie électrique et de la chaleur à partir d'oxygène (O_2) et d'hydrogène (H_2) avec un seul sous-produit propre, l'eau. Les performances d'une pile à combustible sont associées à son efficacité et à sa capacité à produire de l'énergie électrique.

L'une des applications les plus avancées des piles à combustible à hydrogène est le véhicule électrique. Ces véhicules présentent plusieurs avantages. Ils ne rejettent que de l'eau comme produit réactionnel, ce qui constitut une alternative plus propre aux véhicules diesel et essence. De plus, leur temps de rechargement en hydrogène est aussi court qu'un plein d'essence, 3 à 5 minutes. En outre, leur autonomie est similaire à celle d'un véhicule diesel : un plein (6 kg

d'hydrogène) permet de parcourir jusqu'à 600 km, soit deux à trois fois plus qu'une voiture équipée d'une batterie Li-ion.

Plusieurs modèles de voitures sont déjà été commercialisées dans le monde : la Toyota Miraï au Japon (commercialisée en Europe depuis 2015), le Hyundai *ix35* vendu depuis 2015, et la Honda Clarity disponible depuis 2016. Par ailleurs, d'autres véhicules sont testés dans le cadre du projet « *MobyPost* » par la fédération de recherche du CNRS [8, 9, 10]. De plus, l'exploitation à Tokyo [6] et dans d'autres agglomérations du monde de bus équipés d'une pile à combustible est effective.

Cependant, la commercialisation massive de véhicule équipé de piles à combustible se heurte encore à plusieurs barrières rédhibitoires. Notamment, leur coût reste élevé. En effet, il faut compter 80 000 € pour se procurer la Toyota Miraï, par exemple. Enfin, de nos jours une pile à combustible est capable de fonctionner environ 4 000 heures seulement (concernant les applications de type transports), sans dégradation de ses performances électriques, ce qui permet de parcourir environ 150 000 km. Toutefois, pour concurrencer l'espérance de vie d'un moteur diesel, ces piles devraient être capables de fonctionner 7 000 heures [8].

Pour rendre l'utilisation de l'hydrogène plus rentable, il faut réduire le coût des piles à combustible et le coût de production de H_2. Une des solutions consiste à en modifier certains composants dont le prix s'avère extrêmement élevé. C'est notamment le cas des couches catalytiques contenant du platine. Cet élément rare revient à environ 30 € g^{-1}, sur la période de Juin 2017. De plus, il s'agit d'un métal stratégique puisque les principales ressources sont essentiellement situées en Afrique du sud, au Canada et en Russie. Aussi, de nombreux groupes de recherche s'attèlent à diminuer la quantité de platine utilisée dans les piles à combustible ou même à le remplacer totalement par des catalyseurs efficaces moins nobles. En particulier, tout un pan de recherche est dédié au développement de catalyseurs à base de métaux de transition *3d*, éléments près de deux cent fois moins chers et beaucoup plus abondants dans l'écorce terrestre.

La partie suivante portera sur les systèmes de piles à combustible développés expérimentalement au sein des laboratoires de recherche.

II. Principe et intérêt des piles à combustible :

1. Un convertisseur d'énergie

Les piles à combustible sont des dispositifs électrochimiques capables de convertir une énergie stockée sous forme chimique en électricité. Elles se distinguent des batteries en ce qu'elles doivent être alimentées en continu par un combustible pour fournir de l'électricité, généralement un gaz tel que l'hydrogène, ce qui leur valut le nom de « batteries à gaz » par leur inventeur, William R. Grove [11]. En revanche, elles sont capables d'effectuer cette conversion aussi longtemps qu'elles sont alimentées, contrairement aux batteries qui possèdent une capacité limitée de charge.

A une électrode, appelée par convention l'anode, une espèce chimique capable de céder des électrons (*un réducteur Red*) est oxydée tandis qu'à la seconde électrode, la cathode, une autre espèce chimique (*un oxydant Ox*) reçoit ces électrons.

2. Aperçu Historique:

Christian Friedrich Schönbein est généralement reconnu comme étant l'inventeur du principe de la pile à combustible dans sa publication de 1839 [12]. La même année, William R. Grove réalise la première pile à combustible, alors nommée batterie à gaz, et publie ses résultats un mois plus tard dans le même journal [11]. Elle est constituée de deux bandes de platine contenues dans deux tubes remplis pour l'un d'hydrogène, pour l'autre d'oxygène et qui baignent pour moitié dans de l'acide sulfurique dilué (*Figure I-5*). Cette pile est semblable à l'actuelle pile à acide phosphorique. Grove réalise alors la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau déjà connu à l'époque, mais ne voit pas encore l'application pratique de son dispositif comme un générateur d'électricité à partir d'hydrogène.

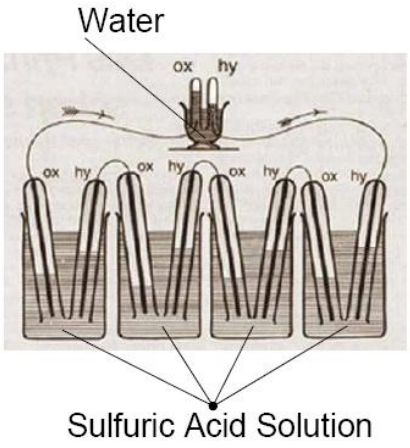


Figure I- 5: D'après [13], schéma de la pile à combustible (gaz voltaic battery) de Sir William Grove 1839 (ox = oxygène ; hy = hydrogène).

En 1889, Ludwig Mond et Carl Langer développèrent la première pile à combustible opérationnelle destinée à transformer efficacement l'hydrogène en énergie électrique [13]. Pour cela, ils utilisèrent des anodes poreuses de platine qui permirent d'obtenir un courant d'environ 3 mA à 0.73 V.

Pendant longtemps, l'acide sulfurique est l'électrolyte dominant des piles à combustible. C'est dans la deuxième moitié du 19ème siècle que des piles fonctionnant directement avec du charbon à plus haute température apparurent avec des électrolytes de sels fondus tels que le nitrate de sodium, l'hydroxyde de potassium ou de sodium [14]. Dans les années 1890, William White Jacques introduit l'acide phosphorique en tant qu'électrolyte. En 1932, l'ingénieur anglais Francis Thomas Bacon commence à travailler sur une nouvelle pile à combustible inspirée de celle de Mond et Langer. A la place d'un électrolyte acide, il utilise un électrolyte alcalin, l'hydroxyde de sodium combiné avec des électrodes poreuses de nickel et brevette ses travaux en 1959. Sa pile résiste mieux à la corrosion des électrodes qu'avec l'utilisation d'un électrolyte acide, tout en utilisant un métal beaucoup moins coûteux que le platine. Il mit ainsi au point en 1959 un empilement de piles à hydrogène capable de fournir une puissance de 5 kW puis publia ses résultats en 1960 [15]. Cette étape marque un regain d'intérêt pour les technologies de piles à combustible. L'histoire des piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) commence dans les années 1930 lorsque Baur et Preis utilisèrent ZrO_2 (*l'oxyde de zircone*) stabilisé dans sa forme cubique par un dopage de 15% à Y_2O_3 (*l'oxyde d'Yttrium*) appelé YSZ (*Yttria Stablized Zircone*) [16]. Ils mirent alors en application l'idée de Nernst que l'oxyde de zircone pouvait être un conducteur d'ions. Dans les années 1950 et 1960 la course à la conquête spatiale fournit

d'importants moyens de recherche venus notamment de la NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) [17]. *General Electric* développe la première pile avec une membrane polymère comme électrolyte (PEMFC) pour les missions spatiales *Gemini*. La membrane Nafion encore utilisée de nos jours apparaîtra dans les années 60 grâce à la firme *DuPont*. En dépit du succès des piles à combustible dans les programmes spatiaux et d'autres applications pointues où des coûts élevés peuvent être tolérés, il faudra attendre la fin des années 80 pour qu'elles deviennent une option réaliste pour des applications plus larges. Les PEMFC notamment ont bénéficié du développement des électrodes en couches minces qui permirent de réduire drastiquement la quantité de platine nécessaire aux électrodes. Enfin, durant les deux dernières décennies, les recherches sur les piles à combustible ont été motivées en grande partie par l'industrie automobile et le secteur de la production et de la distribution d'électricité.

III. Les enjeux de Recherche :

1. Enjeux généraux des piles à combustible

Il existe différentes technologies de piles à combustible qui se distinguent par la température de fonctionnement et la nature chimique de l'électrolyte utilisé. Le *Tableau I-1* représente une liste non exhaustive de ces systèmes.

Tableau I- 1 Principales caractéristiques des technologies de piles à combustible (d'après [18]).

Types de Piles à combustible	T(°C)	Matériaux d'Anode	Matériaux d'électrolyte	Combustibles	Ion Conducteur	Rendement Pratique
Alkaline Fuel Cell **(AFC)**	60-90	Métal ou Carbone	NaOH/KOH	H_2	OH^-	60%
Proton Exchange membrane Fuel Cell **(PEFC)**	80-110	Platine sur Carbone	Membrane Polymère	H_2 produit par reformage	H^+	60%
Direct Methanol Fuel Cell **(DMFC)**	80-110	Platine sur Carbone	Membrane Polymère	CH_3OH	H^+	60%
Phosphoric Acid Fuel Cell **(PAFC)**	160-200	Platine sur Carbone	H_3PO_4	H_2 produit par reformage	H^+	55%
Molten-Carbonate Fuel Cell **(MCFC)**	600-700	NiCr	$LiCO_3$-K_2CO_3	H_2 /CO produit par reformage	CO_3^{2-}	55-65%
Solid Oxyde Fuel Cell **(SOFC)**	800-1000	Ni/ZrO_2 Dopé à Y_2O_3	ZrO_2 dopé à Y_2O_3	H_2 /CO/CH_4	O^{2-}	70-80%

La pile à combustible alcaline (AFC – *Alkaline Fuel Cell*) est similaire à la pile de Bacon [18]. Un des avantages de cette pile est qu'elle ne nécessite pas de métal précieux à l'anode, contrairement à toutes les autres piles fonctionnant à basse température. Cependant, ce type de

pile est empoisonné par le CO ainsi que par le CO_2 de l'air, qui doit être purifié, et de plus, l'électrolyte utilisé est extrêmement corrosif. Cette technologie a été utilisée dans les missions spatiales au milieu des années 60, mais est actuellement délaissée au profit des technologies de piles à membrane polymère (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*). Ces dernières fonctionnent à une température proche de 100°C, et utilisent le proton H^+ comme conducteur ionique. Elles présentent l'avantage de ne pas comporter de partie liquide ou corrosive. Cependant, un métal précieux (généralement Pt) est nécessaire à l'anode pour oxyder catalytiquement le carburant, et ce métal est empoisonné par le CO contenu dans l'hydrogène produit par reformage d'hydrocarbures. D'importantes recherches sont en cours sur ce type de pile à combustible. Les piles directes à méthanol (DMFC – *Direct Methanol Fuel Cell*) ont l'avantage de fonctionner avec un composé organique, le méthanol, pouvant provenir de la biomasse. C'est la pile qui fonctionne à la plus basse température avec un composé carboné. Cependant, la forte neuro-toxicité pour l'homme rend son utilisation impossible pour nombre d'applications. Les piles à combustible à acide phosphorique (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*) permettent l'utilisation d'hydrogène produit par reformage puisqu'elles tolèrent le CO_2 ainsi qu'une certaine concentration de CO. Cependant, les densités de puissance sont relativement faibles et l'électrolyte utilisé est corrosif.

Les deux familles de piles fonctionnant à haute température sont les piles à carbonates fondus (MCFC – *Molten-Carbonate Fuel Cell*) et les piles à oxyde solide (SOFC – *Solid Oxyde Fuel Cell*). A leurs températures de fonctionnement (600 à 1000°C), le CO devient un combustible pouvant être oxydé en CO_2 et non plus un poison, et le méthane peut également être utilisé comme carburant pour les SOFC. De plus, la température élevée permet l'utilisation de nombreux métaux moins nobles en remplacement du Pt pour l'activité catalytique de l'anode. Autre avantage, une partie de la chaleur produite par la réaction peut être récupérée afin d'être valorisée, on parle alors de *cogénération*. D'importantes recherches sont toujours en cours sur ces types de piles, et de nombreux matériaux autres que ceux de l'état de l'art présenté dans le Tableau I.1 ont été identifiés afin d'abaisser la température de fonctionnement et d'augmenter la tolérance aux carburants carbonés.

2. Les piles à oxyde solide (SOFC)

1.1. Principe de Fonctionnement et composantes

Le schéma général de fonctionnement d'une SOFC est présenté sur la figure (*figure I-6*). Du côté cathodique, la pile est alimentée en oxygène (généralement en air non purifié). La cathode effectue la dissociation de la molécule de dioxygène en ions O^{2-} (réduction). L'électrolyte joue le rôle de conducteur ionique et d'isolant électronique. Les ions O^{2-} viennent réagir à l'anode avec un carburant tel que l'hydrogène (oxydation). Les électrons des réactions d'oxydo-réduction passent par le circuit électrique extérieur étant donné la grande résistance de conduction de l'électrolyte.

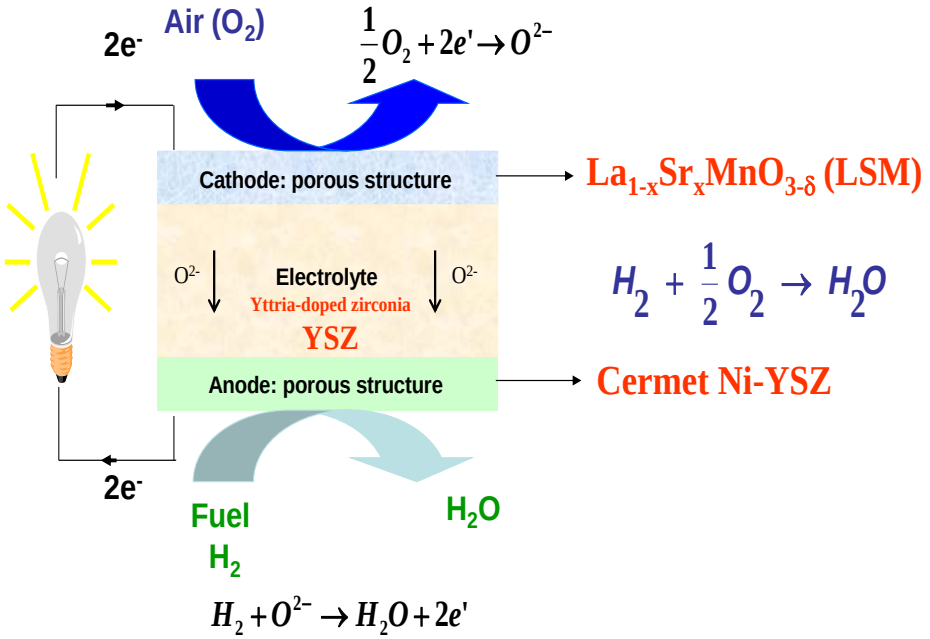


Figure I- 6 : - Schéma de fonctionnement d'une SOFC alimentée en hydrogène

- **Electrolyte** :

La fonction principale de l'électrolyte est de conduire les ions O^{2-} pour les amener de la cathode à l'anode. Une forte résistance électronique est nécessaire afin de ne pas court-circuiter la pile. De plus, tout défaut de densité ou de fissuration entraîne soit un court-circuit électronique, soit une diffusion des gaz à travers la pile qui court-circuitent le fonctionnement.

L'électrolyte doit être stable dans toute la gamme de pression d'oxygène (de 10^{-2} atm pour l'anode et de 0,20 atm pour la cathode). YSZ est le matériau d'électrolyte classiquement utilisé. La conductivité ionique la plus élevée est obtenue pour des taux de dopage molaire de 8 à 11%, qui atteint alors 0,1 $S.cm^{-1}$ à 1000°C, mais diminue fortement avec la température [18, 19, 20].

Plusieurs matériaux alternatifs ont été développés en tant qu'électrolytes potentiels de SOFC, possédant une conductivité ionique supérieure à plus basse température [21]. Parmi eux, les matériaux à base d'oxyde de cérium sont les plus prometteurs grâce à leur forte conductivité ionique même à partir de 500°C [11, 13, 22, 14].

- **Les électrodes :**

La réaction électrochimique s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes (l'anode et la cathode) séparées par un électrolyte solide, conducteur des ions O^{2-}. Plus précisément, les réactions suivantes interviennent aux deux électrodes :

- Cathode :

Le rôle principal de la cathode est de réduire l'oxygène. Elle doit avoir une bonne stabilité chimique et morphologique en environnement oxydant à la température de fonctionnement. Elle doit également posséder une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène ainsi qu'une conductivité électrique élevée (> 100 $S.cm^{-1}$), elle est en effet reliée au circuit électrique. Enfin, la porosité doit être suffisante pour exposer une grande surface de réaction et pour augmenter le nombre de points triples avec l'atmosphère gazeuse et l'électrolyte.
La cathode doit être chimiquement et thermiquement compatible avec l'électrolyte. L'inter-diffusion peut entraîner l'apparition d'une phase secondaire non conductrice ionique ou d'une conductivité électronique indésirable dans l'électrolyte.
Des matériaux présentant une bonne conductivité ionique et électronique ont été développés comme matériaux de substitution. Grâce à leur conductivité mixte, ils permettent une réaction sur toute leur surface, améliorant la cinétique, ce qui est crucial aux plus basses températures. Parmi eux, on peut citer les pérovskites de type $La_{1-x}Sr_xMO_{3-\delta}$ (*LSM - Lanthanum-Strontium-Manganese Oxides* : voir figure I-6) substitués sur le site du lanthane [18], et en particulier $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, [23] ainsi que les $LaCoO_3$ substitués sur le site du cobalt [18], et en particulier $LaCo_{1-y}Fe_yO_3$ [24]. Les nickelâtes de formule générale $K_2NiF_{4+\delta}$ concentrent également des efforts de recherche, et en particulier $Pr_2NiO_{4+\delta}$ [19]. Ces matériaux réunissent une bonne conductivité ionique via des oxygènes interstitiels, une bonne conductivité électronique ainsi qu'une stabilité sous air.

- Anode :

La fonction principale de l'anode est d'oxyder électro-catalytiquement le carburant fourni à la pile. De plus, cette électrode doit posséder une bonne conductivité ionique et électronique. Tous les matériaux utilisés doivent être stables en environnement réducteur. Enfin, la porosité doit

être suffisante pour exposer une grande surface de réaction et pour augmenter le nombre de points triples.

Les matériaux les plus couramment utilisés sont le nickel et YSZ formant un cermet (figure I.7). Le nickel a l'avantage d'être un métal peu cher et possédant une très bonne activité catalytique pour l'oxydation de l'hydrogène notamment. Cependant, il ne peut pas assurer la conductivité ionique, c'est pourquoi il est associé à des particules d'YSZ. Les coefficients thermiques de ces deux matériaux sont sensiblement différents, ce qui peut entraîner des fissurations dans le cermet. De plus, aux températures de fonctionnement des SOFC, le nickel tend à coalescer, formant de grosses particules qui n'assurent plus un chemin de conductivité électronique tout le long de l'électrode. Autre inconvénient, lors de l'utilisation du méthane comme carburant, le nickel catalyse la formation de particules de carbone qui s'accumulent jusqu'à stopper la réactivité de l'électrode. De plus, la présence de soufre dans le gaz naturel empoisonne gravement le nickel. En raison de ces inconvénients, d'importantes recherches ont été effectuées sur les matériaux d'anode et sont présentées plus en détail dans la partie suivante.

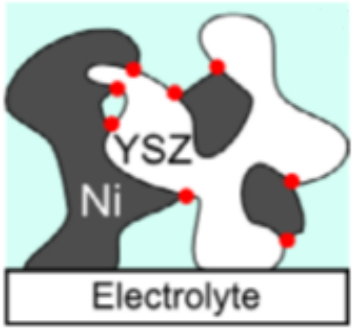


Figure I- 7 : D'après [18] –Schéma d'une anode Ni/YSZ, points triples représentés en rouge

1.2. Choix de matériaux d'anode

Afin d'améliorer les performances des anodes pour SOFC, plusieurs stratégies ont été explorées, en se basant ou non sur l'anode de référence Ni/YSZ.

Etant donné que le nickel (ou Co ou Fe) catalyse la formation de liaison C-C lors de l'utilisation du méthane en combustible, et qu'il est également responsable de la sensibilité de l'anode au soufre, des développements ont été réalisés en utilisant des métaux (Cu notamment) ou des alliages catalytiquement moins actifs pour la formation de carbone [25, 26, 27].

Cependant le cermet Cu/YSZ présente de moins bonnes propriétés catalytiques que le cermet Ni/YSZ. Pour améliorer ses propriétés catalytiques, une méthode consiste à déposer une couche epitaxiée de cérine.

L'anode $Cu/CeO_2/YSZ$ a notamment montré de bonnes performances pour l'oxydation électrochimique directe d'hydrocarbures sans formation de carbone [28, 29].

La cérine (CeO_2 - *oxyde de cérium*) est synthétisée en couches nanostructurées et déposées comme interface entre l'électrolyte et l'anode (Figure I-8).

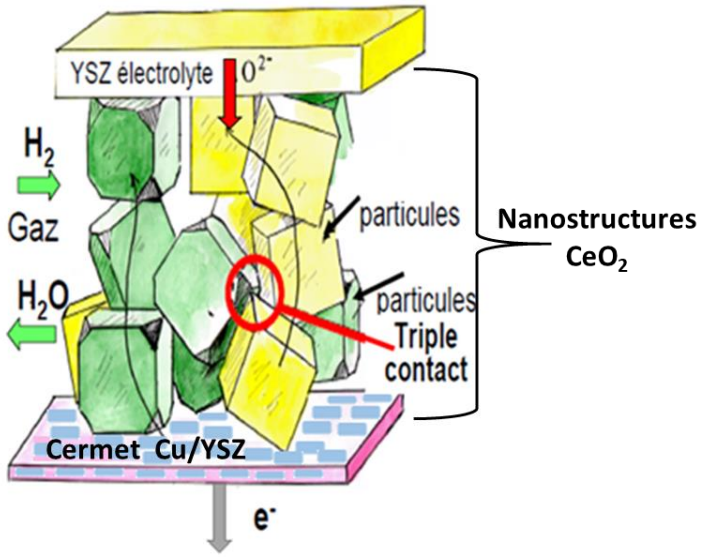


Figure I- 8 : Dépôt de CeO_2 comme interface nanostructurée entre l'électrolyte et l'anode d'une pile à oxyde solide (SOFC).

Dans cette anode, le cuivre joue uniquement le rôle de collecteur de courant tandis que l'oxyde de cérium joue un rôle catalytique.

L'anode $Cu/CeO_2/YSZ$ a démontré de bonnes performances en tant qu'espèce électro-chimiquement active à l'anode des SOFC, selon plusieurs critères tels que :

- Bonne conductivité ionique
- Résistance au dépôt de Carbone
- Résistance au soufre;
- Activité catalytique électrochimique d'oxydation de l'hydrogène et d'hydrocarbures.
- Excellente stabilité lors des cycles d'oxydo-réduction.

Dans ce qui suit, une étude expérimentale de la réactivité catalytique des nanostructures de cérine sera présentée. Cette étude nous servira de justification du choix du matériau dans les réactions catalytiques présentées dans ce travail.

IV. Etudes expérimentales des propriétés catalytiques de la cérine nanostructurée réalisées dans notre équipe

1. Échantillons

Les échantillons synthétisés sont (Figure II-9) :

- Nanocubes exposant les surfaces (100) du réseau cubique faces centrées (cfc) ;
- Nanooctaèdres exposant les surfaces (111) du cfc ;
- Nanobaguettes exposant à 50% les surfaces (110) et à 50% les surfaces (100) du cfc.

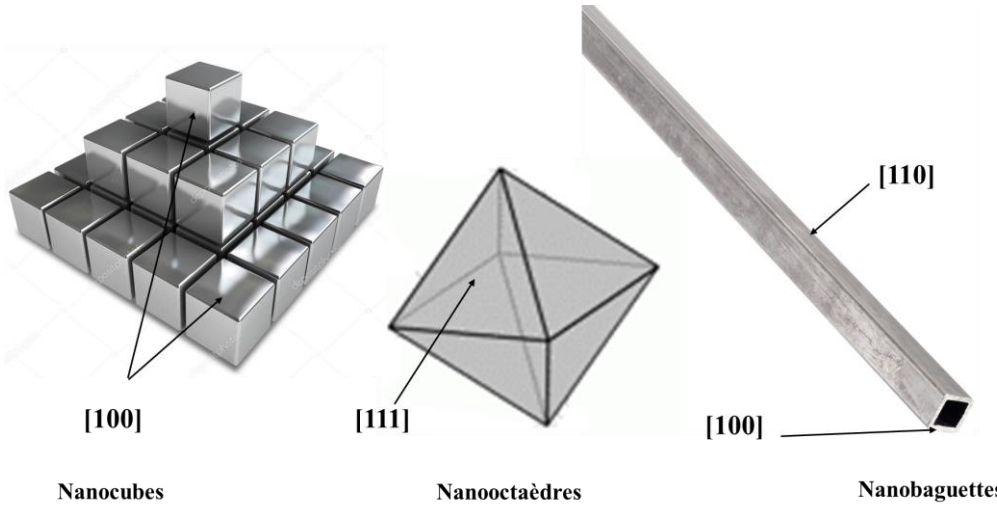


Figure I- 9 les nanostructures exposant les surfaces (100) pour les nanocubes, (110) pour les nanobaguettes et (111) pour les nanooctaèdres.

L'objectif de cette étude était de comparer la réactivité des différents échantillons afin de déterminer les réactivités spécifiques à chacune des orientations de surface ci-dessus. *A priori,* la surface sur laquelle le mécanisme réactionnel fait intervenir la (les) barrière(s) d'énergie la (les) plus haute(s) est la surface la moins réactive. Autrement dit, la cinétique sur cette surface est plus lente et sa température d'activation est plus élevée. Appliquons ces équivalences à la réaction d'oxydation de l'hydrogène avec un atome d'oxygène de surface O_{surf} qui produit de l'eau et une lacune d'oxygène de surface V_{surf} :

$$H_2 + O_{surf} \rightarrow H_2O + V_{surf} \qquad \text{(Equation I-1)}$$

Le protocole expérimental décrit ci-après a été élaboré afin de mettre en évidence les différences de réactivité sur ces surfaces *via* les différences de températures de réaction.

2. Etude TPR des échantillons de CeO_2

La réduction en température programmée (TPR - *Temperature Programmed Reduction*) a été utilisée pour étudier la réactivité des différents échantillons vis-à-vis de l'activation de l'hydrogène. C'est une technique permettant d'obtenir des informations sur le comportement typique des matériaux. En particulier elle permet de déterminer la réductibilité du matériau analysé.

2.1. Protocole de Mesure

Les mesures sont effectuées dans un microréacteur (Figure II-10). Le dispositif utilisé permet d'envoyer un mélange de gaz sur un catalyseur se trouvant à l'intérieur d'un tube de quartz. Les échantillons sont chauffés à une vitesse contrôlée dans le microréacteur alimenté avec un débit constant, d'un flux de gaz (H_2, CO ou CH_4) dilué dans un gaz porteur. Le mélange gazeux peut être analysé en sortie de réacteur ou bien être envoyé directement vers le détecteur pour quantifier le mélange à l'entrée du réacteur comme présenté sur la figure II-10.

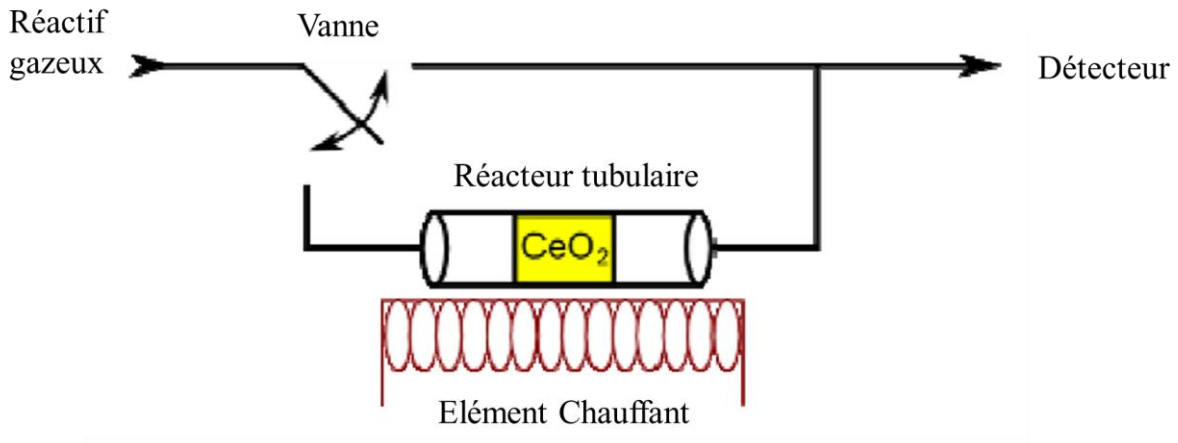


Figure I- 10 : schéma du montage du réacteur tubulaire, le mélange gazeux peut être analysé avant ou après réaction selon la position de la vanne d'entrée.

2.2. Conditions permettant une réaction en continu

Afin de pouvoir suivre en continu la réaction d'oxydation de l'hydrogène par le catalyseur, il est nécessaire d'ajouter un oxydant au mélange gazeux afin de ré-oxyder en continu le catalyseur et ainsi permettre une réaction en continu. Dans un système réel de pile à combustible, cette ré-oxydation s'effectue normalement via l'électrolyte grâce aux ions O^{2-}. Ainsi, de l'oxygène est ajouté au mélange de gaz en entrée, afin de simuler la ré-oxydation en continu du catalyseur qui a lieu dans une pile à combustible. La Figure (figure I-11) schématise

ce protocole et indique les réactions mises en jeu dans le réacteur. Il est vérifié expérimentalement que l'oxygène ne peut pas réagir directement avec l'hydrogène en phase gazeuse dans les conditions expérimentales utilisées (500°C maximum) et que c'est bien *via* le catalyseur que la réaction d'oxydation de l'hydrogène prend place.

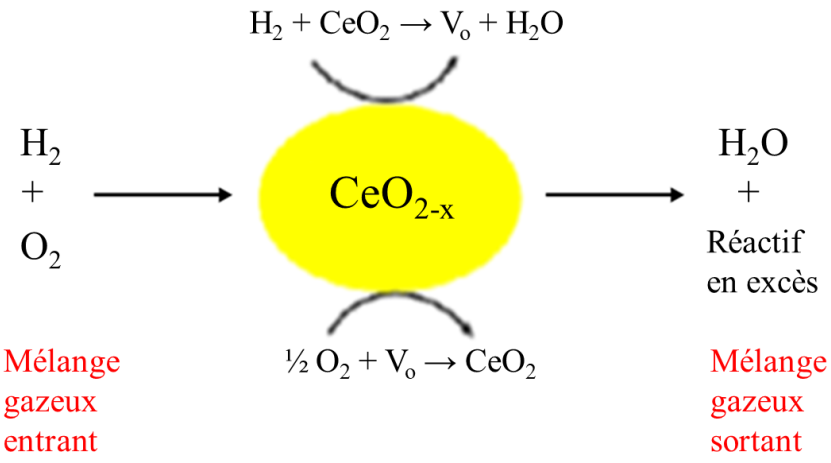


Figure I- 11 : Schéma de principe des tests catalytiques en réacteur tubulaire.

Comme le montre la figure I-11 le mélange gazeux sortant du réacteur tubulaire est composé de l'eau provenant de la réaction d'oxydation de l'hydrogène et des réactifs en excès (hydrogène ou oxygène).

2.3. Analyse en sortie

L'étude de réduction en température programmée utilisant un système de détection de conductivité thermique en sortie permet d'obtenir un signal continu durant la réduction en température, et permet ainsi d'obtenir des informations sur les échantillons des matériaux.
La détermination de ces informations se fait à partir de la déconvolution des courbes TPR en somme de gaussiennes et la méthode de Kissinger.

a) Interprétation des courbes de TPR en contribution de courbes gaussiennes

L'interprétation des courbes en contributions de courbes gaussiennes peut-être réalisée grâce au logiciel *Qtiplot*. Tous les profils TPR sont interprétés préalablement en 2 et 3 contributions et le critère d'optimisation de l'algorithme est basé sur la minimisation de la différence $\int_T |f(T)-g(T)|.dT$ avec $f(T)$ le profil TPR expérimental en fonction de la température et

$g(T)$ le profil obtenu par la somme des fonctions gaussiennes en optimisant les positions et les largeurs des fonctions.

Dans tous les cas étudiés, l'interprétation par des fonctions gaussiennes donne ne erreur inférieure à celle obtenue avec des fonctions lorentziennes (écart plus petit entre la courbe expérimentale et la courbe simulée sur la plage de température de mesure) et est donc retenue dans tous les cas. Ces décompositions ont permis d'obtenir un accord satisfaisant entre les profils expérimentaux et simulés. La figure I-12 présente les profils TPR expérimentaux et leurs décompositions en contributions gaussiennes.

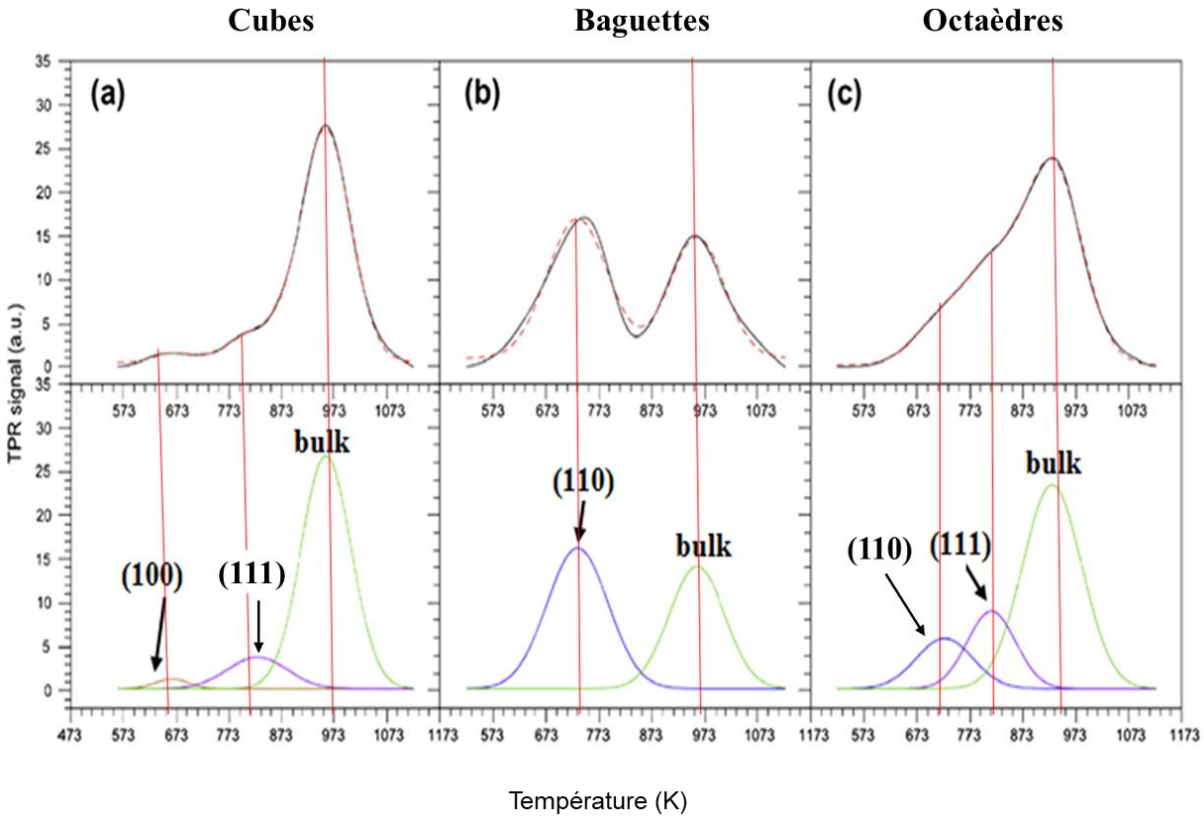


Figure I- 12 (haut) profile TPR mesurés (lignes pleines) (bas) ajustement (lignes pointillées) à partir des contributions de gaussiennes, déconvolution en gaussiennes : (a) nanocubes de CeO_2 (b) nanobaguettes de CeO_2 (c) nanooctaèdres CeO_2. Rampe de température 10 K/min. Flux de 60 mL à 5% d'H_2 balance Ar (d'après [31]).

Le nombre de gaussiens optimal pour les différents échantillons est le suivant :

- 3 courbes gaussiennes pour l'échantillon de nanocubes.
- 2 courbes gaussiennes pour l'échantillon de nanobaguettes.
- 3 courbes gaussiennes pour l'échantillon de nanooctaèdres.

Dans les 3 cas on observe un pic à 973 K qui correspond à la contribution de Bulk. La réduction de surface se produisant à la plus basse température est observée avec l'échantillon de nanocubes qui présente une première contribution à 664 K (*fig II-2-a*) attribuable à la surface (100). La seconde plus basse contribution est observée pour des températures proches dans les échantillons de nanobaguettes et de nanooctaèdres 731 et 725 K respectivement, elle est attribuable à la surface (110). Il s'agit de l'unique contribution de surface dans l'échantillon de nanobaguettes. A 813 et 826 K se produit une dernière réduction de surface dans les échantillons de nanooctaèdres et de nanocubes respectivement, attribuable à la surface (111).
L'échantillon de nanocubes présente une seconde constitution à 826 K qui correspond à la contribution d'une surface (111). La présence de cette contribution est due aux modifications des surfaces à haute température au cours desquelles les particules (100) s'arrondissent afin d'exposer des faces plus stables tels que (111).

La présence d'une contribution (110) dans l'échantillon de nanooctaèdres provient d'impuretés de nanobaguettes toujours présentes dans les échantillons de nanooctaèdres.

L'interprétation de la courbe TPR par la contribution de gaussiennes est insuffisante pour la détermination des informations supplémentaires sur la réactivité de la cérine notamment l'énergie d'activation. Il faut une autre technique d'analyse des résultats : la méthode de Kissinger.

b) *Interprétations des courbes TPR par la méthode de Kissinger*

A toute rampe de température, les tendances décrites précédemment et les ordres de réactivité sont conservés. De plus, on constate qu'une rampe de température plus élevée a tendance à déplacer le pic de réduction vers les plus hautes températures. Ce phénomène est connu et Kissinger [30] a proposé en 1957 une méthode pour extraire l'énergie d'activation du phénomène associé à partir du décalage en température avec la rampe [31].

Elle consiste à effectuer plusieurs rampes de températures et à tracer la courbe $\left(\frac{\beta}{T_{max}^2}\right) = f\left(\frac{1}{T_{max}}\right)$ où β est la rampe de température (K/min) et T_{max} la température du phénomène en TPR.

A partir des courbes TPR et de l'équation de Kissinger (*Equation I-2*), l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel du phénomène de réduction peuvent être obtenus :

$$\ln\frac{\beta}{T_{\max}^2} = -\frac{E_a}{RT_{\max}} + \ln\frac{AR}{E_a} \qquad \textit{(Equation I-2)}$$

Où β est la rampe de température (K/min), $T_{\max}$ est la température du phénomène en TPR (K), E_a est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K) et *A* est le facteur pré-exponentiel. De fait, le tracé de $\ln\frac{\beta}{T_{\max}^2}$ en fonction de $1000/T_{max}$ doit présenter une dépendance linéaire. Ainsi, l'énergie d'activation E_a peut être obtenue grâce à la pente de la droite égale à $-\frac{E_a}{R}$ (*Figure I-13*) et le facteur pré-exponentiel avec l'ordonnée à l'origine.

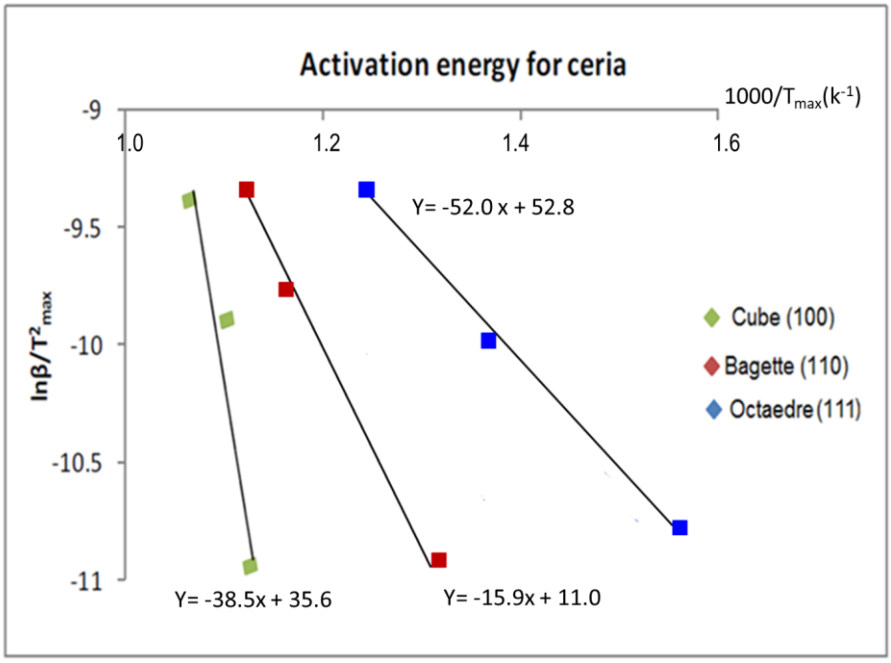


Figure I- 13: Calcul de l'énergie d'activation de la réaction de l'hydrogène sur les surfaces de la Cérine par la méthode de Kissinger (d'après [31]).

Toutes les mesures TPR ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales, à 3 rampes de température différentes : 5, 10 et 20 K/min [31].

La figure (*figure I-13*) représente le tracé de Kissinger pour tous les phénomènes de réduction observés par TPR et le Tableau II-1 présente les énergies d'activation calculées à partir des pentes des droites associées, uniquement pour les réductions de surface.

Au final, le tracé de Kissinger présente 3 droites (*figure I-13*) clairement identifiables qui correspondent de gauche à droite aux surfaces (100), (110) et (111). L'ordre de réductibilité des surfaces est: cubes > baguettes >> octaèdres.

La réduction de surface associée à la plus faible énergie d'activation (0.72 ± 0.2 eV) se produit à la surface des nanocubes de CeO_2 présentant des faces (100), La seconde réduction la plus facile se produit sur les nanobaguettes présentant majoritairement des faces (110) avec une barrière d'énergie de 1.34 ± 0.2 eV. La barrière la plus élevée (4,43±0,5) correspond à la réduction de la surface (111) dans les échantillons de nanooctaèdres.

Tableau I- 2 : Energies d'activation calculées à partir du tracé de Kissinger. Les incertitudes sont des estimations (d'après [32])

Surfaces	Energies d'activations (eV)
Cubes (100)	0.72 ± 0.2
Baguettes (110)	1.35 ± 0.2
Octaèdres (111)	4.43 ± 0.5

En conclusion de cette étude TPR, l'ordre de réactivité des particules de CeO_2 vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène est le suivant : cubes > baguettes >> octaèdres. Dans l'hypothèse où la surface (110) est la surface majoritaire qui réagit dans l'échantillon de nanobaguettes, on parvient à un ordre de réactivité des surfaces pour cette réaction (100) > (110) > (111), avec des énergies d'activation de 0.72 ± 0.2 eV ; 1.34 ± 0.2 eV et 4.45 ± 0.5 eV respectivement.

3. Stratégie de recherche

Comme évoqué précédemment, de par ses propriétés catalytiques, l'oxyde de cérium ou CeO_2 a démontré d'excellentes performances à l'anode des SOFC selon plusieurs critères. Ces performances sont améliorées si elle est sous forme nanostructurée, ces nanostructures présentant différentes orientations cristallographiques (111), (110) ou (100). Des études expérimentales ont permis d'évaluer de façon comparative l'activité catalytique des différentes orientations vis-à-vis de l'activation de l'hydrogène.

L'un des premiers objectifs de cette thèse est d'utiliser une approche de chimie théorique pour explorer les chemins réactionnels suivis lors de l'activation de l'hydrogène sur ces différentes surfaces. Si la surface (111) a fait l'objet de nombreuses études théoriques, les surfaces (110)

et (100) ont été jusqu'à présent peu abordées dans la littérature. Les énergies d'activations obtenues par ces calculs seront comparées à celles obtenues expérimentalement, afin d'évaluer la capacité de ces calculs à prévoir qualitativement et quantitativement les résultats expérimentaux. Au-delà de ces résultats, l'étude théorique doit permettre d'appréhender en détail, à l'échelle atomique les mécanismes mis en jeu lors de ces réactions afin de contribuer à une meilleure prise en compte de ces mécanismes lors de la conception de nouveaux matériaux.

Les résultats obtenus seront confrontés à ceux des études théoriques précédentes et notamment le fait de savoir si la dissociation de la molécule H_2 passe par un mécanisme de dissociation homolytique ou hétérolytique.

Les performances de la cérine peuvent etre améliorées en la dopant avec des terres rares trivalentes tels que l'Yttrium (YDC : *Yttrium Doped Ceria*) le Gadolinium (GDC : *Gadolinium Doped Ceria*) et le Samarium (SDC : *Samarium Doped Ceria*). La substitution du cérium tétravalent par un atome trivalent favorise la formation de lacunes d'oxygène pour compenser la différence de charge entre le Cérium et le dopant.

L'étude théorique de l'effet de ces dopants sur l'activation de l'hydrogène est peu abordée dans la littérature.

Dans une deuxième partie nous allons donc utiliser des calculs théoriques pour étudier l'influence des dopants sur l'énergie de formation des lacunes ainsi que les propriétés structurales et électroniques des surfaces de Cérine dopée.

Ensuite nous étudierons l'effet d'un dopant sur les chemins réactionnels pour l'activation de l'hydrogène : type de dissociation (homolytique ou hétérolytique), barrière d'activation.

Nous finirons ensuite avec des conclusions générales sur l'apport des études théoriques dans la compréhension et l'amélioration des propriétés catalytiques de la cérine pure ou dopée.

Chapitre II

Approche Théorique et Méthodologique

Introduction

Les méthodes théoriques constituent un domaine en pleine expansion en raison du développement actuel de l'outil informatique. Elles utilisent des approches provenant de la mécanique quantique et de la physique statistique et permettent de comprendre la matière et ses propriétés (électroniques et structurales notamment).

L'objectif de cette étude est la connaissance des configurations d'équilibre, des énergies d'adsorption et de la réactivité des surfaces de la cérine ainsi que la détermination du chemin réactionnel de la cinétique de réaction. Pour cela, des méthodes ont été développées à un niveau dit *ab-initio* [33], littéralement, à partir des premiers principes. Ces méthodes visent à résoudre l'équation fondamentale de Schrödinger non relativiste et indépendante du temps [34, 35].

I. Méthodes ab initio

Ces appellations viennent du fait que ces méthodes de calcul des propriétés électroniques et structurales de la matière sont indépendantes de paramètres ajustables. En effet, les méthodes *ab-initio* n'ont besoin que de quelques données sur la structure atomique du matériau étudié, mais la taille des systèmes sur lesquels elles peuvent être appliquées ne dépassent pas quelques centaines d'atomes [36].

L'utilisation des calculs *ab-initio* nécessite la proposition d'un modèle structural du matériau étudié. Lorsqu'il s'agit d'un matériau cristallin, le modèle coïncide avec la maille du matériau. Ce modèle forme la boite de simulation du matériau dont la structure doit comporter la géométrie de la boite de simulation, les positions et les espèces chimiques des atomes qui se trouvent à l'intérieur de cette boite. Si un système physique n'a pas cette périodicité, des techniques appropriées sont utilisées pour tirer profit de cette spécifié [37].

Grâce aux moyens de calculs informatiques de plus en plus puissants disponibles de nos jours, les méthodes ab initio permettent de simuler les propriétés physiques et chimiques de systèmes de plus en plus complexes.

Lors de la mise en œuvre de ses simulations quantiques, le problème physique à résoudre est celui d'un système composé d'un grand nombre de noyaux atomiques, répartis dans une certaine géométrie, dans lequel baignent tous les électrons des atomes. En toute rigueur, la description d'un tel système exige la détermination de la fonction d'onde en résolvant l'équation de Schrödinger.

II. Equation de Schrödinger

La description quantique non-relativiste d'un système cristallin ou moléculaire est basée sur l'équation de Schrödinger. Une introduction à ce formalisme débute nécessairement par la présentation de l'équation de Schrödinger exacte « équation à plusieurs corps » qui sera simplifiée ultérieurement par diverses approximations de manière à ce qu'elle puisse être résolue. En mécanique quantique, le traitement de ce problème à N corps consiste à la recherche des solutions de l'équation de Schrödinger établit en 1925 [34] .

Cette équation dépend du temps, elle s'écrit comme suit :

$$\hat{H}_T \psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\},\left\{\vec{r}_i\right\},t\right) = i\frac{\partial \psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\},\left\{\vec{r}_i\right\},t\right)}{\partial t} \qquad \textit{(Equation II-1)}$$

dans laquelle : $\hat{H}_T$ représente l'opérateur hamiltonien à plusieurs corps. La fonction d'onde $\psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\},\left\{\vec{r}_i\right\},t\right)$ est une fonction de toutes les coordonnées nucléaires et électroniques et du temps. $\left\{\vec{R}_I\right\}$ et $\left\{\vec{r}_i\right\}$ représentent les jeux de coordonnées nucléaires et électroniques, respectivement avec $\vec{R}_I = \left(X_I, Y_I, Z_I\right)$ et $\vec{r}_i = \left(x_i, y_i, z_i\right)$

Dans le cas des processus stationnaires, l'équation de Schrödinger est indépendante du temps et se simplifie selon :

$$\hat{H}_T \psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\},\left\{\vec{r}_i\right\}\right) = E\psi\left(\left\{\vec{R}_I\right\},\left\{\vec{r}_i\right\}\right) \qquad \textit{(Equation II -2)}$$

où E représente l'énergie du système décrit par $\left(\left\{\vec{R}_I\right\},\left\{\vec{r}_i\right\}\right)$

Dans cette équation (*Equation II -2*), l'opérateur hamiltonien total, $\hat{H}_T$, associé à un système possédant plusieurs particules en interaction (M noyaux et N électrons) est la somme de

l'opérateur énergie cinétique total, $\widehat{T}_T$ et de l'opérateur décrivant l'ensemble des interactions colombiennes, $\widehat{V}_T$:

$$\widehat{H}_T = \widehat{T}_T + \widehat{V}_T \qquad \textit{(Equation II-3)}$$

L'opérateur hamiltonien non-relativiste total (c'est-à-dire traitement non relativiste de l'énergie cinétique), peut s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$\widehat{H}_T = \widehat{T}_n + \widehat{T}_e + \widehat{V}_{n-e} + \widehat{V}_{n-n} + \widehat{V}_{e-e} \qquad \textit{(Equation II-4)}$$

Dans laquelle les termes $\widehat{T}_n$, $\widehat{T}_e$, $\widehat{V}_{n-e}$, $\widehat{V}_{n-n}$ $\widehat{V}_{e-e}$ correspondent respectivement aux termes suivants, exprimés en unités S.I (Système International):

$\widehat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_I^M \frac{\nabla^2_{\vec{R}_I}}{M_I}$: *Energie cinétique des N noyaux de masse M_I*

$\widehat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_i^M \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e}$: *Energie cinétique des M électrons de masse m_e*

Avec :

$\nabla_{\vec{R}_I} = \left(\frac{\partial}{\partial X_I}, \frac{\partial}{\partial Y_I}, \frac{\partial}{\partial Z_I}\right)$: est l'opérateur gradient de la position du noyau *I*, cette position étant $\vec{R}_I = (X_I, Y_I, Z_I)$

$\nabla_{\vec{r}_i} = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i}\right)$: est l'opérateur gradient de la position de l'électron *i*, cette position étant : $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$

$\widehat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|}$: *Interaction coulombienne noyau-électron*

$\widehat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|}$: *Interaction coulombienne répulsive noyau- noyau*

$\widehat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$: *Interaction coulombienne répulsive électron- électron*

Soit :

$$\hat{H}_T = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_I \frac{\nabla^2_{\vec{R}_I}}{M_I} - \frac{\hbar^2}{2}\sum_i \frac{\nabla^2_{\vec{r}_i}}{m_e} - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,j}\frac{e^2 Z_i}{\left|\vec{R}_i - \vec{r}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2 Z_i Z_j}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$$

(Equation II-5)

Pour un système possédant M noyaux et N électrons, le problème à traiter est un problème à (N+M) particules en interaction électromagnétique. Par exemple, un solide comporte environ 10^{25} électrons de valence qui sont mutuellement en interaction et en déplacement dans le champ électromagnétique de ~10^{24} cœurs d'ions qui sont également en interaction mutuelle. La complexité de ce problème rend impossible toute résolution numérique de l'équation de Schrödinger.

Pour contourner ce problème, nous sommes contraints d'adopter un traitement approché basé sur certaines considérations physiques conduisant à des solutions qui représentent au mieux la réalité.

Dans ce qui suit, nous allons rappeler les principales approximations fondamentales sur lesquelles reposent la majorité des méthodes *ab initio* pour rendre solubles les problèmes dits à « N corps ».

III. Approximations fondamentales

1. Approximation de Born-Oppenheimer

Comme la masse des électrons est très faible devant celle des noyaux (me/mp=1/1836), l'équation de Schrödinger (*Equation II-2*) peut se simplifier en découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux. Cette approximation, dite adiabatique ou de Born-Oppenheimer [38], tient compte du fait que le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. De ce fait on étudie le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes.

De cette approche classique, développée en 1927 par Born et Oppenheimer, il résulte que

$\hat{T}_n = 0$ et que $\hat{V}_{n-n} = \hat{V}_{ext} = C^{ste}$

et le nouvel hamiltonien devient :

$$\hat{H}_T = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} = \hat{H}_{el} + \hat{V}_{n-n} \qquad \text{(Equation II-6)}$$

dans l'équation (*Equation II-6*), $\hat{H}_{el}$ est l'hamiltonien électronique, il suffit de résoudre :

$$\hat{H}_{el}|\psi\rangle = E_{el}|\psi\rangle \qquad \textit{(Equation II-7)}$$

on aura alors $\hat{H}_T|\psi\rangle = E_{el}|\psi\rangle + V_{n-n}|\psi\rangle = (E_{el} + V_{n-n})|\psi\rangle$ *(Equation II-8)*

L'énergie totale est obtenue en ajoutant à E_{el} le terme V_{n-n} de répulsion nucléaire.

L'approximation adiabatique est le premier pas vers la résolution de l'équation de Schrödinger mais la difficulté à décrire les électrons en interaction persiste. La théorie de la fonctionnelle de densité permet, elle, de réduire le problème initial à un ensemble d'équations à une seule particule plus pratique à résoudre. Avant de parler de cette théorie, nous présenterons d'abord de deux tentatives antérieures de ramener le problème à plusieurs électrons à celui d'un électron dans un champ moyen dû aux autres électrons. Ce sont les théories du champ moyen de Hartree et de Hartree-Fock.

2. Approximations de Hartree et Hartree-Fock

Pour contourner le problème polyélectronique et se rapprocher du problème à un électron des atomes hydrogénoïdes, on fait appel à l'approximation monoélectronique qui consiste à considérer chaque électron comme étant indépendant mais subissant un potentiel effectif, V_{eff} qui doit tenir compte de toutes les interactions électroniques. En 1928, Hartree [39] fut le premier à proposer l'hypothèse du champ moyen : chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons. Mathématiquement, on parle de la séparation des variables électroniques. Dans l'approximation de Hartree, la fonction d'onde totale $\psi = (r_1, r_2 ..., r_N)$ est remplacée par le produit direct de fonctions d'onde à une particule:

$$\psi = (r_1, r_2 ..., r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)...\psi_N(r_N) \qquad (\textit{Equation II-9})$$

Une solution à $H\Psi = E\Psi$ est donnée par tout état qui remplit la condition de stationnarité

$$\delta\left(\frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle}\right) = 0 \qquad (\textit{Equation II-10})$$

Chaque fonction d'onde à une particule est alors solution de l'équation de Schrödinger monoélectronique

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_i^N |\Psi_i(\vec{r}, s)|^2 = \rho(\vec{r}) \qquad \left(-\nabla_i^2 + V_{eff}(r_i)\right)\psi_i(r_i) = \varepsilon_i\psi_i(r_i) \qquad \textit{(Equation II-11)}$$

Avec $V_{eff} = V_N(r_i) + V_H(r_i)$ *(Equation II-12)*

Où $V_N(r_i)$ et $V_H(r_i)$ sont respectivement le potentiel dû aux noyaux et le champ moyen représentant l'interaction colombienne avec les autres électrons, appelé potentiel de Hartree.

Les deux termes sont exprimés par :

$$V_N(r_i) = -Z\sum_R \frac{1}{|r_i - R|} \qquad \textit{(Equation II-13)}$$

$$V_H(r_i) = -\int d^3r' \rho(r_i) \frac{1}{|r_i - r'|} \qquad \textit{(Equation II-14)}$$

Avec $\rho(r_i) = \sum_i |\psi_i(r_i)|^2$ *(Equation II-15)*

La solution donnée par l'approximation de Hartree ne correspond pas tout à fait à la réalité. En effet, les électrons sont des particules indiscernables et obéissent au principe d'exclusion de Pauli. De ce fait, la fonction d'onde totale du système électronique doit être antisymétrique par rapport à la permutation de deux électrons.

En 1930, et pour remédier aux carences de l'approximation de Hartree, Fock [40] proposa de construire la fonction d'onde du système électronique en tenant compte du principe de Pauli. Dans l'approximation de Hartree-Fock, la fonction d'onde totale est un déterminant de Slater construit sur les états monoélectroniques :

$$\psi_e(r_1\sigma_1, ..., r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{pmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & .... & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & .... & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & ... & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{pmatrix} \qquad \textit{(Equation II-16)}$$

où r et σ sont les variables d'espace et de spins respectifs.

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i. On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock.

$$\left(-\nabla_i^2 + V_N(r_i) + V_H(r_i)\right)\psi_i(r_i) + V_x\psi_i(r_i) = \varepsilon_i\psi_i(r_i) \qquad \textit{(Equation II-17)}$$

où $V_x\psi_i(r_i)$ est le terme d'échange ajouté :

$$V_x\psi_i(r_i) = -\sum_{j\neq i}\int dr' \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r')}{|r_i - r'|}\psi_j(r_i) \qquad \textit{(Equation II-18)}$$

Ce terme d'échange est un potentiel qui est nul pour des électrons de spin antiparallèles et c'est un opérateur intégral non-local. Les équations de Hartree-Fock, sont de ce fait, très difficiles à résoudre notamment pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Cette approximation de Hartree-Fock conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire.

IV. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Parmi les méthodes *ab initio* la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT- Density Functionnal Theory*) est une reformulation du problème quantique à N corps, en un problème portant uniquement sur la densité électronique. La DFT fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. En effet, le grand avantage de cette théorie réside dans le fait qu'elle prend en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme.

Dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), on ne cherche pas à résoudre l'équation (*Equation II-2*) pour obtenir une fonction d'onde d'un système à N électrons, mais une équation avec un hamiltonien modèle dont la solution fournit les propriétés de l'état fondamental en terme de densité électronique de ce système. Le formalisme de la DFT fournit une simplification conceptuelle considérable de ce problème étant donné qu'elle réduit le nombre de degré de liberté de 3M, où M représente le nombre d'électrons du système (ramené au nombre d'électrons contenus dans la maille pour un système cristallin), aux degrés de liberté d'une fonction scalaire dans l'espace à trois dimensions, c'est-à-dire 3.

Cette formulation de l'équation de Schrödinger basée sur la densité électronique, $\rho(\vec{r})$ est la conséquence de deux théorèmes de Hohenberg et Kohn présentés ci-après.

1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Théorème 1 : Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn [41] énonce que l'énergie totale de l'état fondamental d'un système électronique en présence d'un potentiel externe $V(\vec{r})$ est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$.

Plus précisément, le potentiel extérieur $V(\vec{r})$ est, à une constante près, une fonctionnelle unique de $\rho(\vec{r})$; comme à son tour, $V(\vec{r})$ fixe l'opérateur $\hat{H}$, l'état fondamental du système est entièrement *Equation* déterminé par $\rho(\vec{r})$.

Il est attendu que $\rho(\vec{r})$ détermine N et $V(\vec{r})$, et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$, l'énergie potentielle $V[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie total $E[\rho(\vec{r})]$. On peut désormais écrire cette dernière comme :

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{ne}[\rho(\vec{r})] + T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r})\, d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})]$$

(Equation II-19)

avec $$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})]$$ *(Equation II-20)*

Si la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte. Comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN (*Acide désoxyriboNucléique*). Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle $T_e[\rho(\vec{r})]$ aussi bien que celle de $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique $J[\rho(\vec{r})]$ de cette dernière :

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = \iint_{i,j} \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$$ *(Equation II-21)*

$E_{ncl}[\rho(\vec{r})]$ contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self interaction.

Théorème 2 : Le deuxième théorème stipule que $F_{HK}\left[\rho(\vec{r})\right]$, la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \le E\left[\tilde{\rho}(\vec{r})\right] = T_e\left[\tilde{\rho}(\vec{r})\right] + E_{ne}\left[\tilde{\rho}(\vec{r})\right] + E_{ee}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \textit{(Equation II-22)}$$

En d'autres termes, pour une densité $\tilde{\rho}(\vec{r})$ qui satisfait les conditions $\tilde{\rho}(\vec{r}) \ge 0$ et $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) = N$ et à qui est associé un potentiel, l'énergie résultante est supérieure à la valeur de l'énergie de l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement d'un système dans un état excité n'est pas garanti par cette technique.

2. Les Equations de Kohn et Sham

D'après les théorèmes précédents, nous avons :

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r})\to N}\left(F\left[\rho(\vec{r})\right] + \int \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d\vec{r}\right) \qquad \textit{(Equation II-23)}$$

Avec $$F\left[\rho(\vec{r})\right] = T_e\left[\rho(\vec{r})\right] + J\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{ncl}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \textit{(Equation II-24)}$$

Mais dans l'équation (*Equation II-24*) de $F\left[\rho(\vec{r})\right]$, seul le terme $J\left[\rho(\vec{r})\right]$ est connu.

Peu de temps après la formulation des lois de la mécanique quantique, Thomas et Fermi avaient déjà essayé d'exprimer l'énergie totale en fonction de la densité ρ [42, 43]. Le point faible de cette démarche résidait cependant dans l'expression de l'énergie cinétique en l'absence d'orbitales, et ne lui permettait pas d'atteindre une précision satisfaisante. Après une quarantaine d'années d'efforts, c'est finalement l'approche de W. Kohn et L. J. Sham [44] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie totale : le terme d'échange-corrélation. La base de cette approche est la suivante :

Ils procèdent par le calcul de l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel :

$$T = -\frac{1}{2}\sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \qquad \textit{(Equation II-25)}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i}^{N}\sum_{i}^{N}\left|\Psi_i(\vec{r},s)\right|^2 = \rho(\vec{r}) \qquad \textit{(Equation II-26)}$$

où Ψ_i sont les fonctions d'onde du système non interagissant. Comme T_s n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de $F\left[\rho(\vec{r})\right]$:

$$F\left[\rho(\vec{r})\right] = T_s\left[\rho(\vec{r})\right] + J\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \textit{(Equation II-27)}$$

Où E_{XC} appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] = \left(T_e\left[\rho(\vec{r})\right] - T_s\left[\rho(\vec{r})\right]\right) + \left(E_{ee}\left[\rho(\vec{r})\right] - J\left[\rho(\vec{r})\right]\right) \qquad \textit{(Equation II-27)}$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui est n'est pas connu.

Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel V_S qui conduit à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation mentionnée ci-dessus :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = T_s\left[\rho(\vec{r})\right] + J\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{ne}\left[\rho(\vec{r})\right] \qquad \textit{(Equation II-29)}$$

Soit :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = T_s\left[\rho(\vec{r})\right] + \frac{1}{2}\iint_{ij}\frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_i)}{r_{ij}}d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right] + \int V_{ne}\rho(\vec{r})\,d\vec{r}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\left\langle\Psi_i\left|\nabla^2\right|\Psi_i\right\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i}^{N}\sum_{j}^{N}\iint\left|\Psi_i(\vec{r}_i)\right|^2\frac{1}{\vec{r}_{ij}}\left|\Psi_j(\vec{r}_j)\right|^2 d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]$$

$$-\sum_{i}^{N}\int\sum_{a}^{M}\frac{Z_a}{r_{i,a}}\left|\Psi_i(\vec{r}_i)\right|^2 d\vec{r}_i \qquad \textit{(Equation II-30)}$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction $\{\Psi_i\}$ minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte $\left\langle\Psi_i\middle|\Psi_i\right\rangle = \delta_{ij}$ les équations résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2+\left[\int\frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}}+V_{XC}(\vec{r}_i)-\sum_a^M\frac{Z_a}{r_{i,a}}\right]\right)\Psi_i=\left(-\frac{1}{2}\nabla^2+V_s(\vec{r}_i)\right)\Psi_i=\varepsilon_i\Psi_i \qquad \textit{(Equation II-31)}$$

$$V_s(\vec{r})=\int\frac{\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}}+V_{XC}(\vec{r}_i)-\sum_a^M\frac{Z_a}{r_{i,a}} \qquad \textit{(Equation II-32)}$$

$$V_{XC}(\vec{r}_i)=\frac{\partial E_{XC}}{\partial\rho(\vec{r}_i)} \qquad \textit{(Equation II-33)}$$

dans l'équation (*Equation II-31*), ε_i représente l'énergie associée à l'orbital Ψ_i.

La résolution de ces équations se fait de façon itérative : depuis une densité électronique de départ, on calcul $V_s(\vec{r})$ avec l'équation (*Equation II-32)* qui permet de résoudre l'équation différentielle *(Equation II-31)* pour Ψ_i. Finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation *(Equation II-26)* qui nous permet de calculer un nouveau potentiel $V_s(\vec{r})$, etc. L'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

Lorsque le spin est pris en compte, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ devient, $E_{XC}[\rho_\downarrow,\rho_\uparrow]$ et pour chaque valeur de $\sigma\in\{\uparrow,\downarrow\}$ du spin, le potentiel correspondant s'écrit:

$$V_{Xc}^{\sigma}=\frac{\partial E_{Xc}}{\partial\rho_\sigma(r)} \qquad \textit{(Equation II-34).}$$

Les équations de Kohn-Sham sont résolues en respectant l'orthonormalisation des fonctions d'onde :

$$\int dr\Psi_i^*(r)\Psi_j(r)=\delta_{ij} \qquad \textit{(Equation II-35)}$$

Déterminer la fonctionnelle $E_{XC}[\rho]$ de manière exacte est équivalent à trouver la solution exacte au problème à N corps. Cette tâche est impossible pour le moment et des approximations s'imposent pour l'approcher. Différentes classes de fonctionnelles ont été proposées pour traiter cette partie des équations de Kohn-Sham.

3. Les approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation

3.1. L'Approximation de la Densité Locale (LDA)

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation pour un électron en position $\vec{r}$ dans le système de densité locale $\rho(\vec{r})$ est considérée identique à l'énergie d'échange-corrélation pour les électrons d'un gaz homogène en interaction de même densité $\rho(\vec{r})$.

$$E_{XC}^{LDA}\left[\rho(\vec{r})\right]=\int \rho(\vec{r})\,\varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]d\vec{r} \qquad \textit{(Equation II-36)}$$

où $\varepsilon_{XC}\left[\rho(\vec{r})\right]$ est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz homogène d'électrons de densité constante.

$$\varepsilon_{XC}\left[\rho\right]=\varepsilon_{X}\left[\rho\right]+\varepsilon_{C}\left[\rho\right] \qquad \textit{(Equation II-37)}$$

L'énergie d'échange est connue et dérive du modèle de Thomas Fermi. Son expression est donnée par la fonctionnelle de Thomas Fermi Dirac [45]:

$$\varepsilon_{X}=-\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\rho(\vec{r})\right)^{1/3} \qquad \textit{(Equation II-38)}$$

L'énergie de corrélation, plus complexe, est évaluée de différentes façons par exemple à l'aide des calculs Monte-Carlo quantiques. De nombreuses formes sont proposées dans la littérature [46].

Cette approximation n'est valable que dans le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, c'est-à-dire, lorsque la densité d'électrons varie suffisamment, lentement par rapport à sa valeur dans le cas homogène. Il faut signaler qu'il existe une formulation semblable pour les corps magnétiques (polarisés), en prenant en compte la densité de spin pour chaque direction de spin, on parle alors de l'approximation de la densité locale de spin (LSDA).

Dans le cadre de la LSDA, plusieurs paramétrisations de la fonctionnelle d'échange-corrélation existent dans la littérature, à titre indicatif, on peut citer Hedin et Lundqvist [47] qui ont développé une expression paramétrisée pour les matériaux non magnétiques en se basant sur les calculs exactes de Monte Carlo quantique effectués par Ceperly, Chester et Kalos [48].

Bien qu'elle soit très performante pour décrire des atomes où des molécules, le problème de l'approximation de la densité locale est qu'elle ne convient pas pour décrire des systèmes contenant de fortes délocalisations électroniques. C'est ainsi qu'elle surévalue les énergies de

liaison [49, 50] et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les isolants. De plus certaines erreurs, du fait que les densités électroniques ne sont généralement pas localement uniformes, sont systématiques ; par exemple dans le cas des cristaux, la LDA a tendance à sous-estimer les longueurs de liaison et à conduire à des énergies de cohésion trop importantes. C'est pour cela qu'on lui préfère dans ces cas l'approximation du gradient généralisé (*GGA : Generalized Gradient Approximation*).

3.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé permet en général d'améliorer les résultats de la LDA. Elle ne regarde pas uniquement la densité en un point $\vec{r}$ mais également ses variations locales en introduisant une énergie d'échange-corrélation par particule qui dépend du gradient et éventuellement des dérivées supérieures de $\rho(\vec{r})$.

$$E_{XC}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] = \int \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}),\nabla\rho(\vec{r})]d\vec{r} \qquad \textit{(Equation II-39)}$$

Avec

$$E_{XC}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] = E_{X}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] + E_{C}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] \qquad \textit{(Equation II-40)}$$

Dans le cadre de la GGA, l'énergie d'échange peut être décrite de la façon suivante :

$$E_{X}^{GGA}[\rho,\nabla\rho] = E_{X}^{LDA} - \int F(x_\sigma)\rho^{4/3}(\vec{r})d\vec{r} \qquad \textit{(Equation II-41)}$$

où x_σ représente, pour le spin σ, le gradient de densité réduit (sans dimension),

$$x_\sigma = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{\rho^{4/3}(\vec{r})} \qquad \textit{(Equation II-42)}$$

Diverses expressions de $F(x_\sigma)$ ont été proposées dans la littérature. A titre indicatif, on peut citer celles proposées par Perdew [51], Becke [52], Perdew et Wang (PW86 et PW91) [53, 54], et par Perdew, BurKe et Ernzerhof, sous sa forme initiale [55], ainsi que sous sa forme modifiée [56, 57].

Dans le cadre de notre travail nous allons utiliser la fonctionnelle PBE (*Perdew, BurKe et Ernzerhof*). Bien qu'elle 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

[58], particulièrement bien adaptée aux métaux de transition et la chimisorption sur leurs surfaces. La fonctionnelle PBEsol [59] a été spécialement développée pour l'étude des solides, en revanche elle est moins bien adaptée au traitement des systèmes atomiques et moléculaires.

4. Périodicité, bases d'ondes planes et pseudopotentiels

4.1. Les calculs périodiques : Théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes adoptent leurs positions d'équilibre et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. En termes mathématiques, si l'on appelle $V(\vec{r})$ le potentiel externe agissant sur les électrons d'un tel système, cette définition d'un réseau cristallin impose :

$$V(\vec{R}+\vec{r})=V(\vec{r}) \qquad \textit{(Equation II-43)}$$

où $\vec{R}$ est un vecteur de translation du réseau direct correspondant à une combinaison linéaire entière des trois vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace : $\vec{R}=l_1\vec{a}_1+l_2\vec{a}_2+l_3\vec{a}_3$

En conséquence, l'hamiltonien électronique total et toutes les quantités physiques décrivant le système périodique sont également caractérisés par l'invariance translationnelle du réseau dans la mesure où l'opérateur hamiltonien commute avec les opérateurs qui génèrent des translations à travers les points du réseau.

Cette propriété d'invariance par symétrie de translation a été décrite d'une façon rigoureuse dans le théorème de Bloch qui stipule que toute fonction d'onde monoélectronique d'un réseau cristallin $\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ par une fonction $U_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ de même périodicité que le potentiel périodique

$$\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})=e^{i\vec{k}.\vec{r}}U_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) \qquad \textit{(Equation II-45)}$$

Avec : $$U_{\vec{k}}^{n}(\vec{R}+\vec{r})=U_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) \qquad \textit{(Equation II-46)}$$

où $\vec{k}$ représente un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal et *n* correspond à l'indice de bande.

La base d'ondes planes est complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'ondes planes. La fonction périodique $U_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ peut par conséquent être décomposée sur une base discrète d'ondes planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$U_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{n,\vec{k}}\, e^{i\vec{g}.\vec{r}} \qquad \textit{(Equation II-47)}$$

où $\vec{g}$ et Ω représentent respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de la cellule de simulation.

Le développement de $\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ dans la même base est ainsi :

$$\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r}) = \Omega^{-1/2} \sum_{\vec{g}} C_{\vec{g}}^{n,\vec{k}}\, e^{i(\vec{k}+\vec{g}).\vec{r}} \qquad \textit{(Equation II-48)}$$

Le théorème de Bloch permet ainsi de transformer le problème consistant à résoudre un nombre *infini* d'équations monoélectroniques en celui de la résolution d'un nombre *fini* d'équations monoélectroniques pour un nombre *infini* de points *k* dans un volume fini (*zone de Brillouin*).

4.2. Base d'ondes planes : Energie de coupure

Les bases d'ondes planes, associées à des conditions aux limites périodiques, sont relativement bien adaptées à l'étude des solides dans la mesure où elles satisfont par construction le théorème de Bloch.

Comme indiqué dans le paragraphe précédent (*Equation II-48*), la décomposition en ondes planes des fonctions d'ondes $\phi_{\vec{k}}^{n}(\vec{r})$ consiste à exprimer ces fonctions d'onde à l'aide de séries de Fourier :

En théorie, la base d'ondes planes employée devrait être infinie. Toutefois, en pratique la base utilisée est finie. Le nombre d'ondes planes, N_{pw}, peut en principe être obtenu à partir du nombre de vecteurs $\vec{k}$ et $\vec{g}$. En pratique, il est défini à partir d'une énergie de coupure (ou $cut-off$), E_{cut}, qui représente un critère d'arrêt correspondant à une minimisation de l'erreur commise au niveau de l'énergie cinétique (les ondes planes étant des fonctions propres de l'opérateur énergie cinétique) :

$$\frac{\hbar}{2m_e}\left|\vec{k}+\vec{g}\right| < E_{cut} \qquad \textit{(Equation II-49)}$$

ce qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw}

$$N_{pw} = N_k \times \frac{1}{2\pi^2}\Omega E_{cut}^{3/2} \qquad \textit{(Equation II-50)}$$

où N_k est le nombre de vecteurs $\vec{k}$ à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. La base utilisée comportera ainsi d'autant plus d'ondes planes que l'énergie de coupure sera élevée. Le calcul sera alors d'autant plus précis mais le temps de calcul sera également d'autant plus important.

4.3. *Echantillonnage de la zone de Brillouin*

Les équations de Kohn-Sham sont résolues pour un vecteur d'onde $\vec{K}$ de la zone de Brillouin. Pour le calcul des propriétés électroniques du système et de l'énergie totale, il est nécessaire d'intégrer ou bien de sommer sur toute la zone de Brillouin.

Diverses méthodes d'échantillonnage de la zone de Brillouin existent. Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode proposée par Monkhorst et Pack [60].

Dans la pratique le choix de la finesse du maillage de la zone de Brillouin est fixé par l'étude de la variation des propriétés calculées en fonction de cette finesse. On augmente le nombre de points k jusqu'à ce que les valeurs recherchées convergent à une précision voulue (chapitre suivant). L'erreur induite par l'échantillonnage des points k ne provient pas d'une approximation d'ordre physique mais d'ordre numérique. En effet on peut toujours réduire cette erreur en augmentant la finesse de la grille de points k.

4.4. *Pseudopotentiels*

Le problème de la résolution du système d'équations de Kohn-Sham, devient de plus en plus onéreux en terme de temps de calcul, au fur et à mesure que le système à traiter contient un grand nombre d'électrons.

On sait que seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de cœur, dans les couches les plus proches du noyau, sont peu affectés par les potentiels crées par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des cœurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de cœur avec leur

noyau en un ion de cœur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant les équations de Kohn-Sham pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de cœur gelé est à la base des pseudopotentiels.

La méthode des pseudopotentiels est donc basée sur l'idée que les électrons de cœur ne participent pas aux réactions chimiques et que la plupart des propriétés physiques de la matière découlent exclusivement des propriétés des électrons de valence. En effet, cette approximation offre la possibilité de ne traiter que les électrons de valence, en remplaçant le potentiel attractif du noyau par un pseudopotentiel beaucoup plus lisse qui rend compte de la présence des électrons de cœur, mais nécessite une base plus restreinte.

La seule contrainte pour qu'un pseudopotentiel donné soit intéressant, est qu'il soit transférable, c'est-à-dire qu'une fois crée dans une configuration donnée (atome isolé), il doit pouvoir reproduire les résultats tous-électrons pour d'autres environnements chimiques, comme le cas du solide ou des molécules. Le pseudopotentiel permet donc de réduire le nombre d'électrons à prendre en compte dans les calculs et, en conséquence, de réduire le nombre de fonctions d'ondes nécessaires.

De nombreux travaux ont contribué à l'élaboration de pseudopotentiels qui génèrent des fonctions d'onde de plus en plus proches de celles obtenues dans le cas où tous les électrons sont pris en compte (calcul tous-électron).

Trois grandes familles de pseudopotentiels ont ainsi été créées : les pseudopotentiels dits à conservation de norme, les pseudopotentiels de Vanderbilt appelés ultra-mous ou USPP (Ultrasoft PseudoPotentials) [61] et les pseudopotentiels projetés PAW (Projector Augmented Waves) qui ne conservent pas la norme [62]. Nous utiliserons uniquement les potentiels PAW-PBE dans ce travail.

V. Méthode DFT+U

La DFT conventionnelle donne des résultats incorrects pour les systèmes comportant de fortes corrélations électroniques. Ainsi, pour certains matériaux, dont le caractère isolant est connu, la DFT prédit des liaisons métalliques ou de faibles gaps [63].
Le problème est dû à l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation conduisant à une mauvaise estimation de la corrélation électronique [64]. C'est principalement le cas pour des matériaux contenant des ions à couches *d* et *f* incomplètes, tels que les actinides ou les métaux

de transition. Les électrons *d* et *f* sont localisés sur chaque atome de métal et les termes d'énergie coulombienne et échange interatomique associés sont à la fois nombreux et larges, compte tenu de la présence de nombreux électrons et l'encombrement local des fonctions d'onde impliquées. Comme la DFT conventionnelle n'annule pas convenablement l'auto-interaction électronique, la répulsion électron- électron est surestimée. Ainsi, les calculs DFT conventionnels ne délocalisent pas correctement les électrons en vue de réduire l'énergie de répulsion, ce qui donne à un isolant un caractère métallique.

Pour résoudre ce problème, on utilise des méthodes qui représentent avec précision les énergies d'auto-interaction, en particulier celles qui proviennent des électrons dans les états localisés [65, 66, 67, 68, 69]. Parmi ces méthodes, la méthode DFT+U [70, 71] donne de bons résultats à la fois pour l'énergie de cohésion, la largeur de bande interdite (gap) et le moment magnétique. Dans cette méthode, les interactions entre électrons dans des états localisés sur le même centre atomique sont traitées de la même façon que dans la méthode Hartree-Fock, le reste étant traitée par la DFT.

$$E^{DFT+U}[\rho,\{n_{Ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + E^{on-site}[\{n_{Ilm\sigma}\}] - E^{dc}[\{N_{Il\sigma}\}] \qquad \textit{(Equation II-51)}$$

Ici E^{DFT+U} est l'énergie totale du système, E^{DFT} est l'énergie du système donné par la DFT (basée sur la densité électronique ρ), $E^{on-site}$ est l'énergie de Hartree-fock provenant des interactions sur le site entre électrons localisés, E^{dc} est le terme de double comptage qui corrige les contributions à l'énergie totale incluses à la fois dans $E^{on-site}$ et E^{DFT}. L'énergie d'interaction sur le site $E^{on-site}$ dépend du nombre d'électrons qui occupent les orbitales localisées $\phi_{Ilm\sigma}$, qui sont centrées sur un atome I et caractérisées par un moment angulaire l, un nombre quantique magnétique m et un spin σ. Les nombres d'occupation $n_{Ilm\sigma}$ sont obtenus par projection des orbitales DFT de Kohn-Sham pour le système total en un ensemble de ces orbitales localisées. La valeur $N_{Il\sigma}$ qui entre

en compte dans E^{dc} correspond au nombre total d'électrons pour un spin et un moment angulaire donnés qui sont localisés sur I, c'est-à-dire $N_{Il\sigma} = \sum_m n_{Ilm\sigma}$.

Evaluer l'énergie avec *(Equation II-51)* requiert des expressions pour $E^{on-site}$ et E^{dc}. Plusieurs expressions ont été proposées dans la littérature [72, 73]. Nous n'insisterons que sur l'approche invariante d'un point de vue rotationnel proposée par Dudarev [74], qui sera désignée comme seule méthode DFT+U pour la suite des calculs

Elle conduit à la fonction d'énergie totale suivante :

$$E^{DFT+U}[\rho,\{n_{Ilm\sigma}\}] = E^{DFT}[\rho] + \sum_{I,l,m,\sigma} \frac{(U_{Il} - J_{Il})}{2}(n_{Ilm\sigma} - n^2_{Ilm\sigma}) \qquad \textit{(Equation II-52)}$$

Où $E^{DFT+U}[\rho]$ correspond à l'énergie DFT obtenue en utilisant la densité électronique totale ρ et incluant les interactions sur site, qui sont incorrectes ; quant au second terme, il corrige cet aspect. En effet, il sert de fonction de pénalité qui dirige le système vers des densités électroniques dans lesquelles les états localisés $\psi_{lm\sigma}$ ont un nombre d'occupation soit de 0, soit 1. Cela contrebalance la tendance qu'a la DFT de sur-délocaliser ces états électroniques. En particulier, les énergies des états localisés vont être déplacées de leurs valeurs DFT de sorte que la largeur de la bande interdite est agrandie, ce qui confère un caractère plus isolant au système.

Le paramètre U_{Il} décrit le surcoût énergétique pour déplacer un électron supplémentaire sur le site I

$$U = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \qquad \textit{(Equation II-53)}$$

Tandis que le paramètre J correspond à une énergie d'échange.

L'application de *(Equation II-53)* nécessite le choix des paramètres U_{Il} et J_{Il}. Ces valeurs sont déterminées en utilisant deux approches :

- Soit elles sont déduites à partir de calculs Hartree-Fock (méthode *ab intio*) [64, 74] ;
- Soit à partir d'une étude de l'influence de ces paramètres sur différentes propriétés (paramètres de mailles, gap, moment magnétique); on choisit de façon empirique une valeur de U (*Figure II-1*) qui correspond au meilleur compromis pour la prédiction des propriétés étudiées [75, 76].

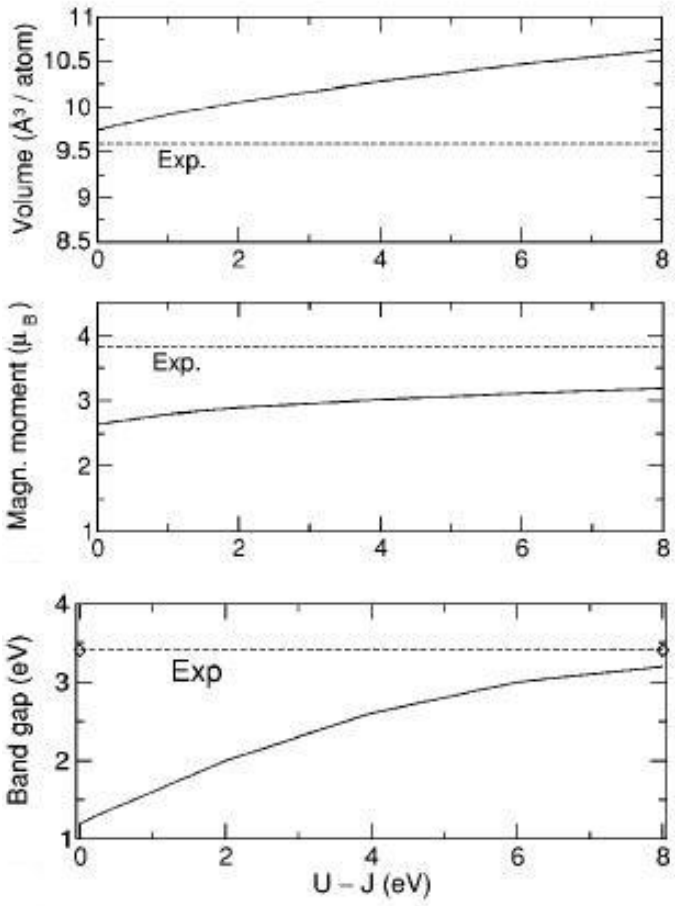


Figure II- 1 : Volume de la maille, moment magnétique absolu d'un chrome et largeur de bande interdite de Cr_2O_3 en fonction d'U - J (valeurs de Rohrbach et al. [74]).

La méthode empirique sera utilisée par la suite (chapitre suivant), car elle est plus simple à mettre en œuvre. Bien qu'elle ne s'appuie pas sur des bases théoriques très élaborées, elle donne des résultats équivalents à la méthode *ab initio*.

VI. Densité d'état (DOS)

En physique statistique et de la matière condensée, la densité d'états (DOS – *density of states*) [77] d'un système décrit le nombre d'états électroniques, à chaque niveau d'énergie, qui sont disponibles pour être occupés [78]. Une DOS élevée à un niveau d'énergie spécifique signifie qu'il existe de nombreux états disponibles pour être occupés. Une DOS de zéro signifie qu'aucun état ne peut être occupé à ce niveau d'énergie. Les propriétés de conduction électronique d'un matériau sont déterminées par la densité d'état totale.

La DOS peut également être projetée sur chaque ion dans un système donné en utilisant le volume qu'il occupe.

Des projections ultérieures (chapitre IV) sur les orbitales *s*, *p*, *d* et *f* peuvent permettre d'interpréter les énergies relatives des différents orbitales et leurs interactions dans les liaisons.

Pour les systèmes d'adsorption, les transferts de charge, les interactions ioniques et les interactions covalentes peuvent également être analysés en inspectant les déplacements et les changements d'intensité des bandes qui interagissent.

VII. La Différence de densité de charge

La différence de densité de charge $\Delta\rho$ est la différence entre, d'une part, la densité électronique d'un système AB et, d'autre part, la densité électronique du système A et la densité électronique du système B, donnée par la relation suivante :

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B \qquad \textit{(Equation II-54)}$$

Avec ρ_{AB} = la densité électronique du système AB

ρ_A = la densité électronique du système A

ρ_B = la densité électronique du système B

Le calcul de la différence de densité de charge permet d'évaluer le transfert de charge et de déterminer la nature de la liaison entre les systèmes A et B à partir de l'analyses des zones de perte ou d'accumulation de charge dans le système AB.

VIII. Calcul de charge de Bader

Les transferts de charge, mises en évidences avec les différences de densité de charge, conduisent à la modification de la charge atomique partielle des atomes du système.

On peut déterminer la quantité de charge électronique au niveau des atomes en utilisant une méthode de calcul de charge atomique telle que celle proposée par Bader et al [79, 80, 81, 82]. La méthode consiste à partitionner la densité électronique dans l'espace en se basant sur l'évolution du gradient de la densité. Les différents bassins ainsi identifiés sont ensuite attribués à l'un ou l'autre des atomes du système. La somme des bassins attribués à chaque atome permet de déterminer sa charge électronique propre.

L'analyse de l'évolution des charges atomiques pour une molécule isolée et pour un système molécule-substrat permet d'avoir des informations sur la nature des liaisons entre la molécule et le substrat.

IX.Méthode NEB

Un problème récurrent dans la modélisation est la recherche de l'état de transition lors de réaction chimiques ou de la diffusion d'espèce. Dans les deux cas, à partir de la configuration initiale, la structure évolue vers l'état final en passant par une configuration qui correspond à un maximum énergétique (état de transition ou point-selle).

Dans la méthode NEB (*NEB - Nudged Elastic Band*), méthode de la bande élastique poussée, une chaîne d'images du système est créée par interpolation linéaire entre l'état initial et l'état final. Celles-ci sont ensuite connectées entre elles par des élastiques de telle façon qu'elles forment une représentation discrète d'un chemin entre l'état initial *I* et l'état final *F*. Un algorithme est ensuite appliqué pour relaxer les images vers le MEP (*Minimum Energy Path*), en minimisant la force totale agissant sur les images, comme présenté sur la figure II-2. Ce qui rend la méthode NEB unique par rapport à la plupart des autres méthodes est que l'on n'obtient non seulement une estimation du point-selle mais aussi une vue globale du paysage énergétique, comme par exemple, l'existence de plusieurs points-selles suivant le MEP.

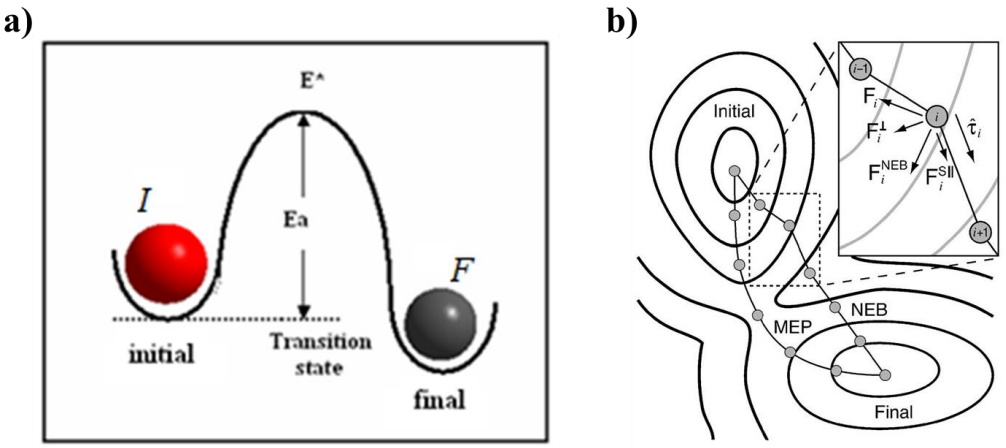


Figure II- 2 : Schéma représentant la recherche des états de transition en utilisant la méthode NEB ; a-) les ronds rouges et gris représentent respectivement l'état initial et l'état final ; b-) les ronds gris représentent les images choisies pour le calcul, reliées par des élastiques apparaissant sous forme de traits noirs. Le chemin intitulé NEB correspond à un calcul en cours, recherchant le chemin intitulé MEP.

L'utilisation d'un nombre d'images paire induit un artefact dans la recherche du maximum : aucune image ne se place au point-selle. Par conséquent, celui-ci est compris entre deux images et on n'obtiendra une précision optimale que si on relance un calcul NEB en prenant comme états initial et final les deux images les plus proches du point-selle. Ce processus prend du temps, et l'utilisation d'un nombre d'images impair est donc nécessaire, bien qu'on ne puisse pas

être certain que l'image située au centre de la chaîne soit le point-selle. Pour contourner cette difficulté, une méthode NEB modifiée dite c-NEB (*Climbing* NEB) a été développée [83]. Elle consiste en un déplacement de l'image de plus haute énergie vers le maximum énergétique. Cela est possible en annulant la force élastique sur celle-ci de façon complète et en incluant seulement la composante perpendiculaire de la force véritable, définie comme étant *Fi* (tangente) sur la figure (*Figure II-2.b*). L'image est ensuite poussée, en tenant compte de la position des images adjacentes. Ainsi, on obtient une image disposée précisément au point-selle du MEP.

X. Logiciels utilisés

- Le code VASP

Pour l'ensemble de nos calculs nous avons utilisé le code VASP (VASP - *Vienne Ab initio Simulation Package*) développé à l'institut de physique théorique de Vienne par Kresse et al [84, 85, 62, 86, 87]. Ce programme utilise une formulation de la fonctionnelle de la densité développée par Mermin [88]. La fonctionnelle que nous avons choisie est celle de PBE (PBE-*Perdew-Burke-Ernzerho*) et al [89, 90, 91] bien adaptée pour les oxydes des métaux. L'approximation utilisée est la GGA (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) qui donne une meilleure convergence de l'énergie. Ce programme utilise une représentation des fonctions d'onde développées sur une base d'ondes planes adaptée à des calculs périodiques.
L'avantage principal du code VASP, du fait de son approche périodique est, qu'il est tout à fait adapté à l'étude des solides et des surfaces. Les conditions aux limites périodiques permettent de travailler sur des systèmes infinis en ne considérant, par exemple, que la maille élémentaire dans le cas d'un cristal. Il est donc facile d'étudier l'influence du taux de recouvrement sur une surface (comme il sera montré dans les chapitres suivants).

On note aussi que VASP permet d'étudier correctement les cristaux et surfaces avec des temps de calcul raisonnable grâce aux ondes planes et à la bonne qualité des parallélisations. De plus, et bien que ce code soit a *priori* plutôt adressé à des physiciens, il permet également d'étudier de manière correcte des processus chimiques. Enfin, les optimisations de géométries obtenues avec VASP sont rapides et de bonne qualité. Un des désavantages de VASP provient de la méthodologie par ondes planes qui rend difficile la localisation électronique. Les ondes planes présentent l'inconvénient de décrire moins efficacement les orbitales très localisées.

- Modélisation des systèmes périodiques (ModelView)

Afin de visualiser et exploiter d'une façon souple les résultats obtenus par le code de calcul VASP, nous avons utilisé une interface adaptée au code VASP, c'est le logiciel ModelView qui a été développé par B. Diawara [92, 93]. Nous avons travaillé tout au long de cette thèse avec ce logiciel qui permet de modéliser avec souplesse des systèmes périodiques de différentes dimensions et de les sauvegarder dans des formats compatibles avec le logiciel VASP. Nos différents résultats obtenus avec le code VASP sont visualisés avec le logiciel Modelview.

XI. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les bases méthodologiques de notre travail de recherche. Cette présentation a été entamée par l'équation de Schrödinger et s'est terminée avec le code VASP. Les approximations utilisées et les bases choisies, toutes les deux nécessaires à une bonne résolution du problème à N corps, ont été également développées.

Chapitre III
Activation de l'hydrogène sur la cérine pure

Introduction :

Dans cette thèse, notre intérêt porte sur les propriétés catalytiques de l'oxyde de cérium à cause de sa capacité à stocker et délivrer de l'oxygène.

Dans ce chapitre nous nous proposons de donner des rappels bibliographiques concernant les propriétés structurales, physiques et chimiques du dioxyde de cérium (CeO_2). Ensuite une étude de l'effet de l'orientation cristalline sur la réactivité sera effectuée pour mieux comprendre l'influence de l'orientation sur les propriétés d'adsorption de l'hydrogène sur les surfaces de la cérine par les méthodes de chimie théorique.

Dans ce cadre nous allons étudier en détail les étapes de l'activation de l'hydrogène sur une surface pure de CeO_2, à savoir pour chaque orientation cristallographique, l'adsorption de la molécule sur la surface puis sa dissociation pour former des groupes hydroxyle : géométrie et énergie d'adsorption des états moléculaires et dissociés, chemin réactionnel conduisant de l'adsorption à la dissociation et les énergies d'activation correspondantes.

I. Propriétés Physico-chimiques de l'oxyde de Cérium

1. Propriétés structurales

Les phases cristallines de l'oxyde de cérium et leurs structures cristallines correspondantes sont les suivantes [94, 95].

a) **CeO_2** de structure cubique, nommée cérine où le cérium est Ce^{+4}.
b) **Ce_2O_3** de structure hexagonale, où le cérium est Ce^{+3}.
c) **Ce_6O_{11}** de structure monoclinique, où sont présents quatre Ce^{+4} pour deux Ce^{+3}.
d) **CeO** de structure cubique, où le cérium est Ce^{+2}.

Le dioxyde de cérium CeO_2, communément appelé « cérine », est la phase la plus stable, elle cristallise suivant une structure de type fluorine. La maille cristalline est cubique à faces centrées (CFC) de groupe d'espace Fm3m (*Tableau III-1*). Le paramètre de maille est de 5,41 Å [95, 96]. La maille primitive de CeO_2 est formée de quatre unités formulaires, où les cations

Ce^{4+} sont au centre d'un arrangement cubique à faces centrées d'oxygène, et les anions O^{2-} occupent tous les sites tétraédriques formés par les cériums (*figure III-1*).

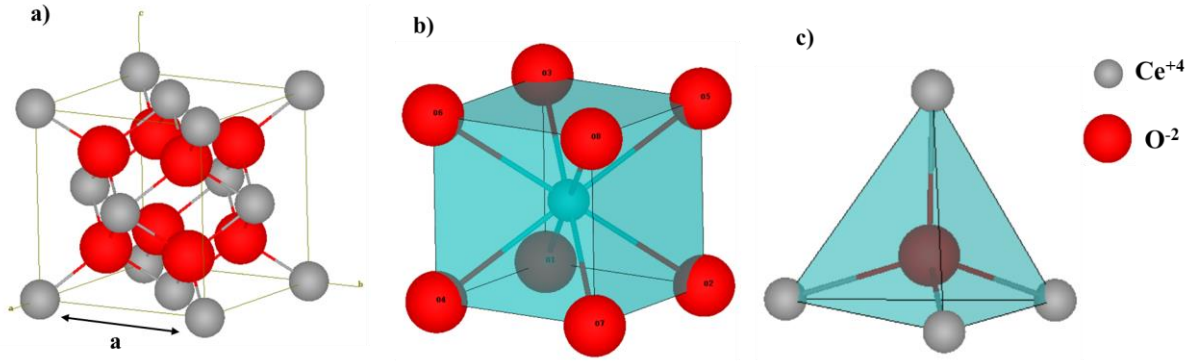


Figure III- 1 : -a) Structure cristalline de l'oxyde de cérium CeO_2 ;b) les cations Ce^{4+} sont au centre d'un arrangement cubique d'oxygène et c) les anions O^{2-} occupant tous les sites tétraédriques formés par les Ce^{4+}.

Le Tableau ci-dessous résume les données cristallographiques de l'oxyde de cérium CeO_2.

***Tableau III- 1 : Données cristallographiques de CeO_2** [97].*

Système cristallin	Cubique
Group Spatial	Fm3m
Paramètre de maille (Å)	5.411
Cordonnées atomiques	(0.0.0): Ce (¼. ¾. ¼): O (¾ . ¼. ¼): O
Distances inter-réticulaires relatives aux raies les plus intenses (nm)	d_{111}= 0.312 d_{110}= 0.383 d_{100} = 0.541

2. Propriétés physiques

La cérine pure, présente une couleur jaune-pâle. Elle peut subir un nombre considérable de réductions sans aucun changement de phase, même à des températures très élevées [95]. En revanche, la cérine fortement sous stœchiométrique (CeO_{2-x}), au sein de laquelle des couplages Ce^{+3} - Ce^{+4} apparaissent (suite à la création de lacunes d'oxygène) [98, 99], prend une couleur bleue et devient noire lorsque sa non stœchiométrie est élevée [100]. La couleur de CeO_2 est sensible à la présence de certains lanthanides : par exemple, l'addition de 0,02% de Pr donne une couleur marron- jaunâtre attribuée aux transitions Ce^{+4}-Pr^{+3} [100]. Le Tableau (*tableau III-2*) rassemble certaines propriétés physiques de CeO_2.

Tableau III- 2 : Propriétés physiques de CeO_2 [100].

Propriété	Valeur
Densité	7,22
Point de fusion	2750 K
Conductivité thermique	12 $W.m^{-1}.K^{-1}$
Chaleur spécifique	460 $J.kg^{-1}.K^{-1}$
Indice de réfraction	2,1 Visible 2,2 Infrarouge
Constante diélectrique relative (0,5-50 MHz)	11
Module d'Young	165 GPa

3. Propriétés catalytiques de la cérine et ses diverses applications hormis les piles à combustibles.

Le choix du matériau est très important en catalyse car l'activité du catalyseur est influencée par sa stabilité thermique, ses caractères acido-basiques et oxydo-réducteurs ainsi que par sa surface spécifique.

La cérine est souvent retenue en catalyse hétérogène au regard des propriétés d'oxydo-réduction qu'elle présente. Elle est surnommée « *le réservoir d'oxygène* » vu la facilité de perte et de gain et de stockage de l'oxygène de surface [101]. Ceci lui procure une tendance aux fortes activités catalytiques.

Qu et al [102] ont démontré que plus la taille des particules sont petites, plus les sites actifs formés sont petites, plus la surface spécifique de la cérine est élevée, plus les probabilités d'interactions augmentent et donc l'activité catalytique du solide devient plus élevée. Leur étude a été effectuée sur une cérine méso-poreuse dopée en argent dans le but d'oxyder du monoxyde de carbone.

En plus de son utilisation dans les SOFC que nous avons développés dans le chapitre précèdent, l'oxyde de cérium présente de multiples intérêts pour des applications industrielles et technologiques. Il est connu pour ses diverses applications à savoir :

- Utilisation dans l'industrie automobile

Il est utilisé couramment dans l'industrie automobile. Il participe activement au système de pots d'échappements catalytiques. La cérine favorise la catalyse dite trois voies (TWC - *Three Ways Catalysis*), car elle permet de transformer les trois gaz nocifs que sont le monoxyde de carbone

(CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les hydrocarbures non brûlés (HC) en vapeur d'eau, dioxyde de carbone et azote [103, 104].

De nombreux travaux [105, 106] ont montré l'intérêt potentiel que présentait l'introduction d'un composé « réservoir d'oxygène » dans la formulation de la catalyse à trois voies, dans le but de diminuer les oscillations stœchiométriques des effluents automobiles. Un tel composé doit présenter l'aptitude à accumuler l'oxygène quand le gaz d'échappement en contient beaucoup et à le restituer quand il diminue [107].

Par ailleurs l'ajout au carburant diesel d'un additif (50 g/t) organo-soluble contenant 6 % de cérine, sous forme organométallique, permet d'améliorer la combustion des composés poly-aromatiques (cancérigènes) condensés (suies, 300 000 t/an en Europe) émis par les moteurs diesel et ainsi de diminuer la pollution et la fumée noire émise [108, 109].

- Utilisation pour le traitement des eaux usées

L'oxydation par voie humide est un traitement catalytique hétérogène qui permet la destruction de certains composés toxiques et/ou polluants présents dans les effluents industriels. C'est la minéralisation c'est à dire la conversion totale en CO_2, des polluants organiques contenant les éléments C, H et O [108, 109]. Elle consiste à mettre en contact intime l'oxygène moléculaire, le catalyseur hétérogène et le polluant. La destruction par oxydation des polluants est réalisée préférentiellement à des températures et à des pressions modérées, ce qui est économiquement avantageux [110, 111, 112].
Parmi les catalyseurs testés figurent les composites à base d'oxydes de cérium et de manganèse [113]. La sélectivité de minéralisation atteinte par ce système est de 95 %, pour plusieurs polluants typiques des eaux usées.

- Utilisation pour le polissage du verre optique :

Le polissage du verre optique utilise de l'oxyde de cérium plus ou moins pur. Il a totalement remplacé l'oxyde de fer et est employé pour tous les types de surfaces à polir : verres de lunettes (2g par verre), optique de précision, cristallerie, miroiterie, face avant des tubes de télévision [108, 109]. Après une mise en forme des pièces à l'aide de meules diamantées, celles-ci sont doucies par un abrasif (carbure de silicium ou diamant) en suspension aqueuse puis, le dépoli restant est éliminé par polissage à l'aide de poudre d'oxyde de cérium également en suspension aqueuse.

- Utilisation pour la décoloration du verre :

Le verre contient comme principales impuretés colorantes des oxydes de fer. Le pouvoir colorant de FeO étant supérieur à celui de Fe_2O_3, pour décolorer un verre, la première étape (décoloration chimique) consiste à oxyder les ions Fe^{2+} en Fe^{3+}. Parmi les divers oxydants utilisés, l'oxyde de cérium (CeO_2), qui absorbe peu les rayonnements dans le spectre visible, est le plus employé. La quantité d'oxyde de cérium introduite correspond, en masse, à 2 à 3 fois celle de fer. La teinte jaunâtre résultant de ce premier traitement est éliminée en introduisant un colorant (autre oxyde de terre rare) absorbant fortement cette couleur (décoloration physique) : l'oxyde de néodyme (teneur égale à celle du fer) ou l'oxyde d'erbium [110, 111].

- Utilisation comme agent anti-brunissement des verres :

Ce^{IV}, à des teneurs de 1 à 2 % d'oxyde, incorporé aux verres subissant des rayonnements ionisants (face avant des tubes des télévisions, fenêtres de l'industrie nucléaire, fenêtres des installations de stérilisation UV), piège les électrons libérés par le rayonnement et se transforme en Ce^{III} incolore [110, 111]. La formation de centres colorés, à l'origine du brunissement, est ainsi évitée.

II. Activation de l'hydrogène sur les surfaces de la cérine pure

L'activation de l'hydrogène sur une surface d'oxyde de cérium peut être schématisée par les étapes suivantes (*figure III-2*) [114].

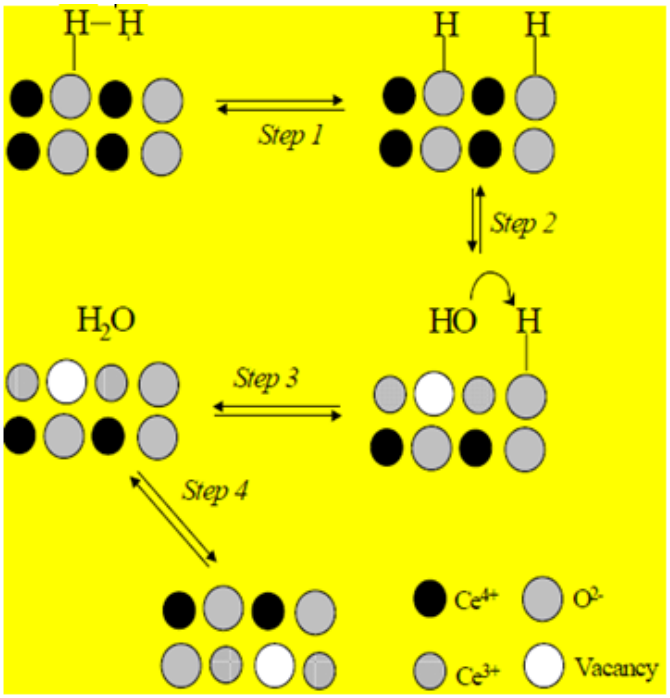


Figure III- 2 : Le mécanisme de la réduction de CeO_2 par l'hydrogène [114].

Comme montre la figure, le modèle comprend quatre étapes *(Step)*:

1) dissociation de l'hydrogène chimisorbé pour former deux groupes hydroxyle,
2) désorption de l'eau par recombinaison de groupes hydrogène et hydroxyle
3) formation de lacunes anioniques et réduction des ions Ce^{4+} voisins,
4) diffusion de l'oxygène du bulk vers la surface pour une réaction en continu.

Le processus de réduction de la surface initiale est très sensible, aux défauts de surface.

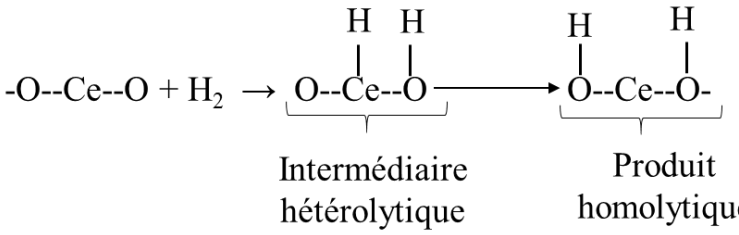
Nous allons nous intéresser dans un premier temps à la première étape au cours de laquelle une molécule H_2 s'adsorbe sur la surface puis se dissocie pour donner deux hydroxyles : chemin réactionnel conduisant de l'adsorption à la dissociation et les énergies d'activation correspondantes. Cette dissociation peut se faire directement à travers une dissociation homolytique au cours de laquelle la molécule se dissocie en deux radicaux qui vont former deux hydroxyles sur la surface.

$$\text{-O--Ce--O} + H_2 \rightarrow \overset{H}{\underset{|}{\text{-O}}}\text{--Ce--}\overset{H}{\underset{|}{\text{O}}}\text{-}$$

(Equation III-1)

Différents auteurs (T. Fernandez et al [115], M. Garcia et al [116] etc) ont montré que la barrière de cette dissociation pouvait etre considérablement abaissée en passant par un intermédiaire

métastable provenant d'une dissociation hétérolytique produisant un H^+ et un H^-, le premier s'adsorbait sur un Ce pour donner un hydrure et le second sur l'oxygène pour donner un hydroxyle. L'hydrogène lié au cérium migre ensuite vers un oxygène voisin pour donner un hydroxyle.



(*Equation III-2*)

L'activation hétérolytique de l'hydrogène sur les différentes orientations cristallographiques a fait l'objet de nombreuses études théoriques en particulier sur la surface (111) par différents auteurs tels que : López et al [116], avec une énergie d'activation de (0.85 eV), Fernández-Torre et al. (0.76 eV) [115], Negreiros et al; (0.72 eV) [117] et Werner et al. (0.78 eV) [118] .

Cependant l'activation hétérolytique sur les surfaces (110) et (100) ont été peu étudiées Huang et al [119, 120], ont trouvé des énergies d'activation respectivement de 0.38 et 0.55 eV pour les surfaces (100) de terminaison Oxygène et (110).

Toutes les études sur la surface (111) confirment que la dissociation hétérolytique sur cette surface est favorisée par rapport à la dissociation homolytique est

Partant de ce fait, Matz et al [121] ont étudié la réactivité des trois surfaces (111), (110) et (100) en explorant uniquement le chemin réactionnel entre la molécule adsorbée et le produit hétérolytique. Il faut dire qu'ils s'intéresseraient principalement à la stabilisation des hydrures qui ont un rôle important dans certaines applications de la Cérine en catalyse. Cependant dans le cadre d'une application SOFC on est plus intéressé par la conversion complète de H_2 vers le produit homolytique suivi par la désorption de l'eau. De ce fait nous avons fait une étude exhaustive sur les trois surfaces de l'évolution de H_2 vers le produit homolytique en considérant pour chaque surface toutes les configurations possibles pour l'état moléculaire (site d'adsorption, orientation de la molécule) et tous les états dissociés possibles (deux hydroxyles sur deux oxygènes en premiers, deuxièmes troisièmes voisins).

L'objectif est d'évaluer :

1) L'influence des états initiaux et finaux sur le chemin réactionnel suivi et notamment si ces choix induisent une dissociation homolytique ou hétérolytique.

2) Au cas où les deux mécanismes sont possibles sur une surface, évaluer la différence entre l'énergie d'activation des deux mécanismes.
3) Dans le cas où un produit hétérolytique est formé, est ce qu'il est stabilisé par rapport au produit initial (CeO_2+H_2) ? est-ce que son évolution vers le produit homolytique se fait avec ou sans barrière ?
4) Comparer l'ensemble de nos résultats avec ceux disponibles dans la littérature.

1. Méthode de calcul

Les calculs dans notre travail reposent sur l'utilisation du code VASP qui est basé sur la méthode des pseudo-potentiels. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les propriétés physiques et chimiques d'un système sont gouvernées par les électrons de valence, donc que les cœurs ioniques peuvent être considérés comme étant gelés dans leur configuration atomique. La méthode des pseudo-potentiels consiste ainsi à ne traiter explicitement que les électrons de valence, qui se déplacent dans un potentiel externe effectif, produit par ces cœurs ioniques inertes, appelé pseudo-potentiel. Ce pseudo-potentiel tente de reproduire l'interaction générée par le vrai potentiel sur les électrons de valence sans inclure explicitement dans le calcul les électrons de cœur [122]. Nous avons utilisé une fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), avec une approximation de gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation – GGA*) [89]. Elle 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.

1.1. Paramètres de calcul

L'optimisation des paramètres de calcul, notamment le *cutoff* d'énergie cinétique E_{cut} et la grille de points k, est nécessaire pour trouver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Dans les deux cas, on analyse l'évolution de l'énergie totale du système en fonction de la valeur du *cutoff* ou du nombre de points k et on retient les valeurs seuils au-delà desquelles la variation de l'énergie est inférieure à une tolérance fixée.

L'évolution de l'énergie du système en fonction des valeurs de Ecut est représentée sur la figure (*figure III-3.a*). Pour O la valeur par défaut du *cutoff* est de 400 eV. Les valeurs explorées correspondent à cette valeur par défaut multipliée par des facteurs 1,1 ; 1,2 ; 1,3 ; etc. jusqu'à 2,0. Le manuel conseille de prendre au minimum 1,25xE_{MAX} comme valeur de *cutoff* pour les calculs d'optimisation de paramètre de maille. A partir de la courbe nous avons choisi une

énergie $E_{Cut} = 500$ eV (*figure III-3.a*), ce qui est en bon accord avec les valeurs des études théoriques antérieures [123, 124, 125, 126]. Cette valeur sera utilisée pour le reste des calculs.

En ce qui concerne la grille de points k, le principe d'optimisation est le même. Dans nos calculs, la grille est autogénérée suivant le schéma de Monkhorst-Pack [122], en fonction du nombre de points k fixé par l'utilisateur dans les trois directions de l'espace réciproque.

L'analyse de la courbe $E = f(k - Point)$ nous permet de conclure qu'un jeu de 3 points k est suffisant pour obtenir une convergence de l'énergie (*figure III-3.b*).

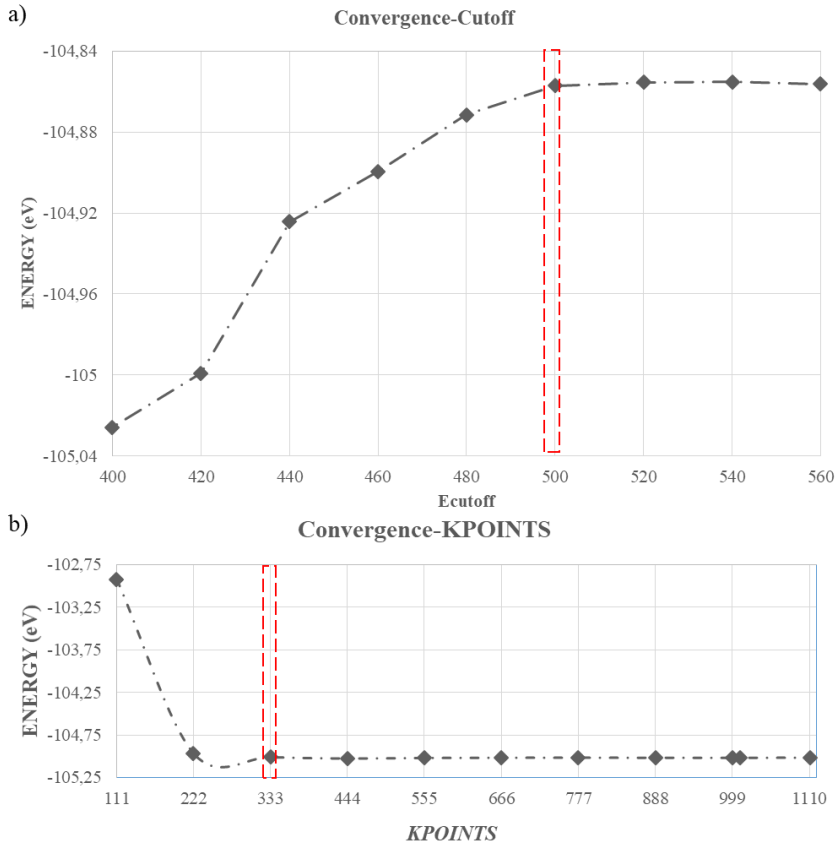


Figure III- 3 : Variation de l'énergie totale de CeO_2 en fonction de : -a) l'énergie de coupure E_{cutoff} , -b) le nombre des points spéciaux point- k;

On peut observer que les structures n'utilisant qu'un seul point k sont à proscrire : l'énergie obtenue est largement supérieure à celles obtenues avec un nombre plus élevé de points k .

La grille de points k 3x3x3 centrée sur Γ (gamma) convient donc en termes de précision. Elle sera utilisée pour le reste de l'étude et sera adaptée à la taille des supercellules du bulk ou de la surface.

1.2. Détermination du paramètre d'Hubbard

La cérine est un semi-conducteur difficile à modéliser avec les techniques de DFT classiques compte tenu de la présence d'électrons f fortement corrélés. La méthode DFT+U permet de traiter de tels systèmes en faisant intervenir un paramètre U (paramètre Hubbard) qui peut etre déterminé empiriquement.

Dans ce paragraphe, nous allons choisir la valeur du paramètre U effectif ou U_{eff} ($U_{eff} = U - J$) par la méthode empirique en se basant sur l'évolution du paramètre de maille et du gap en fonction de U_{eff} . Les calculs seront effectués à partir de la structure expérimentale de l'oxyde de cérium II ($a_{\exp} = 5.41\text{Å}$), avec une optimisation totale de toutes les coordonnées atomiques et du volume ($ISIF = 3$) et avec un maillage de la zone de Brillouin de 3x3x3. Le choix du

paramètre U_{eff} se fait selon un compromis entre la valeur de l'énergie de gap.et celle du paramètre de maille. La variation du paramètre de maille et de l'énergie de gap en fonction de la valeur de U_{eff} est représentée sur la (*figure III-4*). La valeur de référence de la littérature ($U_{eff} = 4.5eV$) de Garcia et Fernandez [115, 116] est indiquée par un trait rouge vertical.

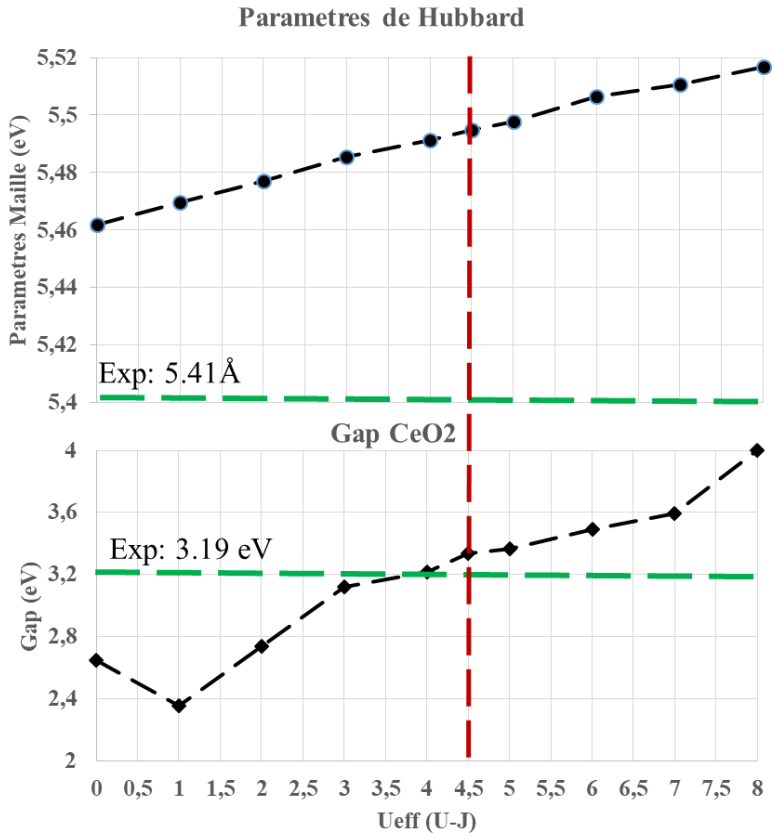


Figure III- 4 : Paramètre de maille, et largeur de bande interdite de l'oxyde de cérium en fonction de U-J. En pointillés rouges la valeur de référence de la littérature [115, 116]

En se basant sur ces résultats, la valeur $U_{eff} = 4.5eV$ sera utilisée pour le reste de l'étude sur l'oxyde de cérium pure.

2. Les différentes surfaces de cérine utilisées

2.1. Construction des Surfaces

Une surface idéale d'un solide massique peut être modélisée par un feuillet composé de couches d'atomes. La méthode utilisée par VASP nécessite de définir un système périodique tridimensionnel ou boîte. Ainsi, pour décrire une surface, deux feuillets sont donc séparés par

un vide (vacuum) suffisant pour permettre l'ajout des molécules adsorbés, l'ensemble formant le système chimique. La taille du vide est choisie afin de supprimer d'éventuelles interactions entre deux images. Dans nos modèles, la valeur du vide est de l'ordre de 15 Å.

Chaque feuillet comprend deux zones : la première, *zone support*, modélise la partie du matériau ne subissant pas l'influence de la création de la surface à partir du solide massique, les positions atomiques de cette zone sont donc gelées ; la deuxième, *zone surface*, comprend les couches d'atomes subissant cette influence engendrée par la création d'une interface solide-vide (*Figure III-5*). Il est primordial de déterminer le nombre de couches minimal par feuillet afin de réduire le temps de calcul tout en permettant une description précise des propriétés structurales et électroniques.

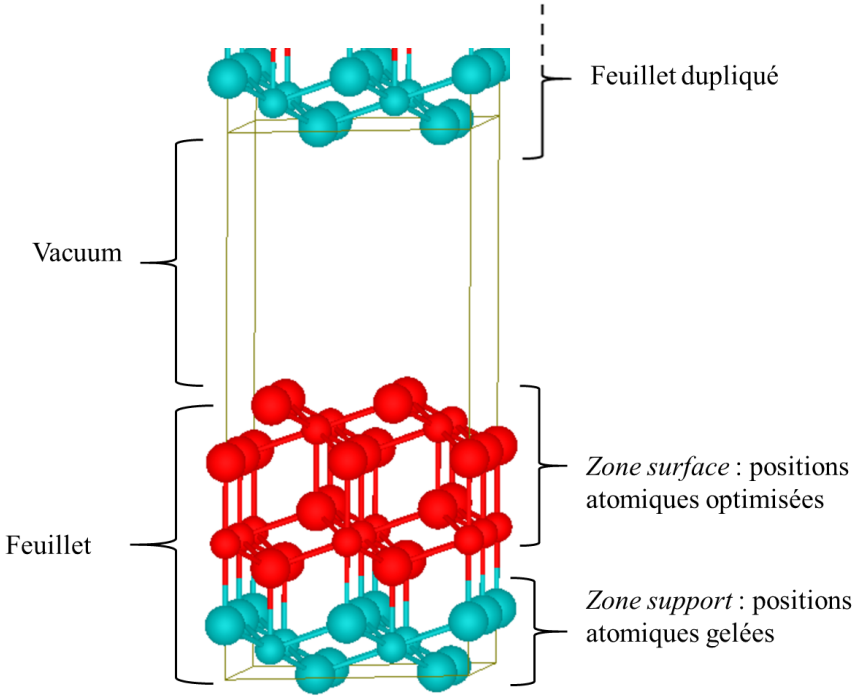


Figure III- 5 : Schéma d'un système périodique 3D utilisé par VASP et décrivant une surface de super cellule-(2x2) de CeO_2.

Dans ce travail, nous étudierons les trois surfaces parfaites (111), (110) et (100), c'est-à-dire sans lacunes (*Figure III-6*). Tous les calculs seront effectués avec un maillage de points k adapté à la taille de leurs supercellules, le nombre d'atomes de chaque surface est similaire et stœchiométrique (36 atomes pour chaque surface).

a) Surface (111)

Cette surface est constituée de l'alternance de couches ne contenant qu'un seul type d'ions. C'est une surface de *type (II)* selon la classification de Tasker [127] (*figure III-6.d*). Chaque

atome de cérium de la surface est entouré de sept atomes d'oxygène alors que chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de cérium [127]. La maille est constituée d'une alternance de tri-couches (*figure III-6*.a). Nous avons choisi dans notre étude un modèle stœchiométrique à 9 couches, modèle similaire à celui de Chen et al [119].

b) *Surface (110)*

Le modèle stœchiométrique de cette surface est constitué d'une alternance de couches mixtes, chaque couche contienant un atome de cérium pour deux atomes d'oxygène (donc la charge totale de la couche est nulle) : CeO_2/ CeO_2. C'est une surface de *type (I)* selon la classification de Tasker (*figure III-6.e*). Chaque atome de cérium est entouré de six atomes d'oxygène alors que chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes de cérium [128] (*figure III-6.b*). Cette surface n'est pas polaire : dans chaque plan les charges se compensent. Un slab d'une épaisseur de 6 couches a été utilisé pour simuler cette surface. Ce modèle est similaire à celui de la surface (110) de la référence [119].

c) *Surface (100)*

La surface (100) de la Cérine est constituée des couches alternées de cations Ce et ions O. Par stœchiométrie, le nombre d'ions O dans chaque couche est le double de celui des ions Ce. C'est une surface polaire de *type (III)* selon la classification de Tasker (*figure III-6.f*). La surface est terminée par une couche d'atome d'oxygène complète (*figure III-6.c*). Ce qui entraine une forte interaction répulsive O–O, qui pourrait déstabiliser de manière significative la surface [129, 130, 131].

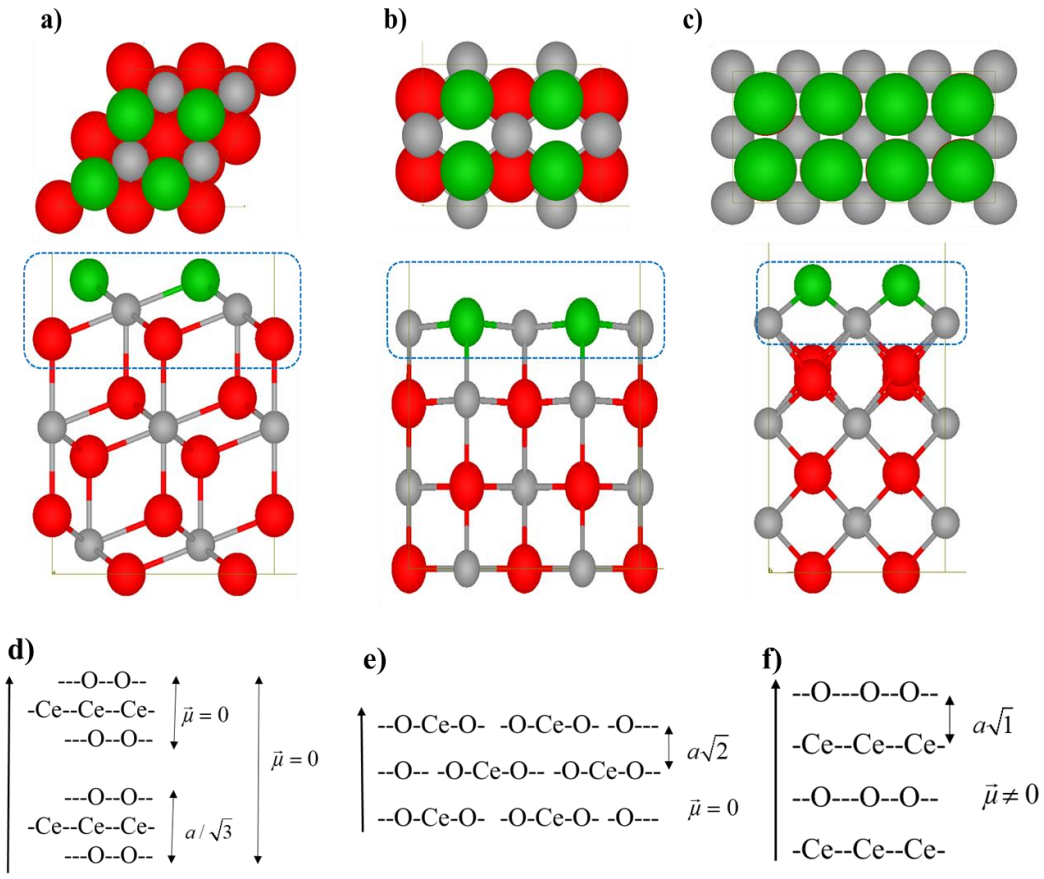


Figure III- 6 : Vue de dessus et de profil pour les structures des slab des surfaces : -a) CeO_2 [111], -b) CeO_2 [110] et -c) CeO_2 [100]. Les sphères vert, rouge, et grises représentent respectivement les atomes oxygène de couches supérieures, oxygène de sous-couches et de cérium. Schéma des surfaces: -d) [111] type II ; -e) [110] type I et -f) [100] type III de Tasker.

Compensation de la polarité de la surface (100)

Une alternative pour compenser la polarité de la surface (100) est de considérer une surface terminée oxygène, mais avec le déplacement de la moitié des atomes d'oxygène de la facette supérieure à l'inferieure pour satisfaire la stœchiométrie. Ceci permet d'annuler la polarité de la surface terminée oxygène [132].

Ce modèle que nous avons considéré est représenté schématiquement sur la figure (*figure III-7*). Les lacunes d'oxygène sont situées le long de l'axe [001] sur les deux facettes du Slab [133, 134], formant une configuration « damier » comme illustré sur la figure (*figure III-7).*

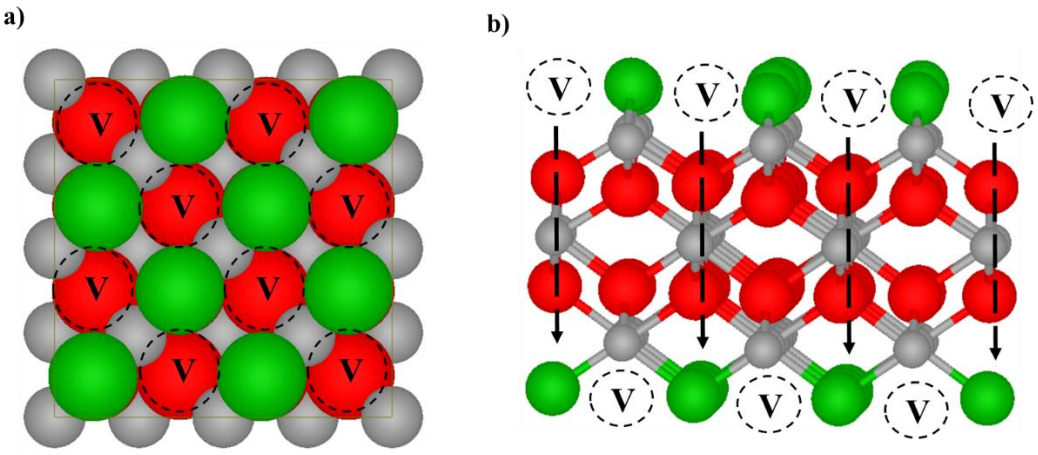


Figure III- 7 : Structures de la surface de CeO_2 [100] avec la moitié des atomes d'oxygènes de surface déplacée : a) Vue de dessus; b) vue de profil. Les sphères vertes, rouges, grises et V représentent respectivement les atomes d'oxygène de couches supérieures et inférieures, les atomes d'oxygène de sous-couches, les atomes de cérium et les lacunes d'oxygène.

Pour toutes les surfaces, les configurations utilisées sont les plus petites cellules unitaires de surface possibles, les dimensions x et y sont maintenues fixées, ensuite la moitié des couches de chaque slab a été relaxée et le reste figé. Le taux de recouvrement est identique pour chaque surface (4 atomes d'oxygène non équivalents).

3. Adsorption de H_2 sur les surfaces de CeO_2

L'hydrogène moléculaire peut s'adsorber verticalement ou horizontalement sur n'importe lequel des atomes non équivalents d'oxygène ou de cérium de la surface, ainsi qu'en position pontée entre toutes les paires non équivalentes d'atomes. L'ensemble des possibilités pour chacune de ces orientations est représenté sur la figure *(figures III-8).*

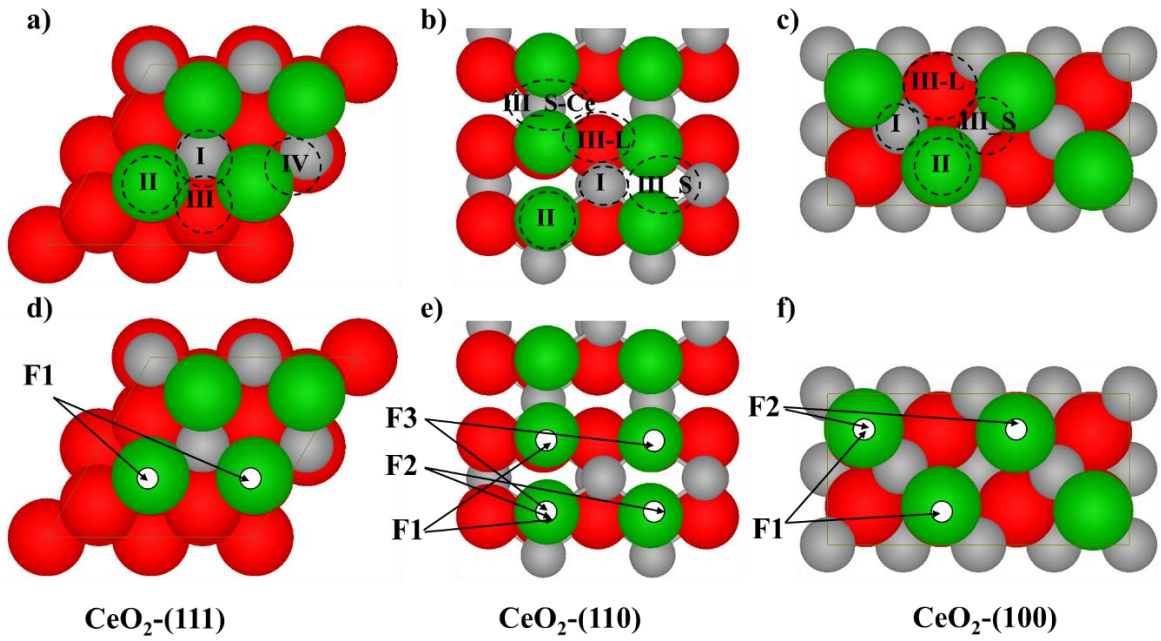


Figure III- 8 : Schéma de tous les sites d'adsorption possibles non équivalents sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2. Code couleur: les sphères grises, vertes et rouges correspondent respectivement aux atomes de Cérium, d'oxygène de surface et d'oxygène de sous-couche.

Les sites I et II correspondent respectivement aux sites au-dessus des atomes de Ce et O, III et IV représentent les sites pontant entre les paires d'atomes respectivement O-O et O-Ce.

Pour la surface (110) et (100), les sites III_S et III_L correspondent aux sites bridges (ponts) entre les paires d'atomes d'oxygènes O-O (S et L pour les courtes et longues distances O-O respectivement). Cependant pour la configuration III_S, l'un est au-dessous d'un cérium, tandis que l'autre est non occupé respectivement III_S et III_S-Ce.

Pour l'état dissocié, les sites F1, F2 et F3 correspondent respectivement aux hydroxyles sur les sites d'oxygènes premiers, deuxièmes et troisièmes voisins. Compte tenu de la symétrie, les états F1 et F2 sont équivalents pour la surface (111) et l'état F3 n'existe que sur la surface (110).

En tenant compte des sites répertoriés sur la *Figure III-9* et du fait que pour l'adsorption moléculaire la molécule peut etre orientée horizontalement ou verticalement, le nombre de configuration possibles pour chaque surface est le suivant :

(111) → 8 cas moléculaire et 1 cas dissocié, soit un total de 9 configurations

(110) → 10 cas moléculaires et 3 cas dissociés, soit un total de 13 configurations

(100) → 8 cas moléculaires et 2 cas dissociés, soit un total de 10 configurations

.

3.1. Adsorption moléculaire et dissociative sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2

Afin d'explorer les états moléculaires initiaux et dissociés finaux, nous avons fait des tests exhaustifs, sur les 9, 13 et 10 modes d'adsorption possibles de H_2 respectivement sur les trois surfaces (111), (110) et (100). Cependant nous ne présenterons que les résultats les plus significatifs.

Sur les huit (8) sites moléculaires envisagés pour la surface (111) seuls 3 sont stables (I_h, II_v et III_h), les autres évoluant vers l'un de ces trois sites. De même pour la surface (110) seuls quatre (4) sites sont stables (I_h, II_v, $(III\text{-}S\text{-}Ce)_h$ et $(III\text{-}L)_h$) parmi les dix (10) sites envisagés. Quant à la surface (100) seuls 4sites/8 sont stables (I_h, II_v, $(III\text{-}S)_h$ et $(III\text{-}L)_h$). Les indices *v* ou *h* indiquent respectivement les orientations verticales ou horizontales de la molécule.

La stabilité relative de ces configurations moléculaires restantes et des configurations dissociées ont été évalué en calculant l'énergie d'adsorption de l'hydrogène, en utilisant la formule suivante :

$$E_{ads} = E_{(Slab+H_2)} - E_{Slab} - E_{H_2} \qquad \textit{(Equation. III-3)}$$

où $E_{(Slab+H_2)}$ est l'énergie totale du système comprenant la molécule H_2 adsorbée sur le slab, E_{Slab} est l'énergie totale de la surface nue et E_{H_2} est l'énergie totale de la molécule d'hydrogène (optimisée dans un cube de 10^3 Å^3).

Nous avons également évalué l'énergie de stabilisation ΔE comme la différence entre l'état moléculaire et l'état dissocié, les valeurs calculées sont dans le tableau (*tableau III-4*).

Une valeur négative correspond à une adsorption exothermique et donc à un processus spontané.

Pour chaque surface les valeurs énergétiques pour les deux états (initial et final) d'adsorption les plus stables sont regroupées dans le *tableau III-3*.avec les valeurs de la littérature.

Tableau III- 3 : - Énergies d'adsorption et de stabilisation (eV) de la molécule de dihydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) aux niveaux DFT+U. Les énergies calculées sont comparées aux valeurs reportées dans différentes références.

Références	Méthodes	CeO_2 (111)			CeO_2 (110)			CeO_2 (100)		
		Mol	Diss	**ΔE**	Mol	Diss	**ΔE**	Mol	Diss	**ΔE**
This Work	PBE+U(4.5)	-0.05	-2.25	**-2.20**	-0.05	-2.76	**-2.72**	-0.03	- 3.23	**-3.20**
Chen et al	PW91+U(6.3)	-0.02	-2.82	**-2.80**	-0.06	-2.83	**-2.77**			
Garcia et al	PBE+U(4.5)	-0.02	-2.25	**-2.23**						
Fernandez et al		-0.03	-2.30	**-2.27**						

Les valeurs d'énergies d'adsorption relativement faibles et inférieures à 0.2 eV correspondent à une d'adsorption de type physisorption et les énergies relativement élevées et supérieures à 2.0 eV correspondent celle d'une chimisorption. La *figure III-9* regroupe les structures géométriques des configurations les plus stables pour chaque surface.

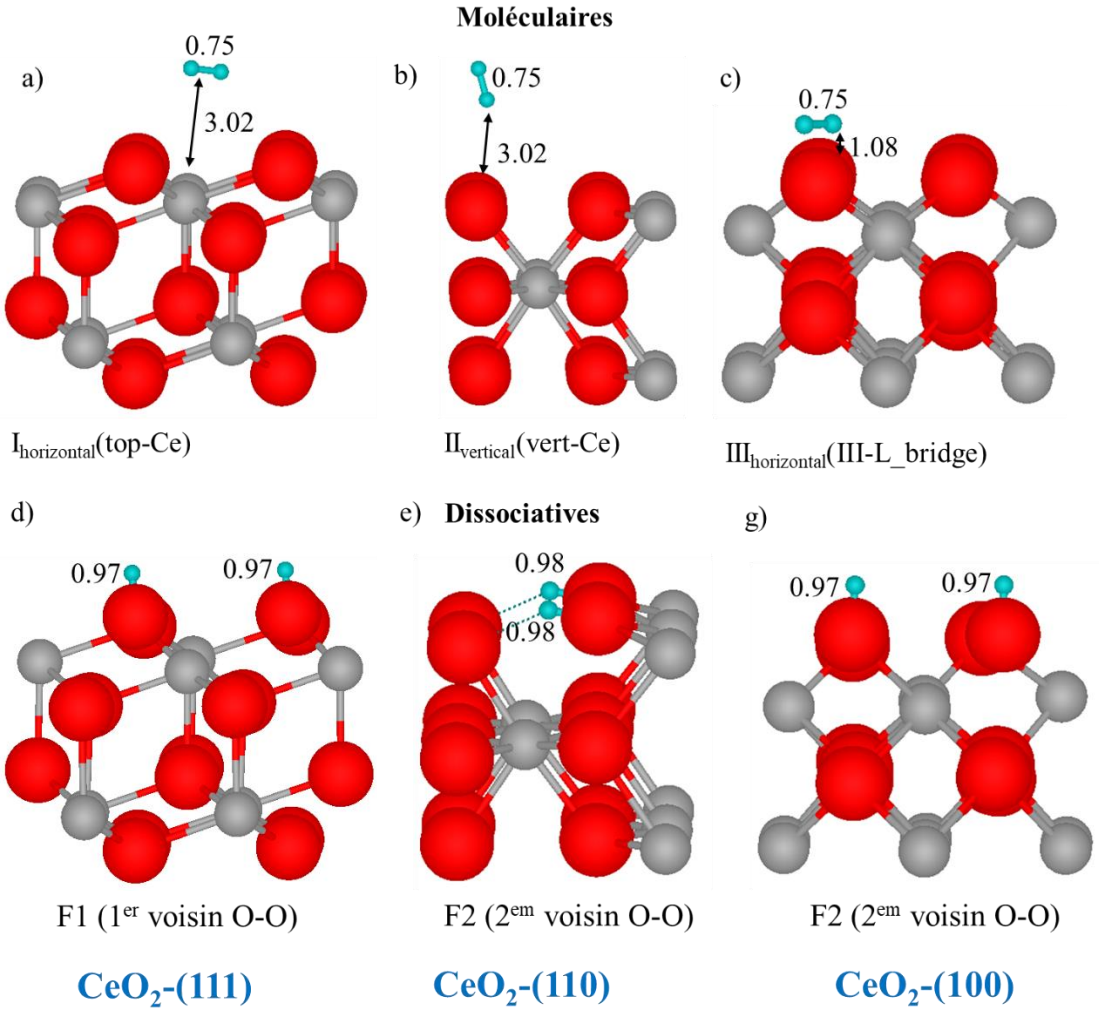


Figure III- 9 : Adsorptions moléculaires et dissociatives de H_2 sur la surface (111), (110) et (100) de CeO_2 vue de profil.

Suivant l'orientation de la molécule et la surface, les énergies d'adsorption à l'état moléculaire sont de l'ordre de -0,02 à -0,05 eV. La molécule de dihydrogène interagit donc tres faiblement avec la surface et peut tourner librement et occuper de façon équiprobable les différents sites.

Par contre on note des différences importantes dans l'énergie d'adsorption dissociative, non seulement en fonction de la surface, mais également pour chaque surface en fonction du mode de dissociation aux premiers, deuxièmes ou troisièmes voisins oxygène (*tableau III-4*).

Tableau III- 4 : - Énergies d'adsorption (eV) d'adsorption dissociative et les distances interatomiques (A°) de dihydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) aux niveaux DFT+U.

Surface	**CeO_2 (111)**	**CeO_2 (110)**			**CeO_2 (100)**	
Site	**F1**	**F1**	**F2**	**F3**	**F1**	**F2**
d_{OH-OH}	3.887	2.736	3.872	4.694	3.792	3.796
d_{OH-O}	3.68	3.711	2.705	2.69	3.909	3.998
E_{ads} (eV)	**-2.25**	**-1.99**	**-2.81**	**-2.76**	**-2.87**	**-3.23**

Les hydroxyles formés à la surface ont des interactions répulsives entre elles ou avec les ions O^{2-} voisins. Ces interactions répulsives peuvent être attenuées soit par la formation de liaisons hydrogène sur la surface (110), soit par des oxygènes de surface en moins dans le cas de la surface (100). La surface (111) qui ne comporte aucun de ces mécanismes de compensation est la surface la moins stabilisée durant l'adsorption dissociative.

En fonction de ces interactions les OH vont rester perpendiculaires à la surface (111) et (100) ou s'incliner sur la surface (110) pour former des liaisons hydrogène, soit avec un hydroxyle voisins ou soit avec un oxygène voisin. La formation de telles liaisons va dépendre des distances OH-OH ou OH-O (*tableau III-4*). Dans le cas des surfaces (111) et (100) les distances OH-OH ou OH-H sont trop grandes (> 3Å) pour permettre la formation de liaisons hydrogène (*figure III-10.a, b et c*).

L'importance stabilisatrice des liaisons hydrogène peut être mise en évidence dans le cas de la surface (110). Dans ce cas, pour la même structure de surface, la dissociation au premier voisin qui ne comporte que deux liaisons hydrogène est la moins stabilisée, tandis que les dissociations au deuxième ou troisième voisin comportant quatre liaisons hydrogène sont nettement plus stabilisées (*figure III-10.d, e et f*).

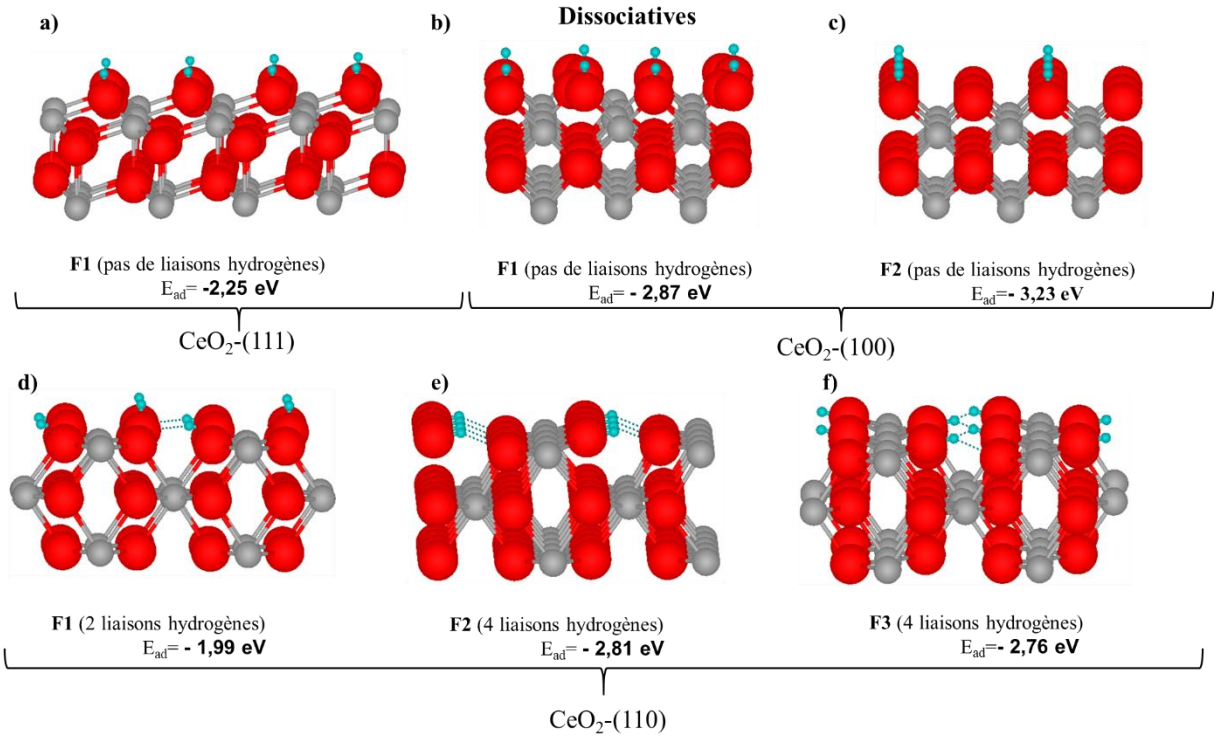


Figure III- 10 : Adsorptions dissociatives et liaisons hydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2 vue de profil.

Les différences de stabilisation des états dissociés sur les trois surfaces sont confirmées par les valeurs calculées pour les énergies de stabilisation. D'après ces valeurs l'ordre de stabilisation des surfaces de CeO_2 vis-à-vis de l'oxydation de l'hydrogène est le suivant : (100) > (110) > (111).

3.2. Chemin réactionnel dissociative sur les surfaces (111), (110) et (100) de CeO_2

Dans le mécanisme de l'activation de l'hydrogène dans une pile à combustible à oxyde solide, la molécule H_2 se dissocie sur la surface pour générer un état chimisorbé plus stable, contenant deux groupements OH en surmontant une barrière d'activation. Nous avons étudié les chemins réactionnels correspondants pour chacune des trois surfaces en utilisant la méthode NEB.

3.2.1. Activation de l'hydrogène sur la surface (111)

Les NEB correspondants aux trois transitions possibles sur cette surface ont toutes convergé. Pour l'activation de H_2 sur la surface (111) on retrouve les résultats déjà reportés dans la littérature à savoir :

- Une dissociation homolytique pour le chemin $I_h \rightarrow F1$ (état moléculaire (top Ce horizontal vers l'état dissocié F1). La molécule H_2 se lie d'abord à un oxygène par un hydrogène et ensuite l'autre hydrogène se détache et migre en ligne droite vers l'autre oxygène

avec un état de transition à mi-chemin, en position bridge, entre les deux oxygènes (*image 03 de la figure III-11*). La barrière est de 1,16 eV, en accord avec les données de la littérature.

- Une dissociation hétérolytique pour la transition $II_v \rightarrow F1$ (configuration moléculaire « bridge oxygène » vers un état dissocié F1), avec un produit intermédiaire hétérolytique (TS1) comportant un hydrure et un hydroxyle (*image 02 de la figure III-12*). , avec une barrière de 0,81 eV. Ce produit évolue ensuite vers un produit homolytique en franchissant une faible barrière de 0,25 eV en passant par un état de transition TS2 (*image 03 de la figure III-12*).

Par ailleurs nous avons trouvé une dissociation hétérolytique avec un profil énergétique atypique pour l'évolution de $III_h \rightarrow F1$ (configuration moléculaire « verticale oxygène» vers un état dissocié F1). En effet on a la formation d'un hétérolytique avec une barrière élevée de 1,15 eV (similaire à celle d'une dissociation homolytique) et ce produit évolue sans barrière vers un produit homolytique (*figure III-13*).

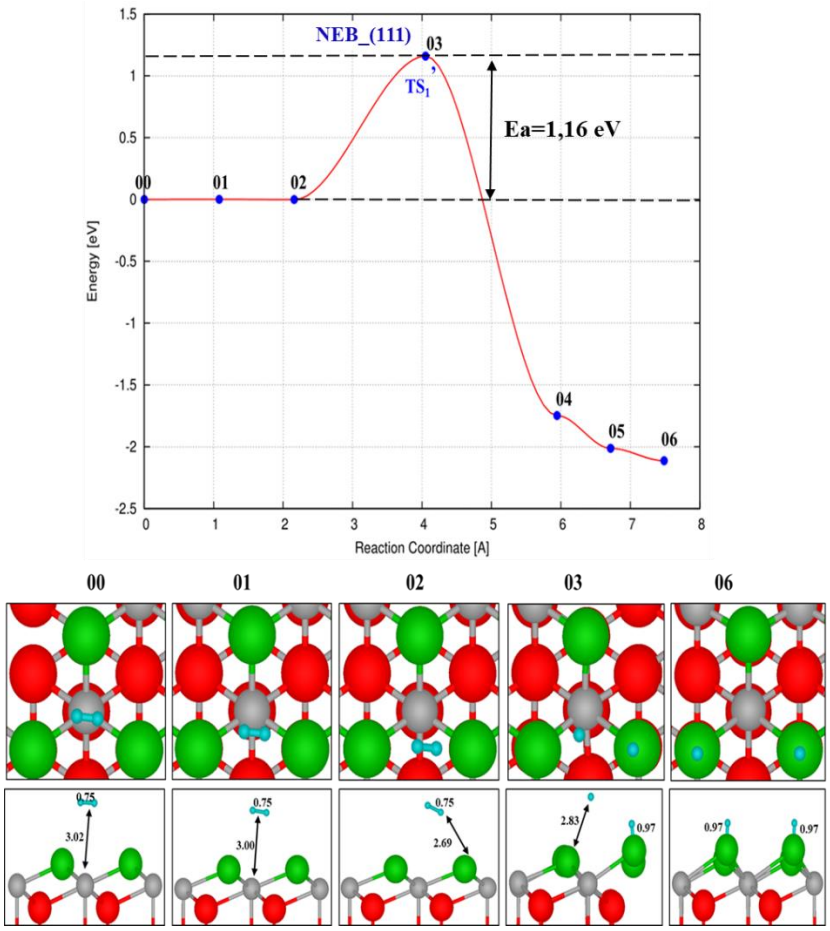


Figure III- 11 : Profil énergétique de (en eV) de la dissociation ($I_h \rightarrow F1$) homolytique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine pure.

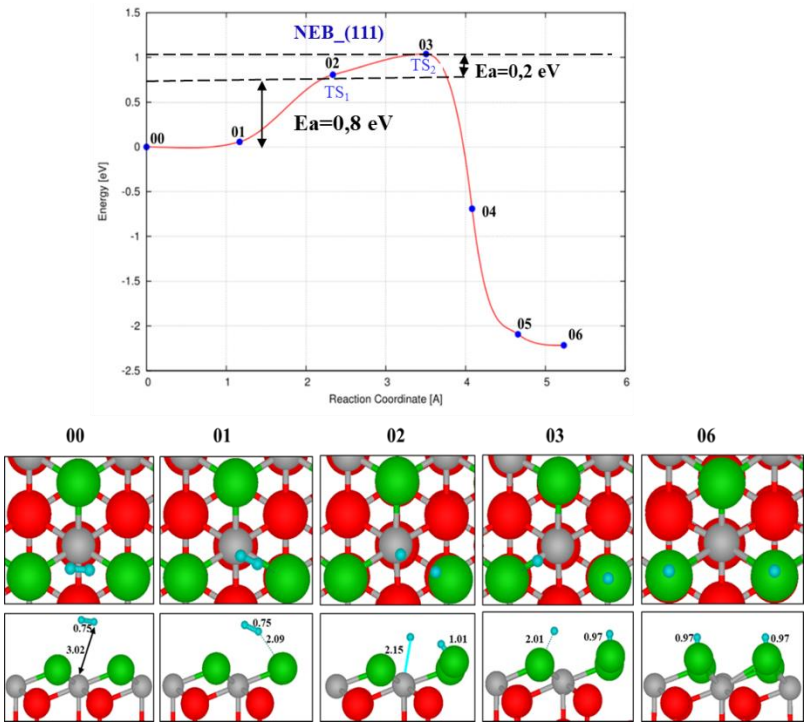


Figure III- 12 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation (II_v →F1) hétérolytique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine pure.

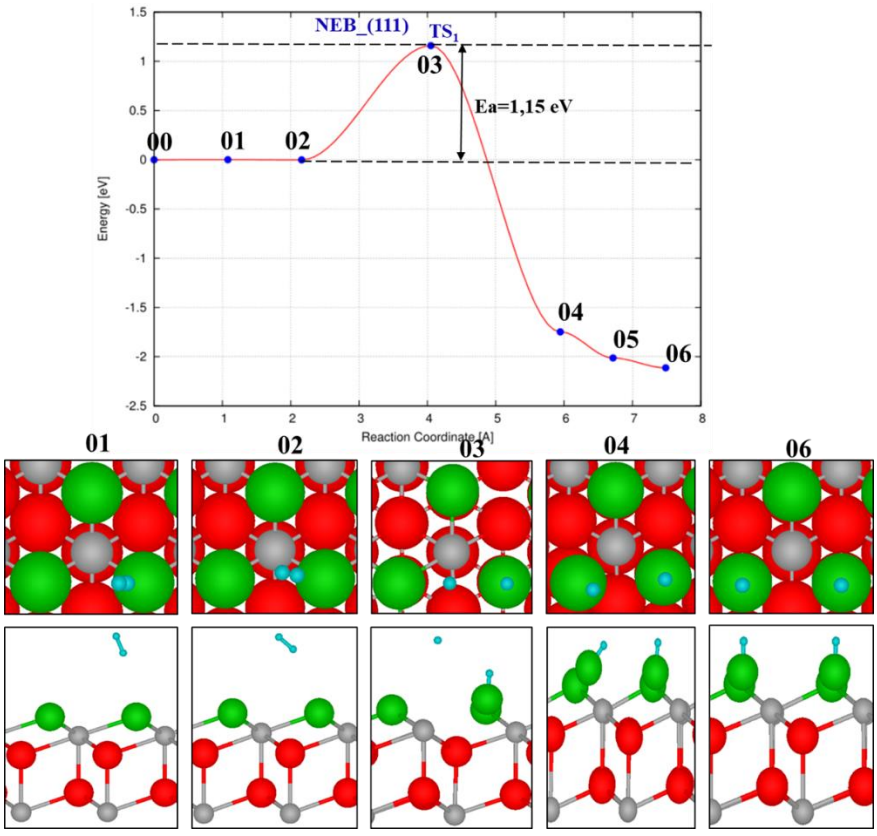


Figure III- 13 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation (III_h →F1) hétérolytique atypique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine pure.

La figure III-14 rassemble l'ensemble des trois profils énergétiques avec le détail de l'état de transition du produit homolytique ou hétérolytique.

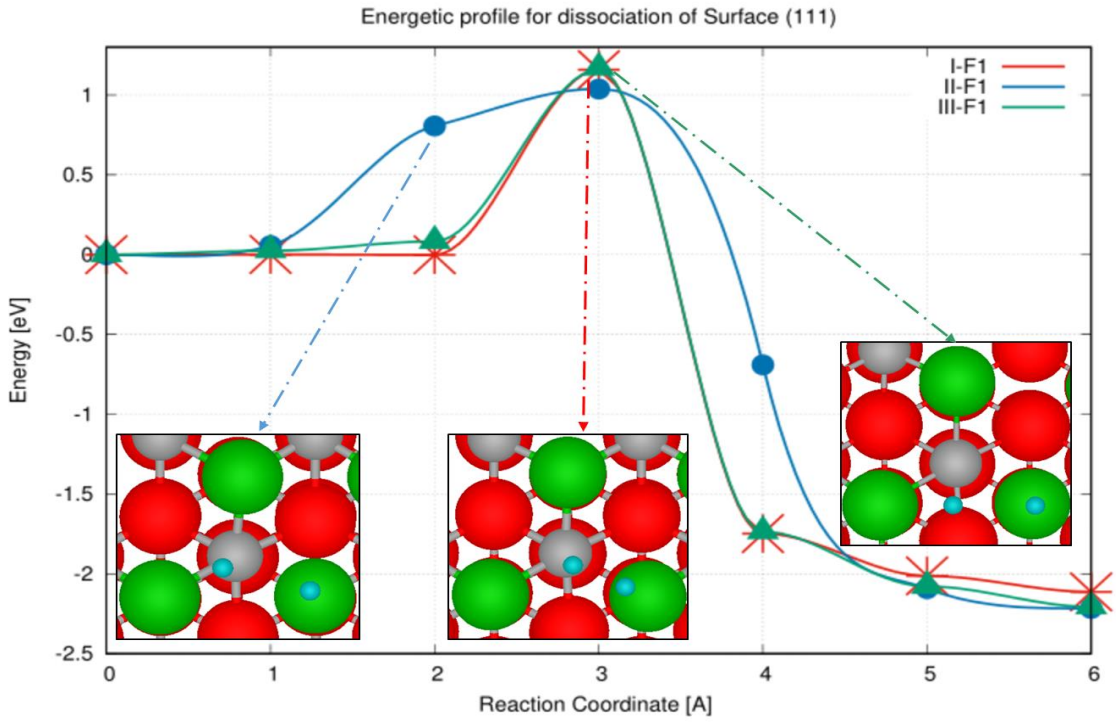


Figure III- 14 : Les trois profils énergétiques de l'activation de l'hydrogène sur la surface (111) de CeO_2 avec la configuration de l'état de transition.

Le cas de la surface (111) illustre l'effet de la configuration initiale sur le chemin réactionnel suivi. En effet les trois transitions étudiées ont le même état final dissocié (F1) mais le chemin réactionnel varie suivant la nature de la configuration initiale (I, II ou III). Ainsi un état initial vertical au-dessus d'un oxygène va conduire à une dissociation hétérolytique alors qu'une configuration horizontale en bridge entre deux oxygènes va favoriser une dissociation homolytique (*figure III-15*)

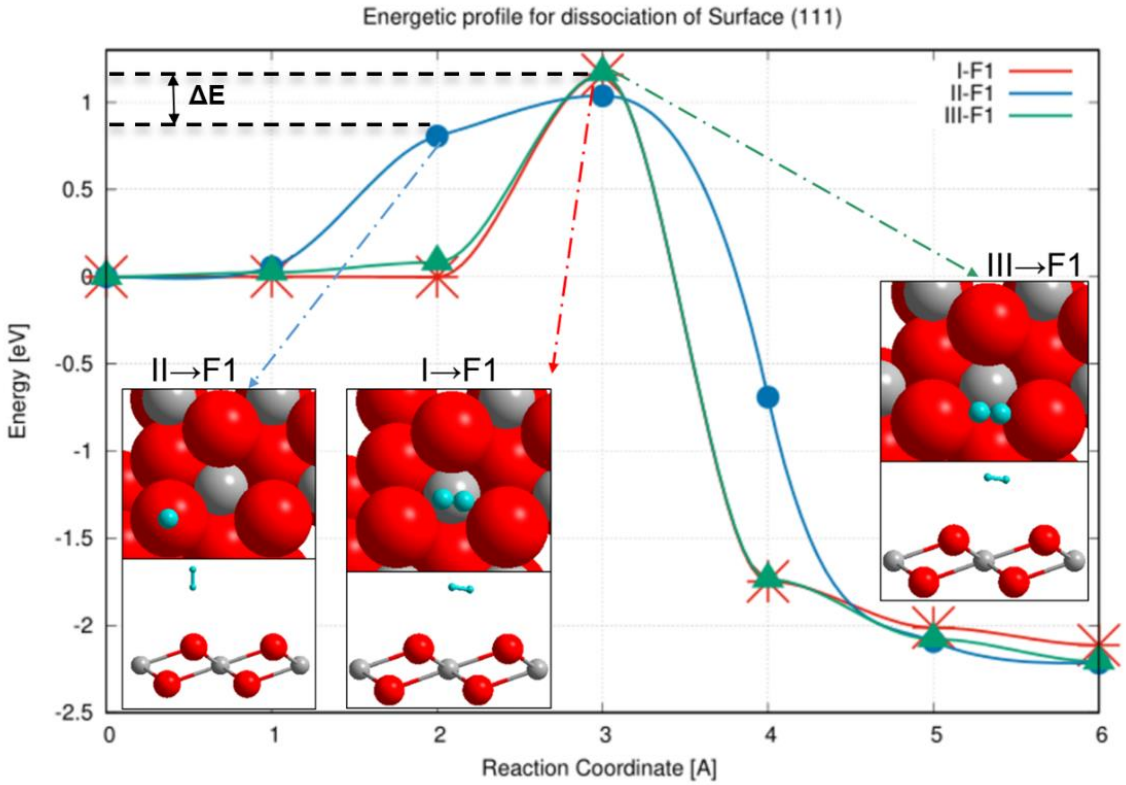


Figure III- 15 : Les trois profils énergétiques de l'activation de l'hydrogène sur la surface (111) de CeO_2 avec la configuration de l'état moléculaire initial.

3.2.2. Activation de l'hydrogène sur la surface (110) :

Parmi les huit (8) NEB possibles sur cette surface, quatre (4) ont convergé. Trois correspondent à des dissociations hétérolytiques et un à une dissociation homolytique. La figure (*figure III-16*) regroupe les profils énergétiques correspondant à ces quatre chemins réactionnels. La dissociation homolytique présente une barrière très élevée (1,27 eV) tandis que les dissociations hétérolytiques ont des barrières plus faibles (0,5 ; 0,6 et 0,90 eV). Seule une de ces dernières comporte une barrière de 0,25 eV pour l'évolution vers le produit homolytique final.

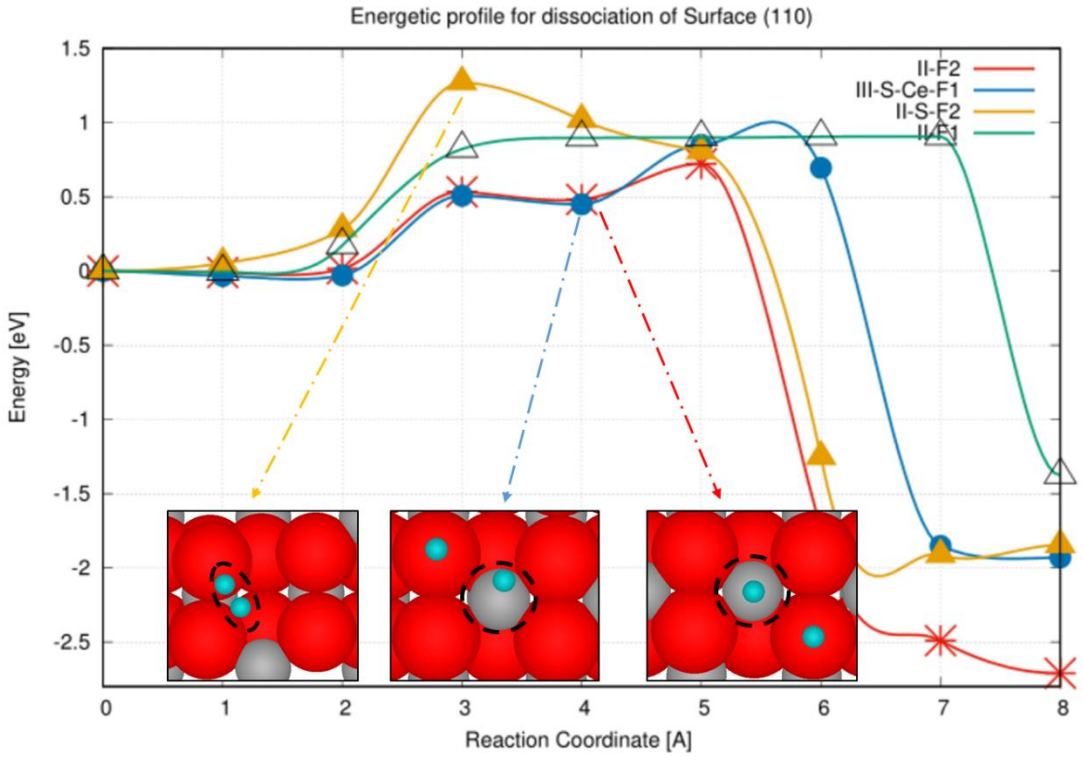


Figure III- 16 : Les profils énergétiques de l'activation de l'hydrogène sur la surface (110) de CeO_2 avec la structure des états de transition.

3.2.3. Dissociation de H_2 sur la surface (100) :

Pour la surface (100) nous avons pu identifier à la fois une dissociation homolytique et une hétérolytique. La figure (*figure III-17*) regroupe les profils énergétiques de ces mécanismes de dissociation.

Pour la dissociation homolytique la molécule se lie d'abord à un oxygène puis un hydrogène se détache et rejoint le deuxième oxygène en passant au-dessus de la lacune d'oxygène présente à la surface, aucun complexe Ce-H n'est observé. La barrière pour cette dissociation est 0,41 eV (*figure III-17*).

La dissociation hétérolytique conduit à la formation d'un complexe (Ce-H) avec l'hydrogène au-dessous d'un Cérium, la transition se faisant avec une barrière de 0,58 eV (*figure III-17*). Le produit hétérolytique n'est pas stabilisé thermodynamiquement par rapport à l'état moléculaire (CeO_2-H_2) contrairement aux résultats de Matz et al [121] qui ont trouvé que le produit hétérolytique est stable sur la surface (100) quel que soit le mode de terminaison.

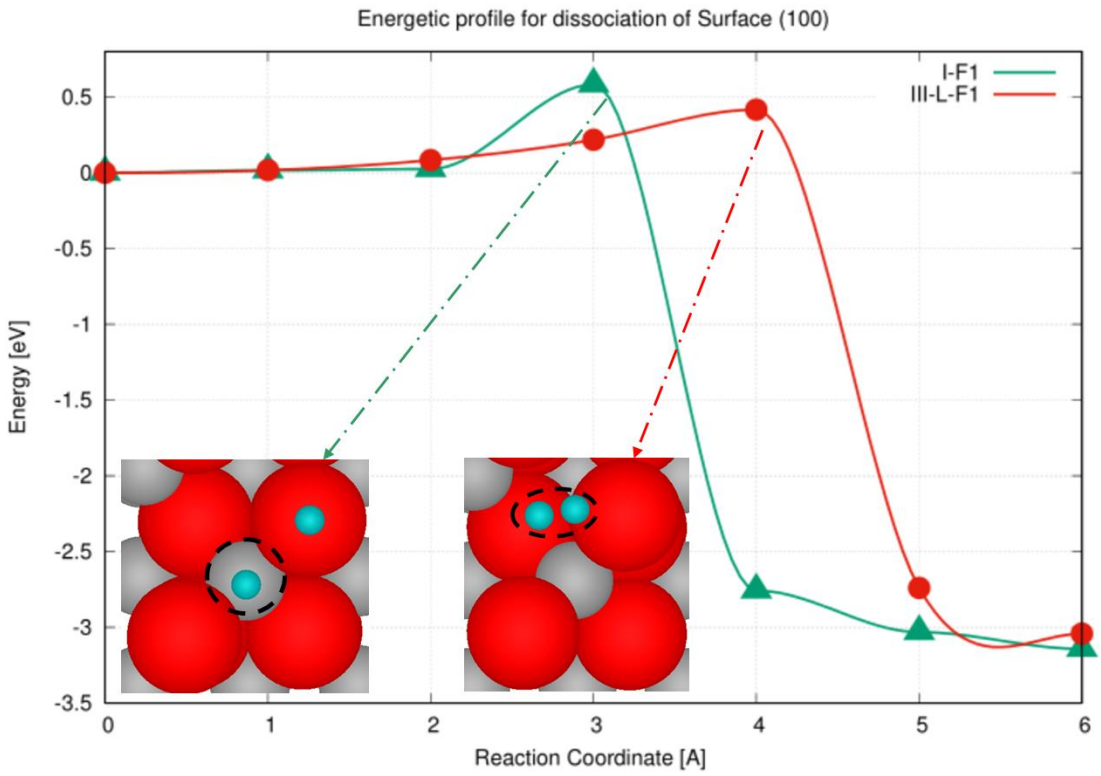


Figure III- 17 : les profils énergétiques des mécanismes de dissociation homolytique et hétérolytique de l'hydrogène sur la surface (100) de CeO_2.

3.2.4. Conclusion sur les chemins réactionnels sur les surfaces de la Cérine pure

Le tableau ci-dessous (*tableau III-5*) regroupe les résultats obtenus sur les trois surfaces

Tableau III- 5 : Tableau des profils de la dissociation hétérolytique et homolytique de l'hydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100).

	Transitions	types	Barrières	Barrieres hétèro→homo
(111)	$I_h \rightarrow F1$	Homo	1,17	--
	$II_v \rightarrow F1$	Hetero	0,8	0,23
	$III_h \rightarrow F1$	Hetero (atyp)	1,15	Sans
(110)	$II_v \rightarrow F2$	Hetero	0,5	0,22
	$II_v \rightarrow F1$	hetero	0,90	Sans
	$(III\text{-}S\text{-}Ce)_h \rightarrow F1$	Hetero	0,6	0,25
	$(II\text{-}S)_h \rightarrow F2$	Homo	1,27	--
(100)	$I_h \rightarrow F1$	Hetero	0,58	Sans
	$(III\text{-}L)_h \rightarrow F1$	Homo	0,41	--

Au vu de ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes :

1) Les deux mécanismes de dissociation (homolytique et hétérolytique) peuvent avoir lieu sur chacune des trois surfaces
2) La dissociation hétérolytique est nettement favorisée sur la surface (111) avec une différence de 0,45 eV et la transition hétérolytique →homolytique se fait sans barrière.
3) Sur la surface (110) les deux transitions homolytiques et hétérolytique les plus favorables ont des barrières de même ordre de grandeur (0,6 et 0,72) et la dissociation hétérolytique la plus favorable présente une faible barrière de 0,25 eV pour la transition vers un produit final homolytique.
4) Sur la surface (100), la dissociation homolytique est plus favorable que la dissociation hétérolytique (0,41 eV contre 0,58 eV) et cette dernière ne compte pas de barrière vers l'homolytique.
5) Aucun des chemins réactionnels explorés sur les trois surfaces ne comporte de produit hétérolytique stabilisé par rapport à l'état initial moléculaire.

3.3. Comparaison expérience – théorie

L'un des objectifs de cette thèse était de faire le lien entre les données expérimentales obtenues au sein de notre équipe et les résultats des calculs théoriques afin d'évaluer le caractère prédictif de ces derniers.

Le tableau (tableau III-6) regroupe les résultats expérimentaux et théoriques.

Tableau III- 6 : - Énergies d'activations (eV) de la molécule de dihydrogène sur les surfaces (111), (110) et (100) aux niveaux théoriques et expérimentales.

Références			CeO_2 (111)	CeO_2 (110)	CeO_2 (100)
T. Desauney et al [31]	Experiences		4.43	1.35	0.72
This work		**hétéro**	**0.83**	**0.50**	**0.41**
H. Chen et al [119]		homo	1.07	0.72	---
M. Garcia et al [116]		hétéro	0.85	---	---
D. Fenandez et al [115]	Théories	hétéro	0.76	---	---
Negreiros et al [117]		hétéro	0.72	---	---
Werner et al [118]		hétéro	0.78	---	---

Huang et al [120]	hétéro	---	0.55	0.38
O. Matz et al [121]	hétéro	0.75	0.63	0.39

Tableau IV- 1

Il apparait que les calculs théoriques prédisent correctement l'ordre qualitatif des énergies d'activation sur les trois surfaces mêmes si les valeurs expérimentales sont plus élevées que les valeurs théoriques. Ceci peut être lié aux barrières éventuelles pour l'étape de désorption de l'eau, la complexité de l'environnement expérimental avec l'effet de la nanostructure locale, des impuretés etc...

Les valeurs ajoutées de l'étude théorique par rapport à l'expérience sont d'une part les informations détaillées sur les chemins réactionnels suivis, notamment le type de dissociation (homolytique ou hétérolytique) et la quantification de la stabilité relative des produits dissociés (hydroxyles au premier, deuxième ou troisième voisin) et le lien entre ces stabilités et l'influence des liaisons hydrogènes.

3.4. Rôle de potentiel électrostatique de surface dans la dissociation hétérolytique :

Dans le vide, la dissociation homolytique de la molécule de dihydrogène est nettement plus favorable que sa dissociation hétérolytique alors que cette dernière devient plus favorable sur la surface (111) de la Cérine pure.

Garcia et al [116] ont émis l'hypothèse que la compensation d'énergie en faveur du chemin hétérolytique provient de la nature de l'interaction H_2-CeO_2. Autrement dit, les ions de surface Ce et O, avec des charges de Bader +2,38 et -1,18 |e-|, respectivement, génèrent un fort champ électrostatique sur la surface externe qui polarise la molécule H_2 à l'approche de la surface (*figure III-18*).

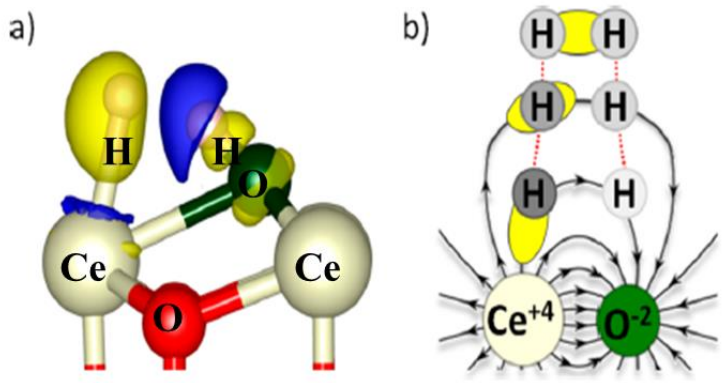


Figure III- 18 : a)Différence de densité de charge illustrant la formation de la paire d'ions $H^{\delta+}-H^{\delta-}$. (b) Représentation schématique de la polarisation du H_2 sous l'effet du champ électrostatique quand elle s'approche de la surface [116].

Pour évaluer cette hypothèse nous avons calculé la variation du potentiel électrostatique pour les trois modèles de surface utilisées. Les profils correspondants sont représentés (*figures III-19*).

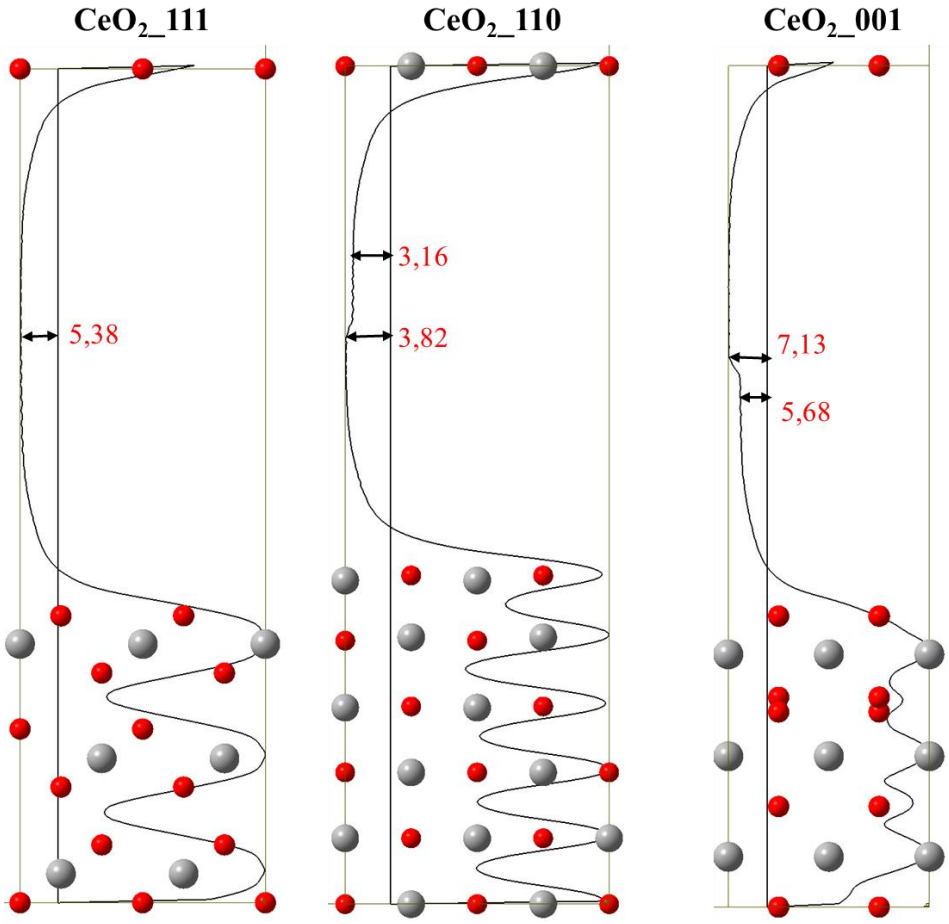


Figure III- 19 : La variation du potentiel électrostatique pour les surfaces (111), (110) et (100) de la Cérine pure.

Ces calculs ne montrent pas de corrélation entre le travail de sortie pour chacune des surfaces (5,38 eV pour la surface (111), 3,82 eV pour (110) et 5,68 eV pour (100) et la barrière d'activation de la dissociation hétérolytique (0,8 eV pour (111), 0,72 eV pour (110) et 0, 58 eV pour la (100).

Par ailleurs nous avons calculé les différences de charge pour la molécule d'hydrogène à différentes distances lors de son approche vers la surface (111) (*figures III-20*). On n'observe pas une polarisation notable de la molécule.

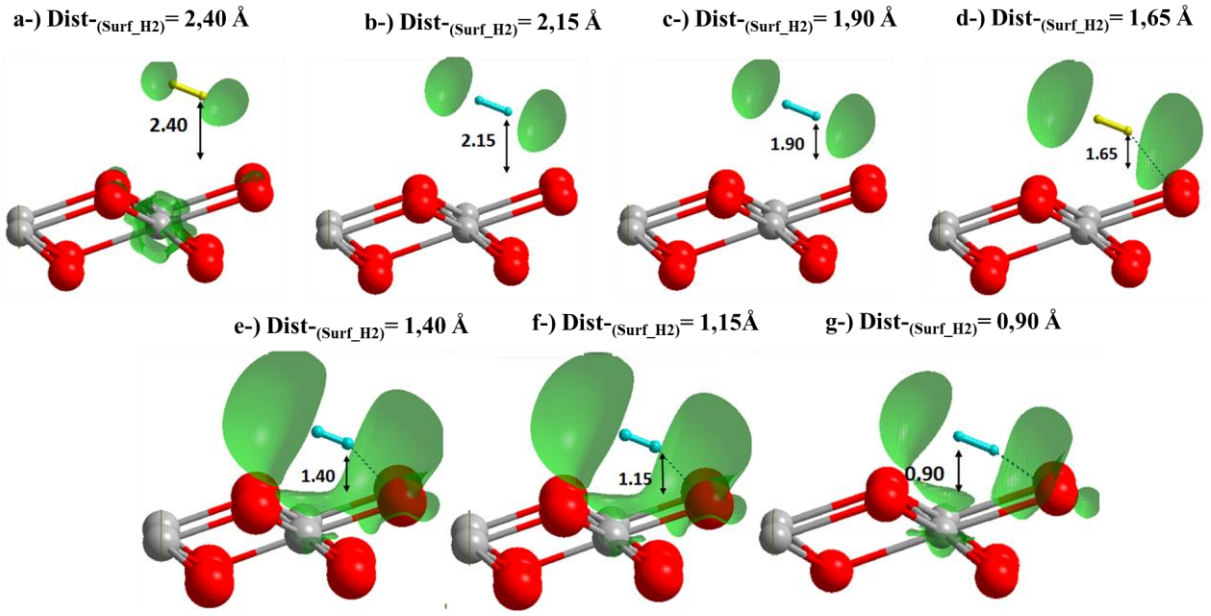


Figure III- 20 : Les différences de charge sur la molécule d'hydrogène à différentes distances lors de son approche vers la surface (111)

Par contre si on fait les mêmes calculs de différence de charge tout le long du chemin réactionnel pour la dissociation hétérolytique sur la même surface (*figures III-21*) on note l'accumulation de charge sur l'hydrure lors de la formation du produit hétérolytique (image 02 de la *figure III-21*).

La polarisation de la liaison H-H n'a lieu qu'après la liaison de la molécule non dissociée sur un oxygène. C'est seulement après que la molécule se polarise entrainant l'affaiblissement de la liaison H-H et sa rupture finale avec un hydrogène qui reste sur l'oxygène et l'autre qui rejoint un oxygène voisin, soit en passant par un cérium (dissociation hétérolytique), soit par un chemin direct en passant par la position bridge entre les deux oxygènes. L'hypothèse d'une polarisation lors de son approche de la surface sous l'effet du champ électrique créé par la surface ne semble pas confirmée à la suite de notre évaluation.

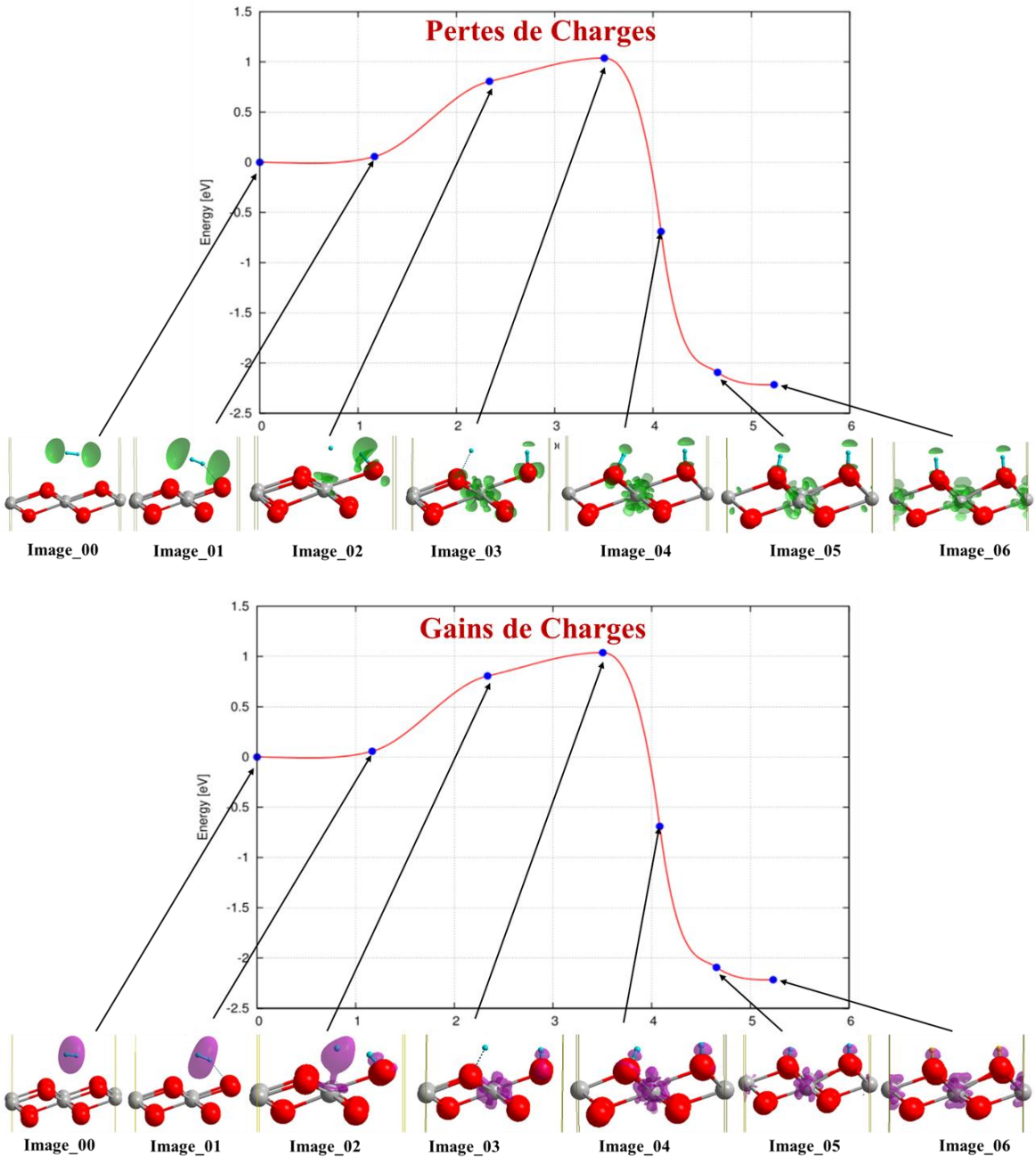


Figure III- 21 : Evolution de la différence de charge le long du chemin réactionnel de la dissociation hétérolytique sur la surface (111).

3.5. Mécanisme de la désorption de l'eau

L'activation de H_2 sur la surface CeO_2 se produit en deux étapes [135]. Les espèces H_2 adsorbées se dissocient de manière directe ou indirecte, suivi de la formation de deux hydroxyles. Ensuite l'un des atomes H d'un groupe hydroxyle peut migrer vers un autre groupe OH, générant ainsi une molécule H_2O faiblement stable qui se désorbe de la surface.

Les profils énergétiques de la première étape ont été déterminés à l'aide des calculs NEB précédents. Les calculs additionnels effectués pour la deuxième étape montrent que la désorption de l'eau est endothermique de -2.15, -2.19 et -2.40 eV respectivement pour les trois surfaces (111), (110) et (100). Elle s'accompagne toujours de la formation d'une lacune d'oxygène [136] et d'une réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+}. Les profils énergétiques complets combinant les deux étapes sont sur la figure (figure *III-22)*.

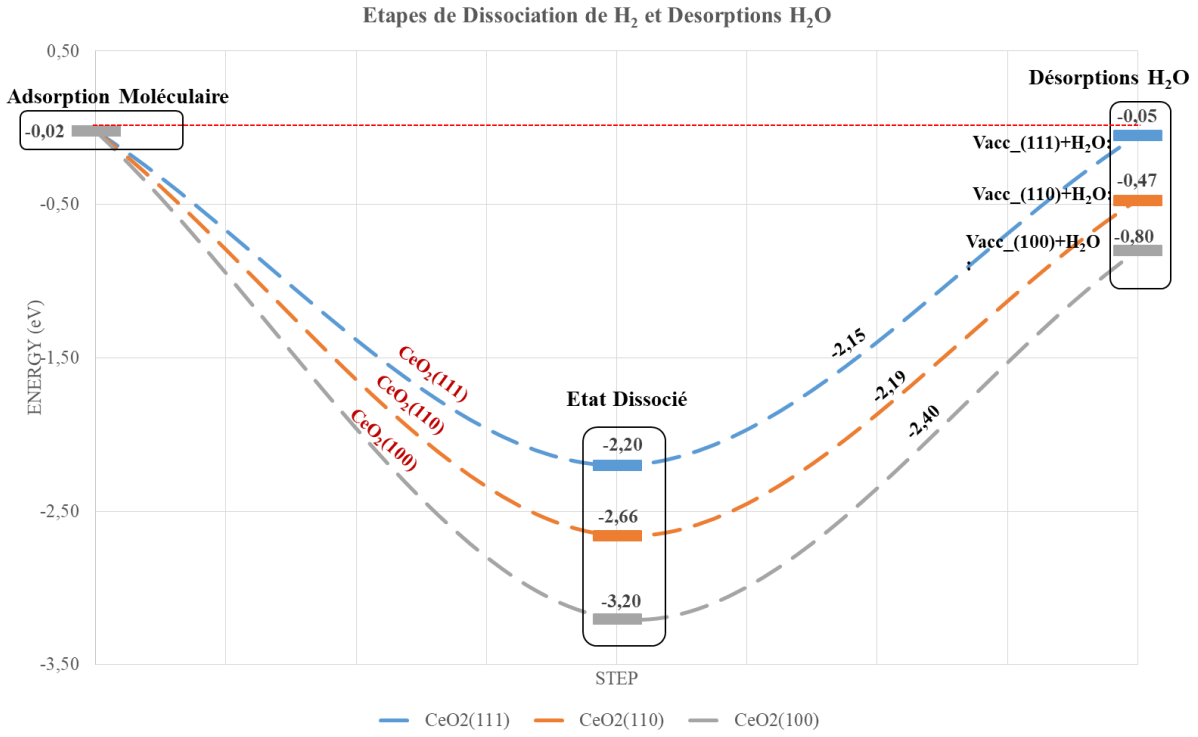


Figure III- 22 : profil énergétique thermodynamique complet pour la dissociation de H_2 et la désorption de H_2O sur les surfaces (111) (110) et (110) de la cérine.

En tenant compte du bilan énergétique global tenant compte des deux étapes, l'ordre de la stabilité thermodynamique des trois surfaces est la même que celui de l'ordre cinétique donné par les énergies d'activation, sans tenir compter de la barrière d'énergie de désorption à savoir (111) < (110) < (100), avec respectivement un bilan énergétique net de (-0.05 ; -0.47 et -0.80 eV).

4. Conclusions du Chapitre III

Dans ce chapitre, nous avons exposé les résultats théoriques basés sur la méthode DFT+U avec la fonctionnelle PBE en utilisant le code VASP. La validité des paramètres utilisés a été vérifiée par estimation de diverses propriétés, telles que les paramètres de maille, largeur de bande interdite de CeO_2 bulk. Ces paramètres ont ensuite été utilisés avec différents modèles de

surface pour étudier la stabilisation et la réactivité des surfaces, l'énergie de formation de lacune d'oxygène et les énergies d'adsorption de H_2O.

Pour les études mécanistiques les états moléculaires initiaux et les états dissociatifs finaux ont été initialement construits en plaçant une molécule H_2 sur différents sites actifs sur chaque surface de la cérine. Les énergies d'adsorption moléculaires sont faibles, tandis que les dissociations produisant des surfaces hydroxylées sont énergétiquement favorisées, avec une exothermicité croissante de -2,25 eV sur la surface (111), de -2,72 eV sur la surface (110) jusqu'à -3,23 eV sur la surface (100).

Les profils énergétiques de la réaction de dissociation ont été calculés par la méthode NEB (*Nudged Elastic Band*). Les barrières d'énergie sont de 0.83 eV, 0.50 eV et 0.41 eV respectivement pour les surfaces (111), (110) et (100). Ces valeurs sont cohérentes avec les données expérimentales.

Nos résultats montrent de manière concluante que la dissociation de la molécule H_2 est hétérolytique sur la surface (111), que les deux modes sont équivalents sur la (110) et que la dissociation homolytique est favorisée sur la (100). Il est intéressant de noter que, quel que soit le mode de dissociation (homolytique ou hétérolytique), la molécule H_2 se lie d'abord à un oxygène de surface, et qu'ensuite la liaison H-H est affaiblie par l'interaction avec la surface. Un hydrogène se détache et rejoint un deuxième oxygène soit en passant au-dessus d'un Cérium (dissociation hétérolytique) soit en allant en ligne droite (dissociation homolytique). Il est avéré que la réduction de la surface de CeO_2 a eu lieu par l'intermédiaire d'un mécanisme adsorption / dissociation de H_2 avec la formation des hydroxyles et la désorption de H_2O, avec la réduction de Ce^{4+} et la formation d'une lacune d'oxygène. Le bilan énergétique global de ce processus obtenu à l'aide de nos calculs est globalement exothermique donc favorable thermodynamiquement. Que ce soit d'un point en vue cinétique ou thermodynamique l'ordre de réactivité croissante des surfaces est (111) < (110) < (100) en accord avec les résultats expérimentaux

Les connaissances acquises au cours de ces études de réactivité apportent une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu à l'échelle atomique. Elles peuvent être utilisées dans une démarche moins empirique une vue d'une amélioration des propriétés de conductivité ionique et catalytique de la cérine notamment à travers l'ajout de dopants de valences inferieures qui vont favoriser la formation de lacunes d'oxygènes. Ce sera l'objet du prochain chapitre.

Chapitre IV

Effet du dopage par des ions trivalents sur l'activation de l'hydrogène sur la cérine

Introduction :

Pour améliorer les performances de la cérine (conductivité ionique, propriétés catalytiques), des dopants tels que les ions de métaux de transition et non-transition peuvent être introduits dans le réseau cristallin de CeO_2 [137, 138]. Le dopage permet de diminuer la température de fonctionnement dans une pile SOFC et d'augmenter sa capacité à stocker et libérer l'oxygène. Les cations métalliques avec un rayon ionique et une électronégativité proches de celles du cérium conduisent aux modificateurs les plus appropriées des propriétés structurales et chimiques de l'oxyde de cérium [139]. Les éléments de terre rare sont un excellent choix notamment le dopage par les lanthanides (i.e. Y^{3+}et Sm^{3+}), quand une augmentation de concentration des lacunes d'oxygène dans le CeO_2 est souhaitée pour une bonne amélioration des propriétés catalytiques [140].

I. La cérine dopée

1. Elaboration de la cérine dopée

Plusieurs méthodes sont utilisées pour l'élaboration de la cérine dopée sous forme massif ou de couches minces :

- synthèse à l'état solide à base de poudres céramiques
- méthodes physiques dont la principale est le dépôt physique en phase vapeur
- méthodes chimiques : sol-gel, électro-dépôt, dépôt chimique en phase vapeur, liquide ou l'ALD (ALD - *Atomic Layer Deposition*) [141].

L'élaboration à l'état solide consiste à mélanger intimement un mélange de CeO_2 et d'oxyde de dopant Mn_2O_3 et à faire subir au mélange un traitement thermique à température très élevée (jusqu'à 1500 °C). Même si elle est largement utilisée, cette méthode a un cout élevé et produit des poudres de faible homogénéité.

Les méthodes chimiques telles que l'ALD ou le dépôt en bain chimique CBD *(CBD – Chemical Bath Deposition*) permettent de déposer la couche mince sur un substrat et en particulier directement sur l'anode de la pile à combustible. La CBD est une technique tres simple et peu coûteuse consistant à plonger le substrat dans un bain contenant les précurseurs chimiques notamment des nitrates. La vitesse de croissance du film et l'épaisseur de la couche déposée dépendent de grandeurs facilement contrôlables : vitesse d'agitation, pH, concentration des réactifs et température du bain.

Pour préparer la cérine dopée à l'Yttrium ou au Samarium, on prépare une solution contenant dans différentes proportions un mélange $Ce(NO_3)$, $Y(NO_3)_3$ ou $Sm(NO_3)_3$,

L'application de cette méthode permet d'obtenir facilement un dépôt de couche mince de l'ordre de 80 nm de cérine dopée à l'Yttrium (YDC) sur une anode NiO/YSZ (figure IV- 1).

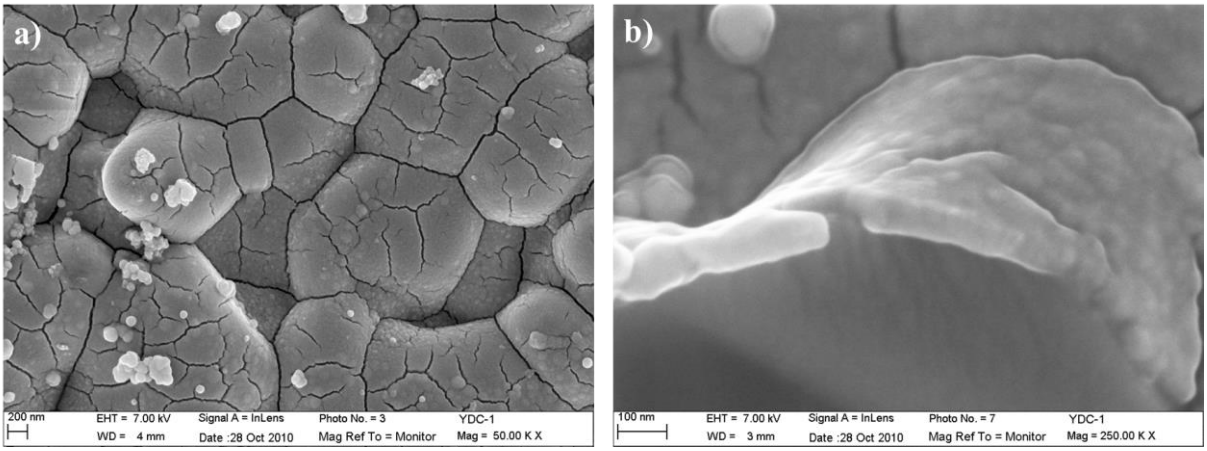


Figure IV- 1 : - Micrographies MEB des couches minces de YDC (16%) déposées par CBD à 6O°C sur le substrat NiO/YSZ, (a) surface d'une couche après une durée d'immersion de 6 heures et un recuit de 4 heures à 700 °C, (b) tranche de la couche de cérine ytriée sur le substrat NiO/YSZ (épaisseur de 80 nm) [142].

Comme on peut l'observer sur la figure IV-1, le film YDC déposé est dense, bien couvrant et uniforme.

Plus on augmente la concentration du dopant, dans le mélange de précurseurs, plus le composé final déposé contient du dopant. Néanmoins, plus la teneur en dopant est élevée (> 30%) moins le film est épais et est fissuré.

2. Effet du dopage sur la structure de la cérine

Suivant les méthodes d'élaboration, la substitution partielle de Ce par un atome trivalent peut être tolérée jusqu'à un seuil de 30% à 40% sans modification de la structure cristalline de type fluorine de la cérine pure.

Cette substitution s'accompagne d'une augmentation ou une diminution du paramètre de maille. Normalement on devrait avoir une augmentation du paramètre de maille pour les dopants ayant un rayon ionique supérieur à celui de Ce et une diminution pour ceux ayant un rayon inférieur. Cependant on observe des diminutions pour des dopants ayant un rayon supérieur.

Le paramètre de maille de la cérine évolue de manière linéaire avec le rayon du cation dopant comme illustré à la figure IV-2.

a)

Cations	Rayons Ioniques (A°)
Ce^{4+}	0,97
Y^{3+}	1,019
Sm^{3+}	1,079

b)

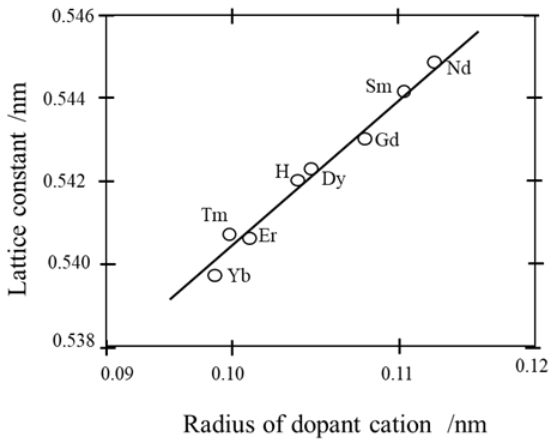


Figure IV- 2 : -a) Valeurs des rayons ioniques de différents dopants et –b) évolution du paramètre de maille de $Ce_{1-x}M_xO_{2-x/2}$ en fonction du rayon M^{3+} pour un taux de dopant fixé à 20% molaire [143, 144] .

3. Effet du dopage sur la conductivité ionique

Du fait de la création de lacunes, la substitution du Ce par des dopants trivalents améliore la conductivité ionique en favorisant le saut des oxygènes dans les lacunes créées. De ce fait le dopage est couramment utilisé pour améliorer les propriétés de la cérine lorsqu'elle est utilisée en tant qu'électrolyte dans les piles à combustibles à oxyde solide.

L'amélioration de la conductivité ionique dépend à la fois du rayon du dopant et de sa concentration dans la cérine dopée.

Ainsi Sm, Gd et Nb donnent les meilleures améliorations de la conductivité ionique du fait de leurs rayons ioniques proches de celui de Ce, ce qui permet de substituer le Ce sans modification importante de la structure de la maille de CeO_2. La conductivité la plus élevée est obtenue quand la cérine est dopée par les cations Y^{3+} et Sm^{3+} [145, 146].

On pourrait s'attendre à une amélioration continue de la conductivité ionique jusqu'à la concentration maximale de dopant tolérée par la structure de CeO_2 (entre 30 à 40%). Or de façon inattendue, la conductivité maximale est atteinte pour des concentrations bien inférieures à cette limité supérieure ; 10% pour Gd et 30% pour Sm. En fait les lacunes supplémentaires crées au-delà de ces seuils critiques ne participent pas à la conductivité ionique car elles sont piégées dans des agglomérations locales de lacunes ce qui limite leur mobilité.

Le phénomène est nettement plus marqué à basse température (domaine de température où les défauts peuvent s'agglomérer). Ceci montre donc que le taux de dopant correspondant à une conductivité maximale dépend non seulement de la nature de celui-ci, mais également de la température considérée.

Des études DFT ont confirmé l'agglomération (2 à 5 lacunes) de lacunes en montrant que l'agglomération donnait lieu à une stabilisation de la structure par rapport à des lacunes dispersées [147, 148, 149]

Par ailleurs en combinant des calculs de barrière de diffusion (par approche DFT) avec un calcul de coefficient de diffusion global par KMC (*KMC – Kinetic Monte Carlo*) certains auteurs ont évalué l'influence des dopants sur la conductivité ionique de la cérine et notamment le fait que celle-ci diminue à partir d'une concentration de 15 à 20% (figure IV-3) [150, 151].

En particulier ils ont pu séparer l'effet des différents mécanismes sur la conductivité ionique : effet de la composition locale (présence de Ce ou dopant au 1^{er} voisinage), l'attraction entre les lacunes et les cations, la répulsion entre les lacunes (figure IV-3).

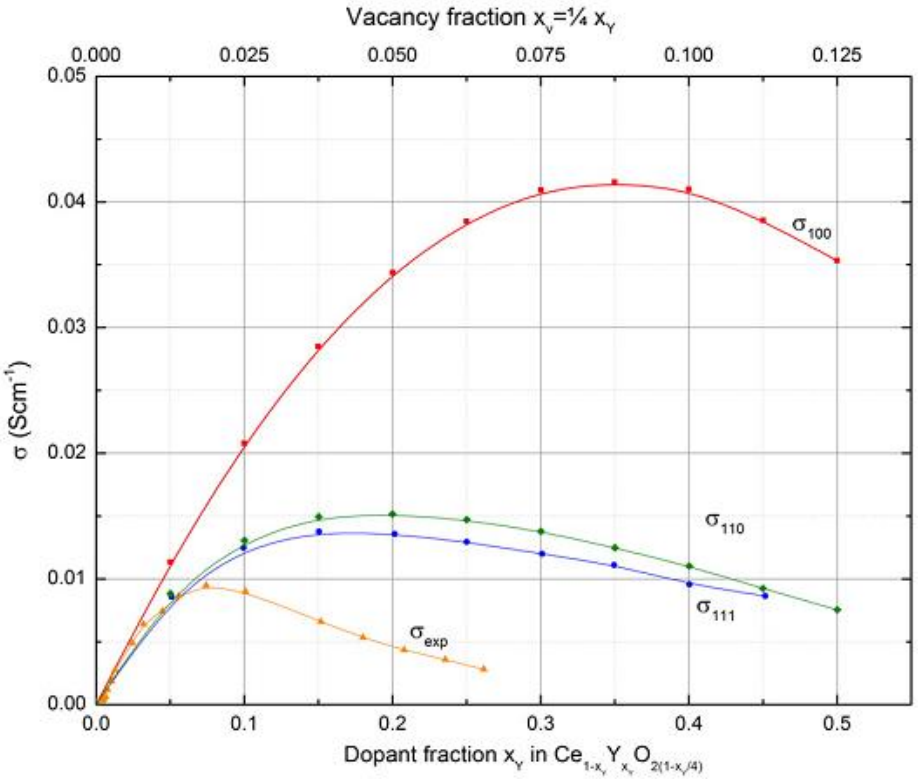


Figure IV- 3 : Conductivités ioniques de la cérine dopée au samarium en fonction de la prise en compte de différents mécanismes : uniquement composition locale σ_{100}, composition locale et attraction cation-lacune σ_{110}, composition locale + piégeage + attraction lacune - cation + répulsion lacune-lacune σ_{111}. Les résultats expérimentaux sont tirés de la référence [152] ; T = 893 K dans un réseau 16×16×16.

4. Effet du dopage sur les propriétés catalytiques

Comme pour la cérine pure, la cérine dopée a l'yttrium (YDC) au Gadolinium (GDC) ou au Samarium (SDC) peut etre employée comme couche catalytique à l'interface électrode-électrolyte.

Ainsi Barnett et Tsai [153, 154, 155], ont observé une amélioration importante des propriétés d'une SOFC en déposant une couche mince de YDC à l'interface anode-électrolyte. Cette amélioration semble liée à une augmentation de la cinétique des réactions d'oxydo-réduction. Elle dépend de la composition chimique et de la microstructure.

Une étude récente menée dans notre équipe [141] a permis de déposer par ALD des couches minces YDC epitaxiée d'orientation (100) sur un substrat de YSZ et évaluer ses propriétés catalytiques en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique sous atmosphère réductrice d'hydrogène. Les résultats ont montré que la couche YDC ayant une orientation cristallographique (100) était plus réactive vis-à-vis de l'hydrogène comparée à la couche polycristalline d'orientation majoritaire (111) ou à la cérine pure. Ces résultats confirment le

rôle de l'orientation cristallographique comme cela avait déjà été montré par l'étude de la TPD (*Temperature-Programmed Desorption*) de l'activation de l'hydrogène par la cérine pure, étude présentée en détail dans l'introduction de cette thèse [141].

Objectif :

Si l'influence du dopage sur la conductivité ionique de la cérine a fait l'objet de nombreuses études théoriques, son influence sur les propriétés catalytiques vis-à-vis de l'activation de l'hydrogène n'a pas été étudiée théoriquement à notre connaissance.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier par une approche DFT+U, l'effet du dopage à l'yttrium et au Samarium sur les propriétés du bulk et de la surface de la cérine, puis d'explorer les chemins réactionnels pour l'activation de l'hydrogène sur les surfaces de cérine dopée avec ces deux éléments. Les mécanismes réactionnels et les résultats ainsi obtenus seront confrontés entre eux et comparés à ceux obtenus sur la cérine pure dans le chapitre précédent.

II. Compensation de charge lors de la création de lacune dans la cérine pure ou dopée

La mobilité des atomes d'oxygène dans la cérine est améliorée par la présence de lacunes d'oxygène et la réductibilité du cérium, qui permet le passage en milieu oxygéné de l'état réduit CeO_{2-x} à l'état stœchiométrique CeO_2.

La formation d'une lacune dans la cérine dopée induit des mécanismes complexes de compensations de charges entre la lacune et les différents ions (Ce^{4+}, Mn^{3+} ou O^{2-}) de l'oxyde. Nous allons examiner en détail ces différents mécanismes.

1. Compensation de la charge lors de la création de lacune dans la cérine pure

Dans CeO_2 avec la structure cubique de type fluorite, le cycle redox $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ est facile et la mobilité de l'oxygène dans la structure cristalline est rapide.

La formation d'une seule lacune d'oxygène est une étape élémentaire dans la réduction de Ce^{4+} en Ce^{3+} dans l'oxyde de cérium. Skorodumova a étudié en détail l'énergétique de la création des lacunes d'oxygènes dans le cristal CeO_2 par DFT. Cette étude révèle que la densité d'état DOS (*DOS : Density of States*) de CeO_2 montre la présence d'une bande *f* étroite vide entre la bande de valence et la bande de conduction [156]. Dans CeO_2, tous les quatre électrons de valence de Ce ($4f^15d^16s^2$) quittent l'atome hôte vers les bandes *p* de deux oxygènes.

Lorsqu'un atome d'oxygène quitte sa position dans le cristal, cela provoque la formation d'un site vacant anionique (lacune d'oxygène) et laisse deux électrons qui sont captés par les deux atomes de cérium voisins de la lacune, ce qui induit une réduction de Ce^{4+} à Ce^{3+} (avec une configuration de Ce $4f^1$) comme le montre la figure IV-4.

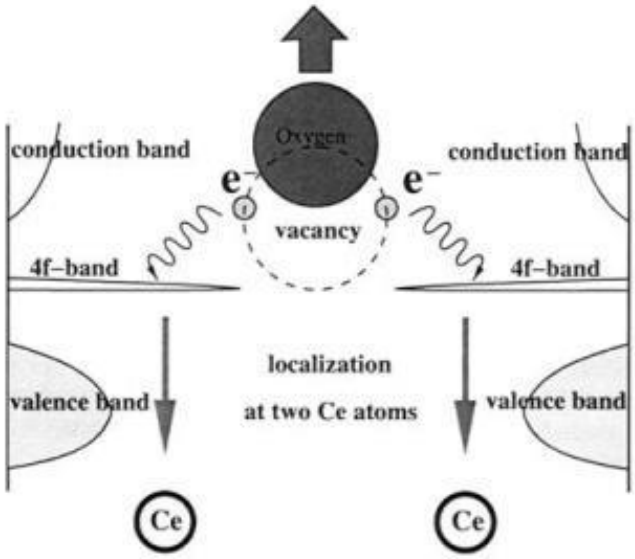


Figure IV- 4 : Le processus de formation de lacune d'oxygène : un atome d'oxygène quitte sa position dans le cristal et cède deux électrons provoquant une réduction de Ce^{4+} à Ce^{3+} [156].

L'importance de la lacune en oxygène réside dans la création de sites actifs et favorise la migration de cette lacune au travers du solide. La diffusion de cette lacune dans le solide se fait par le mécanisme de « hopping » décrit par Catlow et al [157]. L'énergie d'activation de cette diffusion est entre 0,16 eV et 3,17 eV, dépendant essentiellement de la méthode de préparation de l'échantillon et de la stœchiométrie.

2. Compensation de charge lors de la création de lacune dans la cérine dopée

La substitution du cérium tétravalent par un cation trivalent modifie de manière importante la structure électronique et les transferts de charge au sein de la cérine.

En l'absence de lacune, la substitution d'un seul dopant M^{3+} entraîne la formation d'un trou électronique localisé (un polaron) sur un atome d'oxygène voisin du dopant [158, 159, 160].

Avec la DFT+U ce trou est délocalisé sur l'ensemble des oxygènes voisins au lieu d'etre localisé sur un seul oxygène. Pour traiter ce problème Michael Nolan et al [161] ont proposé d'appliquer une correction U de 7 eV sur l'O^{2p} pour l'étude de la cérine dopée avec des terres rares.

La création d'une lacune pour chaque paire de dopants permet en principe de compenser la différence de valence entre Ce^{4+} et le dopant. Cependant une étude plus approfondie réalisée par Nolan et al [162] sur plusieurs dopants montre que ce schéma communément admis n'est pas toujours celui qui prévaut. En effet pour certains dopants (Sc, In, Y), le système préfère compenser l'un des deux trous créés par les deux dopants en réduisant un Ce^{4+} en Ce^{3+} plutôt que de compenser l'ensemble des deux trous. Ce mécanisme est possible compte tenu de la grande réductibilité de Ce^{4+}. En effet il n'est pas observé pour des oxydes moins réductibles tels que TiO_2 ou MgO.

Nous utiliserons la même méthodologie que Nolan et al [159] (DFT+U avec un U sur O2p) pour analyser les mécanismes de compensation de charges pour la surface (110) dopée avec l'Yttrium et Samarium. Nous nous sommes limités à la surfaces (110) afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux de Nolan et al [159] sur la même surface avec des dopants (Al^{3+}, Y^{3+}, Sc^{3+} et In^{3+}) avec ou sans la création de lacune d'oxygène.

III. Etude théorique de la substitution du cérium tétravalent par des cations trivalents dans la cérine

5. Méthode de Calcul

Tout au long de ce chapitre, nous avons utilisé encore le logiciel VASP comme précédemment, pour décrire nos systèmes périodiques. L'approximation de la fonctionnelle utilisée est celle du gradient généralisé (G GA) avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).

Dans un premier temps, nous nous intéresserons au choix des paramètres Hubbard pour chacun de ces dopants.

5.1. Détermination du paramètre d'Hubbard

Pour les calculs sur les oxydes dopés aux terres rares, deux approches sont possibles : soit incorporer les électrons *f* comme électrons de cœur, soit les traiter explicitement comme électron de valence. Dans le premier cas, l'application d'un *U* n'est pas nécessaire alors qu'il l'est dans le second cas.

Dans le cas d'un traitement explicite des électrons *f* pour la cérine dopée on peut soit ne pas appliquer de *U*, soit appliquer le meme U sur Ce et le dopant ou encore des valeurs différentes sur le Ce et le dopant. C'est cette dernière méthode que nous avons adoptée pour l'étude de la réactivité.

Par contre nous n'avons pas appliqué de U sur l'O comme le suggère Nolan et al afin de pouvoir comparer nos résultats de réactivité avec ceux du chapitre précédent et ceux déjà disponibles dans la littérature.

Néanmoins pour l'étude des compensations de charges lors de la création de lacune, nous avons adopté la méthode employée par Nolan et al [162] (U=5 eV sur Ce, pas de U sur le dopant, U=7 eV sur O2p) afin de comparer nos résultats avec leurs résultats sur la cérine dopée à l'Yttrium.

Pour ce qui est du *U* sur les dopants, des valeurs sont disponibles dans la littérature. Ainsi, à partir de calculs atomiques, Larson et al [163] ont déterminé les valeurs des paramètres U et J pour tous les terres rares en se basant sur les propriétés de nitrures.

Pour notre étude, nous avons utilisé la méthode de détermination empirique du paramètre U établie précédemment [164, 165] en se basant sur les propriétés des oxydes Y_2O_3 et Sm_2O_3 dans leur forme cubique (*figure IV-5*). Le paramètre U, comme nous avons vu auparavant, permet de mieux rendre compte du band gap. Néanmoins ajouter un terme de répulsion crée une contrainte sur les orbitales qui se traduit par une augmentation du volume dans le cas de la structure fcc des oxydes de Y_2O_3 et Sm_2O_3 jusqu'à 10% [166, 167].

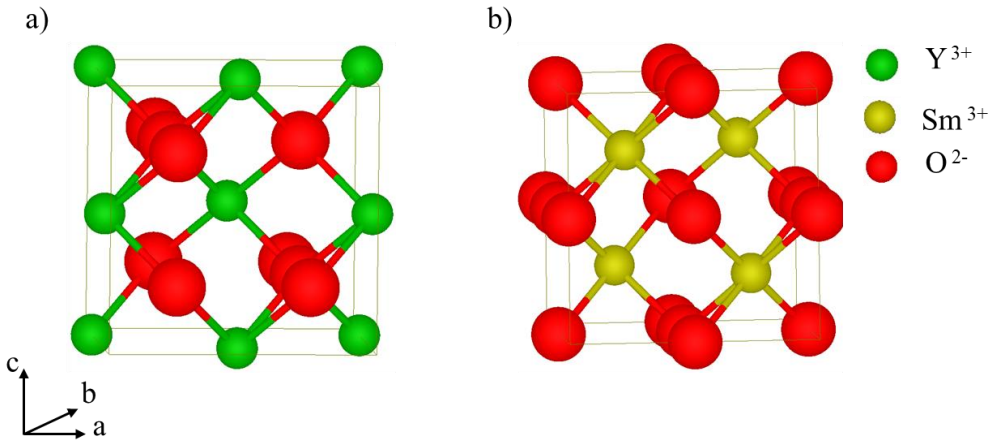


Figure IV- 5 : Structure cristalline Fcc : a) de l'oxyde d'yttrium [Y_2O_3], et b) de l'oxyde de samarium [Sm_2O_3].

Un compromis est donc nécessaire et se joue entre le paramètre de maille *a* et la largeur de bande interdite E_g , le moment magnétique μ étant nul pour les deux dopants.

Plusieurs calculs ont été effectués sur l'effet de U sur ces deux paramètres avec des valeurs de U de 1 à 9 eV, J étant fixé à $1\,eV$ car nous utilisons l'approche de Dudarev qui n'est fonction que de la valeur de $U-J$ ($U-J=0$ correspondant à l'utilisation de la GGA pure).

En reportant les résultats obtenus sur des graphiques, on obtient des courbes (*figure IV-6*) donnant l'influence de U sur le paramètre de maille, et le gap, puisque le moment magnétique des cations de chacune des structures est nul. Sur ces figures les valeurs de U obtenues par Larson et al [163] pour chacun des oxydes, sont indiquées par des traits verticaux en vert.

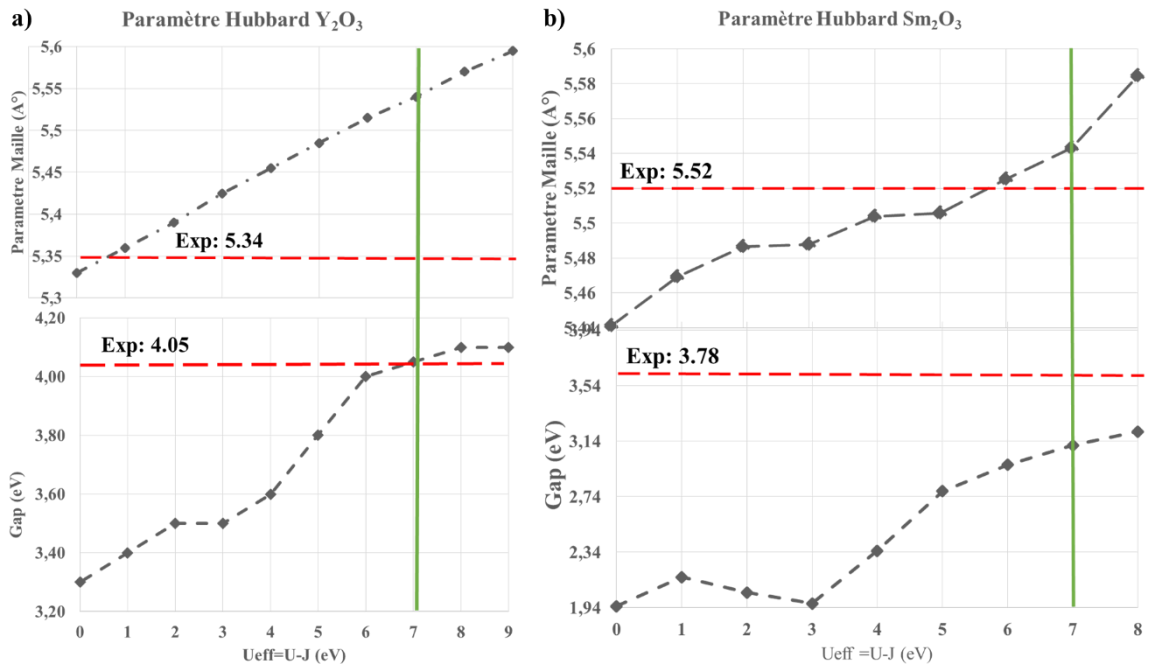


Figure IV- 6 : Volume de la maille, et largeur de bande interdite des oxydes (Y_2O_3 et Sm_2O_3) en fonction de U-J. Valeurs obtenues avec nos calculs et valeurs expérimentales (en pointilles rouge) ainsi que les valeurs de U de la référence [163] (ligne Verte).

On peut observer les tendances suivantes:

- Pour les deux oxydes l'augmentation de U entraine une augmentation du paramètre de maille. Cette augmentation est linéaire pour Y_2O_3 et dans un sens défavorable car éloignant le paramètre de sa valeur expérimentale. Par contre pour Sm_2O_3 l'augmentation est favorable avec une évolution vers la valeur expérimentale.
- Avec U croissant, la largeur de bande interdite tend asymptotiquement vers la valeur expérimentale en passant par des paliers.
- Quel que soit la valeur de U les moments magnétiques de l'Yttrium et du Samarium restent nuls dans chacun des oxydes.

Au vu de ses résultats nous avons retenu les mêmes valeurs de U que celles de la littérature [163, 168] (trait vert sur les figures) car nos résultats montrent qu'elles correspondent à un bon compromis.

- Pour Y_2O_3 il s'agit de 7 eV, valeur pour laquelle le gap atteint sa valeur expérimentale mais au détriment d'une surévaluation de 5 % du paramètre de maille ce qui reste acceptable.
- Pour Sm_2O_3 la valeur de 7,15 eV est un compromis permettant d'avoir un gap sous-évalué de 16 % mais un paramètre de maille proche de sa valeur expérimentale.

Ces valeurs seront utilisées pour le reste de l'étude de la cérine dopée à l'Yttrium ou au Samarium.

5.2. Le choix du taux de dopant dans les modèles

Comme mentionné dans l'introduction, la majorité des travaux expérimentaux et théoriques sur le dopage de la cérine suggère que le taux de substitution maximal est de 30 à 40% et que la conductivité ionique maximale serait atteinte pour un taux de substitution compris entre 10 et 20 % molaire, ce taux optimal variant cependant en fonction de la nature du dopant.

Partant de ces données, nous avons étudié le bulk et la surface parfaite (111) de l'oxyde de cérium pour des taux de 25% (pour le volume) et 12,5% (pour la surface) de dopage atomique [169].

Les calculs sur le bulk ont été effectués avec un maillage de points k similaire à celui du cristal de la cérine pure (3x3x3). Pour les surfaces, ce maillage a été adopté en fonction des dimensions latérales de la supercellule avec une valeur de 1 dans la direction z.

6. Substitution des dopants dans le volume

Pour l'étude du volume, nous avons retenu un taux de 25% [169] obtenu en remplaçant deux atomes de cérium par deux atomes de dopant dans une maille (2x1x1) et la création d'une lacune d'oxygène pour assurer l'électroneutralité (*figure IV-7*).

Les paramètres de maille optimisés sont de 5,44 Å pour le dopage à l'Yttrium et 5,45 Å pour le Samarium contre 5,48 Å pour la cérine pure.

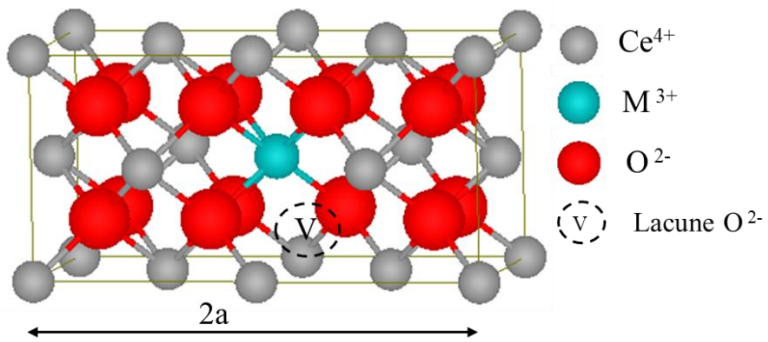


Figure IV- 7 : Supercellule (2x1x1) de la cérine dopée à 25% de dopant, obtenu en substituant deux atomes de Ce^{4+} par deux dopants M^{3+} avec une lacune d'oxygène.

Les énergies de formation de lacune ont été calculées par l'expression suivante :

$$E_f = E(Ce_{1-x}M_xO) + \frac{1}{2}E(O_2) - E(Ce_{1-x}M_xO_2) \qquad \textit{(Equation IV-1)}$$

Où $E(Ce_{1-x}M_xO_2)$ indique l'énergie du bulk (ou de la surface), $E(Ce_{1-x}M_xO)$ est l'énergie d'un bulk (ou une surface) en présence d'une lacune d'oxygène et $E(O_2)$ est l'énergie d'une molécule d'oxygène en phase gazeuse.

D'après les calculs de l'énergie, nous avons une énergie de formation de lacune de 1,53 et 1,63 eV respectivement pour Y^{3+} et Sm^{3+}. Cette énergie est plus favorable que l'énergie de formation d'une lacune d'oxygène dans le bulk non dopée avec une valeur de 4,50 eV [162, 170, 171].

7. Etudes des compensations de charges lors de la création de lacune dans la cérine dopée

Comme précisé dans la partie bibliographique de ce chapitre, les compensations de charge peuvent etre complexes lors de la création de lacune dans la cérine dopée. En utilisant les mêmes conditions de calcul que Nolan (*U* sur Ce mais pas sur le dopant, *U* sur O^{2p}), nous avons étudié l'effet de la nature du dopant (Y ou Sm), sur ces mécanismes pour la surface (110).

Cette surface a été étudiée en détail par Nolan pour Y^{3+}. Deux modèles ont été utilisés : l'une de taille réduite (2x2) avec un seul dopant et l'autre de plus grande taille (4x2) avec deux dopants et une lacune. Le modelé de petite taille a été utilisé pour valider la méthodologie en comparant les résultats d'un calcul DFT hybride avec ceux obtenus en imposant un U de 7 eV sur O^{2p}.

7.1. *Effet d'un seul dopant sans lacune avec le modèle (2x2)*

La substitution du cérium tétravalent par un atome trivalent entraine la formation d'un trou qui peut etre localisé sur un oxygène ou compensé par la réduction d'un Ce^{4+} en Ce^{3+}.

Pour le dopage par Y^{3+} on retrouve les résultats de Nolan c'est-à-dire un polaron localisé principalement sur un O comme le montre la densité de spin sur cet atome et la présence d'un niveau de spin bas non occupé dans la DOS de cet oxygène (*figure IV-8.a*). Pour Sm^{3+} on observe également la formation d'un polaron sur un oxygène confirmé par la densité de spin de la PDOS (*figure IV-8.b*).

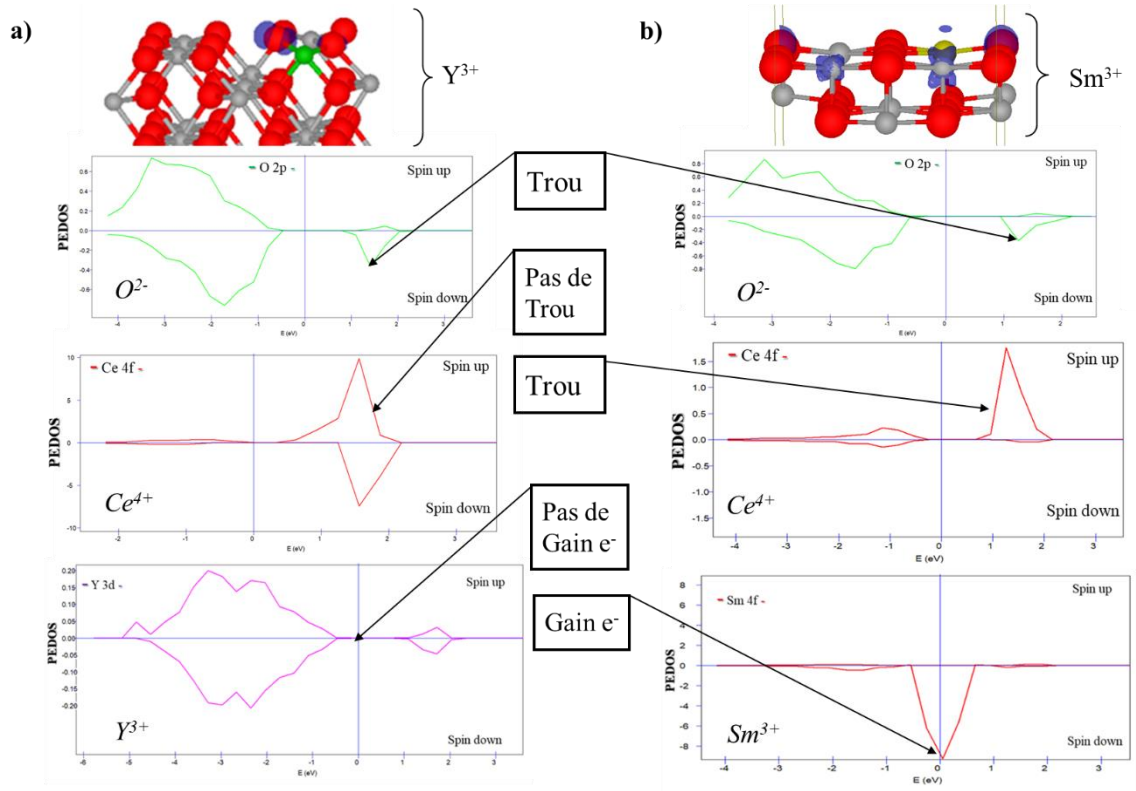


Figure IV- 8 : Densité de spin et PDOS de Ce 4f ; Y 3d ; Sm 4f et O2p pour la surface CeO_2 (110) dopée à l'Yttrium ou au Samarium d'une supercellule (2x2). Le niveau de Fermi pour la PDOS est à zéro.

Par contre on note la présence d'un trou positif non occupé dans la PDOS des Ce proches de la lacune, ce trou étant compensé par un gain d'électron de spin down *4f* par le Sm^{3+} qui semble donc réduit de façon inattendue. Il semble donc avoir des différences notables dans les effets électroniques des deux dopants.

7.2. *Effet de deux dopants et d'une lacune avec le modèle (4x2)*

Les énergies de formation de lacunes sont positives pour les deux dopants : 0,47 eV pour l'yttrium (ce qui est en accord avec la valeur de 0,53 eV obtenue par Nolan) et 0,35 pour le

Samarium. Elles sont nettement inférieures à celle obtenue pour la cérine pure dans les mêmes conditions de calcul : 2,19 eV. Ces valeurs positives suggèrent que la formation de lacune n'est pas spontanée pour les deux dopants. Ces conclusions sont à nuancer par le fait que les calculs sont faits à 0 K et la part des erreurs dues à la méthode DFT+U elle-même. Cependant ces valeurs confirment le fait que la formation de la lacune devient de moins en moins favorable quand le rayon ionique du dopant est supérieur à celui du cérium.

En ce qui concerne les compensations de charge, on retrouve pour Y les résultats de Nolan c'est-à-dire la compensation d'une partie des 2 trous créés par la présence des deux dopants par une réduction d'un Ce^{4+} en Ce^{3+} confirmé par la présence d'un état de gap occupé entre la bande de valence et la bande de conduction de la bande *4f* du Ce et une densité de spin sur Ce (*figure IV-8*).

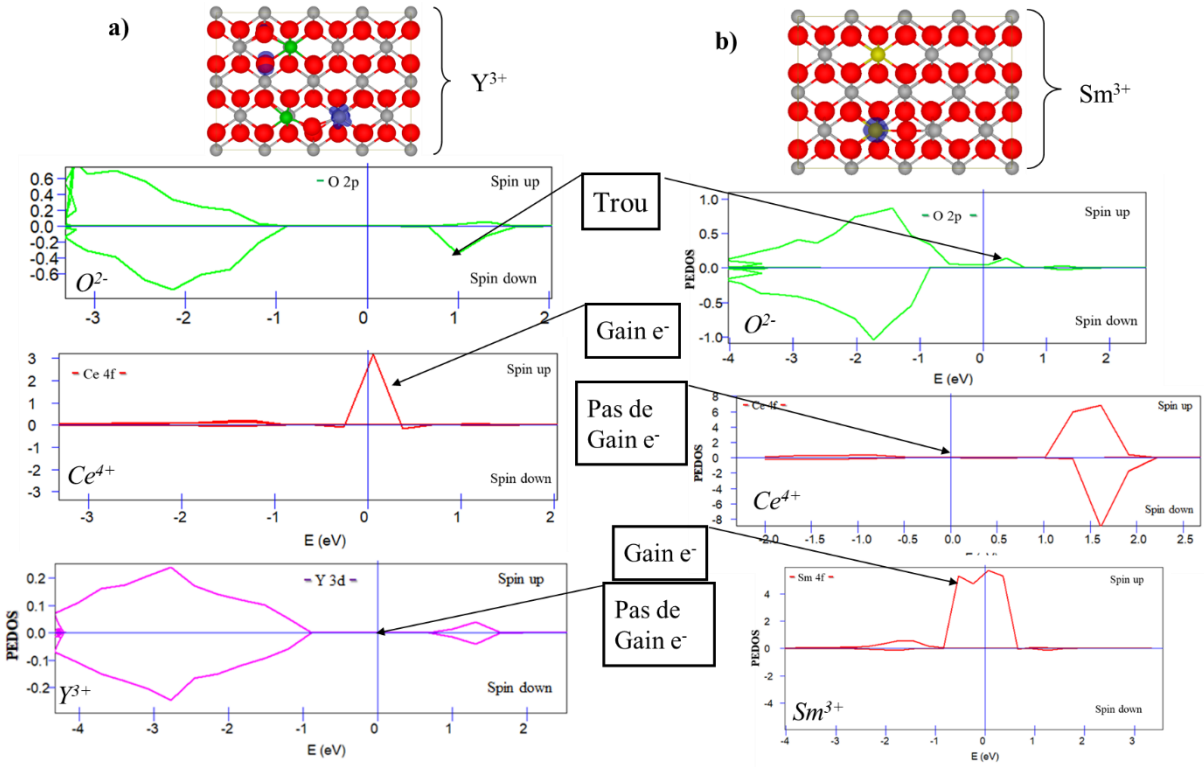


Figure IV- 9 : Densité de spin et PDOS de Ce 4f ; Sm 4f et O2p pour la surface CeO_2 (110) dopée au Samarium d'une supercellule (4x2). Le niveau de Fermi pour la PDOS est à zéro.

Pour le cas de la cérine dopée au samarium, on a un processus similaire de compensation partielle des trous par une réduction, mais du samarium (*figure IV-9*) et non du cérium comme c'était le cas avec l'Yttrium (*figure IV-8*). On constate donc une réduction préférentielle du Samarium au lieu de Cérium comme cela avait été observé avec un seul dopant sur la (2x2).

8. Substitution du dopant sur la surface (111)

Pour évaluer l'effet des dopants en surface, nous avons retenu la surface (111) qui est énergiquement la plus stable [172, 173, 174] des surfaces CeO_2 de faibles indices (111), (110) et (100), et l'une des plus étudiées pour l'activation de l'hydrogène.

Nous avons considéré différents modèles de cérine dopée à 12,5% de M^{3+} ($Ce_{0.875}M_{0.125}O_2$) pour étudier l'effet des dopants M^{3+} (Y^{3+} et Sm^{3+}) sur les propriétés structurales, énergétiques et électroniques de la surface (111).

8.1. Modèles structuraux

Le respect de l'électroneutralité impose la présence de deux dopants trivalents pour une lacune d'oxygène. Dans le cas d'une surface ces deux atomes de dopant peuvent être placés tous les deux sur la même face (Modèle 1Faces) ou placés l'un sur la face supérieure et l'autre sur la face inférieure (Modèle 2Faces).

Supercellule (1x1) : Modèle 2Faces : la supercellule correspondant à ce modèle, pour un taux de substitutions de 12,5%, est un slab (1x1) de 12 couches atomiques (48 atomes) (*figure IV-10.a*). Un atome Ce de la couche extérieure de chaque côté du slab a été remplacé par un atome de dopant M^{3+}. La lacune d'oxygène est créée au niveau de la face supérieure. Les six couches inférieures de ce modèle de surface sont maintenues fixées avec les paramètres du bulk tandis que les six couches restantes sont totalement relaxées. Un vide supérieur de 15 Å a été introduit pour empêcher les interactions entre les feuillets.

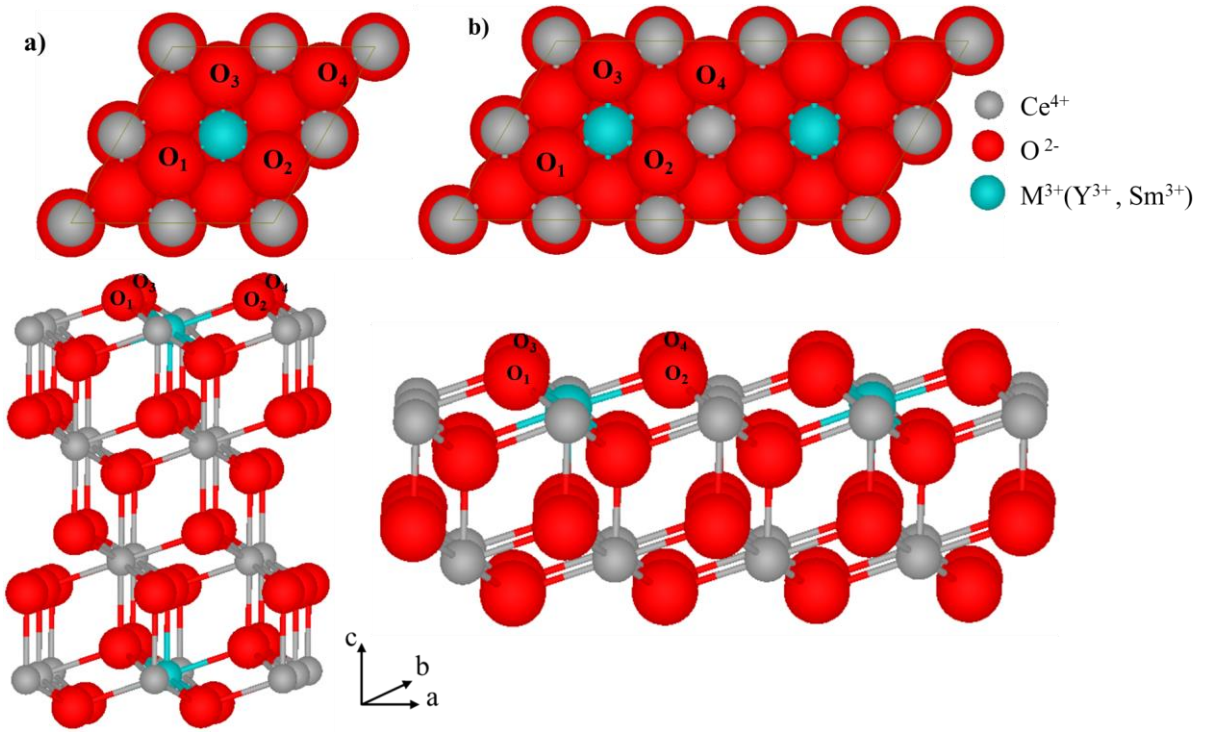


Figure IV- 10 : Vue de dessus et de profile du modèle de surface de $C_{0.875}M_{0.125}O_2$ (111) de la supercellule : a-) [1x1] et b-) [2x1].

Supercellule (2x1) : Modèle 1Face **:** Pour ce modèle, une supercellule de surface (2x1) est utilisée, dans laquelle deux dopants ont été substitués à deux Ce sur la même face supérieure de la surface avec une création de lacune d'oxygène sur cette même face pour la compensation de la différence de charge entre Ce^{4+} et M^{3+}. L'épaisseur du modèle de slab pour cette supercellule de surface est la moitié de la précédente, c'est-à-dire une épaisseur de 6 couches pour un total de 48 atomes (*figure IV-10.b*). Les trois couches inférieures ont été fixées au cours de l'optimisation.

La différence fondamentale entre ces deux modèles est la proximité des dopants dans le modèle 1face alors qu'ils sont éloignés dans le modèle 2faces. Le modèle 1face permet d'évaluer l'effet de l'interaction entre deux dopants proches l'un de l'autre.

La position des dopants est désordonnée dans la structure dopée. De ce fait on peut avoir des concentrations locales faible ou élevée de dopant. Ces deux modelés sont représentatifs de ces deux situations.

Les structures géométriques ont été optimisées dans les mêmes conditions que celle de la cérine non dopée (voir chapitre précèdent).

8.2. Dopant sur la supercellule (1x1) de la surface (111)

La création de lacune d'oxygène entraîne des distorsions importantes dans le réseau d'oxygène, dans cette structure. L'atome de dopant s'est déplacé pour avoir une coordinence cinq et forme une de liaison M-O courte de longueur 2,27 Å. Les liaisons Ce-O se répartissent dans une plage de 2,20 à 2,36 Å.

L'énergie de formation de lacune d'oxygène est décrite par la réaction d'équation (*Equation IV-1*). Les valeurs obtenues pour chaque dopant sont rassemblées dans le tableau IV-1.

Tableau IV- 2 : valeurs des énergies (eV) de formation de lacune d'oxygène dans la surface de la cérine dopée dans une supercellule [1x1].

Surface Maille (1x1)	Positions de la lacune	
	1er Voisin	2em Voisin
CeO_2	2.94	-
$Ce_{0.875}Y_{0.125}O_{2-\delta}$	0.85	0.96
$Ce_{0.875}Sm_{0.125}O_{2-\delta}$	0.79	0.90

Les anions oxygène plus proches voisins des cations dopant, O1, O2 et O3 (*figure IV-9*) ont des énergies de formation beaucoup plus petites que celles de la surface CeO_2 (111) non dopée (2,94 eV), indiquant que la formation de lacune d'oxygène est très favorable avec les dopants. La formation d'une lacune au deuxième voisin nécessite également moins d'énergie que dans la cérine pure, bien qu'elle soit plus coûteuse que celle aux premiers voisins. Donc l'énergie de formation de lacune à la surface dopée est inférieure à celle de la surface pure, quel que soit l'emplacement de la lacune en surface.

8.3. Dopant sur la supercellule (2x1) de la surface (111)

Pour le dopant Y^{3+}, les distances Y-O sont 2,39 et 4,64 Å respectivement pour les deux premiers voisins et le deuxième voisin d'oxygène de surface et les distances Y-O aux oxygènes de la première sous-couche se répartissent sur une plage de 2,28 à 2,39 Å. Les distances Ce-O dans la surface sont généralement peu modifiées.

De même, avec le dopant Sm^{3+}, il existe des allongements des distances Sm-O, similaires à ceux de l'yttrium.

Les valeurs des énergies de formations de lacune d'oxygène aux 1ers et 2ème voisins sont toutes négatives pour le samarium (voir tableau IV-2), ce qui indique une formation spontanée de lacune. Pour l'Yttrium seule la formation de la lacune aux 1ers voisins est spontanée.

Tableau IV- 3 : Tableau des valeurs des énergies de formation de lacune d'oxygène de la cérine dopée de supercellule [2x1].

Surface Maille (2x1)	Positions de la lacune	
	1er Voisin	2em Voisin
$Ce_{0.875}Y_{0.125}O_{2-\delta}$	-0.084	0.147
$Ce_{0.875}Sm_{0.125}O_{2-\delta}$	-0.173	-0.160

L'introduction des dopants dans la maille (2x1) est plus favorable pour la formation de lacune d'oxygène que dans la maille (1x1). Cette différence est liée à la distance interatomique des deux dopants (Y-Y) et (Sm-Sm) dans les deux mailles. Ces distances sont de 9,52 et 7,68 Å respectivement pour (1x1) et (2x1), les deux dopants étant côte à côte sur une face dans la supercellule (2x1).

9. Distribution de charges induites par la création de lacunes d'oxygène

9.1. Etude des charges de Bader

La création d'une lacune d'oxygène entraîne une redistribution des densités électroniques dans le système. Afin d'évaluer ces redistributions nous avons calculé les charges de Bader pour les deux types de modèle en fonction de la nature du dopant. La figure IV-11 montre les charges atomiques dans la maille (1x1) avec un dopant substitué sur chaque face du modèle.

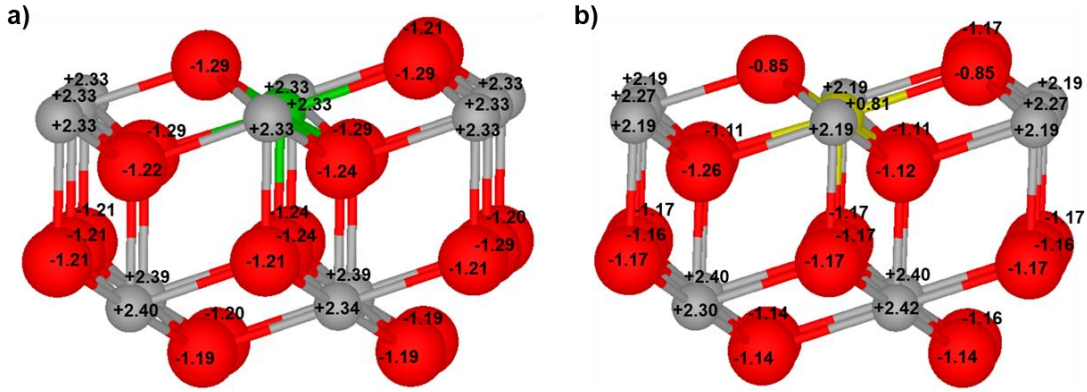


Figure IV- 11 : Illustration des charges de Bader sur la super cellule (1x1) de la surface (111) d'oxyde de cérium dopée avec : a) Yttrium et b) Samarium. Les valeurs des charges sont affichées avec le programme Modelview.

Les calculs de charges de Bader pour les atomes d'Yttrium et Samarium dans ces configurations ont été effectués dans un premier temps sans la création de lacune puis ensuite avec une lacune. Les valeurs sont indiquées dans le tableau IV-3.

Tableau IV- 4: Valeurs des charges de Bader sur la surface (111) d'oxyde de cérium dopée avec l'Yttrium et le Samarium dans les mailles (1x1) et (2x1).

Site	Charge de Bader_(1x1)				Charge de Bader_(2x1)			
	$Ce_{0,875}Y_{0,125}O_{2-\delta}$		$Ce_{0,875}Sm_{0,125}O_{2-\delta}$		$Ce_{0,875}Y_{0,125}O_{2-\delta}$		$Ce_{0,875}Sm_{0,125}O_{2-\delta}$	
	Sans Lacune	avec Lacune	Sans Lacune	avec Lacune	Sans Lacune	avec Lacune	Sans Lacune	avec Lacune
DOPANT	2,4	2,34	2,11	0,81	2,41	2,4	2,11	2,06
Ce	2,35	2,32	2,27	2,19	2,4	2,21	2,38	2,30
O_1	-1,21	-1,31	-1,09	-0,85	-1,24	-1,26	-1,17	-1,22
O_2	-1,21	-1,31	-1,09	-0,85	-1,23	-1,31	-1,17	-1,22
O_3	-1,21	X	-1,09	X	-1,24	X	-1,16	X
O_4	-1,16	-1,29	-1,10	-1,17	-1,18	-1,26	-1,17	-1,20

Comme on pouvait s'y attendre, on observe qu'en absence de lacune, les atomes d'oxygène au voisinage du dopant ont une charge diminuée du fait que les dopants peuvent leur fournir moins d'électron que le Ce. Après la création de la lacune, les charges sur les oxygènes retrouvent des valeurs normales. Ces variations de charges sont plus importantes pour le Samarium que pour l'Yttrium.

Les charges positives sur le Ce et sur le dopant diminuent avec la création d'une lacune car ces ions sont moins sollicités pour fournir des électrons aux anions.

Dans le cas de la supercellule (1x1) dopée au Sm on a la configuration d'une forte réduction du Sm.

IV. Adsorption de l'hydrogène sur la surface CeO_2 (111) dopée:

1. Adsorption moléculaire et dissociative du dihydrogène sur la surface de la cérine dopée :

Afin d'étudier la réactivité de l'hydrogène sur la surface de la cérine dopée, l'hydrogène moléculaire a été adsorbé, sur chacun des sites non équivalents : sur un atome de cérium (top-Ce), pont entre deux oxygènes (bridg_O-O), sur la lacune d'oxygène ou sur l'atome dopant (Yttrium et Samarium de chacune des supercellules). Les adsorptions moléculaires peuvent être verticales ou horizontales, comme illustré sur la figure (*figure IV-12 et IV-13*). Compte tenu de la symétrie de la surface une seule configuration dissociée F1 a été envisagée.

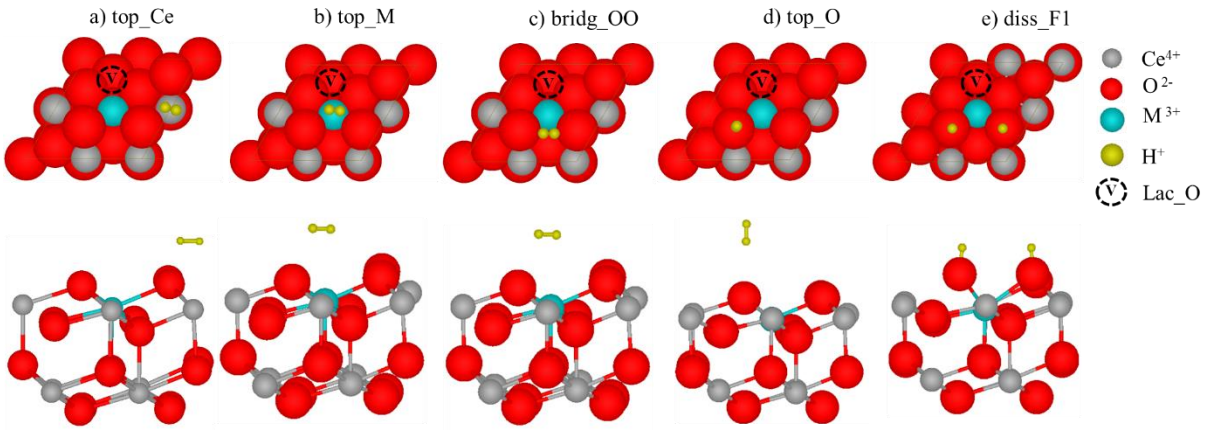


Figure IV- 12 : Vue de dessus et de profil des structures moléculaires et dissociées des supercellules (1x1) pour l'adsorption du dihydrogène sur la surface (111) de CeO_2 dopée avec de l'Yttrium et du Samarium,

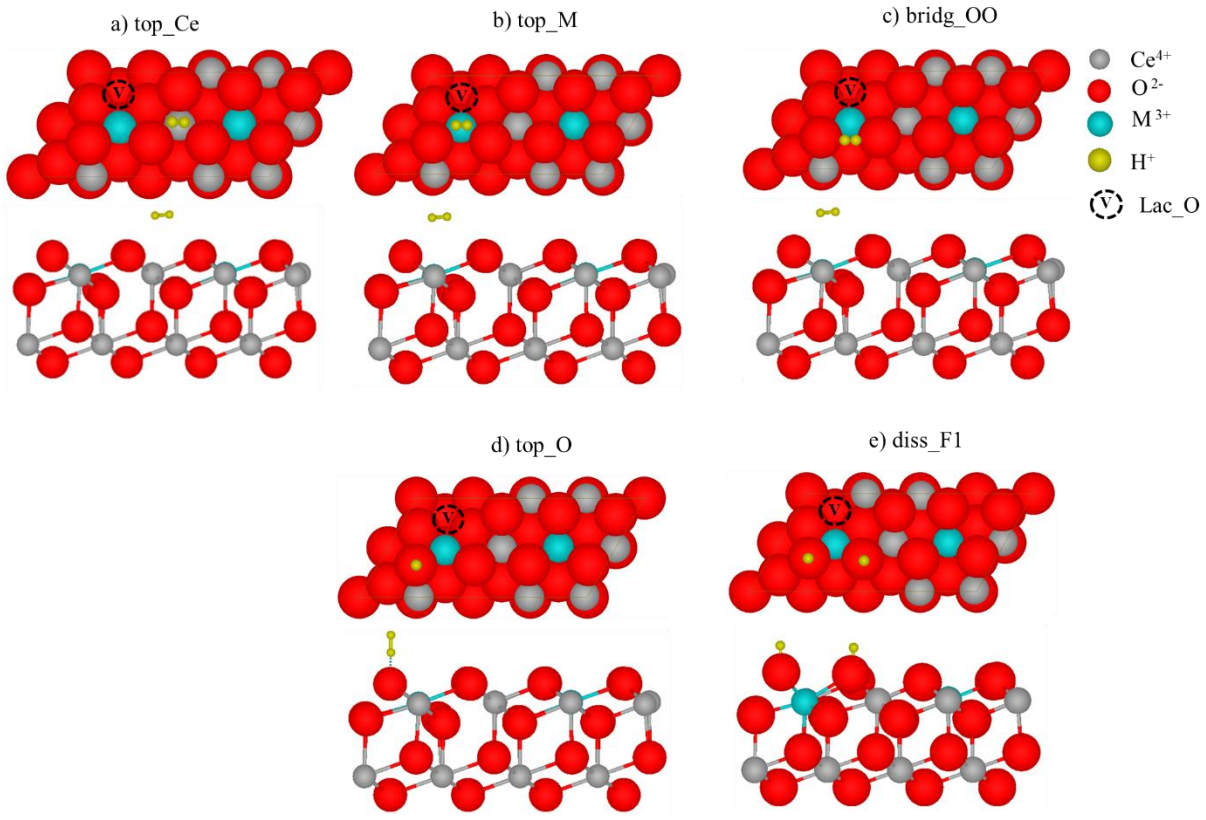


Figure IV- 13 : Vue de dessus et de profil des structures moléculaires et dissociées des supercellules (2x1) pour l'adsorption du dihydrogène sur la surface (111) de CeO_2 dopée avec de l'Yttrium et du Samarium,

Apres plusieurs tests exhaustifs, les configurations les plus stables ont été retenues (comme dans le cas de la surface pure).

Les énergies d'adsorption calculées pour les configurations optimisées sont reportées dans le tableau (*tableau IV-4*).

Tableau IV- 5 : - Énergies (eV) d'adsorption du dihydrogène sur les mailles (1x1) et (2x1) $Ce_{0,875}Y_{0,125}O_{2-\delta}$ et $Ce_{0,875}Sm_{0,125}O_{2-\delta}$ aux niveaux DFT+U.

Type dopant	$Ce_{0.875}Y_{0.125}O_{2-\delta}$					$Ce_{0.875}Sm_{0.125}O_{2-\delta}$				
Sites	Top_Ce	Top_Y	Brd_O	Top_O	Diss_F1	Top_Ce	Top_Sm	Brd_O	Top_O	Diss_F1
(1x1) Dopants dispersés	0.06	-0.17	-0.16	-0.12	**-2.14**	0.05	-0.08	-0.05	-0.06	**-2.10**
(2x1) Dopants regroupés	0.02	-0.10	-0.11	-0.03	**-2.19**	0.02	-0.02	-0.04	-0.01	**-2.15**

Comme dans le cas de la cérine pure on retrouve les deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption du dihydrogène sur la surface.

Les valeurs d'énergies d'adsorption relativement faibles et inférieures à -0,2 eV correspondent à une interaction de type physisorption et les énergies relativement élevées et supérieures à -2,0 eV correspondent à une chimisorption. Les positions moléculaires les plus stables sont les adsorptions moléculaires sur les atomes de dopants.

Quel que soit la configuration considérée, l'énergie d'adsorption pour un dopage à l'Yttrium est plus élevée qu'avec un dopage au Samarium.

Par ailleurs les énergies d'adsorption sur le modèle (1x1) sont supérieures à celles sur le modèle (2x1) ce qui semblent indiquer que la présence de deux dopants à proximité l'un de l'autre est favorable à l'interaction avec l'hydrogène.

2. Détermination des énergies d'activation pour la Cérine dopée Yttrium:

Apres l'étude des différentes configurations moléculaires et dissociées, nous avons recherché les différents chemins réactionnels entre l'état moléculaire et l'état dissocié pour la Cérine dopée Yttrium en utilisant la méthode NEB (Nudged Elastic Band). Compte tenu du nombre d'élevé de calcul NEB et de leur durée, l'activation de l'hydrogène sur la cérine dopée au Samarium n'a pas pu être abordée dans ce travail.

En particulier nous avons cherché à savoir comment la présence de dopant et d'une l'aucune pouvait influencer les énergies d'activations de la réaction de dissociation et les mécanismes mises en jeu : dissociation homolytique ou hétérolytique.

Avant d'examiner les résultats que nous avons obtenus pour la cérine dopée Yttrium, nous allons résumer les résultats de l'étude détaillée de Matz et al [121] sur l'effet des lacunes d'oxygène sur l'activation de l'hydrogène sur la cérine pure. Leur étude montre qu'en présence

de lacune on a une dissociation hétérolytique avec l'hydrure au-dessus de la lacune, le produit hétérolytique étant stabilisé par rapport à l'état moléculaire (*figure IV-14*).

Cette dissociation est cinétiquement favorisée par rapport à la cérine stœchiométrique avec une énergie d'activation de 0,5 eV, 40% plus faible que la cérine sans lacune d'oxygène. Cependant l'évolution du produit hétérolytique vers le produit homolytique est défavorisée par l'existence d'une forte barrière de 1,8 eV. De ce fait les hydrures constituent un produit final en accord avec les données expérimentales.

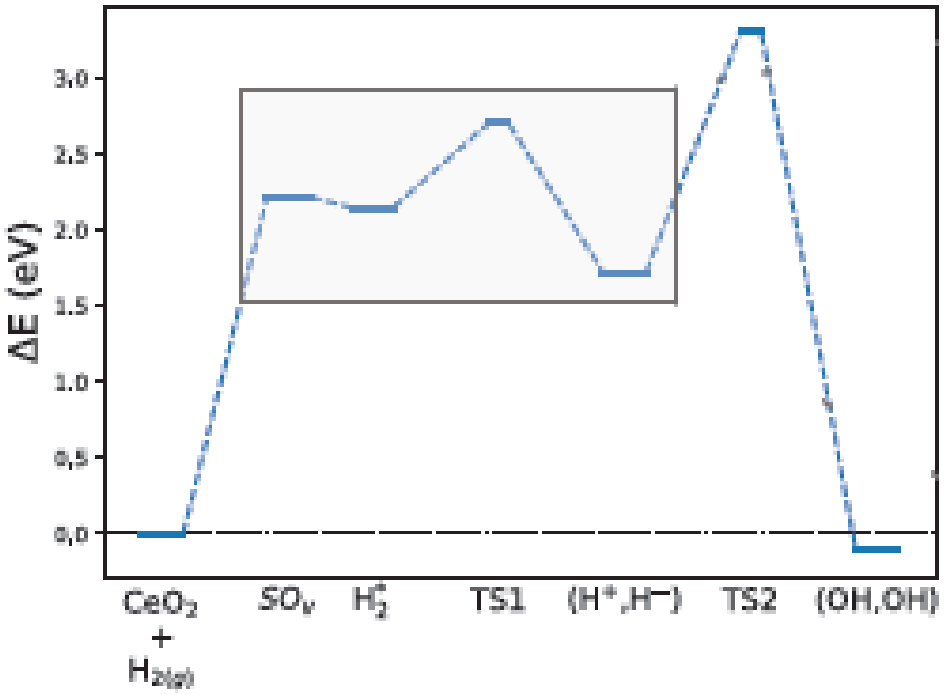


Figure IV- 14 : Profil énergétique complet de l'activation de l'hydrogène sur la surface (111) de la cérine pure avec une lacune d'oxygène [121].

Nous allons examiner les résultats obtenus pour les deux modèles de supercellules.

2.1. Chemins réactionnels sur la supercellule (1x1) dopée à l'Yttrium

Deux transitions ont été envisagées : top Y→F1 et top O→F1.

Le profil énergétique pour l'évolution de H_2 physisorbé en position top-Y (dessus de l'Yttrium) vers le produit dissocié F1 (*figure IV-15*) a une allure similaire à celui obtenu par Matz et al [121] sur la cérine pure avec une lacune (*figure IV-14*). La molécule H_2 évolue vers un produit hétérolytique (entre image O2 et O3) avec une très faible barrière (ΔE_1=0,25 eV). Dans le produit hétérolytique l'hydrure est au-dessus de la lacune et il est stabilisé (ΔE_2=0,125 eV) par rapport à la molécule. Ce produit évolue ensuite vers le produit homolytique avec une barrière tres élevée (ΔE_3=0,86 eV).

Il y a bien un produit hétérolytique, un hydrogène se détache, pour former un hydrure avec l'atome dopant (images 02 et 03 de la *figure IV-15*) et ensuite le transfert d'hydrure vers oxygène se fait avec une barrière d'énergie pour former un produit homolytique.

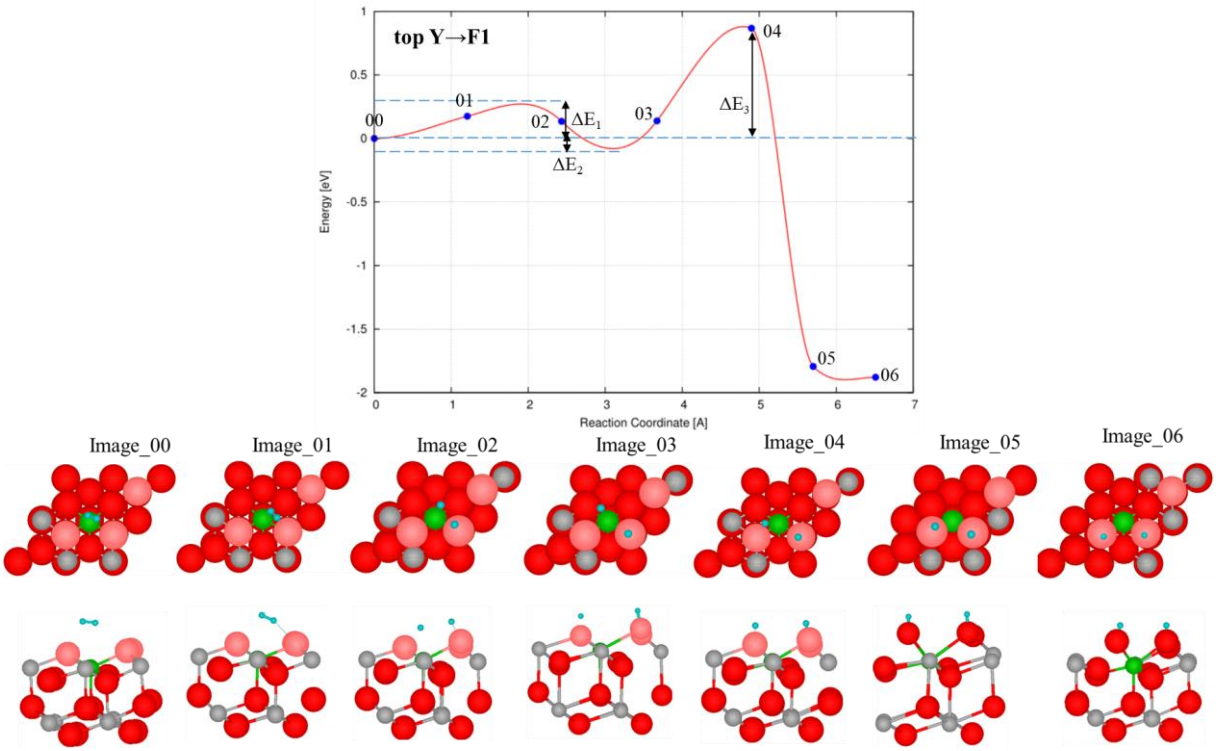


Figure IV- 15 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation (top Y→F1) (hétérolytique et homolytique) du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine dopée à l'Yttrium de la maille (1x1). Les sphères de couleurs rouges, roses, vertes et bleu sont respectivement les atomes oxygènes de couche, de surface, du dopant Yttrium et de la molécule d'hydrogène.

On retrouve la même allure de profil énergétique pour la dissociation à partir de H_2 physisorbé verticalement au-dessus d'un top O (oxygène de surface), mais avec des différences qualitatives. La barrière vers le produit hétérolytique est du même ordre de grandeur soit environ ΔE_1=0,4 eV, mais la stabilisation du produit hétérolytique est plus importante (ΔE_2=0,5 eV) et la barrière vers le produit final homolytique est beaucoup plus faible, elle n'est plus que de ΔE_3=0,5 eV (*figure IV-16*).

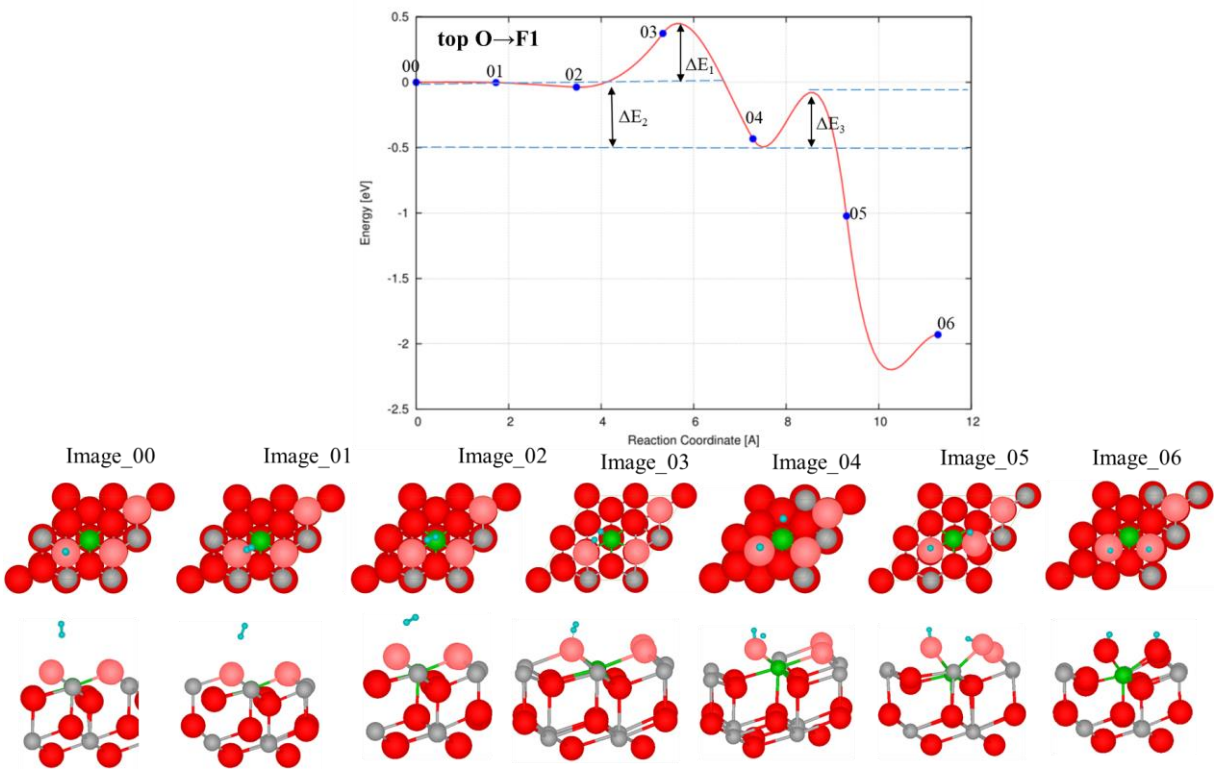


Figure IV- 16 : Profil énergétique (en eV) de la dissociation (top O→F1) hétérolytique et homolytique du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine dopée à l'Yttrium de la maille (1x1). Les sphères de couleurs rouges, roses, vertes et bleu sont respectivement les atomes oxygènes de couche, de surface, du dopant Yttrium et de la molécule d'hydrogène.

2.2. Chemins réactionnels sur la supercellule (2x1) dopée à l'Yttrium

Rappelons que ce modèle est caractérisé par deux dopants proches l'un de l'autre sur une face. Pour la transition moléculaire top dopant vers le produit dissocié (*figure IV-18.a*), le profil énergétique est totalement différent de celui du modèle 2 faces. Il y a bien un produit hétérolytique, un hydrogène se détache pour former un hydrure avec l'atome dopant (image 04 de la *figure IV-17.a*) et ensuite le transfert de l'hydrure vers l'oxygène se fait directement sans passé au-dessus de la lacune comme dans le cas précédent. Ce produit n'est pas stabilisé par rapport à l'état initial et la barrière est très importante de l'ordre de 1,5 eV. Par contre l'évolution du produit hétérolytique vers le produit homolytique final se fait de façon spontanée sans barrière.

On retrouve là un profil typique d'une dissociation hétérolytique sur la surface (111) de Cérine pure.

Pour l'évolution top-O vert → F1 (*figure IV-17.b*) on retrouve un profil énergétique semblable à ceux obtenus sur la (1x1) et celui de Matz et al. On a bien un produit hétérolytique avec l'hydrure au-dessus de la lacune (image 04), une barrière pour la transition moléculaire→

hétérolytique de ΔE_1= 0,3 eV. Le produit hétérolytique a une énergie de stabilisation très important de ΔE_2= 0,8 eV et une barrière hétérolytique → homolytique de ΔE_3= 0,7 eV.

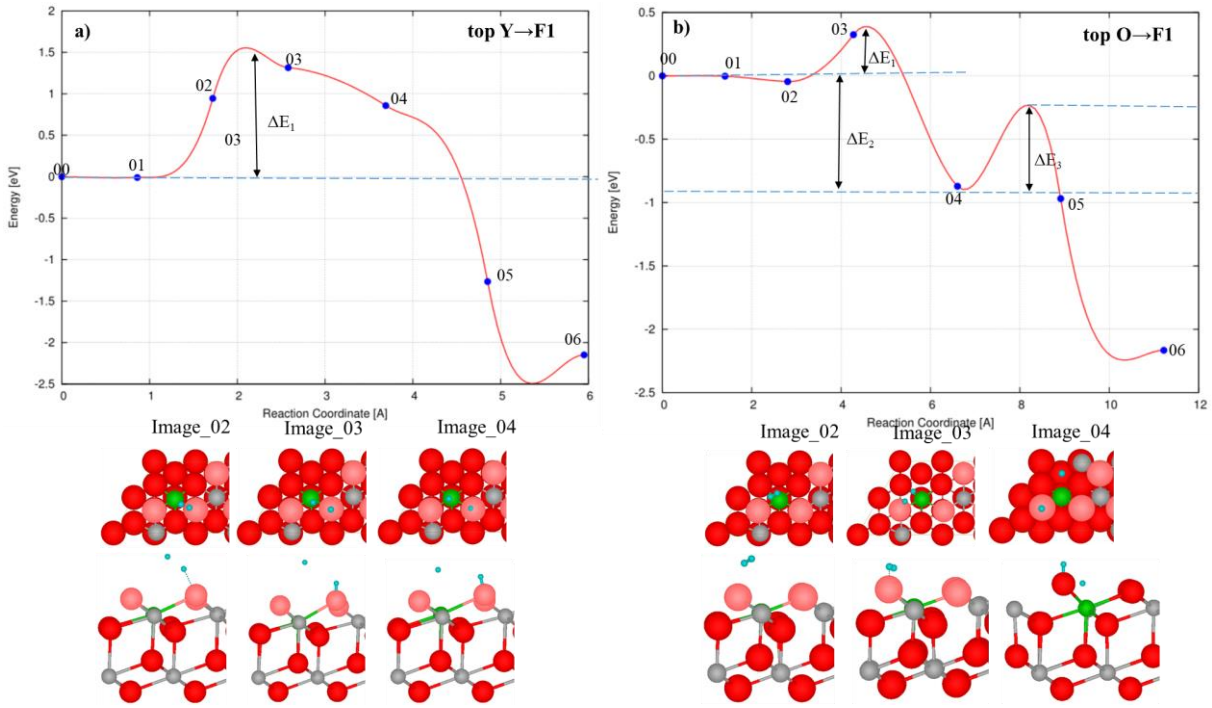


Figure IV- 17 : Profil énergétique (en eV) des dissociations (top Y→F1) et (top O→F1) (hétérolytique et homolytique) du dihydrogène sur la surface (111) de la cérine dopée à l'Yttrium de la maille (2x1).

Tableau IV- 6 : Tableau des valeurs clefs des profils énergétiques (en eV) de la dissociation hétérolytique et homolytique du dihydrogène sur cérine dopée Yttrium.

Energies (eV)	(1x1) dispersés		(2x1) regroupés		Cérine pure avec lacune (Matz et al)
	Top Y→F1	Top O→F1	TopY→F1	Top O→F1	
Positions hydrures	Top lacune	Top lacune	Top Y	Top lacune	
Ea_1 *Barriere (Phys→hétéro)*	0,25	0,40	1,50	0,30	0,50
ΔE2 *(Stabilisation Hétéro)*	-0,12	-0,50		-0,80	-0,30
Ea_2 *Barriere (hetro→homo)*	0,86	0,50		0,70	1,8

3. Conclusion sur l'effet du dopant sur l'activation de l'hydrogène

On constate que sur les quatre cas étudiés, trois cas (les 2 cas du (1x1) et le top O→F1 de la (2x1)) donnent lieu à des profils énergétiques semblables à ceux obtenus sur la cérine pure avec lacune, avec un produit hétérolytique dans lequel l'hydrure est au-dessus de la lacune. De même la formation du produit hétérolytique est cinétiquement favorisée par rapport à la cérine pure

avec lacune, avec des barrières de 0,25 ; 0,3 et 0,4 eV contre 0,5 pour la Cérine pure avec lacune d'oxygène [121]. L'effet bénéfique du dopage est donc notable pour la formation du produit hétérolytique. Pour la transition hétérolytique → homolytique l'effet, bénéfique ou non, dépend de l'usage envisagé. Dans une optique SOFC on souhaite privilégier la formation du produit homolytique qui évoluera ensuite vers la désorption de l'eau. Dans ce cas la situation top Y →F1 pour la supercellule (1x1) est plus favorable ce qui correspond à des dopant dispersés dans la maille de Cérine. Dans ce cas la barrière pour la transition hétérolytique → homolytique est nettement plus faible que dans la Cérine pure avec lacune (0,86 contre 1,8 eV).

Par contre dans l'optique d'une catalyse liée à la présence des hydrures, la situation la plus favorable est celle top O→F1 de la supercellule (2x1). Dans ce cas le produit hétérolytique est nettement plus stabilisé par rapport à la cérine pure avec lacune (-0,8 contre -0,3 eV) et la barrière reste importante (0,7 eV contre 1,8 eV) ce qui va limiter la conversion vers le produit hétérolytique.

Conclusions Générales

Les travaux de recherche de cette thèse avaient pour objectif d'apporter des connaissances pouvant aider dans la conception de nouveaux matériaux présentant de bonnes propriétés électro-catalytiques pour les piles à combustible haute température, dans le but d'obtenir des dispositifs fonctionnant à plus basse température, n'utilisant pas de métaux précieux (par exemple du platine Pt), flexibles quant au carburant utilisé (hydrogène) et résistants à la dégradation. Pour cela, une approche de modélisation, utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été mise en œuvre.

Le matériau qui a concentré nos efforts de recherche est l'oxyde de cérium (CeO_2) en raison des performances prometteuses démontrées lors de son utilisation comme matériau d'interface à l'anode des piles à combustible à oxyde solide.

Une approche expérimentale utilisant la méthode TPR (réduction en température programmée) a été mise en œuvre antérieurement dans notre équipe pour évaluer les propriétés catalytiques des nanoparticules d'oxyde de cérium pur (baguette, cube ou octaèdre) exposant respectivement les surfaces (110), (100) et (111).

Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous avons utilisé une approche DFT+U pour étudier et décrire les mécanismes réactionnels intervenant lors de l'activation de l'hydrogène sur la Cérine pure ou dopée.

Le code VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), qui permet de bien décrire les systèmes périodiques a été utilisé. La fonctionnelle choisie est la PBE de Perdew, BurKe et Ernzerhof. Elle est bien adaptée pour les oxydes métalliques, couplée avec l'approximation GGA (*Generalized Gradient Approximation*) et la correction d'Hubbard.. La représentation des systèmes dans ce programme est effectuée à l'aide de fonctions d'ondes développées sur une base d'ondes planes, adaptée à des calculs de systèmes périodiques.

La première étape de l'activation de l'hydrogène sur une surface pure de CeO_2 a été étudiée, à savoir pour chaque orientation cristallographique, l'adsorption de la molécule sur la surface puis sa dissociation pour former des groupes hydroxyles : géométrie et énergie d'adsorption des états moléculaires et dissociés, chemin réactionnel conduisant de l'adsorption moléculaire à la dissociation et les énergies d'activation correspondantes. En particulier les profils énergétiques

de la réactivité des différentes surfaces ont été calculés par la méthode NEB (*Nudged Elastic Band*) avec des états de transition bien localisés.

Grâce à la méthode NEB, les énergies d'activation correspondant à ces phénomènes de réduction de surface ont pu être calculées et l'ordre de réactivité global (100) > (110) > (111) avec des énergies d'activations respectives de : 0,41 ; 1,03 et 0,72 eV a été démontré. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Une analyse détaillée des structures le long du chemin réactionnel a montré que sur chacune des trois surfaces l'activation de l'hydrogène peut se faire selon l'un ou l'autre des deux mécanismes possibles, homolytique ou hétérolytique. Nos résultats montrent de manière concluante que la dissociation de la molécule H_2 est préférentiellement hétérolytique sur la surface (111), que les deux modes sont équivalents sur la (110) et que la dissociation homolytique est favorisée sur la (100). Aucun des chemins réactionnels explorés sur les trois surfaces ne comporte de produit hétérolytique stabilisé par rapport à l'état initial moléculaire

Par ailleurs une analyse de l'évolution des différences de charge le long du chemin réactionnel a montré que lors d'une dissociation hétérolytique, la polarisation de la liaison H-H n'avait pas lieu à l'approche de la surface comme le suggère certains auteurs, mais commence seulement une fois que la molécule s'est liée à un oxygène de la surface.

Lors de la réduction de la surface de CeO_2, l'étape adsorption / dissociation de H_2 avec la formation des hydroxyles est suivie de la désorption de H_2O, avec la réduction de Ce^{4+} et la formation d'une lacune d'oxygène. Le bilan énergétique global de ce processus obtenu à l'aide de nos calculs est globalement exothermique donc favorable thermodynamiquement.

Dans une seconde partie, afin d'améliorer la réactivité de la surface (111) qui est la moins réactive des trois surfaces, une insertion de dopant trivalent (Y^{3+} et Sm^{3+}) a été effectuée, avec un taux de 12,5% de dopage atomique, sur des supercellule (2x2) et (4x2) afin de simuler des dopants plus ou moins dispersés localement.

Une étude préliminaire a montré que la correction d'Hubbard la mieux appropriée pour décrire l'oxyde de cérium dopé avec de l'Yttrium ou du Samarium est une valeur de U de 7 et 7,15 eV, respectivement pour les dopants Y^{3+} et Sm^{3+}.

Sur cette base, nous avons effectué une étude de l'effet de la présence de lacunes d'oxygène, compensatrices de charge, dans chacune des supercellules avec chaque dopant.

Après optimisation, les distances Ce-O dans les surfaces ont été généralement peu modifiées tandis que la structure locale autour du dopant est fortement déformée. Nos calculs montrent que la création de lacune d'oxygène est plus favorable dans la surface dopée que celle non dopée. Cette création lacunaire se fait spontanément sur la supercellule (4x2) dans laquelle les deux dopants sont plus proches.

Enfin, dans une perspective d'amélioration de la réactivité, nous avons étudié l'activation de dihydrogène sur la surface (111) de l'oxyde de cérium dopée à l'Yttrium, en envisageant différentes transitions entre états moléculaires et états dissociés.

On constate que sur les quatre cas étudiés, trois cas donnent lieu à des profils énergétiques semblables à ceux obtenus sur la cérine pure avec lacune, avec un produit hétérolytique dans lequel l'hydrure est au-dessus de la lacune. La formation du produit hétérolytique est cinétiquement favorisée par rapport à la cérine pure avec lacune, avec des barrières de 0,25 ; 0,3 et 0,4 eV contre 0,5 pour la Cérine pure avec lacune d'oxygène. L'effet du dopage est donc notable pour la formation du produit hétérolytique. L'effet, bénéfique ou non de la stabilisation du produit hétérolytique et de la présence d'une barrière pour la transition hétérolytique → homolytique, dépend de l'usage envisagé. Dans une optique SOFC on souhaite privilégier la formation du produit homolytique qui évoluera ensuite vers la désorption de l'eau. Dans ce cas la situation qui correspond à des dopants dispersés dans la maille de Cérine est le plus favorable. Dans ce cas le produit hétérolytique est moins stabilisé et la barrière pour la transition hétérolytique → homolytique est nettement plus faible que dans la Cérine pure avec lacune (0,86 contre 1,8 eV), la conversion en produit homolytique sera donc favorisée.

Par contre dans l'optique d'une catalyse liée à la présence des hydrures, la situation la plus favorable est celle top O→F1 de la supercellule (2x1). Dans ce cas le produit hétérolytique est nettement plus stabilisé par rapport à la cérine pure avec lacune (-0,8 contre -0,3 eV) et la barrière reste importante (0,7 eV contre 1,8 eV) ce qui va limiter la conversion vers le produit homolytique.

L'ensemble de ce travail de recherche a montré l'apport des études théoriques dans l'étude des propriétés catalytiques de matériaux utilisés comme matériau d'interface à l'anode des SOFC.

Ainsi les calculs théoriques prédisent correctement l'ordre qualitatif, déterminé expérimentalement, des énergies d'activation de l'hydrogène sur les trois surfaces de Cérine pure.

Par rapport à l'expérience l'étude théorique apporte en plus des informations détaillées sur les chemins réactionnels suivis, notamment le type de dissociation (homolytique ou hétérolytique), la quantification de la stabilité relative des produits dissociés (hydroxyles au premier, deuxième ou troisième voisin) et le lien entre ces stabilités et l'influence des liaisons hydrogènes.

L'approche théorique a permis également de mettre en évidence l'abaissement des barrières d'activation suite à l'insertion de dopants dans la Cérine.

Les modèles et la méthodologie développés au cours de ce travail pourront être utilisés pour aborder l'étude de l'activation d'autres combustibles tels que CO et CH_4 sur la Cérine pure ou dopée.

Bibliographie

[1] B. Multon, «Production d'énergie électrique par sources renouvelables, Techniques de l'Ingénieur, traité,» pp. 1-134, 1999.

[2] Agence internationale de l'énergie, «World Energy Outlook,» pp. 1-8, 2016.

[3] W. E. Tratras Contis, «Global Issues, Local Solutions. In Chemistry without Borders: Careers, Research, and Entrepreneurship,» pp. 57-76, 2016.

[4] S. n. 2.-2. Association NégaWatt, pp. 1-48, 2017.

[5] C. LALANNE, «Synthèse et mise en forme de nouveaux matériaux de cathode pour piles ITSOFC : réalisation et tests de cellules, Thèse Physico-Chimie de la Matière Condensée,,» Université de Bordeaux,, Bordeaux , 2005.

[6] Hyacinth, « Acceptation de l'hydrogène dans la phase de transition,,» pp. 1-7, 2013,.

[7] AFHYPAC, «Association française pour l'hydrogène et les piles à combustible, Production d'hydrogène par électrolyse de l'eau, Mémento de l'Hydrogène,,» pp. 1-12, 2017.

[8] K. Merouani et M. Becherif, «Energy management of fuel cell-battery hybrid electric vehicle based on frequency separation : Experimental results using a fuel cell emulator, Electrimacs,,» pp. 379-384, 2014,.

[9] K. Bettayeb, « Les défis de la voiture à hydrogène, CNRS Le Journal,,» *CNRS Le Journal*, , pp. 1-2, 2017.

[10] S. Markgraf et M. Hörenz, «Alkaline fuel cells running at elevated temperature for regenerative fuel cell system applications in spacecrafts, J. Power Sources,» n° %1201, pp. 236-242, 2012.

[11] W. R. Grove, « On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinium,» *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, (3rd Series),* vol. 14, n° %1 1839, p. 127.

[12] C. Schoenbein, «On the Voltaic Polarization of certain Solid and Fluid Substances,» *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science, (3rd Series),* vol. vol. 14, n° %11839, p. 43.

[13] Langer et L. Mond, «A New Form of Gas Battery,» *Proceedings of the Royal Society of London,* vol. 46, n° %11889, p. 296.

[14] K. Charles et W. Wittkopf, «World Politics. Trends and Transformations,» *London, Thomson Learning*, vol. 10th edition, 2006.

[15] B. T, «The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell,» *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 52, n° %14, p. 301, 1960.

[16] Preis et E. Baur, «Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern,» *Zeitung für Elektrochemie,* vol. 43, p. 727, 1937.

[17] F. A, «Fuel cell handbook. Van Nostrand Reinhold,» 1989.

[18] A. Aguadero et L. Fawcett, «Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices,» *Material Science*, vol. 47, n° %19, p. 3925, 2012.

[19] F. T. Bacon, «The High Pressure Hydrogen-Oxygen Fuel Cell,» *Industrial Engineering Chemistry*, vol. 52, n° %14, p. 301, 1960.

[20] A. Aguadero et L. Fawcett, «Materials development for intermediate-temperature solid oxide electrochemical devices,» *Material Science*, vol. 47, n° %19, p. 3925, 2012.

[21] V. Kharton et B. Marques, «Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review,» *Solid State Ionics*, vol. 174, n° %11, p. 135, 2004.

[22] J. Ketelaar, «History in Fuel Cell Systems, In L.J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa,» *New York: Plenum Press*, p. 1, 1993.

[23] Y. Teraoka et M. Yoshimatsu, «Oxygen-Sorptive Properties and Defect Structure of Perovskite-Type Oxides,» *Chemistry Letters,* vol. 13, n° %16, p. 893, 1984.

[24] V. Kharton, «Mixed electronic and ionic conductivity of LaCo(M) O3 (M=Ga, Cr, Fe or Ni): III. Diffusion of oxygen through LaCo1−x−yFexNiyO3±δ ceramics,» *Solid State Ionics*, vol. 110, n° %11, p. 61, 1998.

[25] N. Galea, «Density functional theory studies of methane dissociation on anode catalysts in solid-oxide fuel cells: Suggestions for coke reduction,» *Journal of Catalysis,* vol. 247, n° %11, p. 20, 2007.

[26] A. Hornés, «Catalytic properties of monometallic copper and bimetallic copper-nickel systems combined with ceria and Ce-X (X = Gd, Tb) mixed oxides applicable as SOFC anodes for direct oxidation of methane,» *Journal of Power Sources,* vol. 169, n° %11, p. 9, 2007.

[27] R. A, «Electrochemical behaviour and degradation of (Ni,M)/YSZ cermet electrodes (M=Co,Cu,Fe) for high temperature applications of solid electrolytes,» *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 24, n° %16, p. 1355, 2004.

[28] S. Park, «Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell,» *Nature,* vol. 404, n° %16775, p. 265, 2000.

[29] R. Gorte, «Anodes for Direct Oxidation of Dry Hydrocarbons in a Solid-Oxide Fuel Cell,» *Advanced Materials*, vol. 12, n° %119, p. 1465, 2000.

[30] H. Kissinger, «Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis,» *Analytical Chemistry*, vol. 29, n° %111, p. 1702, 1957.

[31] T. Desaunay, «Surface-dependent oxidation of H2 on CeO2 surfaces,» .*Journal of Catalysis*, vol. 297, pp. 193-201, 2013.

[32] T. DESAUNAY, «Approche théorique et expérimentale pour la conception de nouveaux catalyseurs à base de CeO2 pour l'anode des piles à combustible,» THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI - PIERRE ET MARIE CURIE, Paris, 2012.

[33] M. Springborg, «Methods of electronic-structure calculations: from molecules to solids,» édité par Wiley, New york , 2000.

[34] E. Schrödinger, «Ann. Physik,» vol. 79, p. 361, 1926.

[35] A. Leach, «Principles and Applications, Addison Wesley Longman Limited,» *Molecular Modelling*, 1996.

[36] G. L. B. Akdim, «An overview of the all-electron and pseudopotential,» *Cours on LAPW methods, Ohio Supercomputer Center, Columbus*, p. 43212, 2003.

[37] R. V. S. A. Catlow, «"Computer Modelling of Microporous Materials,» *Elsevier*, 2004.

[38] M. Born et J. Oppenheimer, «Ann. Physik,» vol. 84, p. 457, 1927.

[39] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 24, p. 89, 1928.

[40] V. Fock, *Z. Physics*, vol. 61, p. 126, 1930.

[41] K. Hohenberg, «Inhomogeneous Electron Gas,» *Physical Review*, vol. 136, pp. 864-871, Nov 1964.

[42] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, vol. 23, p. 542, 1927.

[43] R. E. Fermi, *Accad. Lincei*, vol. 6, p. 602, 1927.

[44] Sham et W. Kohn, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation E ects,» *Physical Review*, vol. 140, pp. 1133-1138, Nov 1965.

[45] P. A. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc*, vol. 26, p. 376, 1930.

[46] «http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_dft.htm,» [En ligne]. [Accès le 23 Novembre 2019].

[47] B. I. L. L. Hedin, *J. Phys* , vol. C4, p. 2064, 1974.

[48] G. C. D. Ceperley, *Phys. Rev*, vol. 13, p. 3208, 1976.

[49] M. E. C. Adamo, *J. Chem. Phys,* vol. 112, p. 2643, 2000.

[50] J. P. S. Kurth, *J. Quant. Chem,* vol. 75, p. 889, 1999.

[51] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B ,* vol. 33, p. 8822, 1986.

[52] B. A, «Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,» *Physical Review A,* vol. 38, pp. 3098-3100, Sep 1988.

[53] Y. W. J. Perdew, *Phys. Rev. B,* vol. 40, p. 3399, 1989.

[54] Y. W. J. Perdew, *Phys. Rev. B,* vol. 45, p. 13244, 1992.

[55] K. B. J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett,* vol. 77, p. 3865 , 1996.

[56] W. Y. Y. Zhang, *Phys. Rev. Lett,* vol. 80, p. 890, 1998.

[57] S. K. J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett,* vol. 82, p. 5179, 1999.

[58] L. B. H. B. Hammer, «Improved Adsorption Energetics Within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals,» *Phys. Rev. B,* vol. 59, p. 7413–7421, 1999.

[59] A. R. J. Perdew, «Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces,» *Phys. Rev. Lett,* vol. 100, p. 136406, 2008.

[60] J. P. H. Monkhorst, *Phys. Rev. B 13,* p. 5188, 1976.

[61] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B,* vol. 41, p. 7892, 1990.

[62] G. Kresse, *Phys. Rev. B,* vol. 48, p. 13115, 1993.

[63] T. K, «Band theory of insulating transition-metal monoxides : Band-structure calculations,» *Physical Review B,* vol. 30, pp. 4734-4747, Oct 1984.

[64] C. A, «N. J. Mosey anAb initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations,» *Physical Review B,* vol. 76, pp. 123-155, 2007.

[65] M. S, «Quasiparticle energy bands of transition-metal oxides within a model GW scheme,» *Physical Review B,* vol. 55, pp. 13494-13502, May 1997.

[66] G. A, «Electronic Structure of NiO in the GW Approximation,» *Physical Review Letters,* vol. 74, pp. 3221-3224, Apr 1995.

[67] A. Svane, «Transition-metal oxides in the self-interaction corrected density-functional formalism,» *Physical Review Letters,* vol. 65, pp. 1148-1151, Aug 1990.

[68] Manghi et C, «Three-body scattering theory of correlated hole and electron states,» *Physical Review B,* vol. 50, pp. 2061-2074, Jul 1994.

[69] G. T, «E ect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO,» *Physical Review B,* vol. 61, pp. 5194-5201, Feb 2000.

[70] V. Anisimov, «First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems : the LDA+ U method,» *Journal of Physics Condensed Matter,* vol. 9, n° %14, pp. 767-808, 1997.

[71] S. Dudarev, «Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide : An LSDA+U study,» *Physical Review B,* vol. 57, pp. 1505-1509, Jan 1998.

[72] A. Liechtenstein, «Density-functional theory and strong interactions : Orbital ordering in Mott-Hubbard insulators,» *Physical Review B,* vol. 52, pp. 5467-5470, Aug 1995.

[73] S. Dudarev, «Surface states on NiO (100) and the origin of the contrast reversal in atomically resolved scanning tunneling microscope images,» *Physical Review B,* vol. 56, pp. 4900-4908, Aug 1997.

[74] M. N, «Rotationally invariant ab initio evaluation of Coulomb and exchange parameters for DFT+U calculations,» *Journal of Chemical Physics,* vol. 129, p. 014103, 2008.

[75] G. Rollmann, «First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite,» *Physical Review B,* vol. 69, p. 165107, Apr 2004.

[76] A. Rohrbach, «Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia : Inuence of strong electronic correlations,» *Physical Review B,* vol. 70, p. 125426, 2004.

[77] S. P, «Electronic Structure of Materials,» *Oxford Science Publications,* 1993.

[78] P. Blöchl, «Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations,» *Physical Review B,* vol. 49, pp. 16223-16233, 1994.

[79] R. Bader, «Bonded and nonbonded charge concentrations and their relation to molecular geometry and reactivity,» *Journal of the American Chemical Society,* vol. 106, pp. 1594-1605, 1984.

[80] B. W, «A quantum theory of molecular structure and its applications,» *Chemical Reviews,* vol. 91, pp. 893-928, 1991.

[81] E. Sanville, «Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation,» *Journal of Computational Chemistry,* vol. 28, pp. 899-908, 2007.

[82] W. Tang, «A grid-based Bader analysis algorithm without lattice bias,» *Journal of Physics: Condensed Matter,* vol. 21, n° %1084204, 2009.

[83] G. Henkelman, «A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths,» *The Journal of Chemical Physic,* vol. 113, n° %122, pp. 9901-9904, 2000.

[84] G. Kresse, «Condens. Matter,» vol. 6, p. 8245, 1994.

[85] G. Kresse, *Phys. Rev. B,* vol. 47, p. RC558, 1993.

[86] G. Kresse, *Phys. Rev. B,* vol. 11169, p. 54, 1996.

[87] G. Kresse, «., 6 (1996)15.,» *Computat. Mat. Sci,* vol. 6, p. 15, 1996.

[88] M. D, *Phys. Rev B,* vol. 1140, p. 140, 1965.

[89] J. Perdew, *Phys.Rev,* vol. 6671, p. 46, 1992.

[90] J. Perdew, *Phys. Rev. B,* vol. 5048, p. 23, 1981.

[91] J. Perdew, *Phys. Rev. B,* vol. 13244, p. 45, 1992.

[92] B. Diawara, Modelview, Paris: ENSCP-IRCP, November 2015.

[93] B. DIAWARA, «LOGICIEL MODELVIEW,» 01 01 2015. [En ligne]. Available: http://www.modelview.fr/. [Accès le 28 02 2018].

[94] S. B, Catalyst Supports and Supported Catalysts, USA: Butterworth Publisher, 1987.

[95] T. A, *Catalalyse .Revue,* vol. 38, p. 439, 1996.

[96] S. L, Introduction à la chimie du solide, Paris: Edition. Masson, 1997.

[97] S. Bernal et J. Calvino, *Applied Catalysis B, Environmental,* vol. 16, pp. 127-138, 1998.

[98] D. Andersson, *Phys. Rev. B,* vol. 035109, p. 75, 2007.

[99] A. Gotte, *Surf. Scien,* vol. 552, pp. 273-280, 2004.

[100] M. M, «Solid State Ionics,» vol. 129, pp. 63-94, 2000.

[101] T. Tabakova, «A comparative study of nanosized IB/ceria catalysts for low-temperature water-gas shift reaction,» *Applied Catalysis A,* vol. 298, pp. 127-143, 2006.

[102] X. Zhang, «Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO2 catalysts for CO oxidation,» *Chemical Engeneering Journal,* vol. 229, pp. 522-532, 2013.

[103] A. Trovarelli, «Catalyse,» *Rev. Sci. Eng. ,* vol. 38, n° %136, p. 439, 1996.

[104] K. Hermansson, «Chemical Physico,» *Letters,* p. 335.

[105] M. Ozawa, *Catalysis Today,* vol. 50, pp. 329 - 342, 1999.

[106] N. Y, *J. Phys. Chem. B,* vol. 11673, p. 107, 2003.

[107] M. Ozawa, *Journal of Alloys and Compounds,* Vols. %1 sur %2275-277, pp. 886 - 890, 1998.

[108] S. Hamoudi, *Catalysis Today,* vol. 62, pp. 379 - 388, 2000.

[109] H. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 32, pp. 195 - 204, 2001.

[110] S. Imamura, *Applied Catalysis A: General,* vol. 192, p. 221 – 226, 2000.

[111] S. Hussain, *Applied Catalysis B: Environmental,* vol. 34, pp. 1-9, 2001.

[112] A. Alberto, «Tetrahedron,» *Applied Catalysis A,* vol. 62, p. 6666 – 6672, 2006.

[113] T. Fernandez, «Redox interplay at copper oxide-(Ce,Zr)Ox interfaces: influence of the presence of NO on the catalytic activity for CO oxidation over CuO/CeZrO4,» *Journal of Catalysis,* vol. 2014, n° %12, pp. 261-272, 2003.

[114] C. Binet, *J. Phys. Chem C,* vol. 98, pp. 63-92, 1994.

[115] T. Fernández, «Hydrogen activation, diffusion, and clustering on CeO2(111),» *Chem. Phys. Chem.,* vol. 141, July 2014.

[116] M. Garcia, «Homolytic Products from Heterolytic Paths in H2 Dissociation on Metal Oxides: The Example of CeO2,» *Chem. Phys. Chem.,* p. 118, 2014.

[117] N. F, «Effects of Thermal Fluctuations on the Hydroxylation and Reduction of Ceria Surfaces by Molecular H2.,» *J. Phys. Chem. C,* vol. 119, p. 21567−21573., 2015.

[118] X. W. K. Werner, «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, n° %148, p. 17608–17616, 2017.

[119] H. T. Chen, «A Theoretical Study of Surface Reduction Mechanisms of CeO2 (111) and (110) by H2,» *ChemPhysChem,* vol. 8, n° %16, p. 849, 2007.

[120] Z. Huang, «Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO2 from Theoretical Perspectives.,» *ACS Catalysis,* vol. 8, n° %11, p. 546–554, 2017.

[121] M. O, «Breaking H2 with CeO2: Effect of Surface Termination.,» *ACS Omeg,* vol. 11, n° %13, p. 16063–16073, 2018.

[122] H. Monkhorst, «Special points for Brillouin-zone integrations,» *Physical Review B,* vol. 13, n° %112, p. 5188, 1976.

[123] F. T, «Insight into the Adsorption of Water on the Clean CeO2(111) Surface with van der Waals and Hybrid Density Functionals,» *J. Phys. Chem. C,* vol. 116, p. 13584−13593, 2012.

[124] S. Patl, *Appl. Phys. Lett,* vol. 88, p. 243110, 2006.

[125] G. P, *J. Surf. Sci. Rep,* vol. 62, p. 219, 2007.

[126] D. S. J, «Hybrid Functionals Applied to Rare-Earth Oxides: The Example of Ceria.B,» *Phys. Rev. B,* vol. 75, p. 045121−10, 2007.

[127] P. Tasker, *J. Phys.,* vol. 12, p. 4977, 1979.

[128] D.Mullins, «Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111),» *Surfaces. Sciences,* vol. 186, p. 429, 1999.

[129] M. Branda, «On the difficulties of present theoretical models to predict the oxidation state of atomic Au adsorbed on regular sites of CeO2_(111),» *the journal of chemical physics,* vol. 094702, p. 131, 2009.

[130] M. Baudin, *Surfaces Sciences,* vol. 468, pp. 51-61, 2000.

[131] Y. Pan, *Adv. Mater. Interfaces,* vol. 1, pp. 400-404, 2014.

[132] Z. Q. Huang, «Understanding All-Solid Frustrated-Lewis-Pair Sites on CeO2 from Theoretical Perspectives,» *ACS Catal,* vol. 546−554, n° %18, p. 2018, 2018.

[133] M. Capdevila, *Nat. Mater,* vol. 16, pp. 328-334, 2017.

[134] S. Hong, *Journal of Catalysis,* vol. 38, p. 1138–1147, 2017.

[135] C. Binet, *J. Phys. Chem.,* vol. 98, p. 6392, 1994.

[136] R. G, «Structural, redox,» , *Bulletin of the Catalysis Society of India,* vol. 2, pp. 122-134., 2003.

[137] B. Yan, «Controlled synthesis of CeO2 nanoparticles using novel amphiphilic cerium complex precursors,» *Journal of Nanoparticle Research,* vol. 10, pp. 1279-1285, 2008.

[138] L. Jadhav, *Journal of Alloys and Compounds,* vol. 506, pp. 739-744, 2010.

[139] C. Kumar, «Nanostructured Thin Films and Surfaces Wiley-VCH,» 2010.

[140] D. Sheehan, «Physical Biochemistry : Principles and Applications,» *John Wiley Sons,* 2009.

[141] A. GRISHIN, «Réactivité interfaciale des composés à base de CeO2 dans des dispositifs électrochimiques hybrides fonctionnant à haute température,» Thèse doctorale à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, Paris, 2019.

[142] N. G. B. Bassou, «High-throughput approach to the catalytic combustion of diesel soot II:Screening of oxide-based catalysts,» *Catalysis Today, 2011,* vol. 159, pp. 138-143, 2011.

[143] T. S. K. Eguchi, «Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells,» *Solid State Ionics,* vol. 52, p. 165–172, 1992.

[144] J. A. Kilner, «Fast anion transport in solids,» *Solid State Ionics* , vol. 8, p. 201–207, 1983.

[145] R. Gerhard et A. Nowick, *Solid State Ionics,* vol. 5, p. 547, 1981.

[146] J. Kilner, *Solid State Ionics,* vol. 8, p. 201, 1983.

[147] Ž. P, «Influence of composition and oxygen-vacancy ordering on lattice parameter and elastic moduli of Ce1-Gd O2-/2: A theoretical study.,» *Scripta Materialia,* vol. 158, p. 126–130, 2019.

[148] P. Žguns, «Phase diagram and oxygen–vacancy ordering in the CeO2–Gd2O3 system: a theoretical study.,» *Physical Chemistry Chemical Physics,* vol. 20, n° %117, p. 11805–11818, 2018.

[149] P. Žguns, «Ordering and phase separation in Gd-doped ceria: a combined DFT, cluster expansion and Monte Carlo study,» *Phys. Chem. Chem. Phys,* vol. 39, n° %119, p. 26606–26620, 2017.

[150] E. Shin, «Polarization mechanism of high temperature electrolysis in a Ni–YSZ/YSZ/LSM solid oxide cell by parametric impedance analysis.,» *Solid State Ionics,,* vol. 232, p. 80–96, 2013.

[151] P. Dholabhai, «A blend of first-principles and kinetic lattice Monte Carlo computation to optimize samarium-doped ceria.,» *Journal of Materials Science,,* vol. 21, n° %147, p. 7530–7541, 2012.

[152] D. Wang, *Solid State Ionics,* vol. 2, pp. 95-105, 1981.

[153] A. RINGUEDÉ, ««Synthesis, characterizationtion and electrical properties of LaSrCo FeO/Gd–CeO thin films (500 nm)»;,» *Journal of Materials Chemistry,* vol. 2, p. 6448–6455, 2014.

[154] G. MULLER, ««Discussion on a percolating conducting network of a composite thin-film electrode (1m) for micro-solid oxide fuel cell application»,» *Langmuir,* vol. 30, p. 8889–8897, 2014.

[155] G. MULLER, *Conception, élaboration et caractérisation de matériaux de composition et de microstructure innovants pour les micro-piles à combustible à oxyde solide*, PARIS: Thèse de doctorat ; Université Pierre et Marie Curie , 2012.

[156] N. Skorodumova, *,Phys.Rev.Let, 89,* vol. 4, p. 166601, 2002.

[157] A. Catlow, «Atomistic mechanisms of ionic transport in fast-ion conductors,» *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions,* vol. 86, pp. 1167-1176, 1990.

[158] S. P. M.Nolan, *Surface Science,* vol. 595, p. 223, 2005.

[159] G. M.Nolan, *The Journal of Physical Chemistry B ,* vol. 110, p. 16600, 2006.

[160] S. M.Nolan, *Surface Science,* vol. 576, p. 217, 2005.

[161] J. Morgan, *J. Phys. Chem. C,* vol. 113, p. 7322, 2009.

[162] S. P. M.Nolan, *The Journal of Physical Chemistry B,* vol. 110, p. 2256, 2006.

[163] P. Lambrecht, «Electronic structure of rare-earth nitrides using the LSDA+U approach: Importance of allowing 4f orbitals to break the cubic crystal symmetry,» *PHYSICAL REVIEW B,* vol. 75, pp. 045-114, 2007.

[164] A. R. G. Rollmann, «First-principles calculation of the structure and magnetic phases of hematite,» *Physical Review B,* vol. 69, p. 165107, Apr 2004.

[165] A. Rohrbach, «Ab initio study of the (0001) surfaces of hematite and chromia : Inuence of strong electronic correlations,» *Physical Review B,* vol. 70, p. 125426, 2004.

[166] K. A, «Vapor-phase catalytic dehydration of terminal diols,» *Catalysis Today,* vol. 164, p. 419–424, 2011.

[167] B. Antic, «Effects of O2+ ions beam irradiation on crystal structure of rare earth sesquioxides,» *Applied Surface Science,* vol. 255, p. 7601–7604, 2009.

[168] S. B. A. Thiess, «Systematic study of the exchange interactions in Gd-doped GaN containing N interstitials, O interstitials, or Ga vacancies,» *PHYSICAL REVIEW B,* vol. 92, pp. 104-418, 2015.

[169] T. Chen, «First-Principles Study of CO Adsorption and Oxidation on Ru-Doped CeO2(111) Surface,» *J. Phys. Chem. C,* vol. 116, p. 6239−6246, 2012.

[170] K. R et L. Scanlon, *J. Phys. Condens. Matt.,,* vol. 21, pp. 405-502, 2009.

[171] F. S, *Phys. Rev. B,* vol. 71, pp. 041-102, 2005.

[172] Z. Yang et X. Woo, *J. Chem. Phys,* vol. 120, p. 7741, 2004.

[173] D. Lyons et M. Ryan, *J. Mater. Chem. 2002*, vol. 12, p. 1207, 2002.

[174] M. Lyons, *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, p. 4607, 2003.

Annexe : Détails techniques du code VASP

VASP utilise 4 fichiers d'entrée :

- POSCAR: ce fichier contient des informations sur la géométrie de la cellule et la position des ions.
- INCAR: c'est le fichier central des fichiers d'entrée, car c'est à partir de ce fichier qu'il est possible de déterminer la nature de ce qu'on fait et la méthode utilisée. En effet, il contient les paramètres précisant l'état électronique du système, la fonctionnelle utilisée (dans notre cas PBE) et l'algorithme utilisé pour l'optimisation géométrique ainsi que le nombre maximal de cycles d'optimisation.
- POTCAR: ce fichier contient le pseudo potentiel de chaque atome utilisé dans le calcul. Il contient aussi les informations concernant chaque atome (exemple : la masse, la valence, l'énergie de référence et l'énergie de cut-off).
- KPOINTS: dans ce fichier on trouve les subdivisions de points k choisis pour décrire le système étudié. Ce choix doit être adapté à la forme de la cellule.

Les fichiers de sortie sont

- OUTCAR: c'est le fichier qui donne l'énergie totale du système en utilisant les quatre fichiers d'entrée et il comprend aussi les étapes du calcul.
- CONTCAR: c'est le fichier similaire au POSCAR mais dans celui-ci on retrouve la position des ions après relaxation (est mentionnée dans INCAR).
- CHGCAR: ce fichier contient la densité de charge électronique dans l'espace 3D.
- PROCAR: on trouve pour chaque bande la localisation atomique et orbitalaire des électrons.
- EIGENVAL: ce fichier contient les valeurs propres de Kohn-Sham c'est à dire le niveau énergétique des différentes bandes et cela pour chaque valeur de points k.
- OSZICAR: ce fichier donne des informations concernant la vitesse de convergence du calcul.
- DOSCAR: ce fichier contient les densités d'état de tout le système puis par atome.
- WAVECAR: ce fichier donne les ondes planes qui ont été calculées.
- LOCPOT: contient le potentiel d'un électron dans chaque parallélépipède du quadrillage.
- IBZKPT: donne le détail des points k utilisés lors du calcul.

TITRE :

Modélisation DFT des propriétés catalytiques de la Cérine utilisée comme matériaux d'interface dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

RÉSUMÉ

Une double approche théorique et expérimentale est développée depuis de nombreuses années au sein de l'équipe I2E, afin de mettre au point des matériaux à base de cérine pur ou dopée en tant que matériaux d'interface permettant d'améliorer les propriétés catalytiques des anodes des SOFC.

L'approche expérimentale a été mise en œuvre pour synthétiser des nanoparticules d'oxyde de cérium pure (baguette, cube ou octaèdre) exposant respectivement les surfaces (110), (100) et (111). La TPR (réduction en température programmée) a été utilisée pour déterminer la température de réduction de la cérine par activation de l'hydrogène en fonction de son orientation cristalline, et d'accéder à des données cinétiques. Les résultats obtenus ont montré que l'orientation (100) était la plus réactive, suivie de la (110), puis de la (111) la moins réactive.

Sur la base de ces résultats expérimentaux, nous avons utilisé une approche DFT pour étudier la première étape de l'activation de l'hydrogène sur une surface pure de CeO_2, à savoir pour chaque orientation cristallographique, l'adsorption de la molécule sur la surface puis sa dissociation pour former des groupes hydroxyles : géométrie et énergie d'adsorption des états moléculaires et dissociés, chemin réactionnel conduisant de l'adsorption à la dissociation et les énergies d'activation correspondantes. Grâce à la méthode de NEB (*Nudged Elastic Band*), les énergies d'activation ont pu être calculées et l'ordre de réactivité global (100) > (110) > (111) avec des valeurs respectives de : 0.41; 0.72 et 1.03 eV a été démontré. Ces résultats sont en accord avec les résultats expérimentaux. Nos résultats montrent de manière concluante que la dissociation peut être (hétérolytique/ homolytique) sur chacune des surface en fonction du choix de l'état initial et de l'état final.

Ensuite des calculs ont été effectués sur la surface (111) moins réactive, pour évaluer l'effet d'une série de dopants (Yttrium, Samarium) sur la structure électronique des surfaces avec ou sans lacune et dans le cas de l'Yttrium, sur le mécanisme de l'activation de l'hydrogène et les énergies d'activation correspondantes. Ainsi les calculs ont montré qu'avec la surface dopée, l'énergie d'activation est plus faible que celle de la surface non dopée.

Mots Clés : SOFC, Cérine, dopée, hydrogene, DFT.

ABSTRACT

A double theoretical and experimental approach has been developed for many years within the I2E team, in order to develop materials based on pure or doped ceria as interface materials allowing the catalytic properties of SOFC anodes.

The experimental approach was implemented to synthesize nanoparticles of pure cerium oxide (rod, cube or octahedron) exposing surfaces (110), (100) and (111) respectively. TPR (programmed temperature reduction) was used to determine the reduction temperature of ceria by activation of hydrogen according to its crystal orientation, and to access kinetic data. The results obtained showed that orientation (100) was the most reactive, followed by (110), then by (111) the least reactive.

On the basis of these experimental results, we used a DFT approach to study the first step of the activation of hydrogen on a pure surface of CeO2, namely for each crystallographic orientation, the adsorption of the molecule on the surface then its dissociation to form hydroxyl groups: geometry and energy of adsorption of the molecular and dissociated states, reaction path leading from adsorption to dissociation and the corresponding activation energies. Thanks to the NEB (Nudged Elastic Band) method, the activation energies could be calculated and the global reactivity order (100)> (110)> (111) with respective values of: 0.41; 0.72 and 1.03 eV has been demonstrated. These results are in agreement with the experimental results.

Our results show conclusively that the dissociation can be (heterolytic / homolytic) on each of the surfaces depending on the choice of the initial state and the final state.

Then calculations were carried out on the less reactive surface (111), to evaluate the effect of a series of dopants (Yttrium, Samarium) on the electronic structure of the surfaces with or without gap and in the case of Yttrium, on the mechanism of activation of hydrogen and the corresponding activation energies. So the calculations showed that with the doped surface, the activation energy is lower than that of the undoped surface.

Key Words: SOFC, Ceria, doped, hydrogen, DFT.