

DFT+U 方法研究 Ni 掺杂对 CeO₂ 结构和储放氧性能影响

王欣全, 沈美庆, 王 军

天津大学化工学院, 绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072

摘要 钪基材料具有优异的储放氧性能和催化活性, 在当今催化领域有着广泛的应用。本研究通过 DFT+U 方法计算了 Ni 掺杂引起的 CeO₂ 局域结构及全局结构扰动, 并分析了原子位置排布与储放氧性能之间的构效关系。当 Ni 以间隙位形式进入 CeO₂ 晶胞时, Ni 具有四面体配位特征, 部分氧离子远离其初始位置, 向类间隙位移动; 在产生氧空位之后, 全局结构弛豫现象明显。当 Ni 以取代位形式进入 CeO₂ 晶胞时, Ni 具有八面体配位特征, 与纯 NiO 结构类似; 在产生氧空位之后, 由 Ni 及其最近邻氧离子构成的局域空间发生扩张。结合氧空位生成能计算结果, 间隙位 Ni 离子对储放氧性能的促进较小, 取代位 Ni 离子可促进体系自发产生氧空位。

关键词 氧化钪; 过渡金属改性; 原子位置扰动; 储放氧; 密度泛函理论

中图分类号 O641.12[†]

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.01.01

Steric Effects on the Enhanced Oxygen Storage Capacity of Ni Point Defects in Ceria: A First-principles DFT+U Study

WANG Xinquan, SHEN Meiqing, WANG Jun

Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China

Abstract First-principles density functional theory calculations with the inclusion of on-site Coulomb interaction for the Ce^{4f} and Ni^{3d} electrons (DFT+U) are used to study the effects on the atomistic structures induced by the doping of bulk ceria (CeO₂) with Ni atoms at substitutional (S) and interstitial (I) lattice sites. It has been found that for Ce_{0.97}Ni_{0.03}O₂-S system, the local structure around dopant possesses octahedral symmetry and expands after the formation of oxygen vacancy; while for Ce_{0.97}Ni_{0.03}O₂-I system, the local structure around dopant possesses tetrahedral symmetry and shrinks after the formation of oxygen vacancy. Furthermore, based on the analysis of global displacement, it has been found that the atomic relaxation has been accomplished before the formation of oxygen vacancy for Ce_{0.97}Ni_{0.03}O₂-S system, which indicates the possibility of simultaneous formation of the oxygen vacancies around substitutional dopant sites.

Keywords CeO₂; transition metal doped; steric effect; oxygen storage capacity; DFT+U

0 引言

日益严格的机动车排放法规, 对中国城市机动车尾气污染防治提出了迫切的技术需求。在机动车运行过程中, 工况复杂多变, 空燃比在理想值附近快速振荡, 频率约为 1Hz。钪基材料具有卓越的储放氧性能, 其可在富燃条件下(贫氧)释

放氧气, 促进 CO 和 HC 的氧化; 在稀燃条件下(富氧), 从 O₂, NO_x 和 H₂O 中储存多余的氧种, 促进 NO_x 的还原。在钪基材料的作用下, 尾气组成得到了有效缓冲, 稳定在理论空燃比附近, 使三效催化剂的催化活性明显提高^[1-2]。Ce 及其氧化物的很多不寻常特性, 均起源于 4f 电子之间的强相关作用, 以及

收稿日期: 2010-12-15

基金项目: 高等学校学科创新引智计划项目(B06006)

作者简介: 王欣全, 博士后, 研究方向为环境催化, 电子信箱: wangxinquan@tju.edu.cn; 沈美庆(通信作者), 教授, 研究方向为环境催化方向理论及应用研究, 电子信箱: mqshen@tju.edu.cn

4f 能带与导带的混合。通过 X 射线光电子吸收能谱 (XPS), 研究铈基材料的电子结构发现^[3], 部分还原的 CeO_{2-x} 处于 CeO_2 与 Ce_2O_3 的“中间态”^[4]; 氧空位出现之后, 遗留在体系中的补偿电子, 被引入到近邻 Ce^{4f} 空带。 Ce^{4f} 电子的局域-离域态变换难易程度, 决定了铈基材料氧化还原能力的高低。

在实际应用中, 纯 CeO_2 存在两个弊端: ① 温烧结导致立方萤石结构破坏, 储放氧性能下降甚至消失; ② 氧空位含量相对较少, 氧离子电导率相对较低。近年来, 研究者通过掺杂不同元素改善 CeO_2 的储放氧性能。低价态离子 (如 Pr^{3+} 和 Tb^{3+}), 可以降低氧迁移活化能^[5]; 半径相对较小的离子 (如 Zr^{4+}), 可以降低 $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ 还原反应所需能量, 提高 CeO_2 的热稳定性^[6]。低价态和小尺寸掺杂离子对材料属性和缺陷反应能量^[7]均有影响, 因此可考虑向 CeO_2 晶格中引入小尺寸、低价态金属, 以改善 CeO_2 的储放氧性能。过渡金属具有半径小、变价性强的特点, 同时, 过渡金属具有与贵金属类似的 d 电子层结构, 在减少贵金属用量上具有很大的潜力, 是理想的掺杂元素。而近来研究也发现, 第八主族过渡金属 ($\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) 掺杂 CeO_2 具有很好的活性和稳定性^[8-9]。当前普遍认为, 过渡金属与 Ce 的协同作用是促进氧化还原活性的关键因素, 但对于过渡金属半径效应引起的结构扭曲现象尚存在争论。众所周知, 基于 Pauling 第一规则 (配位多面体规则), 通过改变阴阳离子半径比, 调变阳离子配位数, 可以使晶格离子发生短程和长程重排。然而, 由于实验条件等客观因素的限制, 目前仍无法给出过渡金属引起的结构变化与催化活性之间的构效关系。

在实验研究迅速发展的同时, 基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理 (ab initio) 理论研究在催化领域的应用日益成熟。由于其可对原子尺度的晶体结构和电子行为进行精确的预测, 将材料属性与催化活性关联, 近来被广泛应用于非均相催化剂的催化反应机制研究。从理论上, DFT 是严谨完备的理论体系, 但在传统的密度泛函理论框架中, 对电子的交换相关作用进行了均匀电子气近似, 无法完全消除 Ce^{4f} 强相关电子之间的库仑自相互作用, 使得 Ce^{4f} 波函数极易趋于离域化。在实际计算中, Ce^{4f} 的局域化本质往往被离域解所掩盖, 并进一步影响其对原子排布的预测能力。

为了解决上述问题, 人们对 DFT 理论进行了改进, 通过投影方法提取 Ce^{4f} 电子的交换相关能算符, 并用 Hubbard 模型推导出的能量表达形式将其取代^[10], 即 DFT+U 方法。这类方法通过从哈密顿模型中提取额外能量泛函, 引入或改进电子相互作用的表达形式。尽管形式多样, 但其理论结构和技术细节基本一致, 均使用平均场 Hubbard 项校正局域密度近似 (LDA) 或广义梯度近似 (GGA) 能量, 改进了电子相关效应的描述方式。

本研究采用 DFT+U 方法, 在综合考虑 Ce^{4f} 和 Ni^{3d} 电子强相互作用的条件下, 考查了 Ni 位于间隙位或取代位时引起的原子位置扭曲现象, 提出了局域结构扭曲对 CeO_2 储放氧性能的促进机制。

1 计算方法和模型构建

使用自旋极化的 DFT, 平面波基组以及电荷截断能为 30Ry 和 300Ry, 电子与离子之前的相互作用通过超软赝势描述, 价电子结构为 $\text{Ce}: 5s^2, 5p^6, 4f^1, 5d^1, 6s^2, \text{Ni}: 3d^9, 4s^1, \text{O}: 2s^2, 2p^4$ 。布里渊区积分使用 Monkhorst-Pack 格子, 采用 $2 \times 2 \times 2$ 的 k 点, 高斯剪切能量为 0.005Ry。根据 Cococcioni 和 de Gironcoli 构建的表达式^[10], 描述 Hubbard U 对于能量泛函的贡献。进行几何优化时, 每个原子上的力小于 $0.05 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。

体相 CeO_2 具有立方萤石结构, 每个 Ce^{4+} 被 8 个等价的 O^{2-} 配位 (8 个 O^{2-} 形成立方体), 而每个 O^{2-} 被 4 个 Ce^{4+} 配位 (4 个 Ce^{4+} 离子形成四面体), $\text{Ce}-\text{O}$ 键长为 2.34\AA ^[8-10]。在此基础上, 构建了 $2 \times 2 \times 2$ 的 96 原子尺寸超晶胞模型, 并通过取出 1 个中性氧原子, 构建 CeO_{2-x} 缺陷模型, 氧空位浓度为 0.03125。掺杂体系假设为固定立方结构, 晶胞常数基于简单立方晶胞的优化结果, 最小的掺杂-掺杂距离为 10.966\AA , 可有效屏蔽超晶胞之间的氧空位, 即氧空位相互作用。

在构建铈镍固溶体晶胞模型过程中, 基于 CeO_2 立方萤石结构的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞模型, 通过使用 1 个 Ni 原子取代 1 个 Ce 原子构建取代位模型, 通过将 1 个 Ni 原子放置于由 8 个氧离子构建的亚晶胞中心位置构建间隙位模型。如图 1 所示, 含氧空位的取代型铈镍固溶体用 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-S}$ 表示, 含氧空位的间隙型铈镍固溶体用 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-I}$ 表示。红、绿、灰色球分别表示 O, Ni, Ce 离子, 蓝色球表示氧空位, 黄色球表示掺杂离子最近邻的氧离子。

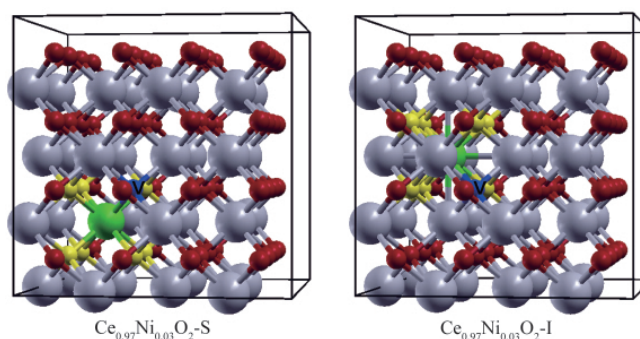


图 1 铈镍固溶体晶胞模型

Fig. 1 Models for $\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ solid solutions

2 结果与讨论

2.1 Ni 掺杂对氧空位产生能的影响

通常情况下, 在产生氧空位之后, O^{2-} 离子遗留在体系中的 2 个额外电子会局域于 2 个 Ce^{4+} 的 4f 空能带, 将其还原为 Ce^{3+} 。同时, 由于氧空位的产生, 晶体结构将处于亚稳态, 弛豫过程亦需要外界提供一定的能量。氧空位产生过程所需能量 E_{vac} 可通过以下公式计算得到:

$$E_{\text{vac}} = E(\text{cell}_{\text{vac}}) + 1/2E(\text{O}_2) - E(\text{cell}) \quad (1)$$

其中, $E(\text{cell}_{\text{vac}})$ 和 $E(\text{cell})$ 分别为对超晶胞 (含/不含氧空位) 进行结构弛豫之后的体系总能量, E_{vac} 为正值时表示产生氧空

位需要提供额外能量,此值越低,氧空位越容易产生,材料的氧化还原能力越强。

计算结果表明,纯 CeO_2 的 E_{vac} 值等于 3.32eV/空位,与当前的实验报道一致,验证了计算方法的可靠性。对于 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-S}$ 和 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-I}$ 体系,其 E_{vac} 分别为 -0.14eV/空位和 2.81eV/空位。即当 Ni 以取代位的方式进入 CeO_2 晶格时,氧空位会自发产生,而以间隙位的形式进入 CeO_2 晶格时,氧空位生成能仅降低了 0.51eV。由此可见,Ni 的不同掺杂形式,对钕基材料储放氧能力的促进程度明显不同。

2.2 Ni 掺杂对原子位置排布的影响

2.2.1 间隙型 Ni 掺杂模型对局域原子位置排布的影响

对于四配位、六配位和八配位的 Ni 离子,其离子半径分别为 0.55,0.69 和 0.83Å。Ni 的离子半径远远小于 Ce^{4+} 的离子半径 (0.97Å)。根据计算结果发现,掺杂离子 Ni 进入 CeO_2 晶格之后,引起了剧烈的局域结构扭曲,配位数发生了明显变化。图 2 展示了 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-I}$, $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{1.97}\text{-I}$, $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-S}$ 和 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{1.97}\text{-S}$ 四类模型的 Ni 离子局域原子位置重排情况。绿色球表示 Ni 离子,红色球表示向 Ni 离子移动的氧离子 (O_T),蓝色球表示远离 Ni 离子的氧离子 (O_A),红色虚线圆形表示产生氧空位的位置。对于不含氧空位的 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-I}$ 和 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-S}$ 模型,通过与 CeO_2 立方萤石结构对比得到其原子位置变化;对于含有氧空位的 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{1.97}\text{-I}$ 和 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_{1.97}\text{-S}$ 模型,通过与未产生氧空位的模型弛豫结果对比得到其阴阳离子键长变化。

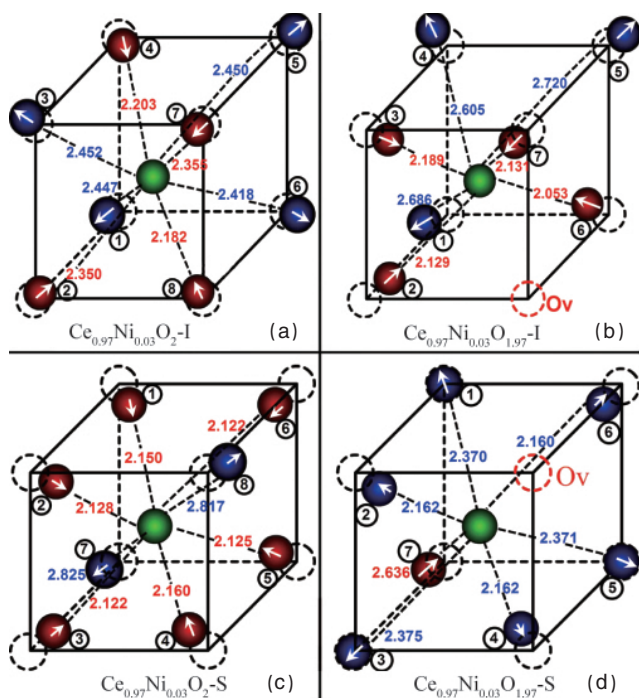


图 2 掺杂离子 Ni 和氧空位引起的局域结构扭曲

Fig. 2 Local distortion around Ni introduced by the dopant and oxygen vacancy

如图 2(a)所示,在 $\text{Ce}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{O}_2\text{-I}$ 模型中,由于 Ni^{2+} 具有较小的离子半径,位于氧离子亚晶胞构成的中心位(即掺杂位)所占据的空间远远大于 Ni 的对称位。位于 Ni^{2+} 近邻的 8 个氧离子可以被分为两组:1、3、5、6 号氧离子 (O_A) 向远离 Ni 离子的方向移动;2、4、7、8 号氧离子 (O_T) 向靠近 Ni 的方向移动。 $\text{Ni}-\text{O}_A$ 键长(约 2.450Å)明显大于 $\text{Ce}-\text{O}$ 键长 (2.34Å),而且 $\text{Ni}-\text{O}_A$ 键长值的分布较窄。而 $\text{Ni}-\text{O}_T$ 键长 (2.182~2.350Å) 比 $\text{Ce}-\text{O}$ 键长短,且其值分布较宽。更进一步,在 O_T 组中的 4、8 号氧离子的键长最短,分别为 2.203 和 2.182Å,与纯 NiO 氧化物晶格中的 $\text{Ni}-\text{O}$ 键长 (2.084Å) 接近。由此可知,当 Ni 以间隙位的形式进入 CeO_2 骨架时,其配位数降低为四配位,由 Ni 离子及其最近邻的 4 个氧离子构成的局域结构具有四面体对称性。通过与传统立方萤石结构对比发现,由于间隙位 Ni 离子的结构扰动作用,部分氧离子必须离开其原始的立方体八配位晶胞位置,占据在骨架中的类间隙位上。

除了掺杂离子 Ni 本身引起的结构扭曲效应之外,氧空位的作用亦不可忽视。通过对比图 2(a)、图 2(b)发现,在产生氧空位之前,3 号和 6 号氧离子向远离 Ni 的方向移动;而在产生氧空位之后,这两个氧离子向 Ni 离子发生了明显的迁移。 $\text{Ni}-\text{O}(3)$ 键长由 2.452Å 降低为 2.189Å, $\text{Ni}-\text{O}(6)$ 键长从 2.418Å 降低为 2.053Å。相反地,在产生氧空位之前,4 号氧离子向 Ni 移动,其键长为 2.203Å;而在产生氧空位之后,其向远离 Ni 离子的方向移动,键长增加至 2.605Å。值得一提的是,尽管原子位置重排现象明显,但 Ni 离子仍保持着四配位对称性,且 NiO_4 局域结构占据空间发生收缩。

2.2.2 Ni 取代位掺杂引起的局域原子结构扰动

与间隙位模型相比,取代位模型的原子重排程度较小。如图 2(c)所示,Ni 近邻的 8 个氧离子可以被分为 2 组,1~6 号氧离子向靠近 Ni 掺杂离子方向移动,7、8 号氧离子向远离 Ni 离子方向移动。 $\text{Ni}-\text{O}(1\sim6)$ 键长值分布位于很窄的范围之内 (2.122~2.160Å),比理想萤石结构中的 $\text{Ce}-\text{O}$ 键长 (2.34Å) 要小得多。另一方面, $\text{Ni}-\text{O}(7\sim8)$ 键长为 2.8Å,远远大于 $\text{Ce}-\text{O}$ 键长。由此可见,在 Ni^{2+} 离子取代 Ce^{4+} 之后,其配位数将由初始的八配位,降低为六配位。更重要的是,由 1~6 号氧离子和 Ni 离子构成的局域结构,具有典型的八面体对称性,与纯 NiO 的晶体结构类似,即在取代型镍钕固溶体中,存在众多具有 NiO 晶体结构特征的掺杂团簇。

与不含氧空位体系相比,氧空位的产生引起了截然相反的原子重排方式。其中,1~6 号氧离子向远离 Ni 离子的方向移动,7 号氧离子向靠近 Ni 离子的方向移动。根据前期研究结果可知^[11],在氧空位产生之后,额外电子占据 $\text{Ni}-\text{O}(1\sim6)$ 空轨道,使其局域负电荷均得到增强,阴阳离子间的静电排斥力增强是 $\text{Ni}-\text{O}(1\sim6)$ 键长增加的原因。进一步分析发现,由于氧空位上的净电荷为正值,2、4、6 号氧离子(位于 O_v 最近邻的 3 个氧离子)在 Ni 离子和 O_v 的共同作用下,其原子位置并未发生较大变化,此静电作用机制在 7 号氧离子上同样适用。总之,在取代位模型中,氧空位产生前后,掺杂离子 Ni

的局域结构并未发生剧烈变化。更为重要的是,与间隙位模型相反,氧空位引起了取代位 Ni 离子的局域空间扩张效应,这是 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-S$ 模型的 E_{vac} 远远低于 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I$ 模型的关键因素。

2.2.3 Ni 掺杂对于晶胞整体原子位置的扰动

在关于掺杂元素引起的原子位置重排现象研究中,除了其局域结构扰动之外,对整体晶胞的原子位置扰动作用亦不容忽视。图 3 中展示了 Ni 掺杂引起的整个晶胞原子位置变化情况。其中,横坐标表示晶胞中离子与 Ni 掺杂离子间的距离,纵坐标表示其相应的位置变化。对于不含氧空位体系,其原子扰动程度通过结构弛豫结果与 CeO_2 理想位置求差得到;对于含有氧空位体系,则通过产生氧空位前后的结构弛豫结果求差得到。黑、红、蓝色图标分别 Ni, Ce 和 O 离子。与 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I$ 模型相比, $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-S$ 模型的整体原子位置扰动程度较低。进一步分析发现, $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I$ 模型中的绝大多数氧离子位置在产生氧空位之后发生剧烈扰动。

由此可知,在 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-S$ 模型中,原子位置的重排过程在产生氧空位之前已基本完成;在 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I$ 模型中,产生氧空位之后的结构弛豫现象仍很明显。剧烈的原子位置扰动需要外界提供更多的能量,这是造成 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I$ 模型的 E_{vac} 远远高于 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-S$ 模型的另一关键因素。

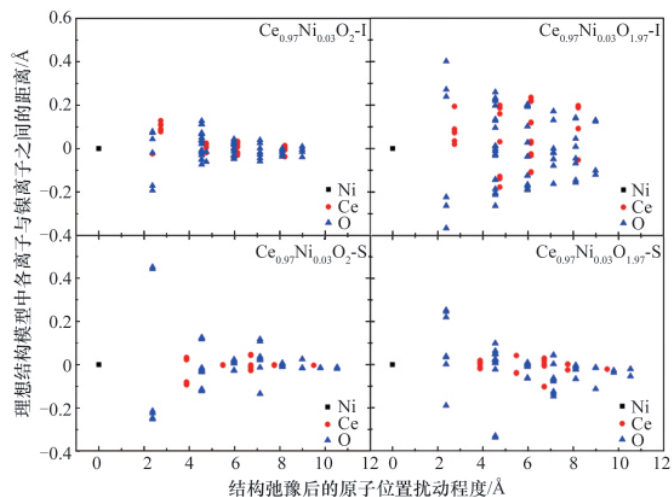


图 3 Ni 掺杂离子和氧空位引起的全局离子位置扰动

Fig. 3 Global displacements of ions induced by dopant and oxygen vacancy

3 结论

本研究采用 DFT+U 方法,探讨了 Ni 掺杂 CeO_2 固溶体的氧空位产生难易程度与其原子位置扰动之间的构效关系。对于取代位和间隙位模型,通过比较氧空位生成能发现,其储放氧能力依次为: $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-S \gg Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I > CeO_2$, 这是由 Ni 掺杂引起的局域结构和全局结构扰动共同作用的结果。对于 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_{1.97}-I$ 体系, Ni 掺杂离子的局域结构具有四面体对称性,在产生氧空位之后,其空间占据发生收缩;对于

$Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_{1.97}-S$ 体系, Ni 掺杂离子的局域结构具有八面体对称性,在产生氧空位之后,其占据空间发生扩张。从模型全局原子位置重排的角度, $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_2-I$ 模型在产生氧空位之后会发生剧烈的原子位置扰动现象,需外界提供更高的能量,而对于 $Ce_{0.97}Ni_{0.03}O_{1.97}-S$ 模型,原子位置的弛豫过程在产生氧空位之前已基本完成。

参考文献 (References)

- [1] Trovarelli A. Catalysis by ceria and related materials [M]. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2002.
- [2] Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N. Automotive catalytic converters: Current status and some perspectives [J]. *Catal Today*, 2003, 77: 419-449.
- [3] Mullins D R, Radulovic P V, Overbury S H. Ordered cerium oxide thin films grown on Ru(0001) and Ni(111) [J]. *Surface Science*, 1999, 429: 186-198.
- [4] Fujimori A. Mixed-valent ground state of CeO_2 [J]. *Physical Review B*, 1983, 28: 2281-2283.
- [5] Trovarelli A. Structure and oxygen storage/release properties of CeO_2 -based solid solutions [J]. *Comments on Inorganic Chemistry*, 1999, 20: 263-284.
- [6] Mamontov E, Egami T, Brezny R, et al. Lattice defects and oxygen storage capacity of nanocrystalline ceria and ceria-zirconia [J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 11110-11116.
- [7] Minervini L, Zacate M O, Grimes R W. Defect cluster formation in M_2O_3 doped CeO_2 [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 116: 339-349.
- [8] Yamazaki K, Takahashi N, Shinjoh H, et al. The performance of NO_x storage-reduction catalyst containing Fe-compound after thermal aging [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 53: 1-12.
- [9] Barrio L, Kubacka A, Zhou G. Unusual physical and chemical properties of Ni in $Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y}$ oxides: Structural characterization and catalytic activity for the water gas shift reaction [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 12689-12697.
- [10] Cococcioni M, de Gironcoli S. Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method [J]. *Physical Review B*, 2005, 71: 035105.
- [11] Wang X Q, Shen M Q, Wang J, et al. Enhanced oxygen buffering by substitutional and interstitial Ni point defects in ceria: a first-principles DFT+U study [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 10221-10228.

(责任编辑 岳臣)

《科技导报》“书评”栏目征稿

“书评”栏目发表图书评论文章,被评论的图书以高级科普、学术专著及科学文化图书为主,兼顾科学精神、科学方法、科技哲学、科学人文、科学家传记、经典科学著作、科学通俗读物、科学道德等内容的图书。欢迎投稿,择优刊登。每篇书评以 2100 字左右为宜,需配书影,并含书名、作者、出版单位、出版年份、定价等信息。栏目责任编辑:陈广仁,投稿邮箱:chenguangren@cast.org.cn。