

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Interfaces, confinement, Matériaux et Nanostructures

THÈSE présentée par:
Daniella NGUEMALIEU KOUETCHA

Soutenue publiquement le 21 décembre 2017

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/S spécialité: **Physique**

Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation

THÈSE dirigée par :

Hamidréza RAMEZANI Directeur, Maître de conférence, HDR, Université d'Orléans, ICMN-CNRS Orléans
Nathalie MATHIEU-COHAUT Co-encadrante, Maître de conférence, Université d'Orléans, ICMN-CNRS Orléans

RAPPORTEURS :

Chris EWELS Directeur de recherche, Université de Nantes, IMN-CNRS Nantes
Laurent DUCLAUX Professeur, Université Savoie Mont-Blanc, LCME

Jury :

M. Chris EWELS,	Directeur de recherche, Université de Nantes	Rapporteur
M. Laurent DUCLAUX,	Professeur, Université Savoie Mont-Blanc	Rapporteur
M. Alfonso SAN MIGUEL,	Professeur, Université de Lyon1	Examineur
Mme Eva KOVACEVIC,	Professeur, Université d'Orléans	Examinatrice
M. Hamidréza RAMEZANI,	Maître de conférences, HDR, Université d'Orléans	Directeur de thèse
Mme Nathalie MATHIEU-COHAUT ,	Maître de conférences, Université d'Orléans	Co-encadrante

Remerciements

Ce travail est le fruit de trois années passées au sein du laboratoire Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures (ICM²N). Si je l'ai mené jusqu'au bout c'est grâce aux différents échanges et discussions que j'ai eu avec des personnes rencontrées tant sur le plan professionnel qu'amical. J'aimerais ici exprimer toute ma reconnaissance à toutes ces personnes. Merci à Mme Sylvie BONNAMY, directrice du laboratoire ICM²N pour m'avoir accueillie depuis mon stage de Master et m'avoir permis de terminer ma thèse dans de bonnes conditions.

Je remercie mon directeur de thèse M. Hamidréza RAMEZANI pour avoir cru en moi, tes encouragements et ton encadrement m'ont été précieux. Je ne regrette pas de t'avoir eu comme directeur de thèse, car j'ai appris beaucoup de choses ces années. Et comme tu me l'as toujours dit : "lorsque tu fais quelques choses, fait le bien une fois pour toute. Certes tu prends le temps à bien faire, mais une fois le travail réalisé tu ne regrettes jamais les efforts fournis".

L'encadrement de Mme Nathalie MATHIEU COHAUT a été très précieux; Je te remercie pour la relecture et l'amélioration que tu as apportée sur mon manuscrit. Merci également, pour m'avoir donné cette opportunité de faire une mission complémentaire d'enseignement à l'IUT d'Orléans. Merci pour tes encouragements, ta bonne humeur et ta qualité humaine qui m'ont davantage motivés dans ma phase de rédaction.

Je tiens à remercier M. Chris EWELS et M. Laurent DUCLAUX d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail, ainsi M. Alfonso SANMIGUEL et M. Eva KOVACEVIC d'avoir accepté de faire partir de mon Jury de thèse.

Je remercie particulièrement M. Jimmy NICOLLE, pour m'avoir formé en électrochimie et pour m'avoir donné cette envie de faire des expériences. Tu m'as toujours encouragé quand mes manipulations ne fonctionnaient pas. Merci pour le soutien que tu m'as accordé durant ma mission complémentaire d'enseignement à l'IUT d'Orléans, tu as toujours été là quand j'avais un problème technique.

Merci à Mme Christine VAUTRIN-UL, pour tous vos conseils en électrochimie, pour votre disponibilité. Surtout dans la relecture de mon manuscrit et pour m'avoir aidé à interpréter mes résultats d'électrochimie.

Je tiens à remercier Mme Caroline ANDREAZZA pour m'avoir encadré durant mon stage de Master et pour les conseils et les encouragements que tu n'as cessé de me donner durant mes trois années de thèse. Merci également à M. Pascal ANDREAZZA pour tous tes conseils, cela fut un plaisir de travailler en face de ton bureau.

Merci à M. Joël PUIBASSET et M. Alfred DELVILLE pour toutes les échanges que nous avons eus qui m'ont permis de mieux développer/implémenter mes codes de simulation.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à M. Philippe L'EGALLAIS, pour la confiance que tu m'as donnée, en me confiant les Travaux Dirigés de Mathématiques à Polytech Orléans. Je me souviens du dernier examen que j'ai surveillé quand vous m'avez annoncé que mes heures sont réservées pour l'année prochaine, mais malheureusement je n'étais plus éligible.

Jerôme PIRART ce fut un plaisir de partager le même bureau que toi. Je te dis merci pour ta disponibilité quand j'avais besoin d'un coup de main et de ton soutien pendant ma période de rédaction.

Je remercie Émilie Mathieu pour son aide pendant mes manip d'électrochimie, et pour son soutien pendant ma période de rédaction.

Merci à Florian OLIVIER pour la bonne ambiance que tu as établie entre les non permanents de l'ICMN.

Je dis merci à Zineb EL OUFIR pour son coup de main dans ma rédaction. Tu as toujours trouvé le temps de réaliser certaines modifications que je t'ai demandées ce qui m'a permis de vite évoluer dans certains détails de ma thèse, merci également pour tes encouragements.

Je remercie Sarra BOUDEN, Aynur GULLIYEVA, Michael Gineys, Henriette Moussounda, Solenne PERROT, David PALLY, Lamiae OULANZI, Guillaume TAING et Aurélien TIDU pour leur soutien.

J'aimerais remercier tous les autres permanents de l'ICMN que je n'ai pas remercié. En particulier Nicole NOURRY pour la disponibilité et l'aide précieuse que tu n'as manqué de m'accorder. Merci également à Jennifer.

Je tiens à remercier les acteurs qui ont œuvré pour la mise en place du double diplôme de Master de Physique spécialité Sciences des Matériaux de l'Université de Yaoundé I et celui de l'Université d'Orléans. Grâce à vous j'ai eu la possibilité de me confronter à l'autre face de la recherche et l'opportunité de me frotter à d'autres scientifiques.

Je remercie particulièrement M. Esidor NISOENZOK pour son soutien et les différents conseils qu'il n'a cessé de me donner depuis mon arrivée en France dans le cadre de la codiplomation et durant mes années de thèse.

Je remercie M. Clément TCHAWOUA et en particulier M. Joël TCHINANG, M. Alain TOGUEU, M. Frank NDJOMATCHOUA pour m'avoir très bien encadrée depuis que je suis entrée à l'Université. Vous m'avez donné le goût d'aller plus loin dans mes études dans les Sciences Physiques.

Je tiens à remercier ma famille d'Orléans : Luzia ALVES, Massy PIMENTEL, Anatole TOGO, Likita, Rahimath, Késnel NICOLAS, père Jean-Baptiste, toute la famille ALVES pour toutes les soirées passées ensemble. Merci à chacun de vous d'avoir participé à l'accomplissement de ce travail.

Merci à Florian TOUKAM, Césaire FOSTING, Orelie KUE FONGUIENG, William CHOUMOU, Sylvain NJIKE, Gladice MAGNIFOUET, Sylvia POKAM, Armand NITCHEU, Hermann NGADJA, Donald MOUUAFO, Parfait BIYONG, Fabiola NGOMESSE, Ulrich NZANSI, Achille TOUYE, Christian KANDDEM, Aoudou Garba, Gidel DONKENG, Cyrille TCHIFFO, Brice L'ELLE, Arsène NKOMO, Billy Nzogang, Yvann NGASSA, Frédéric NGONO, Michelle, Barnabé TCHINDA pour votre soutien, et le temps que vous m'avez accordé chaque fois que je vous sollicitais.

Je remercie Richard YOSSA, Hermann DEUDJO, Victor YOUNBI et Derrick BWEKAM malgré

la distance vous avez su me soutenir à tout moment.

Merci à Delphin Koumouna SAGNO, qui a toujours répondu présent quand j'avais des difficultés depuis mon stage de Master jusqu'à ces trois années de thèse. Merci pour tes conseils, tes encouragements, ton soutien, tu m'as vraiment prouvé que je pouvais compter sur toi. Quelque que soit l'endroit où je serais jamais je n'oublierai tout ce que tu m'as accordé pour que je puisse parvenir jusqu'au bout de ce travail.

Merci à toute ma famille, en particulier à mon père NGUEMALIEU TCHÉUFFA Paul et ma mère TCHIAKEU Rosette Emilienne pour m'avoir fait confiance et pour tout le soutien que vous n'avez cessé de me donner.

Je finirais en remerciant tous ceux donc je n'ai pas mentionnés ici, qui m'ont accompagné de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

Table des figures

1.1	Représentation schématique d'un modèle de structure de carbone isotrope : a) les molécules polyaromatiques sont liées par des groupes fonctionnels et b) la présence de pentagone et heptagone qui introduit une courbure des domaines polyaromatiques [HARRIS, 1997, 2005].	9
1.2	Textures des matériaux carbonés basées sur l'orientation préférentielle des USB et un ordre moléculaire local (LMO) et évolution en fonction de la température [DELHAËS et collab., 2006].	10
1.3	Illustration d'un empilement turbostratique [SCHIMMELPFENNIG et GLASER, 2012]. . . .	11
1.4	a) et b) Schéma représentatif de la texture d'un carbone non graphitable et graphitable [FRANKLIN, 1951]; en c) et en d) on retrouve les clichés de MET-HR et de Diffraction d'un carbone non graphitable (coke de saccharose traité à 1000°C) et graphitable (anthracène traité à 1000°C) [HARRIS et collab., 2000].	11
1.5	Images de microscopie électronique en transmission obtenues après un traitement thermique à 3000 °C [HARRIS et collab., 2000] : a) coke de saccharose et b) anthracène.	12
1.6	Structures du carbone activé : a) Illustration schématique de la structure de carbone activé [STOECKLI, 1990] b) Image TEM d'un carbone activé commercial (NC100) et c) RMC reconstruction [JAIN et collab., 2005].	12
1.7	Structures en forme de colonnes dans la coupe transversale de dépôts des pyrocarbone anisotropes [HIKWEON LEE et GOODMAN, 2012] (échelle non spécifiée).	13
1.8	Empilement régulier des plans de graphite [INAGAKI et KANG, 2014].	13
1.9	Contraste de la canalisation électronique (a) et orientations d'axes a de chaque domaine (b) de la surface HOPG [INAGAKI et KANG, 2014].	14
1.10	Illustration des longueurs de cohérences (L_c , L_a) et l'orientation [BERTRAN, 2013]	14
1.11	Évolution d'un pyrocarbone en fonction de la température [OBERLIN, 1984].	15
1.12	Différents empilements du graphite [REYNOLDS, 1968] : a) forme hexagonale et b) forme rhomboédrique.	16
2.1	Illustration d'un site actif d'une adsorption chimique.	22
2.2	Diagramme de Lennard Jones de l'adsorption [SHAW, 1992].	22
2.3	Illustration de l'adsorption chimique dissociative.	23
2.4	Illustration des différents mécanismes de chimisorption [BISSEON, 2004].	23
2.5	Illustration de l'adsorption chimique associative.	24
2.6	Classification des isothermes d'adsorption physique selon IUPAC [ALOTHMAN, 2012]. . .	25
2.7	Représentation de l'adsorption sur une surface d'un solide selon le modèle BET [RENÉ, 2012].	27
3.1	Représentation structurale : a) graphène, b) fullerène, c) nanotube et d) graphite [GIANNAZZO et collab., 2011].	38
3.2	Configurations du graphène obtenues par simulation à partir de différents traitements thermiques [ROUSSEL, 2007] : a) 2000K; b) 3000K; c, d, e, f) 3500K.	38

3.3	Feuillet de graphène : a) motif et b) représentation du feuillet de graphène [KOUETCHA et collab., 2015].	39
3.4	Structure de graphite : a) motif du plan de type B et b) empilement de type AB [KOUETCHA et collab., 2015].	39
3.5	Exemple de structure simulée de feuillets de graphène à empilement turbostratique. . . .	40
3.6	Fonction de distribution radiale $g(r)$ [BARRAT et HANSEN, 2003] : a, d) Gaz, b, e) Liquide et c, f) Solide cristallin.	41
3.7	Illustration du parallélisme pour la détermination de la $g(r)$ [KOUETCHA et collab., 2017]. .	42
3.8	Schéma de la fonction de corrélation.	43
3.9	Profilage du calcul de la $g(r)$ dans le cas d'un système à une composante : a) taux d'exploitation des processeurs, b) vue d'ensemble de l'exploitation des CPUs pendant le temps d'exécution (zone jaune correspond au traitement des communications MPI i.e MPI_Reduce. La zone orange correspond au temps non-bloquant. Le reste correspond au calcul CPUs.) et c) détails d'exploitation des CPUs pendant le temps d'exécution.	45
3.10	Temps d'exécution en fonction de la taille du système (N nombre d'atomes dans la structure) exécuté sur un nombre de processeurs (P) variable : a) temps d'exécution en [min] et b) temps d'exécution en [heures].	46
3.11	Temps d'exécution en fonction du nombre de processeurs (P), pour différent taille du système : a) temps d'exécution en [min] et b) temps d'exécution en [heures].	46
3.12	Comparaison du temps d'exécution de la fonction de distribution radiale obtenue via le logiciel VMD et notre code (exécute sur différentes machines) pour différente taille du système : a) 0.5 Mi atomes, b) 1 Mi atomes, c) 2 Mi atomes et d) 10 Mi atomes.	47
3.13	Temps d'exécution de $g(r)$ exécutée sur une machine à 48 CPUs via VMD et en utilisant le code implémenté sous MPI C++ : a) $r = 10$ [Å] et b) $r = 192$ [Å]	48
3.14	Représentation structurale et fonction de distribution radiale $g(r)$ respective : a, b) graphite.	49
3.15	Représentation structurale et fonction de distribution radiale $g(r)$ respective : a, b) "carbone turbostratique".	49
3.16	Représentation structurale et fonction de distribution radiale $g(r)$ respective : a, b) carbone amorphe [PIKUNIC et collab., 2003].	49
3.17	Schéma représentatif des distributions des distances (à gauche) et le nombre de premiers voisins (à droites) par rapport à l'atome central [FARBOS, 2014].	50
3.18	Représentation structurale d'un feuillet de graphène.	51
3.19	Résultats d'analyse : a) $g(r)$, b) $G(r)$ et c) la coordinence	51
3.20	Profil de densité suivant z des atomes d'oxygène de la molécule d'eau pour différentes tailles de la porosité [HIRUNSIT et BALBUENA, 2007].	52
3.21	Résultat d'adsorption du H_2 dans un réseau de nanotubes, de taille $384 \times 384 \times 384$ Å [RAMÉZANI et CHUTA, 2014].	53
3.22	Profil de densité suivant x, y et z des molécules H_2 adsorbées dans un réseau de nanotubes (Figure 3.21).	53
4.1	Déplacement possible durant une simulation Monte Carlo [CHUTA, 2013].	60
4.2	Illustration du potentiel de Lennard Jones [TESSON, 2016].	63
4.3	Illustration schématique de H_2^+ , H_1 et H_2 representent les noyaux et e l'électron du cation d'hydrogène.	65
4.4	Courbe du potentiel d'interaction de H_2^+ , $\sigma = 0.44$ [Å], $\epsilon = 3.023$ [eV] [KOUETCHA et collab., 2015].	66
4.5	Illustration générale de l'algorithme GCMC, i : incrément et nstep : le nombre d'itérations minimum à réaliser avant de faire le calcul des moyennes des grandeurs d'un processus d'adsorption.	67

4.6	a) Profilage réduit du programme GCMC implémenté via le compilateur GNU et le profileur Valgrind et b) profilage détaillé du programme GCMC implémenté via le compilateur GNU et le profileur Valgrind.	67
4.7	Algorithme détaillé du programme GCMC.	68
4.8	Algorithme de la fonction énergie dans le programme GCMC.	69
4.9	Profilage parallèle sur une machine à 8 processeurs : a) dans le cas de l'approche 1, b) dans le cas de l'approche 2, c) utilisation du CPU dans l'approche 1 et d) utilisation du CPU dans l'approche 2.	70
4.10	a) Comparaison entre les courbes speedup de l'approche 1 et l'approche 2 d'un exemple de simulation d'adsorption, d'un grand système, b) comparaison entre les courbes efficiency de l'approche 1 et l'approche 2 d'un exemple de simulation d'adsorption, d'un grand système, c) Speedup de l'approche 2 d'une simulation d'adsorption d'un petit système et d) Efficiency de l'approche 2 d'une simulation d'adsorption d'un petit système.	71
5.1	Illustration des différents modèles de la molécules de dihydrogène : a) modèle à 1-site (rigide) et b) modèle à 3-sites (non rigide).	78
5.2	Compressibilité à 293K de la molécule de dihydrogène (modèle à 1-site et à 3-site de la molécule de H_2), $12 \times 11 \times 20$ [Å] : a) Modèle à 1-site, molécule considérée idéale, b) Modèle à 1-site, molécule considérée réelle, c) Modèle à 3-site, molécule considérée réelle et prise en compte des effets de charges (en appliquant U_{CC} de l'Equation 4.16 avec $R_{cut} = 5\sigma_{H-H}$) et d) Modèle à 3-site, molécule considérée réelle et prise en compte des effets de charges (en appliquant la sommation d'Ewald Equation 4.17).	80
5.3	Temps d'exécution sur 48 CPUs du comportement de H_2 dans le bulk pour les modèles à 1-site, à 3-sites en tenant en compte des charges électrostatique sans la sommation d'Ewald et à 3-sites H_2 en introduisant les effets de charges avec la sommation d'Ewald.	81
5.4	Influence de la distance interlamellaire : a) Pression constante $P=150$ bar et b) Température constante $T=298$ K.	81
6.1	Densité de l'argon en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.	86
6.2	a) Courbe d'énergie en fonction de la densité et b) Courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité.	87
6.3	a) Courbes de compressibilité pour différentes températures et b) fonction de distribution radiale correspondant à l'état du système obtenu lorsque la constante d'Adams $B=11.5$ (Figure 6.1a)	88
6.4	Densité du N_2 en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.	89
6.5	a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du N_2 et b) Courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du N_2	89
6.6	a) Courbes de compressibilité pour différentes températures et b) fonction de distribution radiale correspondant au cas où $B=12.8$ (Figure 6.4a).	90
6.7	Structure de l'adsorbant utilisé pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption de l'argon et du diazote, dont les caractéristiques sont explicitées dans le Tableau 6.5, et possédant une distance interlamellaire de 13.45 Å.	91
6.8	Densité de l'argon en présence d'une structure adsorbante, en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.	92
6.9	a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du Ar, b) Courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du Ar et c) isothermes d'adsorption pour différentes températures.	93
6.10	Influence de la température sur les propriétés structurales de l'argon adsorbé dans une structure à porosité lamellaire : a) fonction de distribution radiale et b) profil de densité le long de l'axe z.	93

6.11	Illustration de l'adsorption de l'argon à T=77K.	94
6.12	Densité du N ₂ en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.	94
6.13	a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du N ₂ et b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du N ₂	95
6.14	Isothermes d'adsorptions du diazote à différentes températures.	95
6.15	Influence de la température sur les propriétés structurales du diazote adsorbé dans une structure à porosité lamellaire : a) fonction de distribution radiale et b) profil de densité le long de l'axe z.	96
6.16	Illustration de l'adsorption du diazote à T=77K.	96
6.17	Représentation : a) CG ₆ , b) CT ₈₋₁₂ et c) CA ₄₋₆	97
6.18	Densité du N ₂ et du Ar en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.	98
6.19	Résultats obtenus à T = 298K : a) courbe d'énergie en fonction de la densité du N ₂ et de l'Ar, b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du N ₂ et de l'Ar et c) Isothermes d'adsorption du N ₂ et de l'Ar.	99
6.20	Fonction de distribution radiale et profil de densité; a, b) de l'Ar et c, d) du N ₂	100
6.21	Configurations à l'équilibre de l'adsorption de Ar à $\mu = -10\text{kJ.mol}^{-1}$ (B=11.5) dans : a) CG ₆ , b) CT ₈₋₁₂ et c) CA ₄₋₆	101
6.22	Configurations à l'équilibre de l'adsorption de N ₂ à $\mu = -10\text{kJ.mol}^{-1}$ dans : a) CG ₆ , b) CT ₈₋₁₂ et c) CA ₄₋₆	101
6.23	Structure de l'adsorbant utilisé pour l'adsorption du CH ₄ , dont les caractéristiques sont explicitées dans le Tableau 6.8, et la distance interlamellaire est de 13.45 Å.	103
6.24	Densité du CH ₄ en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.	103
6.25	a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du CH ₄ et b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du CH ₄	104
6.26	a) Isothermes d'adsorption du CH ₄ pour différentes températures et b) fonction de distribution radiale correspondante.	104
6.27	Profil de densité le long de l'axe z du CH ₄ : a) au point A et b) au point B.	105
6.28	Profil de densité le long de l'axe z du CH ₄ : a) au point C et b) au point D.	105
6.29	Configuration de l'adsorption du CH ₄ à T=305 K : a) au point A, b) au point B, c) au point C, et d) au point D.	106
6.30	Illustration du modèle TraPPE de la molécule du dioxyde de carbone.	106
6.31	Résultats dans le bulk pour différentes températures : a) Énergie d'interaction totale CO ₂ -CO ₂ et b) chaleur isostérique	107
6.32	Résultats dans le bulk pour différentes températures : a) courbe de compressibilité du CO ₂ et b) la fonction de distribution radiale à B=11.02.	108
6.33	Isothermes d'adsorption du CO ₂ dans le CG ₆	108
6.34	Résultats sur le CG ₆ pour différentes températures : a) Énergie totale résultant des interactions CO ₂ -adsorbant et CO ₂ -CO ₂ et b) chaleur isostérique	109
6.35	Isothermes d'adsorption du CO ₂ dans le CT ₈₋₁₂	109
6.36	Résultats dans le CT ₈₋₁₂ pour différentes températures : a) Énergie totale résultant des interactions CO ₂ -adsorbant et CO ₂ -CO ₂ et b) chaleur isostérique	110
6.37	Isothermes d'adsorption du CO ₂ dans le CA ₄₋₆	110
6.38	Résultats dans le CA ₄₋₆ pour différentes températures : a) isotherme d'adsorption, c) Énergie totale résultant des interactions CO ₂ -adsorbant et CO ₂ -CO ₂ et b) chaleur isostérique	111
6.39	Résultats à l'équilibre de l'adsorption du CO ₂ dans le CG ₆ à T = 248 [K] et P = 150 [MPa] : a) configuration, b) profil de densité et c) fonction de distribution radiale.	112
6.40	Résultats à l'équilibre de l'adsorption du CO ₂ un "CT ₈₋₁₂ " à T = 248 [K] et P = 150 [MPa] : a) configuration, b) profil de densité et c) fonction de distribution radiale.	112

6.41	Adsorption du CO ₂ dans le CA ₄₋₆ 30×30×30 [Å] : a) configuration à T=248 [K] $\mu = -8.26$ [kJ.mol ⁻¹], (B = 11), b) configuration à T=298 [K] $\mu = -19.53$ [kJ.mol ⁻¹], (B = 8) , c) configuration à T=323 [K] $\mu = -16.658$ [kJ.mol ⁻¹], (B = 9.8), d) profil de densité et e) fonction de distribution radiale.	113
6.42	a) courbe d'énergie en fonction de la densité du H ₂ O et du CO ₂ et b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du H ₂ O et CO ₂ .	114
6.43	a) Isothermes d'adsorption du H ₂ O et CO ₂ à T=378 K et b) fonction de distribution radiale à B=12.2, correspondant au cas où le potentiel chimique de H ₂ O -2.03 kJ.mol ⁻¹ vaut et pour le CO ₂ -6.24 kJ.mol ⁻¹ .	114
6.44	Configuration de l'adsorption à T=398K relative au fonction de distribution radiale présentée sur la Figure 6.43b : a) H ₂ O et b) CO ₂ .	115
6.45	Illustration générale de l'algorithme GCMC dans le cas du mélange.	116
6.46	Représentation de l'algorithme de Métropolis [HAYOUN, 2002].	117
6.47	Profilage globale du programme GCMC dans le cas du mélange.	117
6.48	Courbes de scalabilité du programme d'adsorption dans le cas du mélange : a) Speedup et d) Efficiency.	118
6.49	Profilage globale sur l'exploitation des processeur lors de l'exécution du programme GCMC dans le cas du mélange.	118
6.50	Différentes configurations de l'adsorption dans le cas du mélange CO ₂ /H ₂ O, T=378K dans le CG ₁₃ : a) B=10 (-9.485 kJ.mol ⁻¹), b) B=8 (-14.44 kJ.mol ⁻¹), c) B=6 (-19.396 kJ.mol ⁻¹) et d) B=4.4 (-23.360 kJ.mol ⁻¹).	120
6.51	Différentes configurations de l'adsorption dans le cas du mélange phénol/H ₂ O, T=298 K dans le CG ₁₃ : a) B=13 (-4.875 kJ.mol ⁻¹), b) B=10 (-12.308 kJ.mol ⁻¹), c) B=8 (-17.264 kJ.mol ⁻¹) et d) B=6 (-22.22 kJ.mol ⁻¹).	122
7.1	Stades d'intercalation du Lithium dans le graphite observés sur un cyclage galvanostatique [EDUARDO J. BOTTANI, 2008].	130
7.2	Illustration de la VC d'un processus d'intercalation et de desintercalation dans le graphite : A desintercalation et B intercalation [YAZAMI et TOUZAIN, 1983].	130
7.3	Schéma illustrant la périodicité d'identité d'un matériau intercalé.	131
7.4	Différentes conformations du TBA entre les feuillets de graphène [SIRISAKSOONTORN et col-lab., 2011].	131
7.5	Structure moléculaire du NMP.	132
7.6	Représentation 3D et simplifiée des différents intercalants : a, b) TetraMéthylAmmonium perchlorate et c, d) TetraButylAmmonium tetrafluoroborate.	133
7.7	Montage de la cellule électrochimique : a) 1 : l'électrode de référence (RE), 2 : l'électrode de travail (WE), 3 : la solution (intercalant + solvant (NMP)) et 4 : la contre électrode (CE) et b) le schéma simplifié.	134
7.8	Intercalation dans du graphite rod, par voltammétrie cyclique dans 0.1 mol.L ⁻¹ de NMP, et une vitesse de balayage de 100 mV.s ⁻¹ du : a) TMA ⁺ et b) TBA ⁺ .	137
7.9	Intercalation du TMA dans le Graphite rod	138
7.10	Intercalation dans le HOPG, par voltammétrie cyclique dans 0.1 mol.L ⁻¹ de NMP, et une vitesse de balayage de 100 mV.s ⁻¹ du : a) TMA ⁺ et b) TBA ⁺	139
7.11	Chronoampérométrie : a) TMA dans le HOPG effectué à -3.25 V pendant 1000 s et b) TBA dans le HOPG effectué à -3.5 V pendant 1000 s	140
7.12	Influence du nombre de cycle sur l'intercalation du TBA dans le HOPG.	141
7.13	HOPG + TBA, CA pendant 1000 s polarisation négative et 5000 s polarisation positive	141
7.14	Intercalation du TBA ⁺ dans le HOPG (solution de 0.1 mol.L ⁻¹ dans 50ml de NMP) : a) 2 VC une vitesse de balayage de 100 mV.s ⁻¹ et b) CA pendant 1000 secondes.	142
7.15	HOPG + TBA : a) 4 VC et b) Changement de polarité durant CA pendant 1000 secondes.	143

8.1	Illustration du phénomène de diffractions des rayons X.	147
8.2	Illustration et ordres de grandeur du SAXS (a et b) et du WAXS (c et d) [ANDREAZZA, 2012].	148
8.3	Photographie du dispositif SAXS/GISAXS de l'ICMN.	149
8.4	Photographie du détecteur WAXS.	149
8.5	Schéma représentatif : a) du mode en transmission et b) du mode en incidence rasante. .	150
8.6	Photographie des portes échantillons standards pour le passage des échantillons dans un capillaire (a), et sous la forme de pastille (b).	151
8.7	Principe d'une expérience de diffusion des rayons X.	151
8.8	Espace réciproque d'un empilement turbostratique de feuillets de graphènes [PHILIPPE, 2014].	153
8.9	Diagramme de diffraction des rayons X [BERNIER et LEFRANT, 1997]. a) d'un solide poly-aromatique turbostratique. b) du graphite.	154
8.10	Image de diffraction 2D du HOPG ($\alpha = -15^\circ$) obtenue sur le détecteur WAXS Dectris. . .	154
8.11	Image 2D de diffusion des rayons X du GR : a) SAXS et b) WAXS.	155
8.12	Profils WAXS : a) l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q du graphite rod et b) zoom de l'intensité diffusée en fonction de 2θ du graphite rod faisant ressortir la largeur à mi-hauteur de la d_{002}	156
8.13	Schéma permettant d'illustrer les différentes configurations exploiter pour caractériser le HOPG; lorsque $n \perp y$ et lorsque $n // y$	157
8.14	Image 2D SAXS de la plaquette entière de HOPG.	157
8.15	Image 2D de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles du HOPG dans le capillaire : a, b) $n \perp y$, c, d) $n // y$ et e, f) $n \perp y$	158
8.16	Image 2D de diffusion des rayons X du HOPG hors capillaire ($n \perp y$) : a) SAXS et b) WAXS. .	159
8.17	Profil de diffraction des rayons X donnant l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q du HOPG (à gauche) et un zoom de l'intensité diffusée en fonction de 2θ du HOPG faisant ressortir la largeur à mi-hauteur de la d_{002} (à droite), pour différente position (x_i, y_i) de l'échantillon : a, b) dans le capillaire et $n \perp y$, c, d) échantillon dans capillaire et $n // y$ et e, f) hors capillaire et $n \perp y$	160
8.18	Intensité de la réflexion (002) en fonction de l'angle d'orientation.	162
8.19	Fonction d'orientation des feuillets $N(\alpha)$: image $[-25^\circ, -5^\circ]$, image $[-10^\circ, 10^\circ]$, image $[5^\circ, 25^\circ]$, image $[20^\circ, 40^\circ]$	163
8.20	Image 2D de diffusion des rayons X du TMA en SAXS (à gauche) et en WAXS (à droite) : a) TMA et b) TBA.	164
8.21	Courbes donnant l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q des poudres de TMA et du TBA : a) SAXS et b) WAXS.	164
8.22	Image 2D de diffusion des rayons X du TMA en SAXS (à gauche) et en WAXS (à droite) correspondant au résultats de synthèses par voie électrochimique présentés sur la Figure 7.8 : a, b) GR+TMA et c, d) GR+TBA.	165
8.23	Courbes de diffraction des rayons X du graphite rod + TMA et graphite rod + TBA.	166
8.24	Image 2D de diffusion des rayons X du HOPG intercalé au TMA : a) SAXS et b) WAXS. . . .	167
8.25	Courbe de diffusion des rayons X aux grands angles donnant l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q du HOPG + TMA.	167
8.26	Images 2D SAXS/WAXS du HOPG intercalé au TBA, après une CA d'une durée de 1000 s. Il s'agit de l'image où l'intensité est maximale (Figure 8.28). Dans le cas d'une série de mesure sur différentes positions en x pour la même position z sur l'échantillon. Pour un temps d'acquisition de l'image : a, b) de 30 min et c, d) de 3h.	168
8.27	Image d'intercalation du HOPG+TBA.	169

8.28	Profil WAXS du HOPG + TBA. Pour une position fixe en z on se déplace le long de l'échantillon en variant la position en x. Pour un temps d'acquisition de l'image de : a) 30 min et b) de 3h.	169
8.29	Images 2D SAXS/WAXS du HOPG intercalé au TBA, après une CA d'une durée de 1000 s, correspondant à l'images où l'intensité est maximale (Figure 8.30). Pour un temps d'acquisition de l'image de 30 min dans le cas d'une série de mesure sur différentes positions en z pour la même position x sur l'échantillon : a) SAXS et b) WAXS.	170
8.30	Profils WAXS du HOPG + TBA pour un temps d'acquisition de l'image de 30 min dans le cas d'une série de mesure sur différentes positions en z pour la même position x sur l'échantillon	170
8.31	Images 2D SAXS/WAXS du HOPG intercalé au TBA sur lequel il a été fait plus de 20VC, échantillon non rincé : a, b) avant rinçage et c,d) après rinçage.	172
8.32	Image 2D de diffusion des rayons X du HOPG intercalé au TBA, après 24 VC : a) Avant rinçage et b) Après rinçage.	172
8.33	Images 2D SAXS/WAXS du HOPG + TBA sur lequel on a fait une CA pendant 1000 s polarisation (-) et 5000 s polarisation (+).	173
8.34	Profil WAXS du HOPG + TBA sur lequel nous avons fait une CA pendant 1000 s en polarité négative (-) (U=-3.20 V]) et 5000 s pour la polarité positive (+) (U=0.10 V).	173
8.35	Images 2D SAXS/WAXS du HOPG + TBA sur lequel nous avons fait une VC suivi d'une CA pendant 1000 s en polarisation (-) et 1000 s polarisation (+) , pendant un temps d'acquisition de l'image de 1h.	174
8.36	Courbe de diffraction des rayons X du HOPG + TBA sur lequel nous avons fait une VC suivi d'une CA pendant 1000 s en polarisation (-) et 1000 s polarisation (+).	174
8.37	Images 2D de diffusion des rayons X HOPG + TBA, CA pendant 1000 s polarisation négative et 5000 s polarisation positive : a) SAXS et b) WAXS.	175
8.38	Profils WAXS du HOPG + TBA, VC+CA pendant 1000 s.	175

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques structurales des pyrocarbones obtenus à basse température [REZNIK et HÜTTINGER, 2002]	15
3.1	Caractéristiques des différentes structures de carbone : graphite (Figure 3.14a), carbone turbostratique (Figure 3.15b) et carbone amorphe (Figure 3.16a).	48
5.1	Paramètres de la molécule H ₂ dans le cas parfait.	78
5.2	Paramètre de LJ dans les modèles à 1-site [DARKRIM et LEVESQUE, 1998] et à 3-sites [MORRIS et collab., 1996] de la molécule H ₂	79
6.1	Caractéristiques du bulk exploitées dans le cas de l'adsorption de l'argon.	86
6.2	Paramètres interactions de Lennard-Jones pour l'argon [NEIMARK et collab., 1998].	86
6.3	Caractéristiques du bulk pour le diazote.	88
6.4	Paramètres interactions de Lennard-Jones du N ₂ [NEIMARK et collab., 1998].	89
6.5	Caractéristiques de la structure adsorbante exploitée pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption de l'argon et du diazote.	91
6.6	Caractéristiques des différentes structures de carbone : CG ₆ (Figure 6.17a), CT ₈₋₁₂ (Figure 6.17b) et CA ₄₋₆ (Figure 6.17c) [PIKUNIC et collab., 2003].	97
6.7	Paramètres d'interactions de Lennard-Jones : adsorbant-Ar et adsorbant-N ₂	98
6.8	Caractéristiques de l'adsorbant.	102
6.9	Paramètres interactions de Lennard-Jones du CH ₄ [MARTIN et SIEPMANN, 1998].	103
6.10	Paramètres du modèle TraPPE du CO ₂ [POTOFF et SIEPMANN, 2001].	106
6.11	Paramètres du modèle SPC/E du H ₂ O [JORGENSEN et collab., 1983].	113
6.12	Propriétés physico-chimique du phénol[PICHARD, 2005].	121
7.1	Caractéristiques du NMP.	132
7.2	Caractéristiques du TMA [CHEMICALBOOK, 2016] et du TBA [BIOTECHNOLOGY, 2016].	133
7.3	Affinité électronique (AE) et l'énergie d'ionisation (EI) du graphite	135
8.1	Récapitulatif des données issus des profils de diffraction du HOPG dans le capillaire (n ⊥ y) (Figure 8.17).	161
8.2	Récapitulatif des données issus des profils de diffraction du HOPG dans le capillaire (n // y) (Figure 8.17c).	161
8.3	Récapitulatif des données issus des profils de diffraction du HOPG maintenu sur un porte échantillon par une pince (n ⊥ y) (Figure 8.17e).	161

Liste des équations

2.1	Équation 2.1, Équation décrivant le processus de chimisorption	22
2.2	Équation 2.2, Équation décrivant le processus de chimisorption par dis- sociation	23
2.3	Équation 2.3, Équation donnant le taux de recouvrement dans le cas de la chimisorption dissociative	24
2.5	Équation 2.3, Équation donnant le taux de recouvrement dans le cas de la chimisorption associative	24
2.10	Équation 2.9, Équation permettant d'obtenir les isothermes d'adsorption par la méthode BET	27
2.13	Équation 2.13, Équation permettant d'obtenir les isothermes d'adsorption par la méthode Freundlich	28
4.1	Équation 4.1, Probabilité d'un état dans l'ensemble NVT	58
4.2	Équation 4.2, Énergie libre du système dans l'ensemble NVT	58
4.3	Équation 4.3, l'entropie du système dans l'ensembleNVT	58
4.4	Équation 4.4, Pression du système dans l'ensembleNVT	59
4.5	Équation 4.5, Potentiel chimique du système dans l'ensembleNVT	59
4.8	Équation 4.6, Probabilité de création	60
4.8	Équation 4.7, Probabilité de déplacement	60
4.8	Équation 4.8, suppression	60
6.2	Équation 6.2, d'échange	116
7.1	Équation 7.1, de périodicité d'identité	131
7.3	Équation 7.2, équation de mise en solution du TMA dans du NMP	133
7.3	Équation 7.3, équation de mise en solution du TBA dans du NMP	133
7.5	Équation 7.4, réduction	135
7.5	Équation 7.5 , oxydation	135
7.6	Équation 7.6, équation de l'oxydation du graphite	135
7.7	Équation 7.7, équation de réduction du graphite	135
8.2	Équation 8.2, Norme du vecteur de diffusion des rayons X	151
8.3	Équation 8.3, Intensité diffusée par l'échantillon	152
8.5	Équation 8.4, Facteur correctif de l'intensité diffusée par l'échantillon	152
8.5	Équation 8.5, Intensité absolue	152
8.6	Équation 8.6, Taille de cristallites	153

Table des matières

Remerciements	iii
Nomenclature	vi
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xiv
Liste des équations	xv
Table des matières	xvi
 I Introduction générale	 1
 II Rappel des connaissances sur la structure et les spécificités de l'adsorption dans les carbones	 7
1 Structures des carbones	9
1.1 Carbones à texture isotrope	10
1.2 Carbones activés	12
1.3 Carbones à texture anisotrope	13
1.3.1 Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)	13
1.3.2 Graphite	16
2 Rappel sur le phénomène d'adsorption	21
2.1 Définition	21
2.2 Rappel sur les différents types d'adsorption	21
2.2.1 Adsorption physique (Physisorption)	21
2.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)	22
2.3 Différents isothermes d'adsorption physique	24
2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption	25
2.4.1 Modèles d'adsorption	26
2.5 Spécificité de l'adsorption dans les carbones nanoporeux	29
 III Approche numérique sur l'adsorption dans un milieu carboné nanoporeux : outils, méthodes et résultats	 35
3 Génération et outils d'analyses des structures	37
3.1 Génération des structures hôtes	37

3.1.1	Graphène	37
3.1.2	Graphite	39
3.1.3	Carbone turbostratique	40
3.2	Outils d'analyses	40
3.2.1	Fonction de distribution radiale $g(r)$, de paire $G(r)$ et détermination de la coordinence N_c	40
3.2.2	Profil de densité	52
4	Ensemble thermodynamique et méthodes numériques	57
4.1	Ensemble thermodynamique	57
4.1.1	Ensemble Microcanonique (N, V, E)	58
4.1.2	Ensemble Canonique (N, V, T)	58
4.1.3	Ensemble Grand Canonique (μ , V, T)	59
4.2	Méthodes numériques	59
4.2.1	Méthode Monte Carlo	59
4.2.2	Potentiels d'interactions	61
4.3	Détermination des paramètres de Lennard Jones dans le cas du cation d'hydrogène (H_2^+)	64
4.4	Implémentation du programme Monte Carlo sous MPI C++	66
5	Expérience numérique et validation du programme parallèle GCMC	77
5.1	Compressibilité du H_2 : cas d'un gaz parfait et cas d'un gaz réel	77
5.1.1	Description de l'approche	77
5.1.2	Résultats et discussions	79
5.2	Influence de la distance interlamellaire, de la température et de la pression sur le processus d'adsorption de H_2	81
6	Modélisation de l'adsorption sur des carbones nanoporeux	85
6.1	Adsorption d'une molécule	85
6.1.1	Adsorption de molécules sans polarité : Adsorption de l'Argon (Ar), du diazote (N_2) et du méthane (CH_4)	85
6.1.2	Adsorption de molécules avec polarité : cas du CO_2	106
6.2	Adsorption d'un mélange bi-moléculaire sur du carbone lamellaire	115
6.2.1	Mélange $H_2O + CO_2$	119
6.2.2	Mélange $H_2O +$ phénol	121
IV	Approche expérimentale : outils, méthodes et résultats	127
7	Intercalation par voie électrochimique : méthodes de synthèse et caractérisation	129
7.1	État de l'art	129
7.2	Système électrochimique envisagé	132
7.2.1	Solvant : 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	132
7.2.2	Intercalant	132
7.2.3	Matériaux hôtes	134
7.2.4	Cellule électrochimique	134
7.2.5	Techniques électrochimiques utilisées	135
7.2.6	Appareillage pour la caractérisation électrochimique	136
7.3	Résultats de l'intercalation du TMA et du TBA dans le Graphite rod/HOPG	137
7.3.1	Voltammétrie cyclique	137

7.3.2	Chronoampérométrie sur HOPG	139
7.3.3	Intercalation/desintercalation en VC sur HOPG	140
7.3.4	Intercalation/desintercalation en CA sur HOPG	141
8	Caractérisation structurale des échantillons synthétisés par voie électrochimique	147
8.1	Généralité et définitions	147
8.2	Dispositif de diffusion des rayons X et principe de fonctionnement	148
8.2.1	Dispositif	148
8.2.2	Principe	151
8.3	Traitement des données	152
8.3.1	Regroupement et corrections	152
8.3.2	Intensité absolue	152
8.4	Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) dans une structure graphitique	153
8.5	Caractérisation du matériau de base	155
8.5.1	Graphite rod	155
8.5.2	HOPG	156
8.6	Caractérisation des intercalants	163
8.6.1	Résultats SAXS/WAXS et interprétations du TMA et du TBA	163
8.7	Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons de Graphite rod/HOPG après intercalation	165
8.7.1	Caractérisation du Graphite rod+TMA/Graphite rod+TBA préparés par voltammétrie cyclique	165
8.7.2	Diffusion/diffraction des rayons X du HOPG +TMA et HOPG +TBA synthétisés par chronoampérométrie	166
8.7.3	Intercalation via 20 cycles de VC du TBA dans le HOPG	171
8.7.4	Caractérisation du HOPG Intercalation/desintercalation en CA par le TBA	171
V	Conclusion générale et perspectives	179
9	Conclusion générale et perspectives	181
9.1	Contexte général	181
9.2	Partie expérimentale	181
9.3	Partie numérique	182
Annexes		187
A	Fichier d'entrée dans le cas du mélange H₂O/CO₂ et H₂O/phenol	189
A.1	Mélange H ₂ O/CO ₂	189
A.2	Mélange H ₂ O/phenol	190

Première partie

Introduction générale

Introduction

Depuis ces dernières années le problème de pollution ne cesse de s'accroître, mettant de plus en plus notre environnement, et donc notre vie en danger. Cette pollution provient le plus souvent des activités humaines, des déchets domestiques (pesticides, détergents, solvants chlorés, solvants benzéniques, les plastifiants, les carburants, produits phytosanitaires), des rejets industriels, des activités agricoles, des produits chimiques et des résidus médicamenteux (les antalgiques, les anti-inflammatoires, les antibiotiques, les hormones, les antifongiques, les antiparasitaires, etc.).

Même présents à l'état de traces ($ng.L^{-1}$ – $\mu g.L^{-1}$) dans les eaux, certains de ces polluants dits micropolluants engendrent des effets négatifs sur les organismes vivants en raison de leur toxicité, persistance et bioaccumulation [LUO et collab., 2014].

Réduire l'émission et éliminer la présence de ses micropolluants est devenu un enjeu majeur au niveau européen (Directive Cadre sur l'eau (DCE) 2000/60/CE) et national (plan ministériel micropolluants 2016-2021). Dans ce contexte, un grand nombre de programmes de recherche sont consacrés à la problématique de la détection et l'élimination de ces substances. L'ICMN et notamment l'équipe "carbones fonctionnels, environnement et biomatériaux", au sein de laquelle s'est déroulé ce travail, est un des acteurs du programme PIVOTS via la plateforme DECAP (Développement de capteurs, pour l'élimination et la surveillance des micropolluants dans les eaux)¹.

Les carbones activés qui présentent des surfaces accessibles très développées sont d'excellents adsorbants pour la purification de l'air et notamment le piégeage des composés organiques volatils (COV). Ils sont également efficace pour la dépollution des eaux usées en fin de filière de traitement de l'eau.

Ces matériaux carbonés sont néanmoins d'une grande complexité chimique (fonctions de surface) et structurale (géométrie des pores indéfinissable et souvent distribution bi-modale) si bien que l'on peut dire qu'il existe autant de carbones activés que de couple précurseur/procédé d'activation. De plus, pour un adsorbant donné, le processus d'adsorption va dépendre de l'accessibilité de la molécule à la porosité et des interactions adsorbant/adsorbat liées à l'état de charge de la molécule vis à vis de la charge de surface, laquelle peut elle-même être modifiée par le pH de la solution [DELPEUX-OULDRIANE, 2010].

En regard des nombreux paramètres qui entrent en jeu dans le processus d'adsorption (la bibliographie dans ce domaine est du reste prolifique), il apparaît toujours très difficile de définir le rôle distinct de chacun d'entre eux, tant le processus global résulte d'interactions complexes entre les différents paramètres [GINEYS, 2015]. L'une des difficultés majeures étant liée à la complexité morphologique des pores, l'idée de départ de ce travail

1. Le programme scientifique **PIVOTS** (Plateformes d'Innovation, de Valorisation et d'Optimisation Technologique environnementales), coordonné par le BRGM, a été lancé le 9 mars 2016 à Orléans. Il vise à constituer un ensemble de six plateformes d'innovation dans le secteur de la métrologie, de l'instrumentation et de l'ingénierie environnementales <https://www.plateformes-pivots.eu/>.

était de développer un carbone modèle en terme de taille et de géométrie des pores. La morphologie lamellaire nous a semblé la plus adaptée compte-tenu de la forme des pores dans les carbones adsorbants, souvent qualifiés de pores en fente. Pour ces carbones lamellaires modèles, une approche par simulation numérique par la méthode Monte Carlo a été développée pour générer les structures et étudier l'adsorption, tout en préparant par voie électrochimique (Voltammétrie cyclique et Chronoampérométrie) des carbones à porosité lamellaire avec l'objectif d'atteindre un espace de 0.6-1nm.

Dans ce manuscrit, nous rappelons d'abord les connaissances sur la structure des carbones que nous avons étudiée dans le **premier chapitre**, puis le processus général d'adsorption est présenté au **deuxième chapitre**.

Du troisième au quatrième chapitres sont consacrés à la partie numérique, avec d'abord une présentation de la génération du modèle 3D et des fonctions de distribution atomique au **troisième chapitre**. Ensuite, les différentes approches exploitées pour implémenter le code parallèle sous MPI C++, pour la simulation du processus d'adsorption sont présentées au **quatrième chapitre**. Puis, le **cinquième chapitre** est consacré à la validation du programme GCMC. Enfin, le **sixième chapitre** présente les résultats d'adsorption des molécules polaires/non polaire et le mélange de molécules.

Le **septième chapitre** et **huitième chapitre** sont consacrés à la préparation par voie électrochimique de carbone lamellaire intercalé , et à la caractérisation par diffraction des rayons X.

Bibliographie

- DELPEUX-OULDRIANE, S. 2010, *Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux*, thèse de doctorat, Université D'Orléans. URL <http://www.theses.fr/2010ORLE2067>, thèse de doctorat dirigée par Béguin, François Chimie et sciences des matériaux Orléans 2010. 3
- GINEYS, M. 2015, *Régénération électrochimique de carbones nanoporeux utilisés pour le piégeage de micropolluants*, thèse de doctorat, Université d'Orléans. URL <http://www.theses.fr/2015ORLE2020>, thèse de doctorat dirigée par Béguin, François Chimie. Sciences des matériaux Orléans 2015. 3
- LUO, Y., W. GUO, H. H. NGO, L. D. NGHIEM, F. I. HAI, J. ZHANG, S. LIANG et X. C. WANG. 2014, «A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment», *Science of The Total Environment*, vol. 473, n° Supplement C, doi :<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>, p. 619 – 641, ISSN 0048-9697. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969713015465>. 3

Deuxième partie

Rappel des connaissances sur la structure et les spécificités de l'adsorption dans les carbones

Chapitre 1

Structures des carbones

Le monde des carbones est extrêmement vaste et riche : diamant, graphite, graphite expansé, aérogels, fullerènes, SWNT, MWNT, filament, réplique, carbone nanoporeux désordonnés, etc.

La diversité des structures et textures obtenues, associées aux propriétés intrinsèques du carbone confèrent aux matériaux carbonés des propriétés électriques, mécaniques, isolantes, adsorbantes, réactives permettant de couvrir un vaste champ d'applications la (nano) électronique, l'aérospatiale, l'automobile, l'aéronautique, le nucléaire, le stockage de l'énergie, la protection de l'environnement.

Dans cette partie, nous limitons la présentation des formes du carbone à celles utilisées dans ce travail de thèse à savoir, les carbones graphéniques, obtenus par condensation de molécules polyaromatiques, ce qui constitue déjà un éventail très large en terme de structure, texture et propriétés.

Les carbones graphéniques désignent les carbones obtenus à partir de composés organiques (résines phénoliques et furfurylique, glucose, saccharose...), naturels (hydrocarbures, tourbe, lignite, charbons, noix de coco,...) ou synthétiques (rayonne, viscose,...) sous l'influence de la température et éventuellement de la pression.

A basse température les molécules polyaromatiques ont une extension dans le plan faible (Figure 1.1).

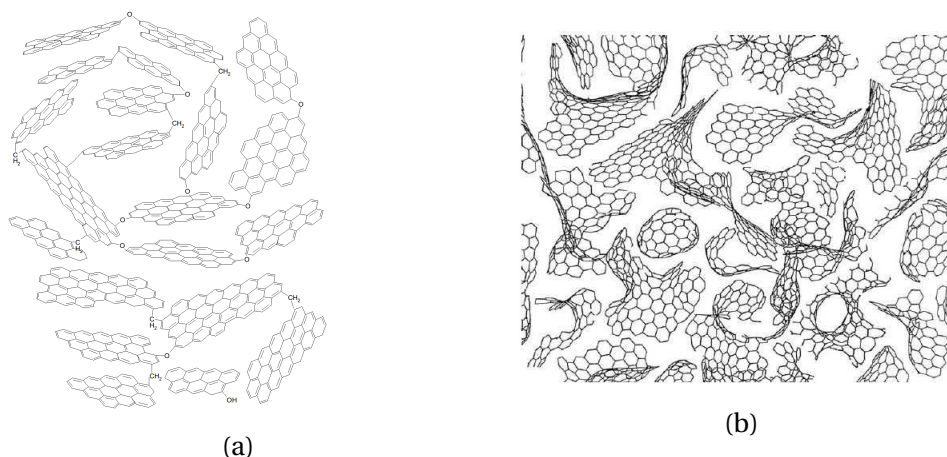


FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'un modèle de structure de carbone isotrope : a) les molécules polyaromatiques sont liées par des groupes fonctionnels et b) la présence de pentagone et heptagone qui introduit une courbure des domaines polyaromatiques [HARRIS, 1997, 2005].

Elles contiennent des hétéroatomes qui maintiennent les molécules en désorientation mutuelle. L'accroissement de la température provoque le départ des hétéroatomes si bien que les molécules peuvent s'associer parallèlement pour commencer à former des empilements ou unités structurales de base (USB).

La texture obtenue dépend de la nature du précurseur, de la plus haute température de traitement (HTT) (pyrolyse ou carbonisation primaire ($\text{HTT} < 600^\circ\text{C}$), carbonisation ($600^\circ\text{C} < \text{HTT} < 2000^\circ\text{C}$) et éventuellement graphitisation ($\text{HTT} > 2000^\circ\text{C}$)), de la nature et de l'intensité des contraintes de compression éventuellement appliquées (isotrope, anisotrope) [DELHAËS et MONTHIOUX, 2010]. Il est évident que cela s'applique aussi bien à des traitements réalisés en laboratoire sur le précurseur qu'à des carbones ayant subi une évolution structurale et texturale en milieu naturel dans des zones métamorphiques.

Pour chacune des textures présentées sur la Figure 1.2, sphériques, cylindriques et lamellaires, la hausse de la température conduit à la formation d'empilements de plans de carbonés, de plus en plus épais, étendus, dense et rigide (=polygonisation). On distingue néanmoins deux types de texture : les carbones à texture isotrope et les carbones lamellaires.

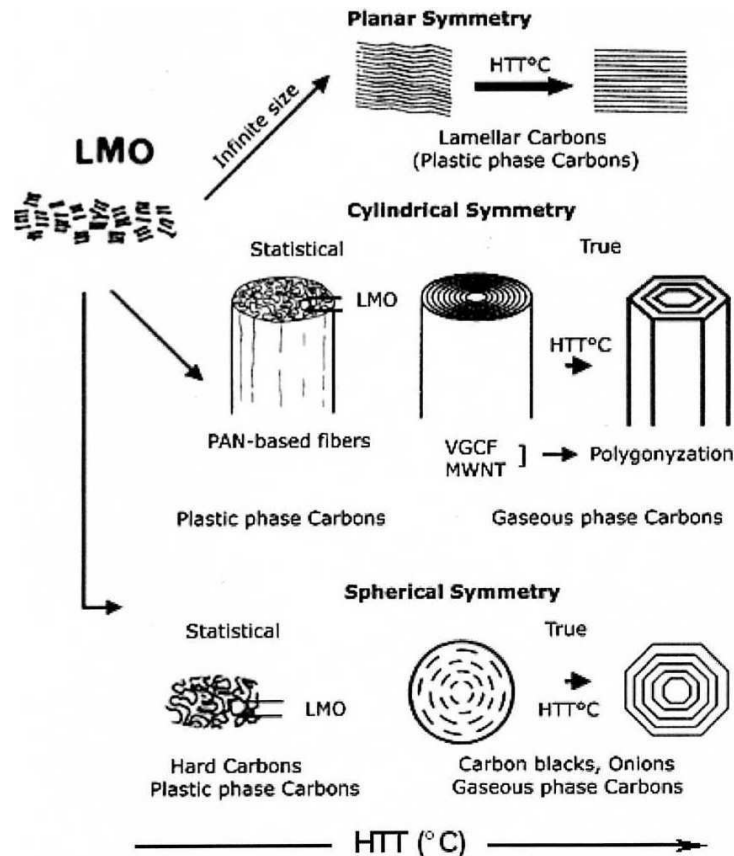


FIGURE 1.2 – Textures des matériaux carbonés basées sur l'orientation préférentielle des USB et un ordre moléculaire local (LMO) et évolution en fonction de la température [DELHAËS et collab., 2006].

1.1 Carbones à texture isotrope

Les précurseurs caractérisés par des taux d'hétéroatomes (H, O, N, S) élevés conduisent à un désordre spatiale des USB (texture isotrope) [BERTRAN, 2013]. La pyrolyse ($T < 600^\circ\text{C}$)

provoque le départ des hétéroatomes et la formation des LMO [DELHAËS et MONTHIOUX, 2010]. Au cours de la carbonisation (600°C- 2000°C), l'organisation au sein des empilements augmente ainsi que la taille des domaines de cohérence. Cependant, la désorientation spatiale persiste et conduit à la formation de nanopores dont les empilements turbostratiques constituent les parois.

L'empilement turbostratique de plans polyaromatiques, correspond à une translation aléatoire en norme et en direction d'un plan par rapport au plan adjacent (défauts de translation) ou à une désorientation entre les plans adjacents (défauts de rotation) (Figure 1.3).

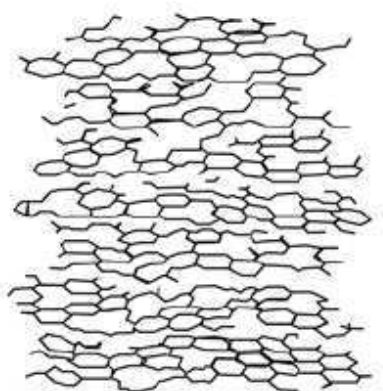


FIGURE 1.3 – Illustration d'un empilement turbostratique [SCHIMMELPFENNIG et GLASER, 2012].

Avec ce type de précurseurs, les empilements restent turbostratiques même à $T > 2000^{\circ}\text{C}$, **la texture est isotrope**. Les pores générés lors du départ des hétéroatomes se referment au cours de la carbonisation. Le carbone est moins dense que le graphite ($1.5\text{-}2\text{ g.cm}^{-3}$) mais sa porosité n'est pas accessible. Le carbone dit « vitreux » obtenu par carbonisation de l'acide furfurylique et le coke de saccharose en sont des exemples.

La Figure 1.4 présente les résultats de deux types de carbone (non graphitable et graphitable), les résultats mettent en évidence le caractère isotrope et anisotrope dont possède chaque des structures respectivement.

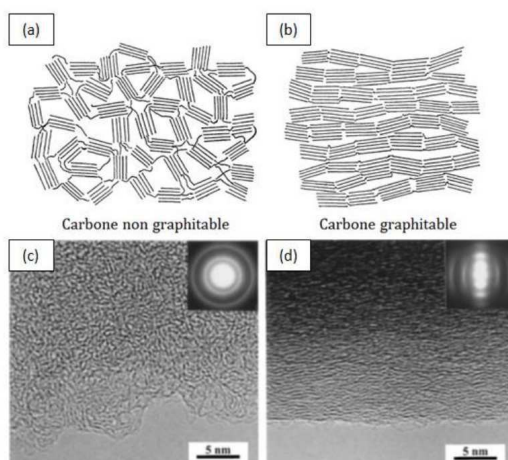


FIGURE 1.4 – a) et b) Schéma représentatif de la texture d'un carbone non graphitable et graphitable [FRANKLIN, 1951]; en c) et en d) on retrouve les clichés de MET-HR et de Diffraction d'un carbone non graphitable (coke de saccharose traité à 1000°C) et graphitable (anthracène traité à 1000°C) [HARRIS et collab., 2000].

La Figure 1.5 donne les images de microscopie électronique en transmission d'un coke de saccharose et de l'anthracène traité à 3000 °C.

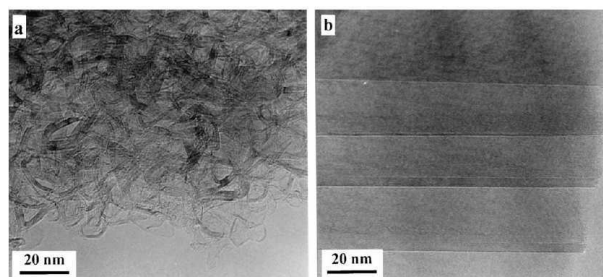


FIGURE 1.5 – Images de microscopie électronique en transmission obtenues après un traitement thermique à 3000 °C [HARRIS et collab., 2000] : a) coke de saccharose et b) anthracène.

1.2 Carbones activés

Certains précurseurs peuvent subir après la pyrolyse, un traitement dit d'activation physique (CO_2 , H_2O) vers 800-900°C ou chimique (H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4). Les réactions chimiques conduisent à la combustion du carbone et le développement d'une grande surface spécifiques ($2000\text{m}^2/\text{g}$) et en conséquence à l'apparition de pores de taille nanométrique qui augmente la surface spécifique ($2400\text{m}^2/\text{g}$) du matériaux qui devient un bon support d'adsorption (carbones adsorbants) (Figure 1.6). La distribution en taille des pores dépend principalement du précurseur et du type d'activation.

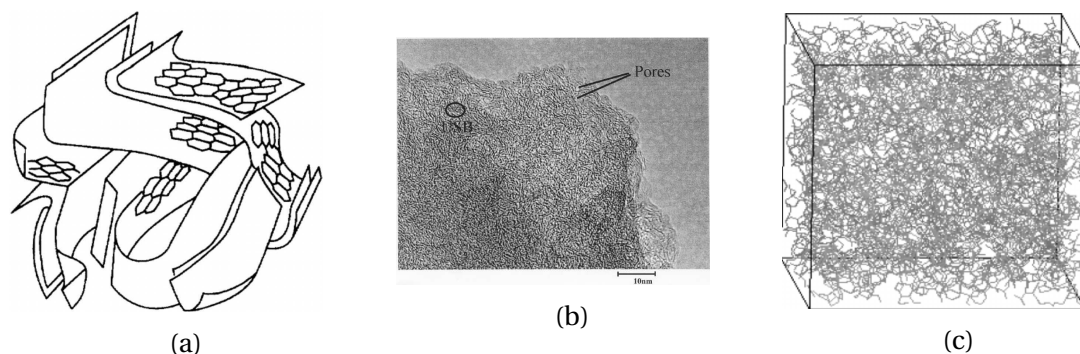


FIGURE 1.6 – Structures du carbone activé : a) Illustration schématique de la structure de carbone activé [STOECKLI, 1990] b) Image TEM d'un carbone activé commercial (NC100) et c) RMC reconstruction [JAIN et collab., 2005].

Les carbones adsorbants peuvent être produits à partir de la matière végétale, de la matière organiques et aussi des produits naturels (houilles, bois, noix de coco, saccharose, etc). En faisant l'activation chimique de ces carbones, on favorise la fonctionnalisation de la surface (lactone, hydroxyl, lactol, pyrone, ether, quinone, carbonyl, etc).

Un des inconvénients est la distribution de la taille de la porosité qui est difficile à contrôler et à caractériser expérimentalement. Ils sont disponibles comme support d'adsorption sous la forme de poudre (Charbon Actif en Poudre (CAP)), de granulés (Charbon Actif Granulaire (CAG)) et Extrudé (Charbon Actif Extrudé).

1.3 Carbones à texture anisotrope

Les précurseurs graphitables sont essentiellement composés de C et de H. C'est le cas des brais¹ qui passe au chauffage par une phase colloïdale composés de sphérules de mésophase dans lesquelles les molécules polyaromatiques sont orientés parallèlement. La coalescence des sphérules puis la carbonisation conduisent au développement d'une texture anisotrope formée d'empilements graphitables si $T > 2000^\circ\text{C}$.

1.3.1 Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG)

Un carbone est qualifié de pyrolytique ou de pyrocarbone, lorsqu'il présente une orientation préférentielle [FITZER et collab., 1995]. Un pyrocarbone résulte en générale des dépôts massifs de carbone obtenus par décomposition thermique d'hydrocarbures au contact d'un support (matériau carboné, métal, céramique) soumis à de haute température (900 à 2500°C) [FARBOS, 2014; RICHOU, 2008].

La croissance du dépôt donne dans un plan perpendiculaire au substrat une micro-structure en cône assez caractéristique (Figure 1.7).

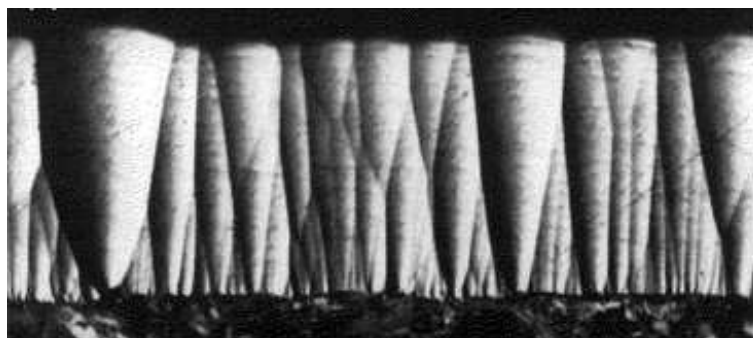


FIGURE 1.7 – Structures en forme de colonnes dans la coupe transversale de dépôts des pyrocarbone anisotropes [HIKWEON LEE et GOODMAN, 2012] (échelle non spécifiée).

Après un traitement de compression à haute température les domaines des pyrocarbones (300°C) se réorientent préférentiellement et on a une croissance en taille des domaines (cristallites) [BERNIER et LEFRANT, 1997]. Ces plans de graphène sont orientés préférentiellement parallèlement à la surface du substrat (Figure 1.8).

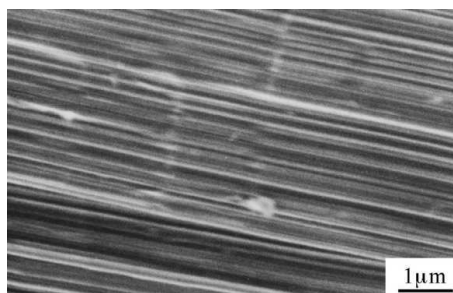


FIGURE 1.8 – Empilement régulier des plans de graphite [INAGAKI et KANG, 2014].

1. Résidu de la distillation du pétrole ou de la houille.

L'empilement régulier au sein de cristallites est caractérisé par un espace interfeuille de 0.335 nm et par une hauteur L_c comprise entre 2 et 20 nm. La juxtaposition des cristallites forme dans un plan parallèle au substrat une microstructure en mosaïque (Figure 1.9).

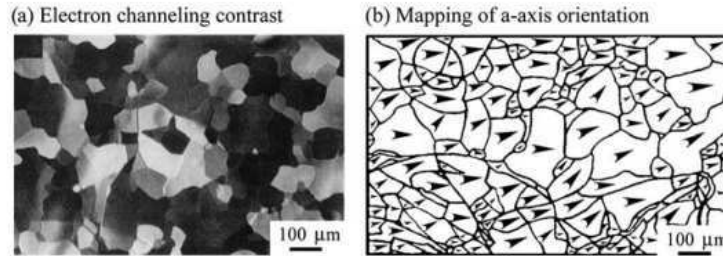


FIGURE 1.9 – Contraste de la canalisation électronique (a) et orientations d'axes a de chaque domaine (b) de la surface HOPG [INAGAKI et KANG, 2014].

L'ordre dans un pyrocarbone n'apparaît qu'à petite échelle au sein d'une Unité Structurale de Base (USB) ou cristallites (Figure 1.10) [LACROIX, 2009]. Pour décrire une USB, trois grandeurs sont en générales recherchées il s'agit : de la distance (d_{002}) entre l'empilement de deux plans de graphène successifs, des longueurs de cohérences L_a et L_c qui correspondent respectivement à l'extension latérale des domaines et la hauteur d'empilement des plans (Figure 1.10). De plus, la connaissance de L_c permet d'en déduire le nombre de couches ou de plans empilés de manière parallèle et équidistance N .

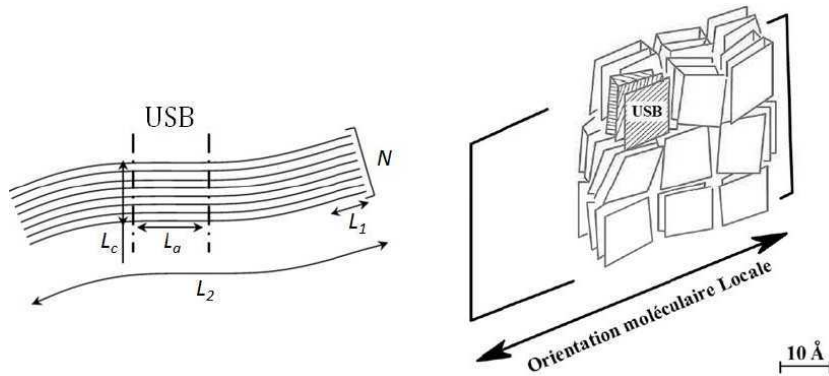


FIGURE 1.10 – Illustration des longueurs de cohérences (L_c , L_a) et l'orientation [BERTRAN, 2013]

La dimension latérale des cristallites dépend de la finesse des cônes de croissance, laquelle varie en fonction des conditions opératoires.

Deux types de pyrocarbones sont à distinguer :

- Les pyrocarbones à basses températures $T < 1800^\circ\text{C}$.

En fonction du degré d'anisotropie de ces pyrocarbones, différentes micro-structures peuvent être distinguées : les Laminaires Rugueux (LR) ou Colonnaires (LC), les Laminaires Régénérés (LRe) ou hautement anisotropes (LHA), les Laminaires Lisses (LL) et les Laminaires Isotrope (Iso), dont les caractéristiques sont regroupées dans le Table 1.1.

TABLEAU 1.1 – Caractéristiques structurales des pyrocarbones obtenus à basse température [REZNIK et HÜTTINGER, 2002]

Caractéristiques Type pyrocarbone	Pyrocarbone Iso	Pyrocarbone LL	Pyrocarbone LRe	Pyrocarbone LR
Empilement des cristallites				
Masse volumique (g.cm^{-3})	1.5-1.8	1.7-1.9	2.09	2.0-2.1
Angle d'extinction	$<4^\circ$	$[10^\circ - 13^\circ]$	$[13^\circ - 18^\circ]$	$>18^\circ$
Angle d'orientation	180°	$[80^\circ - 180^\circ]$	$[50^\circ - 80^\circ]$	$<50^\circ$
Anisotropie Optique	images sombres	croix larges bien définies	croix larges bien définies	croix noires irrégulières
Anisotropie diamagnétique	très faible (isotrope)	faible	moyen	forte
Microstructure	microporeuse	poreuse	poreuse	surface lisse
Graphitisation possible	non	partielle	oui	oui
Distance intercouche ($\text{\AA}$)		<3.44	3.44	3.37
Longueur de cohérence L_a ($\text{\AA}$)	<20	40-50	40-50	60-70
Longueur de cohérence L_c ($\text{\AA}$)	<20	20-40	20-40	40-50

— Les pyrocarbones à haute température $1800 < T < 2500^\circ\text{C}$.

Il est montré dans la littérature qu'au delà de 1500°C la structure du pyrocarbone se rapproche de celle du graphite (Figure 1.11) [AUBRY, 2002; OBERLIN, 1984]. Pour ce qui est de leurs propriétés physiques, elles sont liées à leurs capacités de graphitisation² [VIGNOLES et collab., 2015].

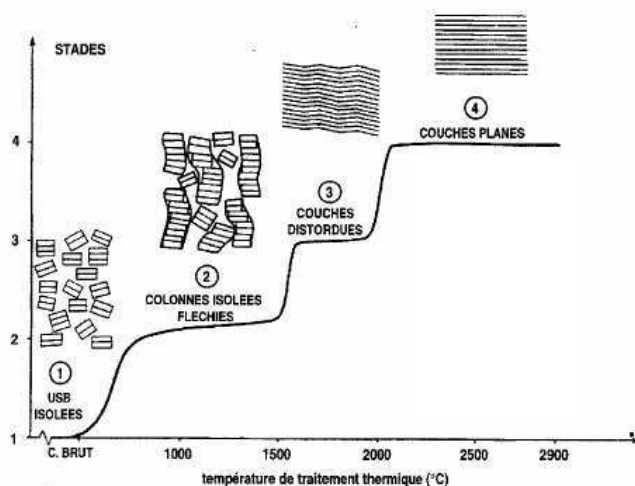


FIGURE 1.11 – Évolution d'un pyrocarbone en fonction de la température [OBERLIN, 1984].

Le travail à chaud du graphite pyrolytique par recuit sous contrainte de compression à environ 3300 K entraîne un HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite). Les domaines graphitiques se distinguent les uns des autres par l'orientation de l'axe $\vec{a}$ (Figure 1.9-b).

Pour l'orientation préférentielle des feuillets, elle est définie par le paramètre de mosaïcité γ qui représente l'angle de désorientation maximale entre la normale au plan du dépôt et l'axe $\vec{c}$ des cristallites.

La densité, les paramètres du réseau cristallin, l'alignement préférentiel et l'anisotropie des propriétés physiques de l'HOPG sont proches de celles du minéral graphite naturel.

2. Une structure est **graphitable** lorsqu'un arrangement polycristallin est envisageable lorsqu'on porte cette structure à haute température (environ 2500°C).

Il existe plusieurs techniques qui permettent de déduire ces grandeurs caractéristiques. Nous citons par exemple : la diffraction des rayons X [VALLEROT, 2004], la diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) [FARBOS, 2014], la microscopie optique [BOURRAT et collab., 2000], la Microscopie Électronique à Transmission [HARRIS et collab., 2000], la spectroscopie Raman [VALLEROT, 2004] et la Microscopie optique en lumière polarisée [BOURRAT et collab., 2000; MOUCHON, 2004].

De ce qui précède, il ressort qu'un HOPG est un pyrocarbone traité à très haute température et sous pression. Ce type de matériau présente en générale une faible mosaïcité (de l'ordre de 1°) suivant l'axe **c**. De plus, l'orientation des cristallites (petits cristaux) est quasi-bidimensionnelle car il existe une direction préférentielle pour l'orientation des axes **c** de ses cristallites (cristallites fortement orienté). Et c'est sur ce type d'échantillon que nos expériences sur la synthèse du matériau modèle pour la réalisation de l'adsorption sont réalisées. Les propriétés de l'échantillon du HOPG exploité dans ce travail sont décrites dans la quatrième partie de ce manuscrit.

1.3.2 Graphite

Le graphite constitue la forme cristalline des carbones anisotropes. La découverte de sa structure a été proposée par Hull en 1917 [DELGADO, 2016] et décrit plus tard par Bernal en 1924 [BERNAL, 1924].

La structure cristalline du graphite s'explique par une hybridation de type sp^2 des orbitales atomiques du carbone. A l'état fondamental, la structure électronique du carbone est $1s^2 2s^2 2p^2$.

Lors d'une hybridation sp^2 , l'orbitale de type « s » se combine à deux orbitales de type « p » pour former 3 orbitales dites hybrides de type « sp^2 » et une orbitale non hybride de type « p ». Les 3 orbitales hybrides sont coplanaires et forment entre elles un angle de 120° . Le recouvrement axial de 2 orbitales « sp^2 » forme une simple liaison σ et le recouvrement latéral une double liaison π , plus faible et délocalisée. Les trois liaisons coplanaires σ engendrent une disposition en hexagone des atomes à l'intérieur du plan ce qui définit le feuillet de graphène.

Dans le feuillet, la plus petite distance C-C est de $1.421 \text{ \AA}$. La liaison π , plus faible, assure la cohésion des feuillets entre eux, la distance inter-feuillet est égale à $3.354 \text{ \AA}$.

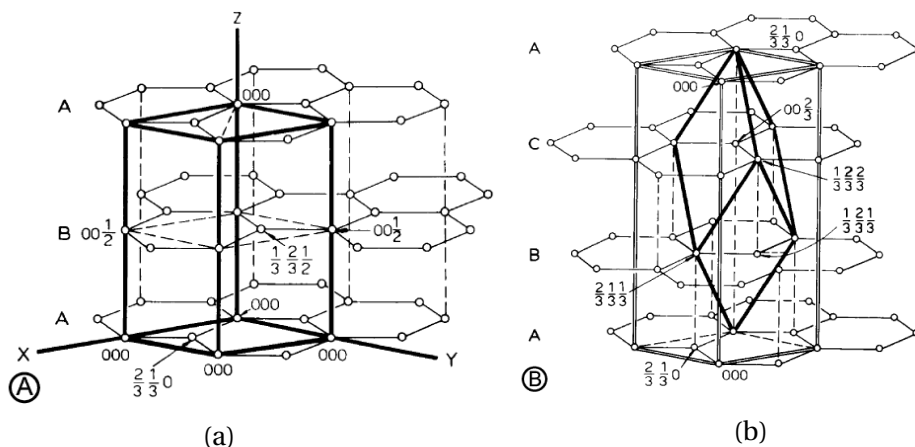


FIGURE 1.12 – Différents empilements du graphite [REYNOLDS, 1968] : a) forme hexagonale et b) forme rhomboédrique.

Deux phases du graphite existe (Figure 1.12) : la phase hexagonale correspondant à

une séquence d'empilement de type ABAB (empilement Bernal), c'est la seule phase qui est thermodynamiquement stable [KWIECIŃSKA et PETERSEN, 2004]. Une autre phase est le rhomboédrique qui est métastable, correspondant à l'empilement de type ABCABC.

Le graphite peut être soit naturel, soit synthétique. Le graphite naturel se présente en blocs, en paillettes, en grains microcristallin ("amorphe"). Il peut être utilisé brut ou après purification, avec ou sans traitement, sous forme de graphite expansé, colloïdal, en feuille, sphérique etc. Les graphites synthétiques sont obtenus par pyrolyse à partir de charbons et d'hydrocarbures et sont utilisés sans ou avec traitements. Par ailleurs, le fait que le graphite soit formé des feuillets qui sont faiblement liés entre eux, lui confère une grande capacité à réaliser l'intercalation de différentes espèces, molécules ou ions; et donc obtenir une large gamme de matériaux dérivés pour de multiples applications (l'adsorption des polluants dans notre cas).

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté de façon générale les textures isotropes et anisotropes des carbones.

Ces liaisons faibles entre les plans adjacents laissent l'opportunité d'augmenter l'espace interlamellaire suite à un mécanisme d'intercalation qui sera exploité dans la partie expérimentale de ce travail.

Le chapitre suivant est consacré à une description générale de l'adsorption.

Bibliographie

- AUBRY, O. 2002, *étude des précurseurs gazeux de couches minces en carbone déposées à partir de phases gazeuses activées thermiquement et par plasma*, thèse de doctorat, Université d'Orléans. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00011968/document>. 15
- BERNAL, J. D. 1924, «The structure of graphite», *Royal Society Publishing*, vol. 106, p. 749–773. URL http://www.losavancesdelaquimica.com/wp-content/uploads/1924_ProcRS_106_749_Bernal_Grafito.pdf. 16
- BERNIER, P. et S. LEFRANT. 1997, *Le Carbone Dans Tous Ses Etats*, Editions scientifiques GB, ISBN 9789056990572. URL <https://books.google.fr/books?id=qd0pvEzhiiEC>. 13
- BERTRAN, X. 2013, *Comportement en milieu oxydant d'un composite carbone/carbone pour applications structurales entre 150 et 400°C dans l'aéronautique civile*, thèse de doctorat, Université de Bordeaux. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00933566/document>. vii, 10, 14
- BOURRAT, X., B. TROUVAT, G. LIMOUSIN, G. VIGNOLES et F. DOUX. 2000, «Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light», *Journal of Materials Research*, vol. 15, n° 1, doi : 10.1557/JMR.2000.0017, p. 92–101. 16
- DELGADO, J. M. 2016, «The contributions of albert w. hull to x-ray powder diffraction at one hundred years of his landmark publication», *Review article*. 16
- DELHAËS, P., J. ISSI, S. BONNAMY et P. LAUNOIS. 2006, *Polymorphism and Structure of Carbons*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, ISBN 978-3-540-37586-9, p. 1–47, doi :10.1007/3-540-37586-4_1. URL https://doi.org/10.1007/3-540-37586-4_1. vii, 10
- DELHAËS, P. et M. MONTHIOUX. 2010, «Phases et matériaux carbonés», *Groupe Français d'Etudes des Carbones (GFEC)*. URL <http://sfec-asso.prod.lamp.cnrs.fr/attachments/article/7/Carbone-Nomenclature-VersionPD-MM-09-06-10.pdf>. 10, 11
- FARBOS, B. 2014, *Structure et propriétés de Carbones anisotropes par une approche couplant analyse d'image et simulation atomistique.*, thèse de doctorat, L'Université de Bordeaux. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127455/file/2014BORD0331.pdf>. 13, 16
- FITZER, E., H. K. KOCHLING, P. BOEHM et H. MASH. 1995, «Recommended terminology for the description of carbon as a solid (iupac recommendations 1995)», *Pure Appl. Chem.*, doi :<http://dx.doi.org/10.1351/pac199567030473>. URL <https://www.iupac.org>. 13
- FRANKLIN, R. E. 1951, «Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons», *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 209, n° 25, p. 196–218. URL <https://profiles.nlm.nih.gov/ps/access/krbbfy.pdf>. vii, 11
- HARRIS, P., A. BURIAN et S. DUBER. 2000, «High-resolution electron microscopy of a microporous carbon», *Philosophical Magazine Letters*, vol. 80, n° 6, doi :10.1080/095008300403512, p. 381–386. URL <http://dx.doi.org/10.1080/095008300403512>. vii, 11, 12, 16
- HARRIS, P. J. F. 1997, «Structure of non-graphitising carbons», *International materials reviews*. URL <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.362.59&rep=rep1&type=pdf>. vii, 9
- HARRIS, P. J. F. 2005, «New perspectives on the structure of graphitic carbons», *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 30, n° 4, doi :10.1080/10408430500406265, p. 235–253. URL <http://dx.doi.org/10.1080/10408430500406265>. vii, 9
- HIKWEON LEE, M. A., SEE HONG ONG et H. GOODMAN. 2012, «A wellbore stability model for formations with anisotropic rock strengths», *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 96-97, n° 0, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.010>, p. 109 – 119, ISSN 0920-4105. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410512001982>. vii, 13

- INAGAKI, M. et F. KANG. 2014, «Chapter 3 - engineering and applications of carbon materials», dans *Materials Science and Engineering of Carbon : Fundamentals (Second Edition)*, édité par M. Inagaki et F. Kang, second edition éd., Butterworth-Heinemann, Oxford, ISBN 978-0-12-800858-4, p. 219 – 525, doi :<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800858-4.00003-6>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128008584000036>. vii, 13, 14
- JAIN, S., J. PIKUNIC, R.-M. PELLENG et K. GUBBINS. 2005, «Effects of activation on the structure and adsorption properties of a nanoporous carbon using molecular simulation», *Adsorption*, vol. 11, doi :[10.1007/s10450-005-5950-3](https://doi.org/10.1007/s10450-005-5950-3), p. 355–360, ISSN 0929-5607. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-005-5950-3>. vii, 12
- KWIECIŃSKA, B. et H. PETERSEN. 2004, «Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—iccp system», *International Journal of Coal Geology*, vol. 57, n° 2, doi :[http://doi.org/10.1016/j.coal.2003.09.003](https://doi.org/10.1016/j.coal.2003.09.003), p. 99 – 116, ISSN 0166-5162. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516203001666>. 17
- LACROIX, R. 2009, *Mécanisme cinétique hétérogène détaillé de dépôt de pyrocarbone*, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine ENSIC-NANCY. URL http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2009_LACROIX_R.pdf. 14
- MOUCHON, A. 2004, *Mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures et dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI*, thèse de doctorat, Université de Bordeaux. URL http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2004/MOUCHEON_ARNAUD_2004.pdf. 16
- OBERLIN, A. 1984, «Carbonization and graphitization», *Carbon*, vol. 22, n° 6, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(84\)90086-1](https://doi.org/10.1016/0008-6223(84)90086-1), p. 521 – 541, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622384900861>. vii, 15
- REYNOLDS, W. 1968, *Physical properties of graphite*, Elsevier materials science series, Elsevier Pub. Co. URL <https://books.google.fr/books?id=0vDvAAAAMAAJ>. vii, 16
- REZNIK, B. et K. HÜTTINGER. 2002, «On the terminology for pyrolytic carbon», *Carbon*, vol. 40, n° 4, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00282-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00282-2), p. 621 – 624, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622301002822>. xiv, 15
- RICHO, M. 2008, *Etude multi échelle des dépôts carbonés collectés dans les tokamaks Tore Supra et TEXTOR*, thèse de doctorat, Université de Provence. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00232530/document>. 13
- SCHIMMELPFENNIG, S. et B. GLASER. 2012, «One step forward toward characterization : Some important material properties to distinguish biochars», *Journal of Environmental Quality*, doi :10.2134/jeq2011.0146. URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22751042>. vii, 11
- STOECKLI, H. 1990, «Microporous carbons and their characterization : The present state of the art», *Carbon*, vol. 28, n° 1, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(90\)90086-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(90)90086-E), p. 1 – 6, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000862239090086E>. vii, 12
- VALLEROT, J.-M. 2004, *Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique*, thèse de doctorat, Université de Limoges. URL http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2004/VALLEROT_JEAN-MARIE_2004.pdf. 16
- VIGNOLES, G. L., P. WEISEISBECKER, J.-M. L. LEYSSALE, S. JOUANNIGOT et G. CHOLLON. 2015, «Carbones pyrolytiques ou pyrocarbones : des matériaux multiéchelles et multiperformances», *Techniques de l'ingénieur*. URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/res/pdf/encyclopedia/42635210-nm3150.pdf>. 15

Chapitre 2

Rappel sur le phénomène d'adsorption

Ce chapitre bien que général, vise à présenter les éléments essentiels qui aide à comprendre le processus d'adsorption. Ainsi après avoir défini le phénomène d'adsorption, nous présentons les différents mécanismes qui peuvent être rencontrés au cours du processus d'adsorption.

2.1 Définition

Le terme adsorption a été employé pour la première fois par Kayser (1881) [ROUQUE-ROL et collab., 1999] pour décrire le phénomène de condensation de gaz sur une surface, par opposition à l'absorption qui est un phénomène au cours duquel la molécule de gaz pénètre dans le solide sans interagir. Dès lors, l'adsorption est définie comme un processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz, liquide) ou solide (adsorbat) se fixent sur la surface d'un solide (adsorbant).

D'autre part, suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

2.2 Rappel sur les différents types d'adsorption

2.2.1 Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est un processus qui en générale est réversible, ceci est dû au fait que les molécules adsorbées peuvent être désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Par ailleurs, pendant le processus d'adsorption, il est possible que les molécules adsorbées puissent former des monos voir même des multicouches suivant le type d'adsorbant exploité. Cependant, la formation des couches ou non est assurée par les interactions qui existent entre adsorbant-adsorbat d'une part et entre adsorbat-adsorbat d'autre part. Ces forces intermoléculaires engagées sont très faibles ($\leq 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [KROU, 2010], il s'agit :

- Des interactions qui existent quelques que soient la molécule à adsorber et l'adsorbant (force de Van der Waals ou de London) et;
- Des interactions qui ne sont prises en compte que lorsque l'adsorbant ou l'adsorbat possède des charges (interaction électrostatique, moment dipolaire et moment quadrupolaire).

2.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un processus qui engage une réaction chimique, ce qui conduit à la formation de liaisons chimiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. De plus, ce type d'adsorption ne peut conduire qu'à la formation de monocouche [ROUQUEROL et collab., 1999]. En effet, seules les sites de l'adsorbant qui sont chimiquement actifs interviennent dans le processus d'adsorption (Figure 2.1).

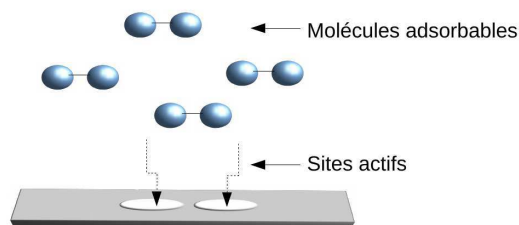


FIGURE 2.1 – Illustration d'un site actif d'une adsorption chimique.

Ainsi, si on représente le site actif par le symbole *, l'équation de la réaction d'une molécule M avec ce site est donnée par :



Toutefois, l'énergie de liaisons nécessaire pour réaliser l'adsorption chimique est plus grande que celle de l'adsorption physique (Figure 2.2), elle est comprise entre 100 et 400 kJ.mol⁻¹ [KROU, 2010].

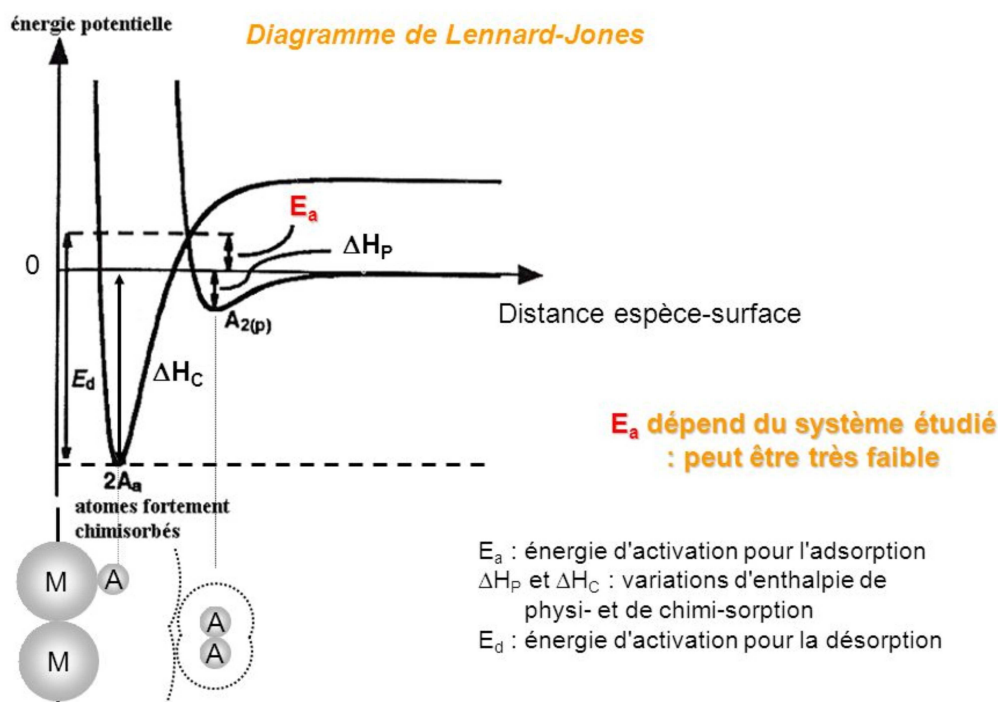


FIGURE 2.2 – Diagramme de Lennard Jones de l'adsorption [SHAW, 1992].

Par ailleurs, ce processus est en général irréversible, car pour une molécule fortement liée en surface, il faut une énergie importante pour la libérer ; Cette énergie de désorption

en générale est difficile à atteindre. La chimisorption est sollicitée dans le domaine de catalyses afin de doser les sites actifs (sites acides, métalliques) de la surface des catalyseurs, dans le stockage des substances par immobilisation chimiques des polluants avec la formation des composés moins solubles. Entre autre, nous distinguons deux mécanismes de chimisorption à savoir : chimisorption dissociative et chimisorption associative.

Chimisorption dissociative

La chimisorption dissociative c'est un processus au cours duquel, les molécules adsorbées se dissocient lorsqu'elles se trouvent sur la surface du matériau (Figure 2.3).

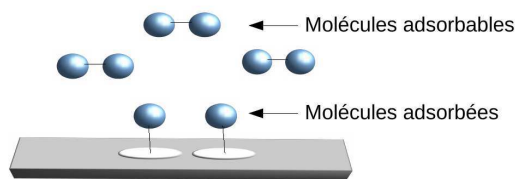


FIGURE 2.3 – Illustration de l'adsorption chimique dissociative.

Cette séparation de la molécule est liée au fait que l'énergie de liaison atome (molécule)-adsorbant est supérieure à l'énergie de dissociation de la molécule (Figure 2.4) [Bisson, 2004].

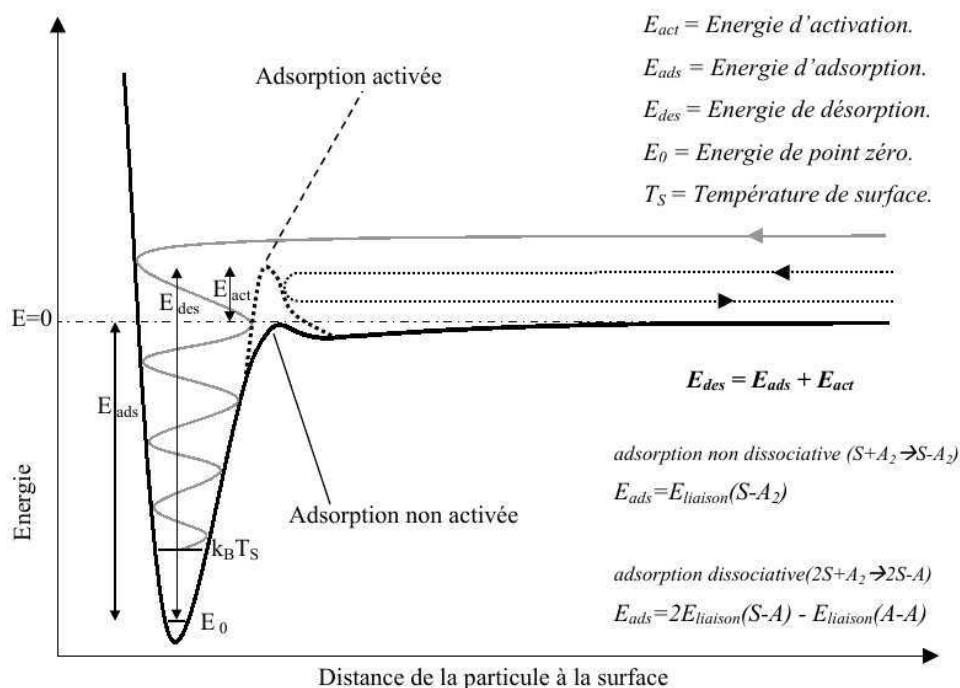


FIGURE 2.4 – Illustration des différents mécanismes de chimisorption [Bisson, 2004].

Ainsi, si la molécule qui doit être adsorbée est diatomique, l'Equation 2.2 est celle qui permet de décrire ce type d'adsorption.



Avec S l'atome du site actif de la surface de l'adsorbant, et A_2 la molécule à adsorber. À l'équilibre, l'Equation 2.2, permet d'avoir le taux de recouvrement des molécules A_2 sur l'ensemble des sites actifs de l'adsorbant. Ce taux s'exprime comme :

$$\tau' = \frac{\sqrt{K' P_{A_2}}}{1 + \sqrt{K' P_{A_2}}} \quad (2.3)$$

Dans cette équation, K' est la constante d'équilibre et P_{A_2} la pression de la molécule A_2 .

Chimisorption associative

Dans ce type d'adsorption, les molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant ne subissent aucune modification (Figure 2.5).

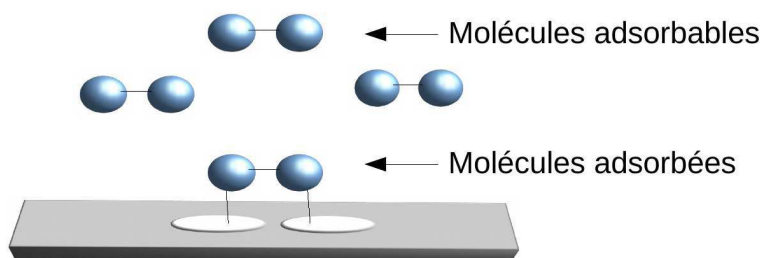


FIGURE 2.5 – Illustration de l'adsorption chimique associative.

En fait, si nous nous plaçons par exemple dans le cas de la chimisorption des molécules diatomiques (A_2) sur un site actif de l'adsorbant, l'Equation 2.4 est bien celle qui permet de décrire ce processus.



Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint, le taux de recouvrement des molécules sur la surface de l'adsorbant peut être déterminé en exploitant l'expression donnée à partir de l'Equation 2.5.

$$\tau = \frac{K P_{A_2}}{1 + K P_{A_2}} \quad (2.5)$$

Dans cette équation, K est la constante d'équilibre et P_{A_2} la pression de la molécule A_2 .

2.3 Différents isothermes d'adsorption physique

La connaissance de l'isotherme d'adsorption est un paramètre important à déterminer au cours d'un processus d'adsorption. En effet, ce paramètre donne non seulement la quantité de molécules adsorbées, mais aussi il permet de déterminer la surface spécifique et le volume poreux.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui représentent la quantité de molécules adsorbées (en masse, en volume ou en mole) en fonction de la pression.

En 1940, S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming et E. Teller donnent une première interprétation des isothermes d'adsorption gaz-solide, d'où ils ont distingué cinq types

d'isothermes (I à V) (Figure 2.6) : il s'agit de la classification BDDT des isothermes [BRUNAUER, S et collab., 1940] ; Depuis 1945, elle correspond à la classification Brunauer [ROUQUEROL et collab., 1999]. Cependant, ce n'est qu'en 1985 que cette classification est adoptée par l'IUPAC auquel s'est ajouté un VI isotherme (Figure 2.6) [SING et collab., 1985].

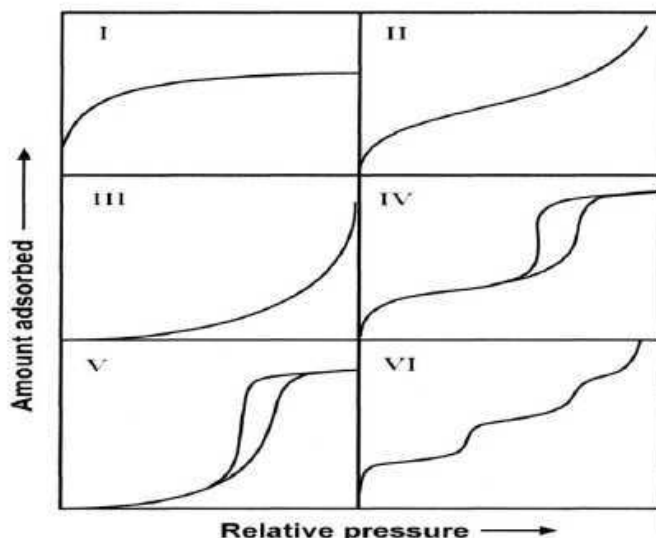


FIGURE 2.6 – Classification des isothermes d'adsorption physique selon IUPAC [ALOTHMAN, 2012].

- L'isotherme d'adsorption de type I, permet de caractériser l'adsorption dans des adsorbants microporeux (carbones activés et les zéolithes),
- Les isothermes d'adsorption de type II et III sont des isothermes caractéristiques d'un adsorbant non-poreux ou macroporeux avec une forte et une faible énergie d'adsorption respectivement.
- Les isothermes d'adsorption de type IV et V sont des isothermes avec hystérésis. En effet, ces hystérésis résultent de la condensation capillaire dans des pores qui sont mésoporeux. Ces isothermes peuvent être rencontrées au cours du processus d'adsorption du diazote à 77K. Par ailleurs, l'énergie d'interaction dans le type V est plus faible que celle du type IV [CONDON, 2006].
- L'isotherme d'adsorption de type VI, est rarement obtenu ; le nombre de marches dont peut présenter ce type isotherme dépend du système et de la température. Ce type d'isotherme est obtenu lors de l'adsorption de l'argon ou du krypton sur le noir du carbone à 77K [SING et collab., 1985; THOMY et DUVAL, 1969].

2.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Nous avons mentionné précédemment que la détermination des isothermes est basée sur plusieurs hypothèses (nature des sites, l'influence de la quantité adsorbée (taux de recouvrement) sur la chaleur d'adsorption). En fait, c'est à partir de ces hypothèses, que plusieurs modèles ont été proposés afin de déterminer expérimentalement les isothermes d'adsorption. Toutefois, le choix du modèle, dépend du type de matériaux étudiés et de la molécule à adsorber. Ainsi, bien que le modèle le plus connu soit le modèle développé par Irving Langmuir en 1916 (Prix nobel de chimie en 1932) [LANGMUIR, 1916], nous nous proposons de présenter quelques-uns des modèles dans le cas de l'adsorption d'une espèce moléculaire et dans le cas du mélange.

2.4.1 Modèles d'adsorption

2.4.1.1 Modèle de Henry

Le modèle de Henry prévoit que pour des concentrations faibles, la quantité de molécules adsorbées croît linéairement avec la concentration suivant la relation 2.6.

$$\rho_S n_{\text{ads}} = K_H C \quad (2.6)$$

Avec K_H la constant d'isotherme de Henry, ρ_S la masse volumique de l'adsorbant, n_{ads} la quantité de molécules adsorbées et C la concentration.

2.4.1.2 Modèle de Langmuir

Ce modèle est applicable en cas de chimisorption et de physisorption notamment aux isothermes de type I [SOUBEYRAND-LENOIR, 2012]. Dans le cas de la chimisorption, la plupart des réactions produites au cours de l'adsorption sont décrites par ce modèle. L'expression du taux de recouvrement exprimé à l'Equation 2.5 est déduite à partir de ce modèle. Le modèle de Langmuir repose sur plusieurs hypothèses à savoir :

1. La surface de l'adsorbant est idéalement homogène (uniforme) et tous les sites sont équivalents (l'adsorption est localisée avec une seule molécule par site).
2. Les interactions latérales entre molécules adsorbées sur des sites voisins sont négligeables et il n'y a aucune corrélation entre la chaleur d'adsorption et le taux de recouvrement " τ " de la surface du solide.
3. Il y a l'équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Ainsi, connaissant le taux de recouvrement (Equation 2.5) , l'isotherme d'adsorption à l'équilibre est obtenue à partir de l'Equation 2.7.

$$Q_e = Q_m \frac{KP}{1 + KP} \quad (2.7)$$

Avec Q_e la quantité de molécules adsorbées par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre et Q_m la quantité d'adsorbat maximale qui recouvre une monocouche sur la surface d'un adsorbant ($\tau = 1$), $K = K_A/K_D$ est la constante d'équilibre; ici K_A et K_D sont les constantes de vitesse d'adsorption et de désorption respectivement, P la pression à l'équilibre des molécules adsorbées .

Dans le cas où les molécules sont en solution, l'isotherme est exprimée généralement en fonction de leur concentration à l'équilibre (C_e) comme présenté à l'Equation 2.8.

$$Q_e = Q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.8)$$

Avec K_L la constante de Langmuir, C_e la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

Les expressions précédentes montrent que les isothermes d'adsorption, sont issus des expressions simples lorsqu'elles s'appuient sur le modèle de Langmuir. Cependant, ce modèle ne reproduit pas toujours les isothermes d'adsorption expérimentales, ceci est lié aux différentes hypothèses de départ faites. Cette non reproductibilité des résultats expérimentaux à ceux trouvés par le modèle peut être dû par exemple :

- à basse pression, à la surface de l'adsorbant qui est hétérogène et pourtant dans les hypothèses de Langmuir la surface est supposée parfaitement homogène;
- à pression élevée, aux interactions qui sont très importantes entre les molécules par conséquent, elles ne peuvent plus être négligées;

— à la négligence de l'attraction qu'exerce le substrat au-delà de la première couche.

Ces hypothèses expliquent bien la raison pour laquelle l'exploitation du modèle de Langmuir conduit le plus souvent à l'adsorption monocouche. Ainsi, pour mettre en évidence et décrire l'adsorption multicouches, les physico-chimistes Stephen Brunauer, Paul H. Emmet et Edward Teller ont proposé un modèle en 1938, connu sous le nom d'isotherme BET [BRUNAUER et collab., 1938].

2.4.1.3 Modèle BET

Le modèle BET est une extension du modèle de Langmuir; de plus ces deux modèles utilisent des hypothèses qui sont presque semblables. Par contre la méthode BET, comparée au modèle de Langmuir qui suppose un nombre de sites constants, est compatible à l'adsorption physique. Il considère que chaque molécule adsorbée peut servir de sites d'adsorption pour les autres molécules. Par ailleurs, il permet de décrire les isothermes d'adsorption de type II et III caractéristiques de l'adsorption multicouche. D'autre part, une supposition est également faite sur la surface S de l'adsorbant qui est considérée comme étant constituée des surfaces $S_0, S_1, S_2, \dots, S_i$, sur lesquelles les molécules adsorbées forment des couches de molécules 0, 1, 2, ..., i respectivement (Figure 2.7) [RENÉ, 2012]. Il se trouve que la chaleur libérée sur ces sites est égale à la chaleur normale de liquéfaction. Ainsi, lorsque l'équilibre est atteint, l'équation de l'isotherme de BET s'exprime comme :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_{\text{BET}} \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C_{\text{BET}} - 1) \frac{P}{P_0}\right)} \quad (2.9)$$

Avec V la somme des volumes partiels des molécules adsorbées sur chaque surfaces partielles, V_m le volume nécessaire pour que les molécules adsorbées puissent recouvrir la totalité d'une monocouche, P la pression à l'équilibre, P_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la pression de l'expérience et $C_{\text{BET}} = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$ la constant BET où E_1 et E_L sont respectivement l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de condensation. Sous sa forme linéaire l'équation 2.9 s'exprime comme indiquée à l'équation 2.10;

cette équation n'est rien d'autre qu'une droite lorsqu'on trace $\left(\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1 - \frac{P}{P_0})}\right)$ en fonction

de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$. Cette droite permet d'en déduire V_m et C_{BET} , ceci en exploitant les coordonnées à l'origine et la pente à la droite; et donc de déterminer la surface spécifique de l'adsorbant. Notons que pour appliquer le modèle BET, il faut que les pressions relatives (P/P_0) soient comprises entre 0.05 et 0.30 [BRUNAUER et collab., 1938; ROUQUEROL et collab., 1994].

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m C_{\text{BET}}} + \frac{(C_{\text{BET}} - 1) \frac{P}{P_0}}{V_m C_{\text{BET}}} \quad (2.10)$$

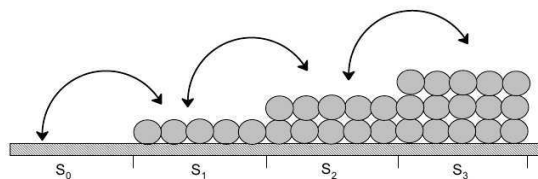


FIGURE 2.7 – Représentation de l'adsorption sur une surface d'un solide selon le modèle BET [RENÉ, 2012].

Toutefois il faut noter que le modèle BET original prévoit un nombre de couches infinies (n) des molécules adsorbées. Dans la plupart des cas ce nombre de couche est limité. Dans ce cas général, l'équation d'isotherme BET de base est donnée par l'Equation 2.9.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_{\text{BET}} \left(\frac{P}{P_0} \right)}{1 - \left(\frac{P}{P_0} \right)} \left[\frac{1 - (n+1) \left(\frac{P}{P_0} \right)^n + n \left(\frac{P}{P_0} \right)^{n+1}}{1 + (C_{\text{BET}} - 1) \left(\frac{P}{P_0} \right) - C_{\text{BET}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{n+1}} \right] \quad (2.11)$$

Lorsque $n = 1$ l'équation 2.11 devient :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_{\text{BET}} \left(\frac{P}{P_0} \right)}{1 + C_{\text{BET}} \left(\frac{P}{P_0} \right)} \quad (2.12)$$

L'Equation 2.12 est bien celle qui décrit l'isotherme de Langmuir. Par contre, dans le cas où n tend vers l'infini avec $\frac{P}{P_0} < 1$, l'équation 2.11 se réduit à l'Equation 2.10. C'est sur cette dernière forme (Equation 2.10) que les isothermes BET sont déterminées.

2.4.1.4 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich permet de mettre en évidence l'adsorption multicouche; et où les surfaces sont considérées hétérogènes avec des énergies de fixation différentes [PASCAUD, 2012]. Ce modèle est sollicité dès le moment où l'application du modèle de Langmuir devient impossible [NAVARRE, 1958]. Les isothermes obtenues à partir de ce modèle sont déterminées en utilisant la relation donnée à l'Equation 2.13.

$$Q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.13)$$

avec Q_e la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant, K_F la constante de Freundlich, C_e la concentration à l'équilibre

Par ailleurs, en exprimant de façon logarithmique l'Equation 2.13, on obtient l'Equation 2.14. Cette dernière permet de déterminer les paramètres caractéristiques K_F et n de l'adsorption. En effet, la représentation graphique de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ donne une droite avec la coordonnée à l'origine qui est $\ln K_F$ et la pente $\frac{1}{n}$. La connaissance du rapport $\frac{1}{n}$ permet de conclure si l'adsorption est favorable, en nous renseignant sur la distribution de l'énergie relative sur la surface de l'adsorbant ($0 \leq \frac{1}{n} \leq 1$) [AL-GHOUTI et collab., 2003]. Pour $\frac{1}{n} > 1$ il s'agit d'une adsorption coopérative [TSAI et collab., 2005].

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.14)$$

2.4.1.5 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que sur une monocouche, la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec degré de recouvrement [ZARROUKI, 2013]. Cette variation est liée à l'hétérogénéité de la surface et aux interactions (répulsives) entre les molécules adsorbées [AHARONI et UNGARISH, 1977; TEMKIN et PYZHEV, 1940]. D'autre part, nous observons aussi une diminution de la chaleur d'adsorption lorsque la température augmente, ce qui traduit bien que l'adsorption est exothermique [TRIFI, 2013]. Sous sa forme linéaire, l'isotherme de Temkin s'exprime par l'équation suivante [TEMKIN et PYZHEV, 1940] :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (2.15)$$

Avec $B_T = \frac{RT}{b_T}$ où b_T est la constante liée à la chaleur d'adsorption, K_T est la constante d'isotherme de Temkin. Ainsi, en représentant Q_e en fonction de $\ln K_T$ on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la constante b_T et K_T respectivement.

2.5 Spécificité de l'adsorption dans les carbones nanoporeux

Les simulations d'adsorption dans les matériaux nanoporeux sont beaucoup étudiées dans la littérature.

Elles sont utilisées pour faire l'adsorption dans le cas d'un système à une composante [JAIN et collab., 2005; JIANG et SANDLER, 2005; JIANG et collab., 2004; ORTIZ et collab., 2016; THOMMES, 2010; XU et collab., 2001], que dans celui des mélanges [ARORA et SANDLER, 2007; JIANG et collab., 2003; JIANG et SANDLER, 2003; KONSTANTAKOU et collab., 2007; KRISHNA et VAN BATEN, 2013]. Ces études visent à définir les paramètres adéquats qui assurent la meilleure adsorption du composé étudié. Des résultats obtenus ils ressort que les paramètres qui permettent de mieux décrire le processus d'adsorption sont liés à l'adsorbant et à l'adsorbat utilisés.

Les paramètres de l'adsorbant qui vont influencer l'adsorption sont liés à ses propriétés texturales (forme, la taille de la porosité) et de sa chimie de surface. En effet, un adsorbant qui a une forte surface spécifique assure une meilleure adsorption [MASSON et collab., 2015].

Cependant, la surface spécifique ne suffit pas pour conclure sur la capacité d'adsorption d'un composé. En effet, le processus d'adsorption varie également en fonction de la taille, la forme, la polarité, la solubilité de la molécule considérée.

Pour la taille de la molécule, il est montré que plus le volume est faible meilleure est l'adsorption [MASSON et collab., 2015]. Nous trouvons également que les molécules qui ont une faible solubilité présente une meilleure adsorption. Pour la polarité de la molécule, plus une molécule est polaire ou polarisable, meilleure est l'adsorption, surtout dans le cas des molécules aromatiques.

Par ailleurs, par rapport au solvant, les paramètres qui vont influencer l'adsorption sont : la température, le pH, la force ionique et la concentration des molécules en solution, et les autres composés qui interviennent dans l'équilibre d'adsorption. Si la charge de l'adsorbat et l'adsorbant sont identiques, alors l'ajout de sels dans la solution, permet d'écranter les charges répulsives et de favoriser l'adsorption.

La concentration initiale en polluant, est un facteur qui intervient dans l'adsorption également. Ce paramètre est mis en évidence grâce à la détermination des isothermes d'adsorption.

Dans le cas du mélange, en plus des paramètres qui ont été présentés précédemment, il faut prendre en compte, l'affinité électronique des molécules dans le mélange vis à vis de l'adsorbant. Plus une molécule a une bonne affinité avec l'adsorbant, plus l'équilibre est atteint rapidement. La séparation efficace des éléments d'un mélange (binaire) est défini par la sélectivité (S) donnée par l'Equation 2.16.

$$S_A = \frac{(x_A/x_B)_{\text{pore}}}{(x_A/x_B)_{\text{bulk}}} \quad (2.16)$$

Avec S_i la sélectivité du composé i , x_i est la fraction molaire du composé i , $()_{\text{pore}}$ et $()_{\text{bulk}}$ sont les quantités respectives dans la porosité et dans le bulk. Notons que lorsque

$S_i > 1$ lors de l'adsorption, c'est le composé i qui est préférentiellement adsorbé dans le mélange. [TRINH et collab., 2013] ont étudiés l'adsorption du mélange CO_2/H_2 sur la surface de graphite par la méthode de dynamique moléculaire pour des température comprise entre 250K et 550K, ils montrent que pour les faibles températures l'adsorption du CO_2 est plus importante que celle du H_2 . Par contre, pour les températures élevées, cette préférence est moins marquée. Cette adsorption préférentielle du CO_2 par rapport à H_2 a été mise en évidence dans le carbone activé dans les travaux de [CAO et WU, 2005]. Les travaux réalisés par [CRACKNELL et collab., 1995] sur l'adsorption des mélanges de CO_2/CH_4 et CO_2/N_2 , dans des carbones lamellaires par la méthode de simulation de Monte Carlo Grand Canonique et expérimentalement, montre également une adsorption préférentielle du CO_2 comparé à CH_4 et N_2 . Les simulations d'adsorption réalisées par [ARORA et SANDLER, 2007], dans une membrane de carbone nanoporeux du mélange O_2/N_2 , montre que le O_2 s'adsorbe le plus par rapport à N_2 . Plus récemment, d'autres travaux ont été réalisés sur l'adsorption par simulation moléculaire du CH_4 et du mélange CH_4/CO_2 , dans des nanotubes de carbones et dans les carbones désordonnés ont été réalisés par [LIU et collab., 2015a,b]. Ces auteurs, montrent une forte dépendance des interactions adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat sur la sélectivité d'un composé dans un mélange. En fait plus l'énergie d'interaction est faible, meilleure est l'adsorption. C'est ainsi que dans le cas du mélange CH_4/CO_2 , ils obtiennent une forte concentration du CO_2 lorsque l'adsorption se fait dans le nanotube (10,10). Par contre, dans le carbone amorphe cette concentration est négligeable. D'autre part, il est aussi montré que pour une adsorbant donné, l'augmentation de la température engendre une décroissance de la sélectivité de cet adsorbant et donc une décroissance de la densité des molécules à adsorber.

Il ressort que pour obtenir une meilleure adsorption, il est indispensable de bien choisir l'adsorbant. En effet, suivant le type de molécule à adsorber le choix de l'adsorbant va dépendre de différents facteurs à savoir : sa capacité d'adsorption, ses propriétés thermiques et mécaniques (résistance mécanique, chaleur, d'adsorption, conductivité chimique, résistance thermique ...), le coût et etc.

Conclusion du chapitre

L'ensemble de ce chapitre nous a permis de nous familiariser sur les différentes formes d'adsorption qui peuvent être rencontrées à savoir : l'adsorption physique (physisorption) ou l'adsorption chimique (chimisorption). Nous avons également présenté les différentes formes isothermes d'adsorption envisageable, au cours d'un processus d'adsorption. Nous avons mis en évidence les différents facteurs qui peuvent influencer dans un processus d'adsorption. Ces facteurs sont liés aux propriétés caractéristiques de l'adsorbant (la forme, la taille et la distribution de la porosité, chimie de surface, etc.), aux propriétés caractéristiques de l'adsorbat (taille, polarité) et au milieu dans lequel l'adsorption est réalisée.

Bibliographie

- AHARONI, C. et M. UNGARISH. 1977, «Kinetics of activated chemisorption. part 2.-theoretical models», *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, vol. 73, doi :10.1039/F19777300456, p. 456–464. URL <http://dx.doi.org/10.1039/F19777300456>. 28
- AL-GHOUTI, M., M. KHRAISHEH, S. ALLEN et M. AHMAD. 2003, «The removal of dyes from textile wastewater : a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth», *Journal of Environmental Management*, vol. 69, n° 3, doi :https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005, p. 229 – 238, ISSN 0301-4797. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479703001506>. 28
- ALOTHMAN, Z. A. 2012, «A review : Fundamental aspects of silicate mesoporous materials», *Materials*, vol. 5, n° 12, doi :10.3390/ma5122874, p. 2874–2902, ISSN 1996-1944. URL <http://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2874>. vii, 25
- ARORA, G. et S. I. SANDLER. 2007, «Nanoporous carbon membranes for separation of nitrogen and oxygen : Insight from molecular simulations», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 259, n° 1, doi :10.1016/j.fluid.2007.04.013, p. 3 – 8, ISSN 0378-3812. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838120700177X>, <ce :title>Equifase 2006 Special Issue</ce :title> <xocs :full-name>VII Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design</xocs :full-name>. 29, 30
- BISSON, R. 2004, *Interaction de l'hydrogène atomique avec les surfaces de silicium : réalisation du système expérimental, caractérisation et premiers résultats*, Laboratoire de physique des interfaces et des couches minces Ipicm, Ecole Polytechnique, UMR 7647, Route de Saclay, 91128 PALAISEAU Cedex. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00000937/document>. vii, 23
- BRUNAUER, S., P. H. EMMETT et E. TELLER. 1938, «Adsorption of gases in multimolecular layers», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, n° 2, doi :10.1021/ja01269a023, p. 309–319. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>. 27
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E. et T. E. J. 1940, «On a theory of the van der waals adsorption of gases», *J Am Chem Soc*, vol. 62, n° 7, p. 1723–32. URL <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01864a025>. 25
- CAO, D. et J. WU. 2005, «Modeling the selectivity of activated carbons for efficient separation of hydrogen and carbon dioxide», *Carbon*, vol. 43, n° 7, doi :10.1016/j.carbon.2005.01.004, p. 1364 – 1370, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305000369>. 30
- CONDON, J. B. 2006, *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption Measurements and Theory*. URL <http://files.instrument.com.cn/bbs/upfile/files/20120206/20122618358.pdf>. 25
- CRACKNELL, R. F., D. NICHOLSON, S. R. TENNISON et J. BROMHEAD. 1995, «Adsorption and selectivity of carbon dioxide with methane and nitrogen in slit-shaped carbonaceous micropores : Simulation and experiment», *Adsorption*, vol. 2, p. 193–203. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00128301>. 30
- JAIN, S., J. PIKUNIC, R.-M. PELLENG et K. GUBBINS. 2005, «Effects of activation on the structure and adsorption properties of a nanoporous carbon using molecular simulation», *Adsorption*, vol. 11, doi :10.1007/s10450-005-5950-3, p. 355–360, ISSN 0929-5607. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-005-5950-3>. 29
- JIANG, J. B. KLAUDA et S. I. SANDLER. 2003, «Monte carlo simulation of o2 and n2 adsorption in nanoporous carbon (c168 schwarzite)», *Langmuir*, vol. 19, n° 8, doi :10.1021/la020319s, p. 3512–3518. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la020319s>. 29
- JIANG, J. et S. I. SANDLER. 2003, «Monte carlo simulation of o2 and n2 mixture adsorption in nanoporous carbon (c168 schwarzite)», *Langmuir*, vol. 19, n° 14, doi :10.1021/la027030v, p. 5936–5941. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la027030v>. 29

- JIANG, J. et S. I. SANDLER. 2005, «Adsorption and phase transitions on nanoporous carbonaceous materials : insights from molecular simulations», *Fluid Phase Equilibria*, vol. 228–229, n° 0, doi :10.1016/j.fluid.2004.08.014, p. 189 – 195, ISSN 0378-3812. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381204003851>, <ce :title>PPEPPD 2004 Proceedings</ce :title>. 29
- JIANG, J., N. J. WAGNER et S. I. SANDLER. 2004, «A monte carlo simulation study of the effect of carbon topology on nitrogen adsorption on graphite, a nanotube bundle, c60 fullerite, c168 schwarzite, and a nanoporous carbon», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, doi :10.1039/B409116G, p. 4440–4444. URL <http://dx.doi.org/10.1039/B409116G>. 29
- KONSTANTAKOU, M., T. STERIOS, G. PAPADOPOULOS, M. KAINOURGIAKIS, E. KIKKINIDES et A. STUBOS. 2007, «Characterization of nanoporous carbons by combining co2 and h2 sorption data with the monte carlo simulations», *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 13, doi :10.1016/j.apsusc.2006.12.053, p. 5715 – 5720, ISSN 0169-4332. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433206016060>, <ce :title>Sixth International Symposium on Effects of surface heterogeneity in adsorption and catalysis on solids</ce :title> <ce :subtitle>ISSHAC-VI</ce :subtitle>. 29
- KRISHNA, R. et J. M. VAN BATEN. 2013, «Influence of adsorption thermodynamics on guest diffusivities in nanoporous crystalline materials», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, doi :10.1039/C3CP50449B, p. 7994–8016. URL <http://dx.doi.org/10.1039/C3CP50449B>. 29
- KROU, N. J. 2010, *Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques*, thèse de doctorat, L'Université de Toulouse. URL <http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001145/01/krou.pdf>. 21, 22
- LANGMUIR, I. 1916, «The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids.», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, n° 11, doi :10.1021/ja02268a002, p. 2221–2295. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja02268a002>. 25
- LIU, L., D. NICHOLSON et S. K. BHATIA. 2015a, «Adsorption of CH₄ and CH₄/CO₂ mixtures in carbon nanotubes and disordered carbons : A molecular simulation study», *Chemical Engineering Science*, vol. 121, doi :http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.041, p. 268 – 278, ISSN 0009-2509. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914003868>, (2013 Danckwerts Special Issue on Molecular Modelling in Chemical Engineering). 30
- LIU, L., D. NICHOLSON et S. K. BHATIA. 2015b, «Impact of H₂O on CO₂ separation from natural gas : Comparison of carbon nanotubes and disordered carbon», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 1, doi :10.1021/jp5099987, p. 407–419. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp5099987>. 30
- MASSON, S., L. REINERT, S. GUITTONNEAU et L. DUCLAUX. 2015, «Cinétiques et isothermes d'adsorption de micropolluants sur un tissu et un feutre de carbone activé», *Revue des sciences de l'eau*, vol. 283, doi :10.7202/1034009, p. 207–213. URL <http://id.erudit.org/iderudit/1034009aradressesecopiéeuneerreurs'estproduite>. 29
- NAVARRÉ, R. 1958, *Cinétique chimique appliquée : J.C. Jungers, J.C. Balaceanu, F. Coussemant, F. Eschard, A. Giraud, M. Hellin ... [etc.] Préface de R. [René] Navarre, ...*, Protat frères. URL <https://books.google.fr/books?id=sVLWZwEACAAJ>. 28
- ORTIZ, L., B. KUČHTA, L. FIRLEJ, M. W. ROTH et C. WEXLER. 2016, «Methane adsorption in nanoporous carbon : the numerical estimation of optimal storage conditions», *Materials Research Express*, vol. 3, n° 5, p. 055011. URL <http://stacks.iop.org/2053-1591/3/i=5/a=055011>. 29
- PASCAUD, P. 2012, *Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate*, Sciences et génie des matériaux, Université Toulouse III - Paul Sabatier. URL <http://thesesups.ups-tlse.fr/1921/1/2012TOU30272.pdf>. 28
- RENÉ, L. 2012, *Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces*, Lavoisier, ISBN 9782746288324. URL <https://books.google.fr/books?id=Z4u9AgAAQBAJ>. vii, 27

- ROUQUEROL, F., J. ROUQUEROL et K. SING. 1999, *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie du CNRS and Université de Provence, 26 rue du 141ème RIA 13003 Marseille France. URL <https://adminimages.muhandes.net/content/library/949935ca7103461c94d9319a05fa120f.pdf>. 21, 22, 25
- ROUQUEROL, J., D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, D. H. EVERETT, J. M. HAYNES, N. PERNICONE, J. D. F. RAMSAY, K. S. W. SING et K. K. UNGER. 1994, «Recommendations for the characterization of porous solids (technical report)», *Pure Appl. Chem*, vol. 66, n° 8, p. 1739–1758. URL <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466081739>. 27
- SHAW, D. J. 1992, *Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth-Heinemann Ltd, Oxford. vii, 22
- SING, K. S. W., D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL et T. S. AND. 1985, «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity», *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, n° 4, p. 603–619. URL <https://www.iupac.org/publications/pac-2007/1985/pdf/5704x0603.pdf>. 25
- SOUBEYRAND-LENOIR, E. 2012, *Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides*, thèse de doctorat, Aix-marseille Université. URL <http://www.sudoc.fr/174930070>. 26
- TEMKIN, M. et V. PYZHEV. 1940, «Recent modifications to langmuir isotherms», *Acta Physiochim URSS*, vol. 12, p. 217– 225. 28
- THOMMES, M. 2010, «Physical adsorption characterization of nanoporous materials», *Characterization of nanoporous materials*, doi :DOI:10.1002/cite.201000064. URL http://www.titanex.com.tw/doc/tecsupport/TN-QC-physical_adsorption.pdf. 29
- THOMY, A. et X. DUVAL. 1969, «Adsorption des molécules simples sur du graphite», *jcp.edpsciences*. URL <https://jcp.edpsciences.org/articles/jcp/pdf/1969/03/jcp196966s2p1966.pdf>. 25
- TRIFI, K. M. 2013, *Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée*, thèse de doctorat, Cotutelle. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00807936/document>. 28
- TRINH, T. T., T. J. H. VLUGT, M.-B. HÄGG, D. BEDEAUX et S. KJELSTRUP. 2013, «Selectivity and self-diffusion of co(2) and h(2) in a mixture on a graphite surface», *Frontiers in Chemistry*, vol. 1, p. 38–, ISSN 2296-2646. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3982531/>. 30
- TSAI, W., Y. CHANG, C. LAI et C. LO. 2005, «Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth», *Applied Clay Science*, vol. 29, n° 2, doi :https://doi.org/10.1016/j.clay.2004.10.004, p. 149 – 154, ISSN 0169-1317. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131704001528>. 28
- XU, L., T. T. TSOTSIS et M. SAHIMI. 2001, «Statistical mechanics and molecular simulation of adsorption of ternary gas mixtures in nanoporous materials», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 16, doi : 10.1063/1.1357802, p. 7196–7210. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/114/7196/1>. 29
- ZARROUKI, M. 2013, *Etude de l'adsorption dans un syst'eme liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Sup erieure des Mines de Saint-Etienne,. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00845070/document>. 28

Troisième partie

Approche numérique sur l'adsorption dans un milieu carboné nanoporeux : outils, méthodes et résultats

Chapitre 3

Génération et outils d'analyses des structures

Le choix de l'adsorbant est un paramètre important à prendre en compte pour réaliser un processus d'adsorption. Dans cette étude notre choix s'est porté sur les carbone présentant une porosité lamellaire, ceci dans l'optique d'étudier sur des milieux carbonés à morphologie simple l'adsorption d'une molécule ou de mélanges de molécules, et le cas échéant, afin de comparer les résultats avec des mesures expérimentales.

Dans cette partie, nous présentons la procédure exploitée pour modéliser les carbones lamellaires que nous avons utilisés comme modèle de support d'adsorption. Afin de valider l'approche utilisée pour générer les structures, nous présentons les fonctions de distribution radiale des structures générées. Ces fonctions sont issues d'un code que nous avons implémenté.

3.1 Génération des structures hôtes

Les structures qui ont été générées sont rigides ce qui signifie qu'au cours de nos simulations, il n'y a pas de création de liaisons chimiques ou de réorganisation de la densité électronique. Pour déterminer ces structures lamellaires nanoporeuses, l'étape primordiale a été la création du feuillet de graphène, qui est l'objet de la section suivante.

3.1.1 Graphène

Le graphène est une structure bidimensionnelle (nid d'abeille de carbone), à partir de laquelle plusieurs autres variétés allotropiques de carbone (graphite, fullerène, nanotube) sont déduites (Figure 3.1). Dans cette structure, chaque atome de carbone est lié par des liaisons covalentes à trois autres, distants $1.421 \text{ \AA}$.

Par ailleurs, elle possède de bonnes propriétés : de conduction et thermique, de solidité et de flexibilité [EIGLER, 2011; PLACAIS, 2012], de transparence et les propriétés électroniques [NETO et collab., 2009]. Ce sont toutes ces différentes propriétés qui lui ont valu le nom de "matériau miracle".

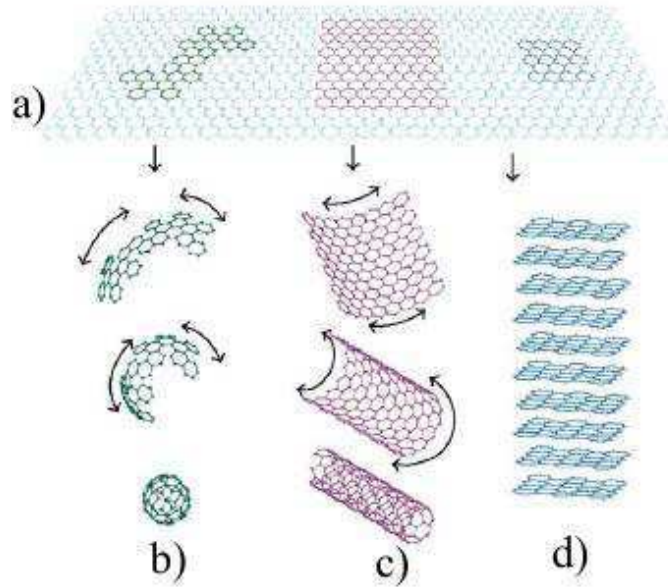


FIGURE 3.1 – Représentation structurale : a) graphène, b) fullerène, c) nanotube et d) graphite [GIANNAZZO et collab., 2011].

[ROUSSEL, 2007] a simulé l'évolution d'un feuillet de graphène présentant initialement des défauts (présence des pentagone), en exploitant le modèle des liaisons fortes, il obtient une structure quasi parfaite pour un traitement thermique à 3500K comme présenté sur la Figure 3.2.

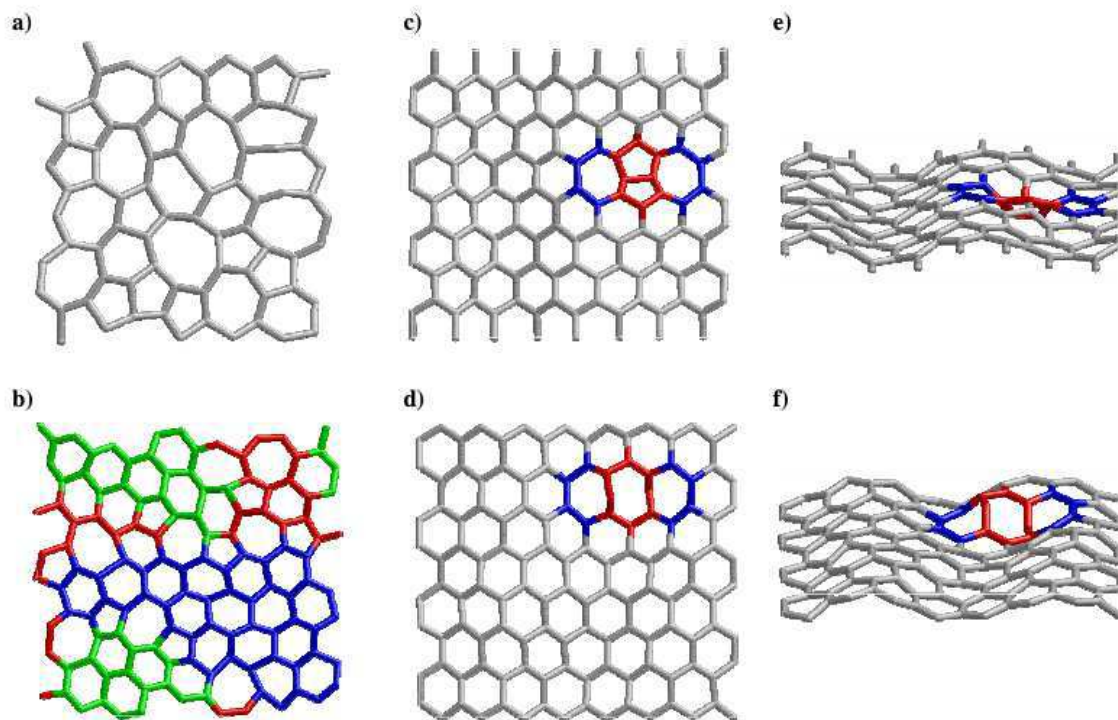


FIGURE 3.2 – Configurations du graphène obtenues par simulation à partir de différents traitements thermiques [ROUSSEL, 2007] : a) 2000K; b) 3000K; c, d, e, f) 3500K.

Pour modéliser un feuillet de graphène dans cette étude, nous sommes partis du motif qui est représenté sur la Figure 3.3a, avec $a = 2.46 \text{ \AA}$ [CHUNGS, 2002]. En appliquant les conditions de périodicité suivant les directions x et y , le feuillet de graphène qui est rigide, est préparé (Figure 3.3b).

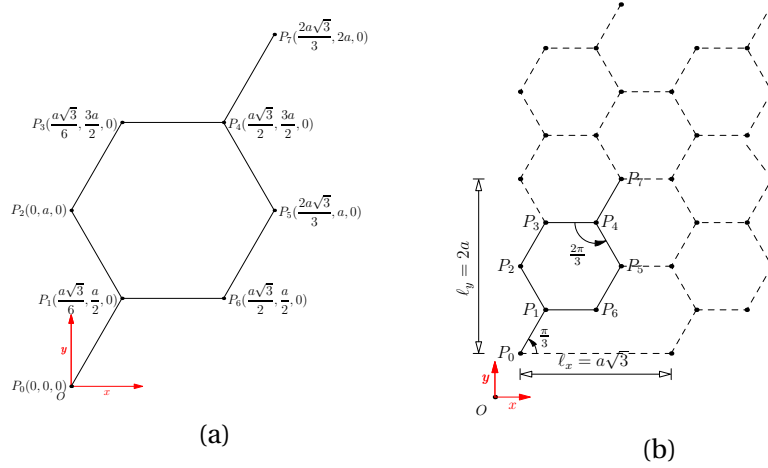


FIGURE 3.3 – Feuillet de graphène : a) motif et b) représentation du feuillet de graphène [KOUETCHA et collab., 2015].

3.1.2 Graphite

Nous avons vu à la section 1.3.2, qu'il existe une phase graphitique qui est thermodynamiquement stable, celle qui correspond à l'empilement de type ABAB. Pour simuler un tel empilement, le motif du plan à utiliser dans le code est celui qui est défini précédemment (Figure 3.3a). Le motif du plan supérieur c'est à dire le plan B (Figure 3.4a), il est obtenu en faisant une translation de $(a\sqrt{3}/6, a/2, c/2)$ du plan A comme présenté à la Figure 3.4, avec $c = 2 \times d_{002} = 6.708 \text{ \AA}$. La particularité de ce code, est qu'il permet de générer des structures de graphite de tailles différentes suivant l'application envisagée. Par ailleurs, pour valider cette structure graphitique, nous avons eu recours au calcul de la fonction de distribution de paire et radiale, ainsi que la détermination de la coordination. Ces résultats sont présentés à la section 3.2.1.

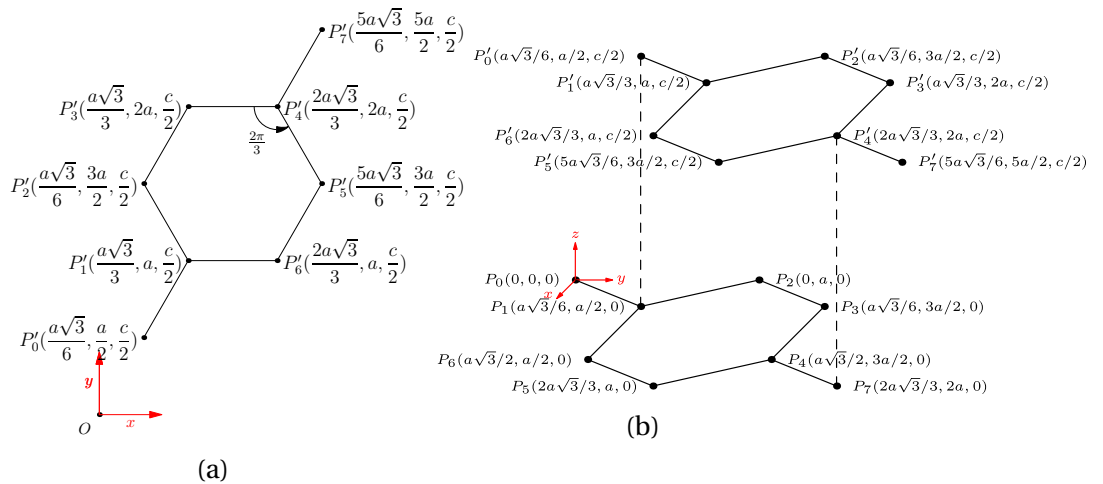


FIGURE 3.4 – Structure de graphite : a) motif du plan de type B et b) empilement de type AB [KOUETCHA et collab., 2015].

3.1.3 Carbone turbostratique

Dans une structure turbostratique, il existe des défauts d'orientation (rotation suivant l'axe z , translation suivant x et y), ce qui favorise le non respect de l'empilement ABAB et aussi de la distance inter-réticulaire qui devient plus grande d_{002} ($> 3.354 \text{ \AA}$) (Figure 3.5). Une telle structure a été générée dans le code implémenté, et nous verrons son impact sur le processus d'adsorption par la suite.

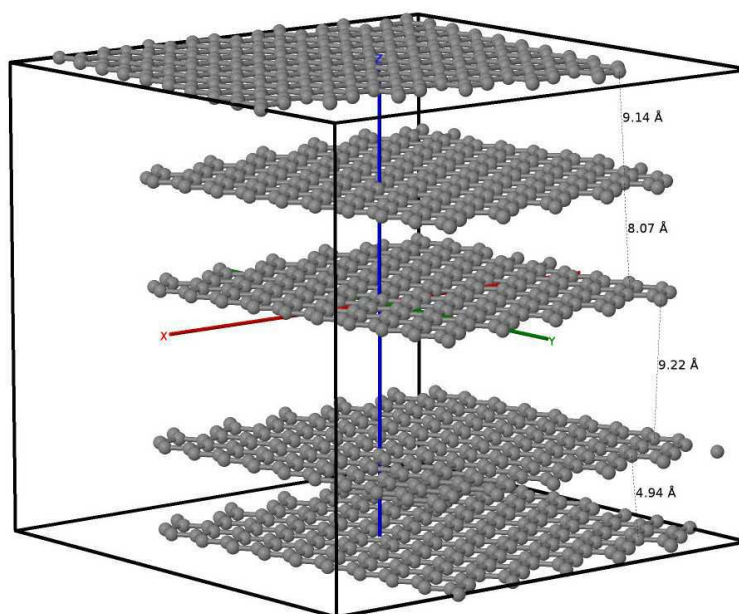


FIGURE 3.5 – Exemple de structure simulée de feuillets de graphène à empilement turbostratique.

3.2 Outils d'analyses

Dans cette section, nous présentons les outils essentiels d'analyses qui ont été développés pour mener à bien ce travail.

3.2.1 Fonction de distribution radiale $g(r)$, de paire $G(r)$ et détermination de la coordinence N_c

3.2.1.1 Généralité

La fonction de distribution radiale ou fonction de corrélation $g(r)$ [GERBAUD, 2014], est une fonction qu'il est important à déterminer, si l'on souhaite avoir les informations structurales du système étudié. En effet, l'allure de cette fonction nous renseigne sur les différentes phases (gaz, liquide, solide amorphe et solide cristallin) dans lesquelles le système se trouve (Figure 3.6) [DUPEUX, 2013].

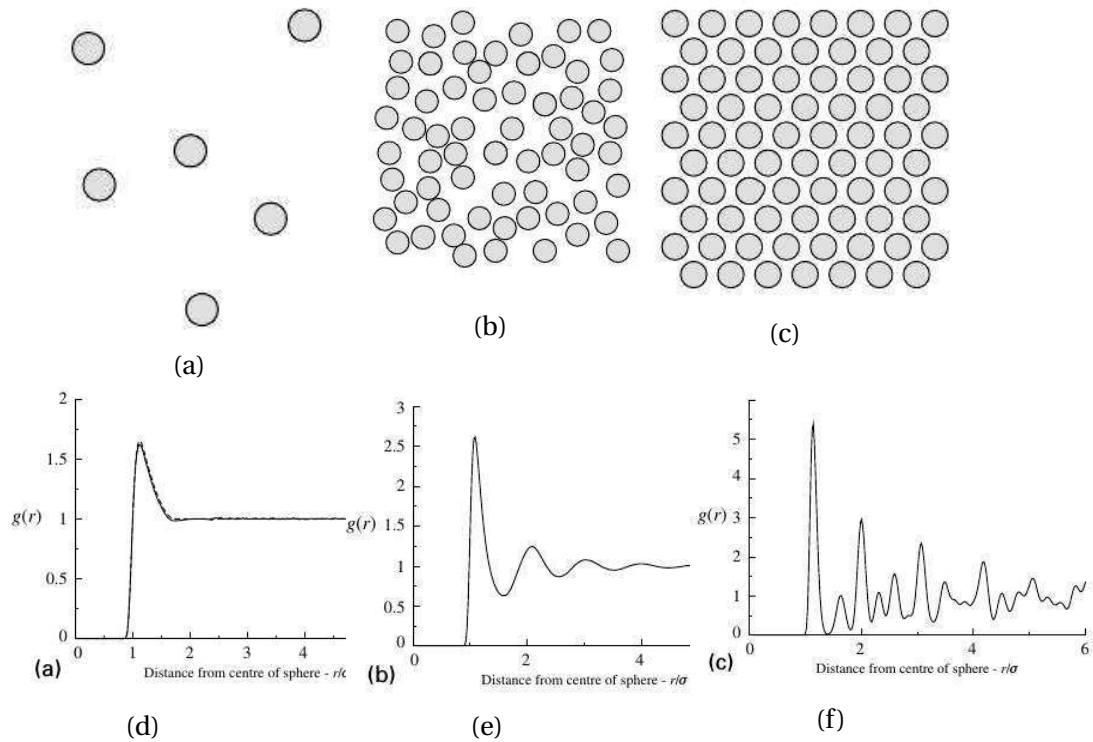


FIGURE 3.6 – Fonction de distribution radiale $g(r)$ [BARRAT et HANSEN, 2003] : a, d) Gaz, b, e) Liquide et c, f) Solide cristallin.

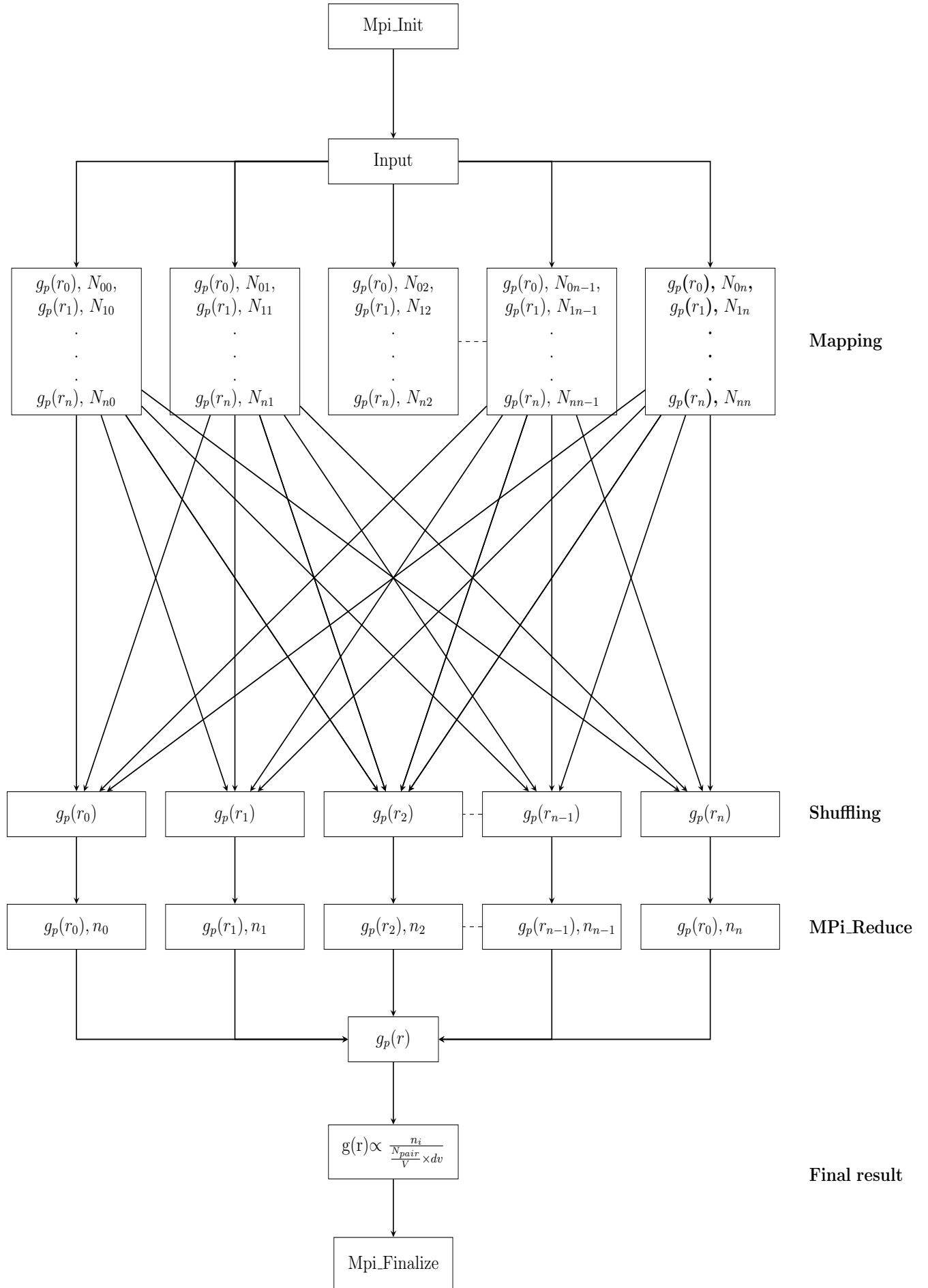
Cette fonction peut être déterminée à partir des résultats de diffusion des rayons X ou des neutrons et, aussi à partir des données issues des simulations numériques.

3.2.1.2 Implémentation sous MPI (Message Passing Interface) de la fonction de distribution

Description de la méthode MPI

Pour avoir le plus rapidement possible les solutions aux problèmes, les programmes sont conçues en implémentant des codes de façon parallèle. En fait, le parallélisme donne la possibilité de partager le calcul d'un problème en plusieurs tâches, afin de les exécuter simultanément sur plusieurs processeurs, ceci dans l'optique d'accélérer la résolution du problème (Figure 3.7). Trois programmations parallèles standards existent, il s'agit de : MPI (Message Passing Interface), OpenMP (Open Multi-Processing) et OpenCL (Open Computing Language). Dans le cas du parallélisme sous MPI, celui-ci est fait entre les nœuds¹. Lorsque l'exécution du code parallèle se fait à partir des processeurs "standard" (CPU) d'un même nœud, il s'agit du parallélisme sur OpenMP. Par contre, lorsque l'exécution du code parallèle se fait à partir des processeurs d'"accélérateurs" (GPU pour Graphics Processing Unit) d'un même nœud, il s'agit du parallélisme sur OpenCL ou "Cuda Programming" [CHENG et collab., 2014; SANDERS et KANDROT, 2010].

1. Nœud est une ressource de calcul et de stockage mémoire.


 FIGURE 3.7 – Illustration du parallélisme pour la détermination de la $g(r)$ [KOUETCHA et collab., 2017].

Dans ce qui suit, nous décrivons uniquement la méthode de parallélisme sous MPI C++ car c'est sur ce type de parallélisme que repose notre code qui permet de calculer la fonction de distribution radiale [GROPP et collab., 2014a,b; KARNIADAKIS et KIRBY, 2003]. Nous présentons également les résultats de performances que nous avons obtenus au travers de ce programme, dans le cas d'un système à une composante et dans le cas du mélange.

Algorithme d'implémentation de la $g(r)$

Cette partie vise à présenter sommairement l'approche exploitée pour déterminer la fonction de distribution radiale par simulation. Néanmoins, pour plus de détails sur l'implémentation de la $g(r)$ vous pouvez consulter les travaux réalisés par Kouetcha et al. [KOUETCHA et collab., 2017]. L'algorithme sur lequel repose l'implémentation du programme de $g(r)$ est fait des étapes suivantes :

1. Définir le nombre total (N) et les coordonnées (x, y, z) des molécules pour lesquelles la fonction veut être déterminée,
2. Déterminer la taille de la boîte de simulation (L_x, L_y, L_z),
3. Calculer la densité $\rho = \frac{N}{V}$, avec $V = L_x \times L_y \times L_z$,
4. Définir la distance maximale au delà de laquelle la $g(r)$ est calculée. Cette valeur est définie comme à l'Equation 3.1 en général. Dans notre étude, nous nous limitons à $r_{\max} = 10 \text{ \AA}$,

$$r_{\max} = \frac{1}{2} \min(L_x, L_y, L_z) \quad (3.1)$$

5. Cette fonction est un histogramme normalisé, qui donne la probabilité de trouver une particule ayant une distance compris entre r et $r+dr$ (Figure 3.8).

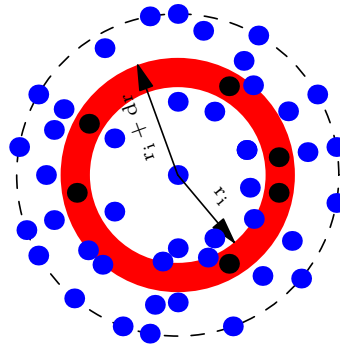


FIGURE 3.8 – Schéma de la fonction de corrélation.

Pour tracer l'histogramme correspondant, il faut définir le nombre de "bins" $n_{\text{bins}} = \text{int}\left(\frac{r_{\max}}{dr}\right)$, avec dr le pas d'évolution.

6. Pour une molécule i repérée par sa position r_i on fait des itérations sur les autres molécules, afin de déterminer le nombre $g(i)$ de molécules dont les positions sont comprises entre r_i et $r_i + dr$,

7. La fonction de distribution radiale repérée à la position r_i est déterminée par l'Equation 3.2 dans le cas d'un **système monoatomique**.

$$g(r_i) = \frac{1}{(N-1)} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{g(i)}{V(r_i + dr) - V(r_i)} \quad (3.2)$$

Et dans le cas d'un **système polyatomique**, elle est déterminée à partir de l'Equation 3.3,

$$g(r_i) = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\frac{N_1 N_2}{V}} \times \frac{g(i)}{V(r_i + dr) - V(r_i)} \quad (3.3)$$

Avec N_1 et N_2 le nombre de molécules des différents types 1 et 2 présents dans le système,

8. La connaissance de la fonction de distribution de radiale $g(r_i)$ permet de déduire la **fonction de distribution paire** $G(r_i)$ (Equation 3.4).

$$G(r_i) = 4\pi r_i^2 \rho g(r_i) \quad (3.4)$$

Lorsque la fonction $G(r)$ est connue, le nombre de **coordination** N_c ou le nombre de proches voisins peut être estimé [G. TOURAND, 1971] à partir de l'Equation 3.5.

$$N_c(r) = \int_{r_1}^{r_2} G(r) dr \quad (3.5)$$

Avec r_1 et r_2 les positions particulières fixées, qui peuvent correspondre par exemple à la position du premier et du second pic de $g(r)$.

Profiling sur l'exploitation des ressources disponibles

Le profilage d'un code ou profiling en anglais, est une analyse faite sur un code ou sur un logiciel afin de déterminer l'endroit du programme où ce dernier peut être optimiser, et donc obtenir un gain de performance lors de son exécution. Il est toujours très intéressant de le présenter pour toutes implémentations originales afin de faire ressortir :

- La liste des fonctions appelées et ainsi que le taux de leur sollicitation (temps passé dans une fonction) dans le programme principale. Cet aspect est bien présenté dans le Chapitre 4 de la Section 4.4.
- L'utilisation des processeurs et de la mémoire.

Par ailleurs, il existe différents outils qui permettent de faire un profiling tels que : Gprof, gcov, Valgrind, Vtune, cprofile, etc. Nous ne détaillons pas plus sur ce sujet et pour plus informations sur la façon dont le profilage est mis en œuvre nous adressons les travaux ainsi cités [DAVID, 2008; METAFOR, 2016]. Ce qui faut savoir sur un outil de profilage, c'est que le choix dépend de ce que l'on souhaite améliorer dans le code implémenté, et éventuellement vérifier les fuites de mémoire, défauts de cache, etc.

Notre programme de $g(r)$ implémenté ne fait pas appel à des fonctions extérieures. Mais, il a été utile de faire un profiling afin de vérifier qu'il n'y a pas de fuite mémoire, et que les ressources dont dispose la machine sur laquelle le calcul est exécuté sont bien exploitées.

Sur la Figure 3.9, nous présentons le résultat sur l'exploitation des processeurs lors de l'exécution du programme sur 8 processeurs dans le cas du calcul de la $g(r)$ d'un système à une composante. Le résultat fournit nous montre que nous nous trouvons dans le domaine idéal d'exécution (ie les processeurs sont tous exploités en même temps lorsque le programme s'exécute).

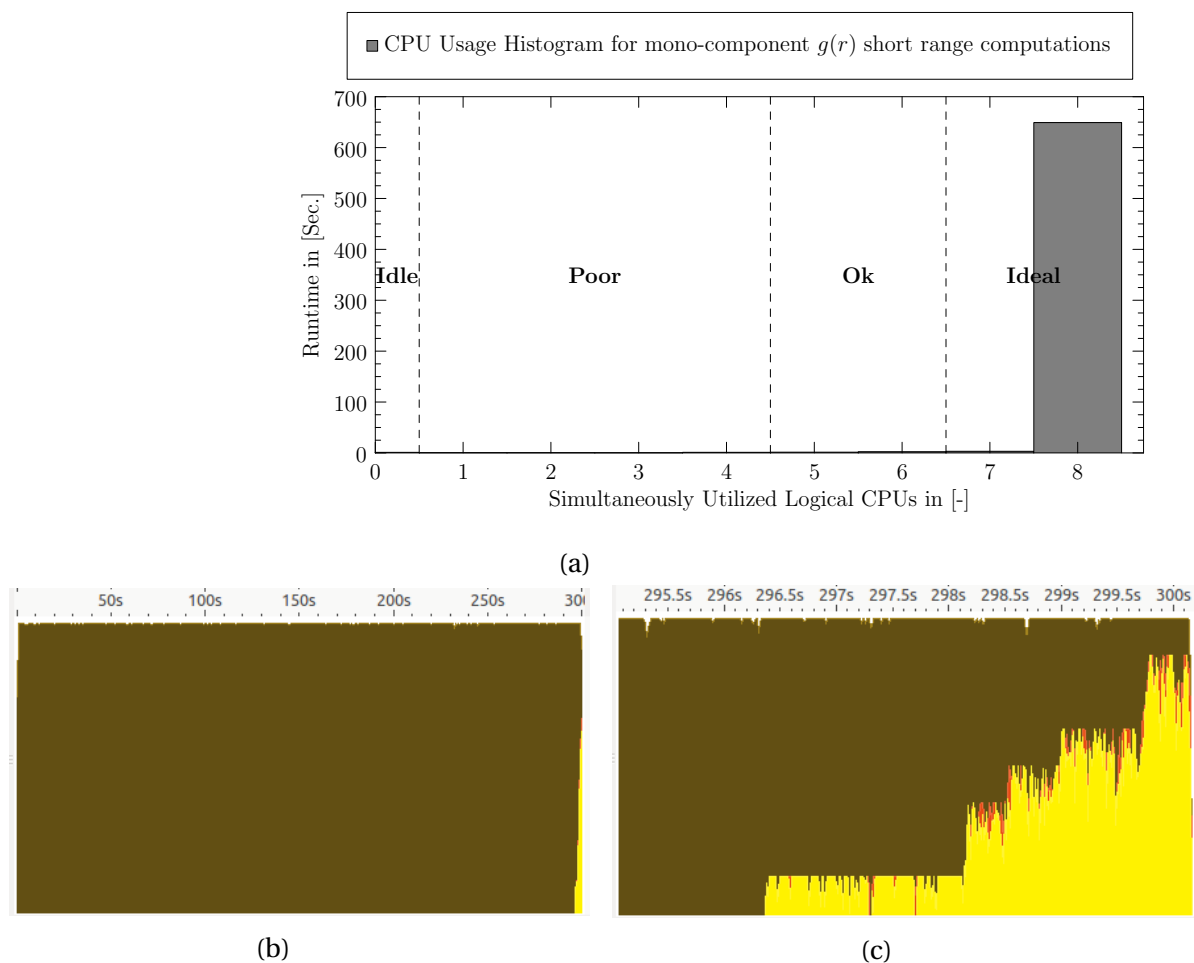


FIGURE 3.9 – Profiling du calcul de la $g(r)$ dans le cas d'un système à une composante : a) taux d'exploitation des processeurs, b) vue d'ensemble de l'exploitation des CPUs pendant le temps d'exécution (zone jaune correspond au traitement des communications MPI i.e MPI_Reduce. La zone orange correspond au temps non-bloquant. Le reste correspond au calcul CPUs.) et c) détails d'exploitation des CPUs pendant le temps d'exécution.

D'autre part, plusieurs autres tests ont été réalisés, afin d'étudier la variation du temps d'exécution du programme en fonction de la taille du système et par rapport au nombre de processeur sur lequel le programme est exécuté (Figure 3.10 et 3.11).

Les résultats présentés sur la Figure 3.10, montre que le temps d'exécution nécessaire pour obtenir une $g(r)$ croît avec la taille de la structure. Ce temps peut tout au moins être

réduit si l'on dispose des ressources suffisantes pour exécuter le programme. Par exemple pour un système possédant environ 10 Millions d'atomes, la $g(r)$ s'obtient au bout de $3h$ avec 128 processeurs, contre $300h$ avec 4 processeurs.

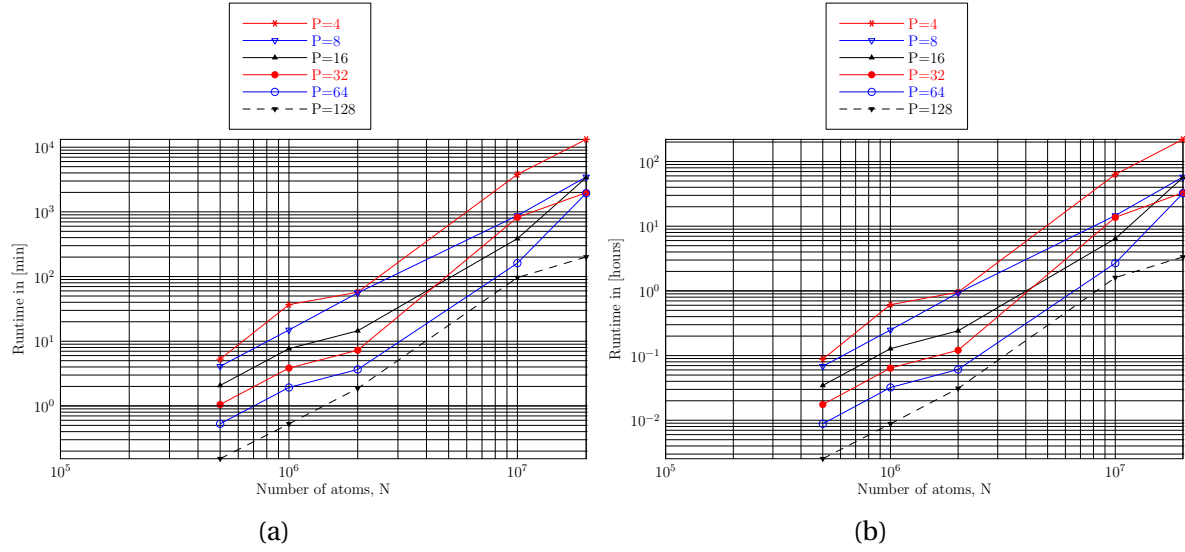


FIGURE 3.10 – Temps d'exécution en fonction de la taille du système (N nombre d'atomes dans la structure) exécuté sur un nombre de processeurs (P) variable : a) temps d'exécution en [min] et b) temps d'exécution en [heures].

Sur la Figure 3.11, il s'agit des résultats plus détaillés sur le temps d'exécution de la fonction de distribution radiale pour des tailles de système allant de 0.5 à 20 Millions d'atomes. Ces résultats nous donnent un bon gain en terme de temps de calcul lorsque le nombre de processeur augmente, ceci quelque soit la taille du système étudié initial.

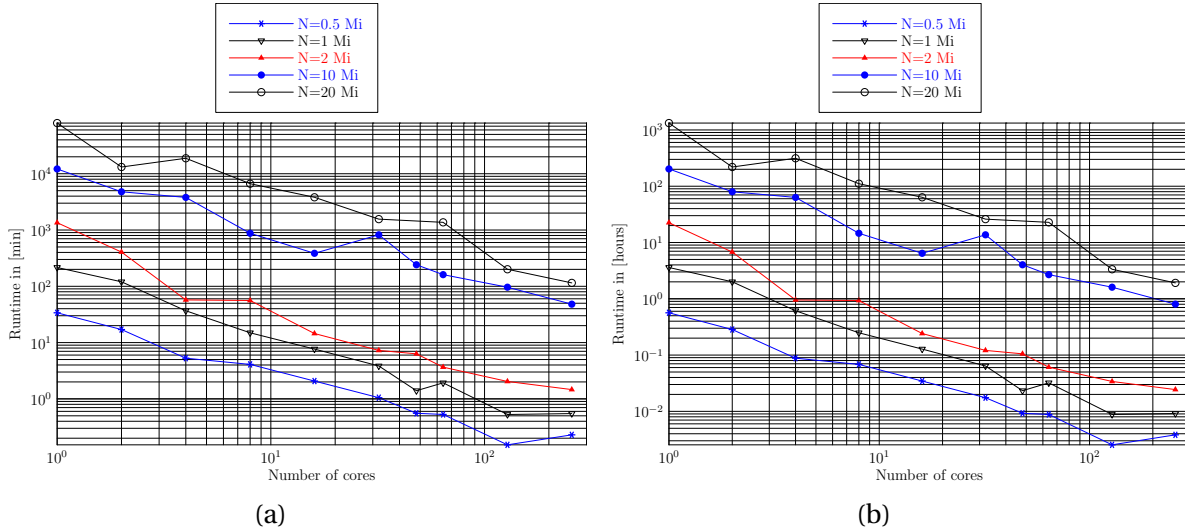


FIGURE 3.11 – Temps d'exécution en fonction du nombre de processeurs (P), pour différent taille du système : a) temps d'exécution en [min] et b) temps d'exécution en [heures].

La scalabilité² et la portabilité³ du code étant assurée, il a été très important de le

2. La **scalabilité** est dite assurée lorsque le temps d'exécution d'un code diminue lorsqu'on augmente le nombre de processeur. Dans le cas idéal $T_1 = N \times T_N$, avec T_1 et T_N le temps d'exécution sur 1 à N processeurs respectivement

3. La **portabilité** est assurée lorsqu'un programme ne nécessite pas un logiciel spécifique pour s'exécuter, quelque soit la machine sur laquelle il s'exécute.

comparer aux résultats de $g(r)$, issus des outils disponibles dans la littérature.

Performances en temps de calcul obtenues dans le cas d'un système à une composante et à plusieurs composantes

Il existe dans la littérature des logiciels (ISAACS (Interactive Structure Analysis of Amorphous and Crystalline Systems) [ROUX et PETKOV, 2010], CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics) et VMD (Visual Molecular Dynamics) [HUMPHREY et collab., 1996; LEVINE et collab., 2011]) qui permettent de déterminer la fonction de distribution radiale, ces derniers reposent ou non sur des programmes parallèles.

Ainsi, afin de confronter nos résultats de $g(r)$ (à une composante et à plusieurs composantes) obtenus à partir de notre programme parallèle, et ceux obtenus à partir des outils disponibles dans la littérature, nous les avons comparés à ceux obtenus par le logiciel VMD. Pour avoir une idée sur le temps d'exécution, différents systèmes et différentes tailles de système ont été également étudiés.

— Cas d'un système à une composante

Dans le cas du système à une composante, quatre tailles à savoir : 0.5 , 1, 2 et 10 Millions d'atomes ont été utilisées afin de déterminer la $g(r)$ à partir du logiciel VMD et à partir du programme $g(r)$ que nous avons implémenté sous MPI C++.

Les résultats présentés sur la Figure 3.12, montrent que quelque soit la taille du système étudié, notre code permet d'obtenir la $g(r)$ 5 fois plus rapidement que VMD. Ainsi, à partir de ce code, les informations structurales sur un système à une composante sont rapidement accessibles.

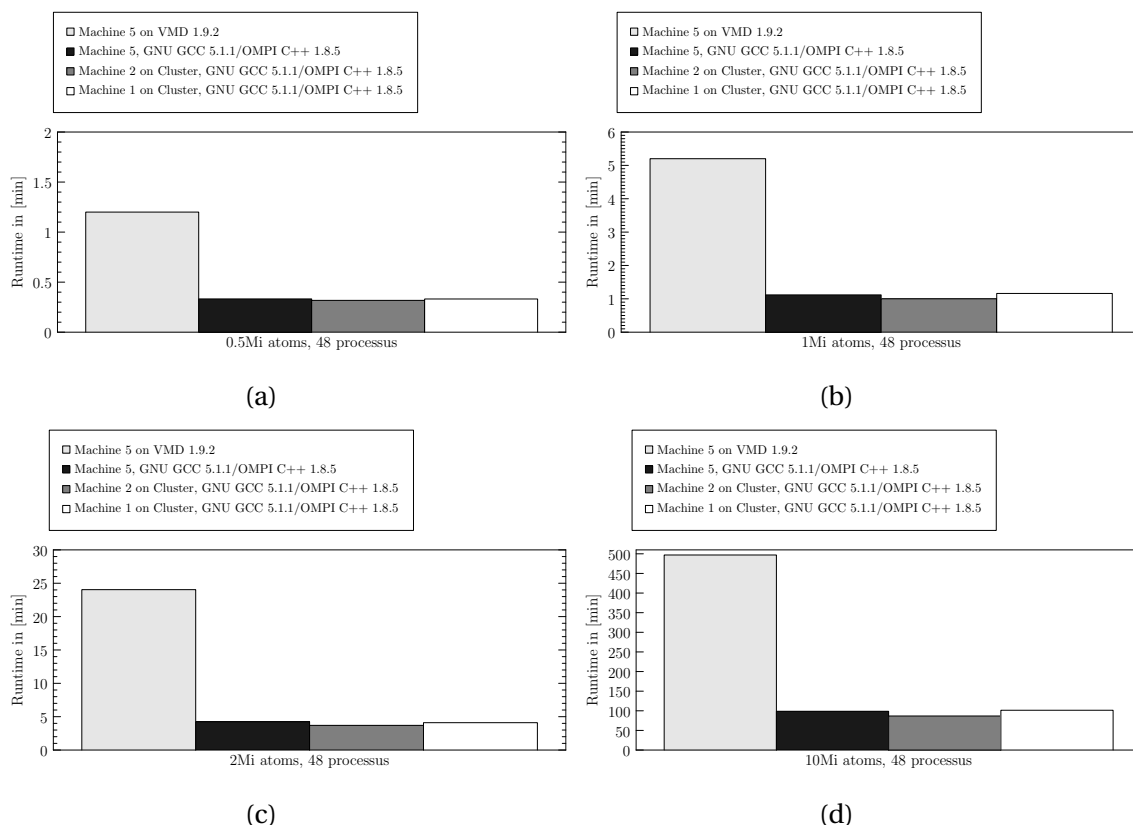


FIGURE 3.12 – Comparaison du temps d'exécution de la fonction de distribution radiale obtenue via le logiciel VMD et notre code (exécute sur différentes machines) pour différente taille du système : a) 0.5 Mi atomes, b) 1 Mi atomes, c) 2 Mi atomes et d) 10 Mi atomes.

— Cas d'un système à plusieurs composantes

Afin de prendre en compte la corrélation qui existe entre deux éléments différents dans un système, nous avons également implémenté un autre code de $g(r)$ toujours sous MPI C++ qui permet de mettre cet aspect en évidence. De même, les résultats des simulations sont comparés à ceux déterminés par le logiciel VMD. Les résultats présentés sur la Figure 3.13, donne un gain satisfaisant en temps d'exécution avec notre code comparé à celui de VMD. Ce gain est 4 fois à 2 fois plus rapide si on se limite au corrélation jusqu'à 10 Å à $L_{min}/2$ respectivement; $L_{min} = \min(L_x, L_y, L_z)$ est le minimum de la taille de simulation.

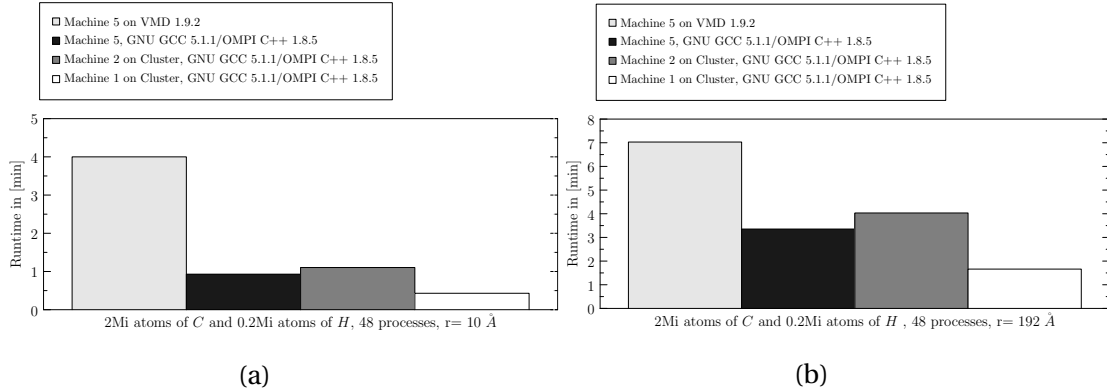


FIGURE 3.13 – Temps d'exécution de $g(r)$ exécutée sur une machine à 48 CPUs via VMD et en utilisant le code implémenté sous MPI C++ : a) $r = 10$ [Å] et b) $r = 192$ [Å] .

De ce qui précède, nous avons pu voir qu'un code qui est bien implémenté de façon parallèle permet d'obtenir les résultats le plus rapidement possible. La preuve nous l'avons mise en évidence à travers les différentes expériences numériques que nous avons faites à partir de notre code (exécuté sur différents environnements (une machine locale du laboratoire et les machines du cluster CaSciModOT⁴)) et le logiciel VMD. Il est temps maintenant d'appliquer le code sur des structures modèles afin d'être rassuré en plus de sa rapidité d'exécution, des valeurs fournies.

$g(r)$ des structures modèles simulées

Les Figures 3.14 à 3.16, donnent une illustration des fonctions de distribution radiale obtenues à partir de trois modèles de structure carbonée : le graphite, le carbone turbostratique et le carbone amorphe, et dont les caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 3.1 .

TABEAU 3.1 – Caractéristiques des différentes structures de carbone : graphite (Figure 3.14a), carbone turbostratique (Figure 3.15b) et carbone amorphe (Figure 3.16a).

Structure	Nombre d'atomes -	Lx Å	Ly Å	Lz Å	Volume Å ³	Densité g/cm ³
Graphite	3360	29.130	30.765	30.186	27051.8	2.475
Carbone turbostratique	1093	29.378	28.442	29.171	24374.1	0.894
Carbone amorphe	2130	30.802	29.981	30.304	27985.1	1.517

4. CaSciModOT (Calcul Scientifique et Modélisation Orléans Tours) <http://cascimodot.fdpoisson.fr/ccsc>

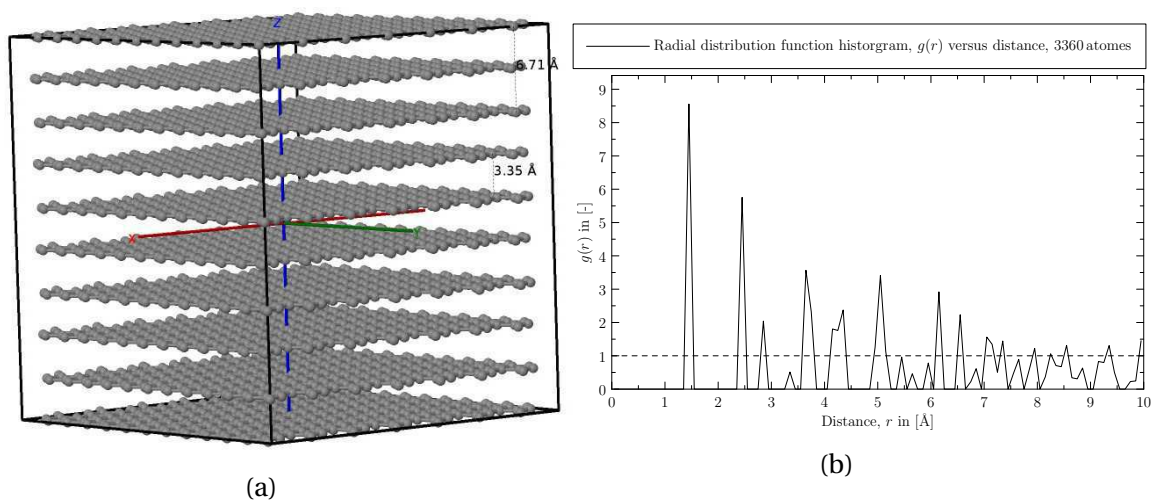


FIGURE 3.14 – Représentation structurale et fonction de distribution radiale $g(r)$ respective : a, b) graphite.

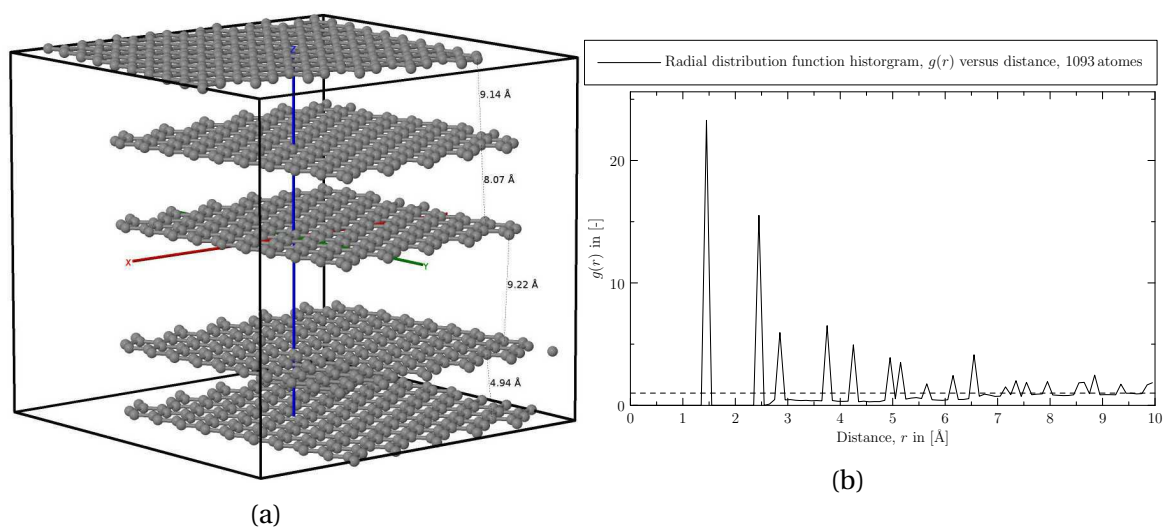


FIGURE 3.15 – Représentation structurale et fonction de distribution radiale $g(r)$ respective : a, b) "carbone turbostratique".

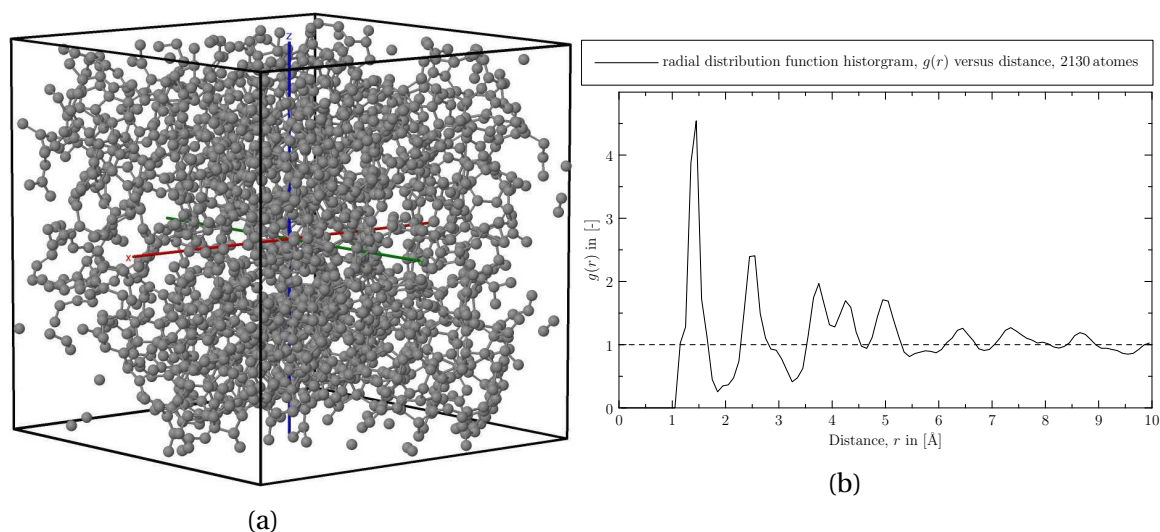


FIGURE 3.16 – Représentation structurale et fonction de distribution radiale $g(r)$ respective : a, b) carbone amorphe [PIKUNIC et collab., 2003].

Pour les structures de graphite et le carbone turbostratique, elles sont issues du code que nous avons implémenté (décrit précédemment). Le carbone amorphe quant à lui est le résultat d'une reconstruction par la méthode Reverse Monte Carlo obtenu à partir des données expérimentales [PIKUNIC et collab., 2003].

La fonction de distribution radiale du graphite présentée sur la Figure 3.14b, nous montre que les trois premiers voisins d'un atome quelconque se trouvent à 1.42, 2.46, 2.84 Å. Ce résultat est tout à fait normale, car les 3 premiers voisins d'un atome se trouvent sur le feuillet de graphène auquel cet atome appartient, ce qui coïncident bien avec la représentation schématique de la Figure 3.17.

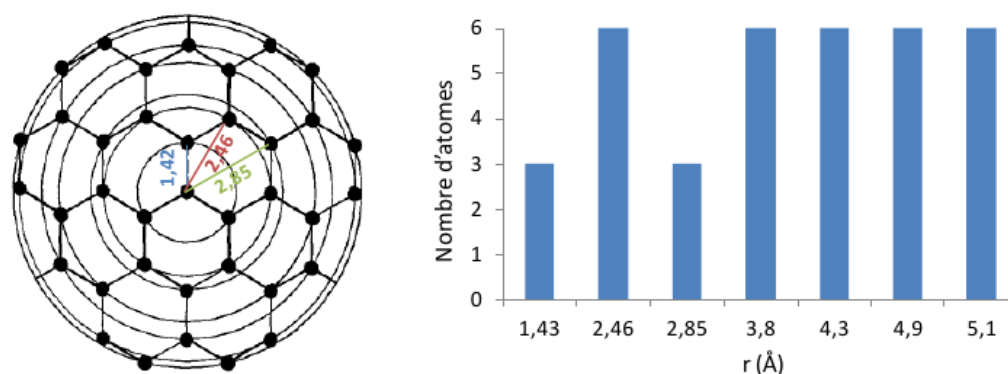


FIGURE 3.17 – Schéma représentatif des distributions des distances (à gauche) et le nombre de premiers voisins (à droites) par rapport à l'atome central [FARBOS, 2014].

Pour nous rassurer sur le bon fonctionnement des codes (implémentés) qui permettent en plus d'avoir la $g(r)$, la fonction de distribution de paire $G(r)$ et le nombre de premiers voisins N_c d'un élément, dans une structure de référence (graphène) ont été déterminées.

La Figure 3.18 représente un feuillet de graphène simulé, que nous avons exploité pour valider le code.

Pour le feuillet de graphène précédent, nous avons déterminé la $g(r)$, la $G(r)$ et N_c correspondant (Figure 3.19). Le nombre de premiers voisins et les positions où ils apparaissent sont propre à un feuillet de graphène. Ces éléments sont confirmés sur la représentation de la Figure 3.18, où les mesures qui sont mentionnées sont déterminées via le logiciel *Jmol*, et le comptage des proches voisins est fait manuellement par la suite.

De ce qui précède, nous avons mis en évidence la notion d'ordre dans le matériau à partir des fonctions de distribution radiale. En effet, pour une structure ordonnée nous observons une infinité de pics dans la $g(r)$ (Figure 3.14b), c'est pourquoi l'ordre dans une structure ordonnée est dit à grande portée (distance). Par contre, dans les matériaux désordonnés ces pics tendent à disparaître, ce qui se caractérise par $g(r) = 1$ pour $r \rightarrow \infty$, en conséquent de tel matériau possède l'ordre à courte portée. La valeur de r où on commence à perdre les corrélations entre les molécules se voit beaucoup plus tôt suivant le degré de désordre dans la structure considérée (Figure 3.15b et 3.16b).

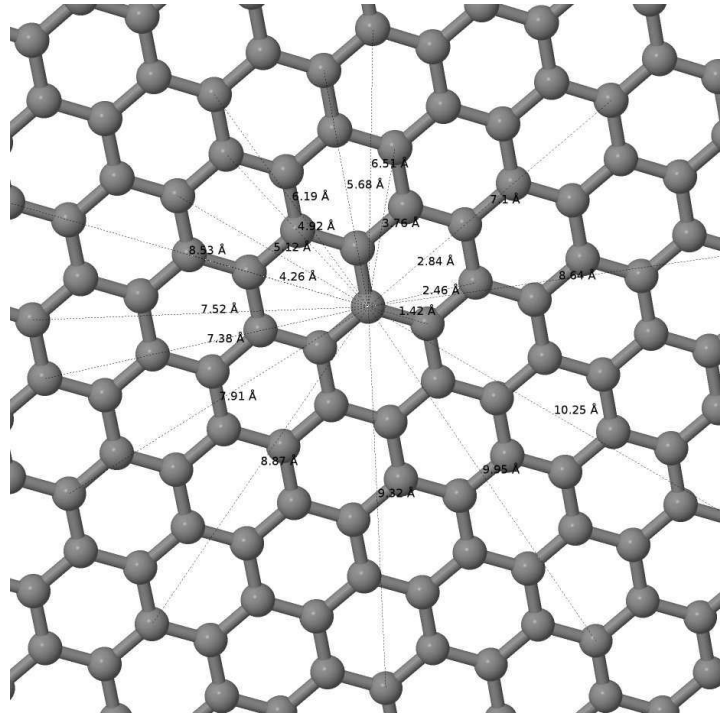


FIGURE 3.18 – Représentation structurale d'un feuillet de graphène.

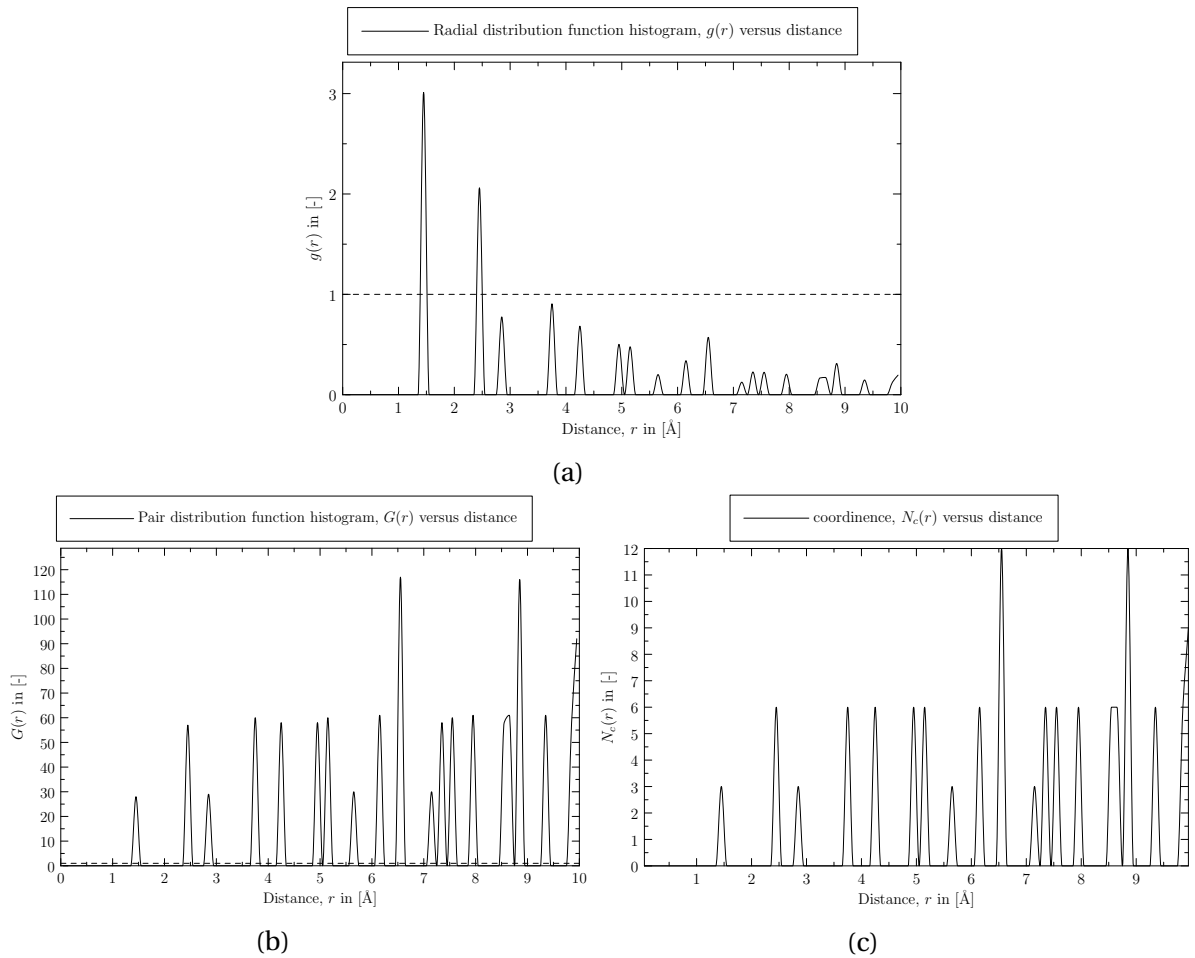


FIGURE 3.19 – Résultats d'analyse : a) $g(r)$, b) $G(r)$ et c) la coordinnence .

3.2.2 Profil de densité

3.2.2.1 Définition

Le profil de densité permet d'avoir la distribution ou la répartition des molécules le long de l'axe x , y et z . Ainsi, à partir du profil de densité, il est possible par exemple de dire si les molécules adsorbées au cours d'un processus d'adsorption s'organise sous forme de couches ou non. Pour avoir une idée de ce profil, les travaux réalisés par [HIRUNSI et BALBUENA, 2007] font ressortir par exemple le profil de densité des atomes oxygène de la molécule d'eau adsorbée dans différentes tailles de porosité (Figure 3.20) d'un matériau graphitique. Il trouve que le nombre de couche croît avec la taille (H) de la porosité et l'intervalle qui sépare deux pics varie entre 2 et 3 Å.

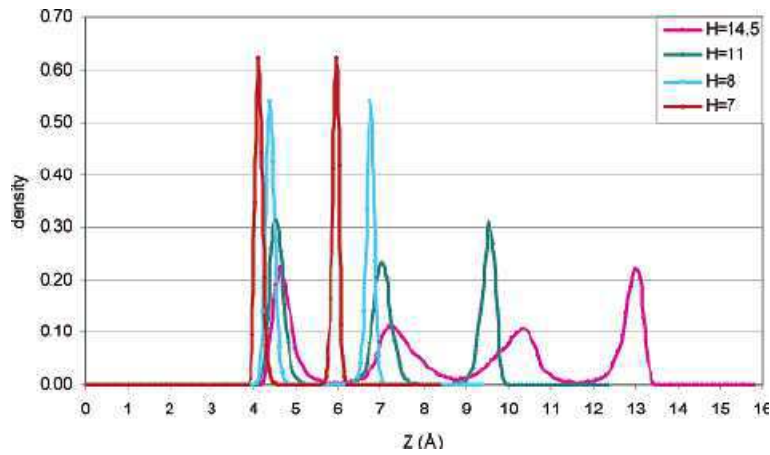


FIGURE 3.20 – Profil de densité suivant z des atomes d'oxygène de la molécule d'eau pour différentes tailles de la porosité [HIRUNSI et BALBUENA, 2007].

3.2.2.2 Implémentation sous MPI C++

Pour déterminer ce profil de densité, un autre code sous MPI C++ a été implémenté. Ce dernier permet d'avoir un profil suivant les directions x , y ou z . Dans ce travail, il est exploité pour déterminer la densité de profil des molécules adsorbées à la fin d'un processus d'adsorption c'est à dire lorsque l'équilibre thermodynamique est atteinte.

Pour le déterminer à partir de ce code, il faut connaître certaines informations au début de la simulation telles que :

1. Le nombre de molécule et les coordonnées de la structure hôte.
2. Le nombre de molécule et les coordonnées des molécules adsorbées.
3. La taille de la boîte de simulation (L_x, L_y, L_z).
4. Le nombre de "bins" qui est obtenu à partir de la taille de la boîte et les déplacements élémentaires d_x, d_y et d_z .

Ainsi, le profil de densité obtenu correspond au nombre de molécule qui se trouve dans l'intervalle $r - dr$ et $r + dr$ par unité de volume, ici r désigne soit x , y ou z .

3.2.2.3 Résultats

Les Figures 3.21 et 3.22 présentent les résultats d'adsorption de H_2 dans un réseau de nanotubes qui ont été obtenus au cours des travaux de [RAMÉZANI et CHUTA, 2014]. Ces nanotubes de type zigzag ($n=6$, et $m=0$) et de diamètre de $4.74 \text{ \AA}$, ont été générés à partir du logiciel Avogadro. Les résultats d'adsorption de H_2 sur le modèle généré montrent que les molécules sont adsorbées entre les nanotubes et non à l'intérieur des nanotubes, car le diamètre des nanotubes est petit. Afin d'illustrer le profil de densité dans les trois directions x , y et z , comme décrit précédemment, ce réseau de nanotubes contenant les molécules de H_2 est exploité.

La Figure 3.22 donne le profil obtenu. Elle montre que la densité des molécules de H_2 adsorbées est plus importante au milieu de deux nanotubes juxtaposés. On peut remarquer que la densité est la même dans les directions x et y . Par contre suivant la direction z nous avons une distribution aléatoire.

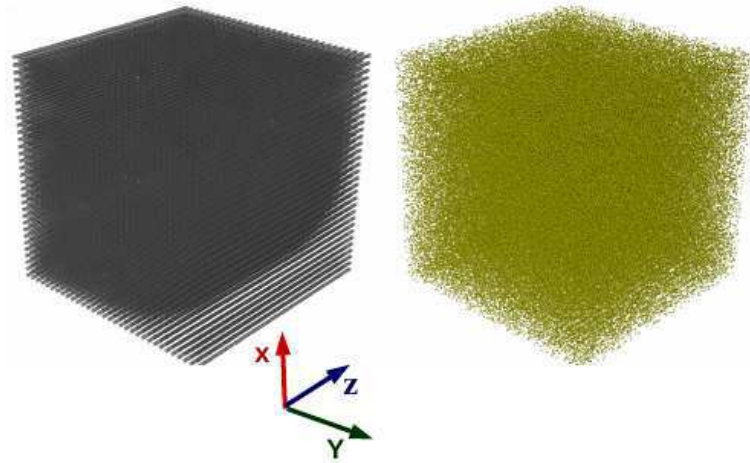


FIGURE 3.21 – Résultat d'adsorption du H_2 dans un réseau de nanotubes, de taille $384 \times 384 \times 384 \text{ \AA}$ [RAMÉZANI et CHUTA, 2014].

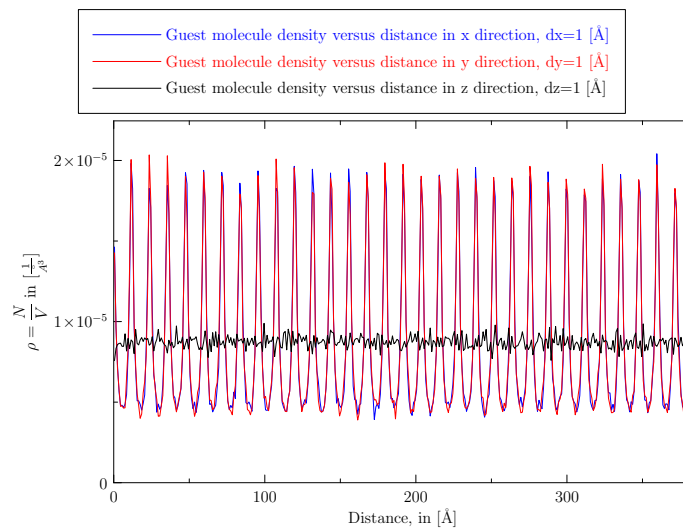


FIGURE 3.22 – Profil de densité suivant x , y et z des molécules H_2 adsorbées dans un réseau de nanotubes (Figure 3.21).

Conclusion

Ce chapitre nous a présenté l'approche exploitée pour générer les structures qui sont rigides, ainsi que les différents outils implémentés pour analyser les structures ($g(r)$, $G(r)$, N_c et le profil de densité). Pour valider les structures et le code de $g(r)$ implémenté, nous avons été amené à calculer les fonctions de distribution radiale des structures modèles. Le résultat fournit par la fonction de distribution radiale dans le cas de la structure du graphène par exemple est plutôt satisfaisant, puisqu'elle fait ressortir clairement les positions des premiers voisins. Nous avons également vérifié les résultats avec d'autres modèles (graphite, carbone turbostratique et carbone désordonnés) avec succès. Le chapitre 4 est consacré à la description des méthodes de simulation de l'adsorption exploitées.

Bibliographie

- BARRAT, J. et J. HANSEN. 2003, «Basic concepts for simple and complex liquids», *United Kingdom at the University Press, Cambridge*. URL <http://catdir.loc.gov/catdir/samples/cam033/2002031051.pdf>. viii, 41
- CHENG, J., M. GROSSMAN et T. MCKERCHER. 2014, *Professional CUDA C Programming*, EBL-Schweitzer, Wiley, ISBN 9781118739327. URL <https://books.google.fr/books?id=q3DvBQAAQBAJ>. 41
- CHUNGS, D. D. L. 2002, «Graphite», *Journal of materials science*, vol. 37, p. 1475–1489. URL <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1014915307738>. 39
- DAVID, R. 2008, *Profilage, debugage, optimisation*, Ecole d'Automne Informatique Scientifique. URL <http://calcul.math.cnrs.fr/Documents/Ecoles/2008/m2/cours-profil.pdf>. 44
- DUPEUX, M. 2013, *Aide-mémoire de science des matériaux - 3e éd.* URL https://books.google.fr/books?id=ksywGULoAxUC&dq=fonction+de+distribution+radiale+historique&hl=fr&source=gbs_navlinks_s. 40
- EIGLER, S. 2011, *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, isbn : 978-953-307-217-3 Transparent and Electrically Conductive Films from Chemically Derived Graphene, p. 109–134, doi :10.5772/14133. URL <http://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/transparent-and-electrically-conductive-films-from-chemically-derived-graphene>. 37
- FARBOS, B. 2014, *Structure et propriétés de Carbones anisotropes par une approche couplant analyse d'image et simulation atomistique*, thèse de doctorat, L'Université de Bordeaux. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127455/file/2014BORD0331.pdf>. viii, 50
- G. TOURAND, M. B. 1971, «Etude par diffraction de neutrons de l'évolution en température de la structure du tellure liquide», *Le Journal de Physique*. URL https://hal.inria.fr/file/index/docid/207177/filename/ajp-jphys_1971_32_10_813_0.pdf. 44
- GERBAUD, V. 2014, «Initiation à la thermodynamique moléculaire pour le génie des procédés», URL http://pedagotech.inp-toulouse.fr/140303/co/module_cours_thermo_mol_98.html. 40
- GIANNAZZO, F., S. SONDE et V. RAINERI. 2011, *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, chap. Electronic Properties of Graphene Probed at the Nanoscale, InTech, p. 353–376, doi :10.5772/15258. URL <https://www.intechopen.com/books/physics-and-applications-of-graphene-experiments/electronic-properties-of-graphene-probed-at-the-nanoscale>. vii, 38
- GROPP, W., T. HOEFLER, E. LUSK et R. THAKUR. 2014a, *Using Advanced MPI: Modern Features of the Message-Passing Interface*, Computer science & intelligent systems, MIT Press, ISBN 9780262527637. URL <https://books.google.co.kr/books?id=Po5IBQAAQBAJ>. 43
- GROPP, W., E. LUSK et A. SKJELLUM. 2014b, *Using MPI: Portable Parallel Programming with the Message-Passing Interface*, Scientific and Engineering Computation, MIT Press, ISBN 9780262326612. URL <https://books.google.co.kr/books?id=bY9kBQAAQBAJ>. 43
- HIRUNSIT, P. et P. B. BALBUENA. 2007, «Effects of confinement on water structure and dynamics : a molecular simulation study», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 4, doi :10.1021/jp063718v, p. 1709–1715. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp063718v>. viii, 52
- HUMPHREY, W., A. DALKE et K. SCHULTEN. 1996, «Vmd : Visual molecular dynamics», *Journal of Molecular Graphics*, vol. 14, n° 1, doi :http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5, p. 33 – 38, ISSN 0263-7855. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263785596000185>. 47
- KARNIADAKIS, G. et R. KIRBY. 2003, *Parallel scientific computing in C++ and MPI : a seamless approach to parallel algorithms and their implementation*, Cambridge University Press, ISBN 9780521817547. URL <http://books.google.fr/books?id=EnqgXI1AXAQc>. 43

- KOUETCHA, D., H. RAMÉZANI et N. COHAUT. 2015, «Etude structurale et détermination de la fonction de corrélation de paire du graphène et du graphite», dans *Colloque Francophone du Carbone GFEC - 2015*, Karellis, Savoie, France. (in French). viii, 39
- KOUETCHA, D. N., H. RAMÉZANI et N. COHAUT. 2017, «Ultrafast scalable parallel algorithm for the radial distribution function histogramming using MPI maps», *The Journal of Supercomputing*, vol. 73, n° 4, doi : 10.1007/s11227-016-1854-0, p. 1629–1653. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11227-016-1854-0>. viii, 42, 43
- LEVINE, B. G., J. E. STONE et A. KOHLMAYER. 2011, «Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units-radial distribution function histogramming», *Journal of Computational Physics*, vol. 230, n° 9, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcp.2011.01.048>, p. 3556 – 3569, ISSN 0021-9991. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999111000829>. 47
- METAFOR. 2016, «Profilage de code sous linux», URL <http://metafor.ltas.ulg.ac.be/dokuwiki/doc/devel/profilagelinux>. 44
- NETO, A. H. C., F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM. 2009, «The electronic properties of graphene», *Reviews of modern physics*. URL http://www.condmat.physics.manchester.ac.uk/pdf/mesoscopic/publications/graphene/RMP_2009.pdf. 37
- PIKUNIC, J., C. CLINARD, N. COHAUT, K. E. GUBBINS, J.-M. GUET, R. J.-M. PELLENQ, I. RANNOU et J.-N. ROUZAUD. 2003, «Structural modeling of porous carbons : constrained reverse monte carlo method», *Langmuir*, vol. 19, n° 20, doi :10.1021/la034595y, p. 8565–8582. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la034595y>. viii, 49, 50
- PLACAIS. 2012, «Universalis berroir graphene», URL http://www.phys.ens.fr/~placais/publication/2012_Universalis_Berroir_graphene.pdf. 37
- RAMÉZANI, H. et E. CHUTA. 2014, «Hydrogen adsorption simulation in the single-wall carbon nanotube (SWNT) network», dans *Matériaux 2014*, Fédération Française des Matériaux (FFM), Montpellier, France, doi :DOI:10.13140/2.1.4226.9761. (in English). viii, 53
- ROUSSEL, T. 2007, *Simulation Numérique de répliques de Zeolithes en carbone : structures et propriétés d'adsorption en vue d'une application au stockage d'hydrogène*, thèse de doctorat, Université de la méditerranée Aix-Marseille II, 163 Avenue de Luminy. URL <http://www.cinam.univ-mrs.fr/thesis/t-rousseau-thesis.pdf>. vii, 38
- ROUX, S. L. et V. PETKOV. 2010, «ISAACS – interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, n° 1, doi :10.1107/S0021889809051929, p. 181–185. URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889809051929>. 47
- SANDERS, J. et E. KANDROT. 2010, *CUDA by Example : An Introduction to General-Purpose GPU Programming, Portable Documents*, Pearson Education, ISBN 9780132180139. URL <https://books.google.fr/books?id=490mnOmTEtQC>. 41

Chapitre 4

Ensemble thermodynamique et méthodes numériques

Certains phénomènes trouvés expérimentalement sont parfois difficiles à expliquer. Cependant, du fait de l'évolution des méthodes de simulations ces dernières années, la compréhension de nombreux phénomènes est de plus en plus possible. En fait, les centres de calculs de nos jours sont suffisamment puissants, et permettent de résoudre rapidement les problèmes de grande taille. Toutefois, pour exploiter le mieux possible les performances de ces différents calculateurs, il faudrait que les algorithmes soient bien optimisés.

Le processus d'adsorption étudié dans ce travail est abordé à partir d'une approche statistique. De telle approche nécessite de faire beaucoup d'échantillonnage afin d'assurer la convergence du processus vers un système physique. Pour ce faire, les codes de calculs qui ont été développés ont été parallélisés sous MPI C++, afin d'assurer une accessibilité rapide des grandeurs d'un processus d'adsorption à l'équilibre thermodynamique. Pour les calculs, nous avons bénéficié de l'accès de deux centres de calculs : CCSC (Centre de Calcul Scientifique en région Centre - CaSciModOT) ¹ et Centre Régional Informatique et d'Applications Numériques de Normandie (CRIANN) ².

Dans ce chapitre, nous décrivons dans un premier temps les différents ensembles thermodynamiques, susceptible d'être exploités en statistique. Dans un second temps, nous décrivons uniquement la méthode de simulation exploitée, qui est la méthode Monte Carlo Grand Canonique car c'est celle qui permet de mieux décrire le processus d'adsorption. Ensuite, nous présentons les différentes formes d'interactions qui peuvent exister entre adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat. Ici on retrouve également le processus d'obtention des paramètres de Lennard-Jones de l'hydrogène, par la résolution de l'équation de Schrödinger, en exploitant la méthode des éléments finis. Nous terminons sur l'implémentation parallèle du programme Monte Carlo qui a été exploité pour réaliser l'adsorption.

4.1 Ensemble thermodynamique

L'ensemble thermodynamique (ou statistique) est celui qui permet de représenter physiquement un système en mécanique statistique. En fait, cet ensemble est formé de plusieurs microétats qui correspondent à un même état thermodynamique macroscopique [NOUR, 2011]. Il existe plusieurs ensembles thermodynamiques, mais le choix d'un

1. <http://cascimodot.fdpoisson.fr/ccsc>

2. Projet n° 2016016 (<http://www.criann.fr>)

ensemble dépend du type d'informations ou de grandeurs que l'on souhaite avoir du système étudié. Cependant, de tous les ensembles que l'on peut exploiter, trois de ces ensembles sont les plus utilisés, il s'agit de : l'ensemble micro canonique (N,V,E), l'ensemble canonique (N, V, T) et l'ensemble grand canonique (μ , V, T). Ces trois ensembles sont décrits par la suite, mais la description est plus accentuée pour l'ensemble grand canonique, car c'est sur cet ensemble que tous les programmes d'adsorption (molécule seule et dans le cas des mélanges) ont été implémentés.

4.1.1 Ensemble Microcanonique (N, V, E)

L'ensemble microcanonique (N, V, E), est celui dans lequel il n'y a pas de fluctuation des variables extensives. En fait dans cet ensemble, le nombre de particule (N), le volume (V) et l'énergie (E) sont fixés. Cet ensemble est exploitable dans tous les systèmes qui sont isolés³. Par ailleurs, la plupart des systèmes qui exploitent cet ensemble sont dans le cas des matériaux poreux flexibles [BOUSQUET, 2003]. Ainsi pour décrire numériquement cet ensemble, les simulations par dynamique moléculaire sont les mieux adaptées par comparaison aux simulations par la méthode Monte Carlo.

4.1.2 Ensemble Canonique (N,V,T)

Pour exploiter l'ensemble canonique, il faudrait que le système sur lequel l'ensemble est utilisé soit fermé⁴; c'est à dire que le nombre de particule (N), le volume (V) et la température (T) soient constants. Pour un tel système, on montre en mécanique statistique que la probabilité de trouver ce système dans un état i , et avec une énergie E_{NVT}^i est donnée par l'Equation 4.1.

$$p_{NVT}^i = \frac{e^{-\beta E_{NVT}^i}}{Z_{NVT}} \quad (4.1)$$

Avec $Z_{NVT} = \sum_i e^{-\beta E_{NVT}^i}$ la fonction de partition du système et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Cette fonction est importante pour traiter la mécanique statistique, elle assure la normalisation des probabilités ($\sum_i p_i = 1$). Par ailleurs, la connaissance de Z_{NVT} permet de déduire l'énergie libre du système (F_{NVT}), et donc d'en déduire d'autres grandeurs telles que : l'entropie (S_{NVT}) (Equation 4.3), la pression (P_{NVT}) (Equation 4.4) et le potentiel chimique (μ_{NVT}) (Equation 4.5).

$$F_{NVT} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{NVT} \quad (4.2)$$

$$S_{NVT} = \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{F_{NVT}}{T} \quad (4.3)$$

3. **Un système isolé** est un système qui n'échange ni de la matière, ni de l'énergie avec le milieu extérieur.

4. **Un système fermé** est un système qui n'échange pas de la matière avec l'extérieur, mais peut échanger de l'énergie.

Avec $\langle E \rangle$ l'énergie moyenne.

$$P_{\text{NVT}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{NVT}}}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (4.4)$$

$$\mu_{\text{NVT}} = - \left(\frac{\partial F_{\text{NVT}}}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (4.5)$$

4.1.3 Ensemble Grand Canonique (μ, V, T)

Les systèmes sur lesquels l'ensemble grand canonique est applicable, sont des systèmes ouverts⁵. Dans cet ensemble, le potentiel chimique (μ), le volume (V) et la température (T) sont connus au début de toute simulation, et ils sont constants. Cet ensemble est celui qui permet de mieux décrire le processus d'adsorption des molécules dans des matériaux en particulier des matériaux poreux. Pour le mettre numériquement en évidence, la méthode la plus exploitée est la méthode de Monte Carlo. Le principe et la description de l'algorithme exploité sont décrites dans la section suivante.

4.2 Méthodes numériques

L'utilisation des méthodes de simulation date des années 1950, et ce n'est qu'en 1952 que la première simulation sur le calculateur Mathematical and Numerical Integrator and Computer (MANIAC), à Los Alamos a été effectuée [HARLOW et METROPOLIS, 1983]. Les simulations numériques représentent une passerelle entre la théorie et l'expérience. En effet, les simulations permettent de prédire des phénomènes qui sont difficiles à atteindre expérimentalement et de valider un modèle théorique ou analytique.

Ils existent plusieurs méthodes de simulations, mais nous ne développerons que la méthode de simulation Monte Carlo, puisque c'est la méthode sur laquelle ce travail de thèse a été réalisé.

4.2.1 Méthode Monte Carlo

La méthode de Monte Carlo (MC) et son importance ont été introduites en 1953 par Métropolis *et al.* pour étudier la diffusion des neutrons dans un matériau fissile [ANDERSON, 1986; HAYOUN, 2002; METROPOLIS et collab., 1953; SOLANA, 2013]. Cette technique trouve son origine dans la physique statistique [FRENKEL et SMIT, 2002]. Elle est appropriée pour faire l'échantillonnage de l'espace de phase en générant des configurations représentatives de façon pseudo aléatoires.

Dans le cas de cette étude, l'exploitation de cette méthode dans l'ensemble Grand Canonique, permet de bien décrire le processus d'adsorption puisque les échanges de particules (atomes ou molécules) sont autorisés. Ainsi, l'adsorption des particules à l'intérieur d'une porosité se fait de façon aléatoire. En fait, suivant la valeur de la probabilité dont dispose les particules, le test de Métropolis montre qu'on peut assister à la création, au déplacement ou à la suppression de cette molécule suivant les probabilités $P_{\text{création}}$ (Equation 4.6), $P_{\text{déplacement}}$ (Equation 4.7) et $P_{\text{suppression}}$ (Equation 4.8) respectives

5. **Un système ouvert**, est un système qui peut échanger des particules et l'énergie avec le milieu extérieur.

(Figure 4.1).

$$P_{\text{création}}(N, N+1) = \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp [\beta(\mu + U(N+1) - U(N))] \right) \quad (4.6)$$

$$P_{\text{déplacement}} = \min (1, \exp [-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})]) \quad (4.7)$$

$$P_{\text{suppression}}(N-1, N) = \min \left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp [-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))] \right) \quad (4.8)$$

Avec Λ la longueur d'onde de De Broglie de la particule, U_{new} l'énergie de la particule dans sa nouvelle configuration, U_{old} l'énergie de la particule dans son ancienne configuration.

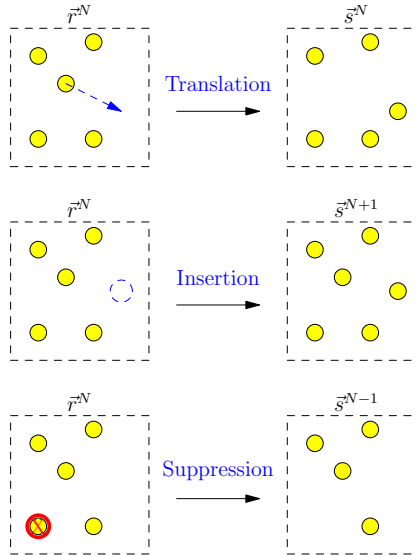


FIGURE 4.1 – Déplacement possible durant une simulation Monte Carlo [CHUTA, 2013].

Toutefois, pour exécuter le code implémenté la connaissance du potentiel chimique, la taille de la boîte de simulation doivent être connus au début de toute simulation. Pour déterminer le potentiel chimique sur lequel la simulation est effectuée, nous avons exploité l'expression ci-après [ALLEN et TILDESLEY, 1989; JEDLOVSZKY et collab., 2006; MOULIN et collab., 2007] :

$$\mu = B_k T \left(B + \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) \right) \quad (4.9)$$

Avec μ , B_k , T , B , Λ et V le potentiel chimique, la constante de Boltzmann, la température, le paramètre d'Adams [ADAMS, 1975], la longueur de De Broglie et volume, respectivement.

Par ailleurs, lorsqu'il est question de créer ou de déplacer une particule, il est important d'appliquer les conditions aux limites périodiques afin d'éviter les effets de tailles finies (Equation 4.10), ceci en considérant les symétries liées à l'adsorbant. Ainsi, lors-

qu'une molécule disparaît sur une face de l'adsorbant elle apparaît sur la face opposée.

$$x_i = \begin{cases} x_i + \ell_x & \text{si } x_i < 0 \\ x_i - \ell_x & \text{si } x_i \geq \ell_x \end{cases}, \quad y_i = \begin{cases} y_i + \ell_y & \text{si } y_i < 0 \\ y_i - \ell_y & \text{si } y_i \geq \ell_y \end{cases} \quad \text{et} \quad z_i = \begin{cases} z_i + \ell_z & \text{si } z_i < 0 \\ z_i - \ell_z & \text{si } z_i \geq \ell_z \end{cases} \quad (4.10)$$

Avec, x_i, y_i, z_i les positions de la particule, ℓ_x, ℓ_y, ℓ_z la taille de la boîte de simulation dans les directions x, y, et z respectives. D'autre part, si une particule est créée et qu'au cours de la simulation les conditions sont réunies pour assurer son déplacement ($x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1}$), le déplacement maximal que cette particule peut effectuer est de δr il est tel que :

$$x_{i+1} = x_i + (2\epsilon_x - 1)\delta r, \quad y_{i+1} = y_i + (2\epsilon_y - 1)\delta r \quad \text{et} \quad z_{i+1} = z_i + (2\epsilon_z - 1)\delta r \quad (4.11)$$

Avec $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ trois nombres aléatoires compris entre 0 et 1. Pour obtenir un bon échantillonnage de l'espace de phase, la valeur de δr doit être faible et aussi assurer la convergence du système à un taux d'acceptation des configurations de l'ordre de 50% [FRENKEL et SMIT, 2002].

Bien que tout soit aléatoire lorsqu'on fait du Monte Carlo, une simulation est achevée lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint (les quantités adsorbées ne fluctuent plus). Cet équilibre est identifié lorsqu'il y a égalité entre le taux d'acceptation et le taux de suppression. Ainsi, lorsque le système se trouve en équilibre, nous obtenons les informations, sur la densité des molécules adsorbées (Equation 4.12), l'énergie moyenne, la chaleur d'adsorption (chaleur isostérique) (Equation 4.13) et la pression (Equation 4.14).

$$\rho = \frac{\langle N \rangle \times M}{V \times N_A} \quad (4.12)$$

$$q_{st} = \left(\frac{-(\langle U \cdot N \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle)}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} + T \right) \times R \quad (4.13)$$

$$PV = \langle N \rangle \times B_k \times T + \langle W \rangle \iff P = \frac{\langle N \rangle \times B_k \times T + \langle W \rangle}{V} \quad (4.14)$$

Avec ρ la densité, T la température, B_k la constante de Boltzmann, R la constante de gaz parfait, M la masse molaire de la molécule à adsorbée, N_A le nombre d'Avogadro, V le volume de la boîte de simulation et W est l'énergie virial. Le fait que le système adsorbant exploité soit rigide, nous a amené à décrire toutes les interactions à partir des potentiels classiques, et l'énergie totale U d'une adsorption physique est la résultante de l'énergie d'interaction entre l'adsorbat-adsorbant et entre adsorbat-adsorbat [TONI, 2012].

4.2.2 Potentiels d'interactions

4.2.2.1 Interactions intermoléculaires

Dans le cadre de la mécanique classique, le potentiel d'interaction intermoléculaire est en général exprimé de la manière suivante :

$$U_{\text{int}}(r_{ij}) = U_{\text{coul}}(r_{ij}) + U_{\text{pol}}(r_{ij}) + U_{\text{disp}}(r_{ij}) + U_{\text{repul}}(r_{ij}) \quad (4.15)$$

Le **potentiel coulombien** $U_{\text{coul}}(r_{ij})$ est créé par les espèces possédant des charges ponctuelles. Ces charges peuvent être déterminées à partir des calculs quantiques ou

d'ajustement d'un modèle afin de reproduire des mesures expérimentales. Il est exprimé par l'Equation 4.16 .

$$U_{\text{coul}}(r_{ij}) = \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4.16)$$

Avec q_i, q_j les charges ponctuelles, r_{ij} la distance entre les charges et ϵ_0 la permittivité électrique du vide.

L'interaction coulombienne telle que définie à l'Equation 4.16, converge lentement avec la distance r . Pour obtenir un système convergent, Paul Peter Ewald a développé en 1921 une méthode nommée "sommation d'Ewald". Elle permet de décomposer l'énergie électrostatique en termes d'interactions de courtes portées et de longues portées [AGUADO et MADDEN, 2003; HUMMER, 1995; LAINO et HUTTER, 2008]. Ainsi, lorsque la sommation se fait à courte portée, le calcul est effectué dans l'espace réel. Par contre, pour les interactions à longue portée, les calculs sont faits dans l'espace de Fourier. Cette sommation réécrit le potentiel d'interaction (Equation 4.16) comme la somme des termes ci-après :

$$U_{\text{EW}} := U_{\text{Réel}} + U_{\text{Fourier}} + U_{\text{Self}}$$

$$U_{\text{EW}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_n \frac{q_i q_j \text{erfc}(\sqrt{\alpha} |r_{ij} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}|)}{|r_{ij} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}|}}_{\text{I : Réel}} + \underbrace{\frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)^2| e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}}_{\text{II : Fourier}} - \underbrace{\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2}_{\text{III : Correction}} \quad (4.17)$$

U_{Self} est un terme correctif, qui permet de soustraire la contribution de la sommation des énergies provenant d'une charge ponctuelle au centre du nuage et sa propre gaussienne.

Dans l'Equation 4.17, $U_{\text{Réel}}$, U_{Fourier} sont les termes d'énergie à courte portée dans l'espace réel, d'énergie à longue portée dans l'espace de Fourier, respectivement. N , q_i , q_j , $\sqrt{\alpha}$, r_{ij} et k sont les nombres de molécules ou d'atomes guest, charge ponctuelle de l'atome i , charge ponctuelle de l'atome j , la largeur de la Gaussienne, distance entre l'espace i et j , vecteur réciproque, respectivement. $\mathbf{n} \cdot \mathbf{L} = n_x L_x + n_y L_y + n_z L_z$ et $|\rho(k)^2|$ est défini comme $|\rho^2(k)| = \sum_{i=1}^N q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, avec i dans $e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$ correspond à $\sqrt{-1}$.

L'interaction de polarisation $U_{\text{pol}}(r_{ij})$, est un terme additif qui est pris en compte lorsqu'il apparaît une distorsion des molécules sous l'effet d'un champ électrique due à la distribution des molécules voisines. Il est montré dans la littérature que ce terme de polarisation, peut s'introduire dans le calcul de l'énergie en utilisant l'approche de polarisabilité atomique. Dans ce cas à chaque atome i est attribué une polarisabilité α_i [APPLEQUIST et collab., 1972; BODE et APPLEQUIST, 1996; GAO et collab., 1996; SCHURHAMMER, 2001]. L'énergie de polarisation s'exprime comme :

$$U_{\text{pol}}(r_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\text{atomes}}} \mathbf{E}_i^{\text{p}} \times \mu_i \quad (4.18)$$

Avec $\mathbf{E}_i^{\text{p}} = \sum_j q_j \times \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3}$ le champ électrique total d'un atome i dû aux charges permanentes de tous les autres molécules, μ_i le moment dipolaire induit de l'atome i . Les valeurs des moments dipolaires induits sont déterminées en utilisant l'Equation 4.19

[GAO et collab., 1996].

$$\mu_i = \alpha_i \left(\mathbf{E}_i^P - \sum_{j \neq i} \mathbf{T}_{ij} \cdot \mu_j \right) \quad (4.19)$$

Avec $\mathbf{T}_{ij}$ le tenseur dipolaire obtenu à partir de l'Equation 4.20 [GAO et collab., 1996].

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\mathbf{1} - \frac{3\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \quad (4.20)$$

Les termes qui décrivent l'**interaction de dispersion** $U_{\text{disp}}(r_{ij})$ et l'**interaction de répulsion** $U_{\text{repul}}(r_{ij})$ sont contenus dans l'expression du potentiel de Lennard-Jones exploité, et dont la forme générale est donnée par l'Equation 4.21.

$$U_{VdW} = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.21)$$

où ϵ_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de Lennard-Jones pour les interactions entre les atomes i et j . ϵ_{ij} est la profondeur du puits de Van der Waals à la distance r_{ij} où l'énergie d'interaction est minimale (voir Figure 4.2).

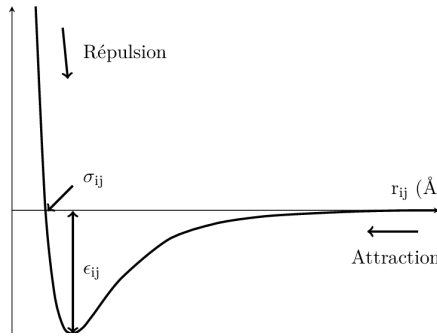


FIGURE 4.2 – Illustration du potentiel de Lennard Jones [TESSON, 2016].

La dispersion attractive entre deux atomes est traduite dans cette équation par le terme $-r_{ij}^{-6}$. En ce qui est du terme r_{ij}^{-12} , il correspond au terme de répulsion entre deux atomes.

Par ailleurs, si on a à faire à des interactions hétérogènes, la détermination de ces paramètres est obtenue en appliquant les règles de mélange Lorentz-Berthelot ci-après [BERTHELOT, 1889; LORENTZ, 1881] :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.22)$$

4.2.2.2 Interactions intramoléculaires

Les interactions intramoléculaires sont prises en compte lorsque le système est constitué de molécules non rigides (multi-sites). Par ailleurs, suivant la complexité de la molécule cette interaction peut faire intervenir les distances de liaison et l'angle dièdres. Les déformations engendrées sont en générales définies par l'Equation 4.23 [BOULET, 2014].

$$V = V_{\text{str}} + V_{\text{bend}} + V_{\text{tors}} + V_{\text{cross}} \quad (4.23)$$

où

$$V_{\text{str}} = \sum_{\text{liaisons}} k_i^l (r_i - r_0)^2 \quad (4.24)$$

Avec V_{str} (potentiel d'élongation) le terme de liaison qui assure la liaison de deux atomes. Dans l'Equation 4.24, r_i représente la liaison instantanée, r_0 est la liaison à l'équilibre, k_i^l est la constante des forces associée.

$$V_{\text{bend}} = \sum_{\text{angle}} k_i^a (\theta_i - \theta_0)^2 \quad (4.25)$$

Avec V_{bend} (potentiel de pliage) le terme d'angle qui prend en compte trois atomes. Dans l'Equation 4.25, θ_i représente l'angle instantanée, θ_0 est l'angle à l'équilibre, k_i^a est la constante des forces associées.

$$V_{\text{tors}} = \sum_{\text{dièdre}} k_i^d (1 + \cos(n_i \phi_i - \delta_i)) \quad (4.26)$$

Avec V_{tors} le terme de torsion prend en compte quatre atomes. Dans l'Equation 4.26, k_i^d est la valeur de la barrière de rotation d'ordre n_i , ϕ la phase et δ_i la valeur instantanée du dièdre.

Et V_{cross} est le terme croisé tenant en compte les termes liaison-angle, angle-angle, etc.

Simuler un processus d'adsorption nécessite de connaître les valeurs des paramètres d'interaction Adsorbat-Adsorbat et Adsorbat-Adsorbant du système étudié. Dans ce travail nous montrons qu'en résolvant l'équation de Schrödinger, il est possible de déterminer ces paramètres. Dans la suite nous présentons la méthode ainsi que les résultats obtenus dans le cas du cation H_2^+ . Le choix du cation H_2^+ est lié au fait que la résolution de l'équation de Schrödinger est plus simple. Pour les molécules plus complexes, l'usage des méthodes DFT deviennent indispensables.

4.3 Détermination des paramètres de Lennard Jones dans le cas du cation d'hydrogène (H_2^+)

La résolution de l'équation de Schrödinger (Equation 4.27) permet de déduire les paramètres du potentiel de Lennard Jones, comme présenté dans les travaux de [KOUETCHA et collab., 2015] et dont nous présentons ici les résultats essentiels.

$$H\psi = E\psi \quad (4.27)$$

Avec H l'opérateur Hamiltonien, E l'énergie et ψ la fonction d'onde. L'opérateur H dépend du nombre de noyaux et d'électron du système étudié (monoatomique ou polyatomique). Ainsi, dans le cas d'un système à N noyaux et n électrons l'expression de l'opérateur H est donnée par l'Equation 4.28.

$$H = \underbrace{-\sum_{k=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_k} \nabla_k^2}_{\text{I}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\text{II}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{z_k e}{R_{ik}}}_{\text{III}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}}_{\text{IV}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k < l}^N \frac{z_k z_l}{R_{kl}}}_{\text{V}} \quad (4.28)$$

Dans l'Equation 4.28, I : est l'énergie cinétique des noyaux, II : l'énergie cinétique des électrons, III : l'énergie d'attraction électron/noyaux, IV : l'énergie de répulsion électron/électron

, V : l'énergie de répulsion noyaux/noyaux,
 $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h la constante de Planck, M_k est la masse du k^{th} noyau, m_e est la masse de l'électron, R_{ik} est la distance entre l'électron et le noyau, R_{kl} est la distance entre les noyaux, r_{ij} est la distance entre les électrons, e est la charge de l'électron, z_k et z_l sont les charges du k^{th} et du l^{th} noyaux.

Nous rappelons tout de même que la résolution de l'Equation 4.27 peut se faire en exploitant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), l'approche Kohn-Sham [KOHN et SHAM, 1965; ZHANG et collab., 2008] et la dynamique moléculaire ab initio [RAMÉZANI et collab., 2017]. Dans notre cas nous avons résolu cette équation en utilisant la méthode des éléments finis de type Born-Oppenheimer.

L'électron a une masse qui est faible comparée à celle du noyau, ce qui rend bien évidemment son mouvement beaucoup plus rapide. Compte tenu de cette différence, traiter un système électrons/noyaux, revient à regarder dans un premier temps le seul mouvement des électrons, en considérant que les noyaux sont immobiles, quitte à introduire ultérieurement le mouvement lent des noyaux. Ainsi, en ne tenant compte que du mouvement des électrons, l'approximation de Born-Oppenheimer sur le système d'hydrogène (H_2^+) (Figure 4.3), permet d'écrire l'opérateur H suivant l'Equation 4.29.

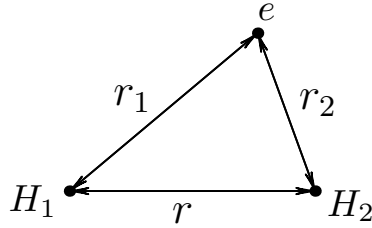


FIGURE 4.3 – Illustration schématique de H_2^+ , H_1 et H_2 représentent les noyaux et e l'électron du cation d'hydrogène.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (4.29)$$

L'implémentation de l'équation de Schrödinger en tenant compte de l'approximation de Born-Oppenheimer est faite dans le logiciel Comsol Multiphysics [Com, 2008, 2010]. En faisant varier la distance r entre les noyaux (Figure 4.3) nous trouvons qu'il existe une distance $r = R_e$ pour laquelle l'énergie est minimale (Figure 4.4).

Cette valeur vaut 1 [Å] et la valeur trouvée expérimentalement dans la littérature est 1.06 [Å] [FAYER, 2007; ROSSI, 2013] soit un écart de 5.6%. Ainsi, lorsque $r = R_e$ (distance à l'équilibre où l'énergie d'interaction est minimale), l'énergie de liaison que nous obtenons est $\epsilon = 3.02$ [eV], qui vaut expérimentalement 2.78 [eV] soit un écart de 8.6%.

L'approche exploitée pour obtenir les paramètres de Lennard-Jones par la résolution de l'équation de Schrödinger est satisfaisante, puisque nos résultats ne présentent pas des écarts très importants avec les résultats trouvés dans la littérature. Nous pensons qu'avec un maillage beaucoup plus raffiné et adaptatif, on aurait pu avoir un résultat encore plus proche de ce qu'il y a dans la littérature. Soulignons qu'un tel calcul est coûteux en temps de calcul. D'autre part, pour les molécules plus grosses la méthode est plus complexe.

Un autre point important de ce travail, est l'efficacité des codes implémentés pour la résolution de nos problèmes que ce soit dans le calcul de la fonction de distribution radiale, et la réalisation de l'adsorption des composés. La section suivante, est dédiée à l'implémentation du code parallèle sous MPI C++ appliquée à la méthode Monte Carlo, pour faire des études d'adsorption.

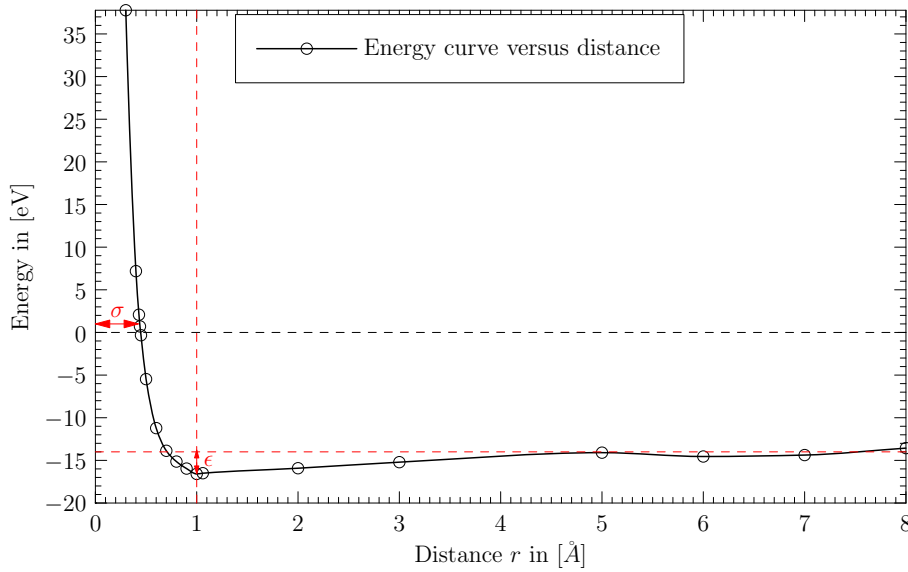


FIGURE 4.4 – Courbe du potentiel d’interaction de H_2^+ , $\sigma = 0.44$ [Å], $\epsilon = 3.023$ [eV] [KOUETCHA et collab., 2015].

4.4 Implémentation du programme Monte Carlo sous MPI C++

La simulation du processus d’adsorption dans l’ensemble Monte Carlo Grand Canonique (GCMC), nécessite de faire un grand nombre d’échantillonnage afin d’aboutir à un système qui est thermodynamiquement stable. Il se trouve que l’exécution du programme (GCMC) de façon séquentiel est très coûteux en temps de calcul. Pour pallier à ce temps de calcul qui est extrêmement long, le programme GCMC que nous avons implémenté a été parallélisé sous MPI C++. L’algorithme général du programme GCMC est présenté sur la Figure 4.5.

La Figure 4.7 présente l’algorithme détaillé du programme GCMC, pour la simulation de l’adsorption dans le cas d’un système à une composante.

Les Figures 4.6a et 4.6b présentent le profilage du programme GCMC, qui a été implémenté. Ce profilage étant exécuté sur un seul processeur, il permet d’identifier les parties du programme que nous pouvons paralléliser, pour gagner en temps de calcul lors de son exécution.

Ainsi, de ce profilage nous obtenons une forte sollicitation de la fonction énergie lors de l’exécution du programme. Nous avons aussi le programme principal qui est beaucoup exploité.

Du profilage du programme GCMC réalisés sur une exécution séquentiel (Figure 4.6), nous a conduit à regarder deux approches de parallélisme :

- L’approche 1 consiste à paralléliser la fonction d’énergie, puisqu’elle est beaucoup sollicitée dans la méthode GCMC (Figure 4.6b). Le programme principal est quant à lui exécuté de manière séquentielle. La Figure 4.8 présente l’algorithme détaillé de la fonction d’énergie qui a été parallélisée.

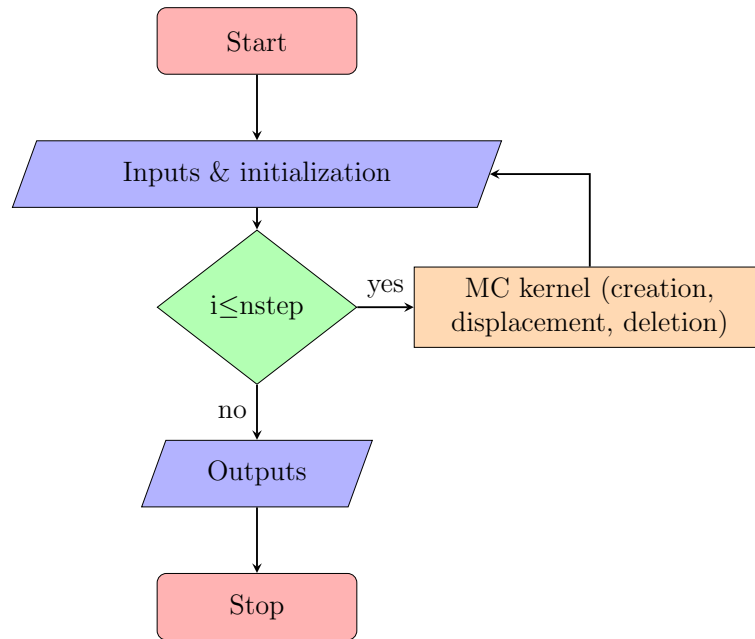


FIGURE 4.5 – Illustration générale de l'algorithme GCMC, i : incrément et $nstep$: le nombre d'itérations minimum à réaliser avant de faire le calcul des moyennes des grandeurs d'un processus d'adsorption.

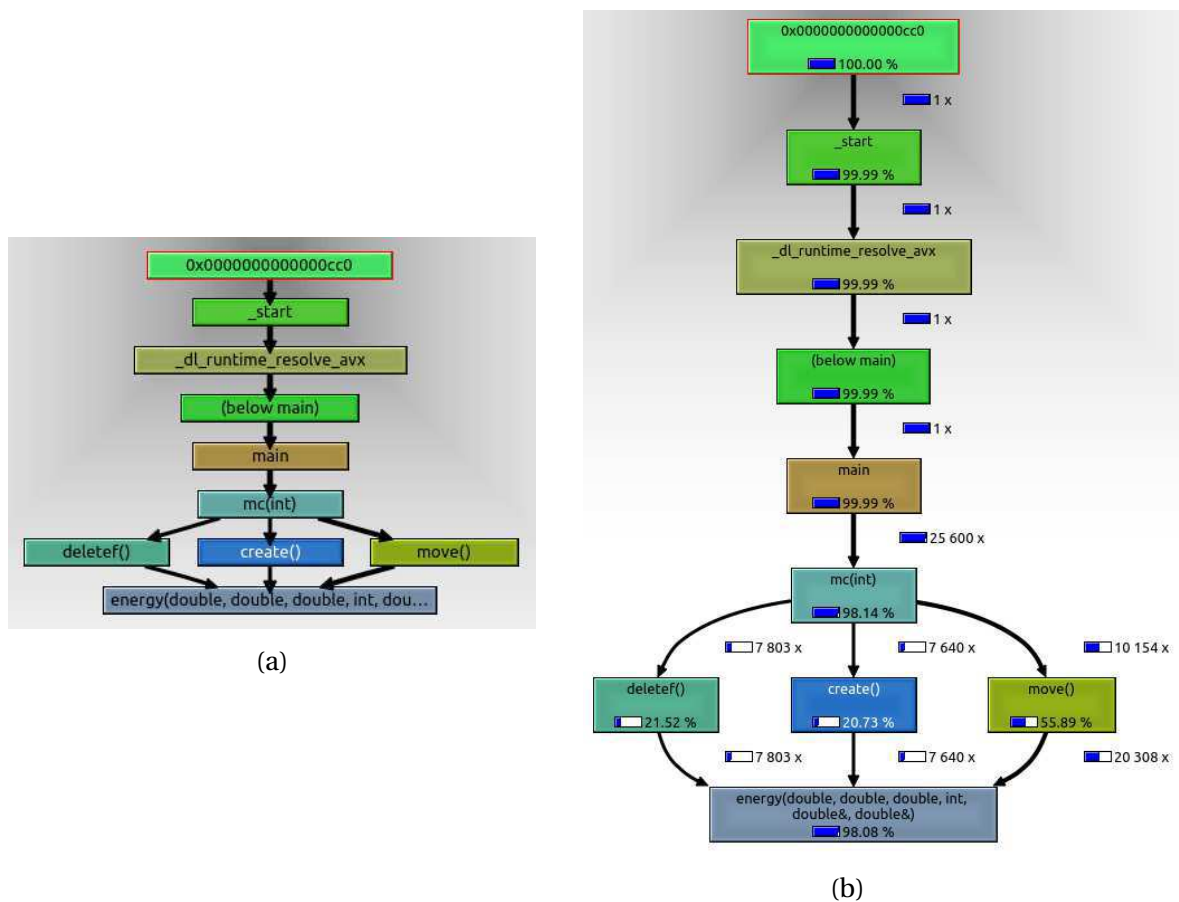


FIGURE 4.6 – a) Profilage réduit du programme GCMC implémenté via le compilateur GNU et le profileur Valgrind et b) profilage détaillé du programme GCMC implémenté via le compilateur GNU et le profileur Valgrind.

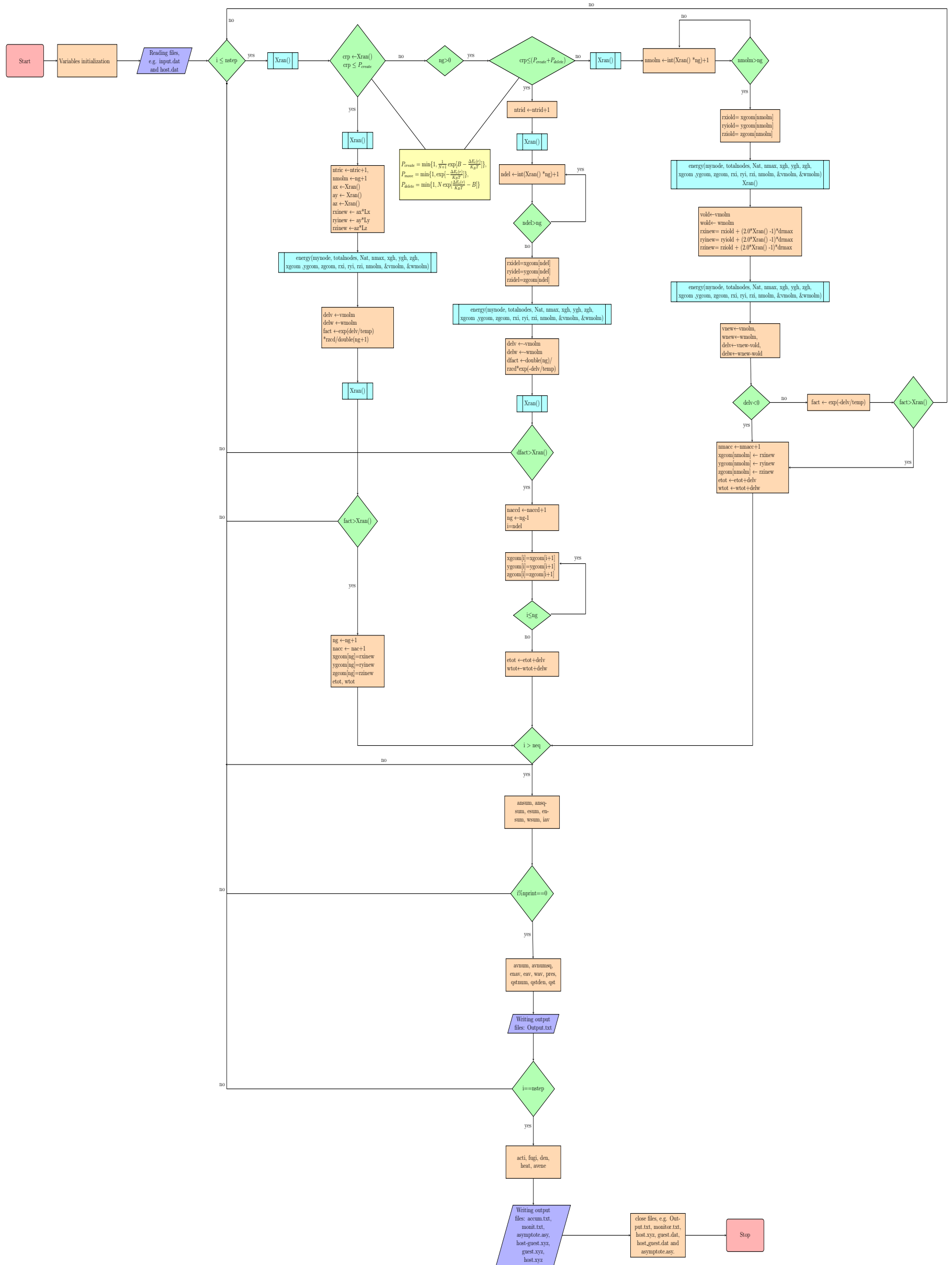
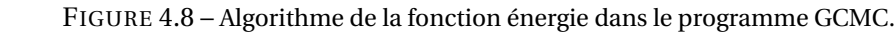


FIGURE 4.7 – Algorithme détaillé du programme GCMC.



- L'approche 2 quant à elle permet de faire une parallélisation du programme principale de l'algorithme. Dans ce cas nous créons des sous volumes qui sont exécutés en parallèle, et à la fin de chaque itération les moyennes des grandeurs sont déterminées, un exemple d'une telle approche se trouve dans les travaux menés par [DEUBLEIN et collab., 2011].

Par ailleurs, afin d'avoir une idée sur l'utilisation CPU (Central Processing Unit) de ces programmes, nous avons réalisé un profilage. Les résultats présentés sur la Figure 4.9, montre une bonne exploitation du nombre de processeurs lorsqu'on utilise le parallélisme de l'approche 2 (Figure 4.9b et Figure 4.9d) comparé à celui de l'approche 1 (Figure 4.9a et Figure 4.9c).

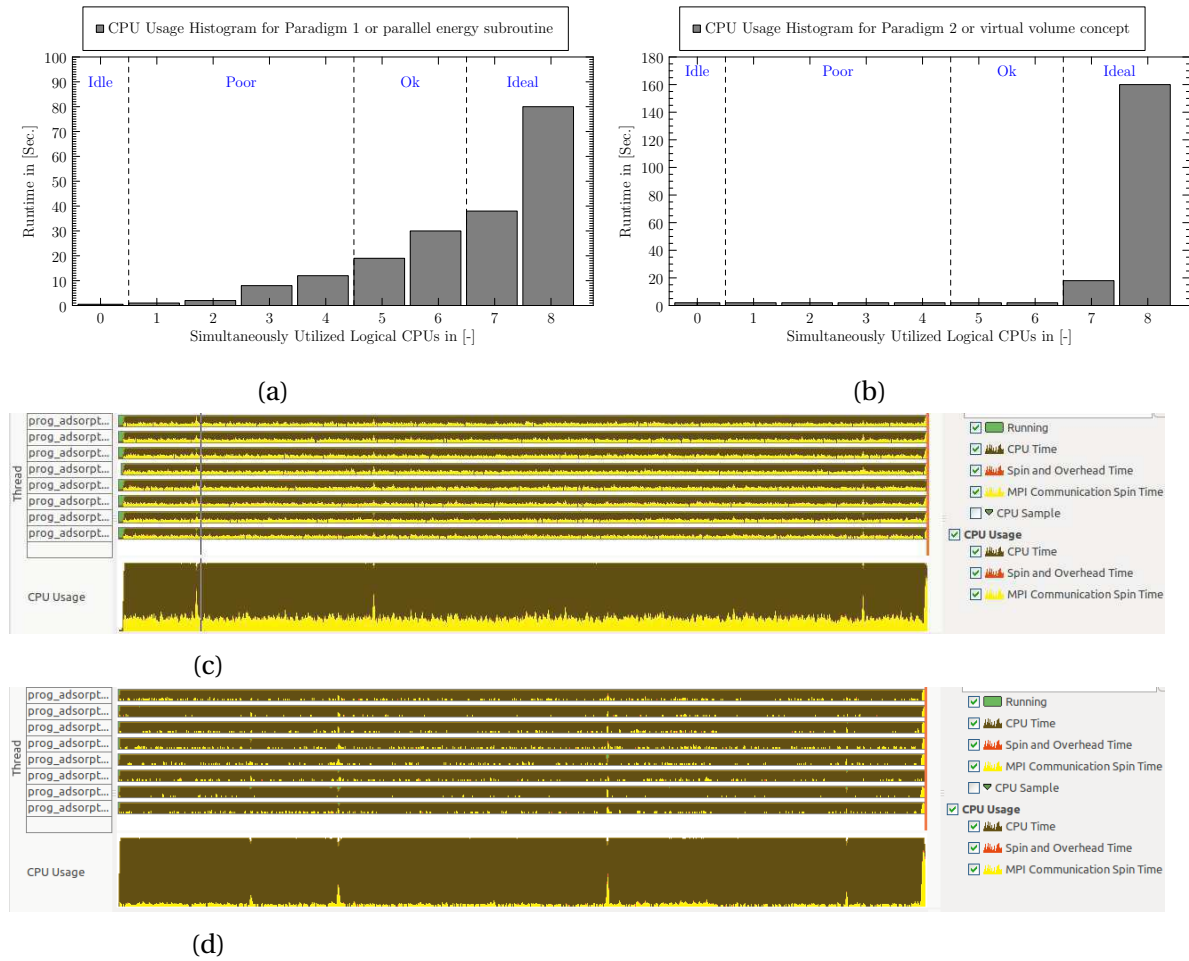


FIGURE 4.9 – Profilage parallèle sur une machine à 8 processeurs : a) dans le cas de l'approche 1, b) dans le cas de l'approche 2, c) utilisation du CPU dans l'approche 1 et d) utilisation du CPU dans l'approche 2.

De plus, les courbes speedup (Figure 4.10a) et efficiency (Figure 4.10b) de ces deux approches sont plus favorables dans le cas de l'approche 2. En effet, avec l'approche 1 nous avons une efficacité qui est d'environ de 50%. Par contre, dans le cas de la deuxième approche nous sommes à 80% d'efficacité. D'autre part, en partant de l'approche 2 et en réduisant la taille du système précédent, nous retrouvons une performance (Figures 4.10c et 4.10d) qui n'est pas très différente de celle présentée sur les Figures 4.10a et 4.10b.

Des différents résultats obtenus, nous retenons comme programme parallèle GCMC pour la réalisation de l'adsorption celui issu de la deuxième approche, puisqu'il nous a fourni les meilleures performances en temps de calcul et aussi sur l'exploitation des ressources sur lesquelles le programme est exécuté.

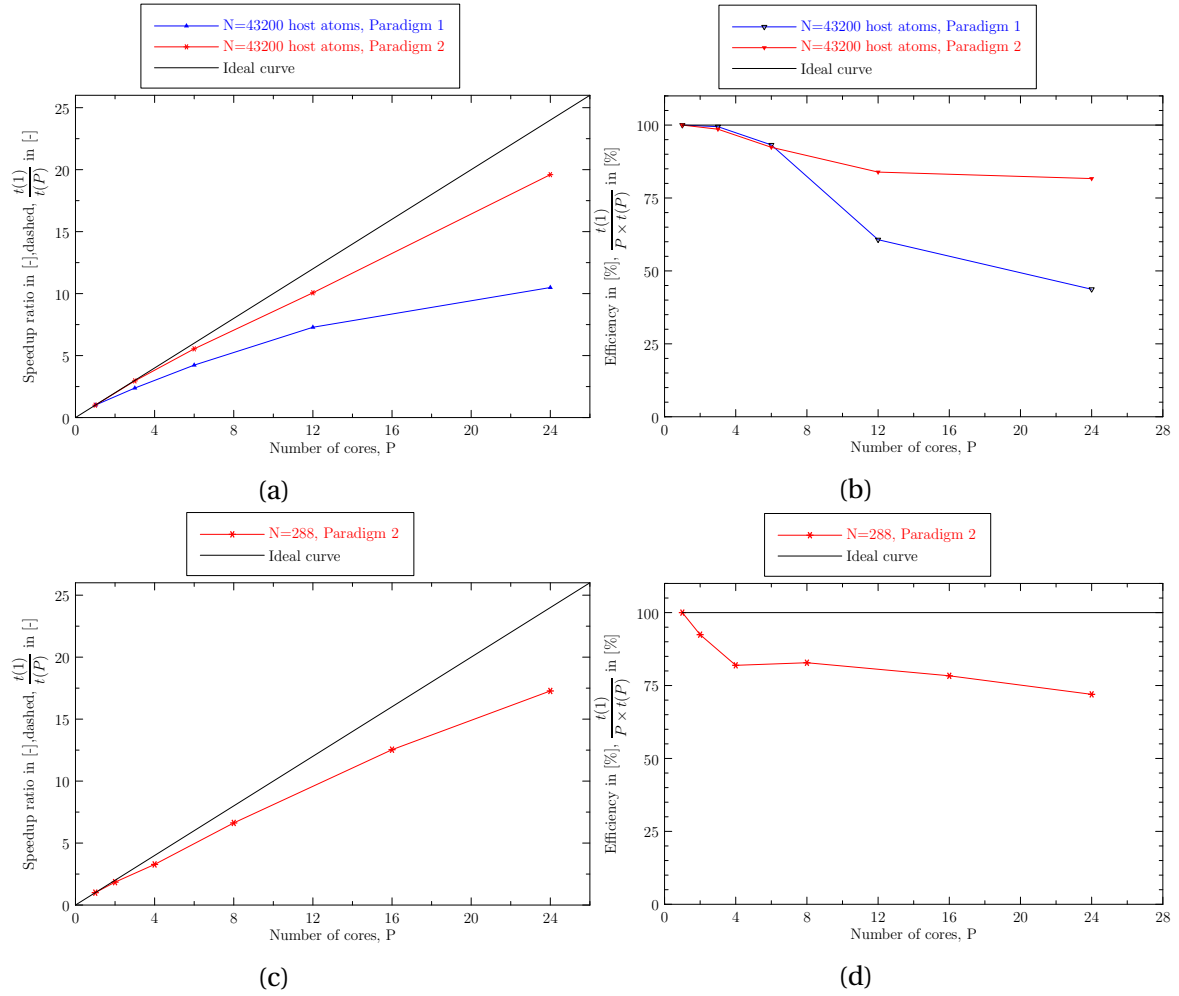


FIGURE 4.10 – a) Comparaison entre les courbes speedup de l’approche 1 et l’approche 2 d’un exemple de simulation d’adsorption, d’un grand système, b) comparaison entre les courbes efficiency de l’approche 1 et l’approche 2 d’un exemple de simulation d’adsorption, d’un grand système, c) Speedup de l’approche 2 d’une simulation d’adsorption d’un petit système et d) Efficiency de l’approche 2 d’une simulation d’adsorption d’un petit système.

Conclusion

Dans ce chapitre, les ensembles thermodynamiques pouvant être exploités pour résoudre un processus d'adsorption ont été présentés, de tous ces ensembles, il ressort que l'ensemble Grand Canonique est celui qui permet de bien décrire le processus d'adsorption lorsqu'on exploite la méthode Monte Carlo. Par ailleurs, en raison de la rigidité des structures simulées, les potentiels qui sont exploités sont tous des potentiels classiques. Ainsi, dans l'optique de déterminer les paramètres d'interaction, dans le cas du cation d'hydrogène (H_2^+), nous avons pu grâce à la résolution de l'équation de Schrödinger remonter aux différentes valeurs des paramètres de Lennard-Jones. L'écart obtenue entre les valeurs simulées et celles présentent dans la littérature est inférieur à 8%.

D'autre part, pour ce qui est du programme Monte Carlo à exploiter pour la réalisation de l'adsorption, deux approches ont été étudiées. Une approche où nous avons parallélisé la fonction énergie (approche 1) et l'autre où il était plutôt question de faire le parallélisme du programme principal (approche 2). Au final nous avons obtenu de bonnes performances lorsqu'on exploite la deuxième approche. Ainsi, dans toute la suite c'est le programme issu de l'approche 2 qui est exploité pour faire l'adsorption.

Le programme GCMC implémenté étant optimisé, il est nécessaire que les valeurs fournies soient validées. Pour ce faire, des simulations d'adsorption du dihydrogène ont été faites. Les résultats obtenus sont comparés aux résultats théoriques. Le chapitre suivant est dédié à la validation du programme GCMC.

Bibliographie

- 2008, *Comsol MultiPhysics : User's guide*, COMSOL AB. COMSOL 3.5a. 65
- 2010, *Comsol MultiPhysics : Matlab Interface Guide*, COMSOL AB. COMSOL 4.1. 65
- ADAMS, D. 1975, «Grand canonical ensemble monte carlo for a lennard-jones fluid», *Molecular Physics*, vol. 29, n° 1, doi :10.1080/00268977500100221, p. 307–311. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00268977500100221>. 60
- AGUADO, A. et P. A. MADDEN. 2003, «Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 14, doi :<http://dx.doi.org/10.1063/1.1605941>, p. 7471–7483. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/119/14/10.1063/1.1605941>. 62
- ALLEN, M. et D. TILDESLEY. 1989, *Computer simulation of liquids*, Oxford science publications, Clarendon Press, ISBN 9780198556459. URL <http://books.google.fr/books?id=032VXB9e5P4C>. 60
- ANDERSON, L. H. 1986, «Metropolis, monte carlo, and the maniac», *LOS ALAMOS SCIENCE*. URL <http://library.lanl.gov/cgi-bin/getfile?00326886.pdf>. 59
- APPLEQUIST, J., J. R. CARL et K.-K. FUNG. 1972, «Atom dipole interaction model for molecular polarizability. application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 94, n° 9, doi :10.1021/ja00764a010, p. 2952–2960. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja00764a010>. 62
- BERTHELOT, D. 1889, «Comptes rendus de l'académie des science s paris», vol. 126, p. 1703–1706. 63
- BODE, K. A. et J. APPLEQUIST. 1996, «A new optimization of atom polarizabilities in halomethanes, aldehydes, ketones, and amides by way of the atom dipole interaction model», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 45, doi :10.1021/jp962119t, p. 17 820–17 824. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp962119t>. 62
- BOULET, P. 2014, *Dynamique moléculaire*. URL http://pfleurat.free.fr/RFCT/dynamique_moleculaire_PB.pdf. 63
- BOUSQUET, D. 2003, *Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles*, thèse de doctorat, l'Université Pierre et Marie Curie. URL https://hal.inria.fr/PASTEUR_UMR8640/tel-00924733v1. 58
- CHUTA, E. 2013, *Modélisation numérique des interactions surface/molécules : Application aux carbones nanoporeux*, mémoire de maîtrise, Université d'Orléans, CNRS, CRMD, FRE 3520. (in French). viii, 60
- DEUBLEIN, S., B. ECKL, J. STOLL, S. V. LISHCHUK, G. GUEVARA-CARRION, C. W. GLASS, T. MERKER, M. BERNREUTHER, H. HASSE et J. VRABEC. 2011, «ms2 : A molecular simulation tool for thermodynamic properties», *Computer Physics Communications*, vol. 182, n° 11, doi :10.1016/j.cpc.2011.04.026, p. 2350–2367, ISSN 0010-4655. URL <https://www.sciencedirect-com.budistant.univ-orleans.fr/science/article/pii/S0010465511002025>. 70
- FAYER, M. D. 2007, *Molecular bonding*. 65
- FRENKEL, D. et B. SMIT. 2002, *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, Computational science, Academic Press, ISBN 9780122673511. URL <http://books.google.fr/books?id=5qTzldS9R0IC>. 59, 61
- GAO, J., J. J. PAVELITES et D. HABIBOLLAZADEH. 1996, «Simulation of liquid amides using a polarizable intermolecular potential function», *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n° 7, doi :10.1021/jp9521969, p. 2689–2697. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp9521969>. 62, 63
- HARLOW, F. H. et N. METROPOLIS. 1983, «Computing and computers weapons simulation leads to the computer era», *Los Alamos Science Winter/spring*. URL <http://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-83-5073>. 59

- HAYOUN, M. 2002, «La méthode de monte carlo metropolis», École "Simulation Numérique en Matière Condensée". URL http://www.cpt.univ-mrs.fr/~crepieux/stock/MC_Metropolis.pdf. 59
- HUMMER, G. 1995, «The numerical accuracy of truncated ewald sums for periodic systems with long-range coulomb interactions», *Chemical Physics Letters*, vol. 235, n° 3, doi :[https://dx.doi.org/budistant.univ-orleans.fr/10.1016/0009-2614\(95\)00117-M](https://dx.doi.org/budistant.univ-orleans.fr/10.1016/0009-2614(95)00117-M), p. 297 – 302, ISSN 0009-2614. URL <https://www.sciencedirect-com.budistant.univ-orleans.fr/science/article/pii/000926149500117M>. 62
- JEDLOVSKY, P., L. PARTAY, P. N. M. HOANG, YLVAIN PICAUD, P. VON HESSBERG et J. N. CROWLEY. 2006, «Determination of the adsorption isotherm of methanol on the surface of ice. an experimental and grand canonical monte carlo simulation study», *J. AM. CHEM. SOC.*, vol. 128, p. 15300–15309. URL <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja065553%2B>. 60
- KOHN, W. et L. J. SHAM. 1965, «Self-consistent equations including exchange and correlation effects», *Phys. Rev.*, vol. 140, doi :10.1103/PhysRev.140.A1133, p. A1133–A1138. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 65
- KOUETCHA, D. N., H. RAMÉZANI et N. COHAUT. 2015, «Lennard-jones potential determination via the schrödinger equation», dans *Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2015*, édité par S. committee of European Comsol Conference in Grenoble-France, Grenoble, France, doi :10.13140/RG.2.1.2468.6803. URL <https://www.comsol.fr/conference2015/download-abstract/28591>. viii, 64, 66
- LAINO, T. et J. HUTTER. 2008, «Notes on "ewald summation of electrostatic multipole interactions up to quadrupolar level" [j. chem. phys.119, 7471 (2003)]», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, n° 7, doi :<http://dx.doi.org/10.1063/1.2970887>, 074102. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/129/7/10.1063/1.2970887>. 62
- LORENTZ, H. 1881, «Ueber die anwendung des satzes vom virial in der kinetischen theorie der gase», *Annalen der Physik*, vol. 12. 63
- METROPOLIS, N., A. W. ROSENBLUTH, M. N. ROSENBLUTH, A. H. TELLER et E. TELLER. 1953, «Equation of state calculations by fast computing machines», *J. Chem. Phys.*, vol. 21, doi :10.1063/1.1699114. URL https://ssl.cs.dartmouth.edu/~gevorg/89/13w/Metropolis_MC.pdf. 59
- MOULIN, F., S. PICAUD, P. N. M. HOANG et P. JEDLOVSKY. 2007, «Grand canonical monte carlo simulation of the adsorption isotherms of water molecules on model soot particles», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, n° 16, doi :10.1063/1.2799516, 164719. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/127/164719/1>. 60
- NOUR, Z. 2011, *Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des Matériaux Nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques*, thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure De Chimie De Montpellier. URL http://www.enscm.fr/attachments/284_ENSCM_2011_NOUR.pdf. 57
- RAMÉZANI, H., D. N. KOUETCHA et N. MATHIEU-COHAUT. 2017, «On the computational quantum mechanics from schrödinger to kohn-sham equation via 3d finite element method», dans *23ème Congrès Français de Mécanique (CFM2017)*. URL <https://cfm2017.sciencesconf.org/135044>. 65
- ROSSI, A. R. 2013, *Molecular structure*. URL http://homepages.uconn.edu/rossi/teaching_fall_2013/chem5350_files/chem5350_molecular_structure_4up.pdf. 65
- SCHURHAMMER, R. A. 2001, *Simulations par dynamique moléculaire de la solvation et du comportement interfacial d'espèces hydrophobes. Application à l'hypothèse TATB et à l'extraction liquide/liquide de cations par le CO₂ supercritique*, thèse de doctorat. URL <http://www-chimie.u-strasbg.fr/~msm/PDF/R.Schurhammer.pdf>. 62
- SOLANA, J. 2013, *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*, Taylor & Francis, ISBN 9781439807750. URL <https://books.google.fr/books?id=kuAkjRuJigsC>. 59

- TESSON, S. 2016, *Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01515639v2/document>. viii, 63
- TONI, M. D. 2012, *Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs*, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00805804/document>. 61
- ZHANG, D., L. SHEN, A. ZHOU et X.-G. GONG. 2008, «Finite element method for solving kohn-sham equations based on self-adaptive tetrahedral mesh», *Physics Letters A*, vol. 372, n° 30, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2008.05.075>, p. 5071 – 5076, ISSN 0375-9601. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960108008281>. 65

Chapitre 5

Expérience numérique et validation du programme parallèle GCMC

Ce chapitre se propose de fournir les éléments qui ont permis de valider le code GCMC, utilisé pour la réalisation de l'adsorption, et dont l'implémentation a été décrite dans le chapitre précédent. Pour y parvenir plusieurs expériences numériques ont été réalisées avec la molécule de dihydrogène. L'étude du comportement du H_2 a été faite en partant sur plusieurs hypothèses à savoir en supposant dans un premier temps que le H_2 est un gaz parfait et dans un second temps en supposant qu'il est réel. L'idée c'est de comparer les résultats de compressibilité simulés par le programme implémenté aux résultats théoriques, et donc valider notre programme sur les grandeurs obtenues. Pour compléter cette validation, nous avons également évalué l'influence de la distance interlamellaire, de la température et de la pression sur le processus d'adsorption de H_2 .

Pour cette présente étude, il est question déjà dans un premier temps de valider la méthode de simulation développée pour le stockage du H_2 . La section suivante présente en détail l'approche qui a été utilisée.

5.1 Compressibilité du H_2 : cas d'un gaz parfait et cas d'un gaz réel

5.1.1 Description de l'approche

5.1.1.1 Approche théorique

Pour déterminer la compressibilité du H_2 , de façon théorique, nous avons exploité l'équation d'état du gaz réel de Van der Waals donnée par l'Equation 5.1.

$$P_{vdw} = \frac{\rho B_k T}{\left(1 - b \frac{\rho}{N_A}\right)} - a \left(\frac{\rho}{N_A}\right)^2 \quad (5.1)$$

Avec P la pression, V le volume, $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$ qui est le nombre moyen des molécules par unité de volume, a et b sont les constantes de Van der Waals caractéristiques de la molécule considérée, ils sont indépendants de la température. Il est montré dans la littérature que ces paramètres peuvent être déduits si la température (T_c) et la pression (P_c) critique

sont connues [LIDE, 2003] (Equation 5.2).

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}; \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (5.2)$$

Dans le cas particulier où le H_2 se comporte comme un gaz parfait, l'équation d'état est donnée par l'Equation 5.3, ceci correspond au cas où $a = 0$ et $b = 0$ dans l'Equation 5.1.

$$P_{vdw}^{parfait} = \rho B_k T \quad (5.3)$$

Pour un gaz réel, les paramètres a et b sont tels que $a = 24.7233 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ et $b = 0.0266 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [LIDE, 2003];

Ainsi, en intégrant correctement ces équations dans le logiciel Matlab, il est possible d'avoir les courbes théoriques des isothermes ($\rho = f(P)$) de la molécule H_2 pour toutes températures souhaitées que ce soit dans le cas d'une approche de gaz parfait (Equation 5.3) ou celui du gaz réel (Equation 5.1). Les résultats obtenus sont présentés à la section 5.1.2.

5.1.1.2 Approche numérique

Pour toutes les simulations qui sont présentées dans cette partie, nous précisons que deux modèles de H_2 ont été exploités (Figure 5.1). Le premier modèle est un modèle rigide (1-site) dans lequel nous avons assimilé la molécule de H_2 comme étant une sphère, ceci en négligeant la distance interatomique qui existe entre les atomes d'hydrogène (Figure 5.1a). Pour ce qui est du deuxième modèle, les atomes qui constituent la molécule ont des charges, et un atome fictif (Figure 5.1b) a été créé afin de rendre le modèle électriquement neutre. Un tel modèle permet de mettre en évidence les interactions quadripolaires au sein de la molécule.

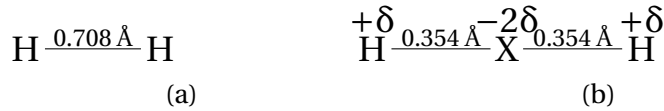


FIGURE 5.1 – Illustration des différents modèles de la molécules de dihydrogène : a) modèle à 1-site (rigide) et b) modèle à 3-sites (non rigide).

D'autre part, les courbes de compressibilités qui sont présentées, sont réalisées dans le bulk. En fait, dans le bulk, bien que l'adsorbant soit présent, il n'existe aucune interaction entre les molécules de H_2 et les atomes qui constituent l'adsorbant, ce qui se traduit par $U_{H-C}^{LJ} = 0$.

Ainsi, pour simuler le comportement de H_2 dans le cas d'un gaz parfait, les paramètres utilisés sont regroupés dans le Tableau 5.1. En effet, pour un gaz parfait, les molécules n'interagissent pas entre elles ou ces interactions sont négligeables, le potentiel de Lennard-Jones et le potentiel électrostatique sont tous nuls.

TABEAU 5.1 – Paramètres de la molécule H_2 dans le cas parfait.

Paramètres	ϵ_{H_2-C} [K]	σ_{H_2-C} [Å]	$\epsilon_{H_2-H_2}$ [K]	$\sigma_{H_2-H_2}$ [Å]	r_{cut} [Å]	$U_{H_2-H_2}^{qq}$ [J]
Valeurs	0	0	0	0	15	0

D'autre part, en partant de l'hypothèse que le gaz a un comportement réel, deux considérations ont été faites.

1. Les molécules sont rigides et au cours de l'adsorption il n'existe pas d'interactions entre elles. Les paramètres d'interactions exploités sont donnés dans le Tableau 5.2 (modèle à 1-site). L'énergie du système déterminée résulte juste de la contribution de l'énergie de Lennard Jones soit :

$$U = U_{H_2-H_2}^{LJ} \quad (5.4)$$

2. Les molécules sont non rigides et possèdent des atomes chargés (Figure 5.1b). Pour prendre cet aspect en compte dans le programme d'adsorption, les paramètres exploités sont donnés dans le Tableau 5.2 (modèle à 3 sites). Dans cette partie, en plus de l'énergie de Lennard Jones qu'il faut déterminer, il faut également prendre en compte l'effet des charges.

Pour ce faire, nous avons appliqué directement l'expression du potentiel électrostatique dans un premier temps (Equation 4.16). Dans un second temps afin d'avoir les valeurs plus précises nous avons fait un calcul en exploitant la sommation d'Ewald (Equation 4.17). Dans ce cas l'énergie du système est déterminée à partir de l'Equation 5.5.

$$U = U_{H_2-H_2}^{LJ} + U_{H_2-H_2}^{qq} \quad (5.5)$$

TABLEAU 5.2 – Paramètre de LJ dans les modèles à 1-site [DARKRIM et LEVESQUE, 1998] et à 3-sites [MORRIS et collab., 1996] de la molécule H_2 .

Model type	Description	ϵ/B_k in [K]	σ in [Å]	q in [e]	ℓ in [Å]	θ in [°]
1-site H_2 model	H_2	36.70	2.958	0	N/A	N/A
3-sites H_2 model	H	10.0645	2	1	N/A	N/A
	X	0	0	-2	N/A	N/A
	H-X-H	N/A	N/A	N/A	0.708	180
N/A : vide. X : atome fictif.						

5.1.2 Résultats et discussions

La Figure 5.2, donne la Compressibilité de H_2 à $T = 293K$ issus d'une approche théorique et par nos simulations. Les résultats de nos simulations sont en accord avec les résultats théoriques.

La Figure 5.2a, donne la compressibilité de H_2 à 293K, lorsqu'il a un comportement d'un gaz parfait. Les courbes obtenues montrent une linéarité entre la densité ρ et la pression P du gaz, la pente de la droite correspond à $B_k T$. Le modèle à 1-site utilisé pour décrire le comportement de H_2 dans la simulation permet de bien reproduire le résultat théorique du gaz parfait (Figure 5.2a).

Pour les (Figures 5.2b à 5.2d), elles correspondent au comportement réel du gaz H_2 . Ces résultats montrent que les modèles exploités décrivent bien le comportement de H_2 comme un gaz réel. Dans ces modèles de gaz réel considérés, il ressort que pour des pressions inférieure à 5 MPa, le H_2 se comporte comme un gaz parfait. Au delà de cette pression ($P > 5$ MPa) la courbe qui donne $\rho = f(P)$ s'éloigne de la courbe du gaz parfait.

Pour une pression de 23 MPa par exemple, la densité obtenue à partir de notre programme GCMC est de $16.2751 \text{ kg.m}^{-3}$, et théoriquement elle est de $16.3286 \text{ kg.m}^{-3}$ soit

un écart de 0.33%. Ce résultat est satisfaisant pour le programme d'adsorption que nous avons implémenté.

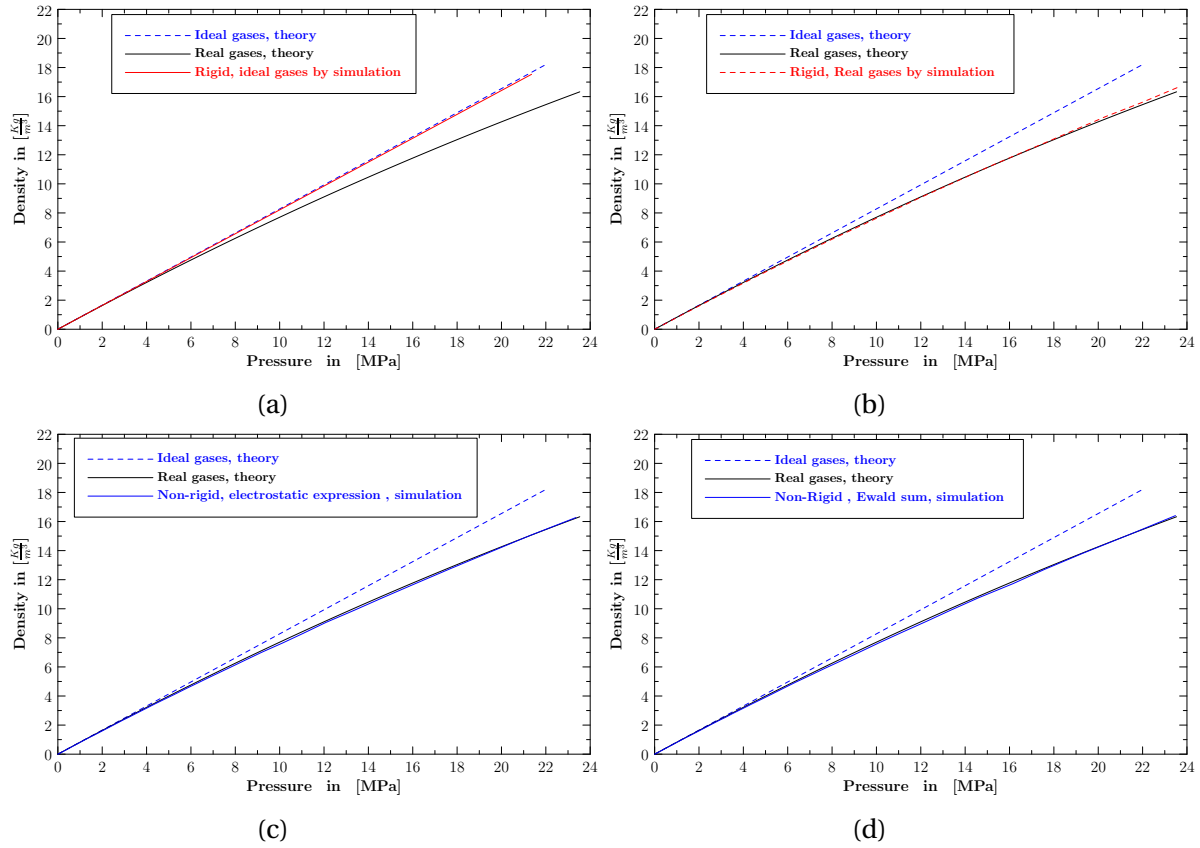


FIGURE 5.2 – Compressibilité à 293K de la molécule de dihydrogène (modèle à 1-site et à 3-site de la molécule de H_2), $12 \times 11 \times 20$ [Å] : a) Modèle à 1-site, molécule considérée idéale, b) Modèle à 1-site, molécule considérée réelle, c) Modèle à 3-site, molécule considérée réelle et prise en compte des effets de charges (en appliquant U_{CC} de l'Equation 4.16 avec $R_{cut} = 5\sigma_{H-H}$) et d) Modèle à 3-site, molécule considérée réelle et prise en compte des effets de charges (en appliquant la sommation d'Ewald Equation 4.17).

Bien qu'on puisse décrire le comportement du H_2 , à partir d'un modèle rigide (mono-site ou 1-site) (Figure 5.2b) ou d'un modèle non rigide (multi-site) (Figures 5.2c et 5.2d), il se trouve que numériquement en terme de temps de calcul, le modèle sur lequel on applique la sommation d'Ewald est très coûteux en temps de calcul. Toutefois, l'exploitation de la sommation d'Ewald permet d'obtenir des valeurs plus exactes lorsqu'il existe des interactions électrostatiques dans un système. Nous avons remarqué qu'en définissant une bonne valeur du rayon de coupure R_{cut} , qui doit être égale au minimum à $R_{cut} = 5\sigma$, pour la prise en compte des effets des charges dans un modèle non rigide, que l'isotherme ne présente pas une très grande différence avec celle obtenue en exploitant la sommation d'Ewald. Mais en terme de temps de calcul, les compressibilités sont obtenues avec un temps beaucoup plus court comme présenté sur la Figure 5.3.

Nous avons dans ce travail mis en évidence les interactions électrostatiques entre les molécules de H_2 . Néanmoins comme on peut le voir sur le résultat présenté sur la Figure 5.2b, le fait de considérer H_2 comme une molécule rigide dans le cas réel permet également de se rapprocher des compressibilités théorique. C'est ce qui explique la raison pour laquelle lorsqu'on étudie le comportement de H_2 on le considère comme étant rigide, puisse que les interactions électrostatiques peuvent être négligées si les pressions sont dans les 20MPa environ.

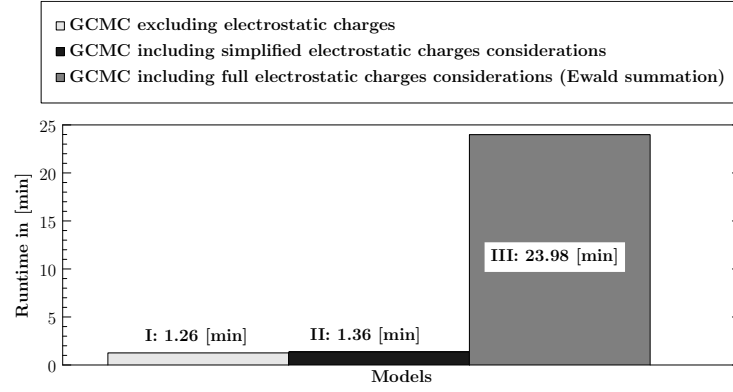


FIGURE 5.3 – Temps d'exécution sur 48 CPUs du comportement de H_2 dans le bulk pour les modèles à 1-site, à 3-sites en tenant en compte des charges électrostatique sans la sommation d'Ewald et à 3-sites H_2 en introduisant les effets de charges avec la sommation d'Ewald.

5.2 Influence de la distance interlamellaire, de la température et de la pression sur le processus d'adsorption de H_2

Des expériences numériques sur l'adsorption du H_2 ont été réalisées. Dans un premier temps nous avons étudié la densité des molécules adsorbées en fonction de la distance interlamellaire pour une pression constante et pour différentes valeurs de température (Figure 5.4a). Dans un second temps, nous avons étudié la densité des molécules adsorbées en fonction de la distance interlamellaire pour une température constante et pour différentes valeurs de pression (Figure 5.4b).

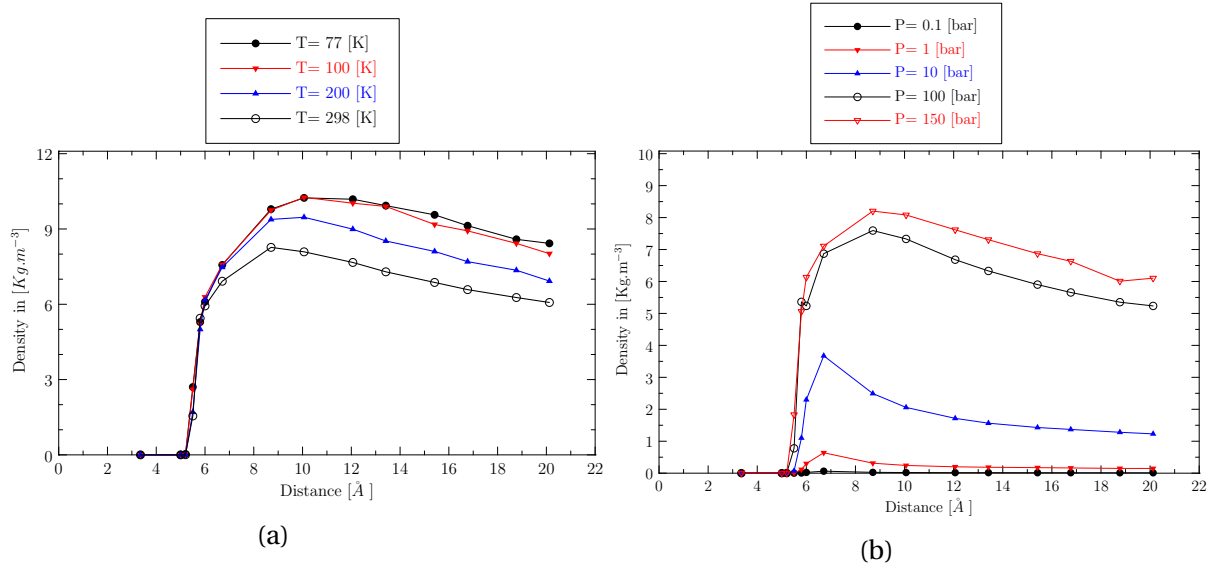


FIGURE 5.4 – Influence de la distance interlamellaire : a) Pression constante $P=150$ bar et b) Température constante $T=298$ K.

Comme attendu, il ressort que pour une pression constante la densité de molécule adsorbée croît lorsque la température diminue. Par contre pour une température fixe, la densité croît avec l'augmentation de la pression.

À température ou à pression constante, il existe une distance interlamellaire où la den-

sité est maximale. Dans le cas par exemple où $P = 150\text{bar}$, un maximum de densité est observé pour un espace interlamellaire de $10.6\text{ \AA}$ à $T = 77\text{K}$. Tandis qu'à $T = 298\text{K}$ le maximum de densité est observé à $8.7\text{ \AA}$.

D'autre part, nous avons trouvé qu'il n'y a pas d'adsorption possible de H_2 dans une structure carbonée ayant des distances interlamellaires inférieures $5.5\text{ \AA}$. Une telle observation a été également faite dans les travaux menés par [GUAY, 2003; PENG, 2011], pour des pressions de 10MPa à $T = 293\text{K}$.

Conclusion

Ce présent chapitre a permis de présenter les résultats des tests d'adsorption du H_2 , obtenu à partir d'un programme parallèle que nous avons implémenté. Nous trouvons une bonne corrélation entre les résultats d'adsorption obtenus par simulation et ceux déterminés par une approche théorique. Pour une pression P donnée la densité de molécule adsorbée est de plus en plus importante lorsque la température est de plus en plus faible. Par contre, pour une température T donnée, la densité est d'autant plus grande lorsque la pression augmente, ce qui est confirmé expérimentalement dans les travaux menés par [GADIPELLI et GUO, 2015].

Nous avons également montré que pour adsorber le H_2 , dans une structure lamellaire nanoporeuse, il faudrait avoir au minimum une distance de $5.5\text{ \AA}$ à 293K [GADIPELLI et GUO, 2015; GUAY, 2003; PENG, 2011].

Bibliographie

- DARKRIM, F. et D. LEVESQUE. 1998, «Monte carlo simulations of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes», *J. Chem. Phy*, vol. 109, n° 12, doi :10.1063/1.477109, p. 4981. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.477109>. xiv, 79
- GADIPELLI, S. et Z. X. GUO. 2015, «Graphene-based materials : Synthesis and gas sorption, storage and separation», *Progress in Materials Science*, vol. 69, doi :https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004, p. 1 – 60, ISSN 0079-6425. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642514000784>. 82
- GUAY, P. 2003, *Modélisation Monte-Carlo de l'adsorption de l'hydrogène dans les nanostructures de carbones*, INRS Énergie, Matériaux et télécommunications. URL <http://www.nanotechnologies.qc.ca/wp-content/uploads/2005/03/memoire.pdf>. 82
- LIDE, D. R. 2003, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. URL https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_d%27%C3%A9tat_de_van_der_Waals. 78
- MORRIS, G. M., D. S. GOODSSELL et R. HUEY. 1996, «Van der waals potential energy», URL http://www.csb.yale.edu/userguides/datamanip/autodock/html/Using_AutoDock_305.a.html. xiv, 79
- PENG, L. 2011, «Atomistic modeling of hydrogen storage in nanostructured carbons», *University of Tennessee*. URL http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2136&context=utk_graddiss. 82

Chapitre 6

Modélisation de l'adsorption sur des carbones nanoporeux

Ce travail initié dans cette thèse est un projet à long terme qui vise à développer l'approche numérique, pour la réalisation de l'adsorption des polluants/micropolluants en milieu aqueux. L'objectif à plus long terme est d'être à même de corréler le mieux possible les résultats des simulations des résultats expérimentaux réalisées au sein du laboratoire ICMN. Cela passe par la modélisation de structures carbonées modèles (Chapitre 3), par l'implémentation des outils efficaces pour la réalisation de l'adsorption (Chapitre 4). Pour pouvoir simuler plus tard l'adsorption dans le cas des systèmes complexes, il a été très utile dans le cadre de ce travail de valider l'approche numérique implémenté, en faisant des études dans des intervalles plus étendus de pression et de température, et de mettre en évidence les interactions adsorbant-adsorbant et adsorbat-adsorbat.

Après avoir étudié l'adsorption d' H_2 , nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus dans le cas d'un système à une composante (molécule polaire et non polaire) et dans le cas du mélange. Dans le cas du mélange nous présentons initialement l'adsorption réalisée dans le cas de deux gaz, par la suite nous présentons les résultats que nous avons obtenus en phase aqueuse d'un polluant modèle (phénol). Bien que l'implémentation des simulations d'adsorption dans le cas du mélange a été réalisé à la fin de cette thèse, nous avons jugé utile de présenter les résultats préliminaires obtenus.

6.1 Adsorption d'une molécule

Nous avons présenté dans le Chapitre 2 que pour caractériser un matériau poreux, l'une des méthodes c'est de réaliser l'adsorption de certains gaz (Ar, N_2 , CH_4 , CO_2 , etc.). Dans cette partie, le code GCMC a été appliqué à l'adsorption des molécules polaires ou non polaire. Afin de bien interpréter les résultats d'adsorption des molécules en présence d'un adsorbant, des simulations dans le bulk ont été réalisées avec le diazote, l'argon (non polaire) puis avec le dioxyde de carbone (polaire).

6.1.1 Adsorption de molécules sans polarité : Adsorption de l' Argon (Ar), du diazote (N_2) et du méthane (CH_4)

6.1.1.1 Comportement des molécules dans le bulk

Pour mettre en évidence l'effet de confinement sur les propriétés d'adsorption, il est nécessaire de pouvoir comparer les densités, les énergies et les chaleurs d'adsorption à

celle obtenues en absence de support carbonés (bulk).

Argon

Les différentes caractéristiques du bulk dans lequel le comportement de l'Ar a été réalisé, sont regroupées dans le Tableau 6.1. Pour les simulations GCMC, les paramètres d'interactions de Lennard-Jones qui ont été utilisés sont donnés dans le Tableau 6.2.

TABLEAU 6.1 – Caractéristiques du bulk exploitées dans le cas de l'adsorption de l'argon.

Structure	Nombre d'atomes [-]	Lx [Å]	Ly [Å]	Lz [Å]	Volume [Å ³]	Densité [g/cm ³]
Bulk	-	37.6558	35.6874	19.4158	26091.7	-

TABLEAU 6.2 – Paramètres interactions de Lennard-Jones pour l'argon [NEIMARK et collab., 1998].

Argon	σ_{Ar-Ar} [Å]	ϵ_{Ar-Ar} [K]	σ_{Ar-C} [Å]	ϵ_{Ar-C} [K]	m_{Ar} [kg]	r_{cut} [Å]
Valeurs	3.305	118.05	0	0	39.948	16.5

La Figure 6.1 donne la densité de l'Ar en fonction du paramètre d'Adams (B) ¹ (Figure 6.1a) et en fonction du potentiel chimique associé (Figure 6.1b) (la relation liant ces différentes grandeurs est donnée par l'Equation 4.9 dans le Chapitre 4).

Cette Figure 6.1a, montre que pour des valeurs du paramètre d'Adams inférieure à 11.5, la densité des molécules augmente avec la diminution de la température. De plus, il existe une valeur de $B = 11.55$ pour laquelle la densité est identique pour les différentes potentiels chimiques, correspondant aux différentes températures étudiées (Figure 6.1b). Pour B supérieure à 11.5, la densité augmente avec l'augmentation de la température.

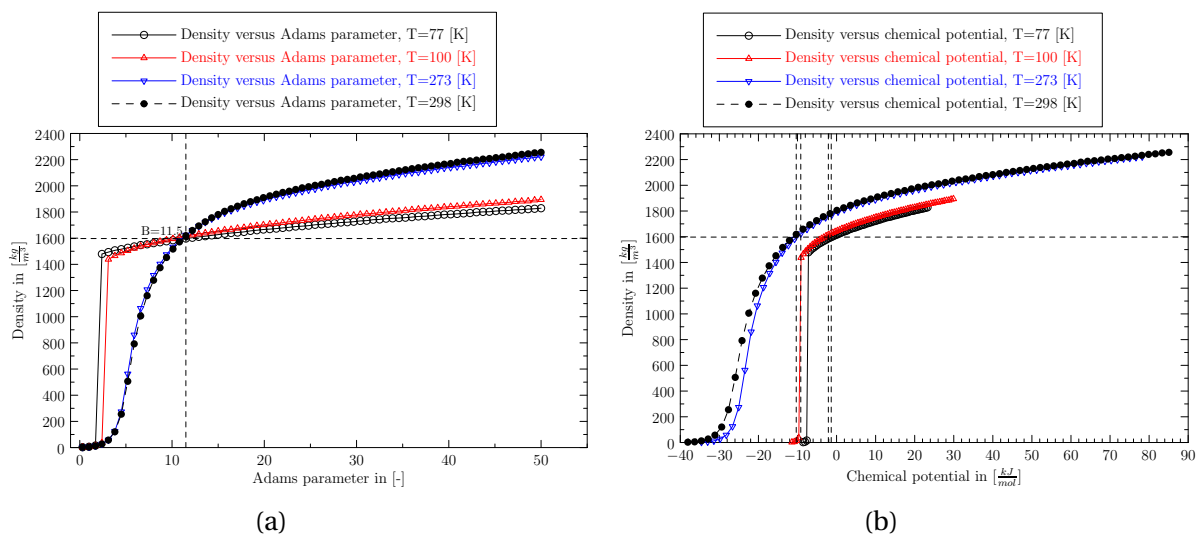


FIGURE 6.1 – Densité de l'argon en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.

Rappelons que dans le bulk, l'énergie totale du système ne résulte que des interactions entre adsorbat-adsorbat. La Figure 6.2a représente l'énergie totale du système en fonction de la densité de l'argon dans le bulk.

Il existe une densité où l'énergie du système est minimale, ceci quelque soit la température à laquelle le comportement de Ar est réalisée. Pour les différentes températures

1. Ce paramètre est défini à la Section 4.2.1 du Chapitre 4, il permet de calculer le potentiel chimique.

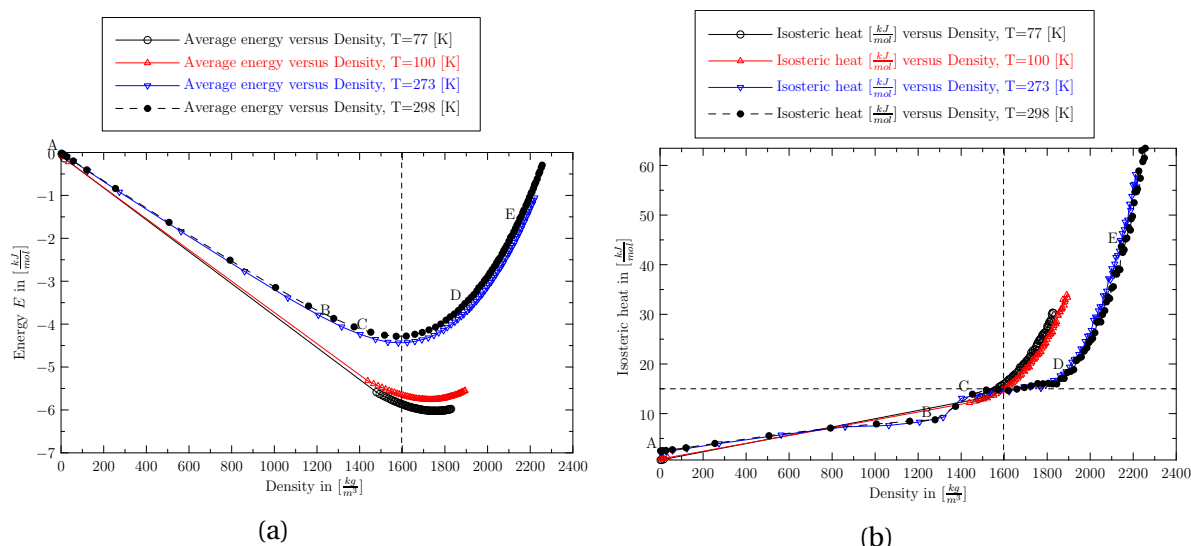


FIGURE 6.2 – a) Courbe d'énergie en fonction de la densité et b) Courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité.

qui ont été étudiées dans le bulk, il est clair que l'augmentation de la densité de l'argon (Figure 6.2b) conduit à une croissance de chaleur isostérique. Une telle variation de la chaleur isostérique a été obtenue dans les travaux menés par [NICHOLSON, 1999], dans le cas de l'étude du comportement du méthane à 298K lorsqu'il ne tenait en compte que des interactions entre les molécules du méthane.

En regardant plus en détail les courbes d'énergie et de chaleur isostérique, il ressort que lorsqu'il y a une décroissance des énergies d'interaction (segment AB de la Figure 6.2a), la chaleur d'adsorption augmente très lentement avec une forte augmentation de la densité des molécules comprimées. Par exemple à $T=273$ K, on passe d'une chaleur isostérique de 2.5 à 10 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (segment AB de la Figure 6.2b).

Lorsque cette énergie commence à se stabiliser (segment CD de la Figure 6.2a), nous avons une stabilité de la chaleur isostérique pour des valeurs d'adsorption comprises entre 14 à 18 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (segment CD de la Figure 6.2b). Par contre, lorsqu'on traverse ce domaine de stabilité et que les interactions se font avec des énergies qui sont de plus en plus grandes (segment DE de la Figure 6.2a), la densité de molécules comprimées ne présente plus une forte augmentation. Mais, nous observons une forte variation de la chaleur isostérique. En nous plaçant toujours à $T=273$ K, on passe de 18 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une densité de 1900 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 58 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour une densité de 2200 $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les courbes de compressibilité présentées sur la Figure 6.3a, font bien ressortir l'effet des basses températures sur le comportement de Ar. En effet, pour les températures de 77K et 100K, nous observons une brusque augmentation de la quantité d'argon adsorbée. Les courbes de compressibilité ont été obtenues au cours des travaux menés par [BALL et EVANS, 1989] par la théorie de la fonctionnelle de la densité, lorsque la température (T) est inférieure à la température critique capillaire (T_c^{cap}). En effet, pour ces températures il y a une coexistence entre la phase liquide et la phase gazeuse. Un tel phénomène traduit la condensation capillaire du premier ordre [COASNE et PELLENQ, 2004; NAUMOV et collab., 2009; PUIBASSET, 2007; RÖCKEN et TARAZONA, 1996].

Par ailleurs, en augmentant la température (273K et 298K), cette brusque augmentation qu'on avait précédemment n'est plus perceptible (Figure 6.3a), et on a une croissance qui est monotone avec l'augmentation de la pression.

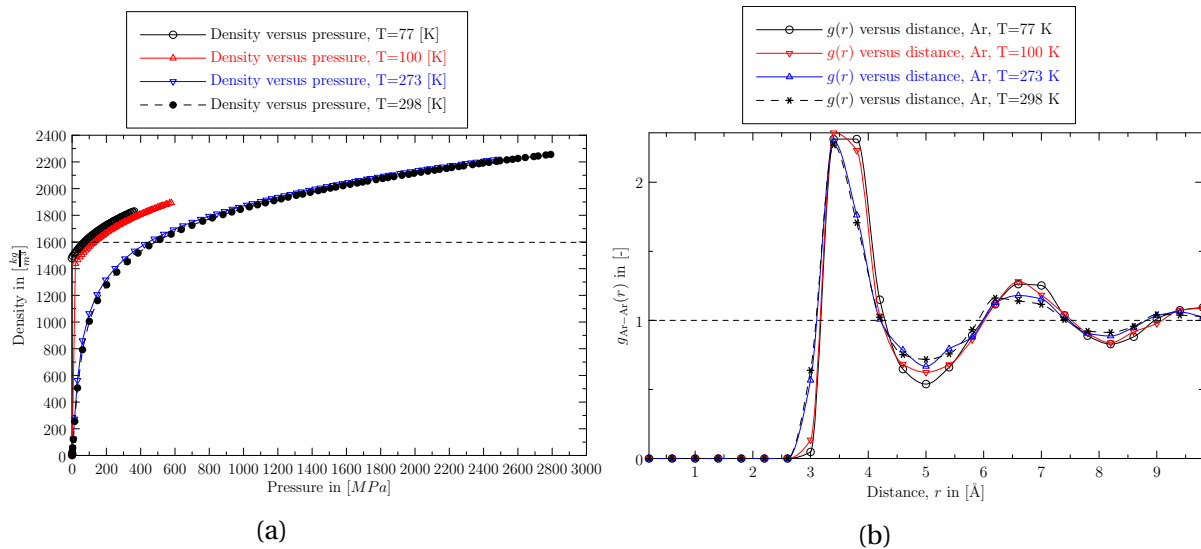


FIGURE 6.3 – a) Courbes de compressibilité pour différentes températures et b) fonction de distribution radiale correspondant à l'état du système obtenu lorsque la constante d'Adams $B=11.5$ (Figure 6.1a)

Pour la caractérisation structurale, nous avons déterminé la fonction de distribution radiale de l'argon du système obtenu à l'équilibre thermodynamique, lorsque le paramètre d'Adams $B=11.5$ (marqué sur la Figure 6.1a) pour les différentes températures. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 6.3b. Les positions des maximums ainsi que des minimums, sont bien en accord avec les résultats expérimentaux effectués par [BLAIN, 1969] par diffusions des neutrons et par diffusion des Rayons X. De plus, en augmentant la température, nous observons un élargissement du premier pic, et les autres pics qui tendent à disparaître.

diazote

Le Tableau 6.3, donne les caractéristiques utilisées pour étudier le comportement du diazote dans le bulk. Dans la littérature la molécule du diazote est considérée comme une molécule non rigide ou modèle multi-site (dans ce modèle, pour établir un équilibre en charge de la molécule, un atome fictif chargé est créé), si l'on veut prendre en compte les effets quadrupolaires. Dans le cas contraire, elle est considérée comme une molécule rigide (modèle à "1-site"), dans les simulations on l'assimile à une sphère. C'est ce dernier modèle qui est utilisé dans les simulations d'adsorption de N_2 et qui sont présentées dans cette étude.

TABEAU 6.3 – Caractéristiques du bulk pour le diazote.

Structure	Nombre d'atomes [-]	Lx [$\text{\AA}$]	Ly [$\text{\AA}$]	Lz [$\text{\AA}$]	Volume [$\text{\AA}^3$]	Densité [g/cm^3]
Bulk	-	30.802	29.9807	30.3044	27985.1	-

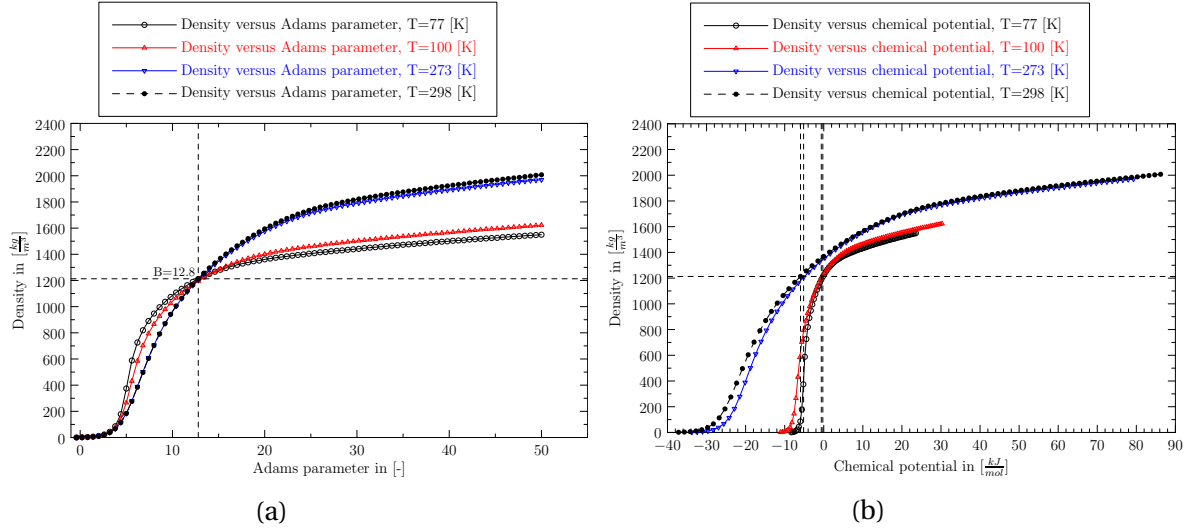
Pour déterminer l'énergie résultante des différentes interactions, les paramètres de Lennard-Jones qui sont utilisés lors des simulations GCMC sont regroupés dans le Tableau 6.4. Et comme nous l'avons déjà précisé dans le cas de l'argon, seule les interactions entre les molécules du diazote sont prises en compte.

La Figure 6.4 donne la densité de N_2 en fonction du paramètre d'Adams (Figure 6.4a) et en fonction du potentiel chimique associé (Figure 6.4b).

Et comme dans le cas de l'argon, la Figure 6.4a, montre que pour des valeurs du paramètre d'Adams inférieure à 12.8, la densité des molécules est de plus en plus grande

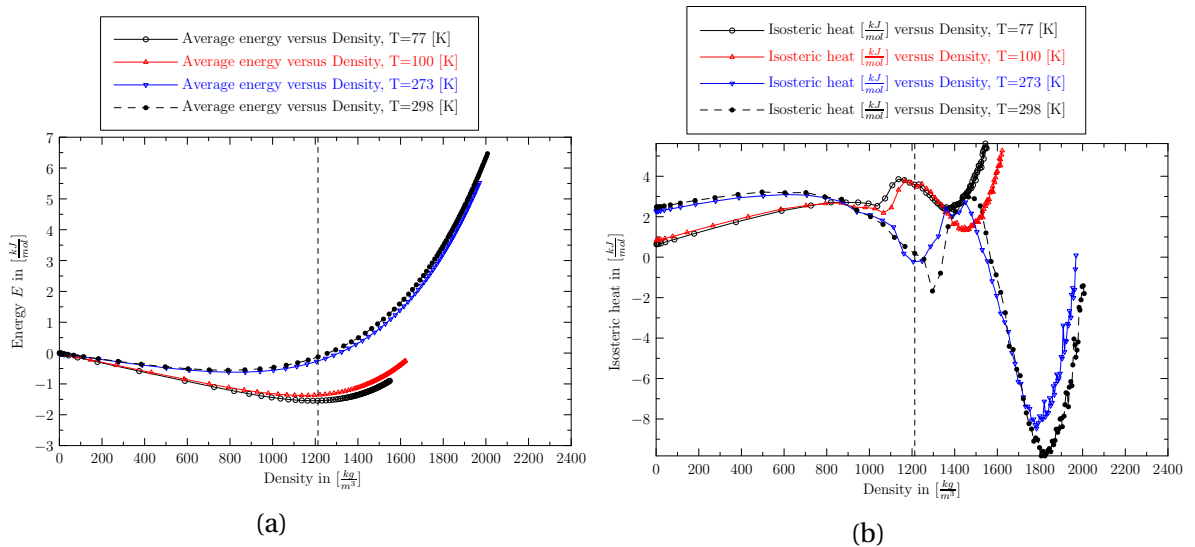
TABLEAU 6.4 – Paramètres interactions de Lennard-Jones du N₂ [NEIMARK et collab., 1998].

Diazote	$\sigma_{N_2-N_2}$ [Å]	$\epsilon_{N_2-N_2}$ [K]	σ_{N_2-C} [Å]	ϵ_{N_2-C} [K]	m_{N_2} [kg]	r_{cut} [Å]
Valeurs	3.318	37.8	0	0	28.013	14


 FIGURE 6.4 – Densité du N₂ en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.

lorsque la température diminue. Dès le moment où la valeur du paramètre d'Adams $B = 12.8$, la densité est identique pour les différents potentiels chimiques, correspondant aux différentes températures étudiées (Figure 6.4b). Pour B supérieure à 12.8 la densité augmente avec l'augmentation de la température.

La Figure 6.5a présente l'énergie totale du système en fonction de la densité du N₂ dans le bulk. Les résultats fournis montrent que l'étude du comportement du diazote dans le bulk, se fait avec des énergies d'interaction N₂-N₂ qui sont plus grandes que dans le cas de l'argon. L'énergie passe par un minimum pour les densités de 1200 kg.m⁻³ à 77K ou 100K et 1000 kJ.mol⁻¹ à 273K ou 278K avant de croître plus rapidement.


 FIGURE 6.5 – a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du N₂ et b) Courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du N₂.

Les chaleurs isostériques, font apparaître des pics exothermiques, qui sont plus in-

tenses pour les hautes températures (Figure 6.5b). Cette variation a également été observée expérimentalement par [LLEWELLYN, 2016], au cours de l'adsorption du diazote par calorimétrie. Ces pics de N_2 sont liés au changement d'état liquide/gaz.

Pour les mêmes variations du paramètre d'Adams (Figure 6.4a), Les courbes de compressibilité présentées sur la Figure 6.3a, montrent que la densité de molécules adsorbées s'obtient avec des pressions qui sont de plus en plus grandes avec l'augmentation de la température. Sur cette courbe nous avons une allure identique des isothermes de type I pour les températures de 77K, 100K, 273K et 278K. Cette allure est bien en accord avec Les courbes de compressibilité du N_2 obtenues dans la littérature [GOMEZ et collab., 2015]. Pour des pressions inférieures à 500 MPa, la Figure 6.6a montre que la densité des molécules adsorbées augmente avec la diminution de la température.

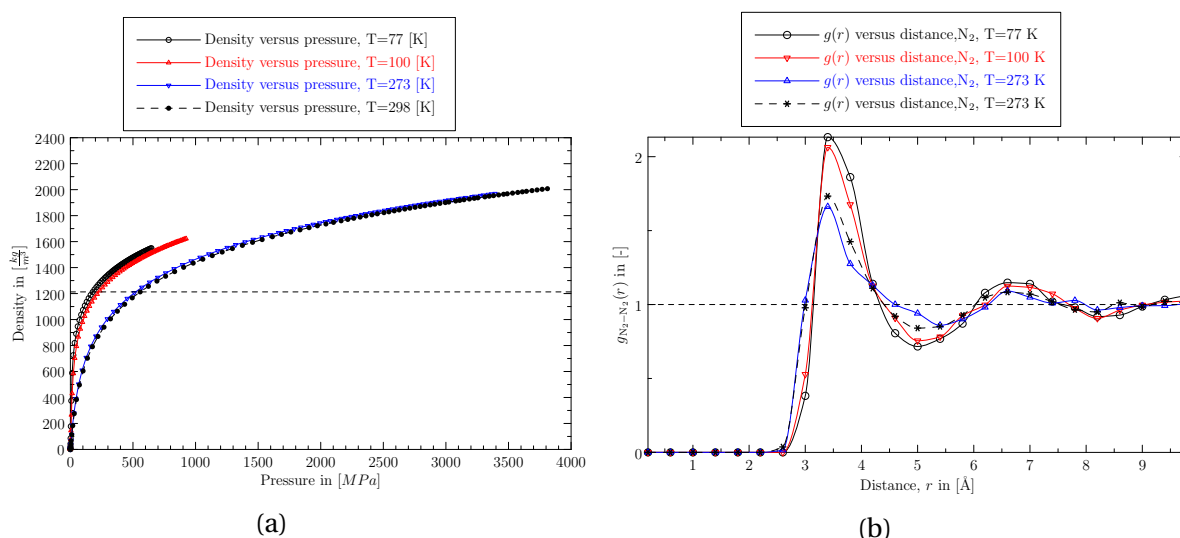


FIGURE 6.6 – a) Courbes de compressibilité pour différentes températures et b) fonction de distribution radiale correspondant au cas où $B=12.8$ (Figure 6.4a).

Afin de valider l'état dans lequel se trouve les molécules de diazote adsorbées par nos simulations et les informations structurales, nous avons déterminé la fonction de distribution radiale du système obtenu à $B=12.8$, comme marqué sur la Figure 6.4a. La $g(r)$ (Figure 6.6b) obtenue montre bien que N_2 se trouve dans sa phase liquide. De plus, en augmentant la température ceci entraîne la décroissance des pics obtenus, comparé aux pics obtenus aux basses températures. Cette augmentation conduit à un élargissement des autres pics, qui tendent à disparaître. Ce qui entraîne progressivement la perte de l'ordre à courte distance.

Synthèse

Les résultats présentés dans le bulk, nous ont permis de mettre en évidence les interactions répulsives et attractives dans le processus d'adsorption. En effet, lorsqu'il y a prédominance des interactions répulsives, on observe une décroissance des valeurs de l'énergie. Par contre, dans le cas où ce sont les interactions attractives qui dominent nous avons une croissance de l'énergie.

Pour les températures de 77K et 100K, nous obtenons une condensation capillaire lorsque l'Ar est adsorbé (Figure 6.3a). Dans les mêmes conditions de simulation cette condensation capillaire n'est pas observée dans le cas de N_2 (Figure 6.6a).

En terme de quantité de molécules adsorbées, nous avons une densité plus importante d'Ar adsorbée que les molécules de N_2 , ceci est lié à la petite taille de l'argon (diamètre atomique est de 1.42 Å) vis à vis de la taille du diazote (diamètre moléculaire est de 3.15 Å). D'autre part, l'énergie totale du système est plus basse dans le cas de l'adsorption de l'Ar par rapport à N_2 .

Concernant la chaleur isostérique, elle est beaucoup plus élevée dans le cas de l'adsorption de Ar comparé à N_2 . Dans le cas de N_2 , les pics exothermiques ont été mis en évidence dans cette simulation.

Dans la suite nous étudions le processus d'adsorption, lorsque les molécules sont en contact avec une structure adsorbante.

6.1.1.2 Adsorption en présence d'un adsorbant

Nous avons présenté dans la Partie II, les différents paramètres qui peuvent influencer un processus d'adsorption. Dans cette section nous présentons, les effets de la température, de la forme et la distribution en taille de la porosité, sur le processus d'adsorption de Ar, N_2 et du CH_4 dans des carbones modèles issus de nos propres simulations et sur un carbone issu d'une reconstruction 3D.

Effet de la température

Pour évaluer les effets de la température sur le processus d'adsorption, la structure de carbone adsorbante exploitée est un graphite "3-stage" dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 6.5, et illustrée sur la Figure 6.7. L'espacement accessible pour l'adsorption vaut 13.45 Å.

TABLEAU 6.5 – Caractéristiques de la structure adsorbante exploitée pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption de l'argon et du diazote.

Structure	Nombre d'atomes [-]	Lx [Å]	Ly [Å]	Lz [Å]	Volume [Å ³]	Densité [g/cm ³]
Graphitique	3024	37.656	35.687	26.831	36057.3	1.67116

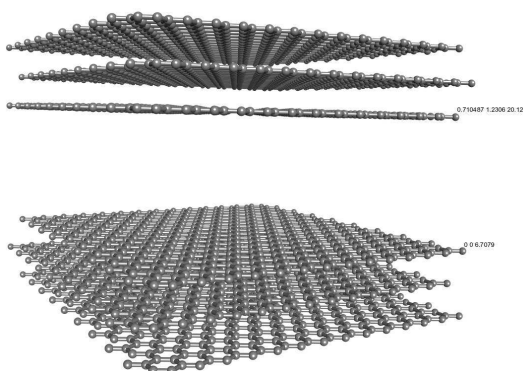


FIGURE 6.7 – Structure de l'adsorbant utilisé pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption de l'argon et du diazote, dont les caractéristiques sont explicitées dans le Tableau 6.5, et possédant une distance interlamellaire de 13.45 Å.

Adsorption de l'argon

Sur la Figure 6.8 nous présentons la densité des molécules de Ar en fonction du paramètre d'Adams et du potentiel chimique. Ces résultats présentés sur la Figure 6.8, donnent

les mêmes tendances par rapport aux résultats obtenus dans le bulk, pour les mêmes conditions d'étude (Figure 6.3). Une remarque pertinente c'est l'existence de cette valeur du paramètre d'Adams (identique à celle obtenue dans le bulk) pour laquelle quelque soit la température utilisée, la densité d'argon adsorbé est identique.

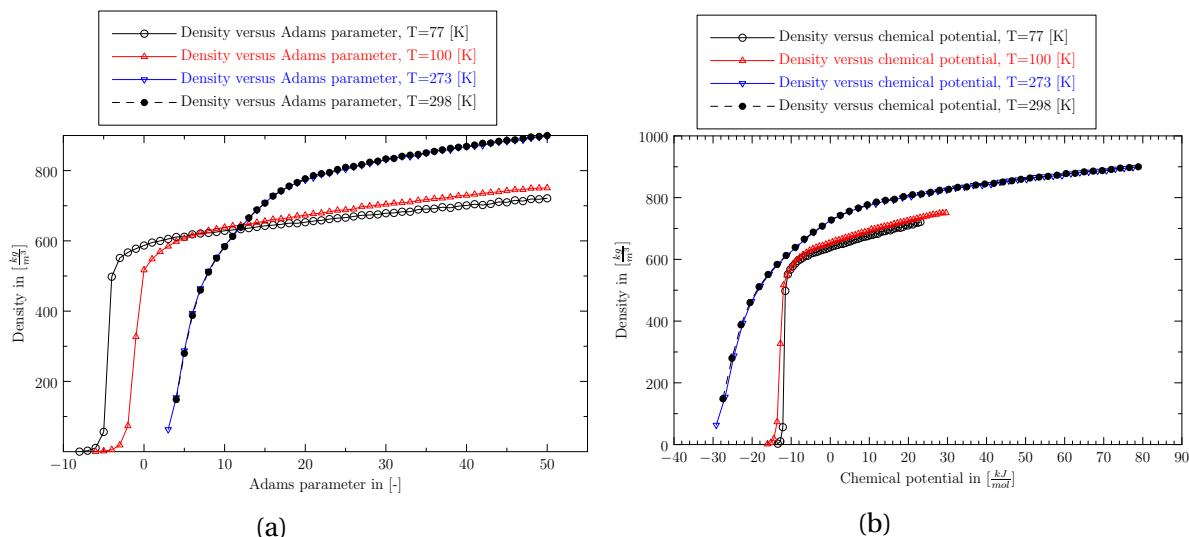


FIGURE 6.8 – Densité de l'argon en présence d'une structure adsorbante, en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.

Les courbes d'énergies, résultantes des différentes interactions présentées sur la Figure 6.9, montrent qu'il existe une densité pour laquelle le système à une énergie minimale.

Mais, l'énergie que nous obtenons est plus faible que ce que nous avons eu dans le bulk (Figure 6.2a). Le fait que nous ayons des énergies faibles est liées à la forte attraction de l'argon avec la structure adsorbante.

Les chaleurs isothermiques d'adsorption présentées sur la Figure 6.9b, montrent des pics exothermiques d'adsorption. Dans les travaux de [TIAN et WU, 2017] sur l'adsorption du Krypton sur des carbones à porosité lamellaires, ils expliquent que ces pics sont liés à la saturation de la surface. Il semblerait que l'apparition de tels pics soit propre à l'adsorption sur des carbones dont la porosité est lamellaire, en général lorsque la molécule considérée est une sphère.

En traçant les isothermes d'adsorption à l'équilibre thermodynamique (Figure 6.9c), nous observons toujours comme dans le bulk, une condensation capillaire pour les faibles températures (77K et 100K). Cette condensation n'est plus visible lorsqu'on se trouve à des températures de 273K et 298K. Le carbone modèle que nous avons utilisé pour cette simulation, a un volume du même ordre que ce que nous avons exploité dans le bulk. La densité de molécule que l'on parvient à adsorber pour pression inférieure à 500 MPa est comprise entre 0 et 800 kJ.mol^{-1} , qui correspond à la moitié de l'argon adsorbé contenu dans le bulk (0- 1800 kJ.mol^{-1}) (Figure 6.3a).

Dans l'optique de déterminer l'influence de la température sur les propriétés structurales de l'argon adsorbé, nous avons déterminé les fonctions de distribution radiale. Pour différentes températures, la Figure 6.10a donne les fonctions de distribution radiale de l'argon adsorbé. Nous précisons qu'il s'agit ici des résultats d'adsorption correspondant à la valeur du paramètre d'Adams ($B=12$) pour laquelle toutes les courbes se chevauchent (Figure 6.8a). Les positions de r où apparaissent les pics dans la $g(r)$, sont identiques à ce que nous avons obtenues dans le cas du bulk, ce qui est satisfaisant pour les simulations réalisées.

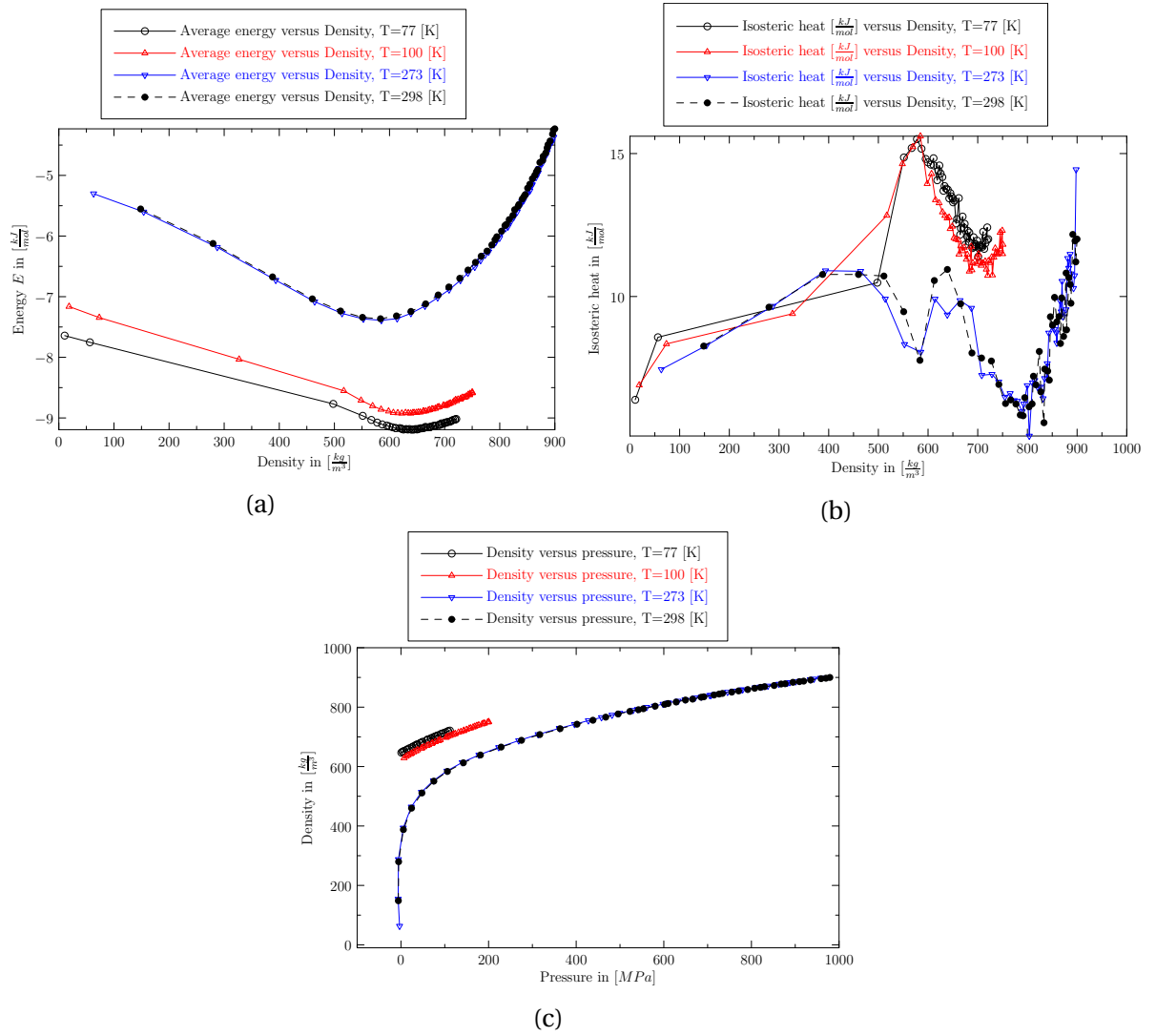


FIGURE 6.9 – a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du Ar, b) Courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du Ar et c) isothermes d'adsorption pour différentes températures.

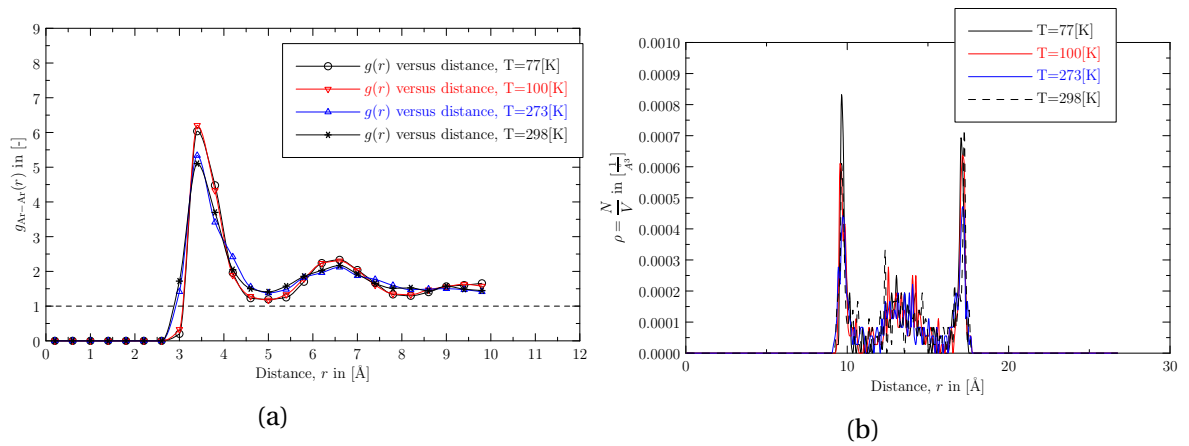


FIGURE 6.10 – Influence de la température sur les propriétés structurales de l'argon adsorbé dans une structure à porosité lamellaire : a) fonction de distribution radiale et b) profil de densité le long de l'axe z.

Par ailleurs, vu qu'il est difficile de visualiser clairement la façon dont les atomes sont adsorbés dans la porosité, le tracé du profil de densité devient alors indispensable pour avoir ces informations. La Figure 6.10b donne le profil de densité le long de l'axe z , du résultat d'adsorption présenté sur la Figure 6.11 (B = 12). Cette figure (Figure 6.10b) montre que l'adsorption de l'argon dans une telle structure adsorbante, est beaucoup plus dense à la surface qu'au centre du pore.

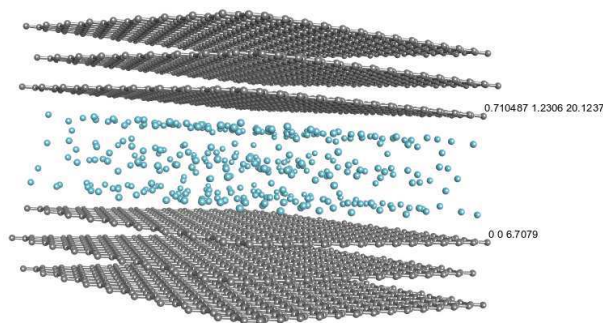
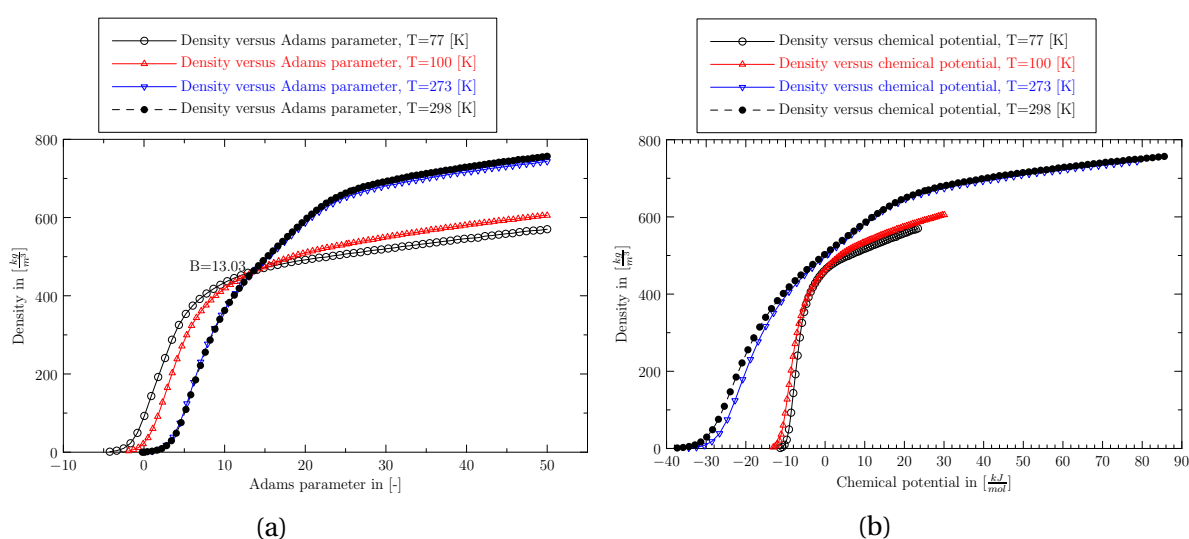


FIGURE 6.11 – Illustration de l'adsorption de l'argon à T=77K.

Adsorption du diazote

Une autre étude sur les effets de la température a été faite dans le cas de l'adsorption du diazote, en exploitant la même structure carbonée donnée sur la Figure 6.7. La Figure 6.12 donne la densité des molécules de N_2 en fonction du paramètre d'Adams et en fonction du potentiel chimique. En effet, nous avons montré dans le bulk, que quelque soit la température avec laquelle l'adsorption du N_2 est réalisée, qu'il existe une valeur du paramètre d'Adams où la densité est identique. Dans ce cas présent où les molécules de N_2 , interagissent avec une structure adsorbante, nous observons que la valeur du paramètre d'Adams pour laquelle la densité de molécule adsorbée, est identique à celle du bulk. Elle apparaît autour de 13.

FIGURE 6.12 – Densité du N_2 en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.

En exploitant les mêmes variations du paramètre d'Adams que celui du bulk, nous obtenons une plage réduite sur la variation des valeurs d'énergie (Figure 6.13a). De même

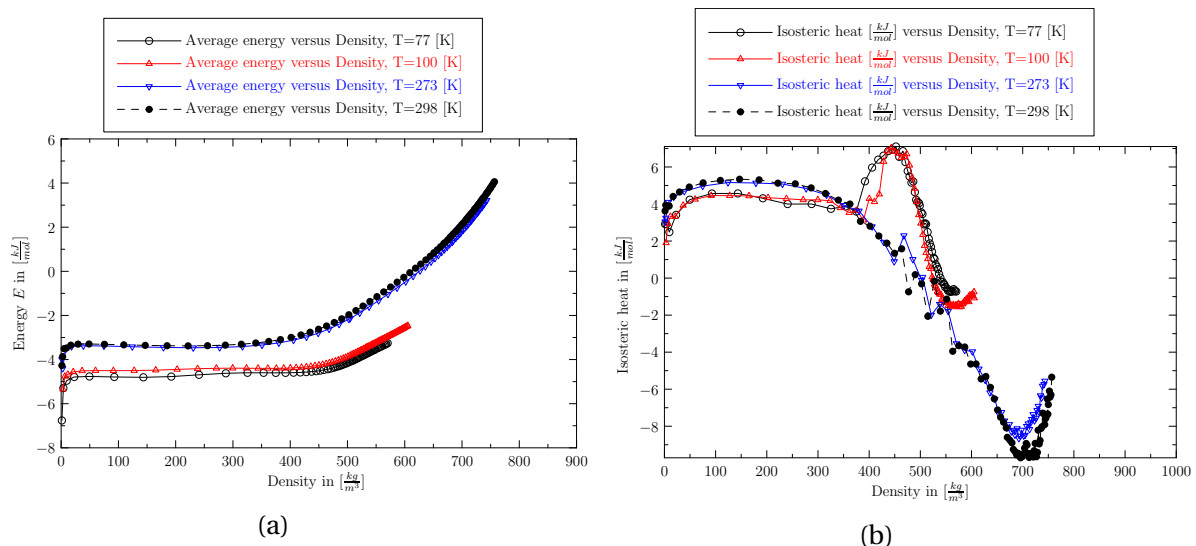


FIGURE 6.13 – a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du N_2 et b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du N_2 .

que ce que nous avons obtenu dans le bulk, nous retrouvons à nouveau qu'il existe une densité pour laquelle l'énergie est minimale.

Pour ce qui est des valeurs des chaleurs isothermiques d'adsorption, nous observons des pics lorsqu'on atteint une certaine densité. Ces pics sont plus marqués pour des faibles températures. En faisant une extrapolation sur les courbes d'énergies, nous pouvons voir que ces pics de chaleur d'adsorption, correspondent à cette densité où l'énergie est minimale.

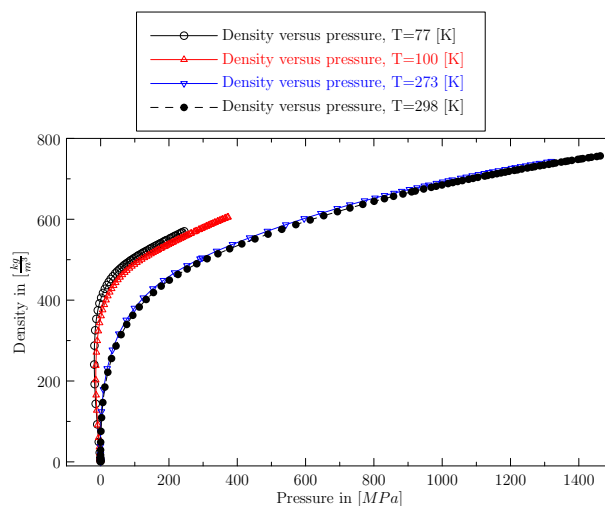


FIGURE 6.14 – Isothermes d'adsorptions du diazote à différentes températures.

La Figure 6.14 présente les isothermes d'adsorption de N_2 simulées à différentes températures. Elle montre que la densité de molécules N_2 est de plus en plus grande avec la diminution de la température. Pour ces faibles températures l'adsorption se fait avec des pressions qui sont relativement basses. À $T = 77$ K les quantités adsorbées pour les basses pressions sont en bon accord avec les résultats disponibles dans la littérature, qui considère que le remplissage est fait dans des micropores. Effectivement, l'espace interlamellaire exploité pour cette simulation est de $13.45 \text{ \AA}$, et selon la classification de IUPAC il s'agit des micropores.

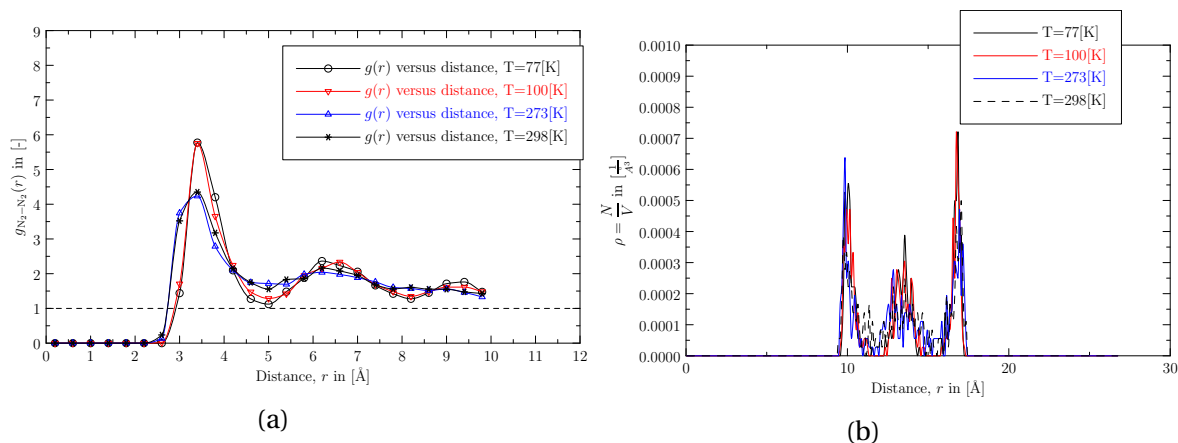


FIGURE 6.15 – Influence de la température sur les propriétés structurales du diazote adsorbé dans une structure à porosité lamellaire : a) fonction de distribution radiale et b) profil de densité le long de l'axe z.

Pour avoir la distribution des molécules adsorbées dans la porosité, les fonctions de distributions radiales sont déterminées. La Figure 6.15a donne la fonction de distribution radiale correspondante aux résultats d'adsorption à $B = 13$ comme marqué sur la Figure 6.12a à différentes températures. Ce résultat montre un élargissement des pics et la perte de l'ordre à courte distance lorsque la température augmente.

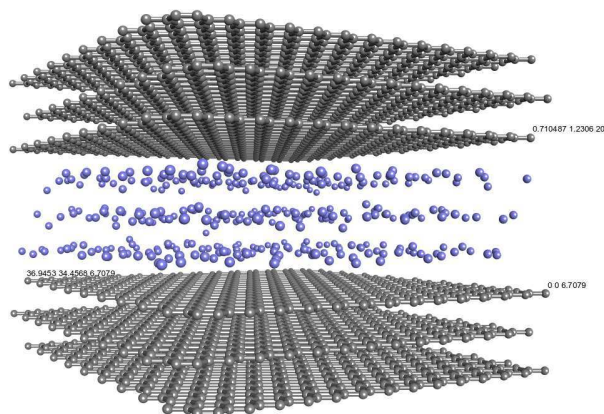


FIGURE 6.16 – Illustration de l'adsorption du diazote à $T=77K$.

La Figure 6.16 donne une illustration d'une simulation d'adsorption du diazote, lorsque le paramètre d'Adams vaut $B = 13$ à $T=77K$ ($\mu = -0.338135 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Sur cette dernière et comme nous l'avons montré sur le profil de densité (Figure 6.15b), l'adsorption du N_2 conduit à la formation de trois couches de N_2 à l'équilibre thermodynamique.

Influence de la forme de la porosité

Afin de présenter l'influence de la forme et la distribution de la porosité, nous avons également étudié l'adsorption de l'argon et du diazote sur différentes structures carbonées (Figure 6.17).

Sur la Figure 6.17a après avoir empilé 3 feuillets de graphène dont la distance interlamellaire est de 3.3539 Å , une distance de 6 Å est appliqué avant l'empilement des 3 autres plans. Par la suite cette structure est appelée CG_6 . La masse volumique calculée à partir du modèle pour le graphite est un peu supérieure à la valeur de 2.25 g.cm^{-3} mesurée ex-

périmentalement.

La Figure 6.17b correspond à une structure à empilements turbostratiques avec deux distances interlamellaires successives de 8 Å puis de 12 Å (CT₈₋₁₂).

La Figure 6.17c représente la structure d'un carbone à texture désordonnée. Cette structure issus des travaux de thèse de J. Pikunic, en collaboration avec les chercheurs de l'ICMN (EX CRMD) [PIKUNIC et collab., 2003]. Il s'agit de la structure désordonnée d'un coke de saccharose traité à 1000°C dont la distribution en taille moyenne des pores est de 4.4 Å avec des pores qui pourraient atteindre 6.5 Å (CA₄₋₆).

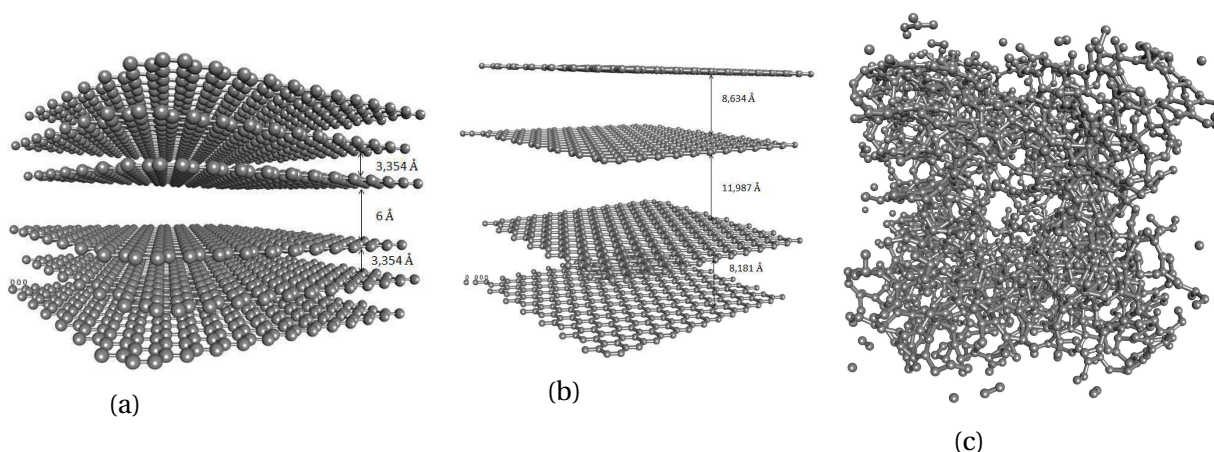


FIGURE 6.17 – Représentation : a) CG₆ , b) CT₈₋₁₂ et c) CA₄₋₆.

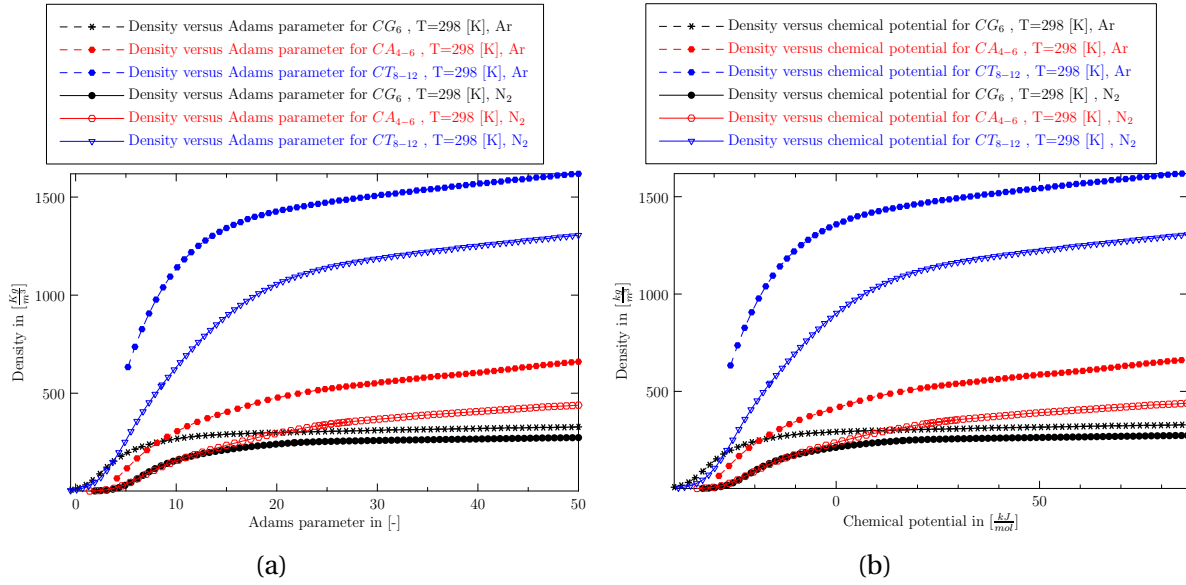
Les caractéristiques des structures adsorbantes exploitées sont données dans le Tableau 6.6. Pour cette étude, il s'agit des résultats d'adsorption obtenus à la température ambiante (T = 298K).

TABEAU 6.6 – Caractéristiques des différentes structures de carbone : CG₆ (Figure 6.17a), CT₈₋₁₂ (Figure 6.17b) et CA₄₋₆ (Figure 6.17c) [PIKUNIC et collab., 2003].

Structures	Nombre d'atomes [-]	Lx [Å]	Ly [Å]	Lz [Å]	Volume [Å ³]	Densité [g/cm ³]
CG ₆	3024	37.656	35.6874	19.415	26091.7	2.309
CT ₈₋₁₂	1327	29.841	30.807	28.803	26479	0.999
CA ₄₋₆	2130	30.802	29.981	30.304	27985.1	1.517

De même que ce qui a été fait dans le bulk, nous avons fait varier le paramètre d'Adams entre -10 et 50 (Figure 6.18a) afin de déterminer le potentiel chimique (Figure 6.18b) à exploiter dans les simulations GCMC.

La Figure 6.18 donne la densité du diazote et de l'argon en fonction du paramètre d'Adams (Figure 6.18a) et en fonction du potentiel chimique associé (Figure 6.18b), dans les différentes structures. Pour un potentiel chimique donné, que ce soit dans le cas de l'adsorption de l'argon ou du diazote, la densité de molécules adsorbées est plus élevée dans le CT₈₋₁₂ que dans le CA₄₋₆ et dans le CG₆, en effet, le volume poreux accessible est plus important (ρ plus faible).


 FIGURE 6.18 – Densité du N_2 et du Ar en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.

Pour évaluer l'énergie mise en jeu lors de l'adsorption, les paramètres d'interactions entre adsorbat-adsorbat sont ceux qui ont été définis précédemment (Tableaux 6.2 et 6.4) et entre adsorbant-adsorbat ils sont donnés dans le Tableau 6.7 (obtenus en appliquant la règle de combinaison de Lorentz-Berthelot²).

 TABLEAU 6.7 – Paramètres d'interactions de Lennard-Jones : adsorbant-Ar et adsorbant- N_2 .

Ar/ N_2	σ_{Ar-C} [Å]	ϵ_{Ar-C} [K]	σ_{N_2-C} [Å]	ϵ_{N_2-C} [K]
Valeurs	3.053	56	3.359	32.533

Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, l'énergie moyenne totale du système obtenue et la chaleur d'adsorption sont présentées sur les Figures 6.19a et 6.19b. Ces résultats montrent que l'adsorption dans le CA_{4-6} se fait avec une énergie beaucoup plus grande, comparé au cas où les pores sont de forme lamellaire.

Pour ce qui est de la chaleur isostérique, nous obtenons une chaleur beaucoup plus grande lors de l'adsorption dans le CT_{8-12} que dans un CA_{4-6} et dans un CG_6 .

Visiblement ces comportements que l'on a sur les valeurs des énergies d'adsorption et sur les chaleurs d'adsorption (Figures 6.19a et 6.19b.), sont liés à l'accessibilité (forme, la taille de la distribution des pores) des molécules dans la porosité du matériau considéré au cours du processus d'adsorption. En effet, dans le CA_{4-6} , la chaleur isostérique décroît avec l'augmentation de la densité. Une telle décroissance a été obtenue par [PIKUNIC et collab., 2005] au cours de leurs travaux sur l'adsorption de l'argon et du diazote sur des carbones amorphes. Par contre, dans le cas des carbones avec des porosités lamellaires, les pics sont exothermiques. Les travaux de [TIAN et WU, 2017] sur l'adsorption du Krypton sur des carbones à porosité lamellaires mettent aussi en évidence ces pics,

2.

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (6.1)$$

qu'ils attribuent à la saturation de la surface.

La Figure 6.19c donne les isothermes d'adsorptions de l'Ar et du N_2 à 298K, sur les trois supports carbonés présentés sur la Figure 6.17. Les isothermes obtenues ont la même allure que ce que nous avons obtenues dans le bulk à $T=298$ [K]. En terme de densité de molécules adsorbées, une capacité d'adsorption plus importante est obtenue dans le cas du CT_{8-12} que par les deux autres modèles qui ont été étudiés, que ce soit pour l'adsorption du Ar ou du N_2 . De même dans le bulk, et pour tous les modèles de carbone étudiés, la densité en Ar est beaucoup plus grande que celle en N_2 .

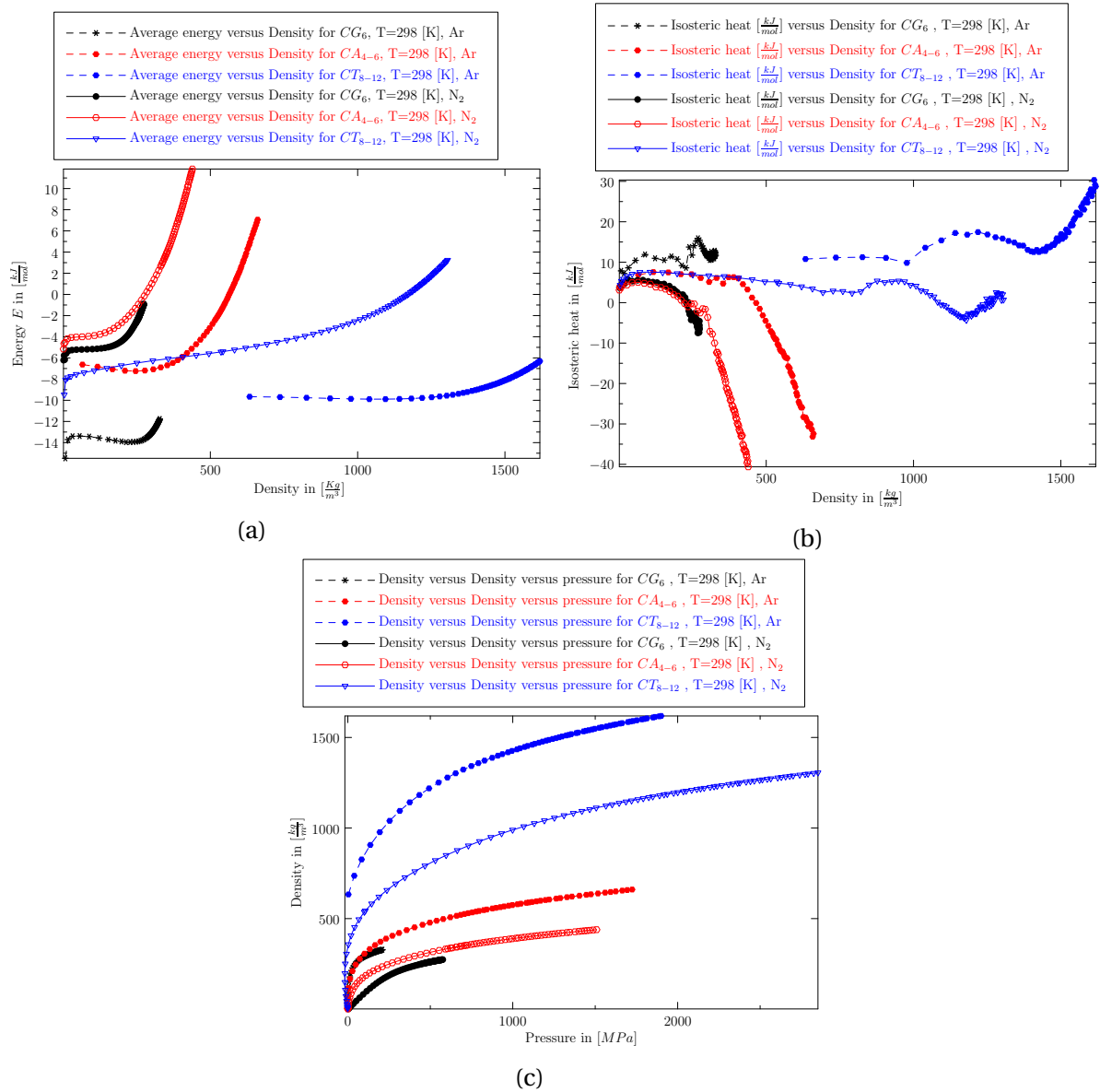


FIGURE 6.19 – Résultats obtenus à $T = 298$ K : a) courbe d'énergie en fonction de la densité du N_2 et de l'Ar, b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du N_2 et de l'Ar et c) Isothermes d'adsorption du N_2 et de l'Ar.

Par ailleurs, pour avoir une idée sur les propriétés structurales obtenues à partir des trois modèles étudiés, les fonctions de distributions radiales et les profils de densités correspondants au cas où le potentiel chimique $\mu = -10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (Figure 6.18b) ont été déterminés. Les résultats obtenus dans le cas de l'adsorption de l'Ar et du N_2 sont présentés sur la Figure 6.20.

Dans le cas de l'adsorption de l'Ar et du N_2 , les $g(r)$ présentées sur les Figures 6.20a et 6.20c, montrent bien qu'il s'agit de l'adsorption à l'état fluide. Ces courbes font ressortir, les effets liés à la forme et la distribution de la taille de la porosité. En effet, plus la structure est désordonnée, plus les pics sont larges, et l'ordre à courte distance disparaît très rapidement.

Les profils de densités (Figures 6.20b et 6.20d) montrent que dans le CT_{8-12} et dans le CG_6 , nous avons une adsorption en couches. Nous avons une monocouche dans le cas du CG_6 , lorsque l'espacement interlamellaire est de l'ordre de 6 Å. Pour des espacements qui sont supérieurs à 6 Å, on aboutit à une adsorption qui se fait soit sous forme de bi-couches ou sous forme de tri-couches (cas du CT_{8-12}). Par contre, dans le CA_{4-6} reconstruit aucune organisation sous forme de couche n'est observée.

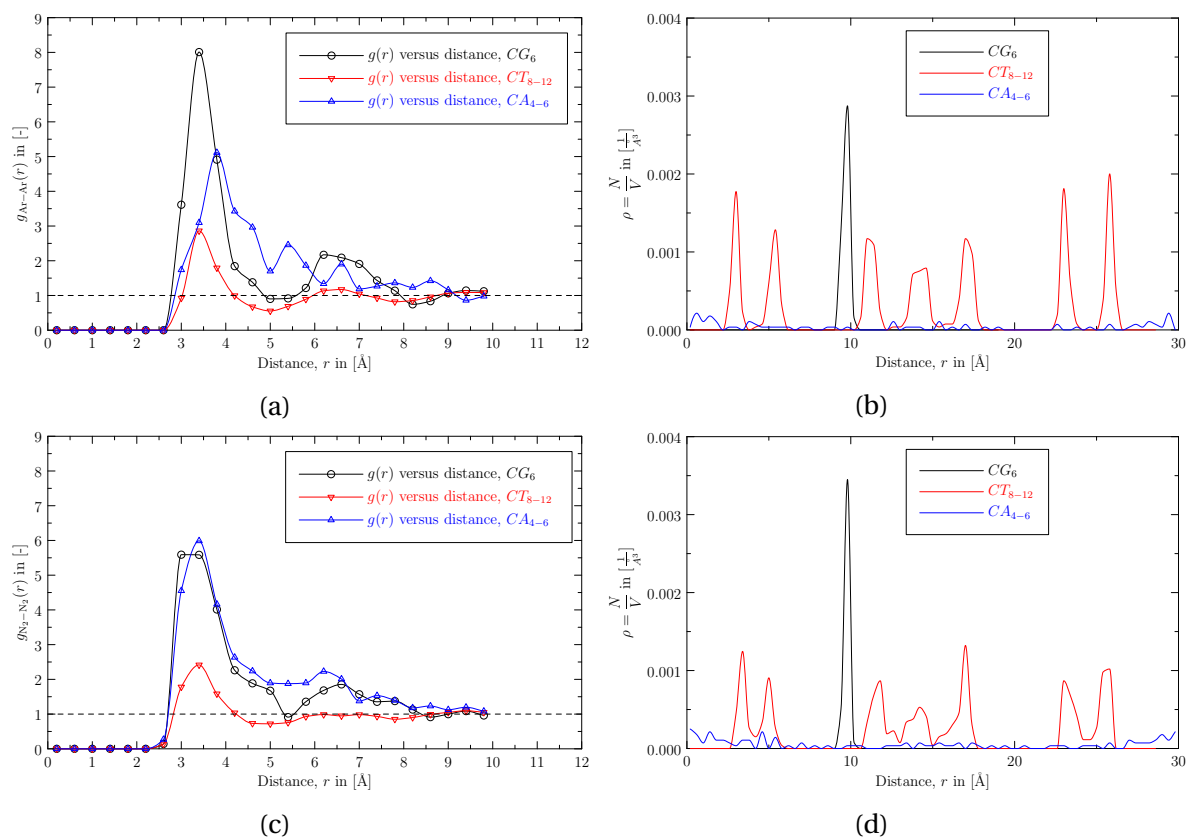


FIGURE 6.20 – Fonction de distribution radiale et profil de densité; a, b) de l'Ar et c, d) du N_2 .

Nous observons sur les Figures 6.21 et 6.22, que pour les espacements interlamellaires de 3.35 Å, il n'y a pas d'adsorption possible de l'Ar, ni de N_2 .

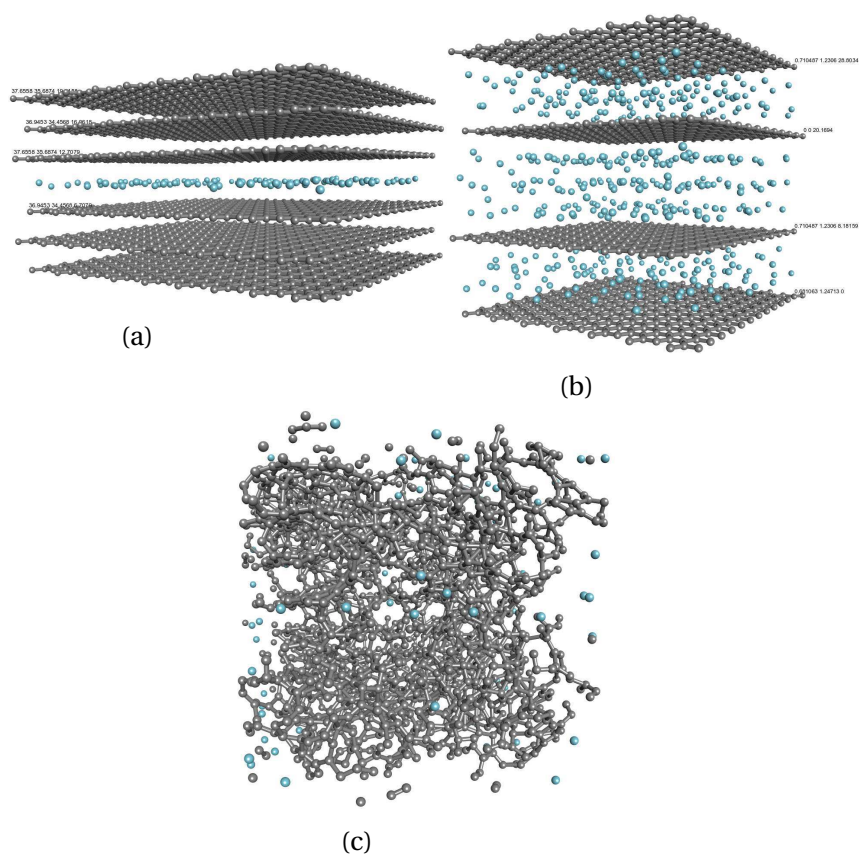


FIGURE 6.21 – Configurations à l'équilibre de l'adsorption de Ar à $\mu = -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($B=11.5$) dans : a) CG_6 , b) CT_{8-12} et c) CA_{4-6} .

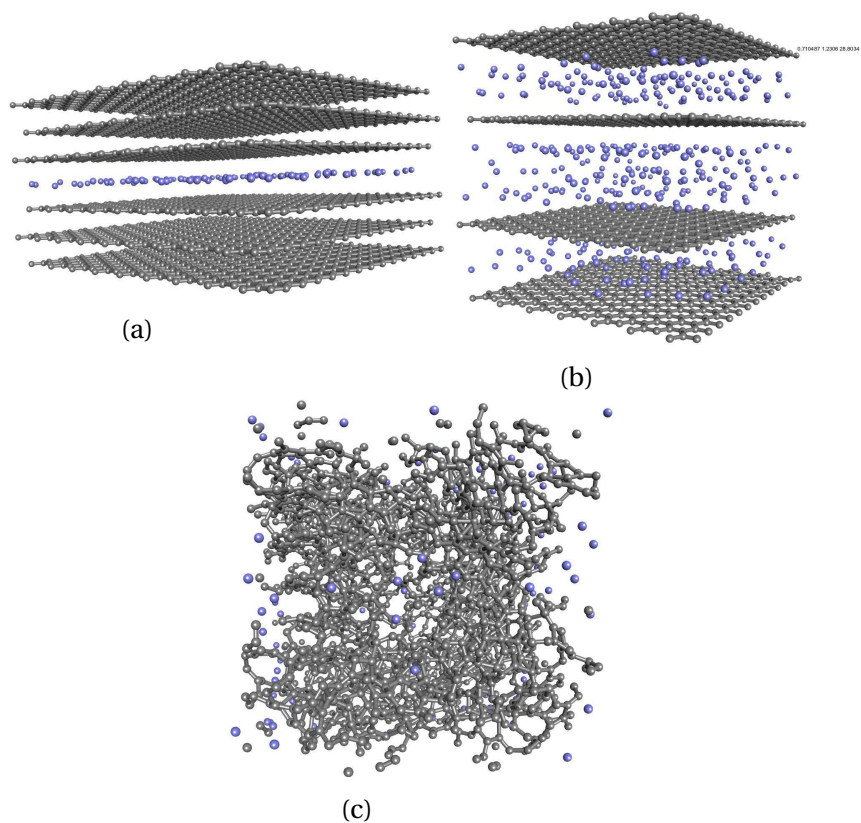


FIGURE 6.22 – Configurations à l'équilibre de l'adsorption de N_2 à $\mu = -10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ dans : a) CG_6 , b) CT_{8-12} et c) CA_{4-6} .

Synthèse

L'adsorption de l'argon et du diazote dans une structure adsorbante, nous a permis de mettre en évidence, l'influence de la distance interlamellaire, de la forme et de la température sur le processus d'adsorption de ces molécules non polaires.

En ce qui concerne les distances interlamellaires, nous avons pu voir qu'il n'y a pas d'adsorption possible pour des tailles des pores de 3.35Å. Dans le cas des structures à pores lamellaires, l'adsorption peut conduire à une monocouche, bi-couche ou tri-couche des espèces adsorbées. Nous avons pu voir également que pour des espacements supérieure à 10 Å, les molécules s'adsorbent davantage au niveau des surfaces des pores qu'au milieu de la porosité.

Pour ce qui est de la forme et la distribution de la taille de la porosité, nous avons montré à $T = 298\text{K}$, que le CT_{8-12} a une plus grande capacité d'adsorption en raison de son plus grand volume poreux accessible, comparé au CA_{4-6} et au CG_6 qui ont été étudiés.

Enfin, pour les faibles températures ($T = 77\text{K}$ et $T = 100\text{K}$), la condensation capillaire dans le cas de l'adsorption de l'argon a été observée. Une telle condensation n'est pas perceptible dans le cas de l'adsorption du diazote. Dans tous les cas que ce soit dans le cas de l'adsorption de l'argon ou du diazote, nous trouvons dans les mêmes gammes de pression, que la densité augmente avec la diminution de la température. Ce qui confirme juste les observations disponibles dans la littérature relatives à la variation du processus d'adsorption en fonction de la température.

Dans l'optique de poursuivre avec l'étude de l'adsorption de molécules non polaires, nous avons également réalisé l'adsorption du CH_4 sur un carbone à porosité lamellaire, présenté dans la partie suivante.

Adsorption du méthane (CH_4)

Les simulations qui s'appuient sur les méthodes Monte Carlo, nécessitent de faire beaucoup d'échantillonnage pour parvenir à l'équilibre. Ainsi, pour diminuer le temps de simulation de l'adsorption du CH_4 , le volume du carbone modèle utilisé a été réduit. En fait, l'application des conditions des limites périodiques dans les trois directions de l'espace, permet d'éviter les effets de surfaces. Par conséquent, une telle boîte de simulation n'est pas problématique, sachant que nous sommes toujours dans la phase de compréhension des mécanismes d'adsorption. Cette étude vise à confirmer le fait que l'adsorption du CH_4 , conduit à des isothermes de type multicouches. De plus, elle est faite à des pressions plus large comparées aux pressions disponibles dans la littérature, qui en générale sont réalisées suivant les pressions accessibles au dispositif exploité pour faire l'adsorption expérimentalement [DUNNE et collab., 1996; MOUAHID, 2010; RADA et collab., 2016]. Ainsi, à partir de ces simulations, nous mettons en évidence les effets des hautes pressions sur le processus d'adsorption du CH_4 .

Le Tableau 6.8, donne les différentes caractéristiques de l'adsorbant dans lequel l'adsorption du CH_4 a été étudié, et dont la représentation structurale est donnée sur la Figure 6.23 (nous l'appelons CG_{13} par la suite). Cette structure a une taille de pore de 13.45 Å comparable à celle exploitée précédemment, et dont nous avons présenté sur la Figure 6.7.

TABLEAU 6.8 – Caractéristiques de l'adsorbant.

Structure	Nombre d'atomes [-]	Lx [Å]	Ly [Å]	Lz [Å]	Volume [Å ³]	Densité [g/cm ³]
CG_{13}	288	12.078	11.0754	26.831	3589.31	1.59886

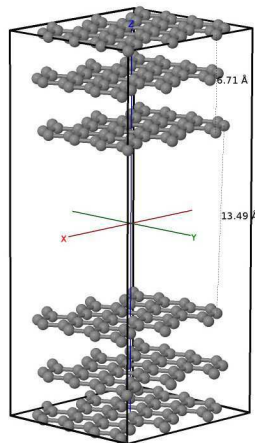


FIGURE 6.23 – Structure de l'adsorbant utilisé pour l'adsorption du CH_4 , dont les caractéristiques sont explicitées dans le Tableau 6.8, et la distance interlamellaire est de 13.45 Å.

Pour déterminer l'énergie résultante des interactions entre CH_4 - CH_4 et CH_4 -adsorbant les paramètres de Lennard-Jones qui sont utilisés lors des simulations GCMC sont regroupés dans le Tableau 6.9, correspondant au modèle ICLJ (modèle à un site).

TABEAU 6.9 – Paramètres interactions de Lennard-Jones du CH_4 [MARTIN et SIEPMANN, 1998].

CH_4	$\sigma_{\text{CH}_4-\text{CH}_4}$ [Å]	$\epsilon_{\text{CH}_4-\text{CH}_4}$ [K]	$\sigma_{\text{CH}_4-\text{C}}$ [Å]	$\epsilon_{\text{CH}_4-\text{C}}$ [K]	m [kg]	r_{cut} [Å]
Valeurs	3.751	148	3.576	64.373	16.032	18.755

La Figure 6.24 donne la densité du CH_4 en fonction du paramètre d'Adams (Figure 6.24a) et en fonction du potentiel chimique associé (Figure 6.24b). Ces courbes montrent que la densité des molécules de CH_4 varie faiblement pour les températures de 273K, 293K et 305K, lorsque les valeurs des paramètres d'Adams sont inférieures à 30 (correspondant à des potentiels chimiques inférieure à $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Une variation plus importante en fonction de la température est observée pour des valeurs du paramètre d'Adams supérieures à 30.

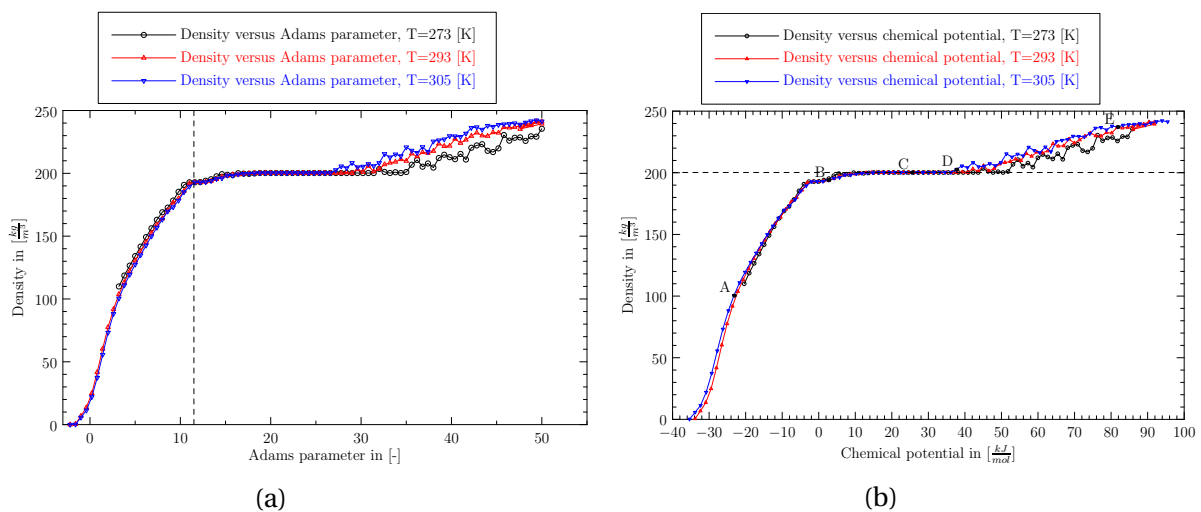


FIGURE 6.24 – Densité du CH_4 en fonction du : a) paramètre d'Adams et b) potentiel chimique.

La Figure 6.25 présente l'énergie totale du système en fonction de la densité du CH_4 en présence de la structure carbonée (CG₁₃). Au début de la simulation, l'énergie moyenne

du système croît jusqu'à une valeur de -9 kJ.mol^{-1} , avec l'augmentation de la densité des molécules adsorbées. Lorsqu'on atteint une densité de 30 kg.m^{-3} , l'énergie du système décroît avec l'augmentation de la densité. Une stabilité de l'énergie est observée pour une densité de 200 kg.m^{-3} . Dès le moment où l'on traverse la zone de stabilité, l'énergie d'interaction croît linéairement avec l'augmentation de la densité.

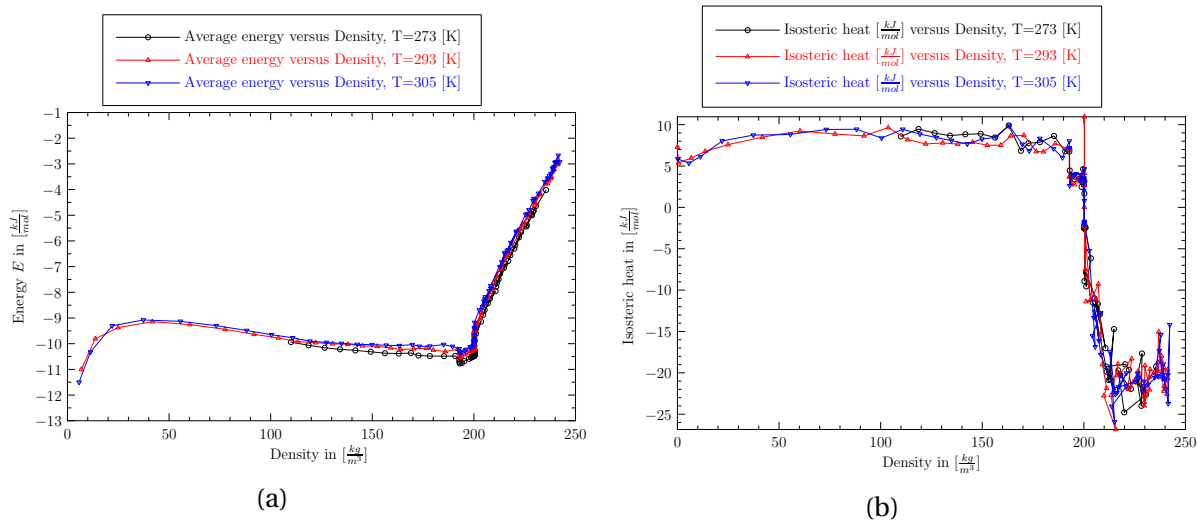


FIGURE 6.25 – a) Courbe d'énergie en fonction de la densité du CH_4 et b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du CH_4 .

Dans le cas de l'adsorption du CH_4 , et à partir d'une certaine valeur de densité, la chaleur isostérique décroît avec l'augmentation de la densité des molécules adsorbées. Pour le système étudié, une faible décroissance de la chaleur isostérique est observée pour les densités comprises entre 10 kg/m^3 et 190 kg.m^{-3} . Cette décroissance est de plus en plus grande lorsque la densité du système est comprise entre 190 kg.m^{-3} et 220 kg.m^{-3} . Au delà de cette densité la chaleur fluctue entre -25 kJ.mol^{-1} et -15 kJ.mol^{-1} . Les variations des chaleurs issues de nos simulations, ont été aussi obtenus dans les travaux de [CALBI et collab., 2008] sur l'adsorption du CH_4 dans des réseaux de nanotubes. Bien que les courbes présentent les mêmes tendances, ces auteurs obtiennent des valeurs qui sont très grandes comparées à nos résultats.

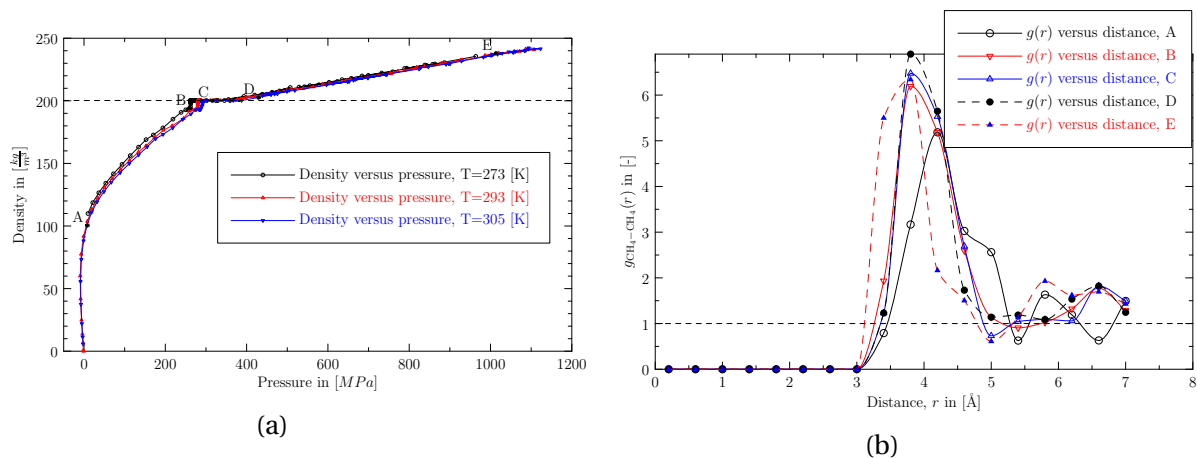


FIGURE 6.26 – a) Isothermes d'adsorption du CH_4 pour différentes températures et b) fonction de distribution radiale correspondante.

Pour les températures de 273 K , 293 K et 305 K , les isothermes d'adsorption du CH_4 pré-

sentées sur la Figure 6.26a ont la même allure, mettant en évidence une adsorption multicouche du CH_4 dans la porosité. Les fonctions de distributions radiales correspondantes (Figure 6.26b), montrent que l'adsorption du CH_4 se produit en phase gazeuse.

Pour avoir une idée sur le mode de remplissage du CH_4 dans la porosité, les profils de densités sont déterminés. Les Figures 6.27 et 6.28 donnent les profils de densités correspondants aux points A, B, C et D marqués sur la Figure 6.26a.

Ces profils montrent que l'adsorption du CH_4 conduit à la formation de 3 couches dans la porosité. De plus, par rapport à la valeur de la pression, 2 empilements sur 3 ont une densité de molécules adsorbées qui sont identiques. En effet, pour les faibles pressions la densité est d'autant plus grande au niveau de la surface de la porosité (Figure 6.27a). Ce profil est en bon accord avec les résultats de [Wu et collab., 2015], obtenu par des simulations de dynamique moléculaire de l'adsorption du méthane dans des carbones nanoporeux à porosité lamellaire. Par contre, de grandes valeurs de pressions nous n'avons pas trouvé d'étude dans la littérature.

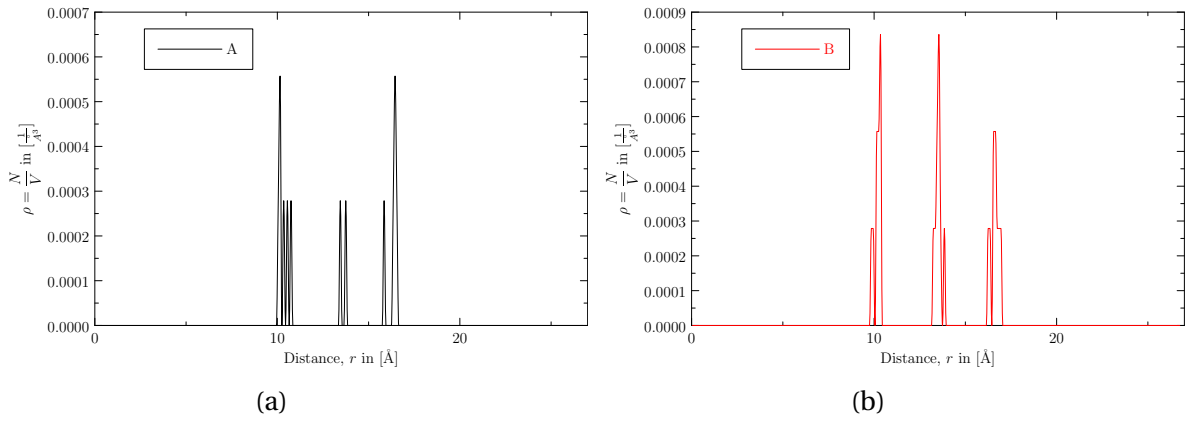


FIGURE 6.27 – Profil de densité le long de l'axe z du CH_4 : a) au point A et b) au point B.

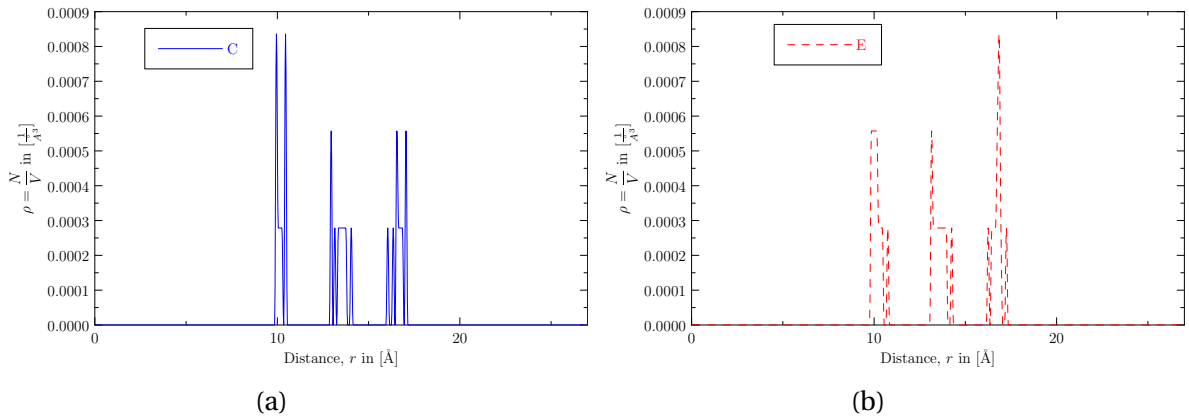


FIGURE 6.28 – Profil de densité le long de l'axe z du CH_4 : a) au point C et b) au point D.

D'après nos résultats, pour les pressions plus élevées, les deux couches qui sont les plus proches (par rapport à la distance r) qui se densifient initialement (Figure 6.27b). Pour les pressions où nous avons une densité qui est constante, les molécules adsorbées sont plus denses au niveau de la surface inférieure de la porosité (Figure 6.28a). Lorsqu'on est loin de ce domaine de stabilité de la densité, les molécules sont plus denses en ce moment au niveau de face supérieure (Figure 6.28b). Nous précisons que la dissymétrie observée dans les profils de densité est liée aux artefacts.

La Figure 6.29 présente les configurations de l'adsorption du CH_4 , dans la structure à pore lamellaire (CG_{13}) plus précisément aux différents points A, B, C et D marqués sur la Figure 6.24. Ces différentes configurations correspondent aux profils de densités respectives qui ont été présentés sur la Figure 6.28.

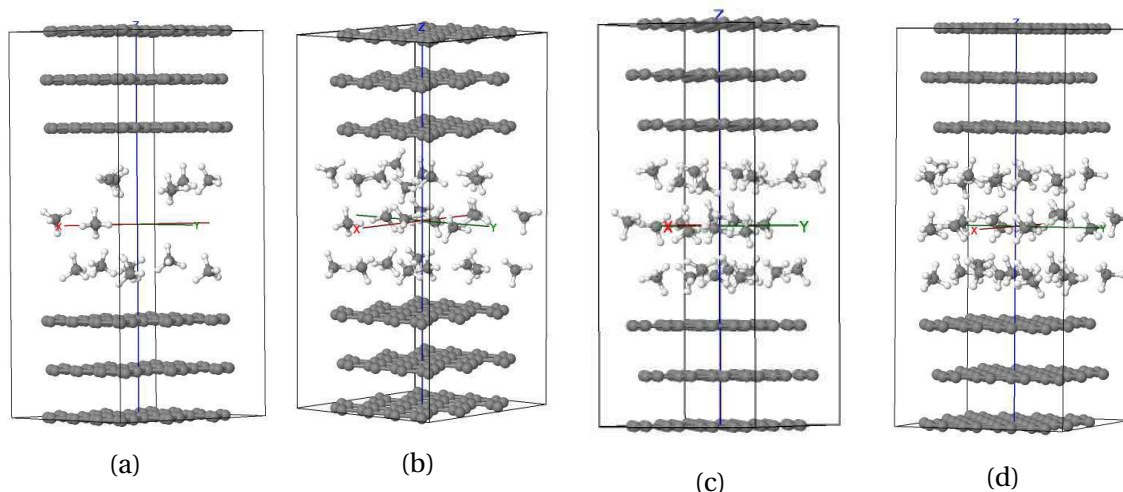


FIGURE 6.29 – Configuration de l'adsorption du CH_4 à $T=305$ K : a) au point A, b) au point B, c) au point C, et d) au point D.

Pour aller plus loin dans cette étude, le code implémenté dans cette thèse a été utilisé pour l'étude de l'adsorption de molécules polaires, elle est présentée par la suite.

6.1.2 Adsorption de molécules avec polarité : cas du CO_2

L'adsorption du CO_2 est faite en considérant le modèle TraPPE (Transferable potential for Phase Equilibria) [POTOFF et SIEPMANN, 2001] dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 6.10 et illustré sur la Figure 6.30. En fait le choix de ce modèle pour le CO_2 est lié au fait qu'il permet de bien décrire les propriétés thermodynamiques des fluides [PÉREZ-SÁNCHEZ et collab., 2013; SMITH et collab., 2017].

TABEAU 6.10 – Paramètres du modèle TraPPE du CO_2 [POTOFF et SIEPMANN, 2001].

Molecule Type		ϵ/B_k [K]	σ [Å]	q [e]	l [Å]	θ in [°]
Dioxyde de carbone, CO_2	C-C	27	2.80	0.70	-	-
	O-O	79	3.05	-0.35	-	-
	C-O	46.18	2.925	-	1.16	-
	O=C=O	-	-	-	-	180
- pas pris en compte						

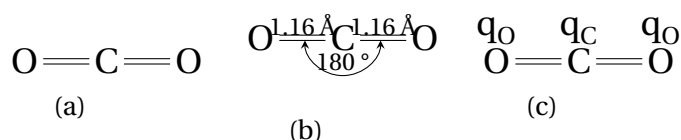


FIGURE 6.30 – Illustration du modèle TraPPE de la molécule du dioxyde de carbone.

Les études ont été menées aussi bien dans le bulk, qu'en présence de l'adsorbant. Nous présentons quelques résultats essentiels obtenus pour les variations du paramètres d'Adams entre -10 et 50.

6.1.2.1 Comportement des molécules de CO₂ dans le bulk

Les énergies sont de plus en plus faibles quand la densité des molécules contenues dans la boîte augmente (Figure 6.31a). En effet, quelque soit la température sur laquelle cette étude a été faite, une faible décroissance des valeurs des énergies pour des densités inférieures à 300 kg.m^{-3} . Une brusque chute en énergie est observée lorsque la densité des molécules de CO₂ est de 300 kg.m^{-3} , entraînant ainsi une forte augmentation de la densité des molécules adsorbées. Elle traduit la condensation capillaire.

Pour une étude thermodynamique plus poussée, la chaleur isostérique a été déterminée (Figure 6.31b). Pour des densités inférieures à 300 kg.m^{-3} , la chaleur isostérique maximale atteinte est de 10 kJ.mol^{-1} . Pour des densités plus élevées, elles peuvent atteindre les 40 kJ.mol^{-1} .

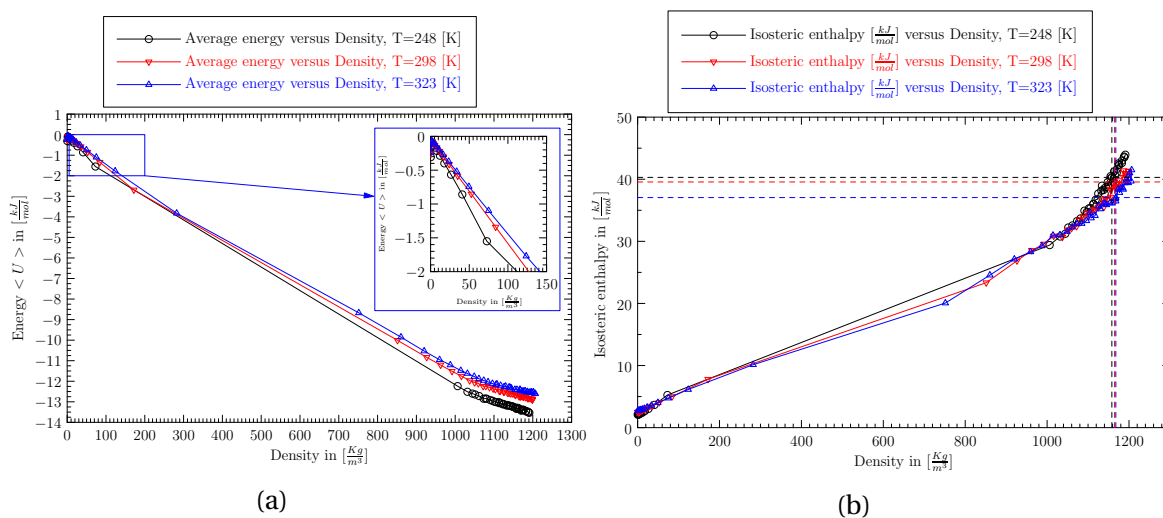


FIGURE 6.31 – Résultats dans le bulk pour différentes températures : a) Énergie d'interaction totale CO₂-CO₂ et b) chaleur isostérique .

Sur la Figure 6.32a, nous présentons les courbes de compressibilité du CO₂ pour différentes températures (248K, 298K et 323K). Ces résultats montrent qu'il n'y a pas trop de différence en terme de densité adsorbée pour des pressions inférieure à 25 MPa. Par contre, nous observons qu'une légère augmentation de la pression engendre une brusque augmentation de la densité de molécules adsorbées. Cette densité est de plus en grande avec la diminution de la température. Par exemple pour une pression de 50 MPa la densité de CO₂ dans le bulk est de 800 kg.m^{-3} à T = 323K, 900 kg.m^{-3} à T = 298K et 1000 kg.m^{-3} à T = 248K.

La Figure 6.32b donne la fonction de distribution radiale des molécules adsorbées dans le bulk pour différentes température, et lorsque le paramètre d'Adams vaut B=11.02 (soit P = 178.52 MPa à T = 248K, P = 247.99 MPa à T = 298K et P = 285.41, MPa à T = 323K). Pour les différentes températures nous avons des courbes de g(r) qui sont semblables. Ce qui est bien en accord avec les résultats obtenus sur l'isotherme.

Les études réalisées dans cette partie avec le CO₂ dans le bulk, ont permis de mettre en évidence les interactions entre adsorbat-adsorbat. Une décroissance des énergies est obtenue avec l'augmentation de la densité. Pus la température est faible plus les énergies sont basses.

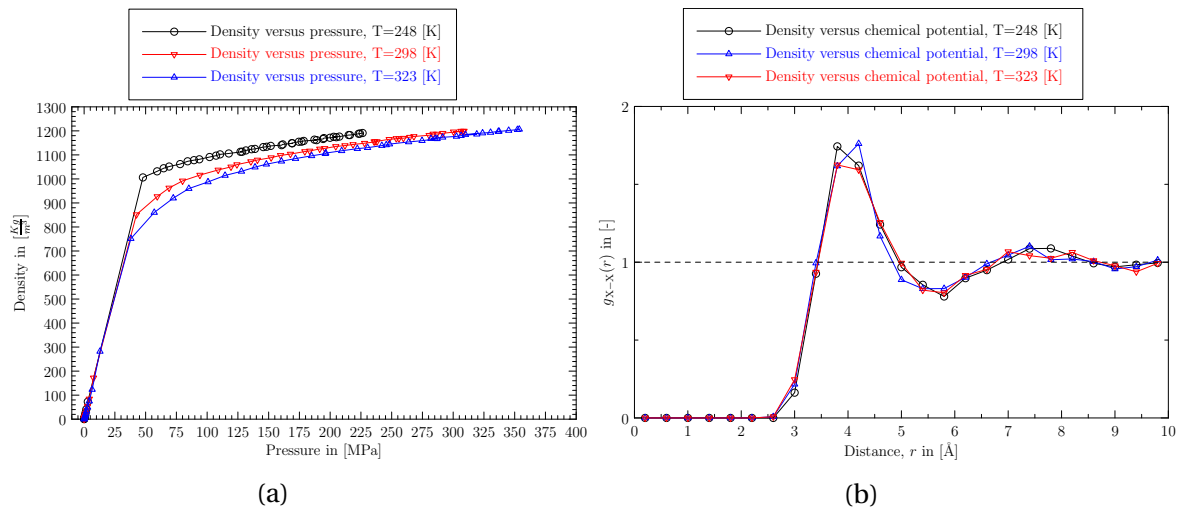


FIGURE 6.32 – Résultats dans le bulk pour différentes températures : a) courbe de compressibilité du CO₂ et b) la fonction de distribution radiale à B=11.02.

Pour ce qui est de la chaleur isostérique, elle croît plutôt avec la densité. Plus la température est faible plus les chaleurs isostériques sont élevées.

6.1.2.2 Adsorption du CO₂ sur différentes structures carbonées

Afin d'étudier l'effet de la forme, et de la distribution en taille de la porosité, nous avons réalisé l'adsorption du CO₂ dans les différents modèles de carbone adsorbant qui ont été présentés sur la Figure 6.17. Les résultats ont été obtenus en faisant varier le paramètre d'Adams entre -10 et 50. Sur toutes les structures étudiées, à B=10 la densité est la même quelque soit la température.

Les courbes d'isothermes présentées sur la Figure 6.33, donne pour les mêmes variations du paramètre d'Adams, une densité très faible par rapport aux valeurs obtenues dans le bulk. Bien que la densité croît avec la diminution de la température, le maximum de densité que l'on a pu avoir avec un tel carbone adsorbant avoisine les 200 kg.mol⁻¹ pour une pression de 150 MPa à 248K. Dans le bulk pour une telle pression la densité de molécules adsorbées est de 1100 kg.mol⁻¹ à 248K.

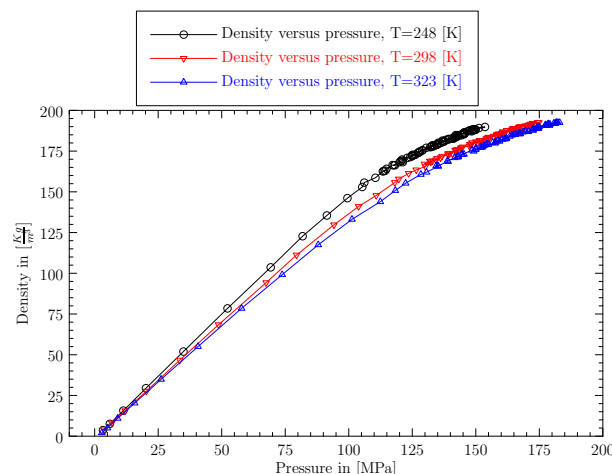


FIGURE 6.33 – Isothermes d'adsorption du CO₂ dans le CG₆.

Ce résultat est tout à fait normal puisque les interactions dans le bulk, sont uniquement liée au CO_2 . Ceci justifie aussi le fait qu'on ait une énergie moyenne totale d'interaction (Figure 6.34a) qui est plus faible (-35 kJ.mol^{-1} contre -14 kJ.mol^{-1} dans le bulk) et une chaleur isostérique (Figure 6.34b) qui est légèrement supérieure (50 kJ.mol^{-1} contre 45 kJ.mol^{-1}) à celle du bulk lorsque le CO_2 est en contact avec un adsorbant.

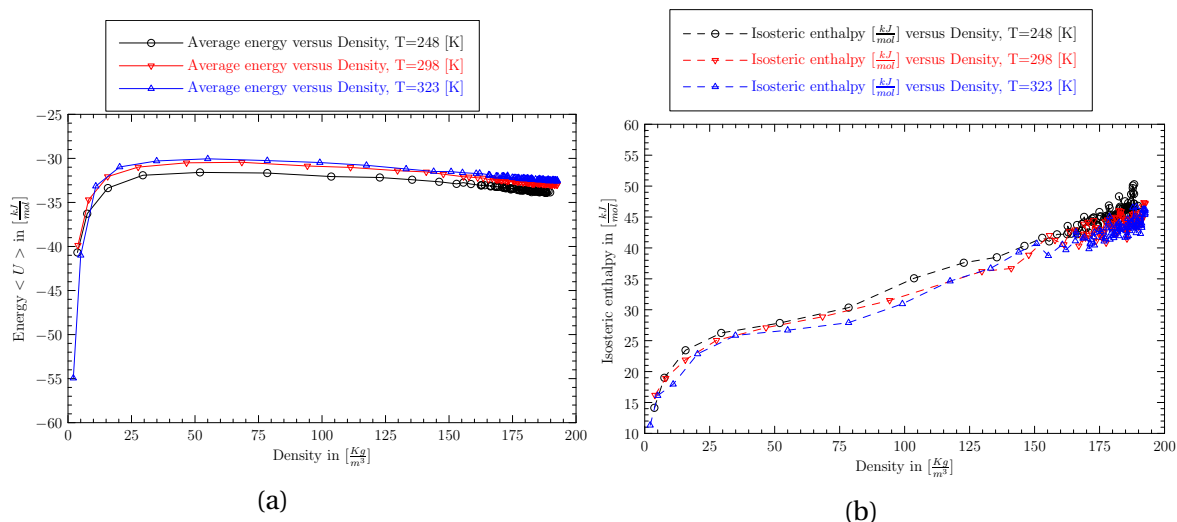


FIGURE 6.34 – Résultats sur le CG₆ pour différentes températures : a) Énergie totale résultant des interactions CO_2 -adsorbant et CO_2 - CO_2 et b) chaleur isostérique .

En comparaison, les isothermes ont été calculées sur le CT₈₋₁₂. Les résultats obtenus sont plus favorable à l'adsorption que le CG₆ (Figure 6.35). La quantité adsorbée croit logiquement l'adsorption croit lorsque la température diminue. Ainsi, pour une pression de 150 MPa à 248K la densité de CO_2 adsorbée est de 825 kg.mol^{-1} .

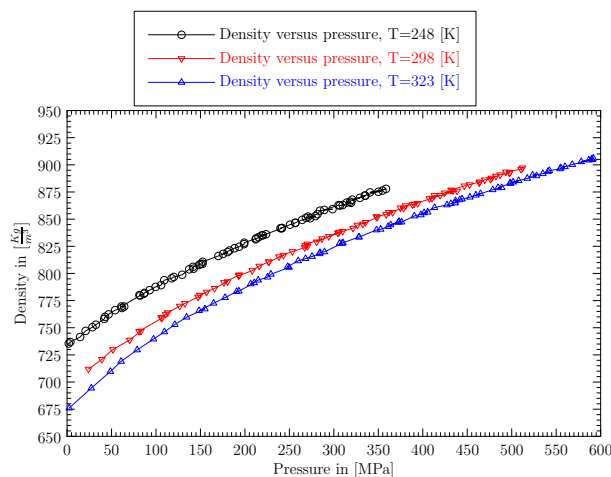


FIGURE 6.35 – Isothermes d'adsorption du CO_2 dans le CT₈₋₁₂.

Les énergies totales d'interaction (Figure 6.36a), sont plus faibles que dans le CG₆ par rapport dans le CT₈₋₁₂ . Les valeurs de chaleur isostérique dans le CT₈₋₁₂ sont supérieures à 35 kJ.mol^{-1} .

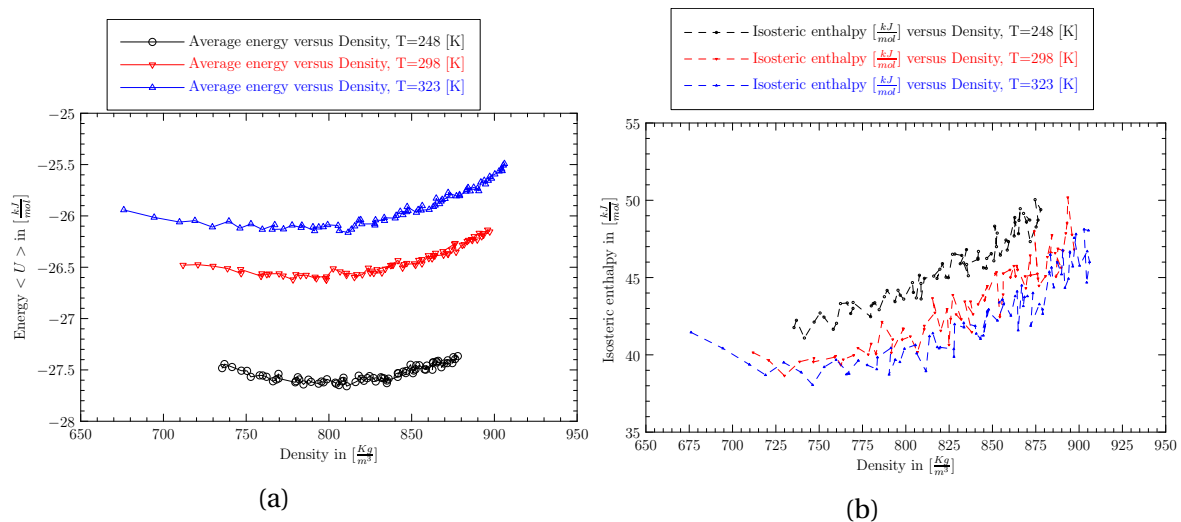


FIGURE 6.36 – Résultats dans le CT₈₋₁₂ pour différentes températures : a) Énergie totale résultant des interactions CO₂-adsorbant et CO₂-CO₂ et b) chaleur isostérique .

La Figure 6.37 présente l'isotherme obtenues à partir du carbone amorphe (CA₄₋₆).

Les isothermes qui ont été simulées précédemment, montraient que la densité des molécules adsorbée augmentait avec la diminution de la température, on constate dans le cas du carbone amorphe une croissance de la densité des molécules de CO₂ adsorbées avec l'augmentation de la température.

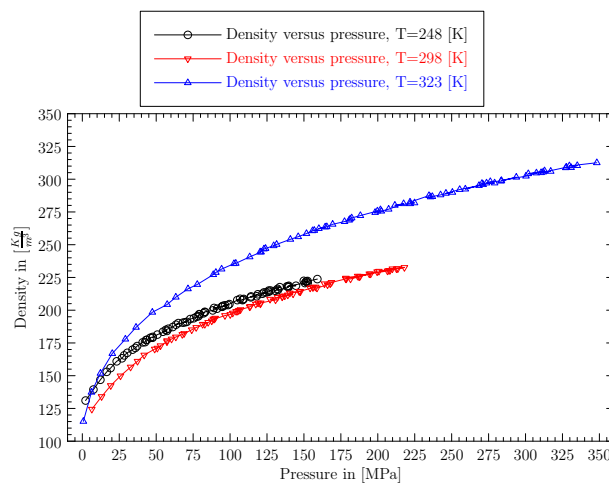


FIGURE 6.37 – Isothermes d'adsorption du CO₂ dans le CA₄₋₆ .

Dans le cas de l'adsorption des molécules non polaires sur ce support (CA₄₋₆), les isothermes d'adsorption de l'argon et du diazote, montrent une augmentation de la densité lorsque la température diminue. Il semblerait que cette tendance soit inversée du fait de la forme des pores et/ou la dimension plus petite de la porosité. Les études expérimentaux réalisées par [YONG et collab., 2000], sur un support d'alumine ont conduit également à cette tendance inverse. Ils montrent une meilleure adsorption du CO₂ à la température de 573K, plutôt que des températures de 293K et 473K. Pour une pression de 150MPa à 248K nous avons une densité de CO₂ adsorbée de 225 kg.mol⁻¹, légèrement supérieure à la densité que nous avons obtenu dans le CG₆.

Dans ce carbone adsorbant (CA₄₋₆), l'adsorption du CO₂ se fait avec des énergies d'interaction beaucoup plus fortes que dans le cas du CT₈₋₁₂. La chaleur isostérique décroît

avec l'augmentation de densité (Figure 6.38b). Visiblement une telle variation de la chaleur d'adsorption est liée à la structure amorphe de l'adsorbant. Cette même variation a été obtenu pour l'argon et le diazote, que l'on retrouve dans de les travaux d'adsorption sur les carbones amorphes réalisés par [PIKUNIC et collab., 2005].

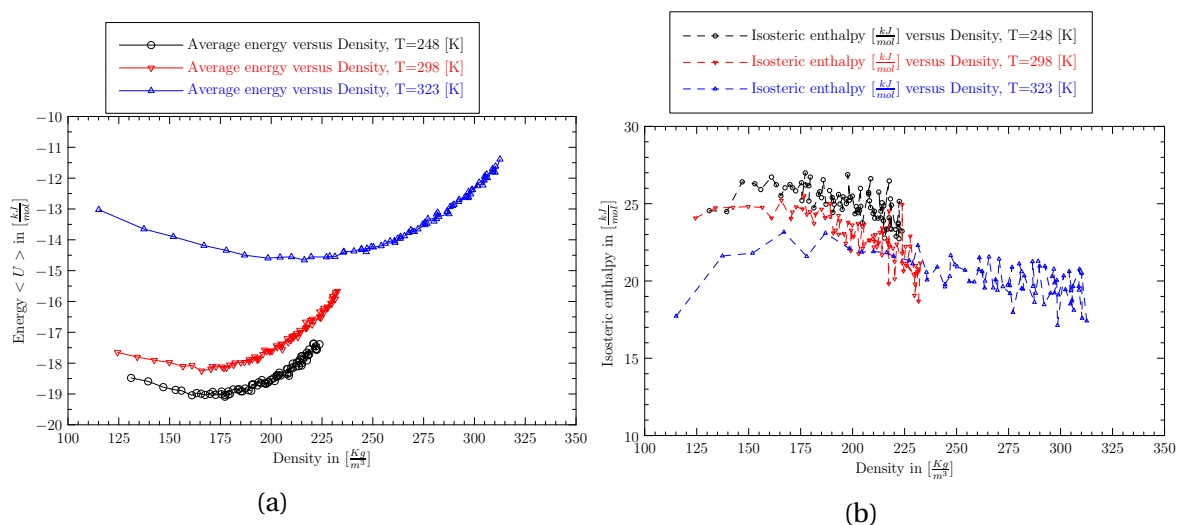


FIGURE 6.38 – Résultats dans le CA₄₋₆ pour différentes températures : a) isotherme d'adsorption, c) Énergie totale résultant des interactions CO₂-adsorbant et CO₂-CO₂ et b) chaleur isostérique .

Sur les Figures 6.39a et 6.40a nous présentons les configurations du CO₂ adsorbés à T = 248 [K] et P = 150 [MPa]. Pour avoir les informations sur la structure et la distribution des molécules adsorbées, nous avons déterminé les fonctions de distributions radiales (Figures 6.39c et 6.40c) et les profils de densités (Figures 6.39b et 6.40b). Dans le CG₆ les molécules s'adsorbent en formant une monocouche, ceci est lié à la distance interlamellaire qui est de 6Å. Par contre, dans le CT₈₋₁₂ où nous avons des distances supérieures à 6Å le CO₂ s'adsorbe en formant des multicouches, avec une densité importante proche de la surface.

La Figure 6.41a donne les configurations de l'adsorption du CO₂ dans le CA₄₋₆ à différentes températures. Les fonctions de distributions radiales (Figure 6.41e), sont caractéristiques de l'adsorption en phase de gaz . Par ailleurs, plus la température est grande plus nous observons une atténuation du premier pic de la fonction de distribution radiale.

Les profils de densités présentés sur Figure 6.41d, montre que l'adsorption se fait de manière dispersée dans le CA₄₋₆ . Contrairement à l'adsorption dans le graphite à CG₆ ou CT₈₋₁₂ où nous avons obtenu une adsorption sous forme de couche, ceci montre que l'adsorption sous forme de couche est fortement dépendante non seulement à la distribution en taille de la porosité mais aussi de la forme de la porosité.

6.1.2.3 Étude de l'adsorption du CO₂ et du H₂O sur un carbone à porosité lamellaire

Dans le but de réduire le temps de calcul, nous avons fait une étude comparative de l'adsorption sur du carbone du CO₂ avec le H₂O à T = 378K, sur la structure de CG₁₃ dont nous avons exploitée précédemment dans le cas de l'adsorption du CH₄. Le modèle de

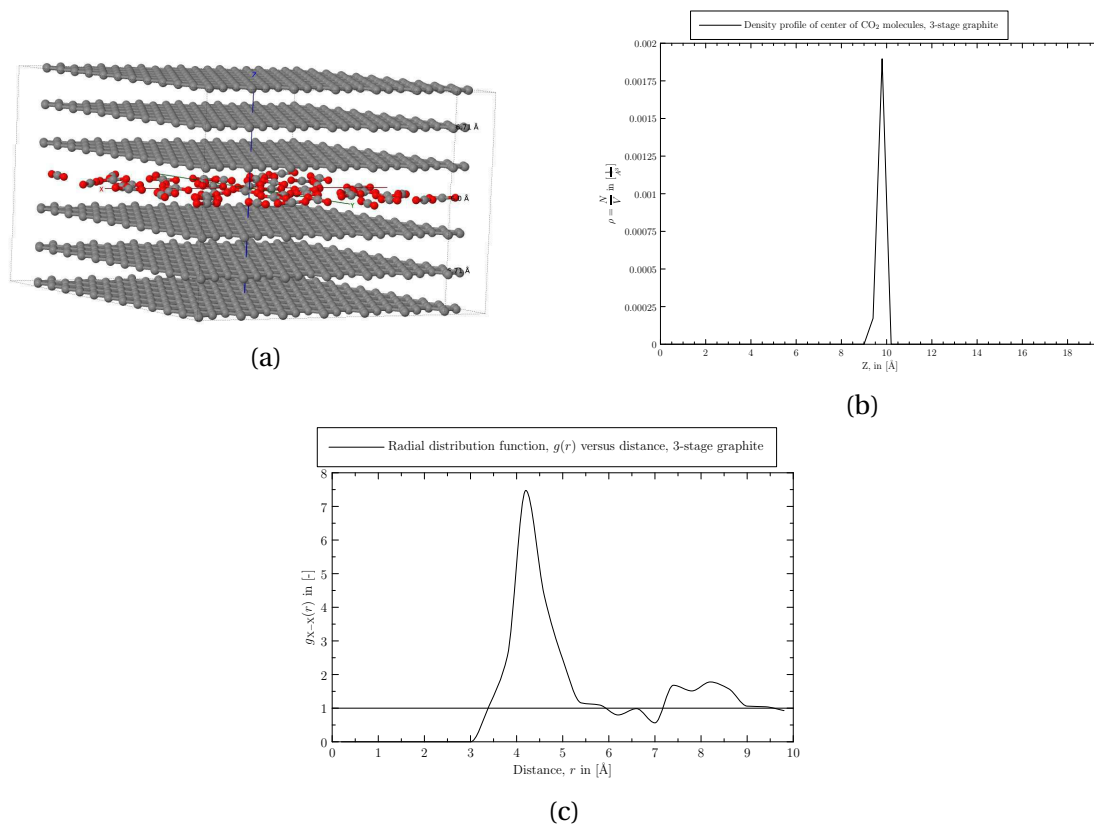


FIGURE 6.39 – Résultats à l'équilibre de l'adsorption du CO₂ dans le CG₆ à T = 248 [K] et P = 150 [MPa] : a) configuration, b) profil de densité et c) fonction de distribution radiale.

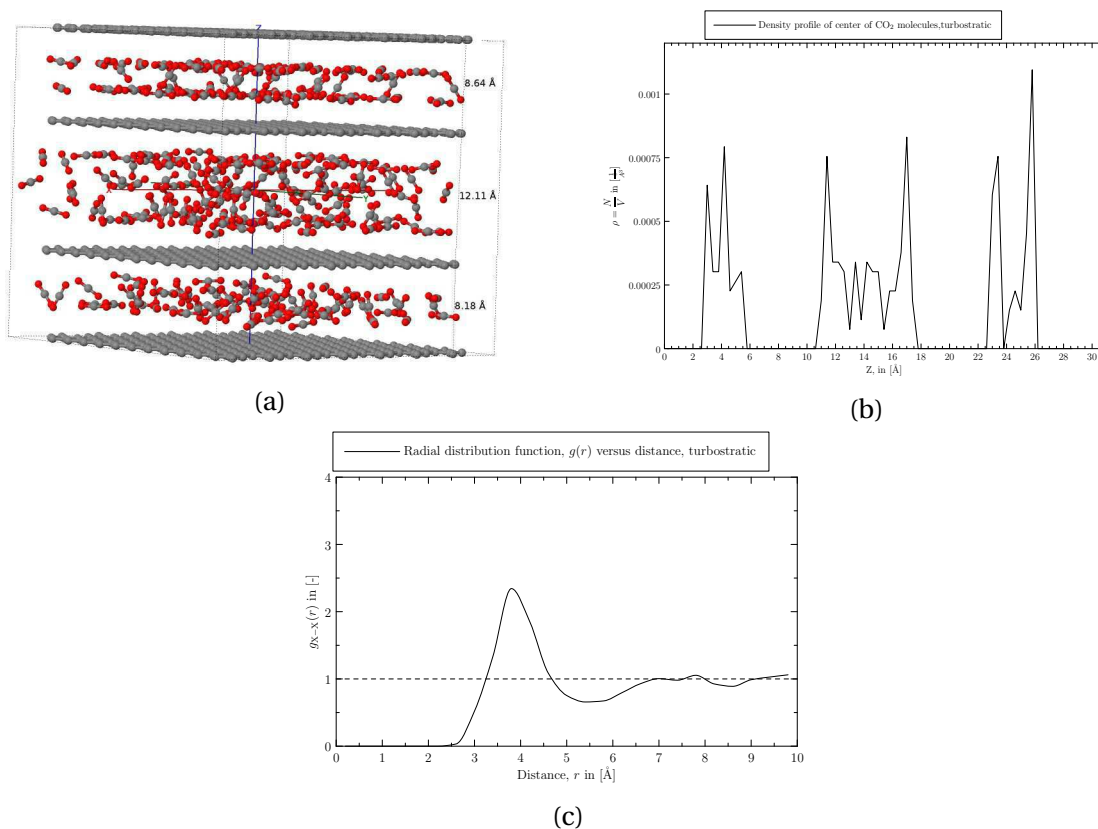


FIGURE 6.40 – Résultats à l'équilibre de l'adsorption du CO₂ un "CT₈₋₁₂" à T = 248 [K] et P = 150 [MPa] : a) configuration, b) profil de densité et c) fonction de distribution radiale.

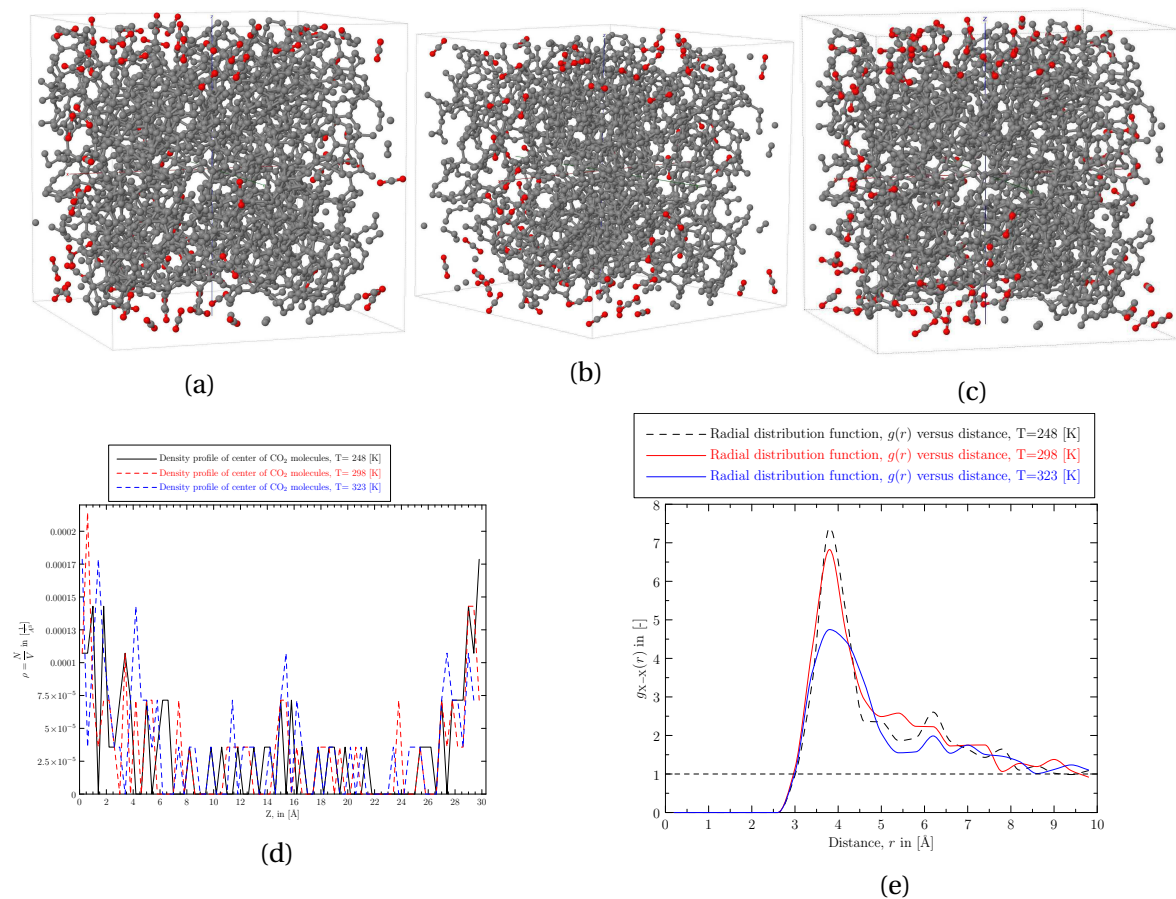


FIGURE 6.41 – Adsorption du CO_2 dans le CA_{4-6} $30 \times 30 \times 30$ [Å] : a) configuration à $T=248$ [K] $\mu = -8.26$ [kJ.mol $^{-1}$], ($B = 11$), b) configuration à $T=298$ [K] $\mu = -19.53$ [kJ.mol $^{-1}$], ($B = 8$) , c) configuration à $T=323$ [K] $\mu = -16.658$ [kJ.mol $^{-1}$], ($B = 9.8$) , d) profil de densité et e) fonction de distribution radiale.

la molécule d'eau qui a été exploité est le Modèle SPC/E, dont les paramètres caractéristiques sont donnés dans le Tableau 6.11).

TABLEAU 6.11 – Paramètres du modèle SPC/E du H_2O [JORGENSEN et collab., 1983].

Type de molécule		ϵ/B_k [K]	σ [Å]	q [e]	l [Å]	θ [°]
H_2O	O-O	78.197	3.166	-0.8476	-	-
	H-H	0	0	0.4238	-	-
	O-H	-	-	-	1.0	-
	HOH	-	-	-	-	109.45
- pas pris en compte						

Les résultats qui sont présentés ici, sont obtenus en faisant varier le paramètre d'Adams entre -1 (-47.724 kJ.mol $^{-1}$) et 50 (112.561 kJ.mol $^{-1}$).

La Figure 6.42 donne l'énergie totale du système et la chaleur isostérique en fonction de la densité du CO_2 et du H_2O , à l'équilibre thermodynamique. Nous obtenons une énergie d'adsorption du CO_2 plus grande que celle du H_2O (Figure 6.42a). Par contre, nous avons des chaleurs isostériques d'adsorption qui sont très élevées pour H_2O ($60 - 100$ kJ.mol $^{-1}$) comparées à celles du CO_2 ($9 - 10$ kJ.mol $^{-1}$) (Figure 6.42b).

Dans la littérature les travaux réalisés par [GEBALD, 2014; GEBALD et collab., 2014] sur l'adsorption de CO_2 et de H_2O sur une cellulose fonctionnalisée à l'amine, à $T = 343$ K, montrent qu'on a une énergie plus faible pour le CO_2 (-50 kJ.mol $^{-1}$) par rapport à H_2O

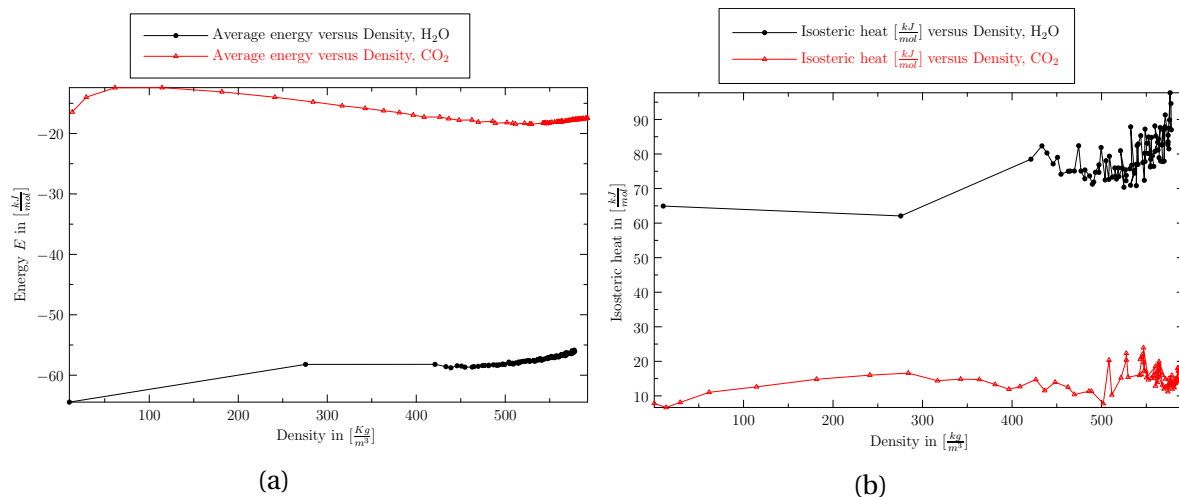


FIGURE 6.42 – a) courbe d'énergie en fonction de la densité du H_2O et du CO_2 et b) courbe donnant la chaleur d'adsorption en fonction de la densité du H_2O et CO_2 .

($-48.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Les résultats de simulations sur l'étude du processus d'adsorption du CO_2 et du H_2O sur les carbones activés obtenus au cours des travaux de [GAO et DING, 2017; XIANG et collab., 2014], présentent une meilleure adsorption du H_2O comparées à celles du CO_2 . L'adsorption de H_2O se fait avec des énergies d'interactions et une chaleur isostérique plus grandes comparées à celles du CO_2 . Nous voyons que cette tendance est mis en évidence sur les adsorbants fonctionnalisés, sur lesquels les interactions du H_2O sont beaucoup plus fortes. Donc le fait que nous ayons obtenu une énergie plus grande dans le cas de l'adsorption du CO_2 est lié au fait que l'adsorbant modèle utilisé n'est pas fonctionnalisé.

Nous présentons sur la Figure 6.43a, la densité de molécule de CO_2 et H_2O en fonction de la pression.

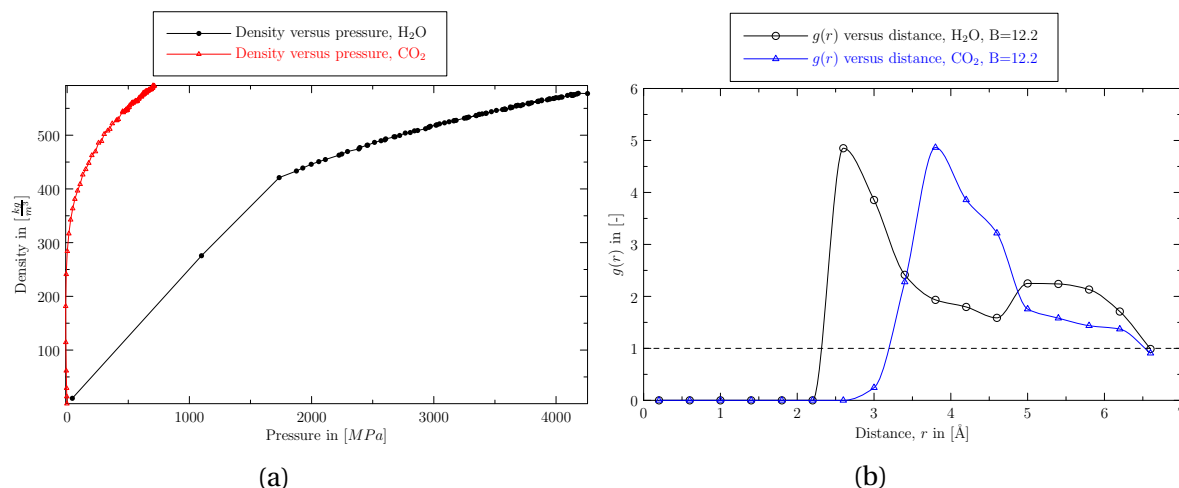


FIGURE 6.43 – a) Isothermes d'adsorption du H_2O et CO_2 à $T=378 \text{ K}$ et b) fonction de distribution radiale à $B=12.2$, correspondant au cas où le potentiel chimique de H_2O $-2.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ vaut et pour le CO_2 $-6.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Pour les mêmes variations du potentiels chimiques, nous observons que le CO_2 , s'adsorbe le mieux dans l'adsorbant étudié, ceci avec des pressions qui sont faibles comparées à celles du H_2O . La Figure 6.43b donne les fonctions de distribution radiale de H_2O (entre

les atomes d'oxygène) et de CO_2 , à $T = 378\text{K}$ pour le paramètre d'Adams = 12.2. L'allure de ces courbes montrent que les molécules de CO_2 et de H_2O se trouvent à l'état gazeux.

Cela revient à travailler avec des potentiels chimiques de -2.03kJ.mol^{-1} pour le H_2O et -6.24kJ.mol^{-1} pour le CO_2 .

La Figure 6.44 donne la configuration des molécules adsorbées dont les fonctions de distribution radiale ont été présentées sur la Figure 6.43b.

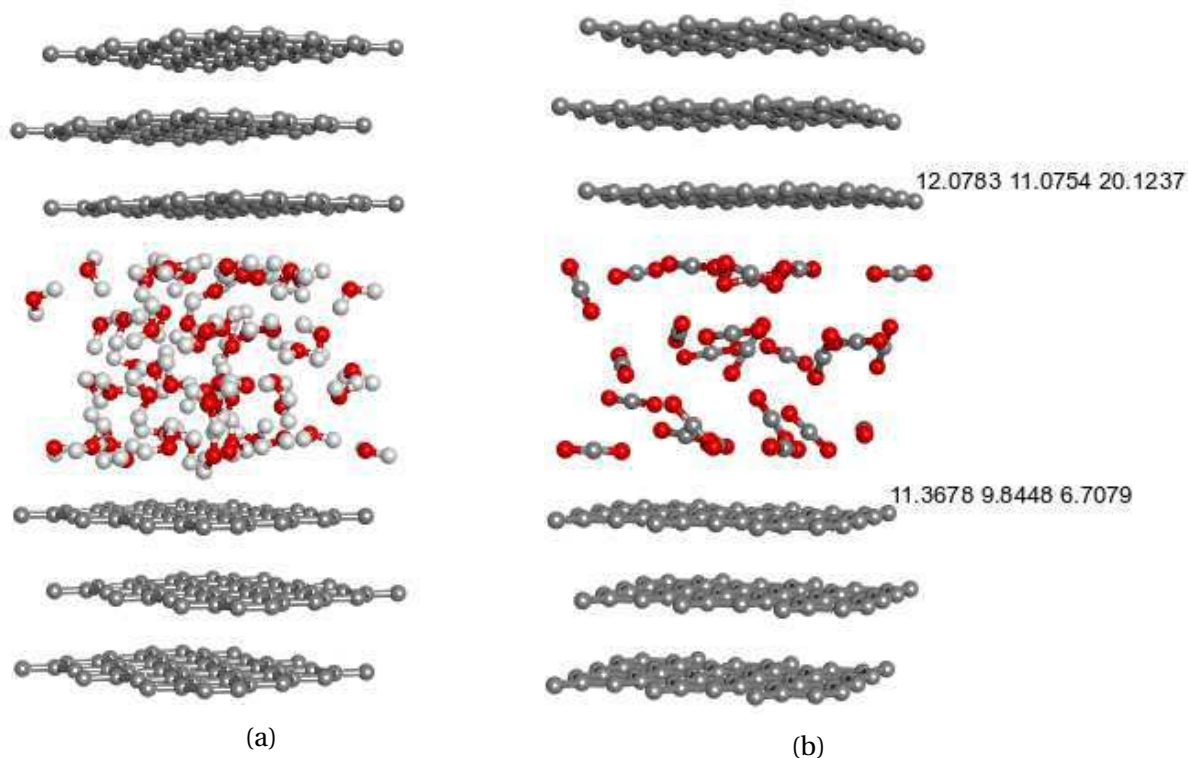


FIGURE 6.44 – Configuration de l'adsorption à $T=398\text{K}$ relative au fonction de distribution radiale présentée sur la Figure 6.43b : a) H_2O et b) CO_2 .

6.2 Adsorption d'un mélange bi-moléculaire sur du carbone lamellaire

Afin de prendre en compte l'effet de mélange de composé, un autre code parallèle a été implémenté. La Figure 6.45 donne l'algorithme générale du programme qui permet de faire l'adsorption dans le cas du mélange.

Dans cet algorithme, nous avons dans la fonction Monte Carlo une décision supplémentaire à considérer, comparé à celui à une composante qui a été présenté à la Section 4.4 du Chapitre 4. La fonction Monte Carlo est faite de la manière suivante :

1. Initialement, nous définissons les valeurs de probabilité qui permettent de décider s'il y a une possibilité de création, de suppression, d'échange ou de suppression des molécules. Ces valeurs sont telles que $P_{\text{création}}=P_{\text{suppression}}=P_{\text{déplacement}}=0.2$. Elles

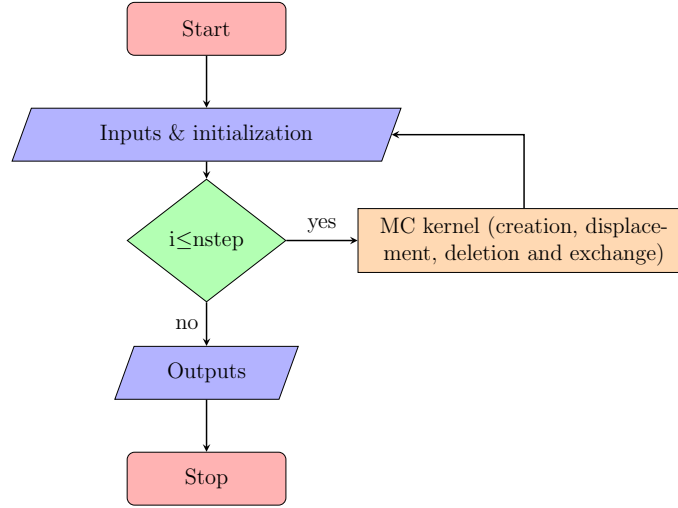


FIGURE 6.45 – Illustration générale de l'algorithme GCMC dans le cas du mélange.

sont définies dans le fichier d'entrée du programme (à titre d'exemple voir Annexes A.1 et A.2). En fait, ces valeurs permettent d'assurer une équiprobabilité des différentes décisions qui sont faites au cours du processus d'adsorption.

2. Sachant que la méthode Monte Carlo est une méthode qui s'appuie sur le calcul des probabilités, un nombre aléatoire η compris entre 0 et 1 est généré au début de cette fonction, suivant sa valeur les décisions ci-après sont appliquées :

- si $0 \leq \eta < P_{\text{création}}$, une molécule crée pourra être acceptée ou rejetée, la décision dépend de l'énergie mise en jeu. Ainsi si une molécule est créée, cette dernière pourra être supprimée, échangée ou déplacée.
- si $P_{\text{création}} \leq \eta < P_{\text{création}} + P_{\text{suppression}}$, une molécule qui a été créée auparavant, peut ou non être supprimée tout dépend de l'énergie.
- si $P_{\text{création}} + P_{\text{suppression}} \leq \eta < P_{\text{création}} + P_{\text{suppression}} + P_{\text{échange}}$, une molécule qui a été créée auparavant, peut ou non être échangée par l'autre type de molécule du mélange. Tout dépend une fois de plus de l'énergie.
- Enfin si on a plutôt $P_{\text{création}} + P_{\text{suppression}} + P_{\text{échange}} \leq \eta \leq 1$, une molécule qui a été créée auparavant, peut ou non être déplacée. Tout dépend une fois de plus de l'énergie. En fait pour deux types d'adsorbat "A" et "B" qui constitue le mélange, la valeur de probabilité à utiliser dans l'algorithme de Métropolis est donnée par l'Equation 6.2.

$$P_{\text{échange}} = \min(1, \exp[-\beta(U_A - U_B)]) \quad (6.2)$$

Nous venons de voir que toutes les configurations générées ne sont toujours pas acceptées, et que la décision d'accepter ou de rejeter une configuration est fonction de l'énergie (confère les Équations (4.6) à (4.8) données au Chapitre 4 et l'Équation (6.2)). Dans nos simulations on accepte de créer, de supprimer, d'échanger ou de réaliser un déplacement, si la probabilité obtenue à partir de l'une des Équations (4.6) à (4.8) et (6.2) est supérieure à la valeur aléatoire $\xi \in [0, 1]$.

Ces décisions d'acceptation ou de rejet correspondent à l'algorithme de Métropolis (Figure 6.46).

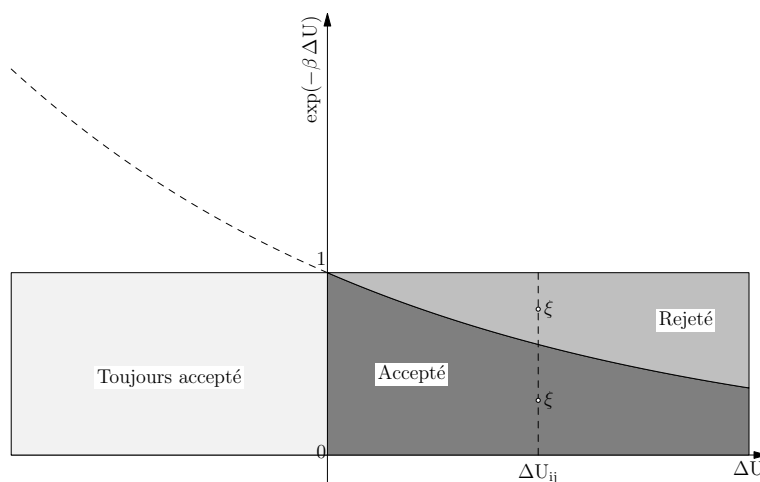


FIGURE 6.46 – Représentation de l'algorithme de Métropolis [HAYOUN, 2002].

Concernant les déplacements, certaines conditions doivent être réunies, notamment l'espacement entre deux molécules et d'autre part il ne doit pas y avoir de chevauchement entre les molécules. Pour éviter le chevauchement des molécules dans le processus d'adsorption, le rayon de coupure doit être bien défini. La valeur utilisée dépend du type de molécules à adsorber. Concernant les potentiels d'interactions, ils ont été définis de la même manière que dans le cas de l'adsorption à une composante (confère Section 4.2.2).

La Figure 6.47 déterminée à partir de Valgrind, donne le profilage global du programme GCMC dans le cas du mélange.

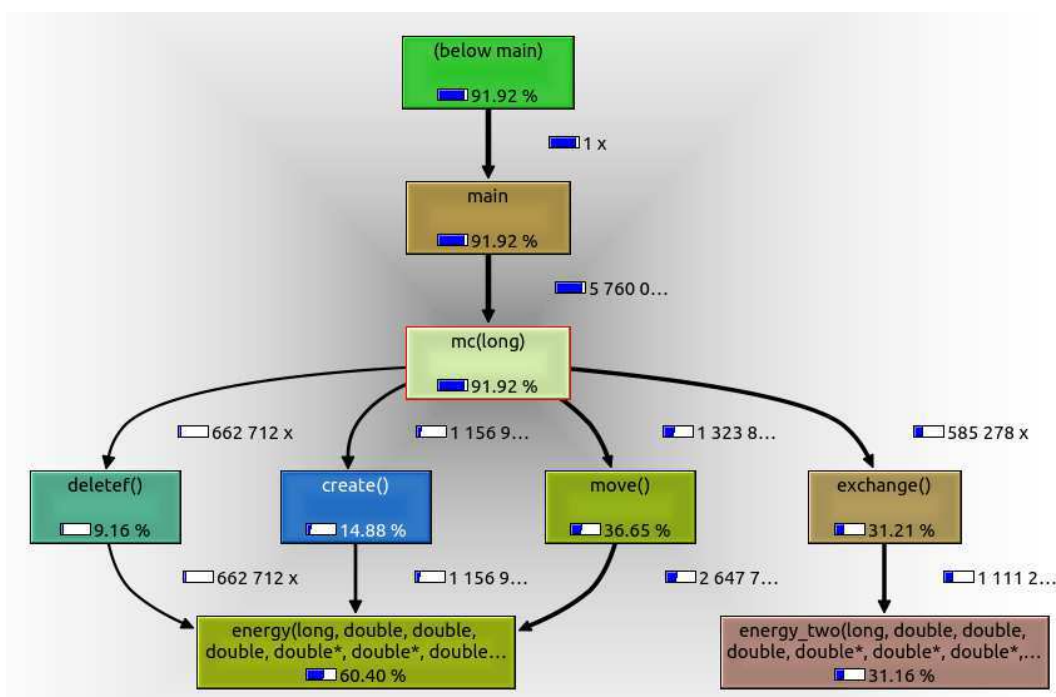


FIGURE 6.47 – Profilage global du programme GCMC dans le cas du mélange.

Ce profilage montre que si l'on veut optimiser sur le temps d'exécution du programme il serait préférable de paralléliser le programme principale. Ainsi, le programme parallèle qui a été implémenté pour faire l'adsorption dans le cas du mélange, s'est fait en ne parallélisant que le programme principal autre que la subroutine Monte Carlo.

Afin d'évaluer la rapidité d'exécution du code implémenté, nous avons déterminé les courbes de performance (Efficiency et Speedup) données sur la Figure 6.48. La courbe de Speedup à un comportement linéaire ceci montre qu'on a une scalabilité linéaire dans ce nouveau programme. Les résultats obtenus montrent que plus on a des ressources informatiques, plus rapidement sont obtenus les résultats recherchés, ceci avec une efficacité 75%.

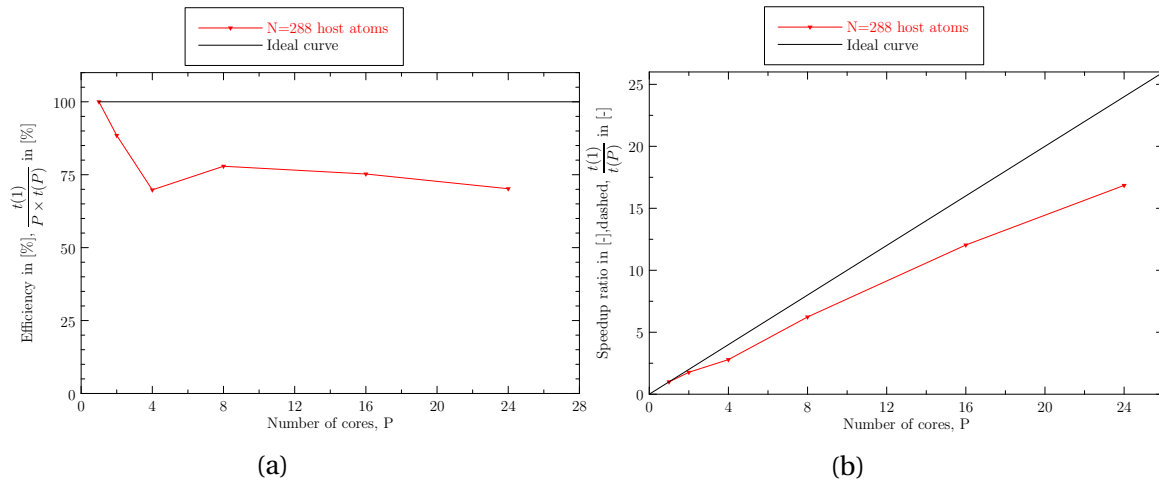


FIGURE 6.48 – Courbes de scalabilité du programme d'adsorption dans le cas du mélange : a) Speedup et d) Efficiency.

Par ailleurs, pour vérifier la bonne utilisation des ressources informatiques sur lequel le programme est exécuté, un autre profilage qui permet de conclure sur la bonne utilisation des différents processeurs (Figure 6.49). Pour ce faire, le programme a été exécuté sur une machine avec 8 processeurs. Le résultat présenté sur la Figure 6.49 montre une bonne exploitation des ressources de la machine. Cependant, il y a une optimisation à faire.

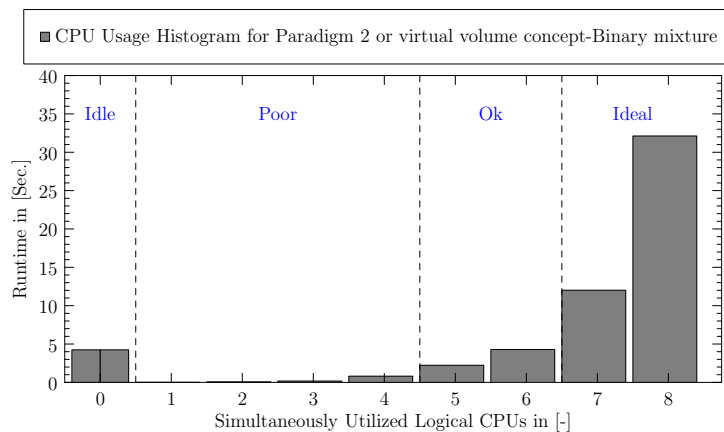


FIGURE 6.49 – Profilage globale sur l'exploitation des processeur lors de l'exécution du programme GCMC dans le cas du mélange.

Bien que le programme permet de résoudre le plus rapidement possible le problème d'adsorption dans le cas du mélange, il est très important que les résultats obtenus soit physiquement représentatif, et validés avec les résultats expérimentaux. Pour ce qui suit

nous présentons les résultats préliminaires de simulations obtenus dans le cas du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ et celui du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{phénol}$.

6.2.1 Mélange $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Les premières simulations dans le mélange ont été faites dans le cas de l'adsorption des molécules à l'état de gaz. Dans le cas de ce mélange, nous avons fait varier la concentration des molécules de CO_2 (diamètre = $2.8\text{\AA}$) tout en maintenant celle des molécules de H_2O (diamètre = $2.8\text{\AA}$) constante. Pour ce faire, une variation du paramètre d'Adams entre -10 ($\mu = -52.6642 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et 10 ($\mu = -10.0478 \text{ kJ.mol}^{-1}$) a été réalisée. Dans nos simulations cette variation de concentration, est assurée en faisant varier l'activité chimique du CO_2 qui est donnée par l'Equation 6.3.

$$Z_{\text{act}} = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3} = \beta f \quad (6.3)$$

Avec Z_{act} l'activité chimique, μ le potentiel chimique, Λ la longueur de De Broglie et f la fugacité qui représente la pression qu'aurait la phase gazeuse au même potentiel chimique si le gaz est parfait.

Les paramètres détaillées des données d'entrées exploités lors des simulations sont donnés en Annexe A.1.

Nous présentons sur la Figure 6.50, quelques configurations obtenues pour différents potentiels chimiques. Pour les isothermes d'adsorption, nous nous abstenons pour le moment à présenter les courbes.

Dans la section précédente, nous avons obtenu une meilleure adsorption de CO_2 vis à vis de H_2O . Nous pensions obtenir les mêmes résultats sur le mélange. Les résultats présentés sur la Figure 6.50 montrent que pour une concentration de H_2O fixée ($Z_{\text{act}} = 0.0055 \text{ \AA}^{-3}$) dans le mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, il existe des concentrations pour lesquelles l'adsorption du CO_2 est plus favorable que celle du H_2O (Figures 6.50c et 6.50d).

Le fait que la capacité d'adsorption du H_2O soit plus élevée dans le mélange $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, a été observé dans de nombreux travaux dans la littérature. Récemment [Joos et collab., 2013] ont montré par la simulation numérique du mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ dans le zéolite, une meilleure adsorption de H_2O vis à vis du CO_2 . En effet, dans le mélange les interactions dipolaire du H_2O , sont en compétition avec les interactions quadrupolaires du CO_2 .

Les différentes configurations présentées sur la Figure 6.50, obtenues à $T = 378\text{K}$ montrent que l'adsorption du CO_2 est plus renforcée, aux faibles pressions. Un tel résultat a été aussi obtenu expérimentalement dans les travaux de [GEBALD, 2014], bien que ces travaux soient faits sur des adsorbants fonctionnalisés.

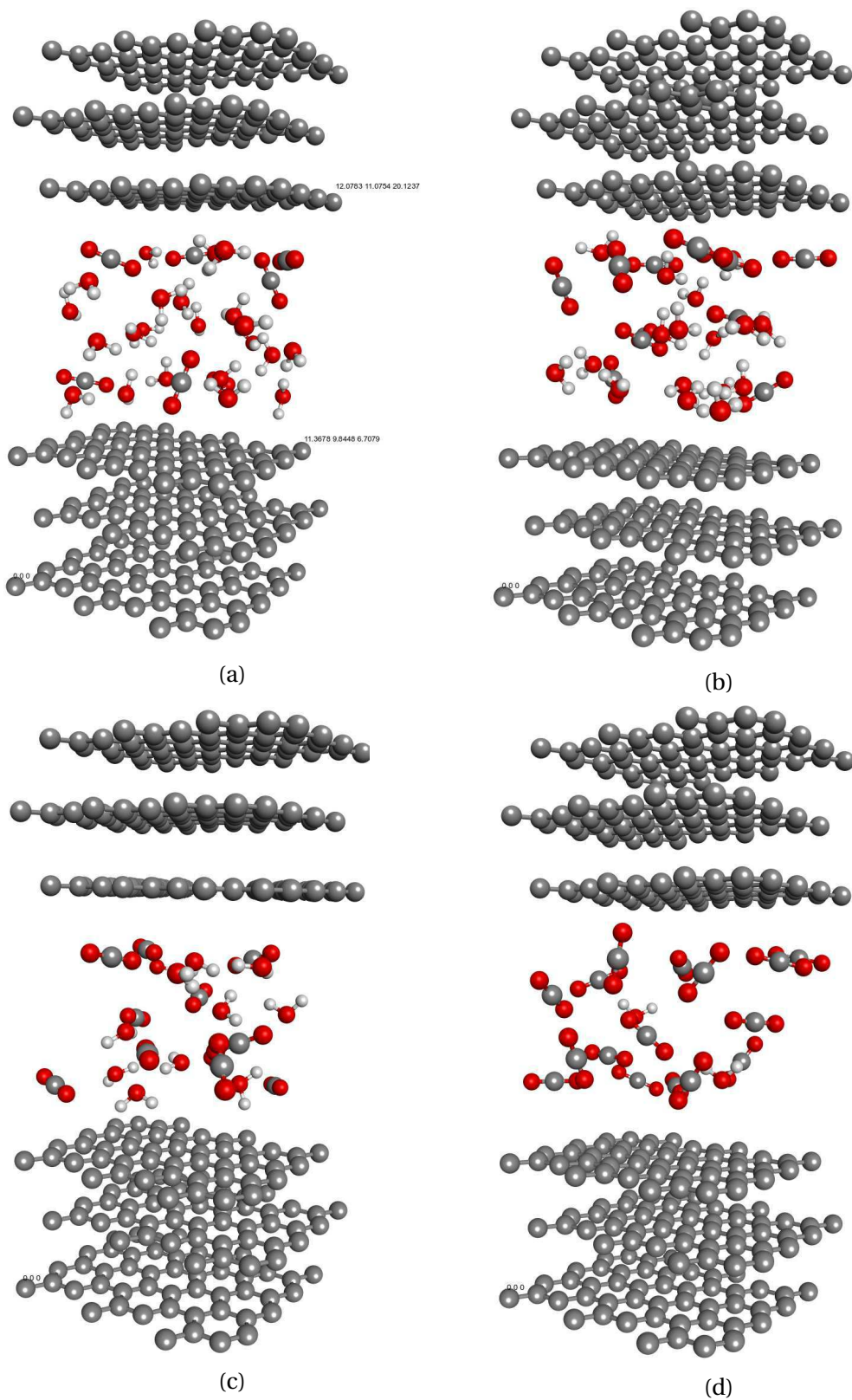
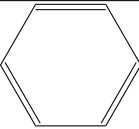


FIGURE 6.50 – Différentes configurations de l'adsorption dans le cas du mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, $T=378\text{K}$ dans le CG_{13} : a) $B=10$ ($-9.485 \text{ kJ.mol}^{-1}$), b) $B=8$ ($-14.44 \text{ kJ.mol}^{-1}$), c) $B=6$ ($-19.396 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et d) $B=4.4$ ($-23.360 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

6.2.2 Mélange H₂O + phénol

Pour cette étude sur l'adsorption des polluants en milieu aqueux, le polluant modèle qui a été utilisé est le phénol. Le choix de ce polluant réside dans le fait qu'il se retrouve dans de nombreuses eaux résiduelles issues des industries diverses (pharmaceutique, chimique, agroalimentaire, pétrochimique etc). C'est un polluant modèle assez utilisé dans la littérature.

TABEAU 6.12 – Propriétés physico-chimique du phénol[PICHARD, 2005].

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Forme physique	solide cristallisé sous forme d'aiguilles
Représentation	HO— 
Masse molaire [g.mol ⁻¹]	94.11
Volume molaire [cm ³ .mol ⁻¹]	90
Point d'ébullition à pression atmosphérique [°C]	181
Solubilité dans l'eau [mg.L ⁻¹]	Soluble dans l'eau à raison de 8.7% en poids à 25°C(925 mol.m ⁻¹) et en toutes proportions à 66°C. Il est aussi soluble dans de nombreux solvant organiques usuels, notamment l'éthanol, l'éther et oxyde de diéthyle
Point de fusion [°C]	41
Densité (liquide) [g.m ⁻³]	1.049
Densité(vapeur) [g.m ⁻³]	3.24
Densité (solide) [g.m ⁻³]	1.071

Les paramètres détaillées des données d'entrées exploités lors des simulations sont donnés en Annexe A.2.

Les résultats présentés sur Figure 6.51, sont obtenus en maintenant la concentration des molécules de H₂O fixe ($Z_{act} = 0.0055 \text{ \AA}^{-3}$) et en faisant varier la concentration du phénol. En modifiant le paramètre d'Adams, on modifie le potentiel chimique et donc l'activité chimique du Phénol.

Les différentes configurations qui sont présentées sur Figure 6.51, donne une faible adsorption du phénol à T = 298K pour cet adsorbant étudié. Pour les molécules qui sont proches du feuillet de graphène dans la porosité, la molécule plane de phénol a tendance à s'orienter parallèlement à la surface. [EFREMENKO et SHEINTUCH, 2006] ont obtenu le même phénomène à T = 298K par la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ceci est dû au fait que les interactions entre les molécules de H₂O et du phénol deviennent négligeables proche de la surface des pores. Par conséquent, le phénol adopte la conformation qui est énergiquement favorable lorsqu'il se trouve proche la surface.

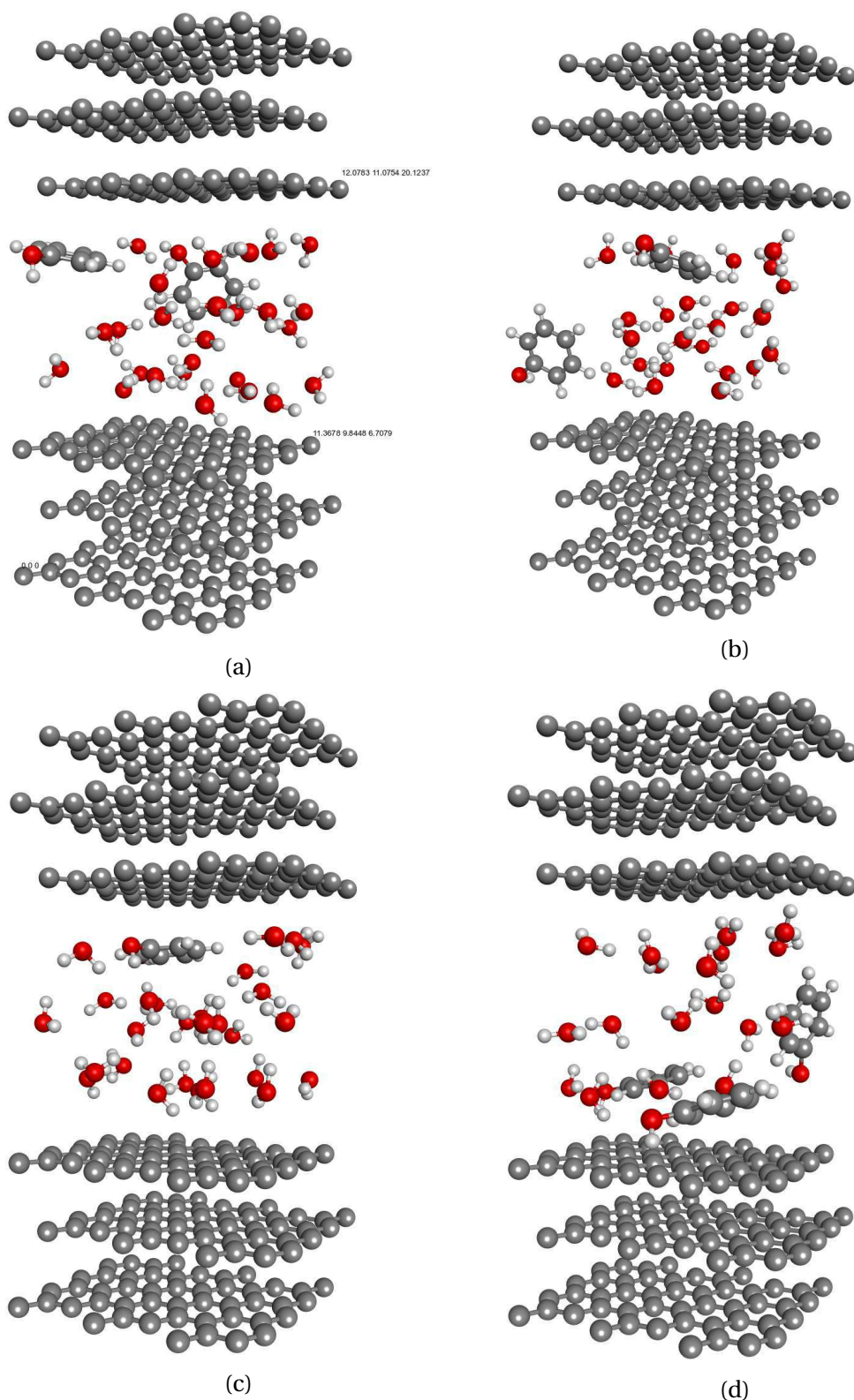


FIGURE 6.51 – Différentes configurations de l'adsorption dans le cas du mélange phénol/ H_2O , $T=298$ K dans le CG13 : a) $B=13$ ($-4.875 \text{ kJ.mol}^{-1}$), b) $B=10$ ($-12.308 \text{ kJ.mol}^{-1}$), c) $B=8$ ($-17.264 \text{ kJ.mol}^{-1}$) et d) $B=6$ ($-22.22 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, il était question d'étudier le processus d'adsorption dans des structures carbonées nanoporeuses, à partir du programme qui a été implémenté. Cette étude,

nous a permis de mettre en évidence, l'effet de la température, la taille et la distribution de la porosité, et la taille de la molécule sur le processus d'adsorption.

Une croissance de la densité des molécules adsorbées est observée quand la température diminue.

Quant à la chaleur isostérique, la croissance est observée lorsque l'adsorption se fait dans des structures carbonées à porosité lamellaire. Mais dans des carbones amorphes celle-ci décroît.

Différentes structures ont été étudiées afin d'avoir l'influence de la forme, la taille et la distribution de la porosité. De nos résultats, nous avons trouvé que ce soit dans le cas de l'adsorption des molécules avec ou sans polarité, que le CT_{8-12} issus de nos simulations et dont la porosité est supérieure à 6 Å et inférieure à 10 Å, permettait d'avoir une meilleure adsorption.

Enfin, les résultats présentés dans le cas des mélanges restent préliminaires, il y a encore des questions auxquelles il faut répondre. Des travaux supplémentaires sont nécessaires pour compléter cette approche adoptée, pour la réalisation de l'adsorption numérique dans le cas de mélange par la méthode Monte Carlo Grand Canonique. Comme nous l'avons mentionné dans l'état de l'art présenté à la Partie II, il sera utile de bien explorer la sélectivité du phénol dans le milieu aqueux (c'est à dire la compétition entre l'eau et le phénol).

Ces études devront permettre de mieux définir les paramètres qui peuvent influencer le processus d'adsorption dans le cas du mélange et de valider pour un type de micropolluants la structure modèle la mieux adaptée qui offrirait une meilleure adsorption.

- 124

- MOUAHID, A. 2010, *Mise au point d'un dispositif couple manometrique calorimetrique pour l'etude de l'adsorption de fluides supercritiques dans des milieux microporeux et mesoporeux*, thèse de doctorat, L'Université de Pau et des Pays de l'Edour. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00573997/document>. 102
- NAUMOV, S., R. VALIULLIN, J. KÄRGER et P. A. MONSON. 2009, «Understanding adsorption and desorption processes in mesoporous materials with independent disordered channels», *Phys. Rev. E*, vol. 80, doi : 10.1103/PhysRevE.80.031607, p. 031 607. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.80.031607>. 87
- NEIMARK, A. V., P. I. RAVIKOVITCH, M. GRÜN, F. SCHÜTH et K. K. UNGER. 1998, «Pore sana analysis of mcm-41 type adsorbents by means of nitrogen and argon adsorption1», *Journal Of Colloid And Interface Science*, vol. 207, p. 159–169. URL http://sol.rutgers.edu/~aneimark/PDFs/DFT_MCM41_JCIS_98.pdf. xiv, 86, 89
- NICHOLSON, D. 1999, «A simulation study of energetic and structural heterogeneity in slit-shaped pores», *Langmuir*, vol. 15, n° 7, doi :10.1021/la981143q, p. 2508–2515. URL <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la981143q>. 87
- PICHARD, A. 2005, «Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Phénol», *INERIS*. xiv, 121
- PIKUNIC, J., C. CLINARD, N. COHAUT, K. E. GUBBINS, J.-M. GUET, R. J.-M. PELLENG, I. RANNOU et J.-N. ROUZAUD. 2003, «Structural modeling of porous carbons : constrained reverse monte carlo method», *Langmuir*, vol. 19, n° 20, doi :10.1021/la034595y, p. 8565–8582. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la034595y>. xiv, 97
- PIKUNIC, J., P. LLEWELLYN, R. PELLENG et K. E. GUBBINS. 2005, «Argon and nitrogen adsorption in disordered nanoporous carbons :simulation and experiment», *Langmuir*, vol. 21, n° 10, doi :10.1021/la047165w, p. 4431–4440. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la047165w>, pMID : 16032857. 98, 111
- POTOFF, J. J. et J. I. SIEPMANN. 2001, «Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen», *AIChE Journal*, vol. 47, n° 7, doi :10.1002/aic.690470719, p. 1676–1682, ISSN 1547-5905. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690470719>. xiv, 106
- PUIBASSET, J. 2007, «Adsorptiondesorption hysteresis of simple fluids confined in realistic heterogeneous silica mesopores of micrometric length : A new analysis exploiting a multiscale monte carlo approach», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 127, n° 15, doi :10.1063/1.2790423, p. 154 701–, ISSN 0021-9606. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.2790423>. 87
- PÉREZ-SÁNCHEZ, G., D. GONZÁLEZ-SALGADO, M. M. P. NEIRO et C. VEGA. 2013, «Fluid-solid equilibrium of carbon dioxide as obtained from computer simulations of several popular potential models : The role of the quadrupole», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, n° 8, doi :10.1063/1.4792443, p. 084 506. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.4792443>. 106
- RADA, Z. H., H. R. ABID, J. SHANG, H. SUN, Y. HE, P. WEBLEY, S. LIU et S. WANG. 2016, «Functionalized uio-66 by single and binary (OH)₂ and NO₂ groups for uptake of CO₂ and CH₄», *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 55, n° 29, doi :10.1021/acs.iecr.5b04061, p. 7924–7932. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04061>. 102
- RÖCKEN, P. et P. TARAZONA. 1996, «Capillary condensation in structured pores», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 105, n° 5, doi :10.1063/1.472072, p. 2034–2043, ISSN 0021-9606. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.472072>. 87
- SMITH, W. R., WILLIAM R. SMITH, J. J. CARROLL et W. ZHU. 2017, *Improved Solvents for CO₂ Capture by Molecular Simulation Methodology*, chap. 8, John Wiley & Sons, Inc., ISBN 9781118938706, p. 147–160, doi :10.1002/9781118938706.ch8. URL <http://dx.doi.org/10.1002/9781118938706.ch8>. 106
- TIAN, Y. et J. WU. 2017, «Differential heat of adsorption and isosteres», *Langmuir*, vol. 33, n° 4, doi :10.1021/acs.langmuir.7b00004, p. 996–1003. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00004>, pMID : 28064481. 92, 98

- WU, H., J. CHEN et H. LIU. 2015, «Molecular dynamics simulations about adsorption and displacement of methane in carbon nanochannels», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n° 24, doi :10.1021/acs.jpcc.5b02436, p. 13 652–13 657. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02436>. 105
- XIANG, J., F. ZENG, H. LIANG, B. LI et X. SONG. 2014, «Molecular simulation of the ch₄/co₂/h₂o adsorption onto the molecular structure of coal», *Science China Earth Sciences*, vol. 57, n° 8, doi :10.1007/s11430-014-4849-9, p. 1749–1759, ISSN 1869-1897. URL <https://doi.org/10.1007/s11430-014-4849-9>. 114
- YONG, Z., V. MATA et A. E. RODRIGUES. 2000, «Adsorption of carbon dioxide on basic alumina at high temperatures», *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 45, n° 6, doi :10.1021/je000075i, p. 1093–1095. URL <http://dx.doi.org/10.1021/je000075i>. 110

Quatrième partie

Approche expérimentale : outils, méthodes et résultats

Chapitre 7

Intercalation par voie électrochimique : méthodes de synthèse et caractérisation

Les carbones adsorbants amorphes développent des surfaces spécifiques et des volumes micro/mésoporeux élevés. La présence de groupes fonctionnels de surface, la distribution en taille et la morphologie des pores, liée à l'arrangement des domaines aromatiques, sont très complexes et très variables. Afin de mieux contrôler l'effet de la géométrie et de la taille des pores sur les propriétés adsorbantes d'un carbone, nous avons cherché à synthétiser des carbones modèles qui présentent une porosité lamellaire. Le contrôle de la distance interlamellaire est rendu possible par intercalation. Ainsi, dans ce chapitre après une brève présentation portant sur les travaux sur l'intercalation électrochimique dans les graphites/HOPG, nous présentons la méthode de synthèse et la caractérisation des échantillons par voie électrochimique. Dans le but d'obtenir des graphites avec des distances interplanaires différentes.

7.1 État de l'art

En raison de sa structure en feuillets faiblement liés et de son caractère amphotère, le graphite peut former une multitude de composés d'intercalation avec des espèces électropositives (donneur d'électrons) ou électronégatives (accepteur d'électrons). Différentes méthodes sont présentes dans la littérature pour faire l'intercalation : elle peut être faite en phase vapeur, en phase liquide ou bien par voie électrochimique.

Le tout premier matériau d'intercalation dans le graphite a été découvert en 1926 par Fredenhagen et Cadenbach avec les métaux sous une action directe de la vapeur d'un métal sur le graphite [FREDENHAGEN et CADENBACH, 1926]. Ils ont pu synthétiser des composés binaires tels que le KC_8 , RbC_8 et CsC_8 par action du Potassium, Rubidium et du Césium sur le graphite, ce qui conduit à des distances interplanaires qui valent respectivement 5.35, 5.62 et 5.92 Å [HÉROLD et LAGRANGE, 2003]. Ces mêmes auteurs ont montré qu'il est aussi possible de former les composés de KC_8 , RbC_8 et CsC_8 par action du Potassium, Rubidium et du Césium sur le graphite en phase liquide. Toutefois, l'usage de ces méthodes requiert que les espèces utilisées pour l'intercalation puissent avoir un point de fusion bas et une tension vapeur élevée afin de maintenir la température suffisamment basse et éviter la formation de carbure [FAUCHARD, 2014].

Par voie électrochimique il est montré dans la littérature que le lithium peut s'intercaler par décharge galvanostatique ($i=\text{constante}$) d'une cellule graphite/Lithium [BESSENHARD, 1976; YAZAMI et TOUZAIN, 1983]. Ce mécanisme est à la base du développement des batteries Lithium-ion. En fait, le métal intercalé dans tous les espaces interplans peut

en être éliminé par étape en formant des composés dit de stade n , quand 1 espace sur n espaces successifs est intercalé.

Ainsi comme présenté sur la Figure 7.1, l'intercalation dans le graphite se fait par "stade", celle-ci s'accompagne d'une légère augmentation de la distance interplanaire de 3.355 à 3.706 Å, en raison de la petite taille de l'atome de Lithium [GUERARD et HEROLD, 1975].

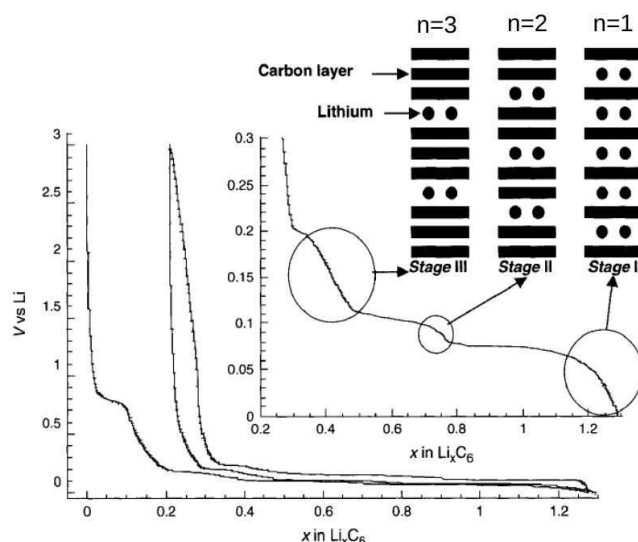


FIGURE 7.1 – Stades d'intercalation du Lithium dans le graphite observés sur un cyclage galvanostatique [EDUARDO J. BOTTANI, 2008].

Le processus d'intercalation du Lithium a été également mis en évidence dans les travaux de [YAZAMI et TOUZAIN, 1983] en utilisant la méthode de voltammétrie cyclique.

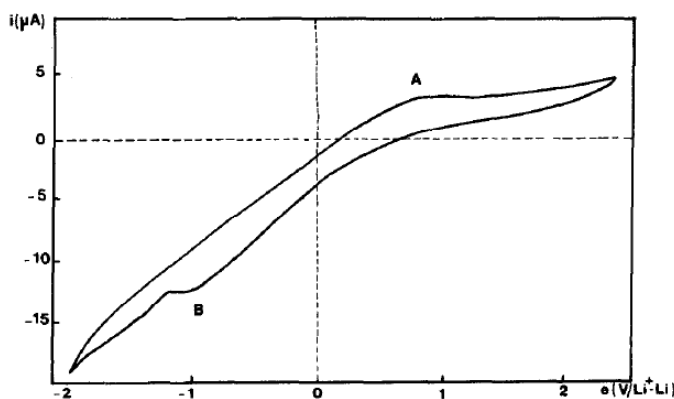


FIGURE 7.2 – Illustration de la VC d'un processus d'intercalation et de desintercalation dans le graphite : A desintercalation et B intercalation [YAZAMI et TOUZAIN, 1983].

Le Voltamogramme obtenu (Figure 7.2) contient deux pics : le pic A correspond à une desintercalation et le pic B à une intercalation du Lithium dans le graphite.

Les travaux menés par Cooper *et al.* [COOPER et collab., 2014b] montrent que ces pics d'intercalation ou de desintercalation correspondent respectivement à la réduction ou à l'oxydation de l'électrode de travail en graphite.

Ainsi, un graphite intercalé peut être décrit par trois paramètres : le stade n , sa périodicité p_i (dimension du motif qui se répète le long de l'axe c) et la distance interplanaire

d_i comme illustré sur la Figure 7.3. Toutes ces grandeurs sont liées par l'Equation 7.1.

$$p_i = d_i + (n - 1) \times d_0 \quad (7.1)$$

Avec $d_0 = 3.354 \text{ \AA}$ la distance interplanare du graphite.

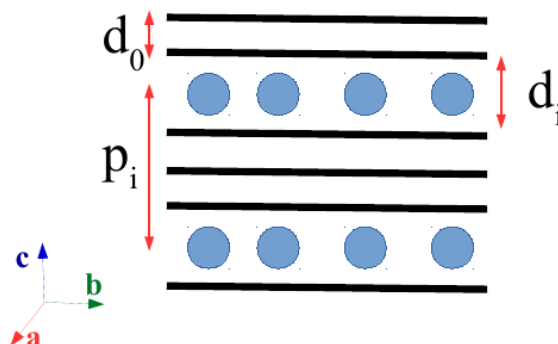


FIGURE 7.3 – Schéma illustrant la périodicité d'identité d'un matériau intercalé.

Dans le but d'obtenir des monofeuillets de graphène, Cooper *et al.* [COOPER et collab., 2014b] ont introduit par voie électrochimique des cations tétraalkylammonium dans les réseaux du HOPG et d'un bâtonnet de graphite "graphite rod" qu'ils ont ensuite exfoliés par ultrasons.

Sirisaksoontorn *et al.* [SIRISAKSOONTORN et collab., 2011] ont trouvé en intercalant le TetraButylAmmonium (TBA) dans les composés GIC (Graphite Intercalation compound) par voie électrochimique, que la conformation la plus favorable correspond à l'aplatissement des 4 liaisons (N-C) dans le même plan (Figure 7.4 (b)). Celle-ci permet d'avoir des distances interlamellaires de l'ordre de 0.47 nm.

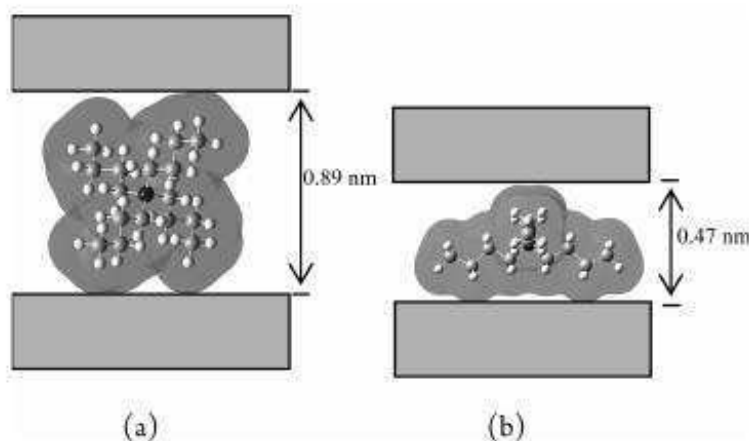


FIGURE 7.4 – Différentes conformations du TBA entre les feuillets de graphène [SIRISAKSOONTORN et collab., 2011].

Notons que ces études d'intercalation sont motivées par la recherche de nouveaux matériaux d'électrodes pour les batteries (intercalation du lithium), pour des supercondensateurs (intercalation d'ions tétraalkylammonium), l'exfoliation du graphite pour la production du graphène (intercalation d'ions tétraalkylammonium).

Dans cette étude, nous cherchons à créer des carbones nanoporeux lamellaires afin de comprendre l'influence de la taille des espacements dans les carbones présentant des pores de géométrie simple sur le phénomène d'adsorption.

Dans la section suivante nous décrivons le protocole d'intercalation des cations alkylammonium sur des structures carbonées lamellaires (graphite et HOPG), pour obtenir ces carbones à porosité lamellaire nanoporeux.

7.2 Système électrochimique envisagé

L'intérêt de cette méthode est de polariser négativement la surface des feuillets de façon à attirer le cation alkylammonium et donc aider à l'intercalation.

7.2.1 Solvant : 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

L'électrolyte est composé d'un sel dissous dans la NMP. En fait, la N-méthyl-2-pyrrolidone ou 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) dont la formule brute est C_5H_9NO , de structure moléculaire représentée sur la Figure 7.5, est un liquide incolore. Principalement utilisé comme solvant dans plusieurs domaines d'activités (pétrochimie, électronique, chimie, électrochimie, etc.) en raison de ses bonnes propriétés physiques (stabilité thermique, solvant polaire et aprotique¹ [BÉGIN et GÉRIN, 1999], faible volatilité). Elle est miscible avec l'eau et avec plusieurs solvants organiques (alcool, cétones, hydrocarbures aromatiques et chlorés). De plus, elle dissout un grand nombre de composés minéraux et organiques [FLICK, 1999]. Le tableau 7.1 regroupe quelques caractéristiques de la NMP et pour plus de détails sur ce solvant se référer aux documents ainsi cités [FLICK, 1999; TOXICOLOGIQUES, 2008].

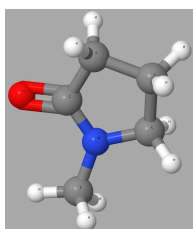


FIGURE 7.5 – Structure moléculaire du NMP.

TABEAU 7.1 – Caractéristiques du NMP.

Formule	Masse molaire	Point de fusion °C	Point d'ébullition °C	Miscibilité	Stabilité
C_5H_9NO	99.13 g.mol^{-1}	-24.4 à -23	202 à 204	dans l'eau (complète) et dans les solvants organiques	Stable Jusqu'à 315°C sous atmosphère inerte

7.2.2 Intercalant

Deux principaux composés d'intercalation ont été utilisés, il s'agit du TetraMethylAmmonium perchlorate (TMA) de formule chimique $(CH_3)_4N^+(ClO_4)^-$ et du TetraButylAmmonium tetrafluoroborate (TBA) de formule brute $(C_4H_9)_4N^+(BF_4)^-$ (Figure 7.6) dont les

1. **Solvant aprotique** est un solvant qui ne possède pas des atomes H liés à un atome électronégatif (N, O, S).

caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 7.2. Nous précisons qu'en terme de solubilité, le TBA se dissout facilement dans la NMP. Par contre, pour dissoudre complètement le TMA dans la NMP, il faut agiter la solution à l'aide d'un barreau aimanté pendant quelques minutes.

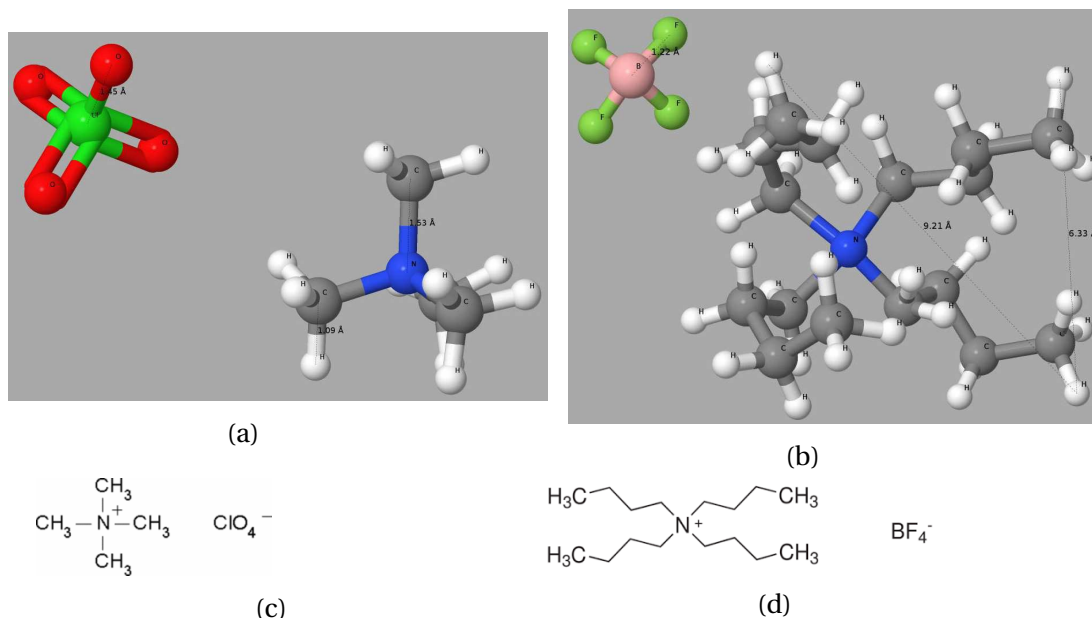


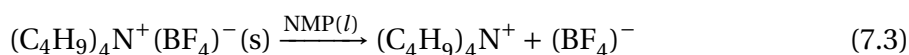
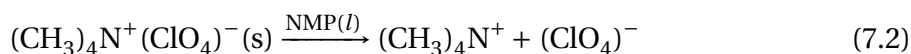
FIGURE 7.6 – Représentation 3D et simplifiée des différents intercalants : a, b) TetraMéthylAmmonium perchlorate et c, d) TetraButylAmmonium tetrafluoroborate.

TABEAU 7.2 – Caractéristiques du TMA [CHEMICALBOOK, 2016] et du TBA [BIOTECHNOLOGY, 2016].

Formule composante en solution	Masse molaire g.mol ⁻¹	Point de fusion °C	Solubilité
(CH ₃) ₄ N ⁺ Cl ⁻	173.593	300	eau, NMP
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ (BF ₄) ⁻	329.2746	159-162	eau, acétone éthanol, NMP méthane

Afin de confronter nos résultats à ceux trouvés dans la littérature, les quantités d'intercalant nécessaires (préalablement calculées) sont dissoutes dans 50ml de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) afin d'obtenir une concentration de 0.1mol.L⁻¹, la solution obtenue est celle utilisée dans la cellule d'électrochimie.

Les équations de mise en solution des composés (CH₃)₄N⁺(ClO₄)⁻ et (C₄H₉)₄N⁺(BF₄)⁻ dans du NMP sont données respectivement par les Équations (7.2) et (7.3). Ce sont ces cations qui vont être intercalés entre les feuillets de graphène lorsqu'ils sont polarisés négativement.



Pour les études électrochimiques, il est utile de connaître la fenêtre électrochimique (ou domaine de stabilité électrochimique) de l'électrolyte. En effet, ce domaine renseigne

sur la plage de potentiel dans laquelle il n'y a ni réduction ni oxydation de l'électrolyte. Le domaine d'électroactivité a été déterminée sur le carbone vitreux (GC).

7.2.3 Matériaux hôtes

L'intercalation a été réalisée sur deux types de structure carbonée : le Graphite rod (Grade 1 Spec-Pure) qui se présente sous la forme de cylindre de dimension 4.6 (Diamètre) × 304 (Longueur) mm et le HOPG (Grade SPI-2) la forme d'un parallélépipède de dimension 5 (Longueur) × 5 (Largeur) × 1 (Hauteur) mm. Ces structures sont toutes fournies par la société SPI Supplies (West Chester, PA, USA).

7.2.4 Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour réaliser l'intercalation est constituée de trois électrodes dont une électrode de travail (WE) (HOPG ou Graphite rod), une électrode de référence (RE) au calomel saturé (ECS) et une contre-électrode (CE) de Platine (Figure 7.7). Le rôle du potentiostat (Figure 7.7b) dans cette cellule est d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la CE il en résulte un courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode [MAMACA, 2011].

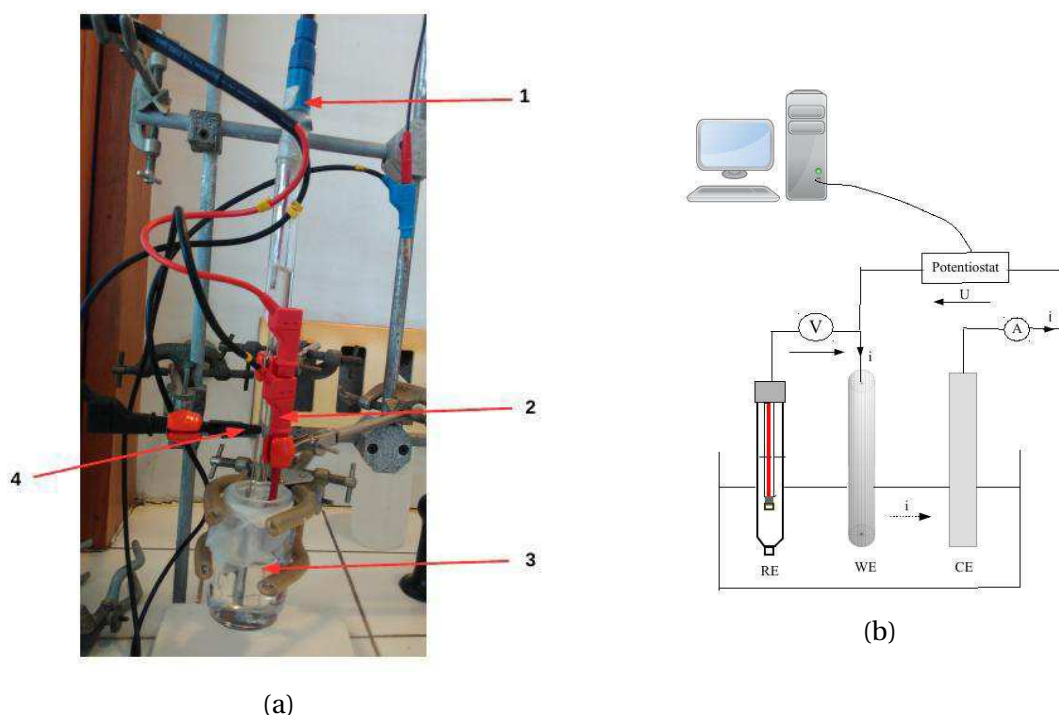


FIGURE 7.7 – Montage de la cellule électrochimique : a) 1 : l'électrode de référence (RE), 2 : l'électrode de travail (WE), 3 : la solution (intercalant + solvant (NMP)) et 4 : la contre électrode (CE) et b) le schéma simplifié.

Si l'on veut réaliser les réductions, les manipulations doivent se dérouler en atmosphère contrôlée et inerte. Pour ce faire la solution doit être préalablement dégazée par barbotage d'argon afin d'éliminer l'oxygène. Il est nécessaire de recouvrir le réacteur avec un couvercle.

Cette cellule est le siège de réactions, puisqu' elle s'accompagne d'une oxydation ou d'une réduction des espèces contenues dans l'électrolyte ou de l'électrode.

Au niveau de l'électrode de travail, la réaction électrochimique présentée suivant l'Equation 7.4 est celle qui est établie dans les conditions de la réduction (conditions cathodiques).



Dans les conditions de l'oxydation (conditions anodiques) c'est l'Equation 7.5 qui est établie.



Au cours des manipulations électrochimiques, la différence de potentiel imposée par le potentiostat va conduire à polariser l'électrode de travail soit positivement, soit négativement.

TABLEAU 7.3 – Affinité électronique (AE) et l'énergie d'ionisation (EI) du graphite

	AE eV	EI eV
Graphite	4.8	4.4

Lorsque l'électrode de travail est polarisée positivement (conditions anodiques), et pour un potentiel suffisamment élevé, la réaction anodique (Equation 7.6) correspondant à l'oxydation de l'électrode de travail. Dans ce cas elle attire les anions de la solution. L'intensité par convention est positive.



Avec EI l'énergie d'ionisation du graphite donnée dans le Tableau 7.3.

Par contre, lorsque l'électrode de travail est polarisée négativement (conditions cathodiques) jusqu'à un potentiel suffisamment cathodique la réaction donnée par l'Equation 7.7 correspond à la réduction de l'électrode de travail. Elle attire cette fois les cations. L'intensité mesurée est par convention est négative.



Avec AE l'affinité électronique du graphite donnée dans le Tableau 7.3.

C'est cette configuration qui est adoptée par la suite pour attirer les cations alkyl ammonium sur la surface chargée négativement du carbone situé à l'électrode de travail.

7.2.5 Techniques électrochimiques utilisées

Pour les conditions électrochimiques, dans un premier temps nous nous sommes appuyés sur les travaux de [COOPER et collab., 2014b]. Les manipulations d'intercalations réalisées par ces auteurs sont fait aussi bien sur le graphite rod que sur le HOPG. L'électrode de HOPG utilisé au cours de leurs manipulations mesure approximativement $3 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}$. La contre électrode est en Platine et l'électrode de référence est Ag/AgClO₄. Ces électrodes sont montées dans une solution de 0.1M dans la NMP. Les balayages de voltamétrie cyclique se font à une vitesse de 0.1V.s⁻¹ entre -4V à 0V/Ag/AgClO₄ ($E_{\text{AgCl/Ag}}^0 = 0.234 \text{ V/ENH}$). Ainsi, pour confronter nos résultats de synthèses aux travaux de [COOPER et collab., 2014b], les deux principales techniques qui ont été exploitées pour faire l'intercalation sont : la Voltamétrie cyclique (VC) et Chronoampérométrie (CA).

7.2.5.1 Voltamétrie Cyclique (VC)

La Voltammétrie cyclique est une technique qui consiste à soumettre l'électrode à des cycles de balayage en potentiel entre deux limites [$U_{\min}$ - $U_{\max}$] avec une vitesse de balayage exprimée en mV/s, et de mesurer simultanément le courant généré. Dans cette étude, la VC nous montre au delà de quel potentiel il apparaît une réduction ou une oxydation des espèces présentes dans l'électrolyte étudiées. Cette technique permet de définir également la fenêtre électrochimique de la cellule. Les résultats d'une expérience de VC sont représentés sous la forme de Voltamogramme cyclique, ce Voltamogramme n'est rien d'autre que la courbe qui donne l'intensité (I) du courant en fonction de la différence de potentiel (E) ($I = f(E)$).

La VC est une technique très exploitée dans l'étude du comportement des espèces en solution et aussi pour des processus qui ont à l'interface de l'électrode de travail/électrolyte. Cette étape a été primordiale pour la synthèse des échantillons réalisés. En effet, la VC permet de définir à quel potentiel se positionner pour intercaler les cations tétraalkylammonium dans l'électrode de travail.

7.2.5.2 Chronoampérométrie (CA)

En général, la méthode de chronoampérométrie ou méthode potentiostatique consiste à imposer un potentiel à l'électrode de travail pendant un temps t et à suivre la variation du courant qui en résulte. Le chronoampérogramme obtenu représente la variation du courant en fonction du temps. Dans le cadre de ce travail, elle est faite après avoir défini le potentiel d'intercalation par VC. Cette méthode a des conditions cinétiques différentes par rapport à la VC, puisque le potentiel est imposée, et dans certaines conditions on peut espérer un meilleur contrôle des processus électrochimiques.

7.2.6 Appareillage pour la caractérisation électrochimique

Les mesures d'électrochimiques ont été faites sur deux types d'appareillages disponibles au laboratoire² à savoir : le multipotentiostat/galvanostat VMP1 de la marque Biologic et un potentiostat/galvanostat Autolab de la marque Metrohm. Pour réaliser les mesures, la cellule montée est reliée à ces appareils (Potentiostat/galvanostat) qui sont pilotés par des ordinateurs via différents logiciels (le logiciel EC-lab pour le VMP1 et le logiciel Nova 2.1 pour le Potentiostat/galvanostat Autolab) (Figure 7.7b).

— VMP1

Les toutes premières mesures d'intercalation ont été faites sur un Potentiostat/galvanostat à 16 voies VMP1. Il est utilisé sur des plages de courant comprises entre 1 μ A et 1 A, avec un minimum de résolution de 3 pA. Ce type de potentiostat peut être utilisé sur une gamme de potentiel de ± 10 V.

— Autolab

Le type de potentiostat Autolab utilisé est le PGAST204 [METROHM], couplé à un booster à 10A. C'est un potentiostat qui permet de réaliser des techniques standard de l'électrochimie. Il peut être utilisé sur une gamme de potentiel de ± 10 V comme le VMP1. Ce qui permet d'atteindre les courants élevés que nous pouvons obtenir dans les expériences d'intercalation.

2. <http://www.icmn.cnrs-orleans.fr/?Electrochimie-cyclage&lang=fr>

7.3 Résultats de l'intercalation du TMA et du TBA dans le Graphite rod/HOPG

Pour synthétiser des structures carbonées possédant une porosité de forme lamellaire, en contrôlant la distance entre les feuillets, Nous avons cherché à intercaler les cations alkylammonium. Pour l'électrode de HOPG, nous avons découpé une lamelle de dimensions $1 \times 5 \times 1 \text{ mm}$. L'épaisseur de la lamelle correspond à l'épaisseur de la plaquette de HOPG telle que livrée par le fournisseur. Par contre la largeur de 1 mm a été choisie afin qu'elle soit adaptée pour les caractérisations par diffusion des rayons X des échantillons.

7.3.1 Voltammétrie cyclique

Les premières manipulations ont consisté à faire l'intercalation du TMA et par suite du TBA dans le graphite rod et le HOPG. **Dans toute la suite, toutes les valeurs de potentiels sont exprimés en fonction de l'électrode de référence ECS ($E_{\text{ECS}}^0 = 0.25 \text{ V/ENH}$).**

Graphite rod

Un balayage en potentiel entre 0 et -4 V a été réalisé à la vitesse de 100 mV.s^{-1} (Figure 7.8). D'après les travaux de [COOPER et collab., 2014b], cette fenêtre de balayage est suffisante pour détecter l'intercalation éventuelle du TMA et du TBA. Dans ces conditions, il apparaît des pics d'oxydation vers -0.5 V en polarisation (+). Ces pics deviennent de plus en plus anodiques avec l'augmentation du nombre de cycles. Ils sont présents aussi bien dans le cas de l'utilisation du TMA (Figure 7.8a) que celle du TBA (Figure 7.8b). Cependant, en polarisation (-) aucun pic n'est observé, on ne constate qu'une décroissance du courant cathodique qui semble correspondre à un comportement uniquement résistif de l'électrode de graphite rod.

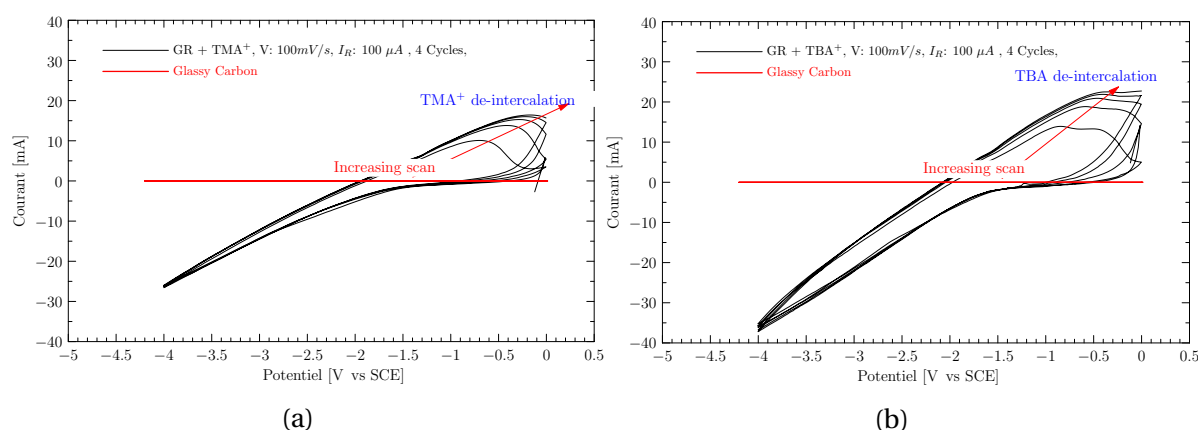


FIGURE 7.8 – Intercalation dans du graphite rod, par voltammétrie cyclique dans 0.1 mol.L^{-1} de NMP, et une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} du : a) TMA^+ et b) TBA^+ .

Par ailleurs, en tant que référence, la VC a été réalisée sur un fragment de carbone vitreux. Comme attendu elle ne présente ni le pic d'intercalation ni le pic de desintercalation. Ceci est dû au fait que le carbone vitreux (GC) n'a pas de porosité ouverte. De plus, le voltammogramme obtenu sur le GC nous permet de vérifier la stabilité de l'électrolyte (NMP + alkylammonium) dans la fenêtre électrochimique.

En comparaison avec les travaux de [COOPER et collab., 2014b], dans les mêmes conditions électrochimiques (Section 7.2.5), ces auteurs trouvent dans le graphite rod en plus du pic d'oxydation, un pic de réduction à -1.4mA (intercalation du TetraEthylammonium (TEA)).

Dans notre cas le pic d'oxydation observé pourrait être attribué à la libération d'impuretés chimiques initialement présentes, qui s'oxyderaient au cours des cycles. Bien que les voltammogrammes ne témoignent pas d'un phénomène d'intercalation (absence de pic de réduction), l'échantillon subit visiblement une modification de sa texture (gonflement) comme le montre la Figure 7.9.



FIGURE 7.9 – Intercalation du TMA dans le Graphite rod

Pour conclure sur les modifications structurales, la caractérisation par diffusion/diffraction des rayons X est indispensable. Les résultats sont présentés dans la Section 8.5.1.

Puisque pour le graphite rod l'intercalation est visiblement gênée par la présence d'impuretés chimique, nous avons préféré mener d'autres études sur un HOPG en modifiant les conditions de réduction/oxydation en CA ou en VC.

HOPG

Les balayages en VC ont été réalisés entre 0 et -4.2V . Les différents cycles font apparaître deux pics, que ce soit dans le cas de l'intercalation du TMA (Figure 7.10a), ou du TBA (Figure 7.10b).

En polarisation (-) le pic d'intercalation est observé vers -3.25V pour le TMA et vers -3.5V pour le TBA.

En polarisation (+) le pic de desintercalation apparaît vers -1V (TMA et TBA). Ces pics sont de plus en plus anodiques avec l'augmentation du nombre de cycle.

Dans les travaux de [COOPER et collab., 2014b], ces pics d'intercalation apparaissent, en polarisation (-) à -2.5V pour le TMA et à -3V pour le TBA, en polarisation (+) ces pics

de desintercalation apparaissent vers -0.9V .

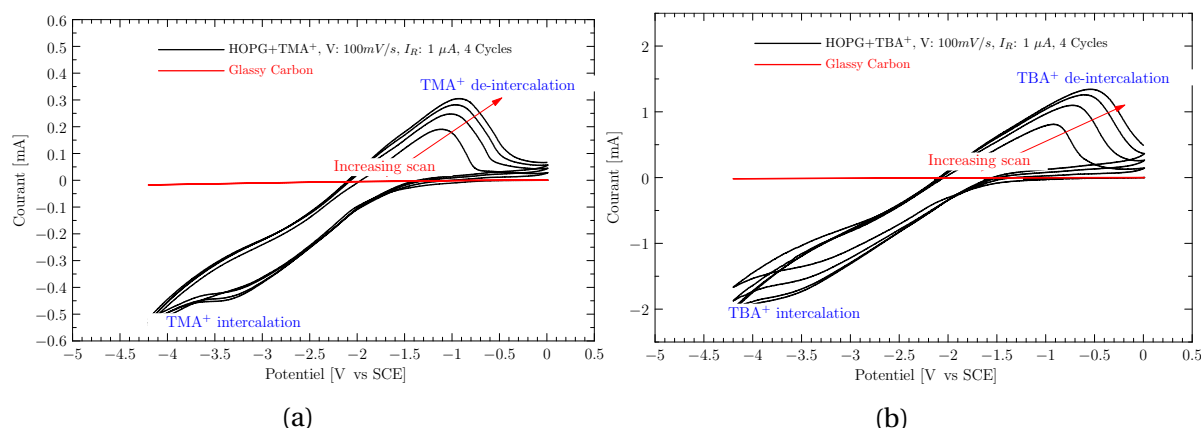


FIGURE 7.10 – Intercalation dans le HOPG, par voltammétrie cyclique dans 0.1 mol.L^{-1} de NMP, et une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} du : a) TMA^+ et b) TBA^+

Les résultats obtenus dans les mêmes conditions électrochimiques du TMA et du TBA sont donc légèrement différents de ceux obtenus par [COOPER et collab., 2014b]. Ces différences de valeurs observées sont dues au fait que les surfaces accessibles pour l'intercalation de nos échantillons ne sont pas identiques. Toutefois, ce que nous retenons c'est que dans le HOPG, il y a effectivement intercalation et desintercalation des cations alkylammonium, ce phénomène est indépendant de la taille de l'échantillon utilisé.

Il est à noter que les cycles de VC ne se superposent pas. On assiste à une croissance des pics d'intercalation ou de desintercalation. Cette croissance traduit en fait la modification de la structure de l'électrode de travail suite à l'intercalation.

En conclusion pour le HOPG et contrairement au graphite rod, les mesures en VC ont montrés qu'il existe des valeurs de potentiels pour lesquelles les cations s'intercalent et se desintercalent entre les feuillets de graphène. Il semblerait que l'intercalation soit facilitée avec l'augmentation du nombre de cycles, car les pics se décalent en potentiel. La surface accessible doit être de plus en plus grande.

Par la suite, l'intercalation du TMA et du TBA dans le HOPG a été réalisée en chronoampérométrie en se plaçant au potentiel d'intercalation. Ceci dans l'optique d'avoir une cinétique d'intercalation plus contrôlée.

7.3.2 Chronoampérométrie sur HOPG

Sur un nouvel échantillon de HOPG, nous nous sommes placés sur le potentiel d'intercalation trouvé en VC soit à $U = -3.25 \text{ V}$ (TMA) et à $U = -3.5 \text{ V}$ (TBA). Les chronoampérogrammes de la Figure 7.11 ont été obtenus en maintenant le potentiel pendant $t = 1000 \text{ s}$.

Dans le cas du TMA, le courant cathodique croît très rapidement pour $t < 25$ secondes (point A), puis lentement pour $25 < t < 200 \text{ s}$, pour se stabiliser à une valeur importante de -0.86 mA (point B) pour $200 < t < 700 \text{ s}$. Une légère décroissance du courant est observée lorsque $t > 700 \text{ s}$.

Pour le TBA, le chronoampérogramme montre une forte croissance du courant pour $t < 25s$ suivi d'un pallier $I = -1mA$ ($25 < t < 40s$). Une légère baisse en courant est ensuite observée, avant d'atteindre une valeur maximale $I = -0.96mA$ ($t = 150s$). Lorsque cette valeur est atteinte nous avons une forte baisse en courant pour $t > 150s$.

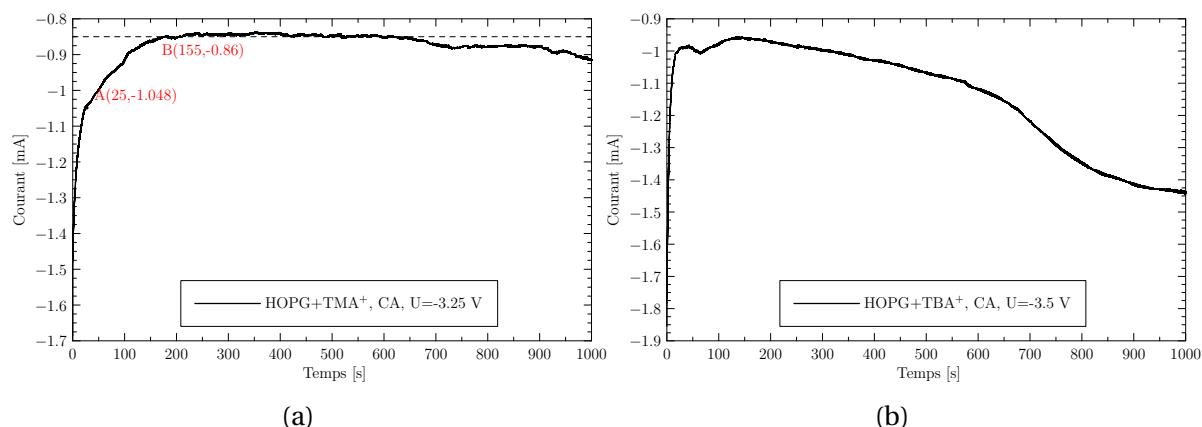


FIGURE 7.11 – Chronoampérométrie : a) TMA dans le HOPG effectué à $-3.25V$ pendant 1000 s et b) TBA dans le HOPG effectué à $-3.5V$ pendant 1000 s

De ces résultats, nous obtenons dans le cas du TBA, que le courant n'est pas stable pendant un temps très long. En effet, le cation TBA étant plus gros que le cation TMA, une polarisation plus longue peut conduire plus rapidement à la fracturation puis à l'exfoliation du matériau. Cette exfoliation nous l'avons constatée au bout de 2000 secondes. Ainsi, par la suite, la CA en polarisation (-) a été limitée à 1000 secondes.

Toutefois, que ce soit avec le TMA ou le TBA une différence des valeurs de courant est observée entre celles obtenues en voltammétrie et en chronoampérométrie. Ces valeurs de courant sont plus grandes dans le cas de la voltammétrie. Cet écart entre les valeurs d'intensité est lié à la vitesse de balayage imposée en VC, qui ne permet pas d'atteindre l'équilibre lors du transfert des électrons entre électrolyte et l'électrode au cours du balayage. Néanmoins, que l'on soit en CA ou en VC nous retenons que si les conditions cathodiques sont établies, nous observons une augmentation du courant, qui met en évidence l'intercalation du cation TMA et du TBA dans l'électrode de HOPG.

Par la suite, nous avons cherché à savoir s'il était possible de changer la conformation des cations dans l'espace interlamellaire, en passant en polarisation (+).

7.3.3 Intercalation/desintercalation en VC sur HOPG

Afin de voir l'effet du nombre de cycles sur l'intercalation du TBA nous avons fait jusqu'à 28 balayages en VC (0 et $-4.8V$ VC, Vitesse= $100mV.s^{-1}$, I Range= $1mA$). La Figure 7.12, présente le voltamogramme d'un échantillon de HOPG sur lequel on a effectué une succession de cycles. Le pic d'intercalation apparaît vers $-3.20V$ et le pic de desintercalation vers $-0.5V$. Ces pics sont de moins en moins repérables quand le nombre de cycles augmente.

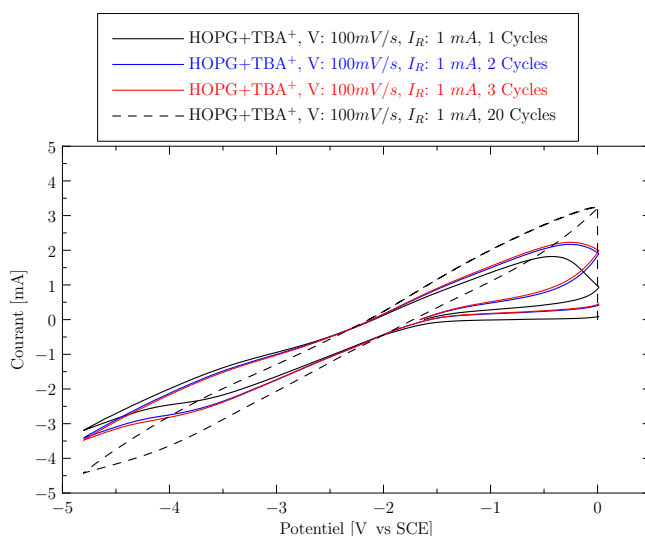


FIGURE 7.12 – Influence du nombre de cycle sur l'intercalation du TBA dans le HOPG

Au cours d'un cycle, il est possible que la desintercalation ne soit que partielle. Cela explique qu'après un grand nombre de cycle l'intercalation soit bloquée i.e que le système a atteint son état de saturation.

7.3.4 Intercalation/desintercalation en CA sur HOPG

7.3.4.1 Polarisation direct

Polarisation (-) $U=-3.2V$ / $t=1000s$; Polarisation (+) $U=0.1 V$ / $t=5000s$;

Dans un premier temps nous avons placé le HOPG au potentiel d'intercalation (-3.2V) pendant 1000s puis au potentiel de desintercalation pendant 5000s (Figure 7.13).

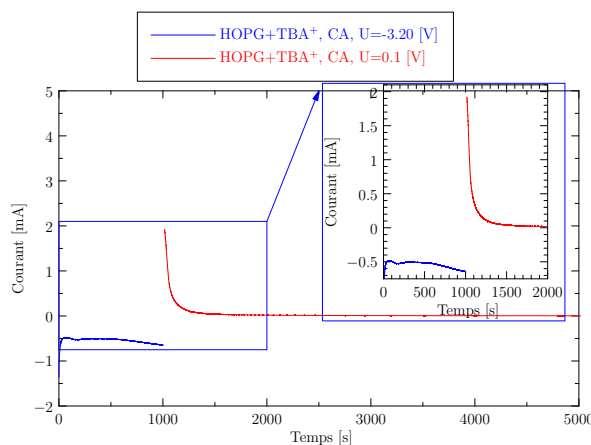


FIGURE 7.13 – HOPG + TBA, CA pendant 1000 s polarisation négative et 5000 s polarisation positive

En polarisation (-) l'allure du chronoampérogramme est identique à celui observé sur la Figure 7.11b. À savoir une brusque augmentation du courant qui atteint une valeur maximale de $-0.5mA$ à $t = 100s$. Lorsque $t > 250s$ nous avons une fois de plus une baisse de l'intensité qu'on attribue à la dégradation du matériau. Dans le cas de la polarisation (+) nous obtenons une décroissance rapide en courant qui se stabilise à $0mA$ au bout de $2000s$.

7.3.4.2 Balayage puis polarisation

2VC, [-4.8V -0.5V]; Polarisation (-) U=-3.2V/ t=1000s; Polarisation (+) U=0.1 V/ t=1000s;

Nous avons réalisé deux balayages en tensions (VC) (Figure 7.14a) avant de polariser l'échantillon en CA (Figure 7.14b). Les voltamogrammes ont la même allure que ceux réalisés précédemment (Section 7.3.1). En polarisation (-) le courant atteint une valeur maximale de -0.6mA . Cette valeur en courant est stable jusqu'à un temps de CA de 400s. Une forte décroissance en courant apparaît dès que $t > 400\text{s}$. Dans ces conditions en polarisation (+) la stabilisation en courant à 0mA est beaucoup plus rapide que ce que nous avons obtenue précédemment (Figure 7.13).

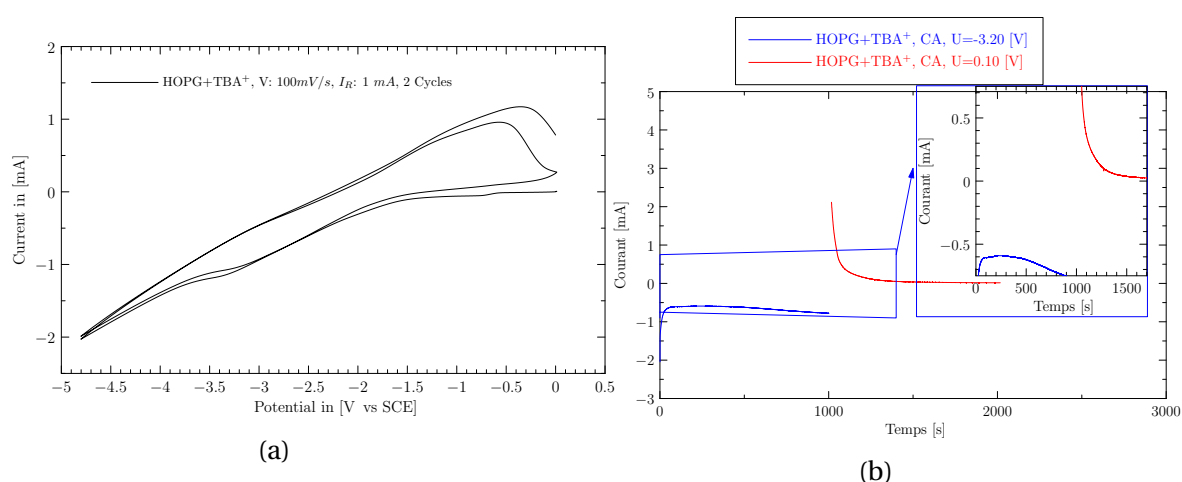


FIGURE 7.14 – Intercalation du TBA^+ dans le HOPG (solution de 0.1 mol.L^{-1} dans 50ml de NMP) : a) 2 VC une vitesse de balayage de 100 mV.s^{-1} et b) CA pendant 1000 secondes.

4VC, [-4.8V -0.5V]; 2 CA Polarisation (-) U=-3.2V/ t=1000s; Polarisation (+) U=0.1 V/ t=1000s;

La réversibilité du phénomène d'intercalation/desintercalation a été étudié en effectuant dans les conditions suivantes : 4 balayages en VC puis deux CA successifs.

Le voltamogramme de la Figure 7.15a ayant été réalisé dans les mêmes conditions électrochimiques, il est identique à celui réalisé précédemment (Figure 7.10b), à savoir qu'il présente des pics d'intercalation en polarisation (-) et des pics de desintercalation en polarisation (+).

Le chronoampérogramme réalisé après 4 VC (Figure 7.15b), est semblable à celui appliqué directement sur le HOPG (sans VC préalable) (Figure 7.13). Cependant, en conditions cathodiques (-), la stabilité du courant a lieu autour de -0.9mA (pour 4 VC préalables) au lieu de -0.6mA si 2 VC au préalable et -0.5mA si CA direct.

En condition anodique (+) la valeur du courant maximale où l'on obtient une décroissance est de 2mA pour 2 cycles et 3.5mA pour 4 cycles.

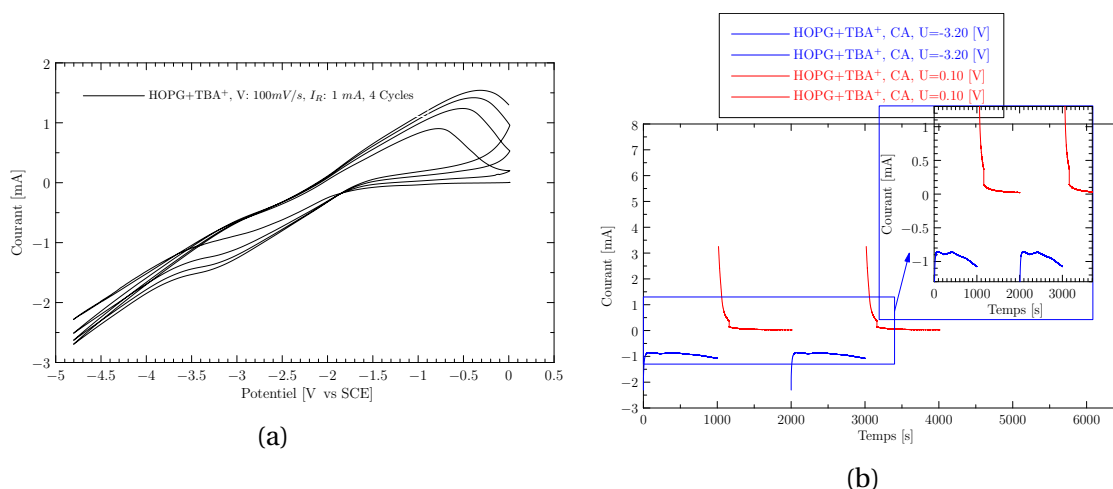


FIGURE 7.15 – HOPG + TBA : a) 4 VC et b) Changement de polarité durant CA pendant 1000 secondes.

Le fait d'avoir fait plusieurs cycles avant de réaliser la chronoampérométrie sur le même échantillon, a engendré le décalage du courant de stabilité en conditions cathodiques, et le maximum du courant en conditions anodiques. De plus dans ces conditions anodiques, la décroissance ne se fait pas de manière continue. Cette discontinuité a été mise en évidence après avoir répété deux fois la chronoampérométrie (Figure 7.15b).

Conclusion

L'électrochimie a été utilisée comme méthode de préparation de nos échantillons et elle a également permis de vérifier que l'intercalation avait lieu. Bien que différentes méthodes électrochimiques existent, les principales qui ont été utilisées sont : la méthode de voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Les manipulations d'intercalation réalisées sur le graphite rod et le HOPG, nous ont permis de vite exclure le graphite rod dont nous disposons comme matériau de base pour l'intercalation. La caractérisation chimique et structurale du graphite rod n'a pas été réalisée finement, il est possible que cet échantillon ait une structure hétérogène avec la présence d'un liant. Ceci rend l'intercalation par voie électrochimie délicate.

Par rapport aux conditions d'intercalation explorées par [COOPER et collab., 2014b], les potentiels d'intercalation des cations alkylammonium dans le HOPG sont compris entre -3 V et 3.5 V, ils sont comparables à ceux trouvés dans la publication de [COOPER et collab., 2014a].

Pour le HOPG, toutes les méthodes ont montré une expansion du volume de l'échantillon. Le nombre de balayage en VC réalisé avant la CA (-) a tendance à augmenter la valeur du courant cathodique, ce qui laisse supposer que l'on intercale davantage. D'ailleurs, en faisant un nombre de balayage en VC très grand on arrive à saturer le HOPG. Cette saturation a été mise en évidence par la disparition des pics d'intercalation en polarisation (-) et des pics de desintercalation en polarisation (+).

Cependant, pour avoir plus d'informations sur le degré de modification, les caractérisations par diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles ont été indispensables. Ainsi, dans le Chapitre 8 après une description de la méthode de caractérisation par diffusion/diffraction des rayons X, il s'en suivra les différents résultats des matériaux de base (graphite rod et HOPG) et des échantillons intercalés qui ont été présentés dans ce chapitre.

Bibliographie

- BÉGIN, D. et M. GÉRIN. 1999, *La substitution des solvants par la N-méthyl-2-pyrrolidone*, Université de Montréal, Faculté de médecine, Département de santé environnementale et santé au travail. URL <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/B-058.pdf>. 132
- BESSENHARD, J. 1976, «The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and nr4-graphite intercalation compounds in organic electrolytes», *Carbon*, vol. 14, n° 2, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(76\)90119-6](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(76)90119-6), p. 111 – 115, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622376901196>. 129
- BIOTECHNOLOGY, S. C. 2016, *Fiche de données de sécurité : Tetrabutylammonium tetrafluoroborate*. URL <http://datasheets.scbt.com/sds/eghs/fr/sc-253658.pdf>. xiv, 133
- CHEMICALBOOK. 2016, *Tetramethylammonium Perchlorate Basic Information*. URL http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB1211863_EN.htm. xiv, 133
- COOPER, A. J., M. VELICKY, I. A. KINLOCH et R. A. DRYFE. 2014a, «On the controlled electrochemical preparation of r4n+ graphite intercalation compounds and their host structural deformation effects», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 730, doi :<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.07.025>, p. 34 – 40, ISSN 1572-6657. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665714003117>. 143
- COOPER, A. J., N. R. WILSON, I. A. KINLOCH et R. A. DRYFE. 2014b, «Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations», *Carbon*, vol. 66, n° 0, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.009>, p. 340 – 350, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313008488>. 130, 131, 135, 137, 138, 139, 143
- EDUARDO J. BOTTANI, J. M. D. T. 2008, *Adsorption by carbons*, 1^{re} éd., Elsevier, ISBN 0080444644,9780080444642. xi, 130
- FAUCHARD, M. 2014, *Intercalation d'alliages or-potassium et calcium-lithium dans des structures carbonées de basse dimensionnalité*, thèse de doctorat, Université de Lorraine. URL http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2014_0140_FAUCHARD.pdf. 129
- FLICK, E. W. 1999, *Industrial Solvents Handbook*, 5^e éd., William Andrew, ISBN 9780815514138,0-8155-1413-1. 132
- FREDENHAGEN, K. et G. CADENBACH. 1926, «Die bindung von kalium durch kohlenstoff», *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 158, n° 1, doi :[10.1002/zaac.19261580122](https://doi.org/10.1002/zaac.19261580122), p. 249–263, ISSN 1521-3749. URL <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19261580122>. 129
- GUERARD, D. et A. HEROLD. 1975, «Intercalation of lithium into graphite and other carbons», *Carbon*, vol. 13, n° 4, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(75\)90040-8](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(75)90040-8), p. 337 – 345, ISSN 0008-6223. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622375900408>. 130
- HÉROLD, C. et P. LAGRANGE. 2003, «Composés d'intercalation du graphite : des binaires aux ternaires», *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, n° 4, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00070-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00070-5), p. 457 – 465, ISSN 1631-0748. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074803000705>. 129
- MAMACA, N. 2011, *Synthèse et Caractérisation de Matériaux électrocatalytiques pour l'Activation de la Molécule d'Eau : Application dans une Anode d'électrolyseur de Type PEM*, thèse de doctorat, UNIVERSITE DE POITIERS. URL <http://nuxeo.edel.univ-poitiers.fr/nuxeo/site/esupversions/c166b275-c990-45e0-b9b1-48da9a39cfdc>. 134
- METROHM. *Metrohm Autolab : Instruments for electrochemical research*. 136
- SIRISAKSOONTORN, W., A. A. ADENUGA, V. T. REMCHO et M. M. LERNER. 2011, «Preparation and characterization of a tetrabutylammonium graphite intercalation compound», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 32, doi :[10.1021/ja2053539](https://doi.org/10.1021/ja2053539), p. 12 436–12 438. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja2053539>, (PMID : 21780799). xi, 131

TOXICOLOGIQUES, F. 2008, *Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES :N-Méthyl-2-pyrrolidone Fiche toxicologique n°213*. URL www.inrs.fr/fichetox. 132

YAZAMI, R. et P. TOUZAIN. 1983, «A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators», *Journal of Power Sources*, vol. 9, n° 3, doi :[http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87040-2](http://dx.doi.org/10.1016/0378-7753(83)87040-2), p. 365 – 371, ISSN 0378-7753. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378775383870402>. xi, 129, 130

Chapitre 8

Caractérisation structurale des échantillons synthétisés par voie électrochimique

Les modifications structurales et texturales générées par intercalation électrochimique ont été mesurées par diffraction et diffusion des rayons X. Après une présentation du dispositif SAXS/WAXS/GISAXS utilisé, nous rappelons les caractéristiques de la diffraction par les milieux lamellaires, avant de présenter les résultats des mesures SAXS et WAXS.

8.1 Généralité et définitions

Les rayons X découverts en 1895 par le physicien allemand Röntgen, sont des rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 1 Å et 5 Å. Ce rayonnement peut engendrer les phénomènes de réflexion/réfraction, d'absorption et de diffusion.

La diffusion des rayons X résultent d'interactions élastiques (sans perte d'énergie) entre les rayons X et les électrons des atomes constituant la matière (=diffusion cohérente) (Figure 8.1). Les ondes sphériques diffusées par chacun des atomes interfèrent en un point. En présence d'une distribution périodique des atomes sous forme de plans atomiques hkl séparés par la distance d_{hkl} , les ondes interfèrent avec un décalage de phase ϕ constant dans la direction 2θ , si les plans sont sous l'incidence de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ (condition de Bragg).

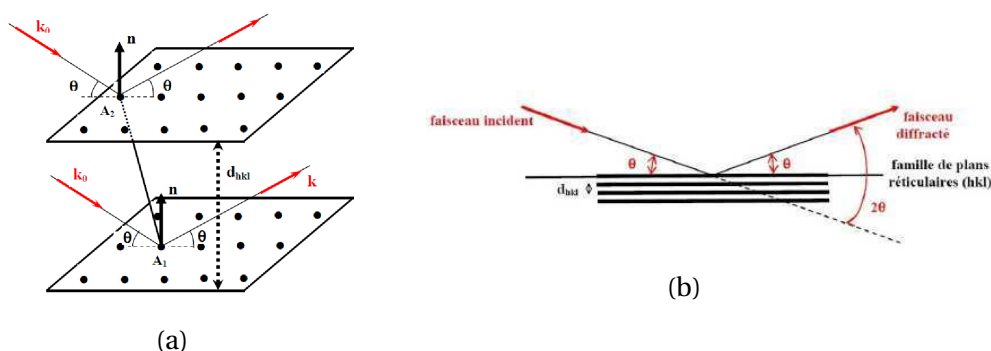


FIGURE 8.1 – Illustration du phénomène de diffractions des rayons X.

L'amplitude complexe résultante $A(q)$ est appelée facteur de structure pour le plan (h

k l). Elle représente la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(r)$ et l'intensité diffractée est $I(q)(hkl) = F(hkl).F(hkl)$.

$$A(q) = \iiint_{V_{\text{structure}}} \rho(r) \cdot \exp(-i2\pi \cdot q \cdot r) \cdot dv = \sum_j f_j \cdot \exp -i2\pi \cdot (hx_j + ky_j + lz_j) = E(h, k, l) \quad (8.1)$$

En l'absence d'une distribution périodique des atomes dans le milieu, ou si l'on se situe à une échelle d'observation bien supérieure à celle à laquelle l'organisation est périodique, les ondes diffusées en un point ont un déphasage quelconque et seules les amplitudes s'ajoutent. Néanmoins, l'amplitude complexe résultante, qui est rappelons-le, la transformée de Fourier de la densité électronique et donc l'intensité diffusée $I(q)$ contient des informations sur la façon dont les électrons sont distribués dans le milieu, sous forme d'objets à l'intérieur desquels la densité électronique est homogène (contraste électronique). La taille de ces domaines de densité homogène est supérieure à 1nm. Elle engendre donc une diffusion à des angles plus petits ($<2^\circ$) que ceux accessibles par un montage classique de diffraction des rayons X. Un dispositif particulier est donc requis.

La théorie de la diffusion des rayons X aux petits angles et les relations entre l'intensité diffusée et les informations relatives au milieu ont été initiées par Guinier et Fournet [GUINIER et G.FOURNET, 1955]. Avec les rayons X, il est possible d'explorer l'échantillon entre 1 et 100nm et d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur la forme, la taille, la surface des objets diffusants Figure 8.2.

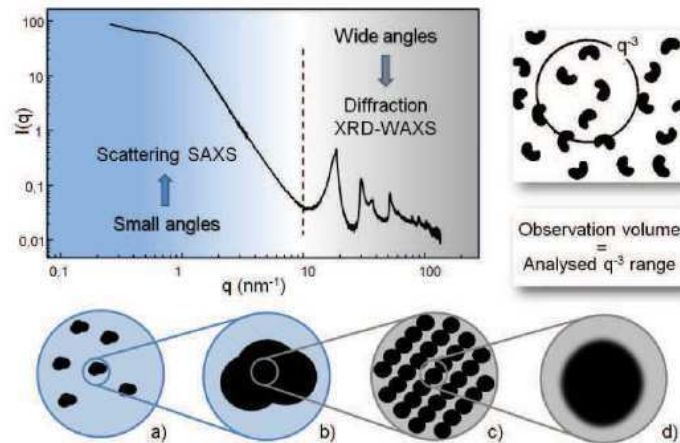


FIGURE 8.2 – Illustration et ordres de grandeur du SAXS (a et b) et du WAXS (c et d) [ANDREAZZA, 2012].

Le choix de la plage angulaire est conditionné par les informations spécifiques que l'on souhaite récupérer.

8.2 Dispositif de diffusion des rayons X et principe de fonctionnement

8.2.1 Dispositif

Toutes les caractérisations par diffusion des rayons X ont été réalisées sur la ligne XEUSS du dispositif SAXS/WAXS/GISAXS¹ systems de la marque XENOCSS² installée au

1. Small-angle X-ray scattering, Wide-angle X-ray scattering, Grazing-incidence small-angle scattering

2. <http://www.icmn.cnrs-orleans.fr/?SAXS-GISAXS&lang=fr>

laboratoire l'ICMN-CNRS à Orléans (Figure 8.3).

Plus La distance échantillon-détecteur est grande, plus la diffusion peut être enregistrée à des angles petits pour avoir accès aux plus grandes dimensions des objets diffusants. Certains dispositifs récents rendent possible l'acquisition simultanée de l'image de diffraction et de diffusion aux petits angles (DPA) grâce au positionnement de deux détecteurs. C'est le cas de la ligne expérimentale basée sur l'existence d'un contraste de densité électronique. La technique permet d'étudier tous types de milieux di-phasiques : particules en suspension (polymère en solution, suspension colloïdale, émulsion), milieux poreux (argiles, carbones, ...). Le développement plus récent des expériences de DPA en incidence rasante (GISAXS) rend possible l'étude des couches minces, des dépôts de nanoparticules sur un substrat, etc.

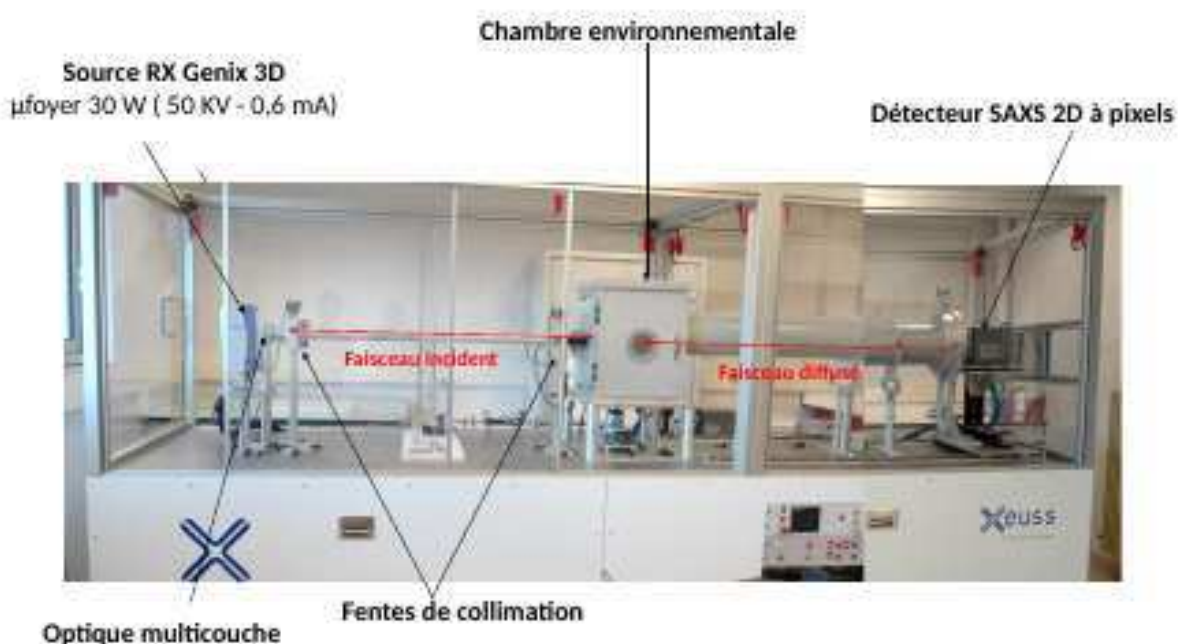


FIGURE 8.3 – Photographie du dispositif SAXS/GISAXS de l'ICMN.



FIGURE 8.4 – Photographie du détecteur WAXS.

Ce dispositif peut être utilisé :

- en mode transmission (Figure 8.5a) pour des analyses dans le volume des matériaux sous la forme de poudres, d'émulsions, de gels, les matériaux poreux, des tissus, de fibres, etc,
- en mode incidence rasante (Figure 8.5b) ceci dans le cas des analyses en surfaces et des interfaces.

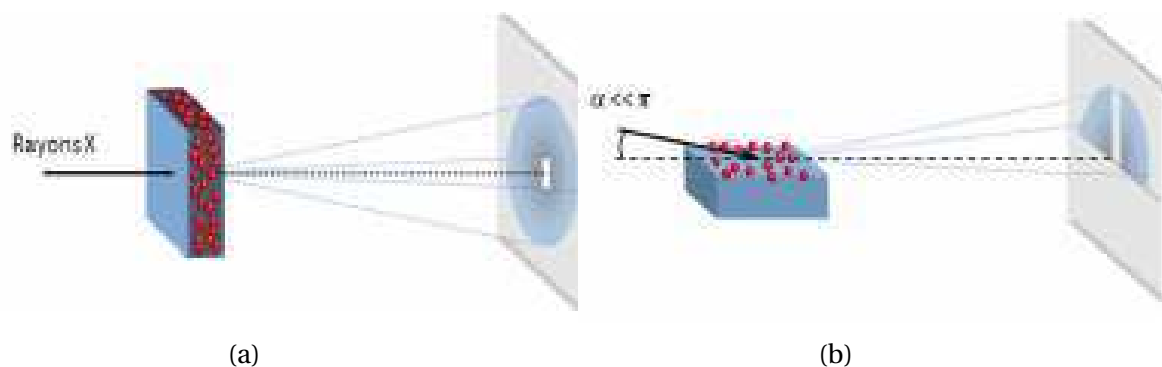


FIGURE 8.5 – Schéma représentatif : a) du mode en transmission et b) du mode en incidence rasante.

Le dispositif de la Figure 8.3 est constitué de plusieurs parties à savoir : la source des rayons X, l'optique multicouche, le tube de collimation, la chambre environnementale, le tube de diffusion et le détecteur SAXS 2D à pixels.

- **La source des rayons X** est un rayonnement monochromatique $K\alpha$, équipée d'une anode de cuivre, avec des réflexions $K\alpha_1 + K\alpha_2$ ³. Cette source des rayons X utilise un générateur de puissance 30 W et l'intensité de faisceau généré est de 0.65 mA.
- **L'optique multicouche** est un système qui sert à transmettre partiellement le rayonnement, et de fournir un faisceau parallèle.
- **Le tube de collimation** permet de transporter le faisceau de rayons X sous vide entre la source+optique et la chambre environnementale. Deux jeux de fentes anti-diffusantes permettent de régler la taille du faisceau sur l'échantillon. Deux réglages sont particulièrement utilisés : le mode haut-flux et le mode haute résolution.
- **La chambre environnementale** est la chambre dans laquelle est placée l'échantillon, elle est placée sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Elle peut recevoir le goniomètre GISAXS (mode incidence rasante), le passeur SAXS (échantillons dans les capillaires et passeur plan) (Figure 8.6), et elle contient le détecteur hybride 2D WAXS Pilatus 100K à pixels (Figure 8.4) dont les dimensions sont 83.8(longueur) × 33.6(hauteur) mm. Ce détecteur WAXS est tourné de 36° vers le bas par rapport au trajet incident.
- **Le tube de diffusion des rayons X** est le tube qui permet la jonction de la chambre environnementale au détecteur SAXS. Il est mis sous vide lors des manipulations afin d'éviter la diffusion de l'air.
- **Le détecteur SAXS 2D à pixels** Pilatus 300K, dont les dimensions sont 83.8 (longueur) × 106.5 (hauteur) mm. Nous précisons que la distance de ce détecteur avec l'échantillon placé dans la chambre environnementale est variable, cette distance varie entre 0.29 et 2.5 m. En effet, pour adopter une distance bien définie on peut associer des tubes de différentes longueurs.

Toutes les caractérisations effectuées ont été faites en transmission, le réglage des fentes délivre un faisceau de dimension 0.5 × 0.5 mm. Les échantillons solides doivent avoir une épaisseur de 1 mm au maximum.

3. La longueur d'onde $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$.

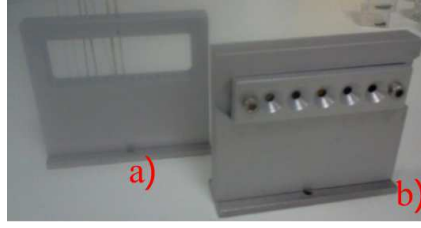


FIGURE 8.6 – Photographie des portes échantillons standards pour le passage des échantillons dans un capillaire (a), et sous la forme de pastille (b).

8.2.2 Principe

Le principe de la diffusion des rayons X consiste à envoyer sur un échantillon une radiation monochromatique de rayons X dont le vecteur d'onde incident est $\mathbf{k}_i$, et par suite de mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite par échantillon (Figure 8.7).

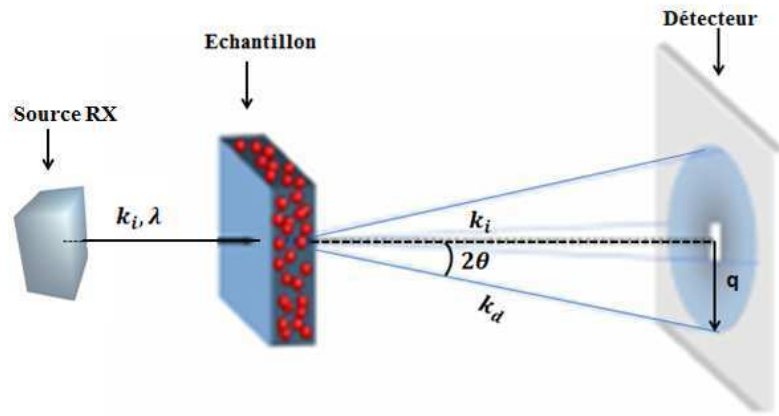


FIGURE 8.7 – Principe d'une expérience de diffusion des rayons X.

Dans ce type de diffusion, une partie de la radiation qui arrive sur l'échantillon est absorbée et l'autre partie qui interagit avec la matière est diffusée de façon élastique (sans perte d'énergie) suivant la direction du vecteur de diffusion $\mathbf{k}_d$ ($\|\mathbf{k}_d\| = \|\mathbf{k}_i\|$). L'angle entre les vecteurs $\mathbf{k}_i$ et $\mathbf{k}_d$ est l'angle de diffusion (2θ) et $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$ est le vecteur de diffusion dont la norme est donnée par l'équation 8.2.

$$\|\mathbf{q}\| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \theta \quad (8.2)$$

Avec n l'indice de réfraction du milieu.

La gamme de valeur du vecteur de diffusion $\mathbf{q}$ accessible avec le dispositif disponible au laboratoire est de 0.04 à 12.5 nm^{-1} pour le SAXS. Pour le WAXS elle est comprise entre 11 à 23.33 nm^{-1} .

Les sections suivantes décrivent et explicitent dans un premier temps les traitements à réaliser sur les images enregistrées par les détecteurs SAXS et WAXS.

8.3 Traitement des données

8.3.1 Regroupement et corrections

Le dispositif de la ligne SAXS est conçu de façon à assurer un temps d'acquisition maximum de 3600 s par image. Toutefois, le temps d'acquisition alloué à un échantillon dépend de son mode de transmission. Pour avoir une statistique plus précise sur la diffusion vis à vis de l'échantillon étudié, il est conseillé de faire plusieurs acquisitions de 1 h et par suite faire la sommation des images obtenues. La sommation et le traitement des images 2D est rendu possible grâce au logiciel Fit2D. L'intensité de diffusion obtenue après avoir appliqué les données propres au dispositif SAXS-WAXS (distance entre échantillon-détecteur, position du Beamstop, la taille des pixels, l'angle de tilt pour le détecteur WAXS, etc.), peut être exprimée sous forme d'une courbe 1D en fonction de q ou de 2θ . Pour des images de diffusion isotrope, l'intensité $I(q)$ obtenue est la somme des intensités obtenues pour les différentes orientations du vecteur de diffusion $\mathbf{q}$ entre 0–360°. Par contre, lorsque l'image de diffusion est anisotrope, l'intensité $I(q)$ est la somme des intensités calculées dans une zone bien restreinte (cake). Ces deux types de diffusion ont été observées sur les échantillons de Graphite rod et du HOPG, que nous présentons plus loin dans ce chapitre.

8.3.2 Intensité absolue

L'intensité diffusée par l'échantillon est fonction de plusieurs paramètres : le temps de Comptage (t_{Comptage}), l'angle solide $\Delta\Omega$ du détecteur, le flux incident ϕ_0 (nombre de photons / cm² / s), la surface irradiée A (cm²), la transmission de l'échantillon tr_{ech} (car une partie du faisceau est absorbée par l'échantillon) et de l'épaisseur de l'échantillon. Cette intensité est exprimée de la manière suivante :

$$I_{ech}(q) = t_{\text{Comptage}} \times \phi_0 \times A \times [e \times tr_{ech} \times I(q)] \times \Delta\Omega \quad (8.3)$$

Dans l'équation 8.3, $I(q) = \frac{dS}{d\Omega}(q)$ correspond à la section différentielle de l'échantillon, exprimée en cm² par unité de volume cm³ (ou cm⁻¹ en unité absolue) et $\Delta\Omega = \frac{0.0172^2}{D}$, avec D la distance échantillon détecteur. Ainsi pour obtenir l'intensité absolue (équation 8.5) il suffit de diviser l'intensité diffusée par l'échantillon par un facteur correctif $t_{correct}$ (Equation 8.4).

$$t_{correct} = t_{\text{Comptage}} \times tr_{ech} \times \phi_0 \times A \times e \times \Delta\Omega \quad (8.4)$$

$$I_{abs} = \frac{I_{ech}}{t_{correct}} \quad (8.5)$$

Ainsi, lorsque toutes les corrections sont faites, les courbes donnant les intensités $I(q)$ en fonction de q par diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles se raccordent normalement comme présenté sur la figure 8.2.

8.4 Diffusion des rayons X aux grands angles (WAXS) dans une structure graphitique

Pour une plaquette de HOPG, le diagramme de diffraction associé à une irradiation perpendiculaire à l'axe Z (axe normal aux feuillets de graphène) sera une coupe de l'espace réciproque selon le plan P1 (Figure 8.8). Il s'agit de nœuds correspondants aux réflexions 00l au centre et de lignes correspondants aux réflexions hkl de part et d'autre. Lorsque le matériau commence à graphiter, c'est à dire qu'un ordre d'empilement se met en place, les lignes se transforment en bâtonnets centrés sur chacune des positions hkl. La longueur de ces bâtonnets est inversement proportionnelle à l'empilement cohérent des graphènes. Finalement, lorsque le matériau est un parfait graphite, il n'y a plus que des nœuds plus ou moins sphériques dont le diamètre est inversement proportionnel à la taille de la cristallite selon la direction de la réflexion.

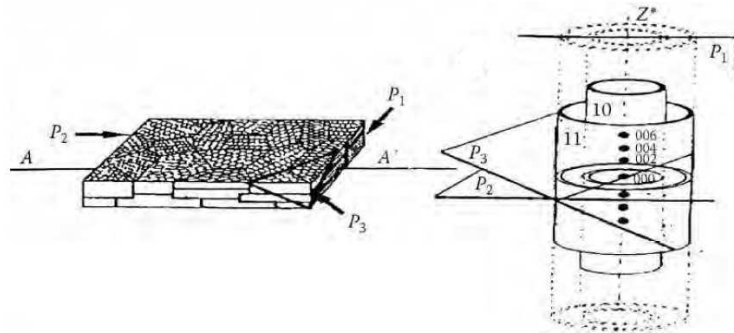


FIGURE 8.8 – Espace réciproque d'un empilement turbostratique de feuillets de graphènes [PHILIPPE, 2014].

En faisant la caractérisation par diffraction des rayons X, sur des structures graphitiques, il est donc possible de mettre en évidence tous les intermédiaires entre un carbone polyaromatique turbostratique vrai (aucune paire de graphène dans l'ordre AB) et le graphite vrai (toutes les paires de graphène dans cet ordre). Dans le cas du carbone turbostratique, les caractérisations par diffraction des rayons X montrent une disparition des réflexions hkl au profit des simples bandes asymétriques hk (Figure 8.9a).

Bien entendu, dans ce diagramme, les réflexions 00l traduisent une conservation de la superposition des feuillets de graphène. Dans un carbone turbostratique, la valeur minimale de la d_{002} est 0.344nm . Il est montré que suivant le degré de maturité thermique du précurseur, cette distance peut être plus grande. Contrairement au graphite dans lequel la $d_{002} = 0.335\text{nm}$, il présente en plus toutes les réflexions hkl (Figure 8.9b).

Les pics de diffractions qui sont présents, sur le profil d'intensité $I(q)$ ou $I(\theta)$ correspondent à une famille de plan réticulaire (hkl). Ainsi, une fois les raies sont identifiées il est possible de calculer la taille des cristallites à partir de la méthode proposée par Sherrer (Equation 8.6).

$$L_{(hkl)} = \frac{P(q)\lambda}{\beta_e \cos\theta_{(hkl)}} \quad (8.6)$$

Avec $L_{(hkl)}$: le diamètre moyen dans la direction perpendiculaire à la famille des plans (hkl). $P(q)$: le facteur de forme, ce facteur vaut 0.9 pour des cristallites qui ont une forme isotrope ou quasi isotrope. λ la longueur d'onde des rayons X. β_e : la largeur de la raie (hkl) considérée. $\theta_{(hkl)}$: l'angle de diffraction de la raie (hkl).

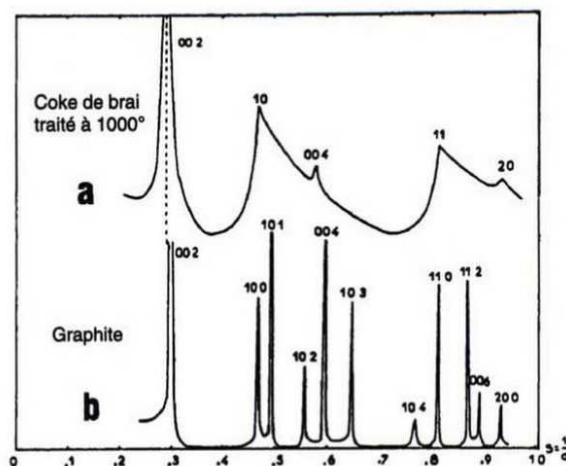


FIGURE 8.9 – Diagramme de diffraction des rayons X [BERNIER et LEFRANT, 1997]. a) d'un solide polyaromatique turbostratique. b) du graphite.

Dans une plaquette de HOPG, tous les plans ne sont pas strictement orientés parallèlement au substrat : les réflexions (002) forme un arc (Figure 8.10) L'intensité de la réflexion (002) dans la direction $\vec{q}$ est proportionnelle au nombre d'empilements dont la normale est orientée selon $\vec{q}$.

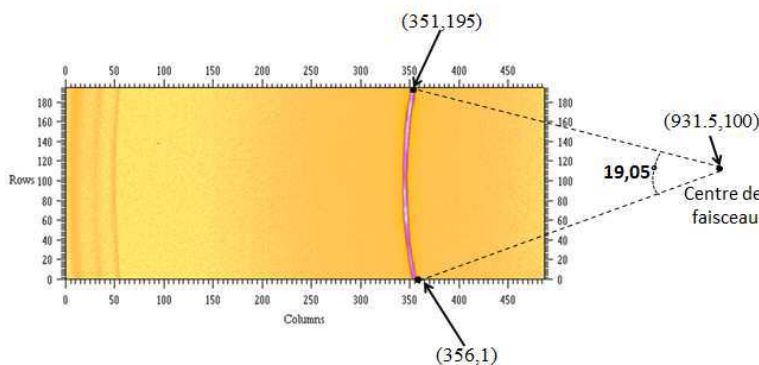


FIGURE 8.10 – Image de diffraction 2D du HOPG ($\alpha = -15^\circ$) obtenue sur le détecteur WAXS Dectris.

Obtenir la distribution en nombre des feuillets revient à mesurer l'intensité de la réflexion (002) pour différentes orientations du vecteur $\vec{q}$. La surface du détecteur WAXS⁴ n'est pas suffisante pour enregistrer simultanément la réflexion (002) pour toutes les directions de $\vec{q}$, mais il est possible de faire tourner l'échantillon autour de l'axe $\vec{y}$ (direction du faisceau), pour que le détecteur intercepte les différentes orientations possibles des empilements si nécessaire.

En faisant la diffraction des rayons X, plusieurs informations peuvent être déduites sur l'échantillon caractérisé, elle peuvent être :

1. qualitative : turbostratique, partiellement graphité et graphité. Nous les identifions par rapport aux différentes raies de diffraction.
2. quantitative : la détermination du degré de graphitisation ou la d_{002} à partir du profil d'intensité ($I(q)$ ou $I(\theta)$). À l'aide de la formule de Scherrer on remonte à la taille des

4. (nombre de pixels en x = 486, nombre de pixels en z = 195, la taille d'un pixel = 172 μm)

cristallites et les dimensions moyennes L_a (diamètre des graphène) et L_c (épaisseur des empilements de graphène) comme décrit à la Section 1.3.1 du Chapitre 1.

8.5 Caractérisation du matériau de base

8.5.1 Graphite rod

Pour la caractérisation par DRX, les bâtons de graphite rod ont été découpés dans la section sous la forme de pastille de 4.6mm en diamètre et de 1mm en épaisseur. Pour éviter le phénomène de diffusion multiple, l'épaisseur traversée par le faisceau doit rester inférieure ou égale à 1mm .

Après un temps d'acquisition de 5h, les images 2D obtenues sont présentées sur la Figure 8.11. Pour obtenir cette image, le détecteur est placé à la distance $D=395.034\text{mm}$ de l'échantillon disposé dans le passeur plan. Le détecteur a été translaté dans le plan (x,z) de façon à ce que le faisceau incident tape dans le tiers inférieur du détecteur (tiers supérieur sur l'image). Ce décalage permet d'étendre la plage de mesure du vecteur $\mathbf{q}$. Il faut aussi signaler sur cette image SAXS, la présence de deux zones mortes séparant les 3 modules qui constituent l'image, ainsi que la trace du "Beamstop" et sa tige support, destiné à protéger le détecteur de la brillance du faisceau direct.

L'image SAXS (Figure 8.11a), montre une diffusion isotrope du graphite rod. Ce caractère isotrope est aussi visible sur l'image WAXS (Figure 8.11b) obtenue simultanément. Elle montre que l'intensité de la raie de diffraction de l'échantillon est maximale le long de l'arc intercepté par le détecteur sur une ouverture angulaire de 20° environ, ce qui explique bien qu'il n'y a pas d'effet d'orientation à considérer dans ce type de matériau.

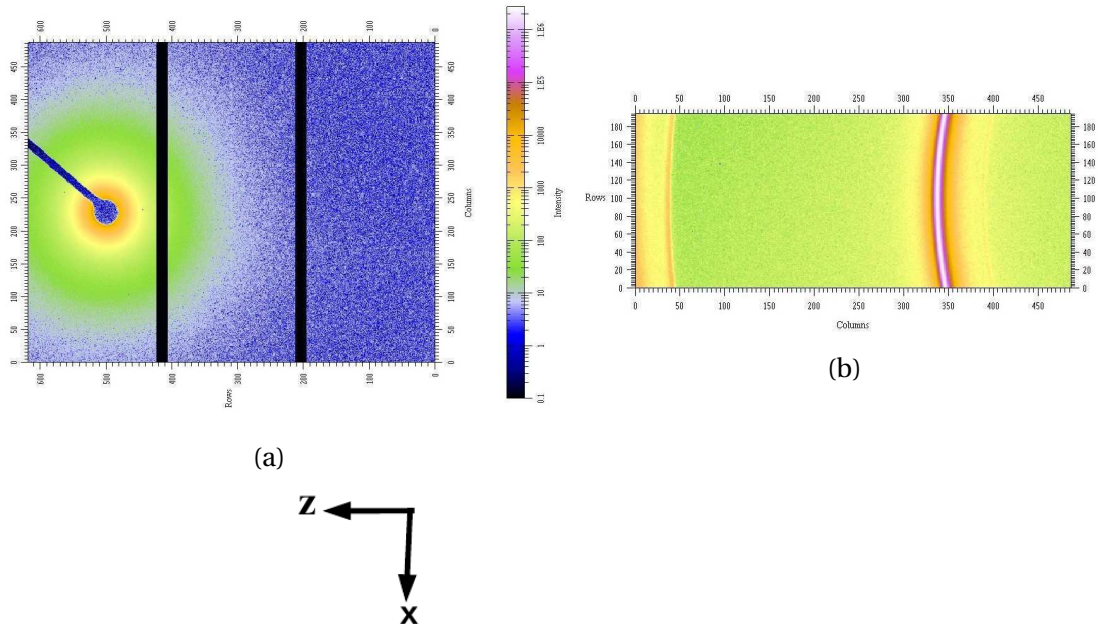


FIGURE 8.11 – Image 2D de diffusion des rayons X du GR : a) SAXS et b) WAXS.

Par ailleurs, en traçant le profil de diffraction, c'est à dire la courbe donnant l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q (Figure 8.12), la d_{002} déterminée à partir de la relation de bragg (Equation 8.7) est de $3.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Cette réflexion apparaît à une

distance plus grande que celle d'un graphite idéal dont la $d_{002} = 3.35 \text{ \AA}$.

$$2 \times d_{hkl} \times \sin \theta = n \lambda \quad (8.7)$$

Avec d_{hkl} la distance séparant les plans d'indice (hkl) , θ l'angle d'incidence des rayons X, n l'ordre de réfraction et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X (confère Section 8.2.1).

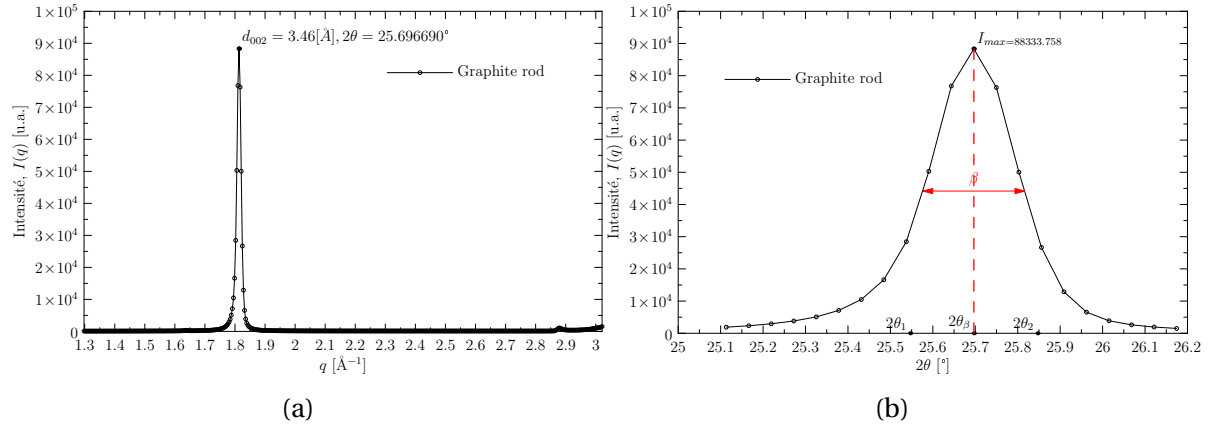


FIGURE 8.12 – Profils WAXS : a) l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q du graphite rod et b) zoom de l'intensité diffusée en fonction de 2θ du graphite rod faisant ressortir la largeur à mi-hauteur de la d_{002} .

Cette différence entre les valeurs de la d_{002} s'explique par le fait que lors de la synthèse du graphite rod la température de traitement n'a pas été suffisante pour éliminer les autres types d'éléments autre que le carbone qui se trouve dans la structure. En effet, l'étape de graphitisation nécessite de travailler à de très hautes températures (2500 - 3000°C), ce qui permet d'obtenir un graphite avec moins d'impuretés (oxyde, gaz, soufre) [gra]. Par ailleurs, le calcul de la largeur à mi-hauteur (FWHM) β déterminée à partir du pic de diffraction (002) (Figure 8.12b) est de 0.24° ($4.189 \times 10^{-3} \text{ rad}$). Ainsi, en appliquant la formule de Scherrer (Equation 8.6) on obtient une longueur de cohérence $L_c = 377.34 \pm 0.01 \text{ \AA}$, correspondant à un empilement de $N = 109$ plans de graphène distants de $3.465 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Cette distance est étonnamment élevée pour un barreau de graphite. Même si l'on sait qu'un liant est ajouté aux feuillets de graphite. Par suite, nous verrons que cet échantillon a également un comportement inattendu lors de l'intercalation électrochimique.

8.5.2 HOPG

Le deuxième matériau exploité dans ce travail est le HOPG. Les informations présentes dans la littérature le présente comme un matériau anisotrope, c'est à dire qu'il possède une orientation préférentielle. Il a également une structure mosaïque liée à un petit défaut de parallélisme des axes c des cristaux [BECKHOFF et collab., 2007; OHLER et collab., 2000; PIERRE, 2012].

La plaquette de HOPG a été découpée pour former un bâtonnet de 5 mm de long et de 1 mm d'épaisseur et de largeur. La facette brillante de la plaquette correspond à l'orientation préférentielle des plans de graphène. Elle est repérée par sa normale $\mathbf{n}$. Pour la caractérisation par diffusion des rayons X, deux configurations ont été adoptées (Figure 8.13) :

- La direction du faisceau incident (orienté suivant l'axe y) forme un angle $\varphi = 90^\circ$ avec la normale ($\mathbf{n}$) ($\mathbf{n} \perp \mathbf{y}$).

- La direction du faisceau incident (orienté suivant l'axe y) forme un angle $\varphi = 0^\circ$ avec la normale $\mathbf{n}$ ($\mathbf{n} // \mathbf{y}$).

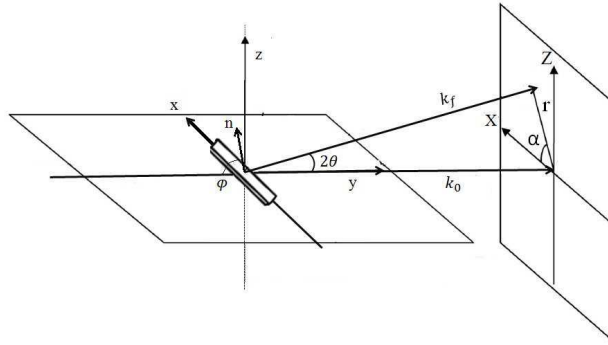


FIGURE 8.13 – Schéma permettant d'illustrer les différentes configurations exploiter pour caractériser le HOPG; lorsque $n \perp y$ et lorsque $n // y$.

Lors des acquisitions, le HOPG a été placé dans un capillaire de 1mm ou maintenu par une pince (après intercalation). Deux configurations ont été adoptées (Figure 8.13) sur l'échantillon placé dans un capillaire. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 8.15. Les images obtenues ne sont pas identiques, ce qui est bien en accord avec le caractère anisotrope que possède le HOPG.

Images SAXS

Les images SAXS, obtenues dans le capillaire ont en commun une diffusion centrale en forme de losange allongé suivant z . Pour une orientation préférentielle des plans parallèlement à l'axe du faisceau, $\phi = 0^\circ$, une diffusion intense dans la direction perpendiculaire s'explique par la diffusion par la surface des cristallites. Elle est donc logiquement observée sur les images SAXS Figures 8.15a et 8.15e. Par contre sur l'image SAXS de la Figure 8.15c, les cristallites étant orientées perpendiculairement au faisceau, la tache près du faisceau devrait être isotrope dans toutes les directions. Sachant que dans cette position la hauteur de l'échantillon n'est que de 1mm, nous avons soupçonné une diffusion additionnelle par les surfaces externes supérieure et inférieure de la plaquette de HOPG. Pour s'en assurer, nous avons refait ultérieurement (position du détecteur légèrement différente) une acquisition sur une plaquette de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ (Figure 8.14).

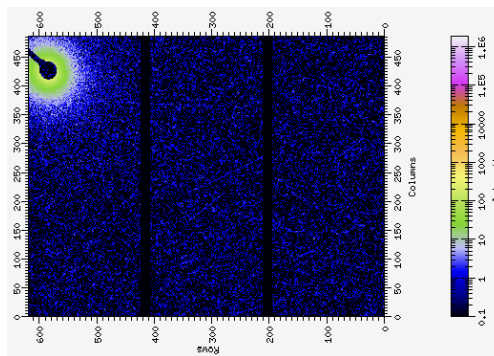


FIGURE 8.14 – Image 2D SAXS de la plaquette entière de HOPG.

L'image est isotrope, il y a donc bien un effet de forme de la plaquette sur la tache de diffusion aux plus petits angles.

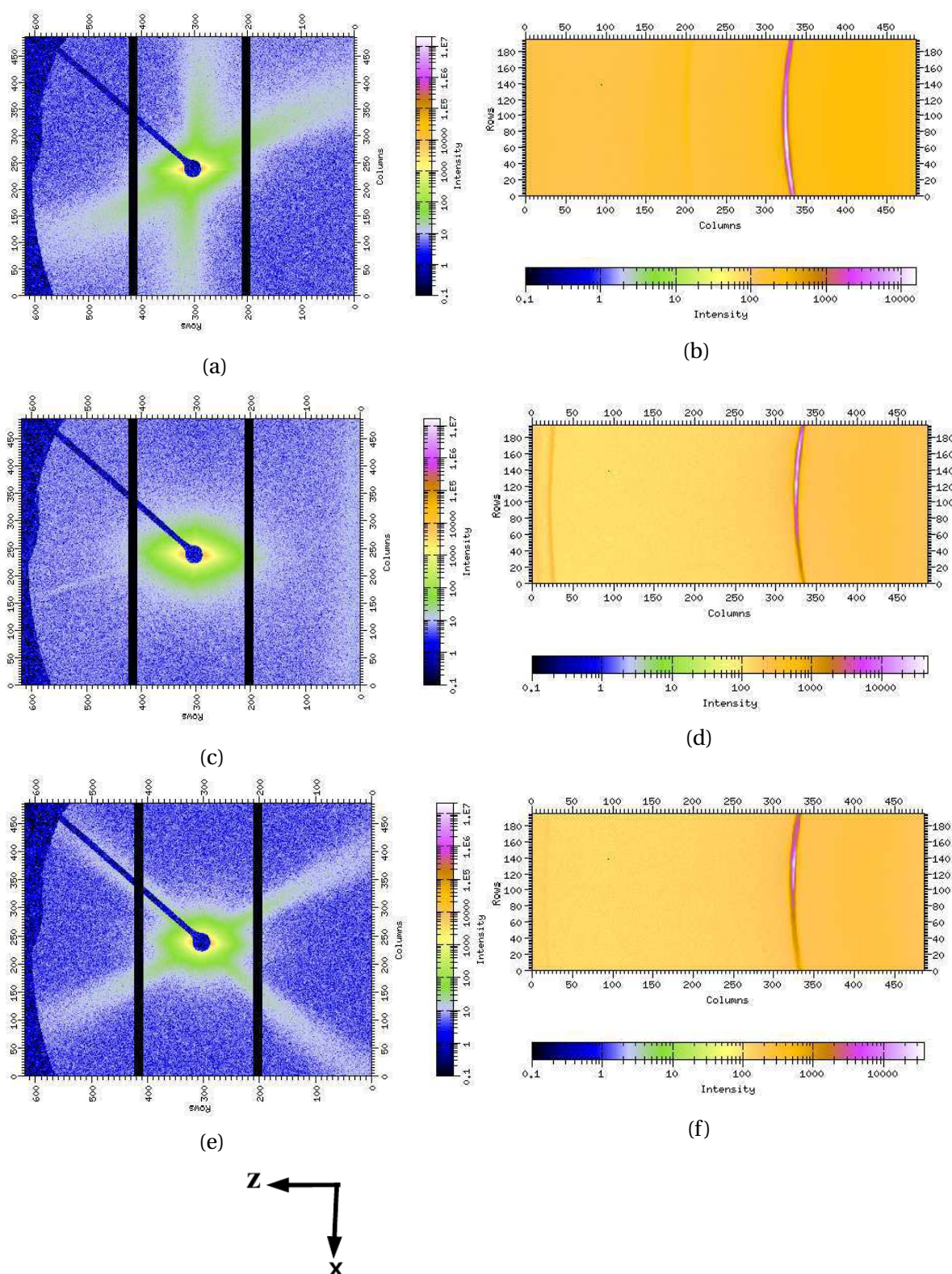


FIGURE 8.15 – Image 2D de diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles du HOPG dans le capillaire : a, b) $n \perp y$, c, d) $n // y$ et e, f) $n \perp y$.

Les traînées radiales observées pour les deux positions $\varphi = 0^\circ$ n'ont pas la même direction sur l'image : sur l'image 8.15a une première traînée apparaît pour $\alpha = 5^\circ$ par rapport à la direction x (verticale sur l'image) et une seconde pour $\alpha = 70^\circ$. Sur l'image 8.15e les traînées sont visibles pour $\alpha = 60^\circ$ et $\alpha = 130^\circ$. En dehors de la position $\varphi = 0^\circ$ (Figure 8.15c)

pour laquelle elles n'apparaissent pas, leurs orientations semblent très sensibles à l'orientation des plans sous le faisceau, qui du coup semble un peu différente entre la position 8.15a et la position 8.15e.

D'autres expériences ont été réalisées avec le même échantillon, cette fois ci sans la présence du capillaire. L'échantillon est maintenu sous le faisceau à l'aide d'une pince, de tel sorte que $n \perp y$. L'image obtenue est plus contrastée et présente une fois de plus les mêmes traînées (Figure 8.16), avec une orientation encore différente : $\alpha = 52^\circ$ et $\alpha = 130^\circ$. Il apparaît en plus une traînée dans le plan équatorial.

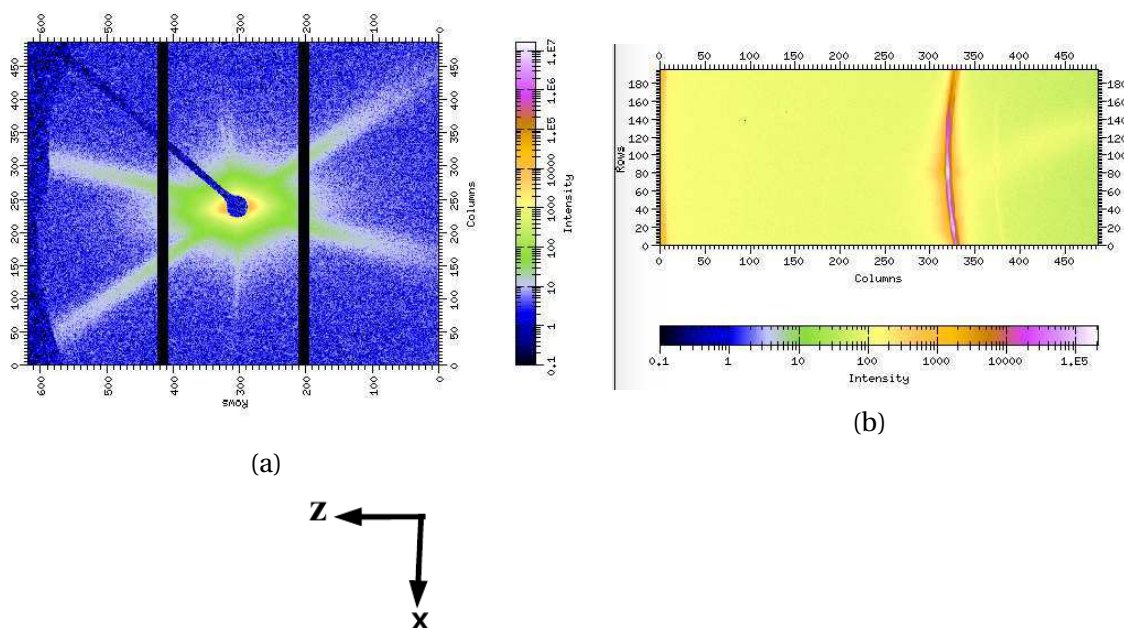


FIGURE 8.16 – Image 2D de diffusion des rayons X du HOPG hors capillaire ($n \perp y$) : a) SAXS et b) WAXS.

Ces anomalies sur les images SAXS sont dues au phénomène de double diffraction observé la première fois par Atkinson en 1959 [ATKINSON et collab., 1959] sur des métaux polycristallins. Très récemment, [OHMASA et collab., 2016] ont montré que ces traînées apparaissent et disparaissent par paires en fonction de l'orientation φ de la normale au plan sous le faisceau d'une plaquette de HOPG (mosaïcité $z = 0.4 \pm 0.1^\circ$). Ils ont également recalculé la position sur l'image de ces traînées radiales en fonction de l'angle φ en recalculant les conditions géométriques d'apparition de la double diffraction.

Ils ont identifié :

- Une traînée équatoriale qui apparaît sous une incidence de Bragg $\theta = 13.5^\circ$ (λ_{Cu}) et qui correspond à la double diffraction par les plan (002) puis (00-2).
- Deux paires de traînées radiales qui apparaissent pour $86^\circ < \varphi < 90^\circ$, elles disparaissent pour la position $\varphi \approx 90^\circ$ puis réapparaissent pour $90^\circ < \varphi < 94^\circ$. Elles sont dues à la double diffraction par les plans (101 et (10-1).

En comparaison, sur l'image SAXS présentée sur la Figure 8.16a, nous visualisons bien une traînée équatoriale correspondant à la diffraction sur les plans (002) puis (00-2) pour $\varphi = 0^\circ$ au moins sur l'image 8.16a. Les traînées correspondant à la diffraction sur les plans (101) puis (10-1) avec différentes orientations φ , pour toutes les positions $\varphi = 0^\circ$. Notre échantillon de HOPG a vraisemblablement une mosaïcité plus grande, qui permet d'observer cette double réflexion pour des positions angulaires moins discrètes.

WAXS

Nous pouvons justifier la présence d'une orientation préférentielle dans les images WAXS enregistrées simultanément (Figures 8.15b, 8.15d, 8.15f et 8.16b). En effet, nous observons qu'il apparaît sur la raie de diffraction une position où l'intensité est plus élevée. Pour conclure sur le fait qu'il existe une position préférentielle dans le HOPG, nous avons tracé les profils de diffraction du HOPG pour $\varphi = 0^\circ$ et $\varphi = 90^\circ$ que ce soit dans le capillaire que hors du capillaire, ceci sur différentes positions (x,z) de l'échantillon. Nous rappelons que les images 2D qui ont été présentées dans les Figures 8.15 et 8.16 sont celles pour lesquelles nous avons obtenu une intensité maximale pour une position (x,z) de l'échantillon (Figure 8.17f).

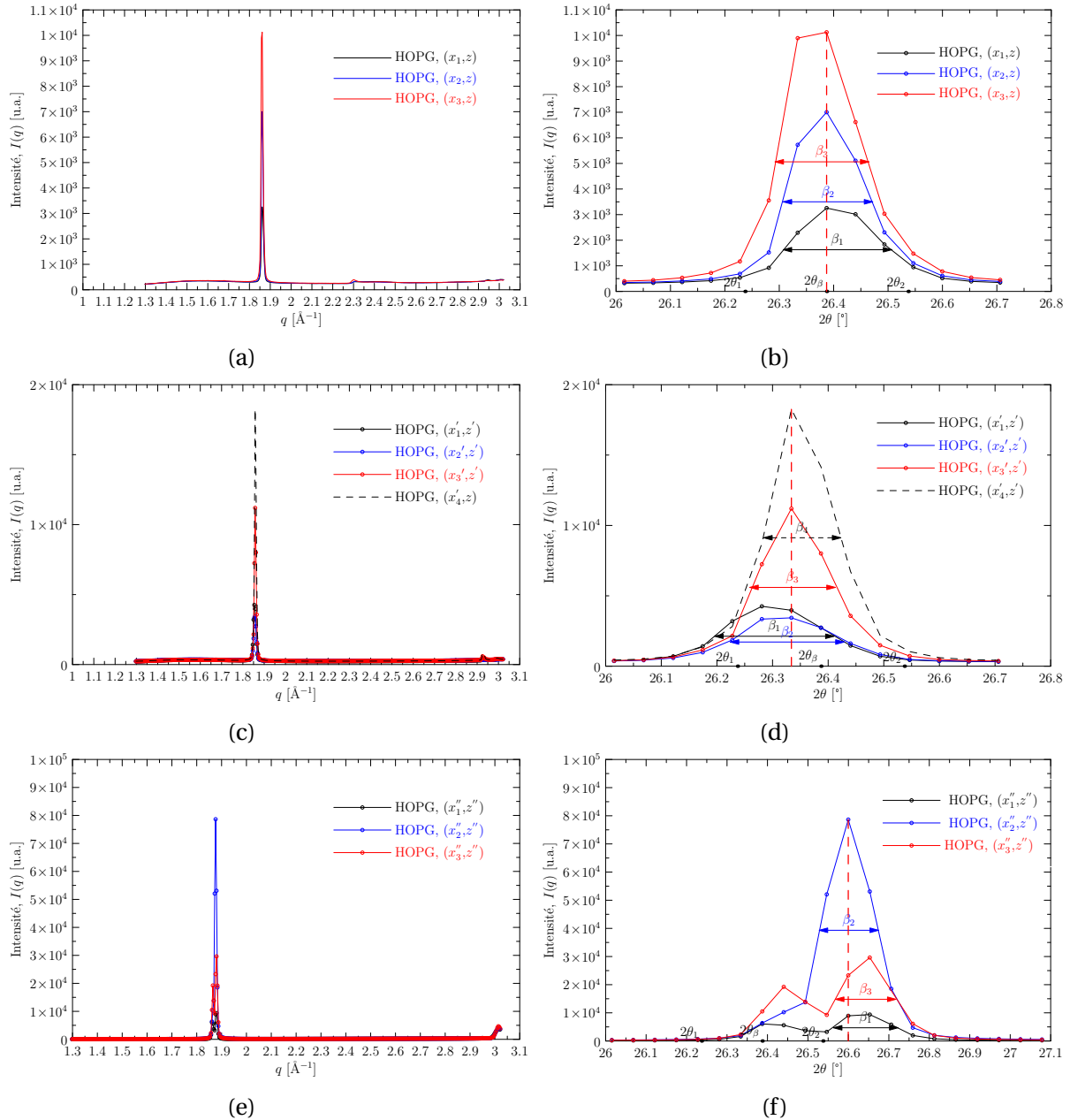


FIGURE 8.17 – Profil de diffraction des rayons X donnant l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q du HOPG (à gauche) et un zoom de l'intensité diffusée en fonction de 2θ du HOPG faisant ressortir la largeur à mi-hauteur de la d_{002} (à droite), pour différente position (x_i, y_i) de l'échantillon : a, b) dans le capillaire et $\mathbf{n} \perp \mathbf{y}$, c, d) échantillon dans capillaire et $\mathbf{n} // \mathbf{y}$ et e, f) hors capillaire et $\mathbf{n} \perp \mathbf{y}$.

Notons que sur le HOPG passé hors capillaire, il y a deux réflexions (002). La plus intense correspond à la $k\alpha_1$ et la plus faible à la $k\alpha_2$ du Cu.

La Figure 8.17 donnent les profils de diffraction des différentes configurations que nous avons présentées précédemment.

Pour une même configuration, nous remarquons que l'intensité varie suivant la position (x, z) à laquelle le faisceau tape sur l'échantillon. Cette valeur est plus basse si l'échantillon se trouve dans un capillaire. Le maximum d'intensité a été trouvé a une position bien définie lorsque l'échantillon se trouvait en dehors du capillaire. Selon les positions, la reflexion dû à la $k\alpha_2$ est plus ou moins intense.

Le HOPG est obtenu par recuit à 3000°C sous pression, qui est un procédé technologique compliqué. Le fait que nous obtenons une intensité variable suivant la position sur laquelle on se trouve, peut être liée au degré de restriction (volume de recuit et la température maximal de recuit atteinte) qui a été imposé pour obtenir le HOPG que nous avons exploité. En effet, il est montré dans la littérature qu'un matériau obtenu par un tel procédé de recuit est de meilleur qualité au centre du volume recuit ou sur la partie du matériau où la température de recuit la plus élevée est atteinte[HOP, 2012]. Ainsi, lorsqu'on est au centre de ce volume, le nombre de défaut et de mosaïque sont très faibles, ce qui peut faire varier l'intensité diffusée par l'échantillon.

Dans les Tableaux 8.1 à 8.2, nous donnons les paramètres qui ont été déterminées du HOPG pour les différentes positions à savoir la taille des cristallites, le nombre de plans empilés dans les cristallites et l'espacement interlamellaire ont été déduite de la réflexion (002).

TABLEAU 8.1 – Récapitulatif des données issus des profils de diffraction du HOPG dans le capillaire ($\mathbf{n} \perp \mathbf{y}$) (Figure 8.17).

HOPG dans capi, conf ₁ : $x_1 < x_2 < x_3$	I_{max} [u.a.]	d_{002} [Å]	2θ [°]	LHM [rad]	L_c [Å]	N [-]
(x_1, z)	3257.209	3.38 ± 0.01	26.387	3.491×10^{-3}	453.43	134.31
(x_2, z)	7001.545	3.38 ± 0.01	26.387	2.879×10^{-3}	549.62	162.80
(x_3, z)	10125.596	3.38 ± 0.01	26.387	3.019×10^{-3}	524.20	155.27

TABLEAU 8.2 – Récapitulatif des données issus des profils de diffraction du HOPG dans le capillaire ($\mathbf{n} // \mathbf{y}$) (Figure 8.17c).

HOPG dans capi, conf ₂ : $x'_1 < x'_2 < x'_3 < x'_4$	I_{max} [u.a.]	d_{002} [Å]	2θ [°]	LHM [rad]	L_c [Å]	N [-]
(x'_1, z')	4254.712	3.39 ± 0.01	26.281	3.752×10^{-3}	421.71	124.43
(x'_2, z')	3436.265	3.38 ± 0.01	26.334	3.578×10^{-3}	442.31	130.71
(x'_3, z')	11196.140	3.38 ± 0.01	26.333	2.688×10^{-3}	588.80	174.04
(x'_4, z')	18249.959	3.38 ± 0.01	26.333	2.426×10^{-3}	652.34	192.83

TABLEAU 8.3 – Récapitulatif des données issus des profils de diffraction du HOPG maintenu sur un porte échantillon par une pince ($\mathbf{n} \perp \mathbf{y}$) (Figure 8.17e).

HOPG hors capi, conf ₁ : $x''_1 < x''_2 < x''_3$	I_{max} [u.a.]	d_{002} [Å]	2θ [°]	LHM [rad]	L_c [Å]	N [-]
(x''_1, z'')	9379.253	3.34 ± 0.01	26.653	2.793×10^{-3}	567.10	169.64
(x''_2, z'')	78646.422	3.35 ± 0.01	26.599	2.566×10^{-3}	617.18	184.28
(x''_3, z'')	29632.309	3.34 ± 0.01	26.653	2.618×10^{-3}	604.91	180.95

La d_{002} déterminée du HOPG dans le capillaire est égale 3.38 ± 0.01 Å (Tableaux 8.1 et 8.2) et hors capillaire elle est égale 3.35 ± 0.01 Å (Tableau 8.2). Pour $d_{002} > 3.35$ Å, il se peut qu'à cette position de l'échantillon la température de recuit maximale n'ait pas été atteinte, puisque sur le même échantillon nous avons pu trouver une position pour laquelle on a $d_{002} = 3.35$ Å.

De plus, nous remarquons que suivant la position à laquelle le faisceau parvient à l'échantillon, la largeur à mi-hauteur n'est pas la même (valeurs en gras dans les tableaux). Plus la largeur à mi-hauteur est faible plus la taille des cristallites est grande et plus on a des plans qui sont empilés suivant la normale $\mathbf{n}$.

Pour évaluer la mosaïcité du HOPG, c'est à dire le degré d'orientation préférentielle des plans, il a été utile de déterminer la fonction d'orientation. En fait, la fonction d'orientation $N(\alpha)$ traduit la distribution des empilements de feuillets en fonction de l'angle α défini comme l'angle entre la normale aux empilements de feuillets et la normale au plan de l'échantillon.

Pour déduire la fonction d'orientation, l'échantillon de HOPG a été caractérisé suivant différentes valeurs de α . Sur la Figure 8.18 nous présentons l'intensité de la réflexion (002) en fonction de l'angle d'orientation. Elle présente une intensité maximale lorsque $\alpha = 0$, correspondant au cas où $\mathbf{n} \perp \mathbf{y}$ sur la Figure 8.13.

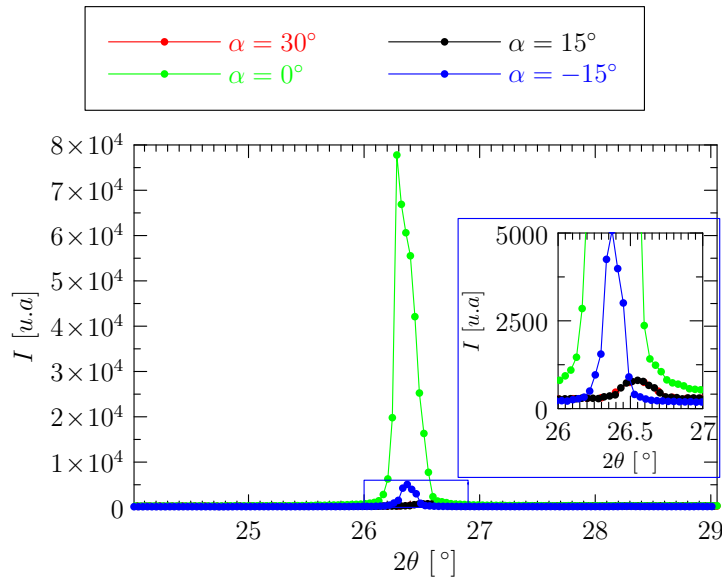


FIGURE 8.18 – Intensité de la réflexion (002) en fonction de l'angle d'orientation.

Les points de la fonction d'orientation correspondent à l'intensité intégrale de la réflexion 002 mesurée le long de l'arc (002) à un angle α (Figure 8.18).

L'intensité est maximale dans le plan équatorial ce qui signifie une orientation préférentielle des feuillets dans le plan du HOPG ($\alpha = 0^\circ$). La fonction $N(\alpha)$ est représentée sur la (Figure 8.19).

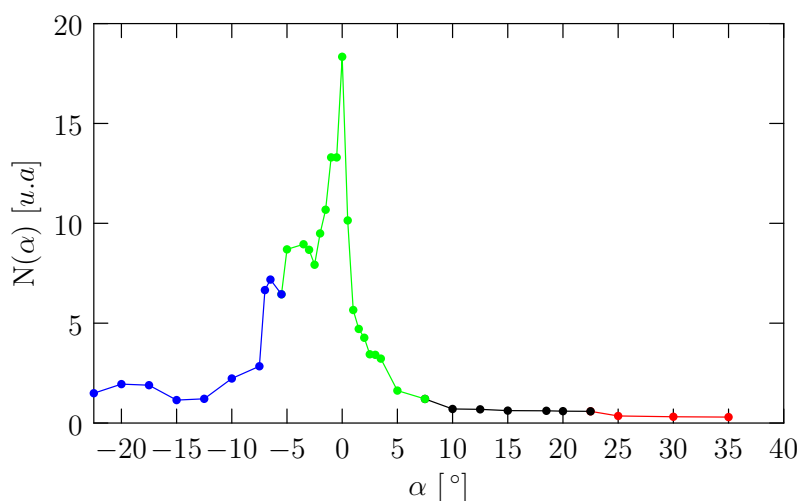


FIGURE 8.19 – Fonction d'orientation des feuillets $N(\alpha)$: image $[-25^\circ, -5^\circ]$, image $[-10^\circ, 10^\circ]$, image $[5^\circ, 25^\circ]$, image $[20^\circ, 40^\circ]$.

En ne tenant pas en compte la zone $[-7, -3]$ on a une mosaïcité (la largeur à mi hauteur de $N(\alpha)$) qui est de l'ordre de 1° , cette valeur est bien en accord avec celle que prévoit le fournisseur pour le HOPG de grade SPI-2 [SPI, 2017].

8.6 Caractérisation des intercalants

La synthèse du matériau poreux est fait en utilisant la méthode d'intercalation par voie électrochimique. Afin de mieux interpréter les résultats d'électrochimie et ceux obtenus des caractérisations par diffusion des rayons X, il a été utile de faire également les caractérisations des sels utilisés pour l'intercalation. Dans la section suivante nous présentons les résultats de caractérisations par diffusion des rayons X aux petits angles et aux grands angles de ces différents sels.

8.6.1 Résultats SAXS/WAXS et interprétations du TMA et du TBA

Les images qui sont présentées sur les Figure 8.20, sont obtenues après un temps d'acquisition de 1h30 min.

Le TMA présente des anneaux de diffraction visibles sur le détecteur WAXS tandis que l'image SAXS présente une diffusion isotrope avec présence d'un maximum.

Pour le TBA les taches de diffraction sont visibles aux plus petits angles c'est à dire sur le détecteur SAXS, ce qui est normal compte-tenu de la longueur plus longue de la chaîne alkyle.

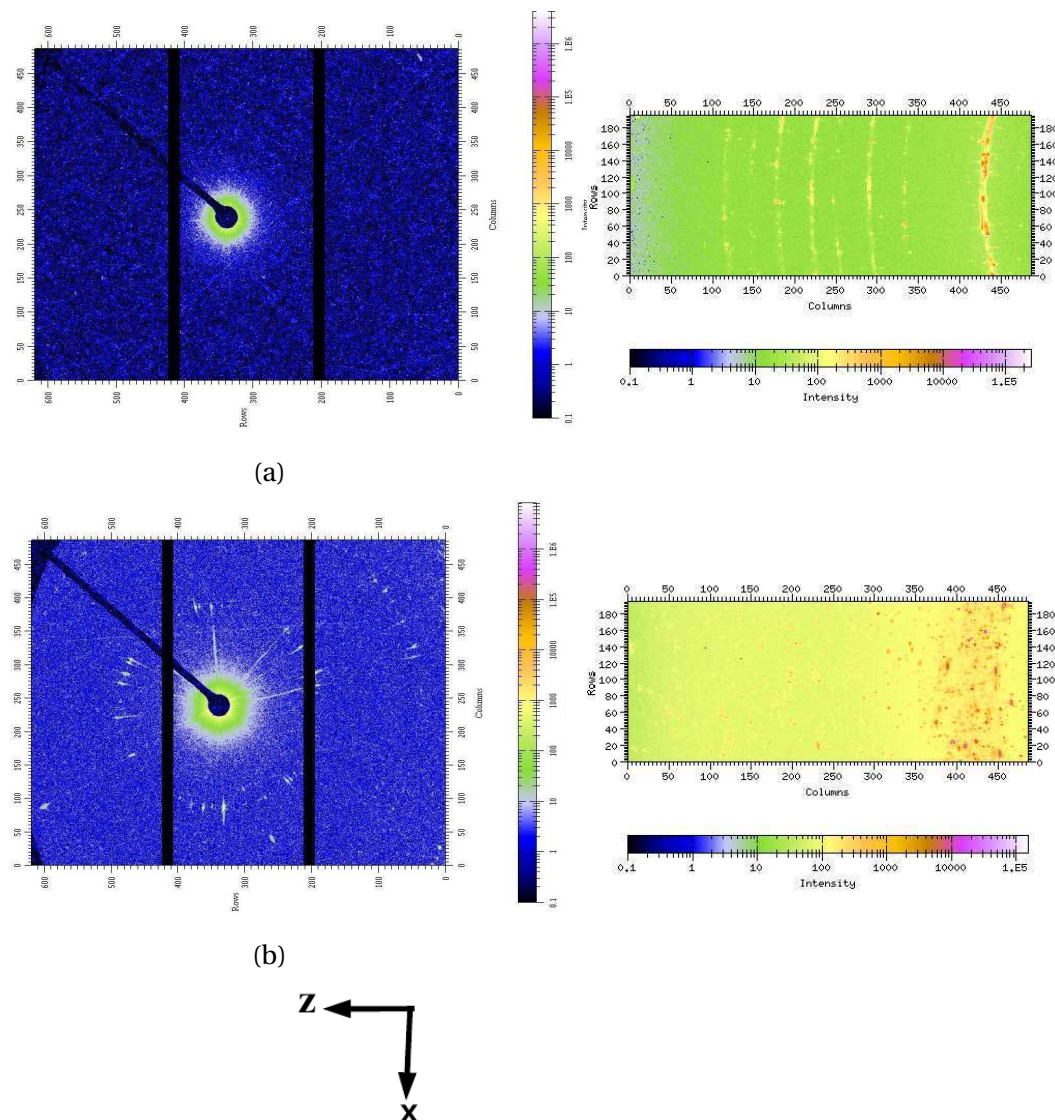


FIGURE 8.20 – Image 2D de diffusion des rayons X du TMA en SAXS (à gauche) et en WAXS (à droite) : a) TMA et b) TBA.

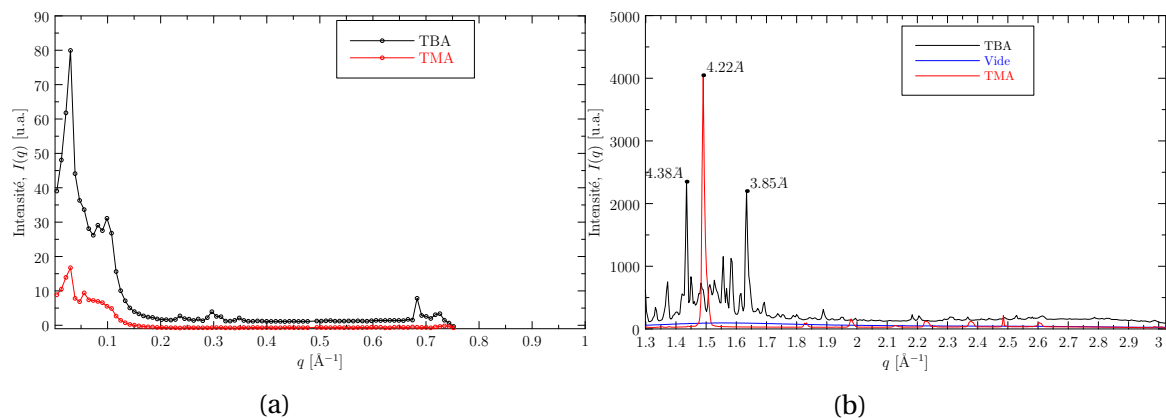


FIGURE 8.21 – Courbes donnant l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q des poudres de TMA et du TBA : a) SAXS et b) WAXS.

8.7 Caractérisation par diffraction des rayons X des échantillons de Graphite rod/HOPG après intercalation

Nous avons également regardé les échantillons précédant en diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles, après intercalation dans les conditions définies au Chapitre 7.

8.7.1 Caractérisation du Graphite rod+TMA/Graphite rod+TBA préparés par voltammétrie cyclique

La Figure 8.22, présente les images 2D du Graphite rod + TMA et du Graphite rod + TBA obtenues après un temps d'acquisition de 4h30 min. Ces échantillons sont préparés par voltammétrie cyclique, et dont nous avons présenté dans la Section 7.3.1, ont été passés par diffraction des rayons X dans des capillaires sous la forme de poudre.

Pour les mesures, le graphite est introduit sous forme de poudre dans le capillaire, en position verticale (selon z).

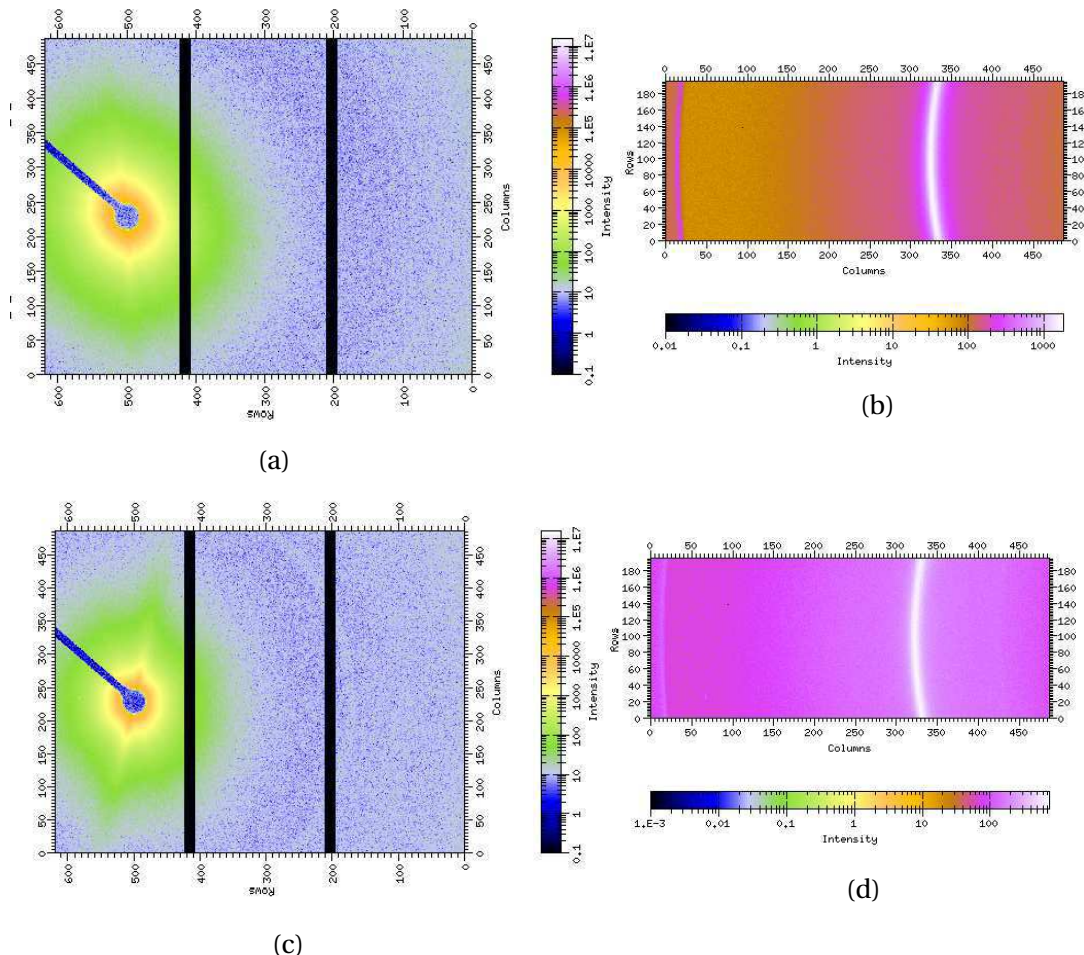


FIGURE 8.22 – Image 2D de diffusion des rayons X du TMA en SAXS (à gauche) et en WAXS (à droite) correspondant aux résultats de synthèses par voie électrochimique présentés sur la Figure 7.8 : a, b) GR+TMA et c, d) GR+TBA.

Les images WAXS 2D révèlent l'isotropie cristalline du graphite rod intercalé au TMA et au TBA, avec une réflexion 002 d'intensité homogène quelque soit l'angle de détection. La distance de bragg pour la réflexion 002 donne $d_{002} \sim 3.37 \pm 0.01 \text{ \AA}$, soit une distance

inférieure à celle du graphite rod initial dont $d_{002} \sim 3.47 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Figure 8.23). Ce résultat vient confirmer les conclusions faites, dans le chapitre précédent sur le fait qu'en intercalant les cations alkyl ammonium par voltammétrie cyclique dans le graphite rod, on désintercale les espèces présentes dans ce matériau. Cependant, dans la littérature, certains auteurs ont interprété cette diminution à une mise en ordre suite à l'élimination des fautes d'empilement après des cycles intercalation/désintercalation [DRITS et TCHOUBAR, 1990; ROUSSEAUX et TCHOUBAR, 1975].

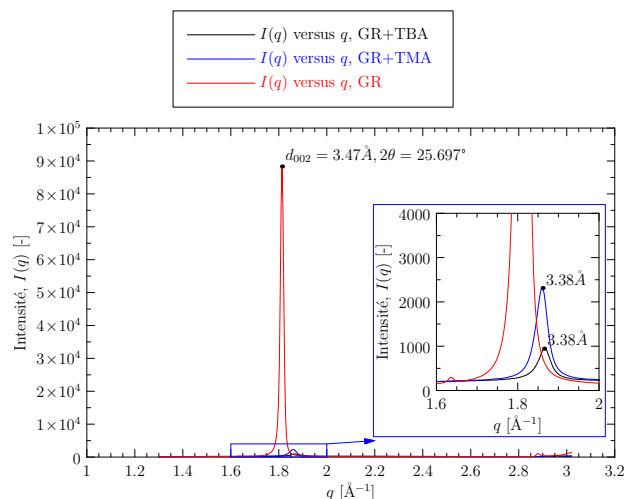


FIGURE 8.23 – Courbes de diffraction des rayons X du graphite rod + TMA et graphite rod + TBA.

Sur le détecteur SAXS, la diffusion est isotrope, la diffusion par les bords du capillaire renforce la diffusion équatorial ($//X$).

8.7.2 Diffusion/diffraction des rayons X du HOPG +TMA et HOPG +TBA synthétisés par chronoampérométrie

HOPG +TMA

La Figure 8.24, présente les clichés 2D du HOPG intercalé par TMA, correspondant à un temps d'acquisition de l'image de 5h.

Nous précisons que sur cet échantillon nous nous sommes placés directement sur le potentiel d'intercalation en faisant la chronoampérométrie. Le chronoampérogramme de cet échantillon est présenté sur la Figure 7.11a.

Ces Images 2D montrent qu'en intercalant le TMA dans le HOPG l'anisotropie de ce matériau n'est pas affectée. De même que l'étude qui a été faite sur le HOPG de départ, plusieurs positions où le faisceau parvient jusqu'à l'échantillon ont été réalisées afin d'avoir une représentation globale de l'échantillon de HOPG + TMA.

Les courbes de diffractions des rayons X aux grands angles (Figure 8.25) montrent que suivant la position sur laquelle le faisceau parvient jusqu'à l'échantillon, l'échantillon ne diffracte pas de la même manière. Bien que les pics apparaissent pour les mêmes valeurs en q nous repérons tout de même une variation en terme d'intensité.

Cette variation est tout a fait normale, puisque le nombre de plans contenu dans chaque cristallites du HOPG ne sont pas identiques (Section 8.5.2 de ce chapitre).

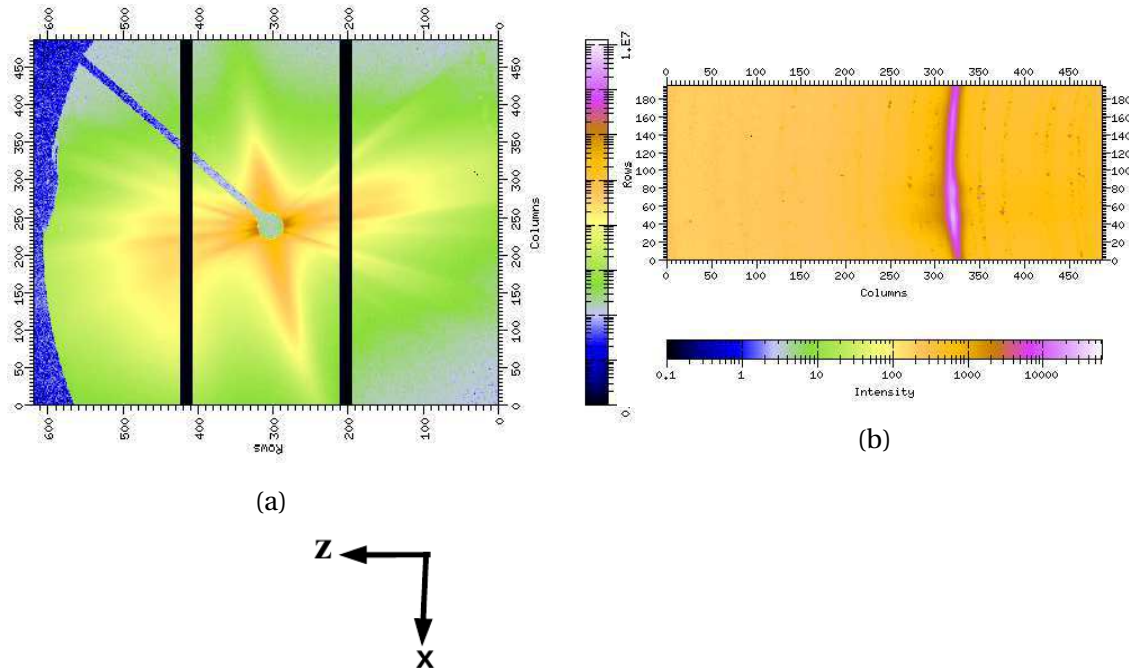


FIGURE 8.24 – Image 2D de diffusion des rayons X du HOPG intercalé au TMA : a) SAXS et b) WAXS.

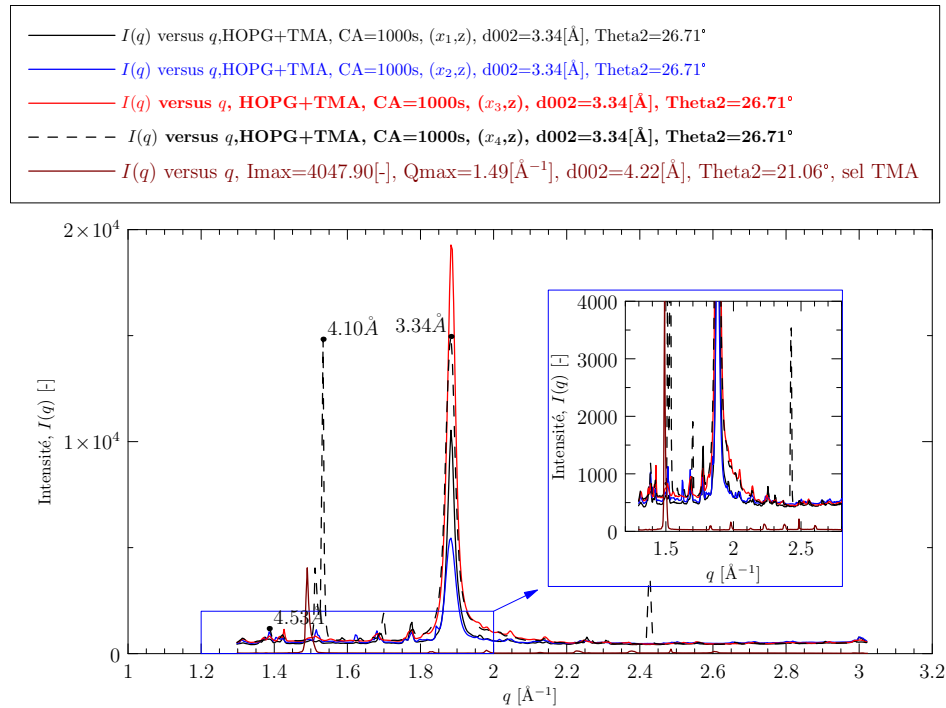


FIGURE 8.25 – Courbe de diffusion des rayons X aux grands angles donnant l'intensité I en fonction du vecteur de diffusion q du HOPG + TMA.

En intercalant le TMA dans le HOPG, nous retrouvons des domaines où les plans empilés où espacements interlamellaire est de $3.34 \pm 0.01 \text{ \AA}$, correspondant au partie de l'échantillon non intercalée.

Cette courbe fait aussi apparaître des pics à 4.097 Å et à 4.53Å, ces positions correspondent à l'endroit où le cation s'est intercalé entre deux feuillets de graphène.

HOPG +TBA

Dans le cas de l'intercalation du TBA dans le HOPG pour la CA fait pendant 1000s, les courbes de diffusion aux grands angles nous font ressortir deux pics.

Les images 2D SAXS et WAXS présentées sur la Figure 8.26 correspondent aux images obtenues après un temps d'acquisition de 30 min et 3h respectivement.

Chacune d'elle correspond à la position (x_i, z) où l'intensité trouvée a été maximale, nous pouvons le voir dans les courbes associées Figures 8.28a et 8.28b.

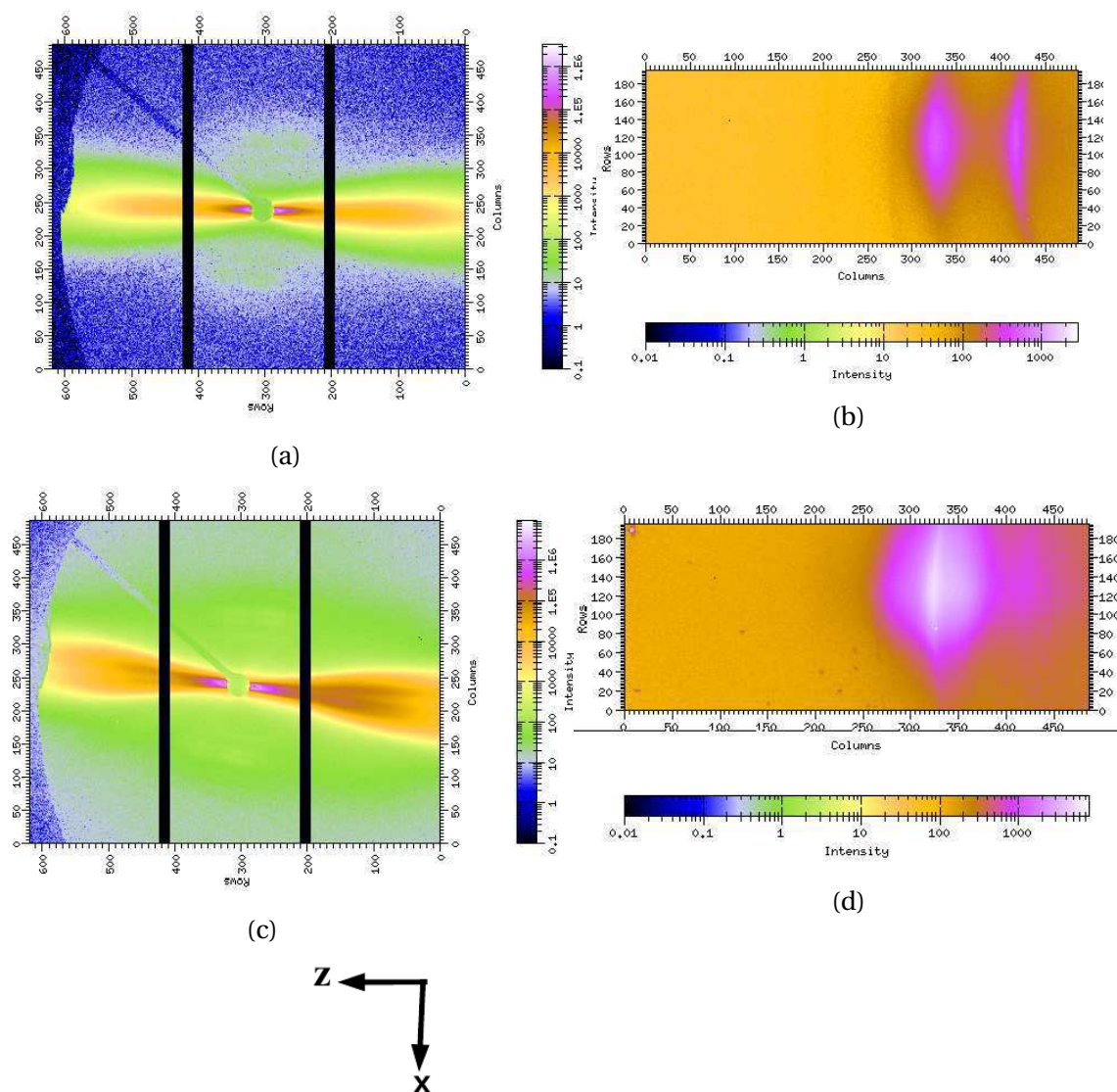


FIGURE 8.26 – Images 2D SAXS/WAXS du HOPG intercalé au TBA, après une CA d'une durée de 1000 s. Il s'agit de l'image où l'intensité est maximale (Figure 8.28). Dans le cas d'une série de mesure sur différentes positions en x pour la même position z sur l'échantillon. Pour un temps d'acquisition de l'image : a, b) de 30 min et c, d) de 3h.

Pour interpréter les images 2D présentées sur la Figure 8.26, nous avons déterminé les profils de diffraction à différents endroits dans l'échantillon intercalé. Les courbes présentées sur la Figure 8.28 sont obtenues en se positionnant en z, puis en s'éloignant de la pince qui maintient le HOPG dans la solution (x croissant). Sur ces courbes nous

observons que le deuxième pic qui correspond à l'intercalation du TBA est de plus en plus visible lorsqu'on se déplace d'une position proche de la pince (x_1) vers l'extrémité de l'échantillon (x_3). La position x_3 correspond à la partie de l'échantillon qui est bien immergée en solution (Figure 8.27).



FIGURE 8.27 – Image d'intercalation du HOPG+TBA.

Ces résultats montrent que l'intercalation du TBA entre les feuillets de graphène entraîne un élargissement du pic du HOPG initial. Il subsiste la réflexion 002 à $d = 3.38 \pm 0.01$ Å et un autre visible à 4.087 ± 0.01 Å correspondant à l'intercalation du TBA.

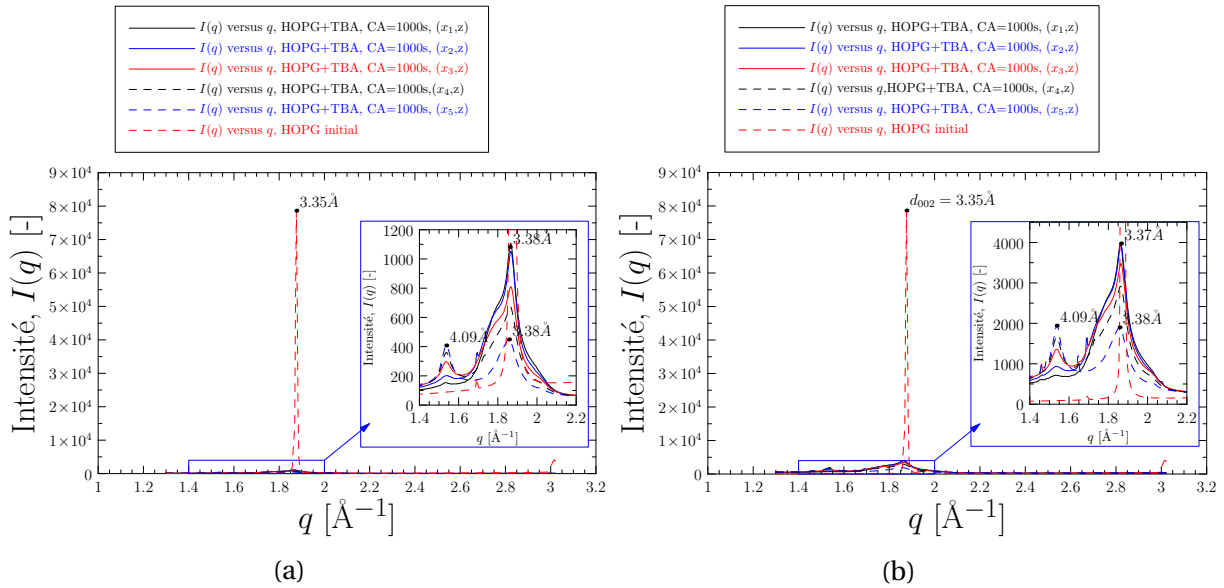


FIGURE 8.28 – Profil WAXS du HOPG + TBA. Pour une position fixe en z on se déplace le long de l'échantillon en variant la position en x. Pour un temps d'acquisition de l'image de : a) 30 min et b) de 3h.

Par ailleurs, nous avons également fait une caractérisation, en regardant l'échantillon le long de l'axe z (pour une même position x on fait varier la position en z où le faisceau parvient).

Cette caractérisation a été réalisée, afin de confirmer l'existence de ce deuxième pic après intercalation. Pour ce faire, nous sommes positionnés en x_4 qui est l'une des position en x utilisé dans les courbes présentés sur la Figure 8.28.

Les images 2D SAXS et WAXS obtenues après un temps d'acquisition de 30 min sont présentées sur la Figure 8.29 et la courbe de diffraction est présentée sur la Figure 8.30. De même que les images WAXS obtenues précédemment, l'image 2D de diffraction des rayons X obtenues, en variant z et en maintenant x fixe présente deux raies. Pour valider les positions des pics obtenus, nous avons tracé les profils de diffraction.

La courbe de diffraction des rayons X obtenue après un temps d'acquisitions de 30 min, montre une superposition des courbes le long de l'axe z. Cette superposition est normale

puisque l'épaisseur traversée par le faisceau ne change pas pour une position x définie.

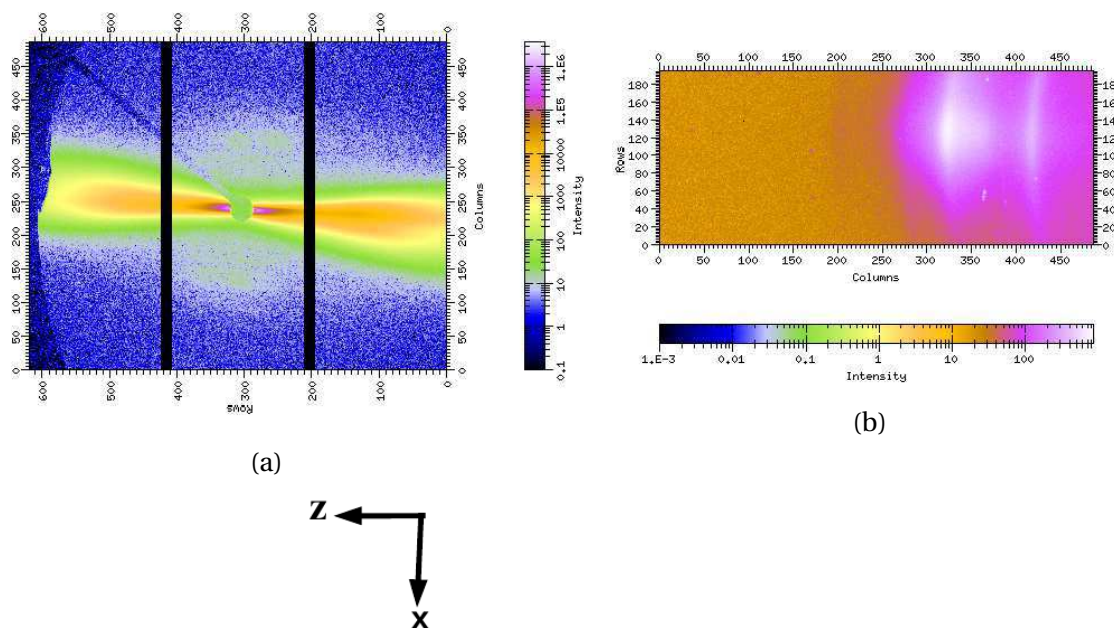


FIGURE 8.29 – Images 2D SAXS/WAXS du HOPG intercalé au TBA, après une CA d'une durée de 1000 s, correspondant à l'images où l'intensité est maximale (Figure 8.30). Pour un temps d'acquisition de l'image de 30min dans le cas d'une série de mesure sur différentes positions en z pour la même position x sur l'échantillon : a) SAXS et b) WAXS.

De plus, nous retrouvons les mêmes position des pics. Ce qui confirme bien le fait que le deuxième pic est propre à l'intercalation du TBA.

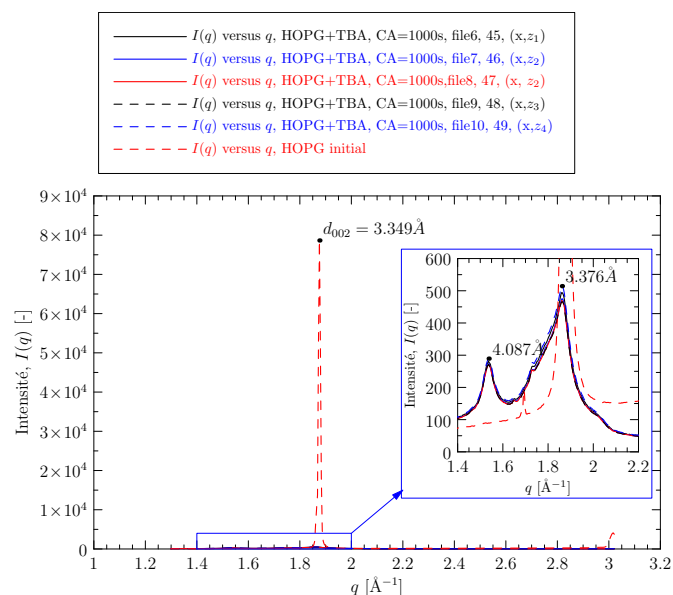


FIGURE 8.30 – Profils WAXS du HOPG + TBA pour un temps d'acquisition de l'image de 30 min dans le cas d'une série de mesure sur différentes positions en z pour la même position x sur l'échantillon

Des résultats obtenus, nous avons pu voir que ce soit avec le TMA ou le TBA qu'il n'est pas possible d'augmenter la distance interlamellaire du graphite de base utilisé. Nous l'avons observé aussi bien par les caractérisations électrochimiques que par les analyses de diffraction des rayons X.

Par contre, dans le cas du HOPG, nous avons pu mettre en évidence en électrochimie, et par diffraction des rayons x l'intercalation du TMA et le TBA dans le HOPG. Sachant que nous cherchons le moyen idéal qui permet d'avoir un contrôle plus judicieux de la taille interlamellaire afin d'obtenir des espacements nanoporeux, les résultats qui sont présentés dans la suite ne sont que réalisées qu'en exploitant le TBA.

8.7.3 Intercalation via 20 cycles de VC du TBA dans le HOPG

Les caractérisations qui ont été faites précédemment, ont été réalisées sur des échantillons qui n'étaient pas rincés. Afin de confirmer que les pics obtenus à des distances supérieures à $3.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$, mettent en évidence l'intercalation du TBA comme nous l'avons pu voir des caractérisations électrochimiques, cette partie se propose de présenter les résultats de caractérisation avant et après rinçage à l'acétone.

L'effet du rinçage est réalisée sur l'échantillon de HOPG sur lequel nous avons fait 20 voltammétrie cyclique, dont le voltamogramme est donné sur la Figure 7.12

La Figure 8.31 donne les résultats de caractérisation SAXS/WAXS de l'échantillon synthétisé avant rinçage et après le rinçage.

Les images 2D obtenues ne présentent pas une très grande différence. Nous observons juste que le fait d'avoir rincé l'échantillon, permet d'avoir un échantillon qui diffuse avec une intensité plus grande. Toutefois, dans les deux cas de figures les deux réflexions sont bien visibles.

Avant rinçage ces pics apparaissent à $3.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et $4.15 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Figure 8.32a). Par contre après le rinçage l'épaulement qu'on avait avant le rinçage a disparu et les pics cette fois ci sont à $3.34 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et $4.038 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (Figure 8.32b).

L'épaulement observé à $3.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ est lié à la cristallinité du TBA. Néanmoins, nous observons que le deuxième pic présent avant le rinçage est bien maintenu. Ce qui justifie qu'il s'agit bien du pic lié à l'intercalation du TBA dans le HOPG.

8.7.4 Caractérisation du HOPG Intercalation/desintercalation en CA par le TBA

Dans cette partie tous les échantillons qui ont été caractérisés, ont été rincés à l'acétone.

8.7.4.1 Polarisation direct

Polarisation (-) $U=-3.2V$ / $t=1000s$; Polarisation (+) $U=0.1 V$ / $t=5000s$;

Les images 2D présentées sur la Figure 8.33 de l'échantillon sur lequel nous avons fait la CA en nous positionnant directement sur le potentiel où il y a eu intercalation, et en changeant la polarité de échantillon, montre toujours ce caractère anisotrope dont dispose le HOPG. Sur l'image de diffraction des rayons X (Figure 8.33b) nous distinguons 3 raies.

Pour avoir une idée quantitative sur la position de ces différents raies, nous avons déterminé le profil WAXS propre à l'image présentée sur la Figure 8.33b. Cette courbe fait ressortir 3 pics à $3.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $3.60 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et $4.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Le pic à $3.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$ correspond à

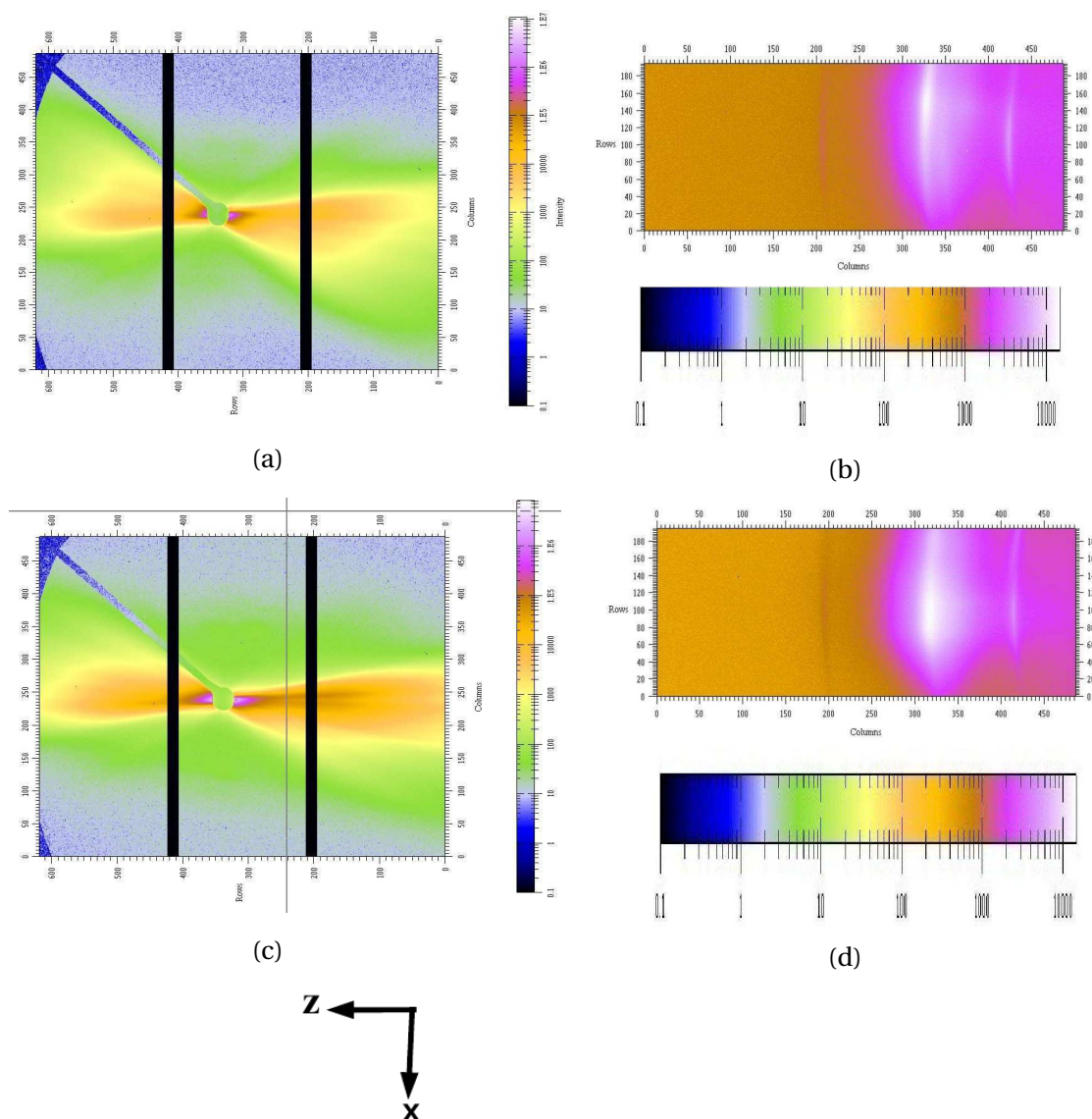


FIGURE 8.31 – Images 2D SAXS/WAXS du HOPG intercalé au TBA sur lequel il a été fait plus de 20VC, échantillon non rincé : a, b) avant rinçage et c, d) après rinçage.

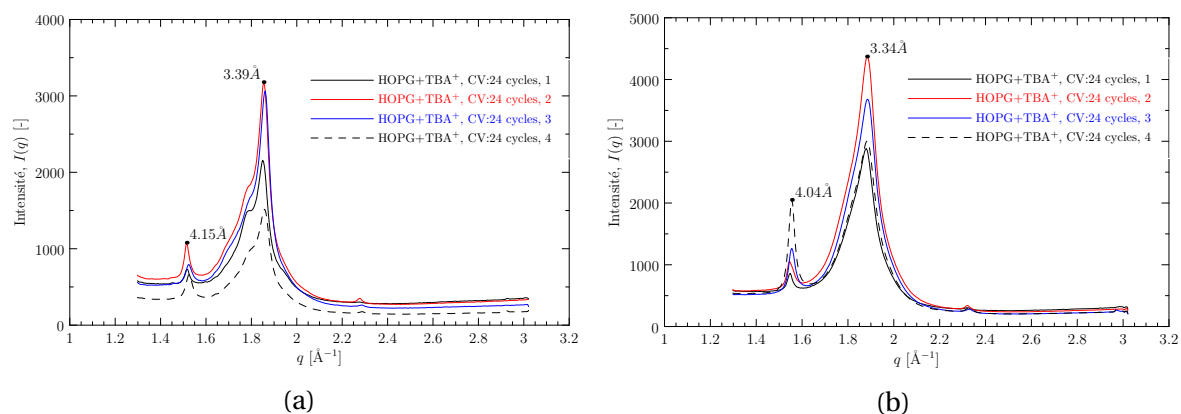


FIGURE 8.32 – Image 2D de diffusion des rayons X du HOPG intercalé au TBA, après 24 VC : a) Avant rinçage et b) Après rinçage.

l'espace interlamellaire dans le HOPG comme nous l'avons présenté dans la Section 8.5.2. Pour le pic à $3.60 \pm 0.01 \text{ \AA}$ il s'agit d'un espacement qui s'est libéré lorsque le HOPG a été polarisé positivement. Cette position de pic met en évidence que la desintercalation ne conduit pas toujours le système à son état initial. Le pic à $4.04 \pm 0.01 \text{ \AA}$ correspond qu'en t'a lui à l'intercalation du TBA lorsque le HOPG est polarisé négativement.

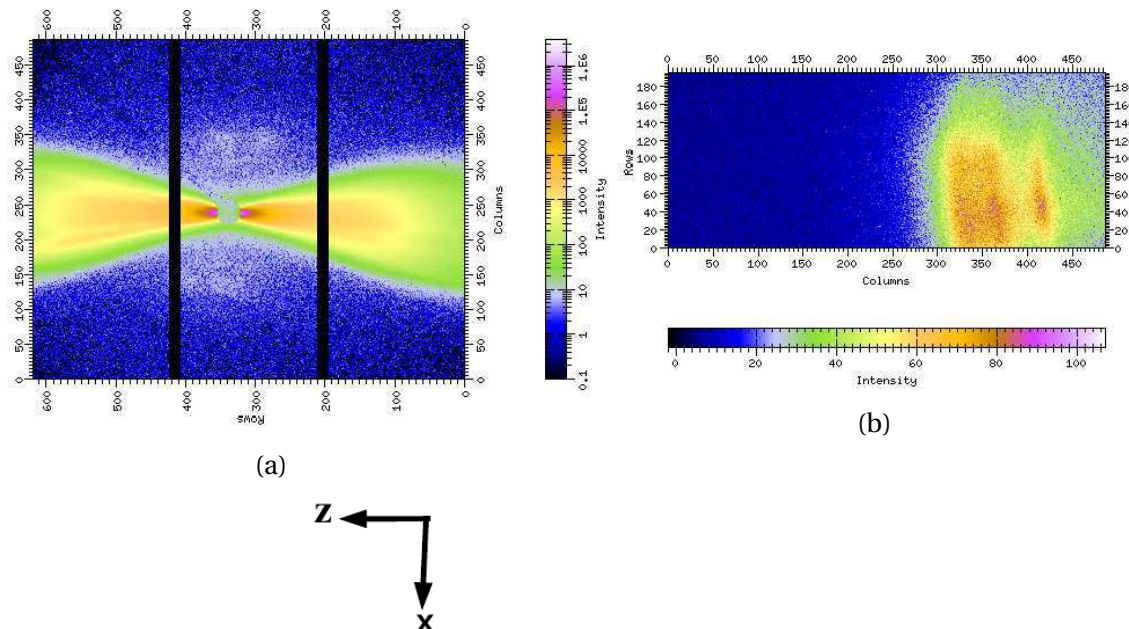


FIGURE 8.33 – Images 2D SAXS/WAXS du HOPG + TBA sur lequel on a fait une CA pendant 1000 s polarisation (-) et 5000 s polarisation (+).

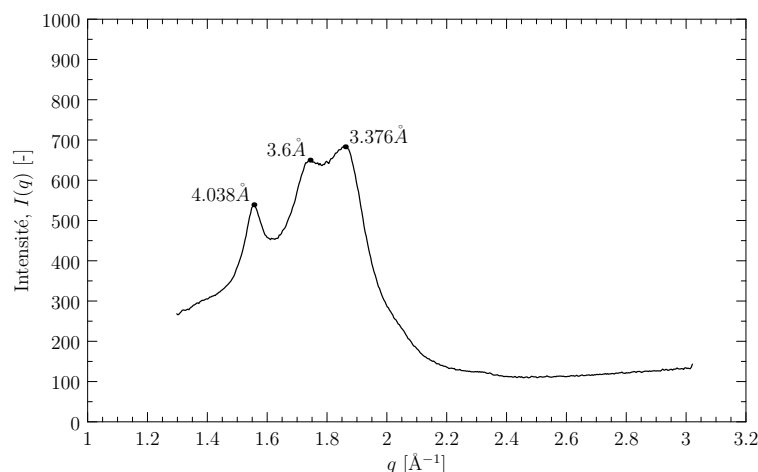


FIGURE 8.34 – Profil WAXS du HOPG + TBA sur lequel nous avons fait une CA pendant 1000 s en polarité négative (-) ($U=-3.20 \text{ V}$) et 5000 s pour la polarité positive (+) ($U=0.10 \text{ V}$).

8.7.4.2 Balayage puis polarisation

2VC, [-4.8V -0.5V]; Polarisation (-) $U=-3.2\text{V}$ / $t=1000\text{s}$; Polarisation (+) $U=0.1 \text{ V}$ / $t=1000\text{s}$;

Dans ces conditions électrochimiques, les images 2D SAXS/WAXS (Figure 8.35) laissent voir, qu'une telle approche permet d'avoir plus d'espacement interlamellaire. De plus, sur l'image 2D de diffraction (Figure 8.35b), les 3 raies de diffraction sont très bien distinguées comparées à ce que nous avons obtenu sur la Figure 8.33b.

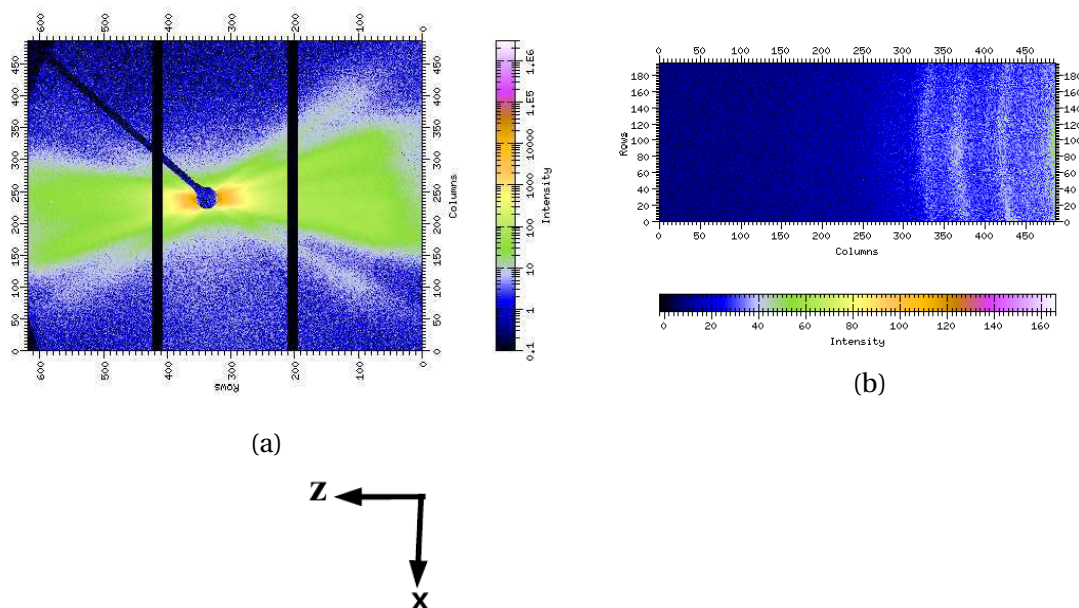


FIGURE 8.35 – Images 2D SAXS/WAXS du HOPG + TBA sur lequel nous avons fait une VC suivi d'une CA pendant 1000 s en polarisation (-) et 1000 s polarisation (+) , pendant un temps d'acquisition de l'image de 1h.

La courbe de diffraction des rayons X déterminée à partir de l'image 2D présentée sur la Figure 8.35b fait apparaître 3 pics intenses à $3.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$, $3.67 \pm 0.01 \text{ \AA}$ et $4.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Le pic à $3.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ correspond à la distance interlamellaire dans le HOPG. Pour le pic à $3.67 \pm 0.01 \text{ \AA}$ il s'agit d'un espacement où il y a eu intercalation, l'espace a été libéré lorsque l'on a polarisé positivement l'électrode de travail (HOPG). Le pic à $4.11 \pm 0.01 \text{ \AA}$ correspond à l'endroit de l'échantillon où l'intercalation du TBA est maintenu après que l'on ait polarisé négativement le HOPG.

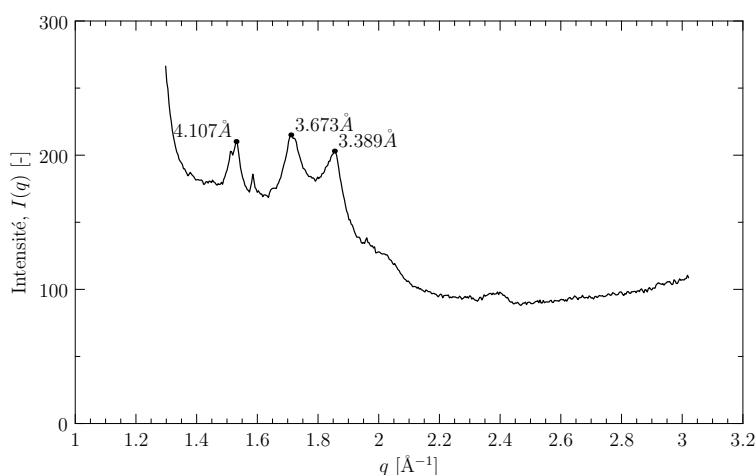


FIGURE 8.36 – Courbe de diffraction des rayons X du HOPG + TBA sur lequel nous avons fait une VC suivi d'une CA pendant 1000 s en polarisation (-) et 1000 s polarisation (+).

Nous avons montré qu'en faisant sur un même échantillon de HOPG de la VC et en changeant de polarité, il est possible de créer un nouveau groupe d'empilement de graphène dont la distance interlamellaire est $> 3.35 \text{ \AA}$. Cette distance est due à la desinter-

calation d'une partie des molécules intercalés suite au changement de la polarité.

4VC, [-4.8V -0.5V]; 2 CA Polarisation (-) $U=-3.2V/ t=1000s$; Polarisation (+) $U=0.1 V/ t=1000s$;

Les images 2D présentés sur la Figure 8.37 après un temps d'acquisition de l'image de 3h, font apparaître plus de raies que ce que l'on a pu avoir à la section 7.3.4.2. Bien nous avons fait un temps d'acquisition de l'image plus long que les intensités obtenues sont faibles.

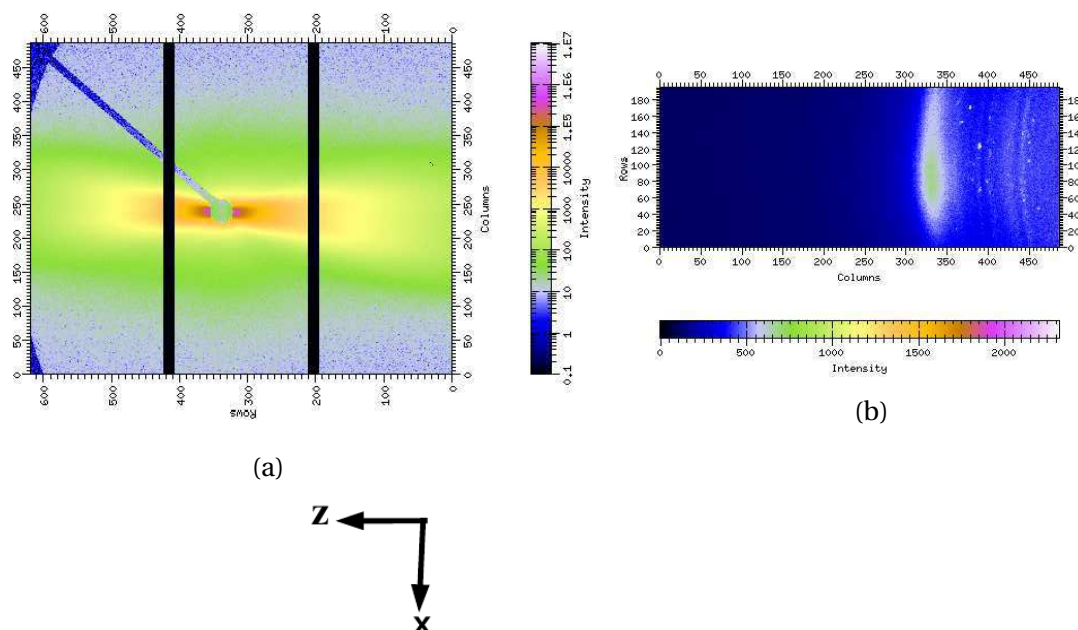


FIGURE 8.37 – Images 2D de diffusion des rayons X HOPG + TBA, CA pendant 1000 s polarisation négative et 5000 s polarisation positive : a) SAXS et b) WAXS.

Les courbes de diffraction des rayons X obtenus Figure 8.38 sur différentes positions de l'échantillon montrent des pics supplémentaires.

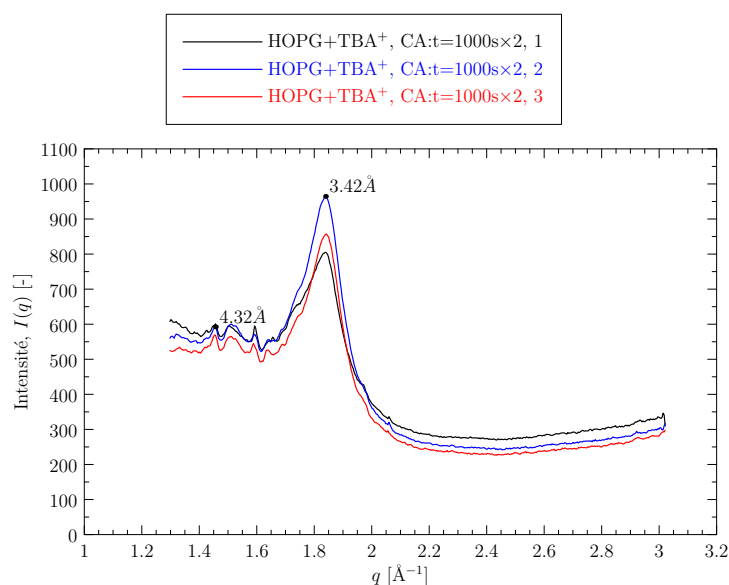


FIGURE 8.38 – Profils WAXS du HOPG + TBA, VC+CA pendant 1000 s.

Conclusion

Les différents protocoles électrochimiques envisagés pour intercaler des cations TMA et TBA entre les plans graphitiques d'un graphite rod et d'un HOPG ont conduit à des résultats variables.

La polarisation négative du graphite rod a conduit à la désagrégation de l'échantillon et les mesures de diffraction X ont donc été menées sur les fragments obtenus et placés dans un capillaire. Cet échantillon étant vraisemblablement composé d'un liant et de paillettes de graphite. Il est possible que les conditions d'oxydation anodique aient à la fois modifiées la structure du liant et du graphite et provoquer le départ des impuretés.

Que ce soit sur le graphite rod ou sur le HOPG, les espaces graphitiques subsistent après polarisation mais d'autres espaces d'environ 4 Å ont été créés, que ce soit avec le TMA ou avec le TBA.

Dans sa configuration tétraédrique, la dimension moyenne du TMA⁺ (diamètre inscrit) est de 5.58 Å et celle du TBA⁺ est de 8.26 Å [COOPER et collab., 2014]. La longueur de 4 Å pour les espaces trouvés correspond à la hauteur du cation quand les chaînes alkyles sont positionnées «à plat» c'est-à-dire dans le plan de l'atome N [SIRISAKSOONTORN et collab., 2011].

Dans ce cas, cette hauteur devient indépendante de la longueur des alkyles portées par le cation N⁺. Comme cet espace de 4 Å a été trouvé avec le TMA et TBA, cela prouve que le cation se trouve aplati dans l'espace interlamellaire.

Il n'est pas étonnant que la conformation à plat du cation dans l'espace soit privilégiée car c'est une conséquence de l'attraction électrostatique entre les charges (-) de la surface du carbone et le cation N⁺ qui tend à minimiser la distance entre charges opposées. De plus, en s'aplatissant le cation adapte sa géométrie à la structure lamellaire du réseau hôte ce qui facilite son insertion entre les plans.

Pour le HOPG, l'application de plusieurs cycles en voltammétrie cyclique permet visiblement d'augmenter la quantité des espaces intercalés, avec le même espacement.

En mode CA, alors que la surface du carbone est polarisée négative de façon prolongée, puis polarisée positivement, des espaces de dimension intermédiaire sont créés vers 3.6 Å. Ils peuvent résulter d'une diminution des espaces intercalés (4) suite à la desintercalation du cation.

Lorsque la CA a été réalisée, nous nous attendions en inversant le sens de la polarisation à « redresser » le cation dans sa forme tétraédrique suite à l'introduction de forces répulsives entre la charge (+) du carbone et N⁺ et donc à augmenter l'espace entre les plans. Or ce qui se produit est une desintercalation avec diminution de la hauteur des espaces sans toutefois revenir aux espaces graphitiques de 3.35.. Å.

Bibliographie

- «Graphite manufacturing process», URL http://www.idc-online.com/technical_references/pdfs/chemical_engineering/Graphite_manufacturing_process.pdf. 156
- 2012, «Highly ordered pyrolytic graphite», URL <http://www.nanoandmore.fr/MikroMasch-test-structures-HOPG-ZYB.html>. 161
- ANDREAZZA, P. 2012, *Probing Nanoalloy Structure and Morphology by X-Ray Scattering Methods*, chap. Synthesis, Structure and Properties, Springer London, London, ISBN 978-1-4471-4014-6, p. 69–112, doi : 10.1007/978-1-4471-4014-6_3. xii, 148
- ATKINSON, H. H., R. E. SMALLMAN et K. H. WESTMACOTT. 1959, «Small-angle scattering of x-rays from neutron irradiated copper», *Journal of Applied Physics*, vol. 30, n° 5, doi :10.1063/1.1735208, p. 646–649. URL <https://doi.org/10.1063/1.1735208>. 159
- BECKHOFF, B., B. KANGIESSER, N. LANGHOFF, R. WEDELL et H. WOLFF. 2007, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer ebook collection / Chemistry and Materials Science 2005-2008, Springer Berlin Heidelberg, ISBN 9783540367222. URL <https://books.google.fr/books?id=c6d8EPYHn1EC>. 156
- BERNIER, P. et S. LEFRANT. 1997, *Le Carbone Dans Tous Ses Etats*, Editions scientifiques GB, ISBN 9789056990572. URL <https://books.google.fr/books?id=qd0pvEzhiiEC>. xii, 154
- COOPER, A. J., M. VELICKY, I. A. KINLOCH et R. A. DRYFE. 2014, «On the controlled electrochemical preparation of r4n+ graphite intercalation compounds and their host structural deformation effects», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 730, doi :<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.07.025>, p. 34 – 40, ISSN 1572-6657. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665714003117>. 176
- DRITS, V. A. et C. TCHOUBAR. 1990, *Theory of the Diffraction Phenomenon Produced by Powders of Microcrystals with a Lamellar Structure*, Springer, Berlin, Heidelberg, doi :https://doi.org/10.1007/978-3-642-74802-8_2. 166
- GUINIER, A. et G. FOURNET. 1955, *Small-Angle Scattering of X-rays*. 148
- OHLER, M., M. SANCHEZ DEL RIO, A. TUFFANELLI, M. GAMBACCINI, A. TAIBI, A. FANTINI et G. PARESCHI. 2000, «X-ray topographic determination of the granular structure in a graphite mosaic crystal : a three-dimensional reconstruction», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 33, n° 4, doi : 10.1107/S0021889800005975, p. 1023–1030, ISSN 1600-5767. URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889800005975>. 156
- OHMASA, Y., S. SHIMOMURA et A. CHIBA. 2016, «Double bragg scattering observed in small-angle x-ray scattering from highly oriented pyrolytic graphite», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 49, n° 9, p. 835–844. 159
- PHILIPPE, M. 2014, *Analyse multiéchelle de carbones pyrolytiques*, thèse de doctorat, Université Toulouse. xii, 153
- PIERRE, D. 2012, *Science et technique des carbones : de l'énergie aux matériaux*, Lavoisier, ISBN 9782746295049. URL <https://books.google.fr/books?id=8rbAAgAAQBAJ>. 156
- ROUSSEAUX, F. et D. TCHOUBAR. 1975, «Méthode d'analyse du profil de bande produite par des feuillets diffractants ayant une forme anisométrique», *J. Appl. Cryst.*, vol. 8, p. 365–371. URL <https://doi.org/10.1107/S0021889875010709>. 166
- SIRISAKSOONTORN, W., A. A. ADENUGA, V. T. REMCHO et M. M. LERNER. 2011, «Preparation and characterization of a tetrabutylammonium graphite intercalation compound», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n° 32, doi :10.1021/ja2053539, p. 12 436–12 438. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja2053539>, (PMID : 21780799). 176
- SPI. 2017, «Technical note», 206 GARFIELD AVE., WEST CHESTER, PA 19380. URL <http://www.2spi.com/catalog/documents/Tech-Note-HOPG.pdf>. 163

Cinquième partie

Conclusion générale et perspectives

Chapitre 9

Conclusion générale et perspectives

9.1 Contexte général

Dans ce travail de thèse, il s'agissait de développer l'approche numérique et expérimentale pour la réalisation de l'adsorption dans des matériaux carbonés nanoporeux. Rappelons que l'objectif à long terme c'est de pouvoir corréler le mieux possible les résultats numériques aux résultats expérimentaux, sur l'adsorption des polluants/micropolluants en milieu aqueux, qui est l'une des problématiques majeures du laboratoire. Ce travail nous a permis, de mettre les bases sur la problématique de l'adsorption, aussi bien d'un point de vue expérimentale (synthèse du matériau carboné à porosité lamellaire) que numérique (simulation du matériau à pore lamellaire et les implémentations numériques du processus d'adsorption). Ce qui laisse entrevoir pour les travaux qui vont faire suite à cette thèse beaucoup d'aspects à compléter, et une démarche plus stratégique à adopter. Les résultats de simulations que nous avons présentés dans ce travail, nous ont montré une meilleure adsorption dans les carbones de type turbostratique ($\Delta = 12 \text{ \AA}$). Ce qui est l'une des raisons pour laquelle nous avons été motivé à synthétiser de telle structure expérimentalement.

9.2 Partie expérimentale

Les carbones graphitiques présentent l'avantage d'avoir une structure ordonnée et une géométrie de pores simple sous forme de lamelles mais l'espace interlamellaire trop faible est inaccessible à la plupart des molécules. À l'opposé, les carbones adsorbants possèdent des pores de tailles nanométriques, avec une distribution en taille plus ou moins large et une structure désordonnée pouvant contenir des groupes fonctionnels de surface. L'objectif de ce travail était d'étudier dans quelle mesure, l'intercalation par voie électrochimique de cations dans un carbone graphitique permettait d'accroître l'espace interlamellaire entre les plans de graphène. Partant des composés de type alkylammonium possiblement utilisés dans l'étape d'exfoliation du graphite pour obtention des mono-feuillets de graphène, le cas du cation tetraméthyleammonium et du tetrabutylammonium ont été étudiés. Le paramètre le plus pertinent dans un premier temps étant l'espace interlamellaire obtenu, cette étude s'est concentrée sur les conditions de préparation et la caractérisation structurale par diffraction/diffusion des rayons X des composés obtenus.

Bien que le mode de polarisation électrochimique, comme la voltamétrie cyclique ou la chronoampérométrie, le choix des potentiels et des courants ait une influence sur la quantité des espèces intercalées, la distance interlamellaire la plus grande distance obte-

nue est d'environ 4 Å, ce qui montre que la géométrie du cation, initialement tétraédrique est modifiée pour s'adapter à la géométrie de l'espace qui lui est réservé et compte-tenu des forces attractives qui s'exercent entre la surface du carbone et l'atome N⁺. Une polarisation positive de la surface conduit à la sortie d'une partie des cations intercalés et à un léger retrait de l'espace. Il est possible qu'au cours du temps, quand la surface n'est plus polarisée, le cation reprenne une géométrie tétraédrique. Nous n'avons pas exploré cette éventualité.

Malgré le fait que les résultats n'ont pas été à la hauteur de notre attente en terme d'espacement interlamellaire, la synthèse reste une voie expérimentale riche à exploiter.

D'autres voies de préparation par électrochimie pourrait être en s'orientant vers le choix de cation intercalant possédant deux têtes cationiques séparées par une chaîne ou groupement carbonée suffisamment rigide pour permettre le redressement de la molécule dans l'espace.

A l'instar de la préparation des argiles organophiles qui consiste à échanger le cation interfoliaire assurant la neutralité électrique des particules par des cations alkylammonium, la formation d'un composé d'intercalation du graphite avec un métal alcalin peut être une étape intermédiaire à l'intercalation de surfactants permettant in fine d'augmenter les espaces.

L'intercalation homogène qui permettrait d'augmenter régulièrement l'espacement interlamellaire s'avère être une opération complexe. Dans tous les cas la diffraction par RX peut donner une idée de la présence des espaces mais doit être complétée par de la microscopie électronique en transmission pour étudier la distribution de ces espaces dans l'échantillon, et des analyses ATD ou ATG afin de vérifier la présence l'intercalant dans la structure. Des mesures d'adsorption au gaz permettent ensuite de prouver qu'une porosité accessible a été générée.

Pour retranscrire la structure du carbone intercalé en tant que modèle numérique pour simuler l'adsorption, le plus important n'est pas d'arriver à obtenir une seule hauteur des espaces interlamellaires mais d'avoir une connaissance de la structure du matériau intercalé qui soit telle qu'une structure numérique fidèle puisse être proposée, d'où l'importance de la caractérisation multi-technique.

9.3 Partie numérique

Conclusion générale

Afin de réaliser les simulations d'adsorption dans les matériaux carbonés nanoporeux, il est primordial de bien préparer les structures carbonées nécessaires (graphène, graphite, carbone turbostratique et carbone activé). L'idée principale est de numériquement générer ces adsorbants en amont afin de réaliser les simulations en aval. Nous avons donc respecté trois aspects sur ces activités :

1. Portabilité des codes,
2. Scalabilité des codes massivement parallèles,
3. Adaptation et flexibilité des codes pour les nouveaux problèmes.

La portabilité est essentiellement liée à l'utilisation des programmes générés sur les différents architectures (différents moyens de calculs en haute performance) sans aucune limite provoquée par le programme. Afin de bien répondre à cet aspect, le langage de programmation C/C++ a été choisi qui est qualifié de langage bas niveau [STROUSTRUP, 2013]. Le 2eme aspect est de bien réaliser les outils d'analyse et de calcul parallèles. Ceci

nécessite une très bonne connaissance sur la programmation parallèle et la préparation des algorithmes adaptés. Pour le but d'arriver à cet objectif, nous avons choisi l'idée de calcul par la mémoire distribuée connue sous la forme de "Message Passing Interface" (MPI) [GROPP et collab., 2014a,b]. Les différents algorithmes ont été testés et optimisés afin d'obtenir la scalabilité pour les codes parallèles soigneusement préparés et validés dans le cadre de cette thèse. Enfin, il est essentiel de prévoir la flexibilité et l'adaptation dans la conception de ces programmes afin de mieux répondre à la questionnement scientifique envisagée au laboratoire dans le futur.

Afin de bien tester et valider les structures générées, nous avons développé les différents outils d'analyses numériques massivement parallèles sous MPI C++. Le premier outil d'analyse nous conduit à la fonction de distribution radiale, à la fonction de distribution paire et au nombre de coordinence. Pour l'analyse des molécules adsorbées et la détermination des couches susceptibles l'issue de la simulation, il est question de déterminer le profil de densité. Ceci a été réalisé et optimisé par un nouveau algorithme parallèle sous MPI C++.

Dans un temps, il a été question de développer un code parallèle sous MPI C++ en adoptant la méthode Monte Carlo Grand Canonique, qui permet de faire l'adsorption dans le cas d'un système à une composante. Les tests de scalabilité linéaire sont satisfaisants avec une efficacité de 80%. Comme mentionné auparavant, en respectant les trois aspects (portabilité, scalabilité et flexibilité), plus on dispose des ressources informatiques pour exécuter le programme pour l'adsorption. Pour valider les grandeurs obtenues, des expériences numériques sur l'adsorption du dihydrogène ont été réalisés. Les résultats obtenus sont en accord avec ce que prévoit la théorie et les résultats trouvés dans la littérature. Pour une pression de 23 MPa par exemple, la densité obtenue à partir de notre programme GCMC est de 16.2751 kg.m^3 , et théoriquement elle est de 16.3286 kg.m^3 soit un écart de 0.33%. Ceci est lié à l'utilisation et à l'obtention des grandeurs thermodynamique sur plusieurs volumes virtuels dans l'algorithme parallèle utilisé. Ce type de calcul a été réalisé en s'appuyant sur les algorithmes générant les valeurs aléatoires sur chaque processeur avec l'hypothèse de chaîne de Markov non-déterministe. Par la suite, afin de confronter nos résultats simulés à ceux trouvés dans la littérature, des simulations d'adsorption ont été faits dans le cas des molécules avec polarités et sans polarités. Le calcul des charges électrostatiques a été réalisé avec et sans la sommation d'Ewald [AGUADO et MADDEN, 2003; FENNEL et GEZELTER, 2006; LAINO et HUTTER, 2008]. Ces études menées ont eu pour but d'étudier l'effet : de la température, de la taille de l'adsorbat, de la forme et la distribution de la porosité sur le processus d'adsorption.

Dans un second temps, il a été question de développer un nouveau code parallèle sous MPI C++ pour l'adsorption dans un système avec la présence de plusieurs adsorbats. Effectivement, la problématique initialement visée consiste à étudier :

1. Interactions des adsorbats (deux ou plus) à l'état bulk,
2. Sélectivité et compétitions dans un carbone adsorbant nanoporeux,
3. Ionisation dans un milieu aqueux et les problématiques liées à la solubilité,

Afin de réaliser la simulation d'adsorption avec plusieurs adsorbats (programme de mélange), le programme a été également conçu avec les trois aspects déjà indiqués auparavant (portabilité, scalabilité et flexibilité). La présence d'une molécule ou plusieurs molécules supplémentaires dans le cas de mélange nécessite bien évidemment les interactions supplémentaires entre ces molécules ainsi que les interactions entre ces molécules et l'adsorbant. Il est donc nécessaire de prédéfinir l'énergie liée à l'échange de ces interactions et prévoir les probabilités nécessaires (création, suppression, mouvement

et échange) pour les calculs Monte Carlo. Effectivement, l'ajout de ces interactions vont considérablement augmenter les calculs nécessaires par la méthode de GCMC. Ce problème sera encore plus important dans le cas d'un mélange avec les micropolluants organiques. Le nouveau programme parallèle du mélange a été parfaitement réalisé dans le but de tenir en compte ces aspects durant les calculs à la fin de cette thèse.

Nous avons réalisé les simulations d'adsorption afin d'étudier l'effet de la température, la taille et la porosité sur les propriétés d'adsorption de différentes molécules. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues et les résultats montrent que la densité de molécule adsorbée croît avec la diminution de la température. Les simulations ont été réalisées en deux étapes (état de bulk et adsorption en présence des carbones adsorbants nanoporeux). Nous avons systématiquement fait les simulations avec les molécules non-polaires et les molécules polaires.

Les premiers résultats obtenus dans le cas de mélange $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ à $T=378\text{K}$, nous donnent une meilleure adsorption de H_2O vis-à-vis du CO_2 . Ceci est lié au fait que dans le mélange de $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, les interactions dipolaires dont possèdent le H_2O entre en compétition avec les interactions quadrupolaires du CO_2 . Néanmoins, nous avons pu voir qu'en fixant la concentration (potentiel chimique) des molécules de H_2O et en faisant varier la concentration (potentiel chimique) de CO_2 , qu'il existe des concentrations (potentiels chimiques) pour lesquelles on a une adsorption en CO_2 qui est dominante. De ces résultats préliminaires, il ressort que la concentration des molécules (potentiel chimique) dans le mélange ainsi que la compétition mentionnée sont les facteurs importants à considérer dans le processus d'adsorption pour le cas de mélange.

Dans le cas du mélange du H_2O /phénol à température ambiante ($T=298\text{K}$), bien que fixant la concentration des molécules (potentiel chimique) de H_2O et en faisant varier celle du phénol, nous obtenons une faible adsorption du phénol. Les molécules qui parviennent à être adsorbées adoptent en générales la conformation à plat lorsqu'elles sont proches de la surface de la porosité (feuillet de graphène dans notre cas d'études). Clairement, il est essentiel d'étudier la sélectivité d'une façon approfondie pour le cas H_2O /phénol à l'état liquide, l'ionisation et les variations des charges électrostatiques sur le carbone adsorbant à l'état liquide.

Perspectives

Les grandes lignes à venir sur les travaux menés dans ce travail peut être soulignées ci-dessous :

1. Structure réaliste des matériaux carbonés nanoporeux,

Nous avons principalement simulé l'adsorption dans les matériaux carbonés nanoporeux modèles dont les plans de graphène sont empilés de façons idéales. Pour avoir un système réel, dans lequel les résultats d'adsorption simulés soient comparables aux résultats d'adsorption issus des expériences réalisées, il faut donc exploiter la structure synthétisée expérimentalement. La génération d'une structure carbonée modèle peut être réalisée par l'adaptation du code existant (l'ajout des courbures et des lacunes) en minimisant les écarts entre les courbes de la fonction de distribution radiale expérimentale et numérique. Ceci sera réalisé par l'intégration des méthodes de reconstruction en 3D des structures carbonées connues sous la forme de Reverse Monte Carlo (RMC) [MCGREEVY et PUSZTAI, 1988] et Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) [BHATIA, 2017; NGUYEN et collab., 2008; OPLETAL et collab., 2014] dans le code générant la structure modèle.

2. Potentiels empiriques dans le cas de l'adsorption,

L'un des points faibles dans les simulations réalisées, c'est le fait d'avoir exploité uniquement le potentiel de type Lennard-Jones, comme potentiel qui traite des interactions à courte portée. En effet, pour chaque type de molécules à adsorber, il faudrait à l'avenir, redéfinir le potentiel dans le programme. L'idéal serait de l'adapter de telle sorte que les effets quantiques puissent être pris en compte lorsqu'on se trouve à la basse température. Néanmoins, nous avons déjà prévu les termes correctifs dans les codes parallèles développés. Il est donc tout simplement possible de les introduire (activé) d'une façon précise dans les codes de simulation d'adsorption. Par conséquent, les codes demandent l'activation et la désactivation de ces termes correctifs dans le fichier d'entrée.

3. Potentiels chimiques dans le cas de l'adsorption,

Un dernier point qui a été mis en œuvre à la fin de cette thèse est l'implémentation, du programme qui permet de faire l'adsorption dans le cas du mélange des composés. Ce type de simulation nécessite la connaissance sur les potentiels chimiques des adsorbats. En fixant la concentration dans le cas du mélange et la connaissance sur le potentiel chimique, il sera donc possible d'étudier la sélectivité. La détermination précise du potentiel chimique en fonction de la concentration et de la température pour le cas d'adsorption dans les milieux aqueux est un verrou scientifique. Le cas du mélange est beaucoup plus complexe car l'adsorption nécessite de prendre en considération plusieurs éléments dans les simulations, nous citons par exemples : la polarité des molécules, l'affinité de molécule vis à vis de l'adsorbant, le pH, la concentration des composées et la solubilité.

4. Utilisation de la méthode CB-GCMC et/ou l'intelligence artificielle,

L'utilisation de la méthode CB-GCMC et/ou l'intelligence artificielle nous permet également de diminuer d'une façon drastique le temps de calcul pour l'adsorption à l'état liquide en s'appuyant toujours sur les calculs parallèles déjà développés dans ce travail.

Bibliographie

- AGUADO, A. et P. A. MADDEN. 2003, «Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 119, n° 14, doi :<http://dx.doi.org/10.1063/1.1605941>, p. 7471–7483. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/119/14/10.1063/1.1605941>. 183
- BHATIA, S. K. 2017, «Characterizing structural complexity in disordered carbons : From the slit pore to atomistic models», *Langmuir*, vol. 33, n° 4, doi :[10.1021/acs.langmuir.6b03459](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03459), p. 831–847. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03459>, pMID : 27996264. 184
- FENNELL, C. J. et J. D. GEZELTER. 2006, «Is the ewald summation still necessary? pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, n° 234104, doi :[10.1063/1.2206581](https://doi.org/10.1063/1.2206581), p. 1–12. URL <http://lammps.sandia.gov/threads/pdfDY0r4duqQ.pdf>. 183
- GROPP, W., T. HOEFLER, E. LUSK et R. THAKUR. 2014a, *Using Advanced MPI : Modern Features of the Message-Passing Interface*, Computer science & intelligent systems, MIT Press, ISBN 9780262527637. URL <https://books.google.co.kr/books?id=Po5IBQAAQBAJ>. 183
- GROPP, W., E. LUSK et A. SKJELLUM. 2014b, *Using MPI : Portable Parallel Programming with the Message-Passing Interface*, Scientific and Engineering Computation, MIT Press, ISBN 9780262326612. URL <https://books.google.co.kr/books?id=bY9kBQAAQBAJ>. 183

- LAINO, T. et J. HUTTER. 2008, «Notes on “ewald summation of electrostatic multipole interactions up to quadrupolar level” [j. chem. phys.119, 7471 (2003)]», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, n° 7, doi :<http://dx.doi.org/10.1063/1.2970887>, 074102. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/129/7/10.1063/1.2970887>. 183
- MCGREEVY, R. L. et L. PUSZTAI. 1988, «Reverse monte carlo simulation : A new technique for the determination of disordered structures», *Molecular Simulation*, vol. 1, n° 6, doi :10.1080/08927028808080958, p. 359–367. URL <http://dx.doi.org/10.1080/08927028808080958>. 184
- NGUYEN, T. X., N. COHAUT, J.-S. BAE et S. K. BHATIA. 2008, «New method for atomistic modeling of the microstructure of activated carbons using hybrid reverse monte carlo simulation», *Langmuir*, vol. 24, n° 15, doi :10.1021/la800351d, p. 7912–7922. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la800351d>, pMID : 18590287. 184
- OPLETAL, G., T. PETERSEN et S. RUSSO. 2014, «Hrhc-2.1 : Hybrid reverse monte carlo method with silicon, carbon, germanium and silicon carbide potentials», *Computer Physics Communications*, vol. 185, n° 6, doi :<http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.02.025>, p. 1854 – 1855, ISSN 0010-4655. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465514000782>. 184
- STROUSTRUP, B. 2013, *The C++ Programming Language : 4th Edition*, Always learning, Addison-Wesley, ISBN 9780321563842. URL <https://books.google.fr/books?id=L6MPBQAAQBAJ>. 182

Annexes

Annexe A

Fichier d'entrée dans le cas du mélange

H₂O/CO₂ et H₂O/phenol

A.1 Mélange H₂O/CO₂

```
1 isimtype  ihost iquant  icharge ngmoltype
1          1      0      1      2
3 irigid
1
5 ngatom  ngtype
3 2
7 3 2
I J igtype  xgatom  ygatom  zgatom
9 1 1 1 0.0003  -0.0002 -0.0005
1 2 2 1.2015  -0.0012 -0.0003
11 1 3 2 -1.20009  0.0009  -0.0007
2 1 1 0 -0.001  -0.0006
13 2 2 2 -0.2847  0.9482  0.3467
2 3 2 0.7476  -0.3921  0.6245
15 molecule1_et_molecule2
I J igstype sigat epsat amassat chfat
17 1 1 C 2.8 27 12 0.7
1 2 O 3.05 79 16 -0.35
19 2 1 O 3.166 78.197 16 -0.8476
```

```

2 2 H 0 0 1.00794 0.4238
21 Host_atom_parameters
ihstype ith sighh epshh chs
23 C 1 3.4 28 -0
C 2 3.4 28 0
25 rcut temp drmax amass dtmax
15 298 0.05 44 0.17
27 I B mass_mol mu zact
1 10 44 -1.57505e-20 6.13668
29 2 3 18.0159 -3.90401e-20 0.00559593
B_min B_max B_inc
31 -10 10 0.4
mu_min mu_max
33 -2.40141e-19 -1.57855e-19
zact_min zact_max
35 1.26486e-08 6.13668
nstep neq nstore nsave nprint
37 2880000 288000 144000 72000 28800
idanimation P0
39 0 56.1945
pcreate pdelete pexchange
41 0.2 0.2 0.2
irdf ipconfig ncubelet ntrial dcavity
43 1 0 0 1 1

```

A.2 Mélange H_2O /phenol

```

1 isimtype ihost iquant icharge ngmoltype
1 1 0 1 2
3 irigid
1
5 ngatom ngtype
13 9
7 3 2
I J igtype xgatom ygatom zgatom
9 1 1 1 2.6971 -3.5613 -0.0007

```

```

1 2 2 1.9951 -2.36065 -0.0002
11 1 3 3 2.7212 -1.0875 -0.0004
1 4 4 2.0489 0.0625 0.0001
13 1 5 5 0.5833 0.0544 0.0008
1 6 4 -0.0766 -1.1029 0.001
15 1 7 3 0.663 -2.368 0.0004
1 8 6 3.3007 -3.614 -0.8583
17 1 9 7 3.8112 -1.0817 -0.0009
1 10 8 2.5888 1.0094 -0
19 1 11 9 0.0332 0.9954 0.0012
1 12 8 -1.1666 -1.1088 0.0015
21 1 13 7 0.1232 -3.3149 0.0006
2 1 1 0 -0.001 -0.0006
23 2 2 2 -0.2847 0.9482 0.3467
2 3 2 0.7476 -0.3921 0.6245
25 molecule1_et_molecule2
I J igstype sigat epsat amassat chfat
27 1 1 O 3.07 48.18 16 -0.64
1 2 C 3.55 35.36 12 0.54
29 1 3 C 3.55 35.36 12 -0.4125
1 4 C 3.55 35.36 12 -0.03
31 1 5 C 3.55 35.36 12 -0.3
1 6 H 0 0 1.0079 0.44
33 1 7 H 2.42 15.15 1.0079 0.2
1 8 H 2.42 15.15 1.0079 0.143
35 1 9 H 2.42 15.15 1.0079 0.159
2 1 O 3.166 78.197 16 -0.8476
37 2 2 H 0 0 1.00794 0.4238
Host_atom_parameters
39 ihstype ith sighh epshh chs
C 1 3.4 28 -0
41 C 2 3.4 28 0
rcut temp drmax amass dtmax
43 25 298 0.05 94.0474 0.17
I B mass_mol mu zact
45 1 50 94.0474 1.44135e-19 1.44448e+18

```

```

2 3 18.0159 -3.90401e-20 0.00559593
47 B_min B_max B_inc
-50 50 1
49 mu_min mu_max
-4.09402e-19 2.03085e-21
51 zact_min zact_max
5.37359e-26 1.44448e+18
53 nstep neq nstore nsave nprint
2880000 288000 144000 72000 28800
55 idanimation P0
0 56.1945
57 pcreate pdelete pexchange
0.2 0.2 0.2
59 irdf ipconfig ncubelet ntrial dcavity
1 0 0 1 1

```

Daniella NGUEMALIEU KOUETCHA

Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation

Résumé :

Les carbones désordonnés nanoporeux sont des supports efficaces pour le piégeage de polluants y compris à l'état de traces dans les eaux usées. Le phénomène d'adsorption à l'origine de la rétention des molécules est cependant complexe car dépendant d'une multitude de facteurs : structure, morphologie et charge de la surface carbonée d'une part, taille/forme et polarité de la molécule d'autre part, l'ensemble étant dépendant du pH et de la concentration. Pour une meilleure compréhension du phénomène, il est important de pouvoir étudier séparément certains paramètres. Dans la perspective d'étudier le phénomène d'adsorption en milieu aqueux sur des carbones nanoporeux à structure et morphologie modèle, des structures lamellaires nanoporeuses de type carbone turbostratique ont été générées numériquement en langage C++ avec le calcul de la fonction de distribution radiale ou de paires. L'adsorption gazeuse d'une molécule non polaire ou polaire puis de deux molécules polaires ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) et ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) a été simulée par la méthode Grand Canonique Monte Carlo sur ce support modèle (Isotherme d'adsorption, chaleur d'adsorption, densité des molécules adsorbées) en fonction de la température. Les temps de calcul ont été drastiquement diminués en développant des codes parallèles optimisés sous MPI C++. L'influence de la forme et de la distribution en taille des pores a été mise en évidence en simulant l'adsorption sur la structure d'un carbone activé déjà obtenue par reconstruction 3D de type RMC. Enfin, d'un point de vue expérimental, l'intercalation d'ions tétraalkylammonium par voie électrochimique dans des carbones lamellaires (HOPG et graphite) a été explorée en vue d'obtenir des carbones lamellaires nanoporeux (~ 1 nm). La structure a été caractérisée par diffraction des rayons X.

Mots clés : Adsorption, adsorbant, adsorbat, nanoporosité, GCMC, MPI C++, CV, CA, SAXS/WAXS

Adsorption in a slit nanoporous carbon medium : Grand Canonical Monte Carlo simulation, synthesis and characterization

Abstract :

Disordered nanoporous carbons are the good materials for capturing pollutants, including traces in wastewater. The phenomenon of adsorption at the origin of the retention of molecules is complex. However, depending on a multitude of factors : structure, morphology and loading of the carbonaceous surface, on the one hand, size/shape and polarity of the molecule, on the other hand, the whole being dependent on pH and concentration. For a better understanding of the phenomenon, it is important to be able to study some parameters separately. In order to study the phenomenon of adsorption in aqueous medium on nanoporous carbons with structure and model morphology, nanoporous slit structures of turbostratic carbon type were generated numerically in C++ language with the calculation of the radial distribution function or pairs. The gas adsorption of a nonpolar or polar molecule and then of two polar molecules ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$) and ($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$) was simulated by Grand Canonical Monte Carlo method on this model support (adsorption isotherm, adsorption heat, density of adsorbed molecules) as a function of temperature. The runtime has been drastically reduced by developing parallel codes optimized under MPI C++. The influence of the shape and the pore size distribution was demonstrated by simulating the adsorption on the structure of an activated carbon already obtained by 3D reconstruction of the RMC type. Finally, from an experimental point of view, the intercalation of tetraalkylammonium ions electrochemically in slit carbons (HOPG and graphite) was explored in order to obtain nanoporous lamellar carbons (~ 1 nm). The structure was characterized by X-ray diffraction.

Abstract : Adsorption, adsorbate, adsorbent, nanoporosity, GCMC, MPI C++, CV, CA, SAXS/WAXS



Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures,
CNRS - Université d'Orléans
UMR 7374 1B Rue de le Férollerie,
CS 40059
45071 Orléans cedex 2

