

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Interfaces, confinement, Matériaux et Nanostructures

THÈSE présentée par :

Zineb EL OUFIR

soutenue le : 30 Octobre 2020

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

Discipline/ Spécialité : **Physique**

Adsorption de phénol en milieu aqueux sur carbone adsorbant nanoporeux : approche expérimentale et simulation numérique

THÈSE dirigée par :

Hamidréza Ramezani Directeur, Maître de conférences, HDR, ICMN-CNRS, Université d'Orléans

Nathalie Mathieu Co-encadrante, Maître de conférences, ICMN-CNRS, Université d'Orléans

Sandrine Delpeux Co-encadrante, Ingénieure de recherche, ICMN-CNRS, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Roland J.-M. PELLENG, Directeur de recherche, CNRS-AMU-MIT

Alain CELZARD, Professeur, Université de Lorraine

Jury :

M. Roland J.-M. Pellenq,	Directeur de recherche, CNRS-AMU-MIT	Rapporteur
M. Alain Celzard,	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
M. Gérard L. Vignoles,	Professeur, Université de Bordeaux	Examineur
M. Laurent Duclaux,	Professeur, Université Savoie Mont-Blanc	Examineur
Mme Encarnacion Raymundo,	Directeur de recherche, CNRS Orléans	Examinatrice, Présidente du jury
M. Hamidréza Ramezani,	Maître de conférences, HDR, Université d'Orléans	Directeur de thèse
Mme Nathalie Mathieu,	Maître de conférences, Université d'Orléans	Co-encadrante
Mme Sandrine Delpeux,	Ingénieure de recherche, Université d'Orléans	Invitée

Remerciements

Avant tout développement sur cette expérience professionnelle, il apparait opportun de commencer ce manuscrit de thèse par des remerciements, à celles et ceux qui m'ont beaucoup appris au cours des trois années passées au sein du laboratoire Interfaces Confinement Matériaux et Nanostructures (ICMN), et à tous ceux qui ont eu une contribution positive pour la réalisation de ce travail.

Je souhaite tout d'abord remercier Sylvie BONNAMY, directrice du laboratoire au commencement de ce doctorat et Caroline ANDREAZZA, directrice-adjointe et actuelle directrice, et Christophe SINTUREL, directeur-adjoint actuel, de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je tiens à remercier Monsieur Roland J.-M. PELLENG, directeur de recherche (CNRS-AMU-MIT) et Monsieur Alain CELZARD, professeur à l'université de Lorraine pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ma thèse. Je remercie également les membres de mon jury de soutenance, Madame Encarnacion RAYMUNDO, directeur de recherche (CNRS Orléans), Monsieur Laurent DUCLAUX, professeur à l'université Savoie Mont-Blanc et Monsieur Gérard L. VIGNOLES, professeur à l'université de Bordeaux pour avoir accepté d'être examinateurs de ma thèse.

J'aimerais adresser mes chaleureux remerciements et une vive reconnaissance à mon directeur de thèse Hamidréza RAMÉZANI. Merci de m'avoir donnée l'opportunité de faire cette thèse et pour la confiance que tu m'accorde tout au long de cette thèse. Je te remercie pour ton aide, ton soutien, tes encouragements et tes conseils, ainsi que pour avoir toujours été à mon écoute dans les moments de doutes.

Mes plus sincères remerciements vont à Nathalie MATHIEU, ma co-encadrante de thèse, pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Merci de m'avoir guidée et conseillée et aussi pour ta bienveillance et de ton implication. Merci pour tes qualités humaines et ta pédagogie mais également pour toutes les heures que tu m'a consacrées pour améliorer la qualité de ce manuscrit. Ce fût un très grand plaisir de partager le même bureau que toi. Tu m'as fait grandir humainement et scientifiquement, je t'en serai toujours reconnaissante.

Je remercie également ma co-encadrante de thèse, Sandrine DELPEUX-OULDRIANE, pour son aide et tous les conseils scientifiques et techniques qu'elle m'a donnés.

J'aimerais adresser mes sincères remerciements à tous les membres de l'ICMN, plus particulièrement à Joël Puibasset pour tous les échanges que nous avons eu qui m'ont permis de mieux avancer dans ma problématique scientifique et numérique; un grand merci également à Nicole, Jennifer, Marie-Pierre, Pascal, Fatou, Pierre, Benoit, Louis et Fabienne pour leur aide précieuse lorsque j'en ai eu le besoin.

Je souhaite remercier très spécialement tous les non-permanents que j'ai pu côtoyer au cours de ces trois années :

- Merci à Florian, Céline, Daniella, Aynur, Henriette, Sarra, Emilie, Guillaume, Frédéric et Jérôme pour les bons moments et discussions intéressantes que nous avons partagé.
- Des remerciements aussi pour Lamiae, Farida, Hela, Almaza et Imer.
- Une dédicace particulière à Fadwa (Merci pour ton aide au moment de l'impression du manuscrit), Moussa et Taleb, les nouveaux arrivants de l'ICMN pour leurs encouragements et soutien.

Un grand merci à Fatima et Oumayma qui font partie des personnes incroyables que j'ai rencontrées à l'ICMN, sans elles cette thèse n'aurait pu être pareil. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté et pour m'avoir autant supporté surtout pendant ma rédaction. Je voudrais vous remercier d'avoir toujours été présentes dans les bons comme dans les mauvais moments. Je vous souhaite une bonne continuation.

J'adresse également mes remerciements à toutes les personnes exceptionnelles qui m'ont soutenu durant mes années de thèse : Merci à Mehdi, Yassine, Salah, Manal et Mouad pour leur gentillesse, leur amitié et leur bonne humeur. J'aimerais bien évidemment remercier Najwa avec laquelle j'ai partagé des moments inoubliables pendant ma thèse, merci pour ton incroyable générosité, ta patience et ta bonne humeur. Tu es plus qu'une amie mais une soeur et un meilleur exemple pour moi.

Papa, maman, vous m'avez toujours poussé à faire ce que j'aime et toujours soutenu dans mes choix, et voilà, ça y est! j'y suis au bout de mes études! Merci pour votre confiance et votre amour. Je vous en serais toujours reconnaissante. J'espère être à la hauteur de votre fierté inconditionnelle. Merci d'être toujours avec moi. Que Dieu vous protège et vous garde en bonne santé.

Un merci affectueux à toute ma famille et plus particulièrement à Mohammed, Islah et Youssef qui sont toujours à mes côtés. Merci pour tout le soutien que vous m'avez apporté à toutes les étapes de ma thèse. Merci à tous pour vos encouragements et votre support infailible.

Enfin je terminerai en remerciant tous ceux que j'ai oublié de mentionner ici, qui m'ont accompagné de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

Nomenclature

Constantes

ϵ_0 permittivité diélectrique du vide, $8.854187817620 \times 10^{12}$ en $C^2/(N \times m)$

B_K constante de Boltzmann, $1.3806488 \times 10^{-23}$ en $J.K^{-1}$

R constante des gaz parfaits = 8.314 en $J/(mol K)$

$\hbar$ constante de Planck réduite, $1.0545718 \times 10^{-34}$ en $J.s$

h constante de Planck, $6.626070040 \times 10^{-34}$ en $J.s$

Matrices

[P] matrice des coefficients potentiels

Quantités scalaires

l_s nombre de charges d'espace

$\mu_{(N,V,T)}$ potentiel chimique dans l'ensemble canonique

$P_{\text{suppression}}$ probabilité de suppression

$F_{(N,V,T)}$ énergie libre dans l'ensemble canonique

$P_{(N,V,T)}$ pression dans l'ensemble canonique

$\langle l \rangle$ longueur moyenne de cordes en nm

α paramètre qui contrôle la largeur du potentiel en $\text{\AA}^{-1}$

α' facteur d'amortissement

α_{A-B} paramètre qui contrôle la largeur du potentiel entre la particule A et B en $\text{\AA}^{-1}$

α_A paramètre qui contrôle la largeur du potentiel de la particule A en $\text{\AA}^{-1}$

α_B paramètre qui contrôle la largeur du potentiel de la particule B en $\text{\AA}^{-1}$

α_{ijk} ordre de liaison du champ de force Erhart-Albe

$\alpha_{A,B}$ paramètre qui contrôle la largeur du potentiel pour la particule A et pour la particule B en $\text{\AA}^{-1}$

$\beta = \frac{1}{B_K T}$ en J^{-1}

β_0 constante liée à l'énergie d'adsorption en mol^2/J^2

χ^2 fonction de minimisation de la fonction de corrélation de paires ou de facteur de structure

ΔP pressions en MPa

δ^2 fonction de minimisation de la coordinance

$\frac{S}{V}$	aire totale S des interfaces par unité de volume en cm^{-1}
$\frac{T_\delta}{T_\chi}$	facteur de pondération de la contrainte de coordination
$\frac{T_\psi}{T_\chi}$	facteur de pondération de la contrainte de l'angle de liaison
ℓ_x	longueur de la boîte de simulation en Å
ℓ_y	largeur de la boîte de simulation en Å
ℓ_z	hauteur de la boîte de simulation en Å
ϵ	profondeur du puits qui représente le minimum de l'énergie potentielle en K
ϵ'	énergie caractéristique dérivée de l'équation Dubinin-Radushkevich en J/mol
ϵ_{ii}	profondeur du puits qui représente le minimum de l'énergie potentielle entre les particules i en K
ϵ_{ij}	profondeur du puits qui représente le minimum de l'énergie potentielle entre la particule i et j en K
ϵ_{jj}	profondeur du puits qui représente le minimum de l'énergie potentielle entre les particules j en K
γ_{Hg}	tension superficielle en mJ/m^2
λ	longueur d'onde en Å
μ	potentiel chimique en kJ/mol
μ_0	potentiel chimique de référence en kJ/mol
ω_{ijk}	angle de liaison du champ de force Erhart-Albe
ϕ	pourcentage de la macroporosité
π_2	fonctions de commutation de deux corps du champ de force EDIP
π_3	fonctions de commutation de trois corps du champ de force EDIP
ψ^2	fonction de minimisation des angles de liaison
ρ	densité réduite en $\text{\AA}^{-3}$
ρ_a	densité apparente en g/cm^3
ρ_f	masse volumique d'une fibre en g/cm^3
ρ_{He}	densité squelettique déterminée par l'Hélium en g/cm^3
ρ_{Hg}	densité moyenne déterminée par porosimétrie de Mercure en g/cm^3
ρ_m	densité électronique dans la matière en cm^{-3}
ρ_p	densité électronique dans les pores en cm^{-3}
ρ_s	densité structurale en g/cm^3
ρ_{KIP}	masse volumique apparente du tissu de KIP en g/cm^3
σ	diamètre de collision en Å
σ_c	densité de charge surfacique en $\frac{e}{m^2}$

- σ_{ii} diamètre de collision entre les particules i en Å
- σ_{ij} diamètre de collision entre la particule i et j en Å
- σ_{jj} diamètre de collision entre les particules j en Å
- $\sigma_{A,B}$ diamètre de collision pour la particule A et pour la particule B en Å
- σ_A diamètre de collision pour la particule A en Å
- σ_B diamètre de collision pour la particule B en Å
- f_i facteur de diffusion cohérente de l'atome i
- f_j facteur de diffusion cohérente de l'atome j
- l_R^2 étendue des corrélations latérales (longueur de Ruland) en nm
- $P_{\text{création}}$ probabilité de création
- $P_{\text{déplacement}}$ probabilité de déplacement
- $P_{\text{échange}}$ probabilité d'échange
- q amplitude du vecteur de diffusion en Å⁻¹
- q_{eq} quantité des molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en mg/g
- q_i charge ponctuelle de la particule i en e
- q_{max} quantité maximale adsorbée par unité de masse d'adsorbant en mg/g
- r_{ij} distance entre l'atome i et l'atome j en Å
- $S(q)$ facteur de structure
- θ fraction de sites d'adsorption occupés
- θ' angle de contact entre le mercure et la surface solide en degré
- θ_{ijk} angle de liaison entre les corps i, j et k en degré
- $\Delta\Omega$ angle solide de détection
- Λ longueur d'onde thermique de Broglie en m
- $\Xi_{(\mu,V,T)}$ grande fonction de partition
- B paramètre d'Adams
- B_f contribution dominante de la phase carbonée aux grands q en cm⁻¹ nm⁻²
- C_{eq} concentration à l'équilibre des adsorbats en solution par unité de masse d'adsorbant en mg/g
- D_{A-B} profondeur du puits de potentiel entre la particule A et B en K
- D_A profondeur du puits de potentiel de la particule A en K
- D_B profondeur du puits de potentiel de la particule B en K
- f fugacité de gaz en Pa
- $G(r)$ fonction de distribution radiale
- $g(r)$ fonction de corrélation de paires
- $I(q)$ intensité diffusée en cm⁻¹

$I_{\text{fluct}}(q)$	intensité diffusée attribuée à des fluctuations de densités électroniques en cm^{-1}
$I_{p/m}$	intensité de Porod en cm^{-1}
K_F	constante de Freundlich
K_L	paramètre de Langmuir
N	nombre d'atomes dans la boîte
n	constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température
P	pression en atm
$p_{(N,V,T)}^i$	probabilité d'un système dans l'ensemble canonique
P_0	pression de vapeur saturante en atm
P_{or}	porosité en %
r	distance en Å
T	température en K
T_χ	température fictive en K
$U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Guest}}$	énergie Coulombienne entre adsorbat-adsorbat en kJ/mol
$U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Host}}$	énergie Coulombienne entre adsorbat-adsorbant en kJ/mol
U_2	énergie à deux corps du champ de force EDIP en eV
U_3	énergie à trois corps du champ de force EDIP en eV
U_{1-2}	énergie potentielle du système avant l'échange de position de la particule 1 et 2
U_{2-1}	énergie potentielle du système après l'échange de position de la particule 1 et 2
$U_{\text{AIREBO-M}}$	potential de Morse en kJ/mol
U_{Coul}	énergie Coulombienne en kJ/mol
U_{disp}	énergie de dispersion en kJ/mol
U_{LJ}	potentiel de Lennard Jones en kJ/mol
U_{pol}	énergie de polarisation en kJ/mol
$U_{\text{répul}}$	énergie de répulsion en kJ/mol
U_{Total}	énergie totale en kJ/mol
U_{vdW}	énergie de van der Waals en kJ/mol
V	volume en Å ³
$V(r)$	potentiel électrique total de charge en V
V_{macro}	volume macroporeux en cm^3/g
V_p	volume des pores ouverts en cm^3/g
$x_{0A,B}$	position du potentiel minimum pour la particule A et pour la particule B en Å
x_{0A-B}	position du potentiel minimum entre la particule A et B en Å
Z	distance minimale entre la charge et le plan conducteur infini en Å

Z_i coordinence du champ de force EDIP

$E_{(N,V,T)}^i$ énergie d'un système dans l'ensemble canonique en J

$-\Delta H^\circ$ chaleur isostérique en K

$\langle \Delta L_a \rangle$ moyenne des fluctuations de longueur de cohérence au sein d'un empilement en nm

$\langle \delta^2 d \rangle$ fluctuation moyenne des distances interlamellaires en nm

$\langle d_{002} \rangle$ distance interlamellaire moyenne en nm

$\langle L_E \rangle$ corde moyenne dans les mailles (espace) en mm

$\langle L_M \rangle$ corde moyenne dans les zones occupées par les tresses en mm

$\langle L_a \rangle$ longueur de cohérence dans le plan des empilements en nm

$\langle l_m \rangle$ corde moyenne dans la matière en nm

$\langle l_p \rangle$ corde moyenne dans les pores en nm

$\langle N \rangle$ nombre moyen de particules

$\langle U \rangle$ énergie moyenne du système en J

a activité chimique en m^3

a_n, b_n et c paramètres liés au type d'atome dans l'équation du facteur de diffusion

b paramètre d'ordre de liaison du champ de force Erhart-Albe

C_0 molarité standard en mol/L

C_i molarité du soluté en mol/L

D profondeur du puits de potentiel en K

d_{002} espace interlamellaire en nm

D' diamètre de pores en μm

e épaisseur de tissu en cm

f^c fonction cut-off du champ de force Erhart-Albe

f_{coh} facteur de diffusion atomique cohérent

f_{inc} facteur de diffusion atomique incohérent

f_{req} fraction cible des atomes correctement coordonnés

$f_{s/E}$ fractions surfaciques occupées par les mailles (espace)

$f_{s/M}$ fractions surfaciques occupées par les tresses (matière)

f_{RMC} fraction d'atomes correctement coordonnés dans la configuration RMC

I_0 flux incident (nombre de photons / cm^2/s)

I_{exp} intensité mesurée

I_{fibre} intensité à l'échelle absolue de la fibre en cm^{-1}

I_{tissu} intensité à l'échelle absolue du tissu en cm^{-1}

k terme de proportionnalité en $cm^{-1} nm^{-2}$

P_c^{acc}	probabilité d'acceptation du déplacement des atomes de carbone
$P_{hét}^{acc}$	probabilité d'acceptation du déplacement des hétéroatomes
Q	charge totale en e
r_{cut}	rayon de coupure en Å
r_e	rayon de diffusion d'un électron en cm
S	surface irradiée en cm^2
S_A	surface spécifique calculée avec les molécules d'azote
$S_{micro}(DFT)$	surface microporeuse obtenue par la méthode de DFT en m^2/g
$S_{més}(DFT)$	surface mésoporeuse obtenue par la méthode de DFT en m^2/g
S_{BET}	surface spécifique obtenue par la méthode BET en m^2/g
t	temps de comptage en s
tr	transmission en %
U_{Real}	terme d'énergie d'interaction à court portée dans l'espace réel en kJ/mol
$U_{Reciprocal}$	terme d'énergie d'interaction à longue portée dans l'espace réciproque en kJ/mol
U_{Self}	terme de soustraction d'auto énergie en kJ/mol
V	volume de tissu en cm^3
V^A	potentiel attractive du champ de force Erhart-Albe en eV
V^R	potentiel répulsive du champ de force Erhart-Albe en eV
V_{He}	volume total calculé avec les atomes d'Hélium
$V_{micro}(DFT)$	volume microporeux obtenu par la méthode de DFT en m^3/g
$V_{més}(DFT)$	volume mésoporeux obtenu par la méthode de DFT en m^3/g
V_{Total}	volume poreux total obtenu par l'isotherme d'adsorption en m^3/g
$V_{Total}(CO_2)$	volume poreux total obtenu par l'isotherme d'adsorption de CO_2 en m^3/g
$V_{Total}(N_2)$	volume poreux total obtenu par l'isotherme d'adsorption de N_2 en m^3/g
W_{coord}	coefficient de pondération
x_0	position du potentiel minimum en Å
X_c	pourcentage en poids de carbone en %
X_i^{dih}	fonction décrivant la rotation dièdre du champ de force EDIP
X_i^{rep2}	répulsion sur un site double du champ de force EDIP
X_i^{rep3}	répulsion sur un site triple du champ de force EDIP
$Z_{(N,V,T)}$	fonction de partition canonique

Quantités vectorielles

$\vec{E}$	champ électrique en N/C
$\vec{F}$	force électrique en N

NOMENCLATURE

$\vec{n}$ vecteur normal à la surface

[Q] vecteur colonne des valeurs des charges inconnues fictives en e

[V] potentiel des points de contours en V

Glossaire

AC Activated Carbon. 10, 12

ACF Activated Carbon Fiber. 12

ARS Alizarin Red S, $C_{14}H_7NaO_7S$. 22

CAF@KIP 222 mg/g KIP remplie de 222 mg/g de caféine. 115

CAF@KIP 246 mg/g KIP remplie de 246 mg/g de caféine. 122

CAF@KIP 400 mg/g KIP remplie de 400 mg/g de caféine. 116, 122

CAF@KIP 70 mg/g KIP remplie de 70 mg/g de caféine. 122

CNT Carbon NanoTubes. 22

COV Composé Organique Volatil. 1

CRMC Constrained Reverse Monte Carlo. 35

CS-EA-30 Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force Erhart-Albe, dans une boîte de simulation de 30 Å. 55

CS-EA-40 Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force Erhart-Albe, dans une boîte de simulation de 40 Å. 55

CS-EA-50 Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force Erhart-Albe, dans une boîte de simulation de 50 Å. 55

CS-EDIP Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force EDIP. 57

CS-EDIP-30 Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force EDIP, dans une boîte de simulation de 30 Å. 55

CS-EDIP-40 Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force EDIP, dans une boîte de simulation de 40 Å. 55

CS-EDIP-50 Structure de CS1000a, reconstruite avec le champ de force EDIP, dans une boîte de simulation de 50 Å. 55

CSM Charge Simulation Method. 61

DCE Directives Cadre Européenne. 1

DFT Density-functional theory. 27

DM Dynamique Moléculaire. 27

DRX Diffraction des Rayons X. 33

DTP ThermoDésorption Programmée. 117

EA Modèle reconstruit avec le champ de force Erhart-Albe en une étape qui tient compte des contraintes du volume poreux et des cycles à trois carbone. 142

EAC Extruded activated carbon. 12

- EA-gr** Modèle reconstruit avec le champ de force Erhart-Albe en une étape qui tient compte des contraintes du fonction de corrélation de paire, du volume poreux et des cycles à trois carbone. 142
- EA-gr-Sq** Modèle reconstruit avec le champ de force Erhart-Albe en deux étapes qui tient compte des contraintes du fonction de corrélation de paire, du facteur de structure, du volume poreux et des cycles à trois carbone. 142
- ED** Modèle reconstruit avec le champ de force EDIP en une étape qui tient compte des contraintes du volume poreux et des cycles à trois carbone. 142
- ED-gr** Modèle reconstruit avec le champ de force EDIP en une étape qui tient compte des contraintes du fonction de corrélation de paire, du volume poreux et des cycles à trois carbone. 142
- ED-gr-Sq** Modèle reconstruit avec le champ de force EDIP en deux étapes qui tient compte des contraintes du fonction de corrélation de paire, du facteur de structure, du volume poreux et des cycles à trois carbone. 142
- EDIP** Environment Dependent Interatomic Potential. 41
- FDM** Méthode des Différences Finies. 73
- FVM** Méthode des Volumes Finies. 73
- GAC** Granular Activated Carbon. 12
- GCMC** Grand Canonical Monte Carlo. 28
- GISAXS** Grazing-Incidence Small Angle Scattering. 128
- HRMC** Hybrid Reverse Monte Carlo. 41
- HRMD** Hybrid Reverse Molecular Dynamics. 44
- HTT** High-Temperature Treatment. 54
- IUPAC** International Union of Pure and Applied Chemistry. 18
- KIP** Tissu de Carbone Activé nanoporeux fourni par l'entreprise DACARB référencé KIP 1200. 104
- L-10** empilements lamellaires de graphène, avec un espace inter feuillet de 10 Å. 80
- L-6.5** empilements lamellaires de graphène, avec un espace inter feuillet de 6.5 Å. 80
- L-7.35** empilements lamellaires de graphène, avec un espace inter feuillet de 7.35 Å. 80
- LMO** Localized Molecular Orientation. 9
- MC** Monte Carlo. 28
- MD-HRMC** Molecular Dynamic-Hybrid Reverse Monte Carlo. 43
- MEF** Méthode des Éléments Finis. 73
- MET** Transmission Electron Microscopy. 108
- MIB** 2-Methylisoborneol, $C_{11}H_{20}O$. 22
- MIC** Image Charge Method. 69
- MWCNT** Multi Walled Carbon NanoTubes. 23
- NLDFT** Non Linear Density Functional Theory. 107
- PAC** Powdered Activated Carbon. 12
- PDF** Pair Distribution Function. 33

- PHE@KIP 100 mg/g** KIP remplie de 100 mg/g du phénol. 116
- PHE@KIP 240 mg/g** KIP remplie de 240 mg/g du phénol. 123
- PHE@KIP humide** KIP remplie du phénol avant le séchage. 123
- PSD** Distribution en taille des pores. 58
- PZC** Point de charge nulle, qui correspond au pH à la charge de est carbone nulle. 14
- QMD** Quench Molecular Dynamics. 40
- RDF** Radial distribution function. 33
- REBO** Reactive Empirical Bond Order. 41
- RMC** Reverse Monte Carlo. 33
- RX** Rayons X. 20
- SAC** Sulfur containing Activated Carbon. 23
- SAXS** Small Angle X ray Scattering. 128
- SPAC** Superfine Powder Activated Carbon. 22
- SWCNT** Single Walled Carbon NanoTubes. 23
- TCA** Tissu de Carbone Activé. 12
- USB** Unités Structurales de Base. 9
- UV-Vis** Ultraviolet-visible. 116
- WAXS** Wide-Angle X ray Scattering. 128
- XPS** X Photoelectronic Spectrometry. 33

Table des figures

1.1	Structure du graphite	8
1.2	Empilement dans les carbones turbostratiques	8
1.3	Carbone graphitable : évolution de la structure en cours du traitement thermique (500-3000 °C)	9
1.4	Carbone non graphitique : image MET et modèle	10
1.5	Carbone activé commercial : image MET	11
1.6	Représentation schématique du réseau de pores dans un carbone activé	13
1.7	Distribution en taille des pores en fonction de la nature du précurseur	13
1.8	Groupelements oxygénés possibles à la surface d'un adsorbant carboné	14
1.9	Comportement acide et basique des groupes de surface contenant de l'oxygène	15
1.10	Exemple d'interaction hydrogène entre deux molécules d'éthanol	16
1.11	Différents types d'interactions aromatiques	17
1.12	Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC	18
1.13	Modèle d'adsorption multicouches	20
1.14	Quatre formes majeures des isothermes d'adsorption en solution	24
1.15	Structure de bande 3D des plans de graphène	29
1.16	Structures de molécules NH ₃ , NO ₂ , NO et N ₂ O adsorbées sur un plan de graphène	30
1.17	Charges partielles portées par les atomes de carbone au voisinage de la molécule de benzène	30
1.18	Adsorption GCMC de CO ₂ /N ₂	30
1.19	Adsorption de l'eau sur une surface de graphite	31
1.20	Groupelements fonctionnels en bord de plan de graphène	32
1.21	Organigramme de la méthode RMC	34
1.22	Structures 3D pour un carbone amorphe reconstruites par dynamique moléculaire avec douze potentiels interatomiques différents	37
1.23	Potential ReaxFF : paramètre et illustration	39
1.24	Configuration atomique d'un coke de saccharose activé	41
1.25	Reconstruction multi-étapes et multi-contraintes de carbone SiC	42
1.26	Principe de la méthode de reconstruction MD-HRMC	44
1.27	Structures de carbones activés microporeux basés sur des plans de Corannulène (C ₂₀ H ₁₀)	46
1.28	Eau pré-adsorbée dans un carbone SiC-DC	46
1.29	Adsorption GCMC du diclofénac dans un carbone activé	47
2.1	Empilement de deux plans de graphène séparés par une distance interplanare Δ	50
2.2	Feuillet de graphène	51
2.3	Carbone lamellaire : surface spécifique en fonction de la distance interplanare	51
2.4	Optimisation du temps de calcul de la g(r) en fonction du nombre de processeurs utilisés	52
2.5	Représentation structurale : Graphène et Graphite	53
2.6	Fonction de corrélation de paires : Graphène et Graphite	53

2.7	Évolution de la température en fonction du nombre d'étapes de Monte Carlo	55
2.8	Snapshots des structures atomiques du CS1000a	56
2.9	Reconstruction atomique du CS1000a : fonction de corrélation de paires et distribu- tion des angles de liaison	57
2.10	Reconstruction atomique du CS1000a : distribution en taille des pores et histogramme de taille des cycles	58
2.11	Reconstruction atomique du CS1000a : comparaison de l'énergie moyenne par atome	60
2.12	Illustration des configurations de particules (création, déplacement et suppression) dans la simulation GCMC	64
2.13	Convention de la troncature sphérique	64
2.14	Illustration du potentiel de Lennard Jones	67
2.15	Charge ponctuelle à côté d'un plan conducteur infini	70
2.16	Répartition des charges images pour deux plans conducteurs parallèles	71
2.17	Lignes de champ d'une charge ponctuelle à côté de deux plans conducteurs parallèles	72
2.18	Illustration d'un plan de graphène	73
2.19	Courbes de compressibilité de He (gaz parfait)	76
2.20	Courbes de compressibilité de He (gaz réel)	77
2.21	Courbes de compressibilité de H ₂ : modèle mono-site	78
2.22	Courbes de compressibilité de CH ₄ (modèle multi-site).	79
2.23	Courbes de compressibilité de CO ₂ (modèle multi-site).	80
2.24	Structures utilisées comme support d'adsorption	81
2.25	Représentation de la molécule de phénol	82
2.26	Snapshot d'adsorption du phénol dans un empilement de graphène (largeur de pore = 10 Å)	83
2.27	Densité du phénol adsorbé en fonction du paramètre d'Adams et du potentiel chi- mique (largeur de pores = 10 Å et 6.5 Å)	83
2.28	Snapshot d'adsorption du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35.	85
2.29	Adsorption GCMC du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35 : fonction de cor- rélation de paires multi-composant	86
2.30	Adsorption GCMC du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35 : profil de densité dans la direction z	86
2.31	Ajustement de la courbe du potentiel de Lennard-Jones de l'atome d'oxygène de la molécule de phénol en utilisant le potentiel AIREBO-M (Morse).	89
2.32	Simulation d'adsorption du phénol dans un pore 10 Å : snapshots d'adsorption . . .	90
2.33	Adsorption du phénol dans un pore 10 Å : fonction de distribution de paires multi- composant	90
2.34	Adsorption du phénol dans un pore 10 Å : profil de densité dans la direction z	91
2.35	Adsorption du phénol dans un pore 10 Å : histogramme d'orientation angulaire de la liaison O-C	92
2.36	Adsorption du phénol dans un pore de 10 Å : densité par rapport au paramètre d'Adams et au potentiel chimique	93
2.37	Évolution de la distribution de charges en fonction du nombre d'étapes lors de l'ad- sorption MC.	95
2.38	Snapshot d'adsorption du phénol dans un pore de 10 Å à l'étape MC 4.608×10^9 avec $\langle N \rangle = 94.13$	95
2.39	Adsorption du phénol dans un pore de 10 Å sans et avec conductivité : fonction de corrélation de paires et angle de liaison	96
2.40	Somme de charges sur la feuille de graphène avec les valeurs calculées par 'Image Charge Method' et par 'Charge simulation Method' avec la périodicité.	97

2.41	Modèle de positionnement des charges fictives et optimisation de la distance entre les charges fictives et la surface de carbone	97
2.42	Adsorption du phénol sur un plan de graphène : considération de la mobilité électronique avec Charge Simulation Method et avec Image Charge Method	98
2.43	Adsorption du phénol avec mobilité : snapshot d'adsorption dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35	100
2.44	Adsorption du phénol avec mobilité dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35 : fonction de corrélation de paires multi-composant	100
3.1	Clichés de Microscopie Electronique à Balayage du KIP	105
3.2	Représentation du KIP : image scanné	105
3.3	Distribution de cordes en pixels dans les espaces et dans la matière	105
3.4	Distribution du volume poreux KIP en fonction du diamètre d'accès aux pores	107
3.5	Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K et CO_2 à 273 K	107
3.6	Distribution en taille des pores calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N_2 à 77 K et CO_2 à 273 K.	108
3.7	Clichés MET du KIP	109
3.8	Représentation 3D en présence des nuages électroniques : phénol et caféine	110
3.9	Évolution de la charge du phénol et de la caféine en fonction du pH	111
3.10	Isothermes d'adsorption et ajustement avec le modèle mixte Langmuir-Freundlich.	113
3.11	Concentration adsorbée du phénol en fonction des cycles d'adsorption et en fonction de la concentration de la solution C_e	114
3.12	Isothermes d'adsorption de N_2 pour le KIP chargé : caféine et phénol	115
3.13	Isothermes d'adsorption de CO_2 pour le KIP chargé : caféine et phénol.	116
3.14	DTP : perte de masse et sa dérivée pour la caféine et le phénol.	118
3.15	DTP : Analyse thermogravimétrique du KIP.	118
3.16	DTP : Décomposition des profils de dégagement de CO et CO_2 du KIP	119
3.17	DTP : Perte de masse et différentiel de perte de masse sur le KIP brut et chargé en phénol ou caféine à saturation	120
3.18	Décomposition du pic de dégradation de la caféine adsorbée sur le KIP (CAF@KIP 400 mg/g).	121
3.19	DTP : Thermogramme à différents stades d'adsorption de CAF@KIP : perte de masse, sa dérivée et décomposition du profil	122
3.20	DTP sur PHE@KIP 240 mg/g : perte de masse et sa dérivée en fonction de la température	123
3.21	Thermogramme du PHE@KIP 240 mg/g avant et après séchage.	124
3.22	Principe d'une expérience de diffusion des RX.	125
3.23	Illustrations et ordres de grandeur de la diffusion aux petits angles et aux grands angles	125
3.24	Dispositif SAXS-WAXS disponible à l'ICMN	128
3.25	Diffusion du Mylar, du Kapton et du tissu de KIP.	130
3.26	Courbe SAXS-WAXS du KIP.	131
3.27	SAXS : correction du désordre structurale : intensité de Porod et intensité diffusée	131
3.28	SAXS/WAXS du KIP brut et KIP chargé à saturation par les molécules de phénol et caféine.	132
3.29	SAXS : contribution des fluctuations atomiques à l'intensité diffusée $I(q)$	133
3.30	WAXS du KIP brut et KIP chargé à saturation par les molécules de phénol et caféine.	134
3.31	Profil SAXS/WAXS du KIP à différentes concentrations de caféine (échelle linéaire)	134
3.32	Profil SAXS/WAXS du KIP à différentes concentrations de caféine (échelle logarithmique).	135
3.33	SAXS/WAXS CAF@KIP 400 mg/g et profil de diffraction de la caféine.	135

4.1	Courbe SAXS-WAXS et profil DRX du KIP après raccordement.	139
4.2	Facteur de structure expérimental du KIP.	139
4.3	Fonction de corrélation de paires expérimentale du KIP.	140
4.4	KIP : Snapshots des structures atomiques basées sur le champ de force EDIP, générés en une étape	143
4.5	KIP : Snapshots des structures atomiques basées sur le champ de force Erhart-Albe, générées en une étape	144
4.6	KIP : Snapshots des structures atomiques basées sur le champ de force EDIP ou Erhart-Albe, générés en deux étapes	145
4.7	HRMC-KIP : fonctions de corrélation de paires expérimentale et numérique.	146
4.8	HRMC-KIP : distribution des angles de liaison C–C–C.	148
4.9	HRMC-KIP : distribution du nombre d'atomes de carbone par cycle.	149
4.10	HRMC-KIP : PSD en fonction du diamètre des pores.	151
4.11	Isothermes d'adsorption N ₂ expérimentales et numériques.	153
4.12	Algorithme GCMC dans le cas du mélange	154
4.13	Structures utilisées dans l'étude de la mobilité électronique.	155
4.14	Adsorption de Phénol/H ₂ O dans L-10 sans et avec mobilité électronique : snapshot d'adsorption	157
4.15	Adsorption simulée du mélange Phénol/H ₂ O dans L-10 : fonction de corrélation de paires multi-composant, avec et sans mobilité électronique de substrat.	157
4.16	Snapshots d'adsorption du mélange Phénol/H ₂ O dans KIP ED-gr-30, sans et avec mobilité électronique	158
4.17	Adsorption simulée de Phénol/H ₂ O dans KIP ED-gr-30 : fonction de corrélation de paires multi-composant avec et sans mobilité électronique	158
4.18	Snapshots d'adsorption du mélange Phénol/H ₂ O dans KIP EA-gr-30, avec et sans prise en compte d'une distribution de charges fixes sur la surface d'adsorbant.	159
4.19	Adsorption simulée de Phénol/H ₂ O dans KIP EA-gr-30 : fonction de corrélation de paires multi-composant avec et sans mobilité électronique	160
4.20	Comparaisons des isothermes d'adsorption expérimentales-numériques.	161
4.21	Snapshots d'adsorption de Phénol/H ₂ O dans la structure ED-gr-Sq.	163
4.22	Snapshots d'adsorption de Phénol/H ₂ O dans la structure EA-gr-Sq.	164
4.23	Fonction de corrélation de paires entre adsorbat et les structures reconstruites (ED-gr-Sq et EA-gr-Sq).	165
4.24	Profil de diffraction calculée à l'aide de l'équation de diffusion Debye, des structures reconstruite a) avant l'adsorption b) après adsorption.	166
A.1	Schématisation des interactions entre les corps	197
B.1	Snapshots d'adsorption de CO ₂	204
B.2	Adsorption CO ₂ dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35 : fonction de distribution de paires multi-composant et profil de densité dans la direction z.	204

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des principaux adsorbants	6
1.2	Différents types d'interactions adsorbat-adsorbant	16
1.3	Diamètre de quelques adsorbats	17
1.4	Adsorption pour différents couples adsorbat/carbone activé	26
1.5	Nombre moyen de coordination pour les carbones poreux avec différents groupes fonctionnels	32
1.6	Potentiels interatomiques et leurs spécificités.	38
2.1	Propriétés physico-chimique du CS1000a	55
2.2	Reconstruction atomique du CS1000a : volume de pores, surface spécifique et système de percolation	59
2.3	Simulation GCMC de la compressibilité de He : paramètres d'entrée	76
2.4	Paramètres de Lennard Jones pour He.	77
2.5	Paramètres d'entrée pour la simulation GCMC de la compressibilité H ₂ .	78
2.6	Paramètres des potentiels pour H ₂	78
2.7	Paramètres du potentiel CH ₄ .	78
2.8	Simulation GCMC de la compressibilité CH ₄ : paramètres d'entrée	79
2.9	Paramètres du potentiels CO ₂ selon le champ de force TraPPE.	79
2.10	simulation GCMC de la compressibilité CO ₂ : paramètres d'entrée	79
2.11	Données d'entrée appliquées pour les simulations GCMC : adsorption du phénol	81
2.12	Paramètres du potentiel de Lennard Jones et les charges ponctuelles de la molécule de phénol	82
2.13	Résultats de la simulation d'adsorption du phénol (largeur de pores = 10 Å).	83
2.14	Paramètres de simulation GCMC : Adsorption du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35.	84
2.15	Paramètres obtenus lors de l'adsorption GCMC du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35	85
2.16	Simulations d'adsorption du phénol (adsorbat apolaire) dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35	87
2.17	Paramètres du potentiels AIREBO-M (Morse) pour la molécule de phénol.	88
2.18	Simulations d'adsorption du phénol dans un pore 10 Å : paramètre obtenus	89
2.19	Simulation de l'adsorption du phénol dans un pore 10 Å : comparaison entre la littérature et les simulations.	91
2.20	Erreur de distance relative entre la simulation DFT et nos simulations.	92
2.21	Interaction Coulombienne entre une charge et un plan de graphène	94
2.22	Simulation de l'adsorption du phénol dans un pore de 10 Å en tenant compte de la mobilité électronique.	94
2.23	Paramètres d'entrée des simulations pour l'adsorption du phénol avec mobilité.	97
2.24	Adsorption du phénol avec et sans mobilité électronique.	99
3.1	Paramètres obtenus à partir des données de porosimétrie Hg	106
3.2	Caractéristiques de la nanotexture poreuse du KIP	107

3.3	Densité structurale mesurée et d_{002} estimée par les caractérisations CO_2 - N_2 -Hg et la diffusion des RX.	108
3.4	Caractéristiques physico-chimiques du phénol et de la caféine	111
3.5	Paramètres d'adsorption selon le modèle mixte Langmuir-Freundlich.	113
3.6	Adsorption sur KIP : quantités maximales adsorbées	115
3.7	Paramètres obtenus par porosimétrie d'adsorption de N_2 et CO_2	116
3.8	Composition élémentaire du KIP chargé à saturation (en % massique).	117
3.9	Température de désorption de CO et CO_2 du KIP et analyse des gaz par DTP.	119
3.10	Perte de masse du KIP brut et chargé à saturation.	119
3.11	Masses déduites de la perte de masse du KIP et du KIP saturé par la caféine et le phénol.	120
3.12	Quantités dégradées des gaz analysés.	121
3.13	DTP : Aires et températures des pics de dégradation du CAF@KIP.	122
3.14	Paramètres structuraux obtenus par SAXS.	133
4.1	Compositions atomiques et densité du KIP.	140
4.2	KIP : Nombre d'atomes dans les boîtes de simulation	141
4.3	Paramètres de simulation HRMC des modèles construits.	141
4.4	Paramètres de simulation HRMC des modèles construits selon deux étapes.	142
4.5	Description des modèles générés pour KIP.	142
4.6	HRMC-KIP : Surface spécifique, volume et percolation des différents modèles obtenus.	150
4.7	Paramètres d'interaction de Lennard-Jones pour N_2	152
4.8	Paramètres de Lennard Jones de la molécule H_2O avec le modèle SPC/E	155
4.9	Adsorption de Phénol/ H_2O : paramètres d'entrée dans la simulation GCMC.	155
4.10	Adsorption simulée du mélange Phénol/ H_2O dans L-10 : paramètres obtenus avec et sans mobilité électronique du substrat	156
4.11	Adsorption simulée du mélange Phénol/ H_2O dans ED-gr-30, avec et sans mobilité électronique	158
4.12	Paramètres de l'adsorption Phénol/ H_2O dans le modèle EA-gr-30, sans et avec charges fixes de surface	159
4.13	Paramètres d'entrée pour l'adsorption simulée de Phénol/ H_2O sur HRMC-KIP.	160
4.14	Adsorption simulée de Phénol/ H_2O dans HRMC-KIP : quantités adsorbées et écart par rapport à l'isotherme expérimentale (240 mg/g).	162
4.15	Adsorption de Phénol/ H_2O dans les structures du KIP reconstruites de 40 Å.	162
4.16	Taux de remplissage de la porosité des structures de KIP reconstruites	165
A.1	Paramètres du potentiel EDIP	200
A.2	Paramètre du potentiel Erhart-Albe	202
B.1	Adsorption de CO_2 : paramètres de simulation.	203
B.2	Adsorption GCMC de CO_2 (molécule polaire).	205
B.3	Adsorption GCMC de CO_2 (molécule apolaire)	205

Table des matières

Remerciements	iii
Nomenclature	v
Glossaire	xiii
Table des figures	xvi
Liste des tableaux	xx
Table des matières	xxii
Introduction générale	1
1 Adsorption dans les carbones microporeux : étude bibliographique	5
1.1 Adsorption dans les matériaux carbonés poreux : état de l'art	6
1.1.1 Matériaux carbonés : Structure atomique et microtexture	7
1.1.1.1 Structure atomique	7
1.1.1.2 Carbones ordonnés lamellaires : empilement graphitique	7
1.1.1.3 Carbones désordonnés - empilement turbostratique / amorphe	8
1.1.1.4 Evolution de la microtexture au cours du traitement thermique d'un précurseur organique	8
1.1.2 Carbones adsorbants	10
1.1.2.1 Applications	10
1.1.2.2 Matériaux d'origine	11
1.1.2.3 Procédés d'obtention	12
1.1.2.4 Structure poreuse	12
1.1.2.5 Groupements de surface	14
1.1.2.6 Processus d'adsorption	14
1.1.2.7 Caractérisation de la texture poreuse par adsorption de gaz	17
1.1.3 Paramètres influençant l'adsorption en milieu aqueux	21
1.1.3.1 Distribution en taille des pores versus dimension de l'adsorbat	21
1.1.3.2 Surface hydrophobe	21
1.1.3.3 Chimie de surface et rôle du pH	22
1.1.3.4 Effet de la température	23
1.1.3.5 Force ionique	24
1.1.3.6 Isotherme d'adsorption en phase liquide	24
1.1.4 Exemple d'adsorption dans des carbones activés	26
1.2 Modélisation de l'adsorption dans différents types de matériaux carbonés	27
1.2.1 Carbone lamellaire	28
1.2.1.1 Adsorption à l'état gazeux	28
1.2.1.2 Adsorption de l'eau à l'état condensé	31
1.2.2 Adsorption dans les carbones désordonnés	32

1.2.2.1	Reconstruction 3D des carbones désordonnés microporeux	33
1.2.2.1.1	Contrainte structurale	33
1.2.2.1.2	Contrainte énergétique	36
1.2.2.1.3	Contrainte structurale/ Contrainte énergétique	41
1.2.2.2	Adsorption à l'état gazeux	45
1.2.2.3	Adsorption en solution aqueuse	46
1.2.2.4	Synthèse	47
2	Reconstruction 3D et adsorption dans un milieu carboné microporeux : méthodes et résultats	49
2.1	Méthode de reconstruction de carbones microporeux	50
2.1.1	Carbone lamellaire	50
2.1.2	Carbone désordonné	54
2.1.2.1	Méthodes et paramètres	54
2.1.2.2	Reconstruction 3D d'un carbone désordonné	54
2.1.2.3	Résultats et caractérisations numériques	56
2.2	Simulation de l'adsorption : méthode et potentiels	60
2.2.1	Ensembles statistiques	61
2.2.2	Méthode de Monte Carlo Grand Canonique	62
2.2.3	Choix et description du champ de force	65
2.2.3.1	Energie de dispersion et énergie de répulsion	66
2.2.3.2	Énergie Coulombienne	68
2.2.4	Conclusion	75
2.3	Résultats des simulations d'adsorption	75
2.3.1	Validation de l'algorithme Monte Carlo Grand Canonique (GCMC)	75
2.3.2	Adsorption sur des carbones microporeux	80
2.3.2.1	Adsorption sur des supports carbonés sans mobilité électronique	81
2.3.2.2	Adsorption sur des supports carbonés avec mobilité électronique	87
2.3.3	Conclusion	99
3	Étude expérimentale de l'adsorption de phénol et de caféine en solution sur tissu carboné adsorbant	103
3.1	Introduction	104
3.2	Caractérisation de l'organisation multi-échelle de l'adsorbant	104
3.2.1	Architecture 2D	104
3.2.2	Macroporosité	106
3.2.3	Micro-mésoporosité	106
3.2.4	Organisation structurale	108
3.2.5	Synthèse des résultats	109
3.3	Adsorption de phénol et de caféine	110
3.3.1	Propriétés des adsorbats et des solutions	110
3.3.2	Isothermes d'adsorption	112
3.3.3	Cycles d'adsorption	113
3.3.4	Caractérisations chimiques et texturales des tissus saturés	115
3.3.5	Caractérisations texturales et structurales par SAXS	124
3.4	Conclusion	136
4	Étude numérique de l'adsorption de phénol en solution sur tissu carboné adsorbant	137
4.1	Reconstruction HRMC du carbone microporeux désordonné	138
4.1.1	Données expérimentales utilisées dans la reconstruction	138
4.1.1.1	Facteur de structure et fonction de corrélation de paires	138

4.1.1.2	Volume poreux et analyse élémentaire	140
4.1.2	Procédures de reconstruction HRMC	141
4.1.2.1	Reconstruction en une étape	141
4.1.2.2	Reconstruction en deux étapes	141
4.1.3	Analyse et caractérisations numériques des reconstructions HRMC	142
4.1.3.1	Fonction de corrélation de paires	142
4.1.3.2	Distribution d'angles et nombre d'atomes par cycle	147
4.1.3.3	Distribution en taille des pores-volume poreux-surface spécifique	147
4.1.4	Isothermes d'adsorption N_2	152
4.1.5	Conclusion	152
4.2	Simulation de l'adsorption en milieu aqueux	153
4.2.1	Impact de la mobilité électronique du substrat	154
4.2.1.1	Cas d'une structure lamellaire : L-10	156
4.2.1.2	Cas d'une structure désordonnée	157
4.2.2	Isothermes d'adsorption	160
4.2.2.1	Analyse et choix des structures pertinentes	162
4.2.2.2	Capacités maximales d'adsorption	163
4.2.3	Conclusion	167
	Conclusion générale	170
	Perspectives	173
	Annexes	195
A	Contrainte énergétique utilisée dans la reconstruction	197
A.1	Contrainte énergétique	197
B	Adsorption du CO_2 dans des carbones nanoporeux	203
B.1	Adsorption sur des supports carbonés sans mobilité électrique	203

Introduction générale

Pour assurer l'alimentation en eau potable, des mesures nécessaires ont été prises depuis une dizaine d'année afin de lutter contre la pollution croissante des eaux, notamment en raison de l'apparition de nouveaux polluants dits émergents d'origine anthropique.

Différents plans concourent aujourd'hui, à l'échelle nationale comme le plan ministériel micropolluants 2016 - 2021 ¹ ou à l'échelle européenne comme les Directives Cadre Européenne (DCE) sur l'eau ², pour tenter d'inverser la tendance en protégeant de façon cohérente toutes les masses d'eau en Europe. L'axe de recherche «carbones fonctionnels, environnement et biomatériaux» de l'ICMN, au sein duquel s'est déroulée cette thèse, inscrit une partie de ses recherches sur la problématique de la détection et de l'élimination des polluants en milieu aqueux, en s'appuyant sur le potentiel des matériaux carbonés ou hybrides carbonés conducteurs, qu'ils soient fonctionnalisés et/ou poreux, utilisant des procédés d'adsorption classique ou électrochimique. Les capacités de piégeage sont volontairement développées dans le cas des carbones dits adsorbants ou encore carbones activés, dont la structure désordonnée est à l'origine d'un volume surtout microporeux (diamètre des pores < 2 nm) et d'une surface spécifique très développée, efficace dans le cadre de la dépollution de l'air, des composés organiques volatils (COV) notamment mais aussi pour l'étape d'affinage lors de la production d'eau potable (avant la désinfection par chloration) ou en fin de filière de traitement tertiaire des eaux usées. La chimie de surface et le réseau poreux de ces matériaux sont déterminés par le précurseur organique et le traitement d'activation, si bien qu'avec la diversité des réseaux poreux obtenus, ils permettent l'élimination d'un large spectre de molécules. Le piégeage des molécules est cependant le résultat d'un processus complexe d'adsorption, nécessitant au préalable une accessibilité des molécules à la surface et résultant d'un équilibre entre les diverses interactions à l'échelle moléculaire (interactions attractives, ou répulsives) s'exerçant entre les différentes espèces mises en jeu et la surface poreuse des carbones adsorbants. En milieu aqueux, l'adsorption d'une molécule à la surface résulte du partage de l'adsorbat entre le substrat et l'eau, d'où la nécessité de vaincre en premier lieu les interactions attractives eau-soluté. Les carbones poreux donnent lieu majoritairement à des interactions de type $\pi - \pi$, particulièrement efficaces vis à vis d'adsorbats aromatiques. La présence de charges sur les adsorbats polaires et de groupes fonctionnels oxygénés plus ou moins dissociés sur l'adsorbant carboné jouent un rôle clé dans les processus d'adsorption, occasionnant soit des répulsions électrostatiques, soit des interactions attractives. Face à la complexité du phénomène, des méthodes numériques ont été développées et utilisées afin de comprendre le rôle des différents facteurs impliqués dans le processus d'adsorption. La première difficulté réside dans la reconstruction atomique de ces structures poreuses désordonnées sur des échelles suffisantes pour couvrir l'ensemble de la texture poreuse du matériau considéré, et de prendre en compte sa réalité chimique, à savoir au moins la présence d'hydrogène, mais également sa conductivité électrique. La seconde consiste à décrire les diffé-

1. https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/Plan_micropolluants_def_light.pdf

2. <https://www.eaufrance.fr/les-principaux-textes-en-vigueur>

rentes interactions mises en jeu afin de simuler l'adsorption dans les structures reconstruites. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette problématique avec pour objectif de mener parallèlement à l'approche numérique, une caractérisation par des méthodes expérimentales de la structure et de la texture poreuse de l'adsorbant ciblé dans ces travaux mais également de ses capacités d'adsorption vis-à-vis d'une molécule choisie. Cette double approche permet de mieux évaluer les capacités du modèle à traduire la complexité structurale du substrat carboné en lien avec son affinité pour la molécule choisie. L'adsorbant ciblé est un tissu de référence KIP1200 (société DACARB), choisi en raison d'une distribution en tailles de pores limitée au domaine microporeux ($d < 2$ nm). Le polluant sélectionné dans l'approche numérique et dans l'approche expérimentale est la molécule de phénol, en raison de sa petite taille et de sa fonction OH qui la rend très soluble en milieu aqueux (liaisons hydrogène avec l'eau). Les phénols sont par ailleurs des composés organiques très toxiques et difficiles à biodégrader même à faible concentration, ils font partie des polluants les plus importants dans les eaux usées provenant de l'activité industrielle et font l'objet d'une limitation sévère en concentration dans les eaux usées. Des mesures expérimentales d'adsorption de caféine ont également été menées afin d'étudier l'influence de la taille de molécules et de la chimie sur les capacités d'adsorption du tissu de carbone activé. La caféine est un composé actif largement consommé et libéré en continu dans l'environnement, ce qui en fait le marqueur de choix pour détecter et suivre les pollutions des milieux anthropisés.

Structuré en quatre chapitres, ce manuscrit commence par faire un état des connaissances sur l'adsorption dans les carbones désordonnés microporeux (Chapitre 1). Afin de bien cerner l'origine de la complexité de la texture poreuse, il rappelle les propriétés structurales et texturales des matériaux carbonés d'origine organique en lien avec leur histoire thermique (carbonisation ou graphitisation) ou thermochimique (activation). La complexité de l'adsorption en milieu aqueux et les principaux paramètres qui agissent sur ce processus sont ensuite présentés en essayant de synthétiser les apports d'une littérature particulièrement abondante sur ce sujet (Section 1.1). Une présentation des méthodes numériques de reconstruction atomique depuis les années 80 est proposée dans la Section 1.2 en soulignant comment l'évolution des contraintes imposées dans le processus de simulation HRMC a permis de mieux approcher les caractéristiques réelles des matériaux ciblés. Une synthèse des travaux menés par méthodes numériques est proposée, plus précisément sur la façon de prendre en compte l'hétérogénéité de répartition des charges de surface sur l'interaction adsorbant-adsorbat. Elle met en évidence le peu de travaux consacrés à la simulation des processus en milieu aqueux et justifie le choix du sujet de ce mémoire portant sur l'adsorption du phénol en milieu aqueux dans un carbone microporeux, en combinant une approche numérique et expérimentale.

Après avoir situé les objectifs de la thèse par rapport à l'état actuel des connaissances, le Chapitre 2 développera les méthodes et les contraintes choisies pour reconstruire la configuration atomique du tissu adsorbant. Le choix des potentiels d'adsorption est ensuite justifié, puis l'influence de la mobilité électronique du support carboné sur l'adsorption de phénol est étudiée en

distinguant les structures lamellaires et les structures désordonnées.

Le Chapitre 3 est consacré à l'étude expérimentale des propriétés physico-chimiques, structurales et texturales du tissu de carbone activé KIP1200 ainsi qu'à une étude comparée de ses capacités à adsorber en solution aqueuse le phénol et la caféine. Une attention particulière a été portée sur la caractérisation de la porosité du matériau après adsorption à différents taux.

Dans le Chapitre 4, les méthodes développées au Chapitre 2 seront appliquées à la reconstruction par les méthodes HRMC de la configuration atomique du tissu de carbone et à l'étude numérique par GCMC de l'adsorption de phénol en solution aqueuse. Les paramètres numériques caractérisant les modèles sont comparés aux paramètres expérimentaux, de même que les isothermes d'adsorption. L'apport et les limites actuelles de la simulation numérique sont discutés avant de proposer une conclusion et des perspectives à ce travail.

Chapitre 1

Adsorption dans les carbones microporeux : étude bibliographique

1.1 Adsorption dans les matériaux carbonés poreux : état de l'art

L'adsorption est devenue un processus important pour diverses applications, en particulier l'élimination d'une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air, en raison de sa simplicité de conception et d'exploitation, sa flexibilité, son faible coût et la disponibilité de divers adsorbants [Focarete et al., 2018] de type carbones activés, zéolites¹, gels de silice² ou alumines activées³. L'adsorption étant un phénomène de surface, les grandes capacités d'adsorption sont donc obtenues sur les matériaux développant une forte surface interne dite surface spécifique mesurée en m^2/cm^3 ou en m^2/g , c'est-à-dire des milieux développant des porosités à l'échelle nanométrique. Le développement d'une nanoporosité et l'accessibilité des molécules à cette surface interne développée est donc une préoccupation majeure lors de la préparation des matériaux adsorbants. Décrire les propriétés physiques des adsorbants signifie à minima décrire sa structure poreuse : surface spécifique, volume poreux et distribution en taille des pores, densité apparente et densité réelle. Les caractéristiques physiques des principaux adsorbants sont reportées dans le Tableau 1.1.

Type d'adsorbant	Surface spécifique m^2/g	Taille des pores nm	Porosité
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0.3 à 0.6
Carbones activés	400 à 3000	1 à 4	0.4 à 0.8

TABEAU 1.1 – Caractéristiques des principaux adsorbants [Saha et al., 2015; Sun and Meunier, 2003].

Par rapport à d'autres adsorbants, les carbones activés se distinguent par une importante porosité, surface spécifique et peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de précurseurs fossiles ou biosourcés. Ces matériaux adsorbent physiquement des molécules organiques non polaires, ou polaires en solution. De plus, par modification de la chimie de surface grâce à un agent imprégnant (Ag, Cu, soufre, iode, acide phosphorique, iodure de potassium, acide sulfanique, aniline..), ils peuvent devenir sélectifs par chimisorption de polluants tels que le chlore, l'ammoniac, le mercure, le dioxyde de soufre et le H_2S .

Ces adsorbants carbonés sont peu coûteux et donc largement utilisés comme support d'adsorption pour le traitement de l'eau et l'adsorption de gaz. Les propriétés spécifiques de l'adsorbant sont liées aux propriétés chimiques et structurales du précurseur et aux processus thermo-chimiques qui l'ont transformé en un support poreux, riche en carbone (jusqu'à un pourcentage massique de carbone >80). Pour comprendre la complexité des structures obtenues, il faut revenir sur les différentes liaisons que peut former l'atome de carbone et comment celles-ci évoluent en

1. Structure cristalline avec des micropores réguliers de taille uniforme, qui correspond à un enchaînement de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 .

2. Obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral «sulfurique ou chlorhydrique»

3. Oxyde d'aluminium poreux Al_2O_3 .

fonction de la température.

1.1.1 Matériaux carbonés : Structure atomique et microtexture

1.1.1.1 Structure atomique

A l'état fondamental, le carbone de structure électronique $2s^2 2p^2$ possède quatre électrons sur sa couche de valence et peut former des orbitales atomiques hybrides sp , sp^2 et sp^3 . Dans le cas de l'hybridation sp^3 , chacun des quatre électrons de valence s et p du carbone se recombine pour former 4 orbitales identiques dirigées selon quatre axes (les axes d'un tétraèdre), faisant entre eux un angle de $109^\circ 28'$, le recouvrement axial (4 liaison σ) correspond à la structure du diamant et des alcanes.

Dans l'hybridation sp^2 , l'orbitale de type s se combine à deux orbitales de type p pour former 3 orbitales coplanaires de symétrie trigonale faisant entre eux un angle de 120° et une orbitale non hybride de type p . La cohésion entre les atomes de carbone est le résultat du recouvrement axial des trois orbitales sp^2 (3 liaisons σ), et du recouvrement latéral de l'orbitale P_z (liaison π). C'est l'origine de la structure lamellaire du graphite et de la double liaison dans les alcènes.

Enfin pour l'hybridation sp , une combinaison d'une orbitale $2s$ et $2p$ forme deux liaisons σ , les deux autres orbitales p se recouvrent latéralement pour former deux liaisons π , c'est la triple liaison des alcynes.

Du fait de l'existence de ces états d'hybridation et en se limitant au processus d'évolution thermochimique au cours duquel un précurseur organique est transformé en carbone : 3 types d'organisations peuvent être observés : graphitique, turbostratique et amorphe.

1.1.1.2 Carbones ordonnés lamellaires : empilement graphitique

Le graphite a une structure en feuillets, constituée de couches polyaromatiques planes appelées graphène, la structure lamellaire du graphite s'explique par une hybridation de type sp^2 des orbitales atomiques du carbone. Dans le feuillet de graphène, la plus petite distance C-C est de $1.42 \text{ \AA}$ (0.142 nm) Figure 1.1, et la distance inter-feuillet est égale à $3.35 \text{ \AA}$ (0.335 nm). La seule phase stable du graphite dans les conditions standard de pression et de température est la phase hexagonale (h-graphite). Sa maille élémentaire possède quatre atomes et ses paramètres a et c valent respectivement $2.46 \text{ \AA}$ (0.246 nm) et $6.71 \text{ \AA}$ (0.671 nm) [Bernal, 1924]. Les plans de graphène sont empilés le long de l'axe c pour former une structure hexagonale (empilement ABAB...). Le plan B est translaté par rapport au plan A d'une longueur d'une double liaison C-C égale à $1.42 \text{ \AA}$ (0.142 nm) suivant la direction de la liaison.

Le terme de graphène se réfère à un simple feuillet et peut inclure parfois aussi le graphène bicouche car sans chevauchement des bandes de valence et de conduction et avec un gap nul. L'empilement des plans de graphène le plus stable est AB [Terrones et al., 2010], mais il a été découvert que le graphène bicouche présente souvent un empilement AA [Liu et al., 2009b].

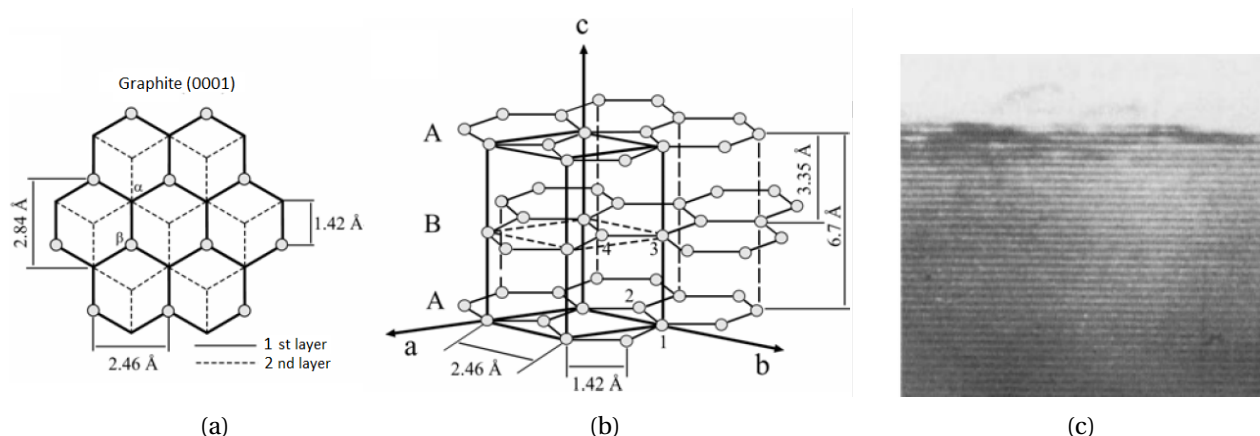


FIGURE 1.1 – Structure du graphite, a) Vue de dessus, b) vue de côté [Farbos, 2014] et c) image MET [Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006].

1.1.1.3 Carbones désordonnés - empilement turbostratique / amorphe

Selon la nature du précurseur, l'évolution thermique et mécanique peut conduire à des carbones dits **turbostratiques**, c'est-à-dire présentant des défauts aléatoires de translation et de rotation d'empilements (Figure 1.2), si bien que l'ordre à grande distance est détruit le long de l'axe c. La distance interplanaire est $3.35 \text{ \AA}$ (0.335 nm) par le graphite et peut varier en fonction du nombre et du type de défauts : elle peut atteindre $4 \text{ \AA}$ (0.4 nm) en présence des hétéroatomes.

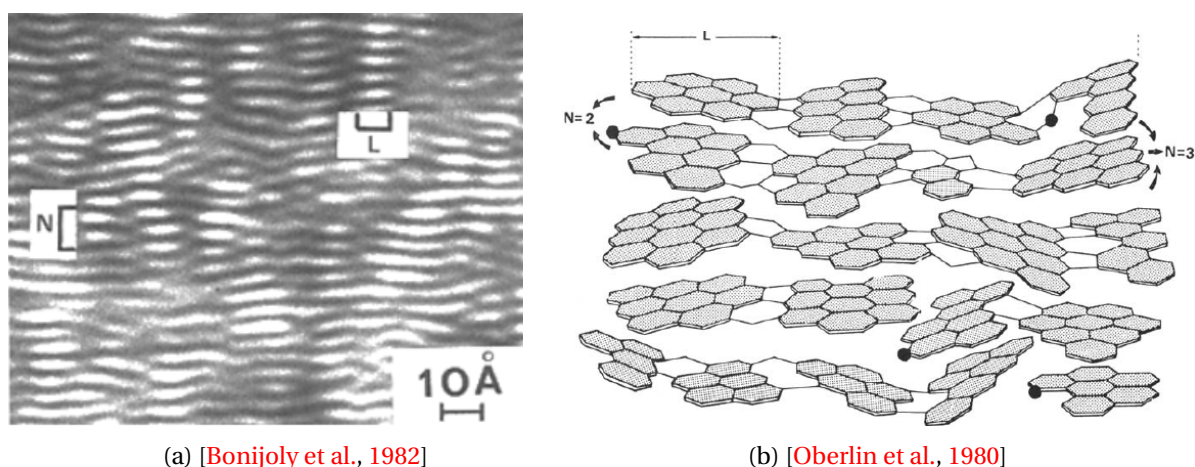


FIGURE 1.2 – Empilement dans les carbones turbostratiques, a) image MET avec N le nombre de plans empilés à plat de longueur L, b) Modèle proposé par [Oberlin et al., 1980].

1.1.1.4 Evolution de la microtexture au cours du traitement thermique d'un précurseur organique

Les empilements graphitiques et turbostratiques sont le stade ultime de l'évolution thermique d'un précurseur carboné respectivement pauvre et riche en oxygène. Sous l'effet de l'augmentation de la température sous atmosphère inerte (carbonisation), le réseau 3D des macromolécules polyaromatiques va lentement évoluer vers un réseau d'atomes de carbone. Au cours de la carbonisation primaire ou pyrolyse, il y a perte d'eau, de CO_2 et de molécules organiques (alcool,

cétone, acides,...) et augmentation progressive des rapports C/H et C/O. Il y a réorganisation des atomes de carbone sous forme d'Unités Structurales de Base (USB), formées d'un empilement de quelques plans polyaromatiques ayant chacun 4 à 5 noyaux aromatiques (aux alentours de 500 °C). Entre 600 et 800 °C environ, la désorientation mutuelle de ces USB génère une porosité en partie ouverte avec des surfaces structuralement et chimiquement complexes. À plus haute température, la structure des carbones évolue de deux manières :

- Pour les précurseurs pauvres en oxygène, vers 1000 °C certaines USB se réorientent pour former des domaines de cohérence plus grands (empilement) pouvant présenter des zones d'orientation moléculaire localisées (LMO). Entre 1500 °C et 2000 °C, il y a une orientation de ces domaines dans le plan, ce qui augmente leur dimension. On peut alors identifier ce comportement à celui des carbones graphitisables, pour lesquels la microtexture tend entre 2000 °C et 3000 °C vers la structure d'un graphite polycristallin (Figure 1.3).

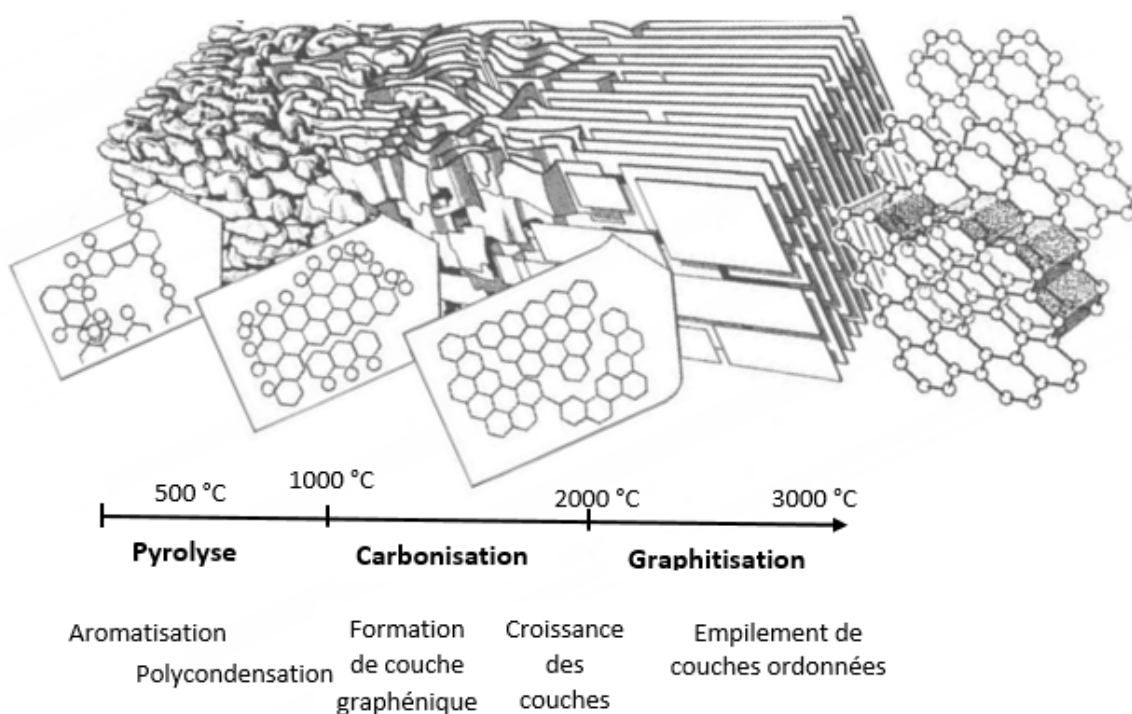


FIGURE 1.3 – Carbone graphitable : évolution de la structure en cours du traitement thermique (500-3000 °C) [Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006].

- Pour les précurseurs riches en oxygène, les zones d'orientation moléculaire localisées (LMO) conservent une extension limitée même pour des températures de traitement de plus de 3000 °C. L'augmentation de la température a pour effet de former des empilements de plans aromatiques qui restent toutefois turbostratiques. Ces empilements constituent les parois de pores plus ou moins aplatis. Au cours de la carbonisation, les parois se densifient avec diminution de l'espace interfoliaire et augmentation du nombre de feuillets empilés, puis se rigidifient (extension dans le plan au fur et à mesure que les hétéroatomes puis les défauts structuraux disparaissent). Le matériau est poreux mais la porosité est fermée, c'est le cas par exemple du coke de saccharose (Figure 1.4a), du carbone vitreux (Figure 1.4b). Le modèle de la microtexture poreuse pour ce type

de carbone est présenté dans la Figure 1.4c.

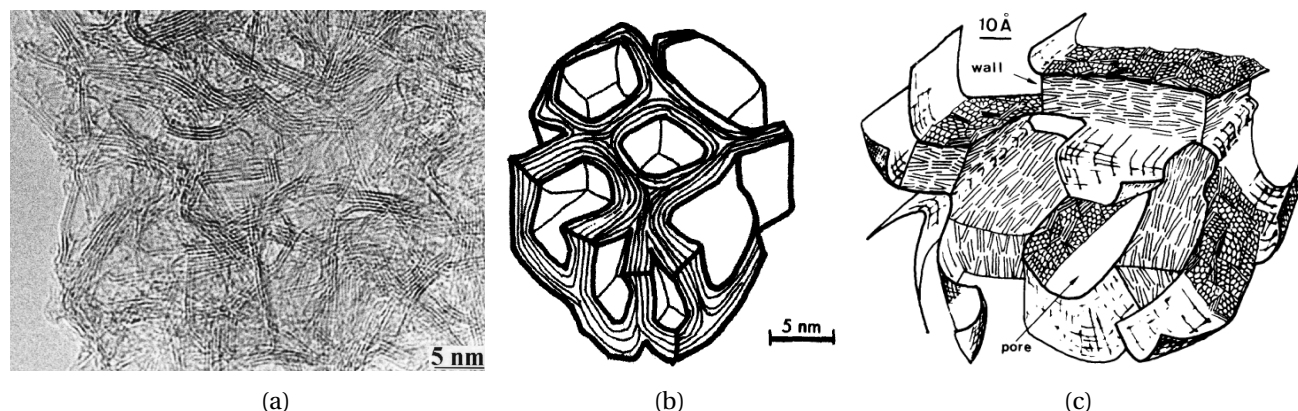


FIGURE 1.4 – a) Image MET d'un coke de saccharose HTT=2800 °C b) Modèle décrivant la texture poreuse d'un carbone vitreux [Yoshida et al., 1991] et c) Texture nanoporeuse de solides carbonés non graphitisables à orientation aléatoire [Bonijoly et al., 1982].

1.1.2 Carbones adsorbants

1.1.2.1 Applications

Les carbones adsorbants (AC) sont des carbones que l'on a traités, thermiquement et/ou chimiquement, c'est à dire **activés**, afin d'accroître leur pouvoir adsorbant. Ce sont des formes quasiment amorphes de carbone puisqu'ils possèdent au mieux un ordre à courte distance en raison d'un faible degré d'organisation de la matière carbonée et d'une surface interne très développée (500 à 3200 m²/g [Saha et al., 2015]). Les propriétés des carbones poreux sont connues depuis l'antiquité puisque le charbon de bois était utilisé pour purifier l'eau et lutter contre l'empoisonnement. L'utilisation à plus grande échelle débute au XIX^{ème} siècle avec la décoloration du sucre par du charbon d'os, puis la décoloration de l'eau et la fabrication de masque à gaz (1914-18). La production mondiale actuelle est de 2.34 M tonnes/an et les domaines d'utilisation sont nombreux et très diversifiés [Bansal et al., 1988] :

- Purification et désodorisation de l'air (filtres pour hottes ou friteuses...),
- Protection contre les gaz industriels et militaires (masques à gaz, filtres...),
- Récupération de propane, butane à partir de gaz naturels,
- Filtration de boissons alcooliques,
- Décoloration du sucre, des huiles et graisses,
- Traitement de l'eau potable (matières organiques et métaux lourds),
- Utilisation en médecine et industrie pharmaceutique (contrepoison, filtres à cigarettes, décoloration d'enzyme...),
- Extraction de l'or et des métaux précieux,
- Matériau d'électrode,

- Industrie automobile (capteurs de vapeurs d'essence),
- Industrie de la catalyse.

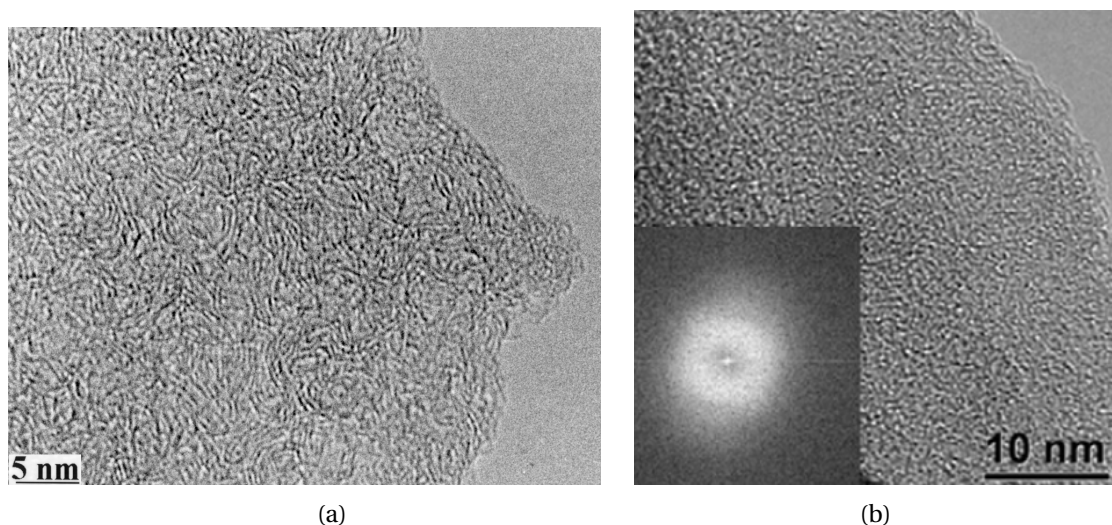


FIGURE 1.5 – Image MET d'un carbone activé commercial, a) (NC100-Pica) et b) (CA22 espèces de bambou) [González and Pliego-Cuervo, 2013].

1.1.2.2 Matériaux d'origine

Tout matériau contenant du carbone peut être utilisé comme précurseur de carbone activé. Pour des raisons économiques, une préférence est donnée :

- Aux ressources fossiles : le charbon (52%), le bois (23%), le lignite (5%), les résidus pétroliers et la tourbe,
- Aux produits biosourcés : noyaux de fruits 2% (noyau d'olive par exemple), coque de noix surtout de noix de coco (18%) et les plantes invasives.
- À la biomasse : déchets végétaux, déchets industriels.

Depuis quelques années les fibres activées sont également utilisées comme adsorbants dans la purification de l'air ou de l'eau. Elles sont produites à partir de différents précurseurs comme la cellulose recyclée (viscose, rayon), les résines phénoliques (Kynol⁴), les polyacrylonitriles (PAN)⁵, les fibres issues de brais de houille ou de pétrole et plus récemment les fibres aramides⁶ (Nomex et Kevlar).

Nous avons vu dans la section précédente comment la nature du matériau d'origine conditionne dans une large mesure la texture obtenue après carbonisation. Le choix du précurseur doit permettre de créer au cours d'une carbonisation à basse température une texture poreuse qui sera suffisamment accessible à l'agent d'activation, cela exclut pratiquement les carbones graphitables. Le choix du précurseur, les conditions de carbonisation et d'activation vont conférer au matériau

4. Soie artificielle.

5. PAN polyacrylonitrile est un polymère très cohésif, utilisées comme précurseur de la fibre de carbone de haute qualité pour réaliser notamment des matériaux composites.

6. Classe de matériaux résistant à la chaleur et/ou présentant de bonnes propriétés mécaniques.

des propriétés qui peuvent donc être adaptées en fonction de la finalité du produit (adsorption en milieu aqueux ou gazeux, de molécules organiques ou inorganiques, de métaux etc.). Il existe de ce fait plusieurs centaines de brevets portant sur la préparation des carbones adsorbants.

1.1.2.3 Procédés d'obtention

Le développement d'une surface spécifique importante est obtenu par deux procédés :

La méthode d'**activation physique** comprend :

- 1) Une pyrolyse ($T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) qui élimine des hétéroatomes comme l'oxygène et l'hydrogène sous forme de CO , CO_2 et forme un réseau de domaines polyaromatiques dans lequel subsiste des chaînes aliphatiques qui ferment en partie la porosité. Après cette étape, la surface spécifique est encore modeste.
- 2) Une oxydation contrôlée sous vapeur de CO_2 ou H_2O entre 800 et $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui en éliminant une partie du carbone, développe la texture poreuse par élargissement des pores existants et ouverture des pores fermés.

Dans la méthode d'**activation chimique**, les matières carbonées brutes sont mélangées avec des produits chimiques tels que le chlorure de zinc (ZnCl_2), l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'hydroxyde de potassium (KOH), etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activante en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le mécanisme de formation de la porosité est différent de celui de l'activation par voie physique, par exemple dans le cas de la potasse, elle est obtenue par élimination de carbone sous forme de carbonate (K_2CO_3), et par un double mécanisme d'intercalation du potassium puis d'exfoliation des feuillets. Cette activation chimique forme des carbones avec une microporosité plus large et des volumes poreux plus importants, mais nécessite une étape de lavage, pour l'élimination des résidus de produits de réaction dans la porosité.

De nos jours, l'appellation de carbones activés regroupe les 'charbons actifs' (AC) (même s'ils ne sont pas issus du charbon) et les matériaux à base de fibres de carbone activées (ACF). Les premiers se présentent sous forme de poudre de diamètre inférieur à 0.2 mm (PAC), de grains de diamètre compris entre 0.2 mm et quelques mm (GAC) ou d'extrudés (EAC) de taille comprise entre 0.8 et 5 mm . Les ACF sont formées de fibres assemblées au sein de mèches qui peuvent être torsadées, tissées ou tricotées afin d'obtenir des tissus de carbone adsorbant (TCA).

1.1.2.4 Structure poreuse

Les carbones activés sont considérés comme des milieux poreux hiérarchisés désordonnés. Ces matériaux développent souvent une ou plusieurs tailles privilégiées de pores. Bien que la connectivité du réseau de pores soit mal connue, on distingue une hiérarchie dans la construction du réseau de pores (Figure 1.6) :

Les macropores ($\phi > 50\text{ nm}$) visibles à la surface du matériau permettent le transport vers la surface interne. Les mésopores ($2\text{ nm} \leq \phi \leq 50\text{ nm}$) sont capables d'adsorber de grosses molécules, ils sont le siège de la condensation capillaire. Les micropores ($< 2\text{ nm}$) sont responsables de la

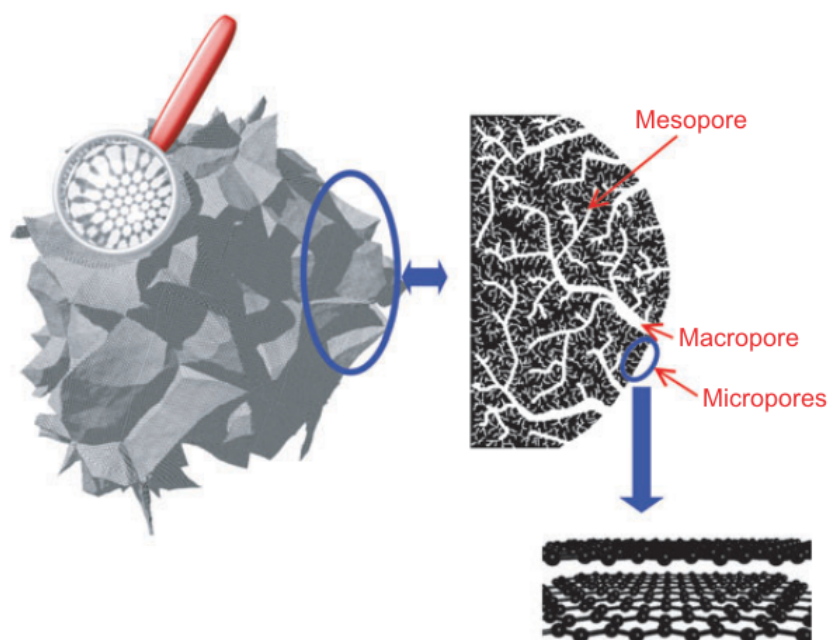


FIGURE 1.6 – Représentation schématique du réseau de pores dans un carbone activé [Celzard et al., 2007].

majorité de la surface interne des carbones adsorbants. Une distinction est même établie entre les micropores étroits ou ultramicropores qui sont inférieurs à 0.7 nm [Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006; Unger et al., 1991] et ceux dans la plage de 0.7 à 2.0 nm sont appelés supermicropores [Zdravkov et al., 2007].

On distingue généralement les AC microporeux et les AC micro-mesoporeux. La Figure 1.7 montre des exemples de domaines de porosité en fonction des précurseurs utilisés pour la formation du carbone activé.

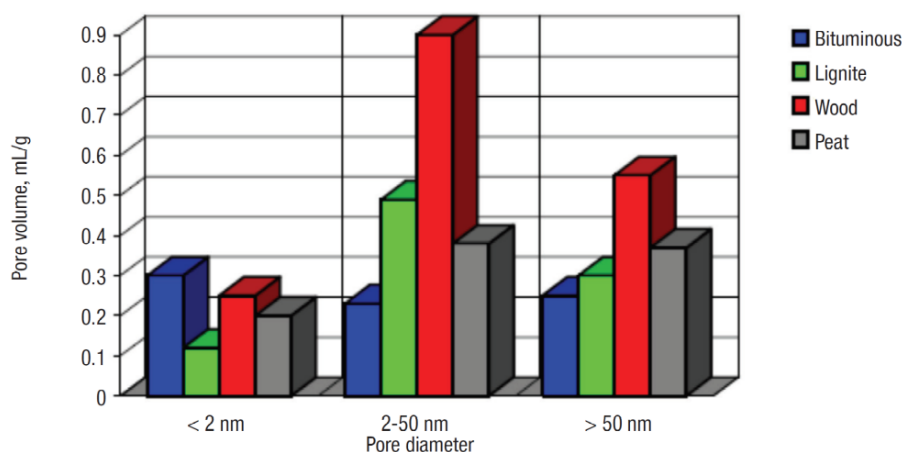


FIGURE 1.7 – Distribution en taille des pores en fonction de la nature du précurseur dans un AC [Koe, 2017].

Les fibres activées ont des propriétés très intéressantes par rapport aux carbones activés granulaires. En effet, elles disposent d'une structure poreuse homogène (principalement microporeuse). Par ailleurs, en raison de leur faible diamètre (typiquement de l'ordre de 10 μm) et de leurs micropores qui sont directement connectés à la surface, elles permettent des cinétiques d'adsorption plus rapides que les carbones activés granulaires.

1.1.2.5 Groupements de surface

Un carbone adsorbant contient entre 70-90% de carbone en masse, le restant correspond à des minéraux et des métaux piégés dans les pores après combustion (=cendres) et aux hétéroatomes principalement H, O et parfois S et N, chimiquement liés aux domaines aromatiques sur les bords des plans. Ces hétéroatomes forment des groupes fonctionnels acides (acide, alcool, phénol, anhydride) ou basiques (chromène, pyrone). La Figure 1.8 présente quelques groupements de surface.

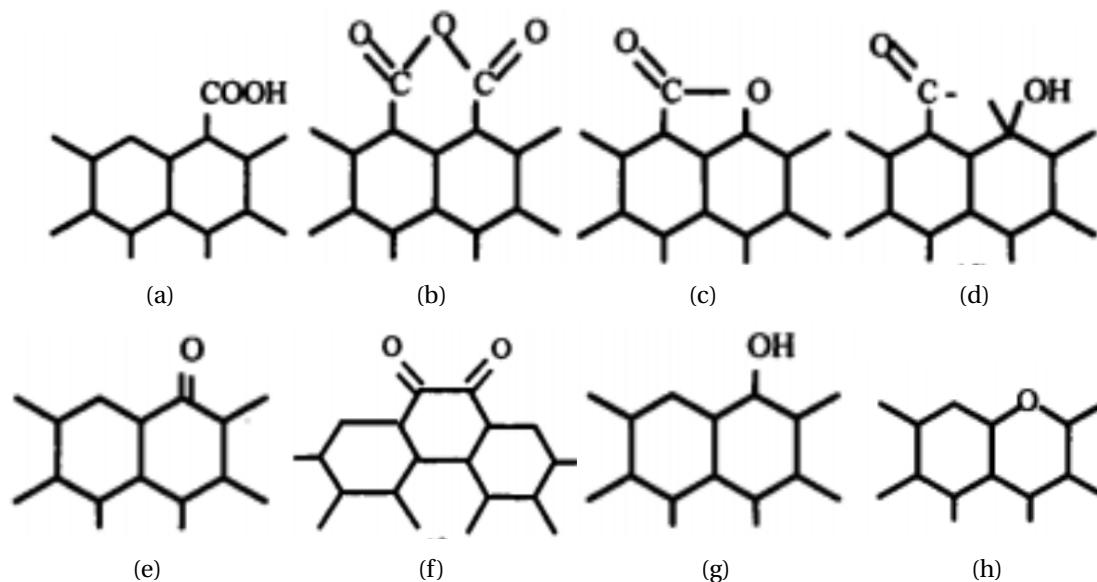


FIGURE 1.8 – Groupements oxygénés possibles à la surface d'un adsorbant carboné [Vagner, 2003], a) carboxyle, b) anhydride carboxylique, c) lactone, d) lactol, e) carbonyle, f) quinones, g) phénol et h) éther.

La chimie de surface du carbone a une grande influence sur les interactions électrostatiques et non-électrostatiques et peut être considérée comme l'un des principaux facteurs du mécanisme d'adsorption des solutions aqueuses diluées [Moreno-Castilla, 2004]. Elle peut jouer un rôle fondamental sur l'adsorption sélective d'espèces en solution aqueuse [Cagnon et al., 2011].

En fonction de la nature des groupements et du pH de la solution, la surface du carbone peut présenter des groupes de surface ionisés positivement, négativement ou neutres (Figure 1.9a), qui sont responsables de la présence de forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre la surface du carbone et le soluté. Le point de charge nulle (PZC Point of Zero Charge) est le pH auquel la charge du carbone est nulle (potentiel électrique neutre). En milieu acide, $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, les sites basiques se combinent avec les protons du milieu pour laisser une surface chargée positivement (Figure 1.9c). En revanche, en milieu basique $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, la charge du carbone est négative, en raison de la dissociation des groupes de surface à caractère acide, telles que les fonctions carboxyliques et phénoliques [Moreno-Castilla, 2004]. Ce comportement est schématiquement représenté sur la Figure 1.9b.

1.1.2.6 Processus d'adsorption

Le processus d'adsorption repose sur un phénomène de surface basé sur la fixation (réversible ou irréversible) d'une molécule (appelée adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant),

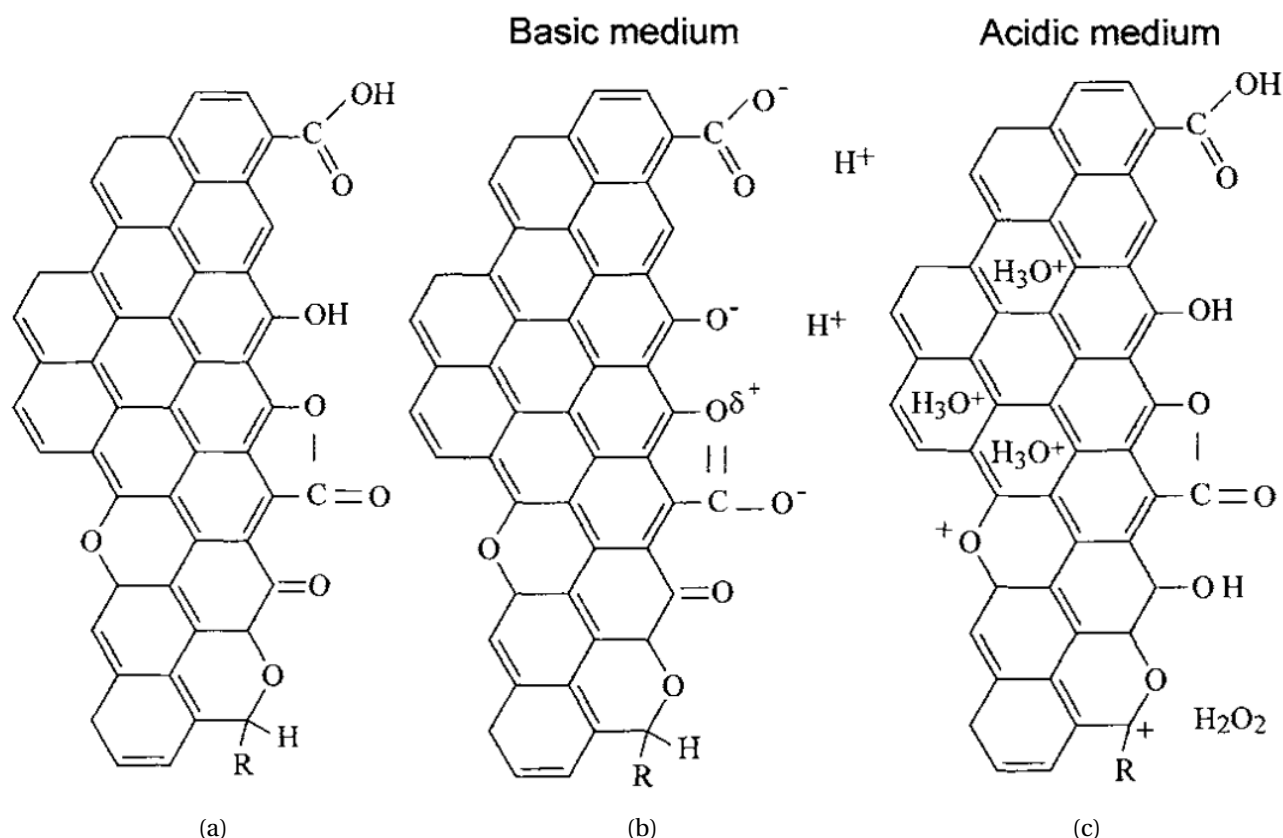


FIGURE 1.9 – Comportement acide et basique des groupes de surface contenant de l'oxygène [Menéndez-Díaz and Martín-Gullón, 2006], a) les groupements de surface non dissociés, b) les groupements dans un milieu basique et c) les groupements dans un milieu acide.

via des interactions plus ou moins fortes. L'existence d'un champ de force attractif s'exerçant perpendiculairement à la surface permet de compenser la tension superficielle, c'est-à-dire les forces s'exerçant dans la surface sur chaque atome. Ce champ qui a une portée limitée à des distances de l'ordre de l'atome (quelques angströms), est suffisant pour capter les molécules en phase gaz ou liquide autour de l'interface de l'adsorbant. Le potentiel d'interaction adsorbant-adsorbat décrit les conditions d'équilibre du phénomène et plus le potentiel d'interaction (énergie potentielle) est élevé (en valeur absolue), plus les interactions attractives sont fortes.

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption correspond à une diminution de l'énergie libre du système. C'est un phénomène, le plus souvent exothermique (plusieurs kJ/mol), on peut donc mesurer la variation d'enthalpie associée au phénomène d'adsorption par calorimétrie. Dans les CA, l'adsorption est de type physique dans les carbones hydrophobes mais l'adsorption peut mettre en jeu des liaisons fortes (adsorption chimique), si la surface contient des groupements fonctionnels.

L'adsorption chimique ou chimisorption met en jeu un partage des électrons (liaison ionico-covalente). Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol, ce qui rend le processus irréversible. Ce mécanisme est à l'origine de la fonctionnalisation de la surface des AC et de l'adsorption sélective de pol-

luants.

L'**adsorption physique ou physisorption** correspond à la fixation des molécules sur l'adsorbant par des forces d'interaction de types van der Waals, autrement dit par des forces similaires à celles conduisant à la condensation d'un gaz ou de solides moléculaires. Lors de l'adsorption, les interactions adsorbat-adsorbat rentrent en compétition avec les interactions adsorbat-adsorbant.

Dans le cas de la physisorption, l'énergie $U = U_{\text{vdW}} + U_{\text{Répul}}$, U_{vdW} et $U_{\text{Répul}}$ s'appliquent à tous les couples adsorbant-adsorbat. E_{vdW} , est le potentiel d'attraction pour des forces attractives intermoléculaires faibles (potentiel en r^{-6}) appelées globalement forces de van der Waals. La formation et la stabilité du film physisorbé dépendent de l'intensité des forces mises en jeu entre adsorbant et adsorbat et donc de l'origine de l'interaction. On distingue généralement les interactions de dispersion de London pour les interactions dipôle instantané-dipôle induit, les interactions de Keesom, pour les interactions entre dipôles permanents, les interactions de Debye pour les interactions dipôle permanent-dipôle induit [Bergström, 1997] et enfin E_R est le potentiel de répulsion.

Interaction hydrogène :

Une liaison hydrogène est une interaction dipôle-dipôle forte, impliquant un atome d'hydrogène lié à un atome de F, O ou N dans la liaison dipôle-dipôle (exemple H_2O ou éthanol Figure 1.10).

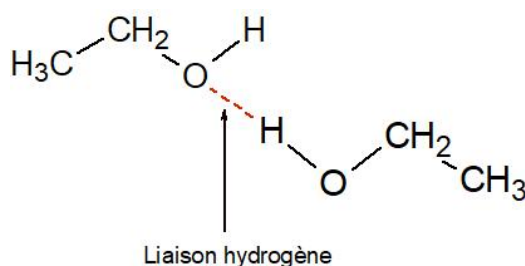


FIGURE 1.10 – Exemple d'interaction hydrogène entre deux molécules d'éthanol (<http://webphysique.fr/liaison-hydrogene/http://webphysique.fr/liaison-hydrogene/>).

Interaction aromatique :

Ces interactions sont un cas particulier des interactions de Keesom impliquant les orbitales moléculaires d'un cycle aromatique sous forme d'interactions π -cations, interactions π -anion, C-H/ π et interactions $\pi - \pi$ selon la disposition des cycles aromatiques (Figure 1.11).

Les énergies de la physisorption mises en jeu sont relativement faibles, de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol. Le Tableau 1.2 présente les ordres de grandeur des énergies des différents types d'interaction. La désorption peut se produire sous l'effet de variation de température et/ou de pression. La physisorption est donc un phénomène réversible.

Type d'interaction	Energie de liaison kJ/mol
Force de Keesom	0.5 - 3
Force de Debye	0.02 - 0.5
Force de London	0.5 - 30
Liaison aromatique	12 - 15
Liaison hydrogène	5 - 40

TABEAU 1.2 – Différents types d'interactions adsorbat-adsorbant.

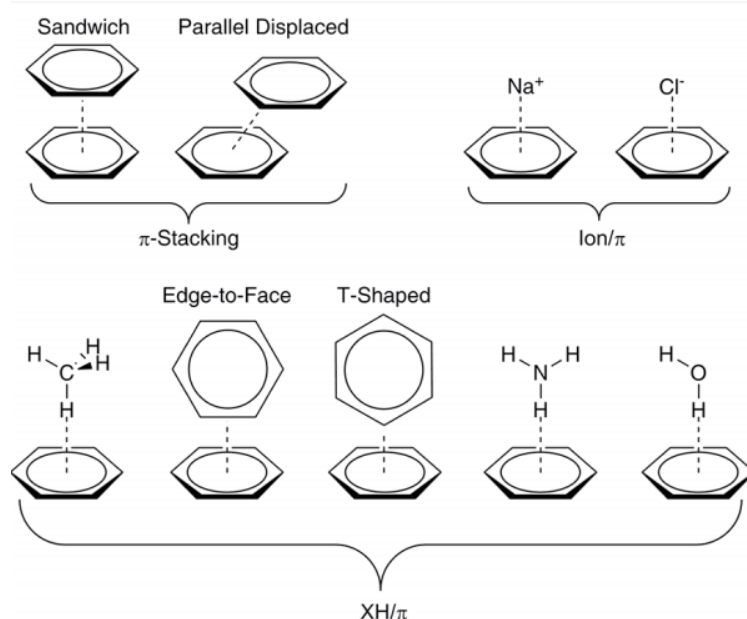


FIGURE 1.11 – Différents types d'interactions aromatiques [Wheeler and Bloom, 2014].

Nous avons dit que l'adsorption implique des forces à courtes distances ce qui soulève l'importance de l'accessibilité des molécules d'adsorbant à la surface interne développée. C'est une préoccupation majeure lors de la préparation de matériaux adsorbants. Décrire les propriétés physiques de l'adsorbant signifie généralement décrire sa structure poreuse : surface spécifique, volume poreux, distribution en taille des pores, densité apparente et densité réelle.

1.1.2.7 Caractérisation de la texture poreuse par adsorption de gaz

Le potentiel à l'adsorption d'un matériau est estimé par sa capacité à adsorber des molécules inertes à l'état gazeux en fonction de la pression du gaz, à une température constante et telle que l'agitation thermique n'est pas en compétition avec l'adsorption. Seuls les pores ouverts dont la largeur est supérieure à la taille de la molécule sonde peuvent être analysés, si bien que pour accéder à l'ensemble des plages de tailles possibles, l'emploi de plusieurs gaz peut être nécessaire N_2 , Ar, CO_2 (Tableau 1.3). Il s'agit de molécules/atomes chimiquement inertes, avec une pression de saturation relativement élevée à la température de caractérisation et la forme la plus sphérique possible pour éviter les erreurs commises lors de l'estimation du volume des micropores. Les courbes donnant les quantités adsorbées (exprimées en masse, en nombre de moles ou en volume) en fonction de la pression sont appelées isothermes d'adsorption. En décrivant les isothermes d'adsorption par des modèles mathématiques supposant un certain nombre d'hypothèses, les paramètres caractérisant la structure/texture poreuse du matériau sont obtenus : surface spécifique, volume poreux, distribution en taille des pores.

Type d'adsorbat	Hélium (He)	Argon (Ar)	Diazote (N_2)	Dioxyde de carbone (CO_2)
Diamètre en Å	2.60	2.60	3.64	3.64

TABEAU 1.3 – Diamètre de quelques adsorbats [Edi, 2014].

Dans la plupart des cas, le gaz utilisé est l'azote et la température est celle d'ébullition de l'azote liquide (77 K), l'avantage majeur de cet adsorbat étant qu'il peut couvrir une plage de pressions relatives P/P_0 (P_0 est la pression de vapeur saturante) allant de 10^{-8} à 1 [Cazorla-Amorós et al., 1996]. L'inconvénient est qu'il permet d'accéder seulement à des informations sur les pores de diamètre compris entre 0.7 et 50 nm (micropores et mésopores). D'autres adsorbats peuvent être utilisés pour accéder à des pores de taille inférieure à 0.7 nm (ultramicro pores), par exemple l'hélium à 4.2 K [Setoyama et al., 1993] et le dioxyde de carbone à 273 K et 298 K [Garrido et al., 1987]. Par rapport à l'azote, les dimensions de la molécule de dioxyde de carbone sont semblables et la température d'adsorption utilisée est plus élevée ce qui donne une énergie cinétique plus élevée permettant aux molécules d'atteindre des tailles de pores plus petites [Cazorla-Amorós et al., 1996]. L'équilibre entre le gaz et le solide est souvent présenté par l'isotherme d'adsorption de gaz qui correspond aux quantités volumiques de gaz adsorbé pour des valeurs croissantes de la pression relative (P/P_0) à la température considérée.

Pour chaque type de couple gaz-solide, les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont spécifiques, ainsi on distingue plusieurs types d'allure d'isotherme d'adsorption. La Figure 1.12 présente les six types prédominants référencés par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [Lowell et al., 2004]. La forme de l'isotherme est caractéristique du type de porosité présent dans l'échantillon.

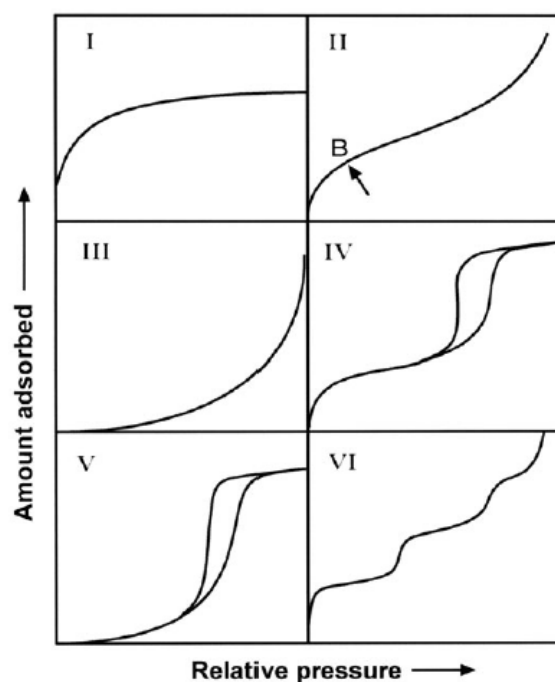


FIGURE 1.12 – Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC [Lowell et al., 2004].

Les isothermes d'adsorption de type I sont attribuées à l'adsorption à saturation du volume microporeux ou à une adsorption monocouche sur une surface non-poreuse dans certains cas. Ce type d'isotherme d'adsorption est caractéristique de l'adsorption sur les carbones activés microporeux et les zéolithes.

Les isothermes d'adsorption de type II sont généralement obtenues en cas d'adsorbant non poreux ou macroporeux, où une adsorption monocouche-multicouche peut se produire. Le point

d'inflexion de l'isotherme (point B sur la Figure 1.12), indique le stade auquel la couverture monocouche est complète et l'adsorption multicouche commence à se produire.

Les isothermes d'adsorption de type III correspondent à de faibles interactions adsorbat-adsorbant et à de fortes interactions adsorbat-adsorbat. C'est l'exemple de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes.

Les isothermes de type IV présentent une hystérésis qui signifie la présence des mésopores, associée à l'apparition de la condensation d'adsorbat. La partie initiale de l'isotherme peut être attribuée à l'adsorption monocouche-multicouche comme dans le cas de l'isotherme de type II.

Les carbones activés à dominance microporeuse ont des isothermes de type I et les microporeux mésoporeux de type IV.

Les isothermes de type V ressemblent au type III mais présentent une surface homogène avec une mésoporosité.

L'isotherme type VI est une isotherme inhabituelle, elle est caractéristique des surfaces non poreuses très homogènes. Par exemple, l'adsorption d'argon sur du carbone graphitique.

Parmi les nombreuses théories développées pour rendre compte de la forme des isothermes, nous citerons dans cette partie les deux principales théories : la théorie de Langmuir [Langmuir, 1916] et celle de Brunauer Emmett et Teller (BET) [Brunauer et al., 1938]. La théorie BET (1938) reste encore à nos jours celle qui est la plus employée pour l'analyse d'isothermes et le calcul des surfaces. La théorie de Langmuir a une importance historique car elle est le point de départ (1916) des autres théories. L'isotherme de Langmuir peut se présenter sous la forme :

$$\theta = \frac{K_L(P/P_0)}{1 + K_L(P/P_0)} \quad (1.1)$$

avec θ la fraction de sites d'adsorption occupés par rapport au nombre de sites d'adsorption disponibles, P la pression d'équilibre (atm), P_0 la pression de vapeur saturante (atm), K_L le paramètre de Langmuir déterminé à l'aide des données expérimentales. Cependant, cette théorie repose sur plusieurs hypothèses : l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche, tous les sites sont équivalents, la surface est uniforme, chaque site adsorbe une seule molécule et il n'y a pas d'interaction entre les adsorbats.

La théorie BET, du nom de ces auteurs Brunauer, Emmett et Teller, est un modèle basé également sur l'adsorption des molécules gazeuses. Les molécules d'adsorbat sont adjacentes et recouvrent complètement la surface [Brunauer et al., 1938], plusieurs couches sont envisagées sans que la première couche soit nécessairement remplie Figure 1.13. La relation qui régit ce modèle est la suivante :

$$\frac{P}{V \times (P - P_0)} = \frac{1}{V_m \times c} + \frac{c - 1}{V_m \times c} \times \frac{P}{P_0} \quad (1.2)$$

P est la pression à l'équilibre, P_0 est la pression de vapeur saturante, V est le volume de gaz adsorbé à la pression P , V_m est le volume d'adsorbant requis pour former une monocouche complète et c la constante liée aux caractéristiques thermodynamiques du système gaz-solide.

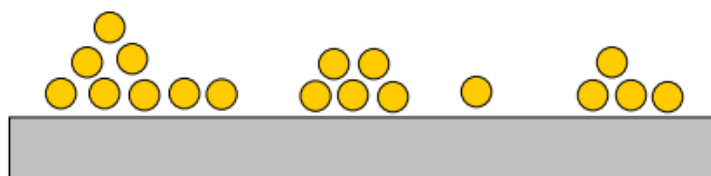


FIGURE 1.13 – Modèle d'adsorption multicouches [Slasli, 2002].

Ce modèle BET permet de connaître la quantité adsorbée sur une première couche grâce au tracé de l'isotherme d'adsorption d'une molécule gazeuse, le plus souvent l'azote. Aussi, le modèle BET est couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un adsorbant. L'équation BET est applicable pour l'analyse de la surface des matériaux non poreux, macro et mésoporeux, elle est appliquée dans la plage de pression relative P/P_0 de 0.05 à 0.3.

Densité et volume poreux :

Le volume poreux total peut être calculé à partir de la densité apparente et de la densité réelle, soit la masse par unité de volume de matière.

a. Densité réelle

Le calcul de la densité réelle nécessite une molécule sonde (fluide sans interaction) qui remplit complètement tous les pores afin d'en déduire le volume réellement occupé par la matière. Pour des matériaux granulaires, pulvérulents ou à morphologie complexe, la densité réelle est généralement mesurée par déplacement d'Hélium (He) qui peut accéder à des pores d'un diamètre supérieur à 0.42 nm [Walker et al., 1981]. Néanmoins, dans le cas des carbones à fortes surfaces spécifiques comme les adsorbants, la quantité d'hélium adsorbé à température ambiante, loin d'être négligeable, amène à une surestimation de la masse volumique du matériau qui peut dépasser celle du graphite (2.25 g/cm^3) [Mahajan, 1984; Malbrunot et al., 1997]. La mesure de la densité réelle est donc très délicate pour les carbones adsorbants. Il est préférable de faire des mesures de pycnométrie à l'hélium à haute température ou à l'azote, qui ne s'adsorbe pas à température ambiante. Nous verrons que l'on peut également estimer la densité réelle par diffusion des RX aux petits angles.

b. Densité apparente

La densité apparente des particules de carbone ρ_a est généralement déterminée par porosimétrie au mercure Hg (ρ_{Hg}). La densité est mesurée à la pression d'Hg qui permet de remplir les vides entre les particules ou les fibres. Si l'on souhaite exclure les macropores du volume mesuré, la densité est mesurée à la pression d'Hg qui permet de remplir la macroporosité. Au plus fortes pressions (3.5 bars), le Hg envahit également une partie de la mésoporosité ($D > 3 \text{ nm}$) mais avec un risque d'endommagement des parois de pores pour les carbones adsorbants.

Le volume spécifique total des pores ouverts (V_p) dans le cas de l'Hélium est donné par la relation :

$$V_p = \left(\frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}} \right) \quad (1.3)$$

La porosité (P_{or}) en % d'un carbone est calculée à partir de la relation suivante :

$$P_{or} = 100 \times \rho_{Hg} \times \left(\frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}} \right) \quad (1.4)$$

1.1.3 Paramètres influençant l'adsorption en milieu aqueux

La performance à l'adsorption du AC vis-à-vis d'un adsorbat donné repose sur des facteurs fondamentaux, à savoir l'accessibilité de la surface à la molécule et l'existence de forces attractives adsorbant/adsorbat. La capacité d'adsorption peut diminuer s'il existe une compétition d'adsorption entre deux adsorbats, ce qui peut être le cas lors de l'adsorption en milieu aqueux si la surface n'est pas hydrophobe. Dans ce cas, en plus des caractéristiques morphologiques de l'adsorbant (surface, spécifique, distribution en taille des pores) et de l'adsorbat (dimension, géométrie), l'état de dissociation des fonctions chimiques de surface et de l'adsorbat déterminent le type d'interaction.

Ces aspects ont beaucoup été abordés dans la littérature au travers de l'étude d'une multitude de couples adsorbant/adsorbat. Nous allons tenter d'en faire une synthèse dans cette partie, en nous focalisant sur les éléments impactant l'adsorption d'espèces en solution aqueuse.

1.1.3.1 Distribution en taille des pores versus dimension de l'adsorbat

Pour que la molécule accède à la surface, la dimension du pore doit être au moins 1.3 fois plus grande que celle de l'adsorbat [Gineys, 2015] et l'énergie d'adsorption est maximale pour des diamètres de pores ne dépassant pas 2 fois l'épaisseur des molécules [Sing, 1995]. Pour un AC donné, les quantités adsorbées augmentent quand la taille de l'adsorbat diminue : (bleu de méthylène (1.03 nm) < pentachlorophénol (0.87 nm) < acide naphthalènesulfonique (0.85 nm) < phénol (0.53 nm) < pyridine (0.49 nm) [Leyva-Ramos et al., 2012]. Par ailleurs, la pénétration des molécules linéaires ou planes est plus facile dans le réseau poreux, contrairement aux molécules ramifiées ou stériquement encombrées [Mouton-Chazel, 1994]. Il faut également préciser que la présence d'une mésoporosité favorise la diffusion des molécules vers les sites d'adsorption [Mestre et al., 2014], cela ralentirait l'adsorption car la diffusion devient plus lente (c'est le cas aussi de la présence des macropores).

1.1.3.2 Surface hydrophobe

Même pour un carbone dit hydrophobe, on constate une prise de poids quand le AC reste en contact avec l'air ce qui est le signe de l'adsorption de molécules d'eau. La présence d'humidité préadsorbée gêne la pénétration d'autres molécules, en bloquant les sites d'adsorption [Andersson et al., 1984]. C'est la raison pour laquelle les AC sont dégazés avant des mesures de volumes

poreux pas exemple. Cependant lors de l'adsorption en milieu aqueux, un AC hydrophobe adsorbe préférentiellement les composés également apolaires, en mettant en jeu des forces dispersives (interaction π - π) par exemple les molécules organiques aromatiques [Bernal et al., 2018] et l'effet de l'eau reste négligeable [Mouton-Chazel, 1994]. Les AC présentent généralement des capacités d'adsorption plus faibles pour les composés ayant un faible coefficient de partage octanol/eau qui sont considérés comme des composés hydrophiles ou polaires, à cause des fortes liaisons soluté-solvant qui défavorisent l'adsorption [Kovalova et al., 2013]. Dans le même sens, pour l'adsorption des micropolluants hydrophobes tels que la géosmine, Matsui et al. [Matsui et al., 2015] ont recommandé les carbones activés moins hydrophiles (Exemple : carbones à base de noix de coco). En terme de solubilité de l'adsorbat, Quinlivan et al. [Quinlivan et al., 2005] ont montré que sur un carbone activé le méthyl tert-butyl éther s'adsorbe moins bien que le trichloréthylène qui est nettement moins hydrosoluble (plus hydrophobe).

1.1.3.3 Chimie de surface et rôle du pH

La présence de groupes fonctionnels peut dans certains cas diminuer les capacités d'adsorption, soit en bloquant l'accès aux micropores, [Valdés et al., 2002] ou bien en favorisant l'affinité de la surface avec les molécules d'eau. En effet, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, comme les carboxyles, carbonyles et phénols (Figure 1.8) favorisent la formation des clusters d'eau à la surface du carbone et diminuent de ce fait l'accessibilité de l'adsorbat vers les sites actifs de surface, empêchant alors l'adsorption des micropolluants hydrophobes [Pendleton et al., 2002]. Plus récemment une étude sur un carbone activé en poudre superfine (SPAC) de taille micrométrique à submicronique, a montré que la réduction des capacités d'adsorption de la MIB, de la géosmine et de la bentazone était due à une diminution de l'hydrophobicité à la surface des particules en raison de la formation de groupes fonctionnels acides contenant de l'oxygène et de l'hydrogène [Takaesu et al., 2019].

Plus généralement, la présence de groupes de surface peut être à l'origine d'interactions électrostatiques attractives ou répulsives entre l'adsorbant et l'adsorbat [Mestre et al., 2007]. En cas de forces attractives, ces interactions s'ajoutent aux forces dispersives (π - π) et améliorent le pouvoir adsorbant. Ces interactions dépendent beaucoup du pH de la solution par rapport au pH_{PZC} du carbone et par rapport au pK_a de la molécule. La surface du carbone va être positive ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) ou négative ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$), et la molécule va être dissociée ou neutre en fonction de la valeur du pK_a vis-à-vis de la valeur de pH.

Par exemple, il existe une relation directe entre l'adsorption des BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et p-Xylène) et les groupes carboxyliques de surface de CNT (NaOCl), [Su et al., 2010] en raison des interactions attractives entre les fonctions de surface du CNT (NaOCl) et les molécules BTEX faiblement chargées positivement sur la plage de pH 3–12.

Concernant l'adsorption de la bentazone sur un tissu de carbone mésoporeux, la forme anionique s'adsorbe dans les ultramicropores, et la bentazone sous forme neutre s'adsorbe dans les mésopores [Delpeux-Ouldriane, 2010].

Dans le cas de l'adsorption du colorant Alizarin Red S (ARS) sur des nanotubes de carbone à paroi

unique et à parois multiples (SWCNT et MWCNT), Machado et al. [Machado et al., 2016] ont montré que le colorant anionique ARS a été adsorbé dans le nanotube de carbone chargé positivement à $\text{pH} = 2$ ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.73$ pour SWCNT et $\text{pH}_{\text{PZC}} = 6.85$ pour MWCNT), par attraction électrostatique. Lors de l'augmentation du pH de 2 à 10, une diminution de l'adsorption de l'ARS a été observée.

Dans le cas de l'adsorption du phénol sur un carbone activé [Moreno-Castilla, 2004], une étude a montré qu'à pH acide, l'adsorption du phénol est maximale car il se trouve à l'état moléculaire et les interactions dispersives hydrophobes dominant dans l'adsorption. Au contraire, à pH basique, l'adsorption est plus faible en raison des répulsions électrostatiques entre la charge de surface négative et les anions phénolates et aussi entre anions phénolate. Donc par rapport aux propriétés chimiques de la molécule adsorbée, le pH de la solution peut influencer l'adsorption positivement ou négativement. Cependant, pour des polluants hydrophobes comme le trichlorocarbène, le changement de pH entre 5 et 12 ne modifie pas significativement l'adsorption (un écart < 5), ce comportement est valable aussi pour certains adsorbats hydrophiles (Caféine) [Nam et al., 2014].

1.1.3.4 Effet de la température

Lors de l'adsorption de gaz, on constate généralement une augmentation de l'adsorption quand la température diminue due à la nature exothermique de l'adsorption ($\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} < 0$), par exemple, une augmentation de la capacité d'adsorption apparente de l'azote [Tascón, 2012] et de l'argon [Bae and Bhatia, 2006] a été notée chez certains carbones et s'explique par une diminution des forces entre dipôles susceptibles de bloquer l'accès à une certaine porosité [Terzyk, 2004]. En milieu aqueux, les effets de la température sont complexes. Plusieurs études ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque la température diminue [Moreno-Castilla, 2004]. Récemment une étude sur l'adsorption de Hg sur un carbone activé contenant du soufre (SAC) [Hsu, 2019] a montré que l'abaissement de la température conduit à une plus grande capacité d'adsorption. Dans le même sens, Liu et al. ont trouvé que la quantité adsorbée de bisphénol dans un carbone activé est diminuée quand la température augmente (451.67 mg/g pour une température de 288 K et 336.13 mg/g pour 318 K) [Liu et al., 2009a].

La température peut également agir sur la chimie de surface du carbone, Álvarez-Merino et al. [Alvarez-Merino et al., 2008] ont montré que la quantité de fonctions de surface de trois carbones activés non-oxydés augmente en fonction de la température car le point de charge nulle (pH_{PZC}) des AC diminue avec l'augmentation de la température. Les différences entre les valeurs d'adsorption déterminées sur différents carbones de chimie de surface diverse, diminuent avec l'augmentation de la température qui impacte l'énergie d'interaction entre solvant-soluté [Terzyk, 2003].

Dans d'autre cas, l'augmentation de température a pour effet d'accélérer le processus d'adsorption et de faciliter la diffusion des molécules à adsorber à cause de la diminution de la viscosité [Liu et al., 2009a].

Nam et al. ont montré que l'adsorption de micropolluants diminue à basse température, cette diminution affecte plus les composés hydrophobes que les composés hydrophiles, en raison d'une baisse de la diffusion [Nam et al., 2014].

1.1.3.5 Force ionique

La force ionique permet de contrôler les interactions électrostatiques entre l'adsorbat et l'adsorbant, l'ajout de sel réduit à la fois les interactions électrostatiques attractives et répulsives. Lorsque l'interaction électrostatique entre adsorbat et l'adsorbant est répulsive, une augmentation de la force ionique augmentera l'adsorption [López-Ramón et al., 2003]. D'après Bautista-Toledo et al. [Bautista-Toledo et al., 2005], les ions de NaCl placés entre les molécules de bisphénol et la surface du carbone produisent un écrantage qui favorise les interactions de dispersion adsorbant-adsorbat et améliore ainsi l'adsorption du bisphénol. En réalité, l'ajout de sel diminue la solubilité de l'adsorbat (moins d'eau libre) ce qui augmente l'adsorption.

1.1.3.6 Isotherme d'adsorption en phase liquide

L'isotherme d'adsorption représente la quantité de molécules adsorbées à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre d'adsorbats en solution par unité de masse d'adsorbant. Différents modèles sont proposés pour interpréter le processus d'adsorption, l'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption ont été classées [Giles et al., 1974] en quatre types principaux (Figure 1.14).

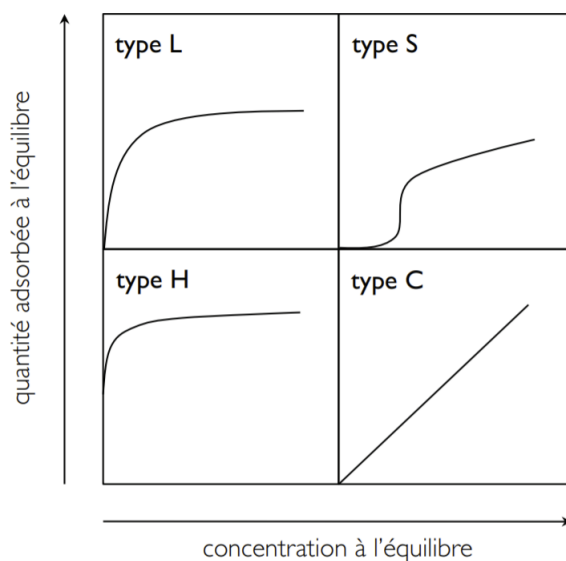


FIGURE 1.14 – Quatre formes majeures des isothermes d'adsorption en solution [Giles et al., 1974; Merle, 2009].

- **Type L**, correspond au cas où le rapport entre la concentration en solution/concentration adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant, les molécules se disposent en une monocouche sur la surface solide.
- **Type S**, (isotherme sinusoïdale) correspond à une adsorption compétitive s'opérant avec des interactions adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant dans des solides qui présentent une porosité hétérogène.
- **Type H**, indique une très forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant.

- **Type C**, (isotherme linéaire) signifie que le rapport concentration en solution/ concentration adsorbée est le même à n'importe quelle concentration.

Les isothermes d'adsorption (quantité adsorbée à l'équilibre q_{eq} en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre C_{eq}) peuvent être simulées par des modèles, les plus communs sont les isothermes de type L et H qui sont fréquemment modélisées par les modèles de Langmuir [Langmuir, 1918], de Freundlich [Boparai et al., 2011] ou bien mixte Langmuir-Freundlich [Pascud, 2012; Wigton and Kilduff, 2004] et le modèle de Dubinin-Radushkevich [Özcan et al., 2006] pour le calcul de l'énergie libre moyenne.

Le **Modèle de Langmuir** est basé sur les hypothèses d'une homogénéité de la surface, de l'existence de sites d'adsorption définis, d'une adsorption en monocouche (pas d'interaction entre les molécules adsorbées). Ce modèle est basé sur l'équilibre thermodynamique entre les vitesses d'adsorption et de désorption (Équation (1.5)).

$$q_{eq} = q_{max} \times \frac{K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad (1.5)$$

q_{max} (mg/g) est le taux maximum d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption.

Le **Modèle de Freundlich** est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes, l'énergie des sites actifs sont différentes les uns des autres. Elle est utilisée dans le cas de la formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface.

L'isotherme est exprimée par l'Équation (1.6) :

$$q_{eq} = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad (1.6)$$

Avec K_F , la constante d'adsorption de Freundlich et n une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température.

Le **Modèle de Langmuir-Freundlich**, qui est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich est utilisé pour les surfaces hétérogènes. L'isotherme est exprimée par l'Équation (1.7) :

$$q_{eq} = q_{max} \times \frac{(K_L \times C_{eq})^n}{1 + (K_L \times C_{eq})^n} \quad (1.7)$$

Avec K_L , la constante d'affinité pour l'adsorption et n l'indice d'hétérogénéité.

Le **Modèle de Dubinin-Radushkevich** est un modèle empirique, généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie Gaussienne sur une surface hétérogène. Il est utilisé pour estimer les caractéristiques de porosités apparentes et l'énergie libre d'adsorption.

Dans sa forme de base, l'équation de Dubinin-Radushkevich peut s'écrire selon l'Équation (1.8) :

$$q_{eq} = q_s \times \exp(-\beta_0 \times \epsilon'^2) \quad \text{avec} \quad \epsilon' = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_{eq}} \right) \quad (1.8)$$

q_s : capacité maximale de sorption (mg/g), R : constante des gaz parfaits (8.314 J/(mol K)), T : température (K), C_{eq} : concentration à l'équilibre, E : énergie libre moyenne (J/mol), ϵ' : énergie caractéristique dérivée de l'équation Dubinin-Radushkevich (J/mol), β_0 : paramètre liée à l'énergie d'adsorption (mol²/J²).

L'énergie libre moyenne est donnée par l'Équation (1.9) :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta_0}} \quad (1.9)$$

1.1.4 Exemple d'adsorption dans des carbones activés

Une liste de diverses études donnant les quantités adsorbées en fonction des conditions d'adsorption de plusieurs molécules organiques sur des carbones activés est donnée (Tableau 1.4) :

Carbone adsorbant	Texture poreuse	Adsorbat	Conditions	Quantité adsorbée	Références
Carbone activé (TSLC-3) préparé à partir de feuilles de <i>Toona sinensis</i>	$S_{BET} = 2719 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Pore} = 1.64 \text{ cm}^3/\text{g}$	Phénol	25 °C	325 mg/g	[Kong et al., 2020]
AC (à partir de liqueur noire kraft)	$S_{BET} = 1372 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Micropore} = 0.74 \text{ cm}^3/\text{g}$	Phénol	25 °C pH=5	227 mg/g	[Gonzalez-Serrano et al., 2004]
Carbone activé en poudre dérivés de la noix de coco (PAC 1000)	$S_{BET} = 1025.02 \text{ m}^2/\text{g}$ <Taille des pores> 5.01 nm	Phénol	25 °C	246.31 mg/g	[Xie et al., 2020]
Carbone activé en poudre (PAC)	$S_{BET} = 1027 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Pore} = 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$	Bisphénol A	25 °C	290 mg/g	[Libbrecht et al., 2015]
Fibres de carbone activé (à partir de feuilles de plantes d'ananas)	$S_{BET} = 1031 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Mésopore} = 1.27 \text{ cm}^3/\text{g}$	Caféine	25 °C	155.5 mg/g	[Beltrame et al., 2018]
Tissu de Carbone activé (BBV 800) précurseur de viscose	$S_{BET} = 1056 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Pore} = 0.67 \text{ cm}^3/\text{g}$	Caféine	25 °C	138 mg/g	[Masson et al., 2016]
Carbone activé dérivé de la tige de raisin	$S_{BET} = 1099.86 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Pore} = 0.568 \text{ cm}^3/\text{g}$	Caféine	25 °C pH=4	916.7 mg/g	[Portinho et al., 2017]
Tissu de carbone activé brut (900-20) référencé c0 fourni par kuraray chemical CO Ltd (Japon)	$S_{BET} = 1910 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Pore} = 0.79 \text{ cm}^3/\text{g}$	Ibuprofène	25 °C, pH=3	492 mg/g	[Guedidi et al., 2017]
Tissu de Carbone activé précurseur résine phénolique	$S_{BET} = 1175 \text{ m}^2/\text{g}$ $V_{Pore} = 0.68 \text{ cm}^3/\text{g}$	Diclofénac	25 °C	400 mg/g	[Gineys, 2015]

TABLEAU 1.4 – Adsorption pour différents couples adsorbat/carbone activé.

Cette section a permis de présenter les différents matériaux carbonés, plus précisément les carbones adsorbants, leurs propriétés chimiques et texturales. Les paramètres qui pouvaient intervenir lors du phénomène d'adsorption ont été mis en évidence, tels que la taille, la géométrie et la solubilité de l'adsorbat vis à vis de la morphologie et à la dimension des pores, la présence de groupement fonctionnels sur la surface ou sur la molécule, en plus de la température, le rôle de la force ionique et du pH a été mis en évidence.

La section suivante est consacrée à une étude bibliographique sur la simulation de l'adsorption et les interactions mises en jeu au cours de l'adsorption.

1.2 Modélisation de l'adsorption dans différents types de matériaux carbonés

En utilisant la méthode de Monte Carlo [Anderson, 1986; Cracknell et al., 1995; Metropolis et al., 1953; Smit, 1995], la dynamique moléculaire [Hentschke et al., 1992; Talbot et al., 1984], la théorie fonctionnelle de la densité [Hohenberg and Kohn, 1964; Kohn and Sham, 1965; Olivier, 1995; Ravikovitch et al., 2001] ou d'autres méthodes fondées sur la mécanique statistique, il est possible de générer les structures des carbones amorphes, d'étudier l'évolution d'un système au cours du temps et de calculer les propriétés d'adsorption à l'équilibre.

Cette thèse, s'intéresse plus particulièrement à l'adsorption sur des supports carbonés microporeux. La difficulté est de trouver les potentiels qui permettent de décrire les interactions au sein de l'adsorbant et les interactions adsorbat-adsorbant et de l'appliquer à une représentation atomique 3D assez fidèle du matériau. Cette section propose une synthèse des approches numériques relatives à l'adsorption dans des carbones lamellaires ou désordonnés microporeux. Compte-tenu de son importance dans le cas des carbones adsorbants, les méthodes de reconstruction de la structure des carbones désordonnés sont aussi présentées. L'analyse des résultats expérimentaux nécessite une approche numérique complémentaire afin de non-seulement comprendre et interpréter les mécanismes mais aussi de quantifier les paramètres thermodynamiques d'une façon méthodologique, ceci nécessite une modélisation numérique basée sur des modèles adéquats pour des systèmes réalistes. Parmi les méthodes numériques les plus utilisées, nous pouvons citer :

La **Théorie de la Fonctionnelle de la Densité** (DFT) de l'anglais Density Functionnal Theory est une méthode de calcul quantique de l'énergie d'un système basée sur sa densité électronique. Elle fait partie des approches dites *ab initio* qui permettent de caractériser la structure électronique et atomique des matériaux via la résolution de l'équation de Schrödinger [Schrödinger, 1926a,b]. La DFT permet grâce à des approximations dans la fonction d'échange et corrélation, de traiter de façon satisfaisante des systèmes allant de quelques atomes à plusieurs centaines d'atomes, au-delà de cette échelle atomique, l'utilisation de cette méthode est limitée à cause des temps de calculs élevés.

La **dynamique moléculaire** (DM) consiste à simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps, c'est une méthode déterministe. Le principe de cette méthode est basé sur la résolution des équations de Newton, selon les étapes suivantes : Premièrement on suppose que les N particules ont des positions et des quantités de mouvement connues à $t=0$, puis on calcule les forces agissant sur chaque particule à partir des potentiels extérieurs ou interatomiques. On utilise ensuite la loi de Newton pour calculer les accélérations des N particules et déduire les vitesses

et les nouvelles positions des particules en $t+dt$. Le cycle est reproduit plusieurs fois pour générer des trajectoires réelles par chaque particule. Ce calcul permet d'étudier, en fonction du temps, la cinétique du système, ainsi que son état d'équilibre. Cependant l'équilibre est souvent atteint très lentement.

La méthode **Monte Carlo** (MC), dans un ensemble statistique donné, se base sur l'utilisation de nombres aléatoires pour faire évoluer le système vers son état d'équilibre. Des mouvements non physiques peuvent être introduits (création, mouvement, échange ou suppression). Le nombre de configurations possibles est très grand ce qui peut engendrer la plupart des ensembles thermodynamiques et ainsi couvrir des énergies potentielles inacceptables, jusqu'à l'obtention de potentiels thermodynamiques minimaux. Cependant, dans cette approche, le temps n'étant pas une variable explicite, seules les propriétés thermodynamiques et statiques du système pourront être obtenues à l'état d'équilibre. Les méthodes de simulation peuvent être choisies en fonction des propriétés recherchées.

1.2.1 Carbone lamellaire

1.2.1.1 Adsorption à l'état gazeux

La physisorption du phénol sur la surface de graphite a été étudiée par la méthode Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) par [Bertoncini et al., 2000] avec une interaction adsorbat-adsorbant décrite par le potentiel de Steele⁷ [Steele, 1973], par une interaction adsorbat-adsorbat modélisée par le potentiel de Lennard Jones [Johnson et al., 1993] et par un potentiel Coulombien entre les charges partielles portées par chaque atome de l'adsorbat.

D'après les simulations GCMC de [Ohba and Kanoh, 2012] sur des nanographites dont les atomes de bords de plans portent des charges partielles (+0.15e (H), -0.21e (C) et +0.13e (C)) traduisant une liaison hydrogène, les molécules qui possèdent un fort moment dipolaire ou quadripolaire comme CO₂ s'adsorbent d'abord à basse pression sur les sites de bord (forte interaction Coulombienne), tandis que les molécules qui ne sont pas polaires ou octapoles s'adsorbent sur les plans basaux (interaction de dispersion).

La distribution en taille des pores peut aussi être affectée par le processus d'adsorption. Pour des structures lamellaires, les espaces interfeuillets inférieurs à 3.35 Å sont non accessibles au CO₂. Pour des tailles supérieures, en fonction de l'augmentation des espaces interfeuillets, le CO₂ peut former une monocouche ou des multicouches quand l'espace interfeuillet augmente [Nguemaliou Kouetcha et al., 2018]. Nous allons nous concentrer sur le graphène et les empilements de graphène comme support lamellaire dans cette étude.

Les propriétés électroniques du graphène changent avec le nombre de couches et par la position relative des atomes dans les couches adjacentes (ordre d'empilement AA ou AB). Avec l'approxi-

7. Le potentiel de Steele peut être utilisé dans le cas où on considère le solide comme une succession de couches d'atomes séparées d'une distance bien définie.

mation de masse effective⁸, Terrones et al. ont calculé les structures de bande du graphène (Figure 1.15a) et des empilements de graphène (Figures 1.15b à 1.15d).

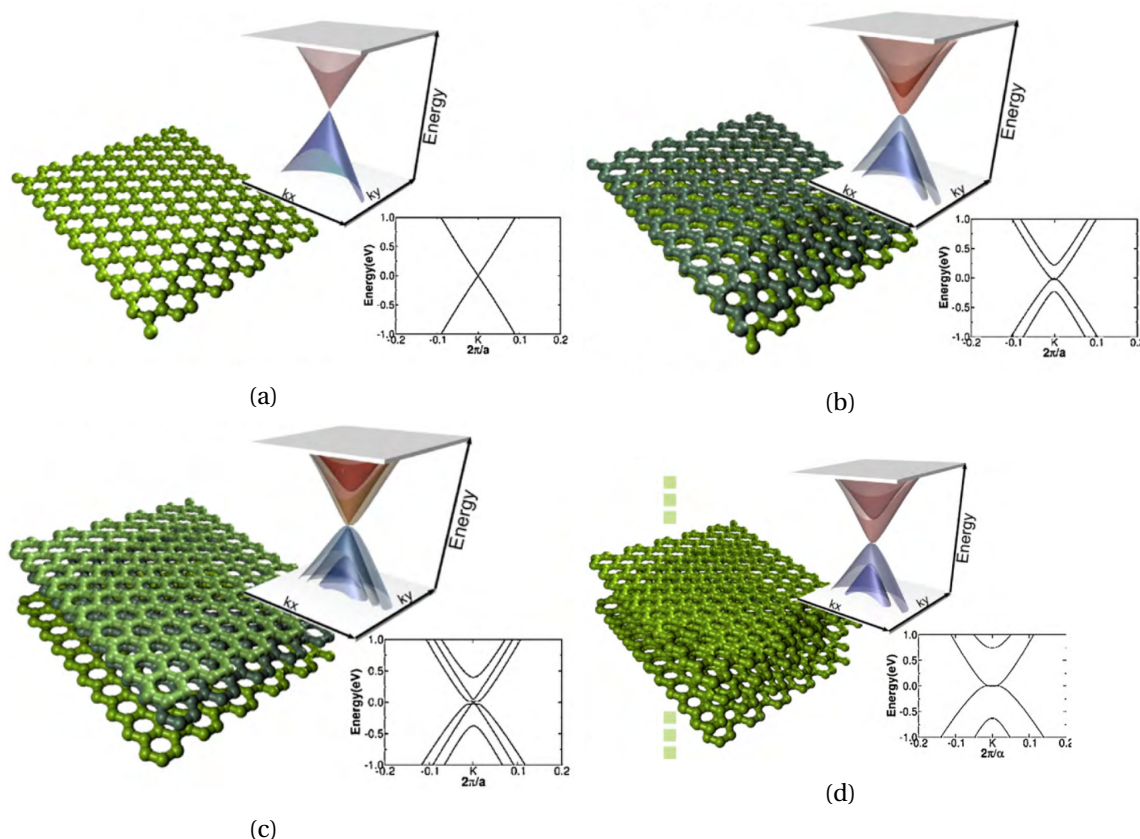


FIGURE 1.15 – Structure de bande 3D (bleu = bande de valence, rouge = bande de conduction) et sa projection sur k_x pour (a) graphène, (b) graphène bicouche, (c) graphène tri-couche et (d) graphite [Terrones et al., 2010].

Pour le feuillet de graphène, la bande de valence et la bande de conduction se confondent en un point (point de Dirac) mais, à mesure que le nombre de couches augmente, un chevauchement important entre les bandes de conduction et les bandes de valence est observé. Il en résulte une structure de bande semi-métallique (bande de type parabolique) et une mobilité des électrons qui diminue quand le nombre de couches de graphène augmente : le graphène tri-couche présente une mobilité inférieure à celle des mono-couches et des bi-couches (Figure 1.15d) [Koshino and Ando, 2007].

Par DFT, Chang et al. ont montré que l'adsorption de NH_3 et NO_2 sur des nanotubes simples parois (SWNT) entraîne un changement de conductivité des SWNT [Chang et al., 2001], mesuré également expérimentalement. Même constat pour Choudhuri et al. [Choudhuri et al., 2016] par DFT appliquée à un feuillet de graphène qui ont démontré que NH_3 est adsorbé sur la surface de graphène via l'atome d'hydrogène chargé positivement alors que NO_2 , NO et N_2O sont adsorbés via les atomes N chargés positivement, avec des distance graphène-molécules supérieures à 3 Å (Figure 1.16).

8. L'approximation de masse effective peut être considérée comme une théorie à une bande, l'influence des autres bandes étant traité comme perturbation. Cette approximation permet de décrire la structure de bande d'un électron dans un potentiel périodique.

Trinh et al. ont aussi étudié l'effet d'une distribution fixe de charges de surface sur les interactions électrostatiques entre le carbone et les molécules adsorbées CO_2 et N_2 [Trinh et al., 2015] en ajoutant des charges locales sur la couche de graphite de manière à maintenir la neutralité de toute la surface : un atome C chargé positivement ($\text{C}^{3\delta+}$) est entouré de 3 atomes chargés négativement ($3\text{C}^{\delta-}$), la valeur de la charge $\delta-$ est soit -0.10 e soit -0.50 e et les atomes sont choisis au hasard.

Pour mieux prendre en compte la réalité des matériaux dans la simulation, il faut donc être capable de prendre en compte les charges portées par les bords de plan et d'apprécier les changements locaux de charges portées par les atomes de l'adsorbant à proximité de l'adsorbat ; cette distribution de charges étant affectée par la polarité de l'adsorbat et par la mobilité électronique de l'adsorbant et de sa structure.

1.2.1.2 Adsorption de l'eau à l'état condensé

L'adsorption de l'eau sur des matériaux carbonés a beaucoup été étudiée dans la littérature notamment pour mettre en évidence le rôle des groupes fonctionnels de surface et de la morphologie des pores [Liu et al., 2017].

Nguyen et al. ont montré avec la méthode Monte Carlo Grand Canonique que les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement sur les groupements OH repartis aléatoirement dans la structure graphitique des noirs de carbone, pour former des cristallites qui croissent et fusionnent ensuite aux bords des couches de graphène (Figure 1.19, [Nguyen et al., 2014a]) .

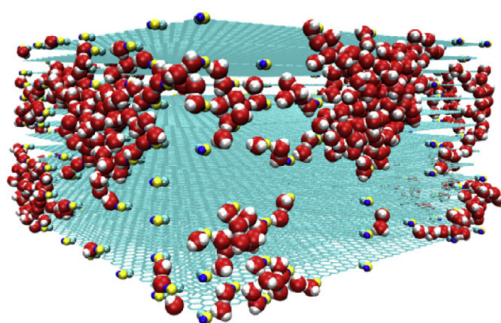


FIGURE 1.19 – Configurations obtenues lors de l'adsorption de l'eau (oxygène (rouge) et hydrogène (blanc)) sur une surface de graphite (15 couches de graphène avec des groupes OH fixés sur les sites de bordure : l'oxygène (jaune) et l'hydrogène (bleu)) à 302 K : $q(\text{C})=+0.2\text{e}$, $q(\text{O})=-0.64\text{e}$, $q(\text{H})=+0.44\text{e}$. Molécule H_2O = modèle rigide à un seul site Lennard Jones situé au centre de l'atome d'oxygène et trois charges à point fixe représentant la distribution de charges de la molécule (modèle SPC/E [Berendsen et al., 1987]).

Nguyen et al. ont utilisé des groupements (carbonyle, hydroxyle et carboxyle) (Figure 1.20) sur le plan de graphène pour modéliser la chimie de surface de différentes fibres de carbone activées ex brai et de cryogels de carbone. Des charges ont été définies sur les atomes des groupements fonctionnels et sur le carbone lié directement à ces groupements fonctionnels, ceci afin de modéliser l'interaction entre l'eau et les groupements de surface.

Pour bien décrire la chimie de surface et préciser quels groupes fonctionnels sont présents

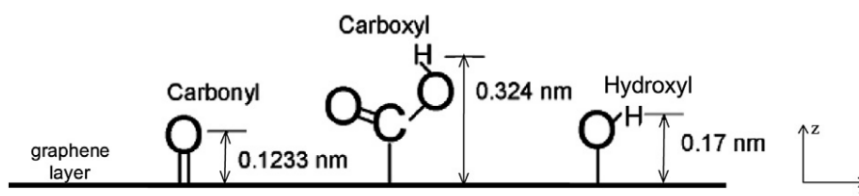
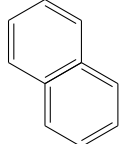
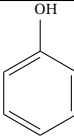
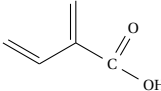
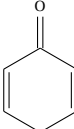


FIGURE 1.20 – Groupements fonctionnels attachés en bord de plan de graphène [Nguyen et al., 2014b].

Groupe fonctionnel	Formule structurelle	$\langle n_c \rangle$
Aucun groupement fonctionnel		$3 - \text{H/C}$
Phénolique		$3 - \text{H/C}$
Carboxylique		$3 - \frac{1}{2}\text{O/C} - \text{H/C}$
Carbonyle		$3 - \text{O/C} - \text{H/C}$

TABEAU 1.5 – Nombre moyen de coordination pour les carbones poreux avec différents groupes fonctionnels [Pikunic, 2003].

dans le matériau, Pikunic [Pikunic, 2003] a obtenu des relations pour calculer le nombre moyen de coordination du carbone $\langle n_c \rangle$ à partir des rapports des hétéroatomes H/C et O/C et des groupes fonctionnels présents (Tableau 1.5).

Bien qu'appliquées à des milieux à morphologie simple, les études numériques sur l'adsorption dans les carbones lamellaires ont pu mettre en évidence :

- L'évolution de la mobilité électronique des carbones nanoporeux en fonction du nombre de plans empilés et en fonction des molécules adsorbées,
- Le rôle des sites actifs d'adsorption, plus précisément les fonctions chimiques de surface en bord de plan.
- L'effet des tailles des pores sur les quantités et l'organisation des molécules adsorbées.

Industriellement, la plupart des carbones adsorbants ont une structure désordonnée. Les défauts de surface et la topologie jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption, ce qui explique à partir des années 2000, le nombre croissant de publications portant sur la reconstruction 3D de ces systèmes pour servir de support d'adsorption.

1.2.2 Adsorption dans les carbones désordonnés

Décrire l'adsorption dans des carbones activés nécessite de construire une représentation 3D de la structure d'un carbone désordonné qui combine la structure atomique et les caractéristiques

du réseau poreux, décrites expérimentalement par différentes techniques (DRX, RAMAN, XPS, adsorption de gaz, analyse élémentaire, etc).

1.2.2.1 Reconstruction 3D des carbones désordonnés microporeux

Les méthodes de reconstruction 3D sont apparues dans le milieu des années 60 par Kaplow et al. [Kaplow et al., 1968]. Par la suite, McGreevy et Pusztai ont proposé la méthode de Reverse Monte Carlo (RMC) dans les années 80 [McGreevy and Pusztai, 1988]. A l'origine, elles sont basées sur la recherche d'une structure 3D dont la fonction de corrélation atomique correspond le mieux possible (méthode des moindres carrés) à la fonction de corrélation expérimentale ou au facteur de structure en utilisant l'algorithme développé par Metropolis [Metropolis and Ulam, 1949] pour trouver l'état d'équilibre d'un système multi-atomique par la méthode du recuit simulé (simulated annealing). La nécessité de décrire des systèmes carbonés amorphes ou ordonnés à courte, moyenne distance ou longue distance a incité au développement de méthodes plus complexes, mêlant contraintes énergétiques et contraintes structurales. Cette partie présente les caractéristiques et l'intérêt de ces différentes approches, selon leurs classifications par rapport aux contraintes considérées.

1.2.2.1.1 Contrainte structurale

a. Méthode RMC (Reverse Monte Carlo)

La modélisation de type Monte Carlo Inverse (RMC) est une méthode de reconstruction 3D des structures atomiques développée à l'origine pour décrire des matériaux amorphes. La méthode consiste à obtenir une fonction cible (target function) à partir d'une expérience de diffraction des rayons X, électrons, ou neutrons, soit le facteur de structure $S(q)$, soit la fonction de corrélation de paires (Pair Distribution Function (PDF(r)) ou $g(r)$) ou encore la fonction de distribution radiale (Radial Distribution Function (RDF(r)), $G(r)$). La même fonction est calculée sur la structure reconstruite numériquement. Le déplacement stochastique des atomes a pour objectif de minimiser les écarts entre la fonction calculée sur le modèle et la fonction cible. Cette méthode a été utilisée la première fois pour décrire la structure amorphe et la structure hexagonale du sélénium par Kaplow et al. [Kaplow et al., 1968]. Mais l'algorithme de RMC développé en 1988 par McGreevy et Pusztai [McGreevy and Pusztai, 1988], constitue une amélioration majeure de la modélisation des structures liquides et amorphes. Il comporte les étapes illustrées dans Figure 1.21. Les calculs sont principalement basés sur l'utilisation de $g(r_i)$ et $S(q)$:

$$g(r_i) = \frac{1}{N-1} \times \frac{dN_i}{V(r_i + dr) - V(r_i)} \quad (1.10)$$

Avec N , nombre d'atomes dans la boîte et dN_i est le nombre d'atomes dont les positions sont

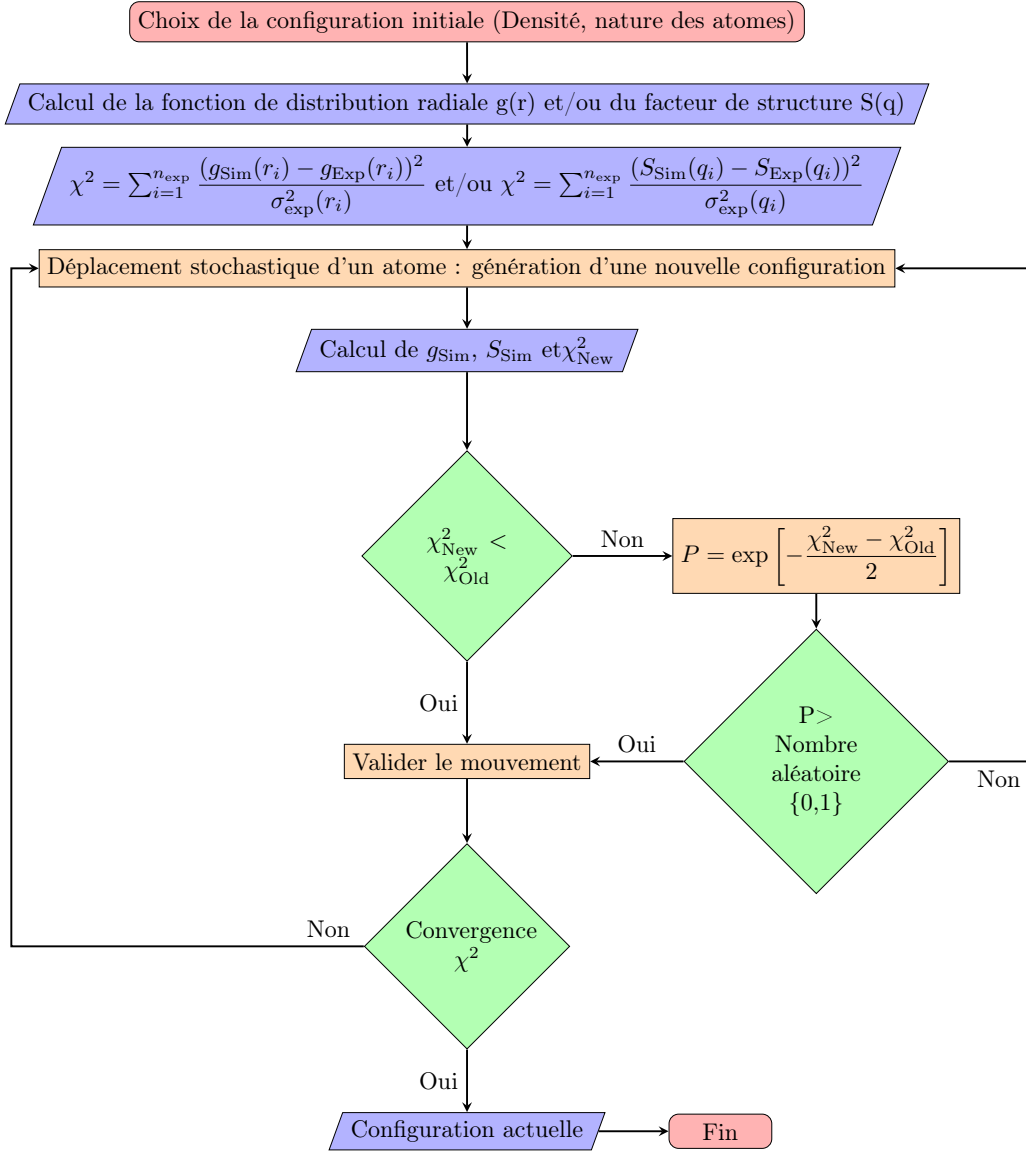


FIGURE 1.21 – Organigramme décrivant la méthode RMC avec n_{exp} , le nombre de points de données expérimentaux, $\sigma_{\text{exp}}(r_i)$ et $\sigma_{\text{exp}}(q_i)$ sont les coefficients de pondération et χ^2 est la norme d'erreur.

comprises entre la distance r_i et $r_i + dr$.

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty r (g(r) - 1) \times \sin(qr) dr \quad (1.11)$$

q , ρ , $S(q)$ sont respectivement, le vecteur de diffusion, la densité réduite en $\text{\AA}^{-3}$ et le facteur de structure obtenu à partir de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires $g(r)$ [Opletal et al., 2008].

La procédure de couplage est effectuée sur la base de la minimisation d'un terme χ^2 lié à la fonction $g(r)$ et/ou le facteur de structure $S(q)$ expérimental avec le facteur de structure de la simulation pour la configuration atomique générée.

Afin d'effectuer ces simulations, les déplacements stochastiques des atomes pour la génération d'une nouvelle configuration avec le même principe de calcul seront réalisés jusqu'à la convergence. L'algorithme RMC se termine lorsque la norme d'erreur χ^2 converge et qu'aucune amélio-

ration supplémentaire n'est obtenue [O'Malley et al., 1998].

En théorie, la simulation RMC peut être démarrée à partir de n'importe quelle configuration initiale arbitraire. La configuration atomique du système évolue en fonction des étapes Monte Carlo et ne fait aucune hypothèse concernant le potentiel interatomique du système [Kaplow et al., 1968]. La taille de la boîte de simulation doit être le double de la valeur de r à laquelle les oscillations de la $g(r)$ expérimentale disparaissent.

Bien que la méthode RMC présente un grand pas en avant dans la modélisation atomistique des matériaux amorphes, les structures obtenues ne sont pas uniques en raison du grand nombre de degrés de liberté du système par rapport aux informations contenues dans la fonction d'entrée. D'autre part, comme la méthode RMC ne prend pas en compte le potentiel interatomique du système, les configurations RMC finales obtenues peuvent contenir des caractéristiques structurales non physiques telles que les cycles à 3 ou 4 atomes dans des matériaux carbonés [McGreevy and Pusztai, 1988; Opletal et al., 2002].

Cette procédure RMC est robuste et précise pour les systèmes avec des interactions à deux atomes pour lesquels la correspondance entre la structure et la fonction $g(r)$ ou $s(q)$ est unique. Cependant, cette procédure ne peut pas être appliquée à des systèmes plus complexes où des interactions à plus de deux atomes doivent être prises en compte. Un moyen de s'assurer que les modèles moléculaires obtenus avec une procédure RMC présentent une chimie réaliste est d'introduire des contraintes supplémentaires.

b. Constrained RMC

Pour améliorer cette technique, des algorithmes de Monte Carlo inverse avec des contraintes (CRMC) ont été développés pour éliminer les configurations physiquement irréalistes tout en permettant de limiter le nombre de structures pouvant être générées.

O'Malley et ses collègues [O'Malley et al., 1998] ont présenté un algorithme CRMC pour la modélisation de la structure du carbone vitreux en utilisant une nouvelle contrainte sur la coordinance moyenne du système, tel que donné par l'Équation (1.12).

$$\chi_{\text{coord}}^2 = (f_{\text{RMC}} - f_{\text{req}})^2 / W_{\text{coord}}^2 \quad (1.12)$$

Où f_{RMC} est la fraction d'atomes correctement coordonnés dans la configuration RMC, f_{req} est la fraction cible des atomes correctement coordonnés et W_{coord} est un coefficient de pondération.

Pour reconstruire la structure atomique de carbones poreux hautement désordonnés préparés par pyrolyse de saccharose à 400 °C et 1000 °C, Pikunic et al. [Pikunic et al., 2002] ont introduit en plus de la contrainte structurale sur la $g(r)$ (χ^2 , Équation (1.13)), une contrainte sur l'angle de la liaison C-C (ψ^2 , Équation (1.14)) et sur la coordinance (δ^2 , Équation (1.15)).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{exp}}} [g(r_i)_{\text{sim}} - g(r_i)_{\text{exp}}]^2 \quad (1.13)$$

$$\psi^2 = \sum_{\theta_i=1}^{n_0} \left[\cos(\theta_i) - \cos\left(\frac{2\pi}{3}\right) \right]^2 \quad (1.14)$$

$$\delta^2 = \left[\left(\frac{N_3}{N} \right)_{\text{sim}} - \left(\frac{N_3}{N} \right)_{\text{cible}} \right]^2 \quad (1.15)$$

Les θ_i sont les différents angles en radian, N le nombre total d'atomes dans la boîte de simulation et N_3 le nombre d'atomes avec trois voisins.

L'Équation (1.16) présente le paramètre d'acceptation qui est une combinaison linéaire des trois fonctions (χ , ψ et δ) et qui change en fonction de la température T_χ (les rapports $\frac{T_\psi}{T_\chi}$ et $\frac{T_\delta}{T_\chi}$ sont fixés au départ). La simulation commence à une température élevée, puis décroît (d'après le principe de recuit simulé⁹). La simulation s'arrête quand aucun changement significatif dans les trois fonctions n'est observé.

$$P_{\text{acc}} = \min \left[1, \exp \left\{ -\frac{1}{T_\chi} \left[(\chi_{\text{new}}^2 - \chi_{\text{old}}^2) + \frac{1}{\frac{T_\psi}{T_\chi}} (\psi_{\text{new}}^2 - \psi_{\text{old}}^2) + \frac{1}{\frac{T_\delta}{T_\chi}} (\delta_{\text{new}}^2 - \delta_{\text{old}}^2) \right] \right\} \right] \quad (1.16)$$

1.2.2.1.2 Contrainte énergétique

a. Potentiels interatomiques du carbone

Les potentiels interatomiques sont impliqués dans de nombreuses simulations atomistiques et une très grande diversité de potentiels d'interactions concernant le carbone (près de 40 modèles [de Tomas et al., 2016]) sont identifiés dans la littérature, certains adaptés uniquement au carbone, d'autres traitant les interactions avec d'autres espèces telles que l'hydrogène, l'oxygène et le silicium. Le choix du potentiel interatomique joue un rôle primordial dans la reconstruction 3D des structures de carbones désordonnés, De Tomas et al. [de Tomas et al., 2016, 2019] ont montré que le choix du potentiel détermine la microstructure des pores, la coordinance et la statistique des cycles de carbone. La Figure 1.22 montre les structures 3D obtenues par douze potentiels interatomiques différents (GAP, AIREBO, Tersoff, ReaxFF, Erhart-Albe, REBO-II-S, REBO-II, mTersoff-Nordlund, ABOP, Extended Tersoff, EDIP, Tersoff-S).

Le Tableau 1.6 présente les potentiels utilisés pour la reconstruction des structures de carbones amorphes. Nous allons présenter très brièvement les potentiels Tersoff, Erhart-Albe, REBO-II/AIREBO/qAIREBO, EDIP, COMB3 et ReaxFF dans cette étude :

1. Potentiel Tersoff :

9. Ce principe consiste à optimiser l'énergie d'abord à une température élevée ($T \approx 5000$ K, [Nguyen et al., 2006]), puis à abaisser lentement la température jusqu'à ce que le système «gèle» et qu'aucun autre changement ne se produise. A chaque température intermédiaire, la simulation doit se dérouler suffisamment longtemps pour que le système soit équilibré [Kirkpatrick et al., 1983].

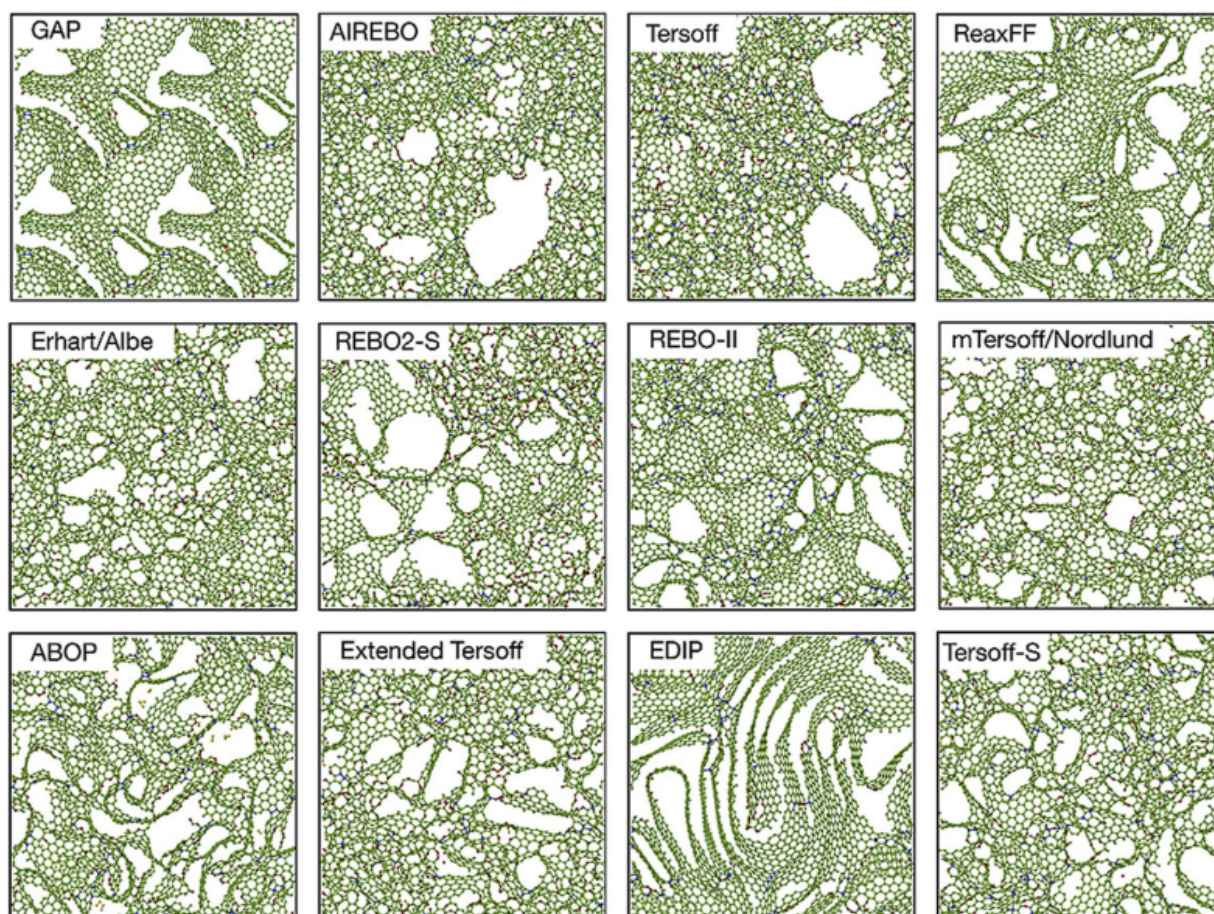


FIGURE 1.22 – Structures 3D pour un carbone amorphe (1.5 g/cm^3) reconstruites par dynamique moléculaire avec douze potentiels interatomiques différents [de Tomas et al., 2019].

Tersoff a développé un potentiel pour le carbone [Tersoff, 1988a,b] considéré comme le plus simple et le plus rapide des potentiels. Le potentiel de Tersoff est basé sur les travaux d'Abell [Abell, 1985]. Le potentiel de Tersoff modifie les forces des liaisons en fonction du nombre de voisins. La distance de coupure utilisée pour compter les voisins est de $2.1 \text{ \AA}$, ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interaction entre les couches de graphène. Cela a des conséquences négatives pour la densité prévue du graphite. Expérimentalement, le graphite est beaucoup moins dense que le diamant, mais avec le potentiel Tersoff, les structures simulées ont des densités d'environ 3.5 g/cm^3 . La fonction de coupure a également des conséquences sur la création et la rupture des liaisons car la forme et la position de cette fonction contrôlent la barrière d'activation lors du changement d'hybridation. Plus tard, d'autres auteurs [Nordlund et al., 1996] ont ajouté un terme attractif à longue portée et augmenté la coupure à $2.46 \text{ \AA}$.

Une paramétrisation du potentiel de Tersoff par Erhart et Albe [Erhart and Albe, 2005] a été utilisée pour simuler la structure du diamant, du graphite et du carbure de silicium. Ce potentiel a été également utilisé afin de modéliser différents systèmes (W-C-H [Juslin et al., 2005], oxyde de zinc [Erhart et al., 2006] et métaux [Byggmästar, 2016]).

2. REBO-II/AIREBO/qAIREBO :

Le potentiel d'ordre de liaison empirique réactive (Reactive Empirical Bond-Order REBO)

Potentiel	Caractéristiques	Références
Tersoff	Développement d'un potentiel pour le carbone (interaction au-delà de 2.1 Å).	[Tersoff, 1988a,b]
Nordlund (Basé sur Tersoff)	Ajoute van der Waals et utilise une plus grande coupure.	[Nordlund et al., 1996]
Extended Tersoff	Augmente le paramètre de coupure de 2.1 à 2.45 Å.	[Titantah and Lamoën, 2005]
mTersoff	Coupure de type Fermi, ajoute van der Waals	[López et al., 2011]
Nordlund Tersoff-S	Tersoff filtré avec fonction de filtrage dépendante de l'environnement.	[Pastewka et al., 2013]
REBO-I	Ajout de l'hydrogène. Traite les radicaux carbonés.	[Brenner, 1990, 1992]
AIREBO	Extension à longue portée.	[Stuart et al., 2000]
REBO-II	Ajoute un dièdre, traitement à courte portée.	[Brenner et al., 2002]
REBOII-S	Amélioration de la description de la création et de la rupture des liaisons.	[Pastewka et al., 2008]
qAIREBO	Ajout de l'oxygène et équilibre de charge.	[Knippenberg et al., 2012]
Erhart-Albe	Paramétrisation Hybrid Tersoff-REBO-II.	[Erhart and Albe, 2005]
EDIP	Répulsion à longue portée 3.2 Å.	[Marks, 2000] [Marks, 2002]
ReaxFF	Forme qui ajoute l'hydrogène. Ajoute et considère l'oxygène et hydrogène. Tenir compte les liaisons covalentes jusqu'au 5 Å.	[van Duin et al., 2001] [Chenoweth et al., 2008]
COMB3	Potentiel adapté pour la génération des structures avec des hétéroatomes (H/O/N). Interactions à courte portée en fonction de la charge.	[Liang et al., 2013]
ABOP	Approximation analytique de la liaison étroite (Reparamétrisation pour le carbone pur).	[Zhou et al., 2015]
GAP	Apprentissage automatique avec un noyau Gaussien	[Deringer and Csányi, 2017]

TABLEAU 1.6 – Potentiels interatomiques et leurs spécificités.

développé en 1990 par Brenner [Brenner, 1990, 1992], s'appuie sur le potentiel de Tersoff, mais tient compte des atomes d'hydrogène. Le potentiel de REBO-II a été également utilisé afin de modéliser les systèmes (C/H/O) par Ni et al. [Ni et al., 2004] et Fonseca et al. [Fonseca et al., 2011]. Il existe également une extension à longue portée, connue sous le nom d'Adaptive Intermolecular REBO (AIREBO) qui a été publiée par Stuart et al. [Stuart et al., 2000]. La fonction AIREBO comme REBO-II pénalise la rotation des liaisons [Brenner et al., 2002]. L'interaction à longue distance est décrite à l'aide d'une forme du potentiel de Lennard Jones, combinée avec une fonction de commutation pour désactiver le long terme à courte distance. La méthode AIREBO a également été enrichie par l'ajout des charges. Cette nouvelle méthode est connue sous la forme de qAIREBO [Knippenberg et al., 2012].

3. EDIP :

Le potentiel empirique EDIP (Environment Dependant Interaction Potential) pour le carbone [Marks, 2000, 2002] est un potentiel basé sur une méthode EDIP pour le silicium [Bazant et al., 1997], il porte jusqu'à 3.2 Å et peut donc représenter les interactions chimiques de la structure de carbone. La forme fonctionnelle du potentiel EDIP se compose de trois

termes : une énergie à deux atomes, une énergie à trois atomes (qui tient compte des énergies de liaisons) et une coordination généralisée. Les termes à deux et trois atomes ont une dépendance à l'environnement contrôlée par la coordination atomique. Ce potentiel a été développé pour simuler la croissance de couches minces de carbone amorphe où il existe une compétition entre hybridation sp^2 et sp^3 .

4. COMB3 :

La famille de potentiels COMB (Charge-Optimized-Many Body) [Liang et al., 2013] a été initialement développée pour les systèmes de métaux et d'oxydes, et dans la troisième génération (COMB3) [Liang et al., 2012] a été élargie pour inclure le carbone. Le potentiel COMB3 a évolué à partir de la version de deuxième génération, connue sous le nom de COMB2, qui a son origine dans le potentiel de Tersoff. L'approche COMB utilise l'équilibrage de charge combiné avec des termes d'ordre de liaison. Par rapport au potentiel ReaxFF, le potentiel COMB3, est plus rapide. L'énergie potentielle totale (U_{tot}) d'un système dans le COMB3 est principalement composée des énergies électrostatiques, des interactions à courte portée et des interactions de van der Waals.

5. ReaxFF

ReaxFF (ReaxFF Reactive Force Field Method) est un champ de force général dépendant de l'ordre des liaisons qui fournit des descriptions précises de la rupture et de la formation des liaisons. Ce potentiel a été initialement développé pour les hydrocarbures [van Duin et al., 2001] et étendu plus tard pour décrire un grand nombre d'espèces atomiques, notamment l'oxygène [Chenoweth et al., 2008], l'azote [Liu et al., 2011], de nombreux métaux, les fullènes [Srinivasan et al., 2015] et les autres éléments [Senftle et al., 2016] (Figure 1.23a).

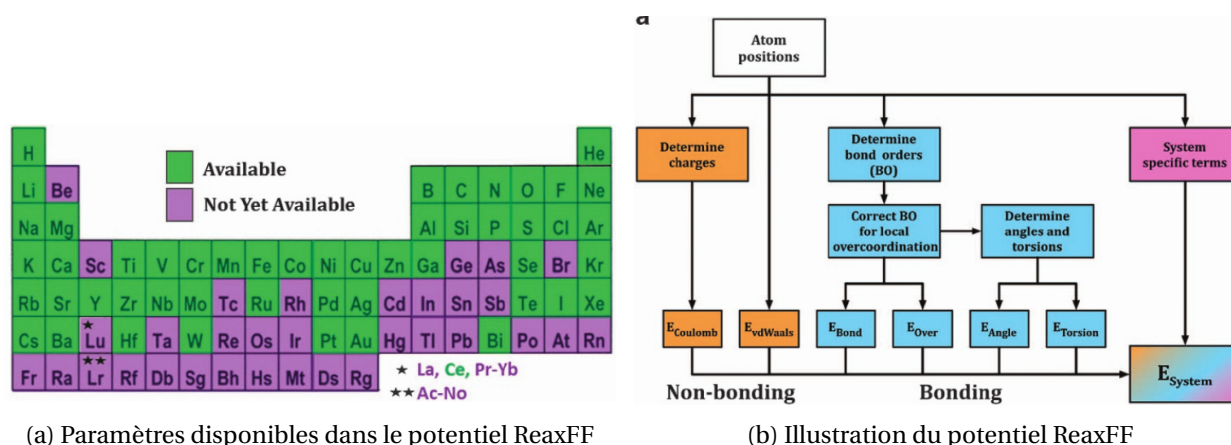


FIGURE 1.23 – a) Liste des paramètres disponibles pour le potentiel de ReaxFF et b) Illustration de différentes énergies utilisées dans le potentiel ReaxFF [Senftle et al., 2016].

Le potentiel ReaxFF décrit l'ordre des liaisons, le transfert de charges, les interactions de van der Waals, la coordination et la torsion [Senftle et al., 2016]. De plus, ReaxFF tient compte des effets de polarisation en utilisant un schéma de calcul de charge dépendant de la géométrie [Chenoweth et al., 2008].

Dans la Figure 1.23b, différentes énergies sont représentées dans la méthode de ReaxFF. Le potentiel ReaxFF contient les termes de valence comme l'énergie de liaison E_{Bond} , l'énergie de sur-coordination E_{Over} , l'énergie d'angle E_{Angle} et l'énergie de torsion E_{Torsion} . Dans ReaxFF, l'énergie totale dépend non seulement de la position relative entre paire d'atomes r_{ij} , entre triplets d'atomes r_{ijk} et quadruplets d'atomes r_{ijkl} mais aussi de la distribution de charges atomiques q_j entre paire d'atomes. Les interactions non-covalentes comprennent les termes comme l'énergie de van der Waals E_{vdWalls} et l'énergie Coulombienne E_{Coulomb} .

b. Méthodes mimétiques

Les méthodes mimétiques sont conçues pour simuler le processus de synthèse de la structure sans utiliser de paramètres structuraux. Cette méthode commence par une représentation réaliste du matériau précurseur pour simuler ensuite toutes les étapes de la transformation structurale et chimique, afin d'arriver à une représentation finale du matériau. Par exemple, modéliser la réaction sol-gel en DM a permis de générer la structure d'aérogels de silice nanoporeux [Bhattacharya and Kieffer, 2005].

Bien que très attractive, l'approche mimétique pour la reconstruction d'un carbone adsorbant est loin d'être évidente car on ne sait pas parfaitement modéliser la formation ou la rupture de liaisons intervenant au cours de la carbonisation/activation. De plus, le modèle 3D doit être suffisamment grand pour couvrir l'échelle des pores [Shi, 2008]. Enfin, il existe un écart important entre les échelles de temps des mécanismes de synthèse et celles actuellement accessibles en DM [de Tomas et al., 2016, 2017, 2019].

c. Quench molecular dynamics

Des techniques de modélisation pseudo-mimétiques telles que Quench Molecular Dynamics (QMD) ont été proposées pour reproduire par simulation du champ de force réactive [Palmer et al., 2010; Palmer and Gubbins, 2012]. La simulation commence à partir d'une phase vapeur ou liquide à haute température et utilise une procédure de trempe pour ramener le système à température ambiante [Palmer and Gubbins, 2012]. Plusieurs auteurs ont rapporté un accord qualitatif de la texture poreuse et des valeurs expérimentales (exemple : verres poreux [Gelb and Gubbins, 1998]). Cette méthode fonctionne sans besoin explicite de données expérimentales et peut générer un modèle de carbone amorphe par trempe simulée d'un système d'atomes de carbone (Figure 1.24) en faisant varier les températures initiales, finales et la vitesse de trempe.

Pour la reconstruction de cokes de saccharose poreux, Shi a utilisé un système initial constitué d'un gaz d'atomes de carbone à très haute température (le choix de la condition initiale vise à représenter l'état de haute température dans un processus de pyrolyse après la rupture des chaînes de polymère et l'évaporation de la plupart des autres éléments, l'oxygène et l'hydrogène). Le système est ensuite graduellement refroidi. À mesure que la température diminue, les atomes de carbone commencent à s'agréger et une structure poreuse se forme. Après la trempe, tous les atomes de carbone isolés sont supprimés. Shi a montré que les caractéristiques des modèles tels que la

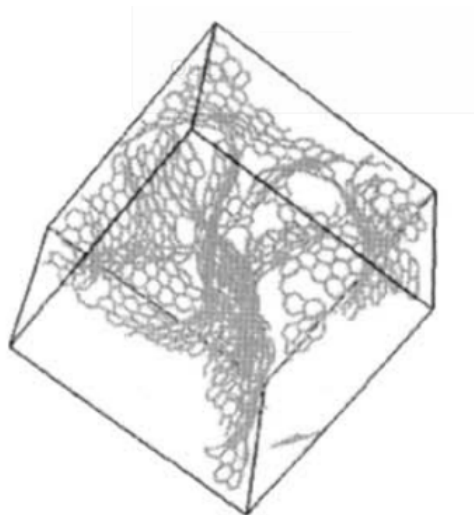


FIGURE 1.24 – Configuration atomique d'un coke de saccharose activé après trempe [Shi, 2008] (Taille de la boîte de simulation : $32.8 \times 29.9 \times 37.8$ Å).

RDF, le nombre et l'orientation des liaisons et la morphologie des pores peuvent être modulés dans cette méthode [Shi, 2008]¹⁰.

Pour les carbones poreux, d'après [Farmahini and Bhatia, 2015; Farmahini et al., 2013; Farmahini, 2015], c'est la méthode Hybride Monte Carlo Inverse (HRMC), qui reproduit le mieux les propriétés d'adsorption et de transport du gaz dans le matériau [Farmahini et al., 2014; Shahtalebi et al., 2014].

1.2.2.1.3 Contrainte structurale/ Contrainte énergétique

a. HRMC (Hybrid Reverse Monte Carlo)

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un potentiel d'interaction en plus des contraintes géométriques couramment utilisées. Par conséquent, les configurations finales obtenues à partir d'algorithmes basés sur HRMC sont énergétiquement stables et physiquement plus probables.

Il a été démontré que l'utilisation du potentiel EDIP (Environment Dependent Interatomic Potential) développé par Marks [Marks, 2000] fournit une description physique fiable de la structure du carbone désordonné [Opletal et al., 2005]. D'autres chercheurs ont utilisé le potentiel REBO-II (Reactive Empirical Bond Order) [Palmer et al., 2009] ou bien combiné les deux types de potentiels interatomiques, EDIP pour décrire les interactions carbone-carbone jusqu'à la distance interplanaire du graphite (seuil de potentiel de 3.2 Å) et REBO-II à plus courte distance [Brenner, 1990] (seuil de potentiel 2 Å). Le potentiel REBO-II [Brenner and Scott, 2002] est utilisé pour générer la configuration initiale pour la simulation HRMC qui minimise la fraction des cycles à trois atomes et la fonction de distribution radiale, puis le potentiel EDIP est utilisé pour obtenir le résultat final.

10. Récemment de Tomas et al. [de Tomas et al., 2016, 2019] ont utilisé la méthode QMD pour générer par trempe à partir de l'état liquide, des carbones amorphes de différentes densités, puis par un recuit simulé du solide amorphe un carbone graphité. Le choix du potentiel atomique influence la géométrie des pores, la coordinance et le taux de carbone sp^2 .

La configuration initiale est générée sur la base des caractéristiques structurales comme la distribution de l'épaisseur des parois de pores, ce qui signifie que la configuration initiale générée doit être proche de la cible et présenter un ordre à courte terme, ce qui accélère considérablement le processus de construction du HRMC.

La reconstruction 3D peut aussi être réalisée en appliquant les contraintes successivement. Farmahini et al. [Farmahini et al., 2013] ont procédé en plusieurs étapes pour obtenir :

- Une reconstruction HRMC, avec le potentiel EDIP et la minimisation du facteur de structure $S(q)$, afin de générer une configuration énergétiquement stable qui traduit approximativement les caractéristiques structurales du milieu.
- Une contrainte sur le volume des pores pour contrôler les changements volumétriques de l'espace interstitiel au cours de la procédure de modélisation. De plus, une contrainte sur la fonction de distribution radiale est considérée simultanément.

Les effets des paramètres de modélisation sur la qualité et la performance de la structure finale ont été étudiés par Farmahani et al. [Farmahini and Bhatia, 2015; Farmahini, 2015]. Des modèles ont été construits par différentes stratégies de modélisation impliquant en plus de la contrainte énergétique, diverses contraintes ($g(r)$, $S(q)$), volume poreux et coordinance, appliquées simultanément ou bien par étape et en appliquant différents protocoles de recuit thermique (température de départ, la vitesse). Ils ont montré que la mise en œuvre d'algorithmes multi-étapes et multi-contraintes, dans lesquels l'influence de différentes contraintes sont ajustées avec la précision dans un processus contrôlé, est essentielle pour réussir la modélisation du carbone amorphe. L'application de longues séries de simulation avec une vitesse de refroidissement lente (slow quenching rate) est également essentielle pour la modélisation de structures hautement désordonnées (Exemple de reconstruction de carbone dérivé du carbure de silicium, Figure 1.25). De plus, l'ordre dans lesquelles sont appliquées les contraintes énergétiques et structurales, en plus de programmes de recuit simulé, influence énormément la structure obtenue.

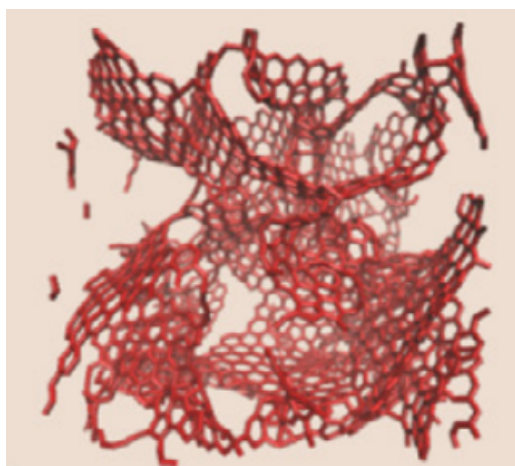


FIGURE 1.25 – Reconstruction multi-étapes et multi-contraintes de carbone dérivé du carbure de silicium [Farmahini and Bhatia, 2015].

Finalement les modèles construits peuvent très bien reproduire les caractéristiques nanostruc-

turales de l'échantillon expérimental [Bhatia, 2017; Farmahini and Bhatia, 2015], mais il n'y a pas de prescription universelle pour le choix des paramètres de modélisation. Pour chaque matériau, il faut donc ajuster les paramètres en fonction de la taille du système, le niveau de désordre et l'existence d'hétéroatomes.

b. MD-HRMC (Molecular Dynamic - Hybrid Reverse Monte Carlo)

Les méthodes de reconstruction les plus récentes combinent l'algorithme HRMC et DM dans le cadre d'une méthode de recuit simulé [Bousige et al., 2016].

Les simulations de DM avec des champs de forces réactives QMD permettent de développer de grands modèles atomistiques (boite de simulation de 50 Å) capturant à la fois les microporosités et mésoporosités dans les carbones poreux. La procédure MD-HRMC est basée sur l'intercalation d'un bloc de relaxation (DM) à une température TMD entre chaque recuit simulé de bloc HRMC. Pendant le bloc HRMC à T, les atomes sont déplacés de manière aléatoire et le déplacement est accepté avec les probabilités suivantes [Jain et al., 2006] :

$$P_c^{\text{acc}}(T_\chi) = \min \left[1, \exp \left(-\frac{1}{T_\chi} \left(\Delta\chi^2 + \frac{\Delta U}{W} \right) \right) \right] \quad (1.17)$$

Pour les hétéroatomes :

$$P_{\text{hét}}^{\text{acc}}(T_\chi) = \min \left[1, \exp \left(-\frac{\Delta U}{T_\chi} \right) \right] \quad (1.18)$$

ΔU correspond à la différence entre les énergies des nouvelles et des anciennes configurations et W est un paramètre de pondération utilisé pour pondérer le terme d'énergie par rapport à celui de la structure, $\Delta\chi^2$ est la norme d'erreur (le $g(r)$ et/ou $S(q)$) et T_χ est une température fictive.

La simulation par MD-HRMC (Figure 1.26) donne des structures de qualité similaire à la méthode HRMC. L'énergie totale est calculée à l'aide du champ de forces réactives de l'ordre de liaison REBO-II [Brenner and Scott, 2002].

Bousige et al. ont utilisé la méthode MD-HRMC avec le champ de force REBO-II [Brenner et al., 2002] pour reconstruire différents structures de kérogènes composés de C, H et O, reproduisant les caractéristiques structurales (la fonction de distribution radiale, la distribution de la taille des pores) et les propriétés élastiques, mais avec néanmoins une plus faible proportion de caractéristiques non physiques, tels que des cycles à trois atomes de carbones [Bousige et al., 2016].

Ni et al. [Ni et al., 2004] ont développé une extension de la version de deuxième génération du potentiel REBO (REBO-II) pour les hydrocarbures avec l'atome oxygène (OREBO-II). Comme déjà expliqué auparavant, OREBO-II a été amélioré par la suite pour les graphène oxydés [Fonseca et al., 2011]. Ce développement permet de prendre en compte les interactions chimiques entre les atomes C, H et O, y compris la formation de liaisons covalentes et la rupture des liaisons au cours des simulations atomiques.

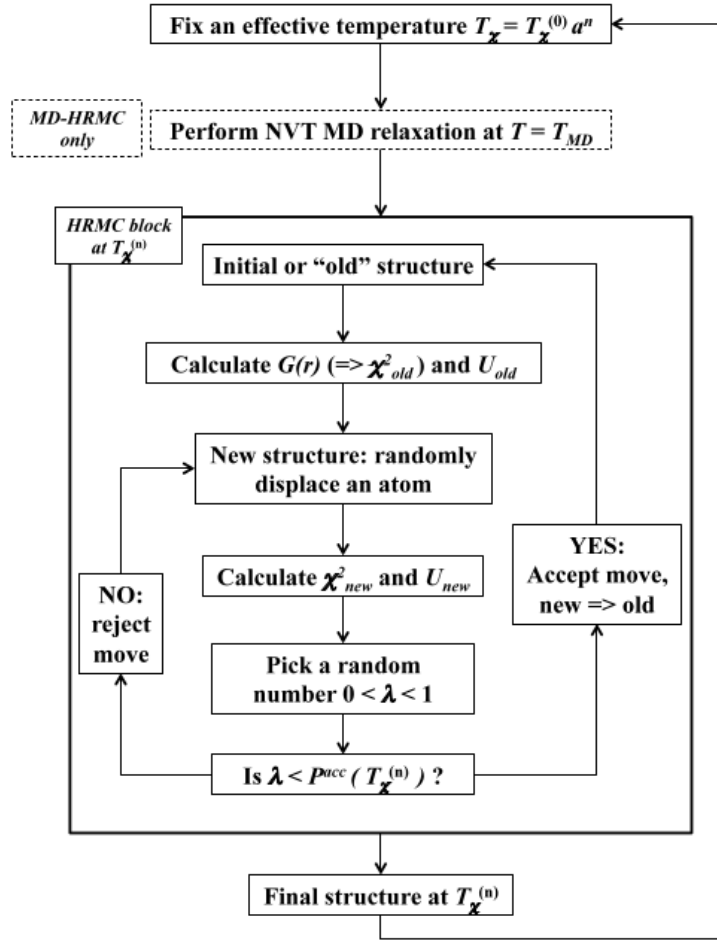


FIGURE 1.26 – Principe de la méthode MD-HRMC [Bousige et al., 2015].

c. HRMD (Hybrid Reverse Molecular Dynamics)

Récemment, Ishida et al. [Ishida and Ohba, 2020] ont proposé une nouvelle approche pour la détermination de la structure du carbone basée sur la simulation HRMD, qui est une technique d'analyse structurale qui peut minimiser l'énergie totale et l'écart entre les fonctions de distribution radiales expérimentales et reconstruites. Contrairement aux mouvements aléatoires des simulations RMC et HRMC, cette méthode déplace les atomes de carbone pour tendre vers des structures de carbone probables en champs de force et vers le profil de diffraction expérimental. La simulation HRMD empêche également la formation de structures inappropriées. Avec une simulation HRMD, Ishida et al. ont utilisé le potentiel EDIP dans un schéma DM.

Pour obtenir des structures plus réalistes, les méthodes de reconstructions 3D des structures carbonées ont considérablement évoluées ces dernières années. Elles prennent en compte non seulement les caractéristiques structurales mais aussi les contraintes énergétiques à partir des potentiels qui décrivent le carbone et les hétéroatomes en développant une stratégie de modélisation multi-étapes. Le choix du potentiel interatomique adéquat reste crucial et complexe, d'où la nécessité de tests approfondis avant de sélectionner un potentiel pour décrire un système carboné particulier.

Parallèlement, il existe des méthodes permettant de construire des modèles atomistiques de ma-

tériaux nanotexturés à partir des images de Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution [Leyssale et al., 2009].

1.2.2.2 Adsorption à l'état gazeux

Il y a plusieurs études sur les carbones désordonnés nanoporeux dans la littérature. Les premiers travaux sur les carbones désordonnés nanoporeux ont fait des hypothèses simplificatrices afin de réduire les difficultés de la simulation d'adsorption dans des carbones désordonnés. Par exemple, Thomson et Gubbins [Thomson and Gubbins, 2000] ont utilisé la structure du graphite pour générer la structure de l'adsorbant en supposant que les pores ont une forme de fente. Dans la plupart des cas, le micropore est présenté comme l'espace limité par deux plans graphitiques parallèles semi-infinis [Dobruskin, 2002]. D'autres études similaires ont été réalisées sur l'adsorption du méthanol [Müller and Gubbins, 1998], de l'hydrogène [Georgakis et al., 2007] et du dioxyde de carbone [Lithoxoos et al., 2012] dans des carbones activés (hypothèse d'un carbone lamellaire avec des sites actifs sur la surface de carbone). Ces simulations moléculaires GCMC montrent que la capacité d'adsorption de la molécule polaire augmente avec l'augmentation des sites actifs (groupes fonctionnels).

En comparant l'adsorption d'un mélange CO_2 et N_2 dans les pores en fente d'un carbone graphitique et dans un carbone nanoporeux amorphe généré à partir de la méthode QMD, Palmer et al. ont trouvé une sélectivité plus importante vis à vis du CO_2 dans les pores lamellaires en raison de la formation d'amas de CO_2 [Palmer et al., 2011], d'où l'importance de considérer une géométrie de pores conforme à la réalité du matériau étudié.

L'isotherme d'adsorption d'Argon a été assez bien reproduite par GCMC dans un carbone microporeux (coke de saccharose) reconstruit en 3D par la méthode RMC [Pikunic, 2003]. Par contre, l'adsorption d'azote [Pikunic et al., 2005] s'écarte des valeurs expérimentales aux faibles et fortes pressions. Ceci peut être dû, à faible pression, à l'existence d'interactions Coulombiennes entre les groupes de surface oxygénés et l'azote (quadripôle) non prises en compte dans le modèle monoatomique. L'écart à forte pression peut s'expliquer par la présence de mésopores non inclus dans le modèle en raison de la taille limitée de la boîte de simulation (30 Å). Après l'activation de la structure de carbone générée [Pikunic et al., 2003], un faible nombre de molécules d'argon a été obtenu [Jain et al., 2005]. Ceci a été interprété par la génération de plus grands pores, donc une faible interaction fluide-paroi.

Demir et al. ont construit des structures de carbones activés microporeuses en ajoutant du Corannulène ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}$, Figure 1.27a) et des fragments de Corannulène oxygéné (Figure 1.27b) dans une boîte de simulation pour construire des structures de carbones activés mésoporeux par une collection de pores en fentes indépendants, non interconnectés [Demir and Ahunbay, 2016].

Ils ont ensuite utilisé la méthode GCMC pour simuler le processus d'adsorption du perfluorohexane et ont constaté que l'interaction adsorbat-adsorbant était plus forte sur les surfaces courbes que sur les surfaces planes.

Dans un modèle de carbone dérivé de carbure de silicium SiC-DC mouillé par de l'eau pré-

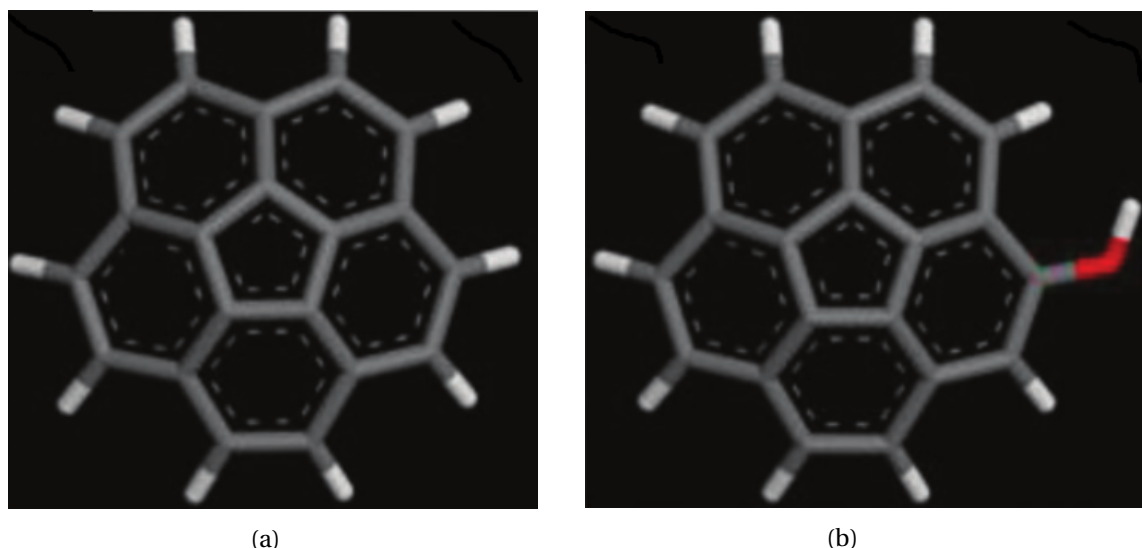


FIGURE 1.27 – a) $C_{20}H_{10}$ et b) $C_{20}H_{10}-OH$ [Demir and Ahunbay, 2016].

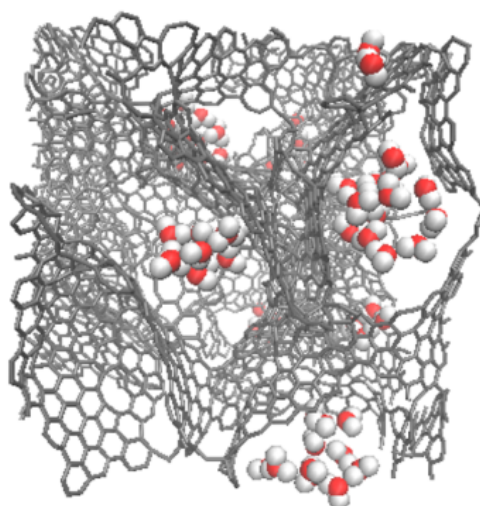


FIGURE 1.28 – Eau pré-adsorbée dans un carbone SiC-DC [Liu et al., 2015b].

adsorbée (Figure 1.28), Liu et al. ont observé que l'eau pré-adsorbée se comporte comme un groupe fonctionnel ou un site actif et favorise une adsorption significative de molécules d'eau supplémentaires par liaisons hydrogène et améliore également la sélectivité vis à vis du CO_2 en raison des interactions eau-adsorbat mais réduit les capacités d'adsorption de CH_4 [Liu et al., 2015b].

1.2.2.3 Adsorption en solution aqueuse

Il existe très peu d'études sur la simulation de l'adsorption en milieu liquide dans la littérature. Bahamon et al. ont étudié l'adsorption de cinq molécules pharmaceutiques en solution aqueuse (Ibuprofène, paracétamol, naproxène, diclofénac et amoxicilline) [Bahamon and Vega, 2017; Bahamon et al., 2017] sur un carbone activé avec la méthode GCMC (Figure 1.29, pour le diclofénac). La structure du carbone a été générée par un modèle moléculaire composé de petits fragments de feuillets polyaromatiques de carbone incurvés respectant la densité, la surface spécifique et la concentration des groupes de surface (hydroxyle, carbonyle et carboxyle) du matériau ciblé [Biggs

and Buts, 2006; Di Biase and Sarkisov, 2013; Liu and Monson, 2006; Segarra and Glandt, 1994]. Ils ont constaté que les propriétés d'adsorption du carbone activé dépendent du degré d'oxydation de la surface, ainsi que de la dimension moléculaire des adsorbats. Récemment, avec la dyna-

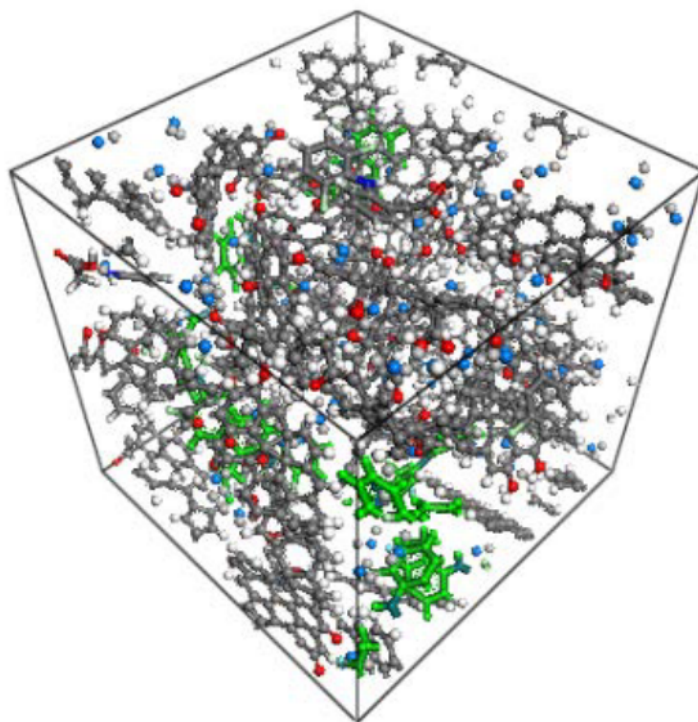


FIGURE 1.29 – Adsorption GCMC du diclofénac dans un carbone activé (concentration de diclofénac : 100 ppm) [Bahamon and Vega, 2017].

mique moléculaire, l'adsorption du phénol en présence d'eau a été étudiée avec et sans champ électrique appliqué sur un nanotube de carbone. Avec l'augmentation du champ électrique, une augmentation des interactions carbone-phénol et une diminution des interactions phénol-eau ont été constatées [Zhang et al., 2019]. Ils ont modélisés ces interactions par le potentiel de Lennard Jones en prenant en compte l'énergie Coulombienne.

1.2.2.4 Synthèse

Cette partie bibliographique a montré combien il est important dans le processus de simulation de s'appuyer sur des résultats expérimentaux pour obtenir un support d'adsorption le plus fidèle possible au matériau ciblé pour décrire la morphologie et la chimie de surface du matériau. L'utilisation des contraintes énergétiques joue un rôle primordial dans la reconstruction, le choix du potentiel interatomique adéquat reste cependant assez complexe pour obtenir une structure plus réaliste, d'où la nécessité de tests approfondis avant de sélectionner un potentiel pour décrire un système de carbone particulier, mais jusqu'à maintenant aucun potentiel ne convient totalement.

Parmi les paramètres les plus étudiés dans le phénomène d'adsorption, l'influence des groupements de surface et celle de la géométrie de l'adsorbant ont surtout été étudiées pour l'adsorption

des gaz. Cependant la mobilité électronique de l'adsorbant est rarement prise en compte en simulant l'adsorption par la méthode GCMC, il en va de même des modifications de distribution de charges de surface induites par la charge portée par l'adsorbat [Bogeat, 2019].

Chapitre 2

Reconstruction 3D et adsorption dans un milieu carboné microporeux : méthodes et résultats

2.1 Méthode de reconstruction de carbones microporeux

La morphologie, la topologie et les groupes de surface impactent fortement les mécanismes et le rendement de l'adsorption. La génération du réseau poreux est donc une étape cruciale dans la modélisation de l'adsorption et des propriétés de transport des particules dans les espaces confinés.

Dans le cadre de cette étude, des structures de carbones de différentes tailles, géométries et chimies de surface ont été générées. Elles serviront de support pour simuler les capacités d'adsorption qui seront étudiées dans la Section 2.3. Pour la reconstruction des structures de carbone désordonnées, nous avons choisi deux champs de force différents afin d'obtenir les structures sans et avec des atomes d'hydrogène. Ceci nous permet de prendre en compte l'impact des groupements de surface sur les résultats des simulations de l'adsorption.

2.1.1 Carbone lamellaire

Les structures lamellaires générées ici représentent des empilements de plans de graphène selon l'axe Z (Axe perpendiculaire au plan de graphène) avec une distance interplanaire bien définie Δ (Figure 2.1). Chaque plan de graphène est formé d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone.

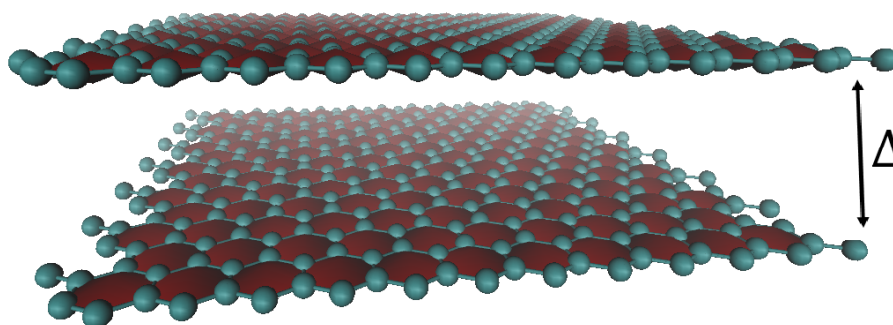


FIGURE 2.1 – Empilement de deux plans de graphène séparés par une distance interplanaire Δ (plans de $30 \times 30 \text{ \AA}$).

La reconstruction de la structure de graphène dans cette étude est basée sur le motif représenté sur la Figure 2.2a. La structure du graphène est préparée en appliquant les conditions de périodicité suivant les deux directions x et y (voir Figure 2.2b).

La surface spécifique a été obtenue en appliquant un algorithme existant [Bhattacharya and Gubbins, 2006; Sarkisov and Harrison, 2011] pour calculer la surface couverte par la molécule de N_2 . Le choix de cette molécule permet de relier directement les surfaces calculées aux surfaces BET déterminées expérimentalement par adsorption N_2 (77 K).

En calculant la surface spécifique en fonction de la distance interplanaire (Δ), nous constatons que la surface spécifique calculée par N_2 est nulle pour $\Delta \leq 7 \text{ \AA}$, ce qui signifie que la molécule n'accède pas à ces espaces trop petits et que pour $7 < \Delta \leq 7.6 \text{ \AA}$, la surface spécifique augmente fortement pour atteindre la surface spécifique théorique d'un feuillet de graphène au delà de 7.6

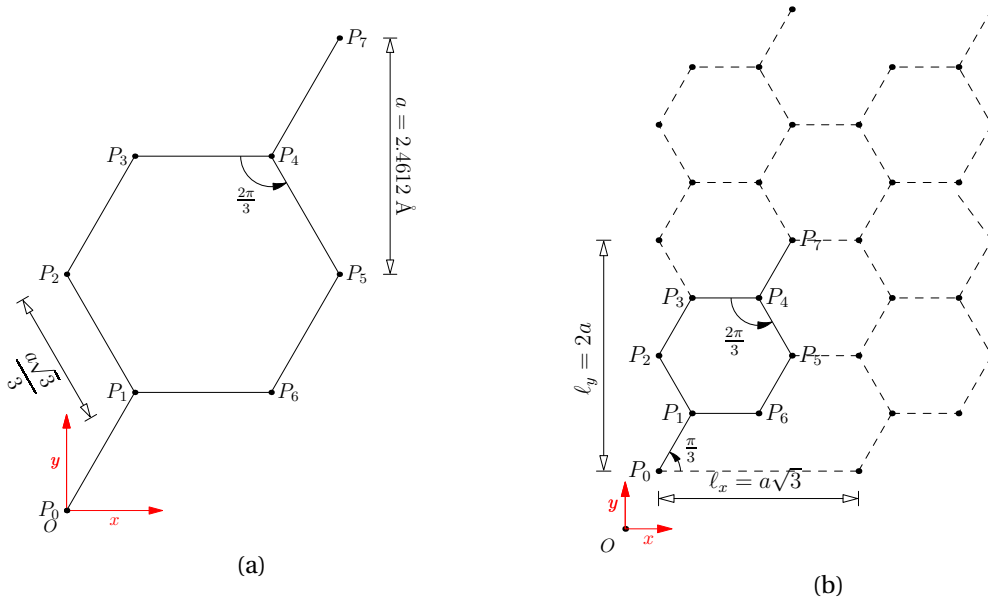


FIGURE 2.2 – Feuillet de graphène : a) motif et b) représentation du feuillet de graphène [Nguemalieu Kouetcha et al., 2015a].

À. La surface spécifique correspond alors à la couverture des deux surfaces du feuillet de graphène (Figure 2.3).

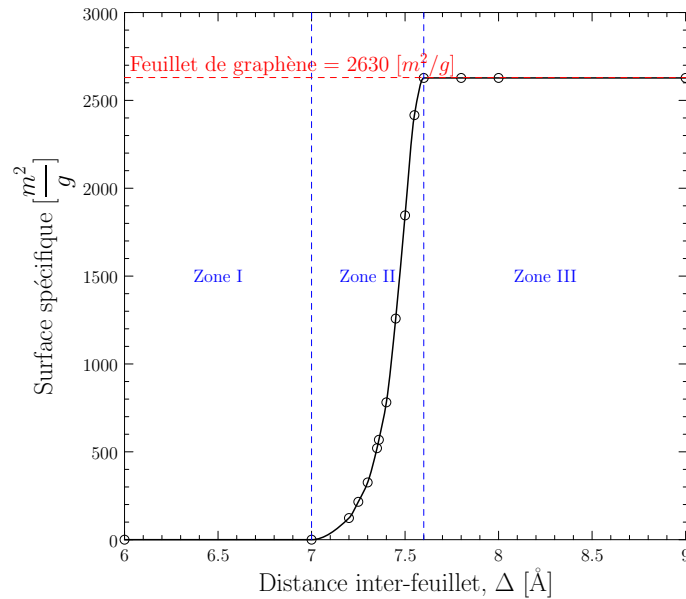


FIGURE 2.3 – Surface spécifique en fonction de la distance interplanare.

Afin d'étudier et d'analyser les structures atomiques du carbone, nous utilisons la fonction de distribution radiale $G(r)$ ou la fonction de corrélation de paires $g(r)$. Ces fonctions décrivent la distribution des distances interatomiques et donc renseignent sur l'état d'organisation à courte, moyenne et grande distance permettant par exemple de distinguer une phase liquide, solide ou gazeuse [Barrat and Hansen, 2003].

Dans le cas d'un **système monoatomique**, constitué de N atomes dans un volume V , la fonction de corrélation de paires est déterminée par l'Équation (2.1).

$$g(r_i) = \frac{1}{(N-1)} \times \frac{1}{\rho} \times \frac{dN_i}{V(r_i + dr) - V(r_i)} \quad (2.1)$$

Avec dN_i , le nombre de particules qui se trouvent entre r_i et $r_i + dr$ et ρ , la densité atomique réduite du système.

Dans le cas d'un **système polyatomique** (multi-composant), $g(r)$ est déterminée selon l'Équation (2.2),

$$g(r_i) = \frac{1}{2} \times \frac{1}{\frac{N_1 N_2}{V}} \times \frac{dN_i}{V(r_i + dr) - V(r_i)} \quad (2.2)$$

Où N_1 , N_2 et V sont respectivement le nombre de molécules de type 1 et 2 dans le système et le volume de la boîte de simulation.

À partir de la fonction de corrélation de paires $g(r_i)$, on peut déduire la **fonction de distribution radiale** $G(r_i)$ (Equation 2.3).

$$G(r_i) = 4\pi r_i^2 \rho g(r_i) \quad (2.3)$$

L'algorithme parallèle (MPI) de calcul de $g(r)/G(r)$ développé dans le cadre d'une précédente thèse [Nguemalieu Kouetcha, 2017; Nguemalieu Kouetcha et al., 2017] a été enrichi afin de calculer ces fonctions dans un sous-espace délimité par des plans parallèles (x, y et z) ou par des plans obliques. Les performances du code parallèle ont aussi été améliorées en utilisant «Non-Blocking Communications» dans la librairie de MPI [Gropp et al., 2014a,b].

La Figure 2.4 présente la performance en temps de calcul ou «Speed up» en fonction du nombre de processeurs utilisés en parallèles. Le code parallélisé sur 24 processeurs donne une efficacité de 73 %¹ ce qui montre une bonne optimisation du temps de calcul. Nous constatons également que le code $g(r)$ est quasiment linéaire scalable.

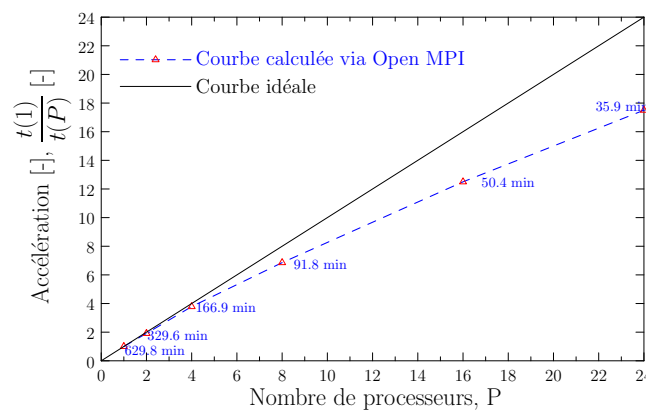


FIGURE 2.4 – Accélération du calcul de $g(r)$ par rapport au temps, en fonction du nombre du processeurs (pour cinq millions d'atomes).

Pour valider le code de calcul, les $g(r)$ calculées sur un feuillet de graphène et dans une structure graphitique (5 plans de graphène avec un espace interplanare égal à 3.35 Å (0.335 nm)) ont

1. L'efficacité = $\frac{\text{Temps de calcul en utilisant un seul processeur, } t(1)}{\text{Nombre de processeurs utilisés, } P \times \text{temps de calcul en utilisant } P \text{ processeurs, } t(P)} = \frac{t(1)}{P \times t(P)}$

été obtenues (Figures 2.5 et 2.6).

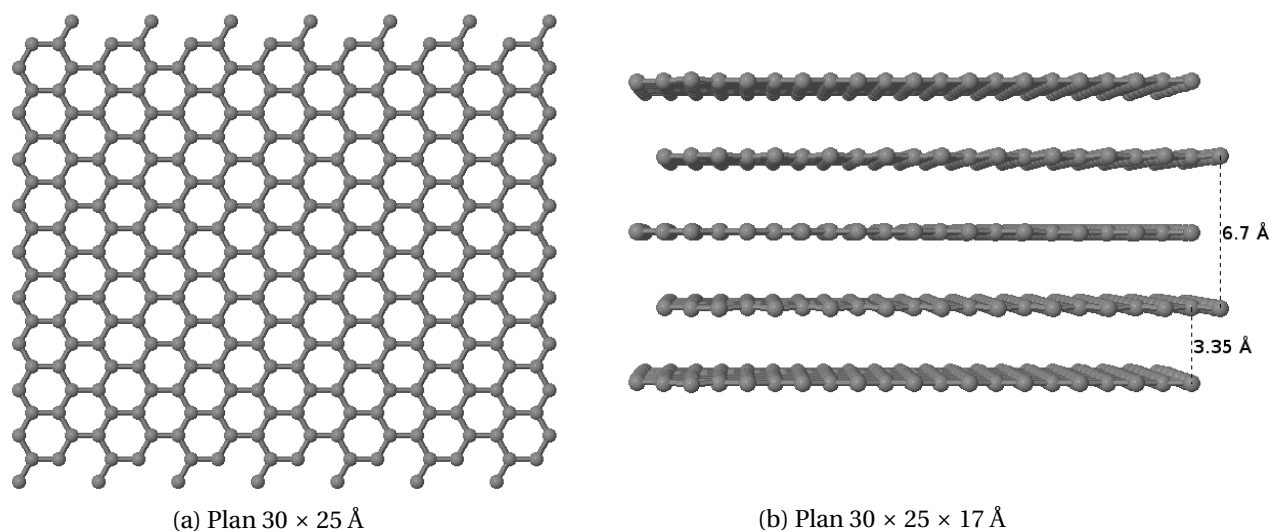


FIGURE 2.5 – Représentation structurale a) Graphène et b) Graphite.

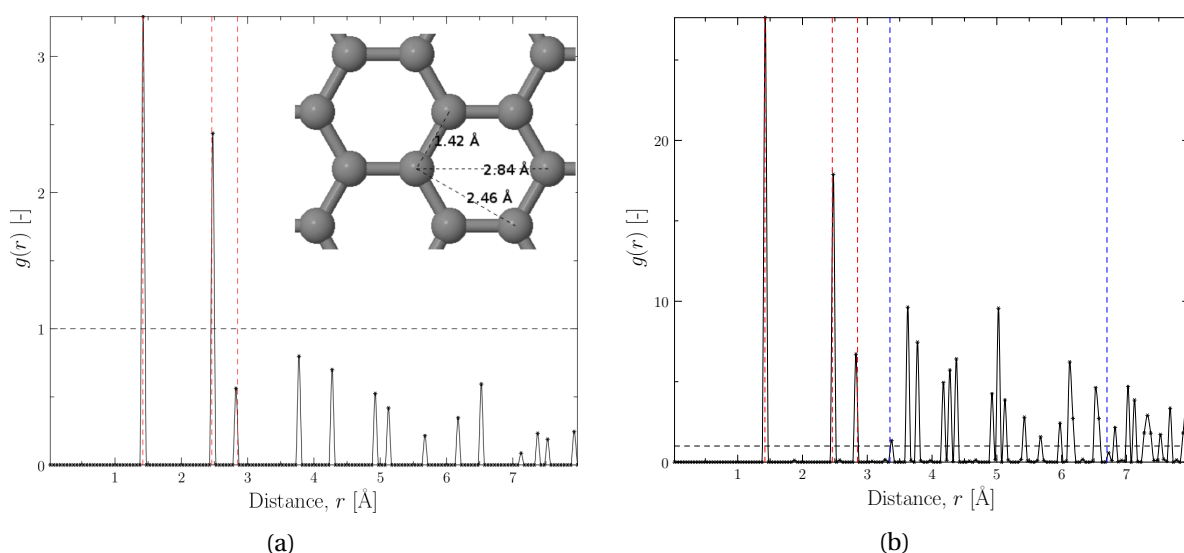


FIGURE 2.6 – Fonction de corrélation de paires pour a) Graphène et b) Graphite illustrée dans la (Figure 2.5), les pointillés en rouge représentent respectivement les distances 1.42 Å, 2.46 Å et 2.85 Å, ainsi que les pointillés en bleu les distances 3.35 Å et 6.7 Å.

Les positions des trois maxima à 1.42 Å (0.142 nm), 2.46 Å (0.246 nm) et 2.85 Å (0.285 nm) correspondent bien aux trois premières distances interatomiques dans le feuillet (Figure 2.6a). Ces différentes distances interatomiques internes au feuillet de graphène sont bien reproduites sur la $g(r)$ du graphène. Les pics spécifiques au graphite correspondent à des distances entre atomes appartenant à des plans adjacents (Figure 2.6b).

La distinction entre les carbones lamellaires (Graphène, Graphite et les empilements de plans de graphène) est due principalement au nombre de plans empilés et à la distance interplanare qui contrôle directement la surface spécifique. Cette dernière est parmi les paramètres clés du phénomène adsorption. Pour cela, nous avons choisi d'étudier l'adsorption dans différents supports carbonés lamellaires (Section 2.3), plus précisément 6.5 Å, 7.5 Å et 10 Å, dans certains cas,

nous avons considéré un seul plan de graphène dans la boîte de simulation avec la périodicité et dans d'autre cas deux plans de graphène avec la périodicité.

2.1.2 Carbone désordonné

2.1.2.1 Méthodes et paramètres

L'étude bibliographique a montré que la modélisation de type Hybride Reverse Monte Carlo (HRMC), donne les reconstruction 3D qui décrivent le mieux les caractéristiques structurales et les propriétés de transport du gaz [Farmahini and Bhatia, 2015; Farmahini et al., 2013; Nguyen et al., 2006, 2008; Shahtalebi et al., 2014]. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'utiliser la méthode HRMC afin de générer la structure désordonnée de carbones microporeux en utilisant l'algorithme existant [Opletal et al., 2005, 2008, 2013, 2014, 2002]. Le code HRMC peut tenir compte de contraintes énergétiques basées sur l'utilisation des champs de force, ou bien de contraintes structurales basées sur la connaissance des différentes distances interatomiques, le nombre de plus proche voisin (=coordination), le volume poreux, la distribution des angles de liaison et les probabilités d'existence de certains cycles (élimination des cycles à trois atomes).

L'obtention des configurations atomiques énergétiquement et physiquement plus significatives, conduit à rechercher la configuration finale d'énergie minimale. Parmi les champs de force disponibles (voir page 38), nous avons utilisé le potentiel EDIP pour reconstruire les structures monoatomiques et le potentiel Erhart-Albe adapté aux hydrocarbures. Ces potentiels sont choisis en fonction de la disponibilité de leurs paramètres dans la littérature, ainsi que pour la comparaison avec les structures présentées dans la littérature sur le même carbone adsorbant avec ces deux potentiels [Bousige et al., 2015; Jain et al., 2005, 2006]. De plus les formules mathématiques sont déjà implémentées dans le code HRMC utilisé. Le calcul détaillé de ces potentiels avec les paramètres d'entrée utilisés sont proposés en Annexe A.

Concernant les contraintes structurales, en plus de chercher à minimiser l'écart entre la $g(r)$ expérimentale et la $g(r)$ calculée à partir de la configuration atomique, nous avons également imposé le volume poreux en donnée d'entrée, de façon à favoriser l'apparition de régions atomiques denses et de pores, la formation de cycles à 3 atomes a aussi été permise avec une probabilité d'acceptation, la formation de cycles à trois membres peut être nécessaire pour la relaxation structurale. Cette probabilité peut varier tout au long de la simulation, plus précisément en fonction du recuit thermique.

2.1.2.2 Reconstruction 3D d'un carbone désordonné

La reconstruction a porté sur la structure d'un carbone activé obtenu à partir de l'activation physique au CO_2 d'un coke de saccharose (HTT 1000 °C). Ce carbone microporeux (CS1000a) a déjà été étudié avec différentes méthodes de reconstruction (RMC, CRMC et HRMC [Coasne et al., 2006; Jain et al., 2005, 2006; Nguyen et al., 2008; Palmer et al., 2009; Pikunic et al., 2003, 2005]. Récemment, il a été reconstruit avec des atomes d'hydrogène par la méthode MD-HRMC [Bousige et al., 2015].

Les paramètres d'entrée utilisés pour la reconstruction 3D du CS1000a sont présentés dans le Tableau 2.1.

	H/C	O/C	ρ_c g/cm ³	ρ_c atomes/Å ³	Volume poreux cm ³ /g
CS1000a	0.091	0.0087	0.9	0.03621	0.34

TABEAU 2.1 – Propriétés physico-chimique du CS1000a [Jain et al., 2006].

Notre simulation commence par une configuration initiale aléatoire, la reconstruction est obtenue après 1.2×10^9 étapes de Monte Carlo, dans chaque étape des conditions aux limites périodiques sont appliquées. Un schéma de trempe exponentielle a été employé, pour refroidir le système de 10000 K à une température de 300 K, proche de celle de la température ambiante pour l'échantillon réel (Figure 2.7).

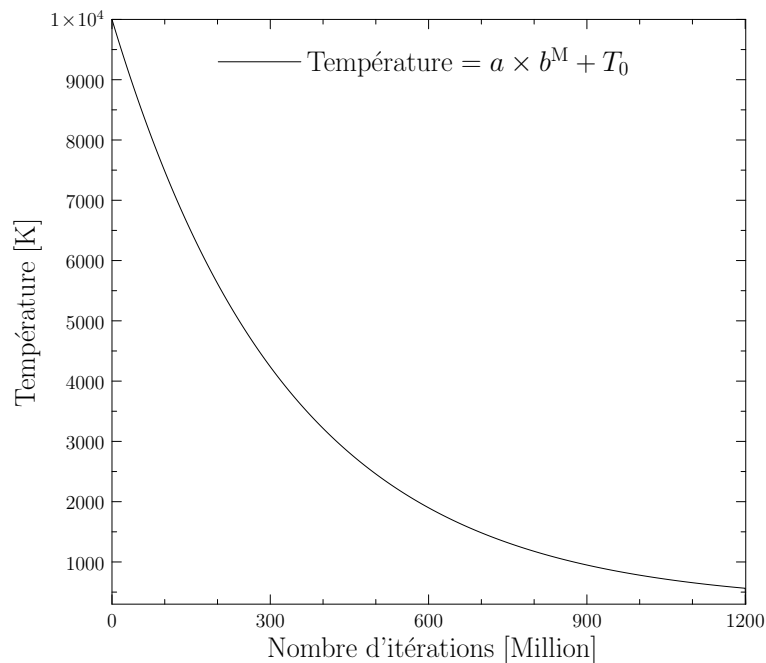


FIGURE 2.7 – Évolution de la température en fonction du nombre d'étapes de Monte Carlo ($a=700$ K, M =nombre d'itérations en million, $b=0.9991$ qui est le facteur de recuit et $T_0=300$ K).

Il faut noter que la dimension de la boîte de simulation ne doit pas dépasser deux fois la distance maximale accessible sur la fonction de corrélation de paires expérimentale $g(r)$ pour reproduire les différentes caractéristiques structurales de l'échantillon. Afin de présenter l'influence de la boîte de simulation sur les résultats de reconstruction, nous avons étudié les structures obtenues pour trois dimensions de boîte 30 Å, 40 Å et 50 Å avec deux potentiels EDIP et Erhart-Albe, désignés par CS-EDIP-30, CS-EDIP-40, CS-EDIP-50, CS-EA-30, CS-EA-40 et CS-EA-50. Pour le potentiel EDIP, le développement et les paramètres ont été donnés par Marks [Marks, 2000]. Ces paramètres sont déjà implémentés dans le code original d'Opletal et al. [Opletal et al., 2014]. Nous avons utilisé les paramètres donnés par Juslin et al. [Juslin et al., 2005] dans notre implémentation du potentiel Erhart-Albe dans le code existant.

2.1.2.3 Résultats et caractérisations numériques

Dans la Figure 2.8, les snapshots des structures atomiques générées avec et sans atome d'hydrogène sont présentés. Avec le champ de force EDIP, la configuration de CS1000a dans une boîte de 30 Å nous conduit à une structure en forme de quasi-fente graphitique.

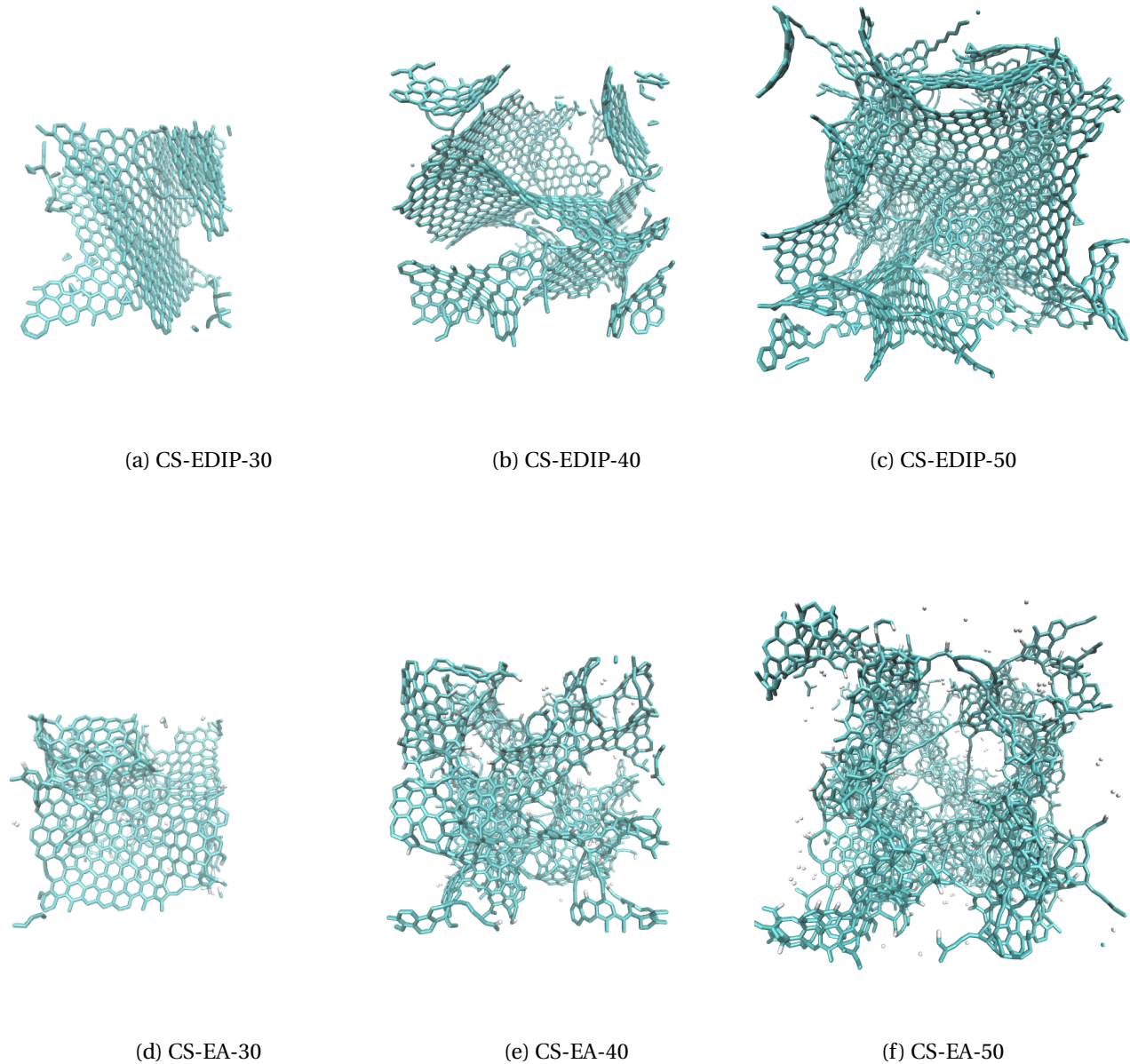


FIGURE 2.8 – Snapshots des structures atomiques du CS1000a (a), (b) et (c) (carbone uniquement) et avec des atomes d'hydrogène (d), (e) et (f).

Cette structure ressemble au modèle CS1000a généré par Nguyen et al. avec la méthode de HRMC (Figure 4a dans [Nguyen et al., 2008]). Ce modèle possède des cycles à trois atomes de carbone ainsi que des chaînes linéaires. Les configurations dans une boîte de 40 Å et 50 Å ressemblent visuellement au modèle de structure microporeuse du carbone dérivé du carbure de silicium développé par [Farmahini and Bhatia, 2015]. En comparant le champ de force EDIP avec Erhart-Albe, on peut dire que le potentiel Erhart-Albe, génère des structures plus anisotropes et désordonnées

que le potentiel EDIP.

Les structures générées avec le modèle Erhart-Albe, dans une boîte de simulation de 40 Å et 50 Å sont plus désordonnées par rapport à 30 Å, car les carbones des feuillets de graphène deviennent plus accessibles, les atomes d'hydrogène se présentent sous forme isolé, sous forme de H_2 et liés aux carbones de bord de plan. Ces trois formes d'hydrogène ont été également trouvées dans d'autres structures [Bousige et al., 2015] reconstruites par MD-HRMC.

Les paramètres calculés sont comparés sur les Figures 2.9 et 2.10. Les courbes $g(r)$ expérimentales

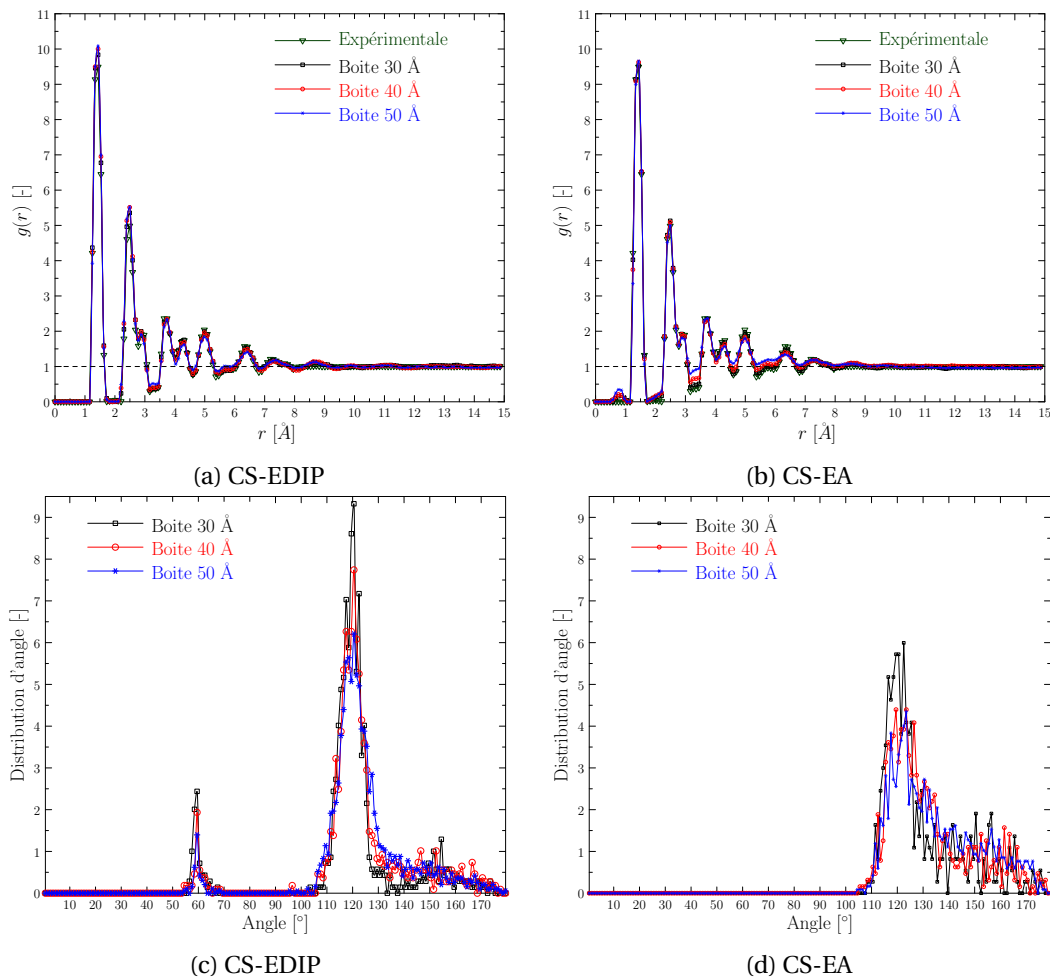


FIGURE 2.9 – a)-b) Fonction de corrélation de paires, c)-d) distribution des angles de liaison.

et numériques sont bien en accord avec les expériences pour les champs de force EDIP et Erhart-Albe. La présence du pic à 0.8 Å (0.08 nm) avec le potentiel de Erhart-Albe correspond à la distance minimale entre le carbone et l'hydrogène. Cependant l'ajustement est meilleur quand la taille de la boîte diminue, surtout avec le potentiel Erhart-Albe.

Concernant, la distribution des angles de liaison (Figures 2.9c et 2.9d), un angle irréaliste de 60° pour la liaison C-C est observé sur les reconstructions EDIP, contrairement aux structures reconstruites avec la contrainte du champ de force Erhart-Albe. Les pics autour de 110° et 120° sont caractéristiques de l'hybridation sp^3 et sp^2 , respectivement. L'hybridation sp^2 est plus importante avec le champ de force d'EDIP et la proportion des hybridations sp (maximum autour de 170°) est plus élevée avec le champ de force Erhart-Albe. Ceci montre que le champ Erhart-Albe génère des structures amorphes.

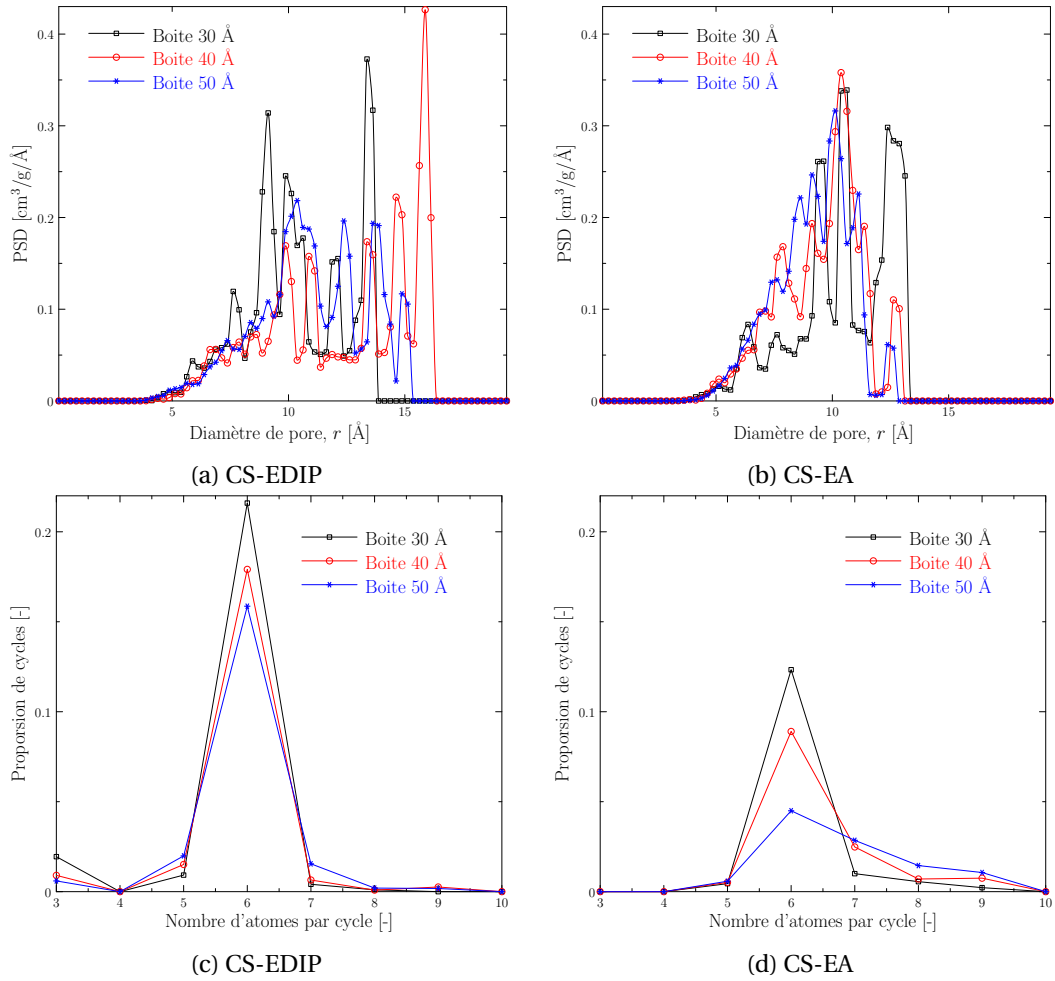


FIGURE 2.10 – a)-b) distribution en taille des pores et c)-d) histogramme de taille des cycles.

La distribution en taille des pores (PSD, Figures 2.10a et 2.10b) est contrôlée non seulement par le champ de force mais aussi par la taille de la boîte. Avec le potentiel EDIP, c'est la boîte de 40 Å qui présente la plus grande taille de pore.

Le champ de force EDIP donne beaucoup de maxima, alors que la PSD donnée par Erhart-Albe montre une distribution dissymétrique avec un maximum autour de 10-12 Å, ce qui est un comportement plus connu pour les matériaux très désordonnés.

La distribution du nombre d'atomes par cycle (Figures 2.10c et 2.10d) a été calculée à partir de l'algorithme de King [Franzblau, 1991; King, 1967; Roux and Petkov, 2010]. Les anneaux non physiques (3 atomes de carbone par cycle) sont visibles avec le champ de force EDIP, ils sont responsables des liaisons C-C-C à 60°. La formation préférentielle de cycles à 6 atomes est constatée mais la proportion diminue avec le champ de force Erhart-Albe (augmentation du pourcentage des heptagones, octogones et nonagones), ce qui traduit encore une fois la formation des structures plus désordonnées.

Pour quantifier les propriétés poreuses des structures obtenues, nous avons comparé les surfaces spécifiques, volumes poreux et le système de la percolation (Tableau 2.2).

Les surfaces spécifiques et les volumes poreux obtenus pour les différentes tailles de boîte sont presque identiques. Cependant les surfaces spécifiques trouvées avec EDIP sont plus petites que

celles trouvées par Erhart-Albe.

Concernant les analyses de percolation², on retrouve le même système de percolation pour des boîtes de simulation de 30 et 40 Å que ce soit avec le champ de Force EDIP ou Erhart-Albe. Dans le cas de la grande taille de boîte reconstruite avec le potentiel Erhart-Albe, une percolation à deux dimensions est possible. Ceci implique que le champ de force et la taille de la boîte influencent la géométrie des structures.

Nom de potentiel	Paramètres	Taille de boîte de simulation		
		30 × 30 × 30 Å	40 × 40 × 40 Å	50 × 50 × 50 Å
EDIP	V _{He} (cm ³ /g)	1.109	1.144	1.130
	S _A (m ² /g)	2173	2041	2114
	Percolation	1 dimension	1 dimension	1 dimension
Erhart-Albe	V _{He} (cm ³ /g)	1.161	1.015	1.019
	S _A (m ² /g)	2445	2508	2620
	Percolation	1 dimension	1 dimension	2 dimensions

TABLEAU 2.2 – Volume de pores, surface spécifique et système de percolation (V_{He}, volume total calculé avec les atomes d'Hélium et S_A, la surface spécifique calculée avec les molécules d'azote)

En comparant les différentes tailles de boîte avec les deux champs de force, nous pouvons conclure que la boîte de 30 Å est trop petite et qu'elle favorise la formation de pores en fente. La boîte de 50 Å n'est pas suffisamment précise. Cela repose sur le fait que la g(r) expérimentale n'est pas précise aux grandes distances, ce qui engendre des structures très amorphes avec un système de percolation différent dans le cas de Erhart-Albe avec la structure de 50 Å. Par conséquent c'est la boîte de simulation de 40 Å qui décrit mieux le comportement du carbone CS1000a.

Simuler l'adsorption avec la méthode GCMC nécessite beaucoup d'échantillonnages pour arriver à l'équilibre. De plus, la mobilité électronique à la surface du carbone nécessite un calcul des charges sur les atomes de carbone pour chaque étape d'échantillonnage.

Afin de limiter le temps de simulation, ce sont les structures de 30 Å qui ont été retenues pour servir de support d'adsorption lors des simulations GCMC présentées dans la Section 2.3.

Comme déjà mentionné dans le paragraphe précédent, les structures générées avec une taille de 30 Å (3 nm) serviront de support pour les simulations d'adsorption GCMC par la suite (Section 2.3). Afin de mieux étudier ces structures, nous avons présenté l'énergie moyenne par atome dans la Figure 2.11.

L'énergie moyenne par atome est moins élevée pour le potentiel d'EDIP. Ceci montre que le potentiel EDIP va générer une structure plus ordonnée et stable par rapport au potentiel Erhart-Albe. D'autre part, le nombre d'atomes est plus élevé dans le cas d'Erhart-Albe. Ceci entraîne une diminution de l'énergie par atome pour le potentiel d'Erhart-Albe.

Si l'énergie moyenne par atome des simulations HRMC (EDIP et Erhart-Albe) est comparée avec celle de REBO-II en utilisant HRMC [Bousige et al., 2015], on note que les énergies moyennes à la fin des simulations sont relativement proches. EDIP donne des valeurs moyennes d'énergie très

2. Le cluster est percolé dans la dimension m si dans des conditions aux limites périodiques, sa taille est égale ou supérieure à la taille du système dans cette dimension. Le programme calcule le plus grand cluster (ensemble des cubes adjacents dans des conditions aux limites périodiques)

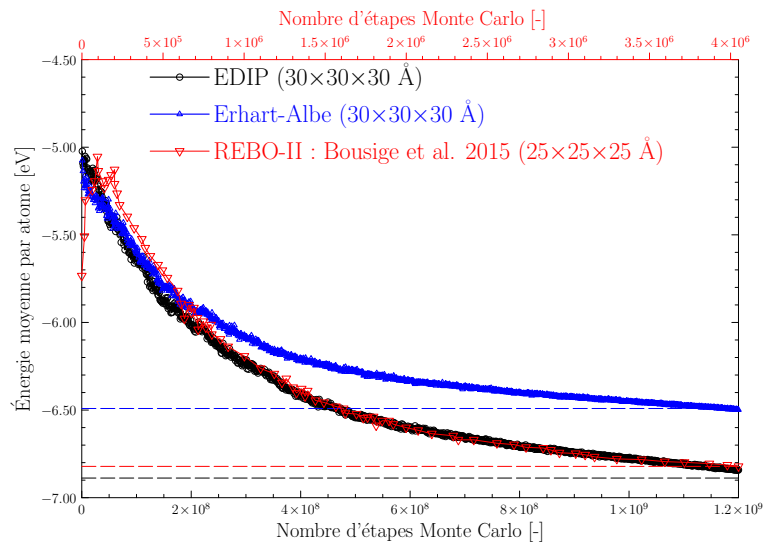


FIGURE 2.11 – Comparaison de l'énergie moyenne par atome dans les structures générées par EDIP et Erhart-Albe.

proches des valeurs de la littérature [Bousige et al., 2015]. Le champ de force Erhart-Albe donne des résultats moins stables et par la suite des structures plus amorphes (Figures 2.8a et 2.8d).

Dans cette section, nous avons comparé les performances de deux potentiels pour modéliser la structure du carbone pur ou hydrogéné (considération de certains groupements chimiques de la surface). Nous avons également évalué leurs capacités à décrire le carbone désordonné. Globalement, les modèles avec les atomes d'hydrogène s'avèrent plus intéressants puisqu'ils conduisent à des structures plus désordonnées. De plus, on ne trouve plus les configurations moins stables stériquement (cycles à trois atomes). D'un point de vue textural (volume poreux et surface spécifique), des résultats proches ont été obtenus par les deux modèles. Ces modèles donnent également une distribution de pores plus étalée. Néanmoins, le manque d'atomes d'oxygène dans ces modèles est visible car nous avons une proportion importante de molécules et d'atomes d'hydrogène. Ceci peut être amélioré par l'utilisation des potentiels CHO de REBO-II [Fonseca et al., 2011; Ni et al., 2004], du potentiel COMB3 [Liang et al., 2013] et du potentiel de ReaxFF [Chenoweth et al., 2008; Senftle et al., 2016] qui introduisent les atomes d'oxygène dans la reconstruction.

2.2 Simulation de l'adsorption : méthode et potentiels

Les simulations moléculaires sont des outils extrêmement efficaces dans l'étude des systèmes moléculaires, pour comprendre et interpréter des résultats expérimentaux. Elles peuvent être utilisées afin de prédire le comportement physico-chimique des matériaux. Les simulations moléculaires basées sur la mécanique statistique permettent de donner une idée très réaliste des propriétés macroscopiques des matériaux.

Les simulations moléculaires réalisées dans ce travail sont principalement basées sur l'approche statistique. La physique statistique ou bien la mécanique statistique permet de définir des grandeurs thermodynamiques macroscopiques moyennes (pression, chaleur isostérique, énergie) à partir de la modélisation à l'échelle microscopique [Pellenq and Nicholson, 1995; Tascón, 2012].

Dans cette section, nous présentons très brièvement les ensembles thermodynamiques les plus utilisés. Par la suite, nous présentons la méthode Monte Carlo qui a été utilisée avec l'ensemble Grand Canonique afin de décrire le phénomène d'adsorption. Nous décrivons par les interactions interatomiques, c'est-à-dire, les interactions entre adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat. Ces interactions sont présentées en deux parties : les interactions van der Waals et les interactions Coulombiennes. Cette dernière partie a été particulièrement étudiée pour tenir compte de la mobilité électronique sur la surface des adsorbants, en s'appuyant dans cette étude sur les solutions analytiques disponibles sur les plans infinis conducteurs et la méthode de CSM (Charge Simulation Method).

2.2.1 Ensembles statistiques

Plusieurs types d'ensembles statistiques (collection d'états microscopiques possibles du système) existent selon les conditions thermodynamiques macroscopiques considérées [Frenkel and Smit, 2002]. Les ensembles les plus couramment utilisés sont :

1. Ensemble microcanonique :

Il est celui dans lequel, le nombre de particules N , le volume V et l'énergie du système E sont fixés. Cet ensemble est le plus adéquat pour décrire les systèmes physiques isolés. L'ensemble NVE est utilisé afin de réaliser les simulations dynamiques moléculaires.

2. Ensemble canonique :

Le nombre de particules N , le volume V et la température sont fixés dans cet ensemble, mais le système peut échanger de l'énergie avec un réservoir. D'après le postulat fondamental de la mécanique statistique, la probabilité d'un tel système $p_{(N,V,T)}^i$ est donnée par :

$$p_{(N,V,T)}^i = \frac{e^{-\beta E_{(N,V,T)}^i}}{Z_{(N,V,T)}} \quad (2.4)$$

β est une grandeur physique reliée à la température d'un système par $\beta = \frac{1}{k_B T}$, où k_B est la constante de Boltzmann, $Z_{(N,V,T)}$ est la fonction de partition canonique du système qui normalise la distribution de probabilité.

Cette fonction est présentée sous la forme suivante :

$$Z_{(N,V,T)} = \sum_i e^{-\beta E_{(N,V,T)}^i} \quad (2.5)$$

Avec E^i , l'énergie du système.

À partir de cette fonction $Z_{(N,V,T)}$, nous avons la possibilité de calculer les grandeurs thermodynamiques comme l'énergie libre ($F_{(N,V,T)}$, Équation (2.6)), la pression ($P_{(N,V,T)}$, Équation (2.7)) et le potentiel chimique ($\mu_{(N,V,T)}$, Équation (2.8)).

$$F_{(N,V,T)} = -\frac{1}{\beta} \ln Z_{(N,V,T)} \quad (2.6)$$

$$P_{(N,V,T)} = -\left(\frac{\partial F_{(N,V,T)}}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.7)$$

$$\mu_{(N,V,T)} = - \left(\frac{\partial F_{(N,V,T)}}{\partial N} \right)_{V,T} \quad (2.8)$$

3. Ensemble grand canonique :

La température T , le volume V et le potentiel chimique μ sont des variables indépendantes (fixes). Cet ensemble est applicable pour des systèmes ouverts, qui peuvent échanger de l'énergie et des particules avec un réservoir. La probabilité de l'ensemble grand canonique d'un tel système d'après le postulat fondamental de la mécanique statistique est donnée par l'Équation (2.9) :

$$p_{(\mu,V,T)}^i = \frac{e^{-\beta(E_{(\mu,V,T)}^i - \mu N_{(\mu,V,T)}^i)}}{\Xi_{(\mu,V,T)}} \quad (2.9)$$

avec $\Xi_{(\mu,V,T)}$ est la grande fonction de partition (Équation (2.10)), elle assure la normalisation de la distribution de probabilité comme ci-dessous :

$$\Xi_{(\mu,V,T)} = \sum_i e^{-\beta(E_{(\mu,V,T)}^i - \mu N_{(\mu,V,T)}^i)} \quad (2.10)$$

Nous pouvons calculer les grandeurs thermodynamiques du système à partir de la grande fonction de partition. Ceci nous permet d'obtenir le nombre moyen de particules ($\langle N \rangle$, Équation (2.11)), l'énergie moyenne du système ($\langle U \rangle$, Équation (2.12)) et l'enthalpie différentielle (Équation (2.13)). Dans le cas de l'adsorption d'un gaz sur une surface, cette grandeur, précédée d'un signe moins ($-\Delta H^\circ$), est appelée chaleur isostérique d'adsorption.

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Xi_{(\mu,V,T)}}{\partial \mu} \quad (2.11)$$

$$\langle U \rangle = \frac{\partial \ln \Xi_{(\mu,V,T)}}{\partial \beta} \quad (2.12)$$

$$-\Delta H^\circ = T - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle} \quad (2.13)$$

Cet ensemble est le plus adéquat pour décrire le processus d'adsorption. Dans cet ensemble, il est possible de calculer des grandeurs accessibles expérimentalement, plus précisément la variation des quantités adsorbées et l'énergie d'adsorption en fonction de la pression (adsorption à l'état gazeux) [Roussel, 2007]. Il existe des relations entre le potentiel chimique, le potentiel chimique de référence et l'activité. Nous pouvons obtenir les isothermes d'adsorption en utilisant les différentes valeurs de potentiels chimiques. Nous allons discuter en détail ces relations dans la section 2.3.

2.2.2 Méthode de Monte Carlo Grand Canonique

Le nom Monte Carlo (MC) a été proposé par Metropolis en 1947 en raison de l'utilisation extensive de nombres aléatoires comme dans les jeux de hasard. C'est une méthode numérique qui permet de reconstituer artificiellement un phénomène aléatoire complexe, souvent incalculable analytiquement. Cette méthode a été utilisée dans les années 50 pour étudier la diffusion des neutrons dans un matériau fissile [Metropolis et al., 1953].

La méthode Monte Carlo Grand Canonique (GCMC) est une généralisation de MC standard (ou canonique) lorsque le nombre de particules n'est pas constant et qu'il peut varier avec un coût énergétique égal au potentiel chimique. L'algorithme de Metropolis [Metropolis et al., 1953] améliore la méthode d'intégration de MC en introduisant la notion d'échantillonnage préférentiel. Elle permet d'obtenir un échantillonnage représentatif du système respectant les probabilités de Boltzmann et en utilisant des essais successifs basés sur une chaîne de Markov déterministe ou non-déterministe.

Dans cette étude, nous avons réalisé les simulations de Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique, afin de bien décrire le processus d'adsorption à l'intérieur de la porosité (échanges de particules autorisés avec une adsorption de façon aléatoire). Ceci permet d'extraire des grandeurs théoriques.

À chaque pas de simulation Monte Carlo, une suppression, une création ou bien un déplacement est choisi. La configuration de la particule choisie au hasard doit respecter les règles de probabilité suivante [Frenkel and Smit, 2002], la molécule peut être :

- Créée, si sa probabilité satisfait l'Équation (2.14),

$$P_{\text{création}}(N, N+1) = \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp [\beta(\mu + U(N+1) - U(N))] \right) \quad (2.14)$$

- Supprimée si sa probabilité satisfait l'Équation (2.15),

$$P_{\text{suppression}}(N-1, N) = \min \left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp [-\beta(\mu + U(N-1) - U(N))] \right) \quad (2.15)$$

- Déplacée de sa position actuelle vers une autre position (translation/rotation) si elle satisfait à une probabilité qui correspond à l'Équation (2.16).

$$P_{\text{déplacement}} = \min (1, \exp [-\beta(U_{\text{new}} - U_{\text{old}})]) \quad (2.16)$$

U représente l'énergie potentielle, U_{new} est l'énergie potentielle de la particule dans sa nouvelle configuration, U_{old} est l'énergie de la particule dans son ancienne configuration.

N , V et Λ sont respectivement le nombre de particules, le volume et la longueur d'onde thermique de Broglie de la particule Équation (2.17).

$$\Lambda = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mB_k T} \right)^{1/2} \quad \text{où} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (2.17)$$

où, h est la constante de Planck et m est la masse de l'adsorbat.

La création, le mouvement et la suppression sont schématisés dans la Figure 2.12.

Concernant le déplacement et la création d'une particule, il est nécessaire que la position de la particule vérifie les conditions de périodicité de la boîte de simulation. La Figure 2.13 montre un exemple d'une boîte de simulation carrée (système à deux dimensions), chaque particule de la boîte (2D) ayant une image translatée de la longueur de la boîte dans les deux directions.

Dans une boîte de simulation de dimension ℓ_x , ℓ_y et ℓ_z selon les directions x , y et z respectivement, la périodicité s'écrit selon l'Équation (2.18), ce qui impose que si la particule quitte la boîte, une particule image entre simultanément par la face opposée.

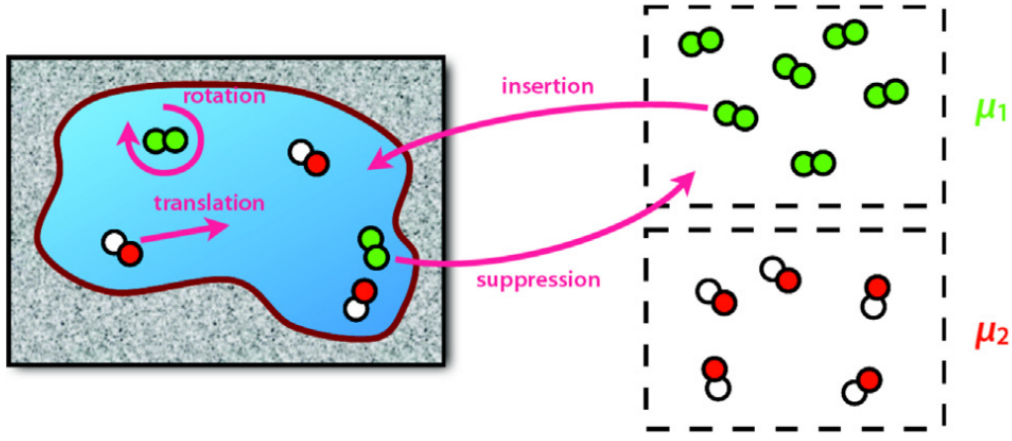


FIGURE 2.12 – Illustration des configurations de particules (création, déplacement et suppression) dans la simulation GCMC [Nguemalieu Kouetcha et al., 2018].

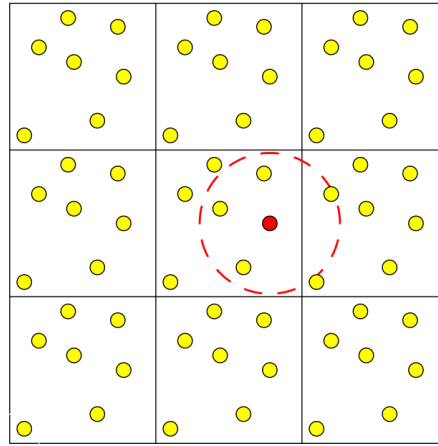


FIGURE 2.13 – Convention de la troncature sphérique [Chuta, 2013].

$$x_i = \begin{cases} x_i + \ell_x & \text{si } x_i < 0 \\ x_i - \ell_x & \text{si } x_i \geq \ell_x \end{cases}, \quad y_i = \begin{cases} y_i + \ell_y & \text{si } y_i < 0 \\ y_i - \ell_y & \text{si } y_i \geq \ell_y \end{cases} \quad \text{et} \quad z_i = \begin{cases} z_i + \ell_z & \text{si } z_i < 0 \\ z_i - \ell_z & \text{si } z_i \geq \ell_z \end{cases} \quad (2.18)$$

Avec, x_i , y_i , z_i , les positions de la particule selon l'axe des x, y et z, respectivement.

Pour ne pas allonger le calcul des interactions dans ce système, on considère que chaque particule de la boîte principale interagit seulement avec les particules éloignées de moins d'une distance déterminée selon une convention, appelée la convention d'image minimum autrement dite, la convention de troncature sphérique (dans la Figure 2.13, l'interaction de la particule rouge avec les particules qui existent dans le cercle rouge a été illustrée).

Dans le cas de l'adsorption de plusieurs types de particules (cas d'un mélange binaire par exemple), en plus de la création, suppression et mouvement, une décision supplémentaire doit être considérée, qui correspond à la probabilité d'échange entre les particules qui sont déjà adsorbées, cette configuration est acceptée avec la probabilité présentée dans l'Équation (2.19) :

$$P_{\text{échange}} = \min(1, \exp[-\beta(U_{1-2} - U_{2-1})]) \quad (2.19)$$

U_{1-2} , U_{2-1} sont les énergies potentielles du système avant et après l'échange de position de la particule 1 et 2, respectivement. Comme discuté auparavant, la méthode GCMC nécessite la connaissance du volume, de la température et du potentiel chimique avant de commencer la simulation. Le potentiel chimique peut s'écrire selon l'équation suivante ([Jedlovsky et al., 2006; Moulin et al., 2007]) :

$$\mu = B_K T \left(B + \ln \left(\frac{\Lambda^3}{V} \right) \right) \quad (2.20)$$

Avec B , le paramètre d'Adams [Adams, 1975].

Dans le cas des gaz parfaits ou des gaz réels dans le domaine de validité de l'approximation du gaz parfait, la relation décrivant le potentiel chimique s'écrit selon l'Équation (2.21) [Nguyen et al., 2002].

$$\mu = B_K T \ln(\Lambda^3) + B_K T \ln(a) \quad \text{avec} \quad a = \frac{f}{RT} \quad (2.21)$$

T , a et f sont respectivement la température, l'activité³ et la fugacité⁴.

Le potentiel chimique de l'état de référence (potentiel chimique du composé à l'état standard) peut s'écrire selon l'Équation (2.22),

$$\mu - \mu_0 = B_K T \ln(a) \quad \text{avec} \quad \mu_0 = B_K T \ln(\Lambda^3) \quad (2.22)$$

2.2.3 Choix et description du champ de force

La simulation moléculaire nécessite un calcul aussi précis que possible des interactions entre les différentes composantes du système étudié. Différents types d'interactions intramoléculaires⁵ et intermoléculaires⁶ peuvent exister dans le solide. Dans ce travail, on ne considérera que des modèles rigides, c'est-à-dire que les angles et les longueurs de liaison des molécules sont fixes. Une telle approximation revient à considérer que l'énergie intramoléculaire n'est jamais modifiée, ce qui permet de ne pas avoir à la compter dans le potentiel d'interaction.

En ce qui concerne l'énergie d'interaction intermoléculaire du système, il se décompose de la façon suivante :

$$U_{\text{int}}(r_{ij}) = U_{\text{Coul}}(r_{ij}) + U_{\text{pol}}(r_{ij}) + U_{\text{disp}}(r_{ij}) + U_{\text{répul}}(r_{ij}) \quad (2.23)$$

U_{Coul} est l'énergie Coulombienne correspondante aux interactions entre charges ponctuelles et entre multipôles permanents. U_{pol} est l'énergie de polarisation résultante de l'interaction entre le champ induit par le système et la distribution électronique déformée par ce champ. U_{disp} est l'énergie de dispersion qui correspond à l'interaction entre dipôles instantanés due aux fluctuations des nuages électroniques et finalement $U_{\text{répul}}$ correspond à l'énergie de répulsion entre les

3. L'activité chimique exprime l'écart entre les propriétés d'une espèce chimique pure ou dans un mélange réel et les propriétés de cette même espèce dans un état standard à la même température.

4. La fugacité étant la pression idéalisée d'un gaz qui peut être approximée par la pression de la phase gazeuse à condition qu'elle ne soit pas très élevée [Plaza et al., 2016].

5. Interactions entre atomes d'une même molécule qui concernent l'élongation des liaisons, la déformation des angles de valence et la torsion des angles dièdres.

6. Interactions entre atomes de molécules différentes.

nuages électroniques qui s'interpénètrent (répulsion de Pauli) [Bousquet, 2003].

Dans le cadre de cette thèse, les énergies utilisées pour décrire les interactions entre les molécules ont été décrites par l'addition de l'énergie de dispersion et de l'énergie de répulsion modélisée par le potentiel de van der Waals de type Lennard Jones (LJ) ou AIREBO-M (Morse) avec l'énergie Coulombienne.

2.2.3.1 Energie de dispersion et énergie de répulsion

Les interactions de van der Waals sont dues aux fluctuations des densités d'électrons entourant les atomes. Dans le cas du rapprochement de deux atomes, les fluctuations deviennent corrélées du fait d'une attraction entre le dipôle instantané et le dipôle induit. Cette interaction est appelée dispersion de London ou dispersion de van der Waals.

Dans le cas d'interpénétration des nuages électroniques de deux atomes, la répulsion augmente fortement quand la distance entre les atomes diminue.

Il existe plusieurs fonctions qui décrivent le potentiel de van der Waals dans la littérature, par exemple le potentiel de Lennard Jones [Hansen and Verlet, 1969], de Buckingham [Rice and Hirschfelder, 1954], de Morse [Girifalco and Weizer, 1959], de Rydberg [Sheehan, 1965], etc.⁷.

Une des plus connues de ces fonctions de potentiel de type van der Waals, est la fonction de Lennard Jones, dans laquelle les énergies de dispersion et de répulsion sont définies (Équation (2.24)) :

$$U_{LJ}(r) = U_{disp} + U_{répul} = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^m 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.24)$$

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 qui représente le minimum de l'énergie potentielle et donc l'interaction la plus stable, σ_{ij} est le diamètre de collision, c'est-à-dire la distance minimale d'approche entre les deux atomes i et j pour laquelle l'énergie entre deux atomes est nulle et r_{ij} est la distance entre les deux atomes (Figure 2.14).

Dans le cas des interactions hétérogènes (mélange de deux constituants distincts), le ϵ_{ij} et σ_{ij} s'obtiennent à partir de ceux des corps purs par des règles de mélanges classiques, dont celles de Lorentz-Berthelot [Kurniawan et al., 2005], qui propose une loi de mélange quadratique pour le paramètre énergétique (règle de Berthelot) et une loi de mélange arithmétique pour le paramètre géométrique (règle de Lorentz).

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.25)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (2.26)$$

Souvent les interactions de van der Waals ont été décrites par les potentiels de Lennard Jones en raison de sa facilité d'utilisation, en plus il est peu coûteux en temps de calcul. D'autres po-

7. Une présentation de ces méthodes est déjà réalisée dans [Nguemaliou Kouetcha et al., 2015b]. Nous utilisons principalement les potentiels de Lennard Jones et AIREBO-M (Morse) afin de calculer le potentiel de van der Waals.

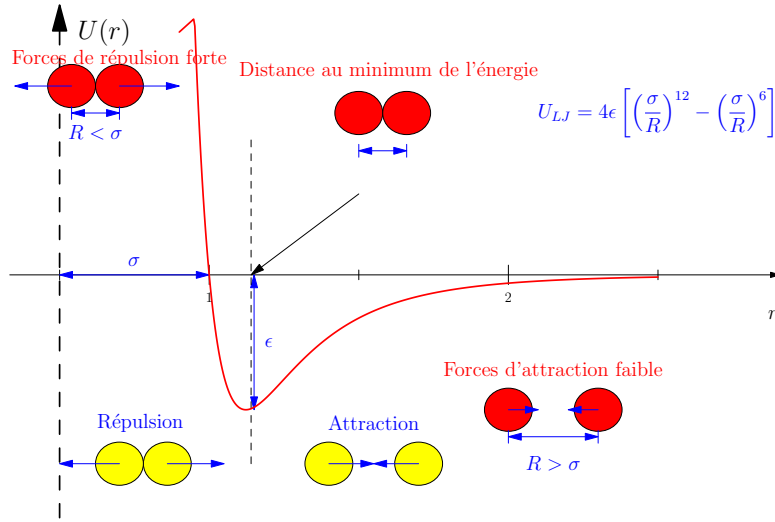


FIGURE 2.14 – Illustration du potentiel de Lennard Jones [Chuta, 2013].

tentiels interatomiques peuvent décrire les interactions de van der Waals, comme le potentiel AIREBO-M (Morse) [Das et al., 1977; O'Connor et al., 2015]. La fonction de l'énergie potentielle de AIREBO-M entre les atomes i et j est présentée par l'Équation (2.27).

$$U_{\text{AIREBO-M}}(r_{ij}) = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^m D \left[\left(1 - e^{-\alpha(r_{ij} - x_0)} \right)^2 - 1 \right] \quad (2.27)$$

$U_{\text{AIREBO-M}}(r_{ij})$, r_{ij} , D , α et x_0 sont respectivement l'énergie d'interaction, la distance entre les atomes i et j , la profondeur du puits de potentiel, paramètre qui contrôle la largeur du potentiel (facteur de forme) et la position du potentiel minimum. Les interactions interatomiques entre différents types d'atomes en utilisant le potentiel AIREBO-M sont calculées par les règles de combinaison empiriques [Das et al., 1977; Imafuku et al., 1986]⁸ suivantes :

$$D_{A-B} = (D_A D_B)^{1/2} \quad (2.28a)$$

$$\alpha_{A-B} = \frac{(\alpha_A + \alpha_B)}{2} \quad (2.28b)$$

$$\sigma_{A,B} = x_{0A,B} - \frac{\ln 2}{\alpha_{A,B}} \quad (2.28c)$$

$$x_{0A-B} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2} + \frac{\ln 2}{\alpha_{A-B}} \quad (2.28d)$$

où, D_{A-B} , α_{A-B} , x_{0A-B} sont respectivement le puits de potentiel, le facteur de forme et la position du potentiel minimum de mélange des particules, et $\sigma_{A,B}$ sont les paramètres de distance ayant la signification physique $U_{\text{AIREBO-M}}(\sigma_{ij}) = 0$ pour la particule A et pour la particule B.

8. Yang et al. [Yang et al., 2018] ont constaté que le modèle de potentiel AIREBO-M (Morse) reproduit les interactions intermoléculaires plus fidèlement que le potentiel LJ en utilisant les nouvelles règles de mélange différentes que celles proposées par [Das et al., 1977; Imafuku et al., 1986] pour le potentiel de AIREBO-M. Nous avons implémenté uniquement les règles de mélange dans Das et al. et Imafuku et al.

2.2.3.2 Énergie Coulombienne

Pour une molécule qui possède différents types d'atomes, la distribution de charges électrostatiques est non-uniforme, ce qui génère des moments électriques dipolaires, quadrupolaire, octopolaire, etc. Cette distribution de charges peut être représentée par un ensemble de charges ponctuelles, localisées sur les noyaux atomiques, dont le but est de tenir compte de l'impact des charges électrostatiques. Celles-ci présentent une simplification à l'échelle atomique par rapport à l'échelle quantique dans laquelle la distribution de charges est présentée d'une façon continue. Ceci n'est plus possible à l'échelle atomique. Nous utilisons donc les charges ponctuelles sur les atomes ou les charges ponctuelles sur les atomes fictifs afin de mieux tenir compte d'une équivalence à l'échelle nanométrique. Cette distribution de charges du système peut être issue des calculs quantiques ou d'ajustements paramétriques d'un modèle.

L'énergie Coulombienne s'exprime sous la forme :

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.29)$$

où la sommation se fait sur les charges ponctuelles q_i , q_j , r_{ij} est la distance entre ces charges et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide.

L'énergie Coulombienne (ou électrostatique) est décrite par une fonction en $1/r$, qui converge lentement vers 0 lorsque r augmente (convergence conditionnelle). Ceci souligne l'importance du calcul des interactions Coulombiennes pour des grandes distances intermoléculaires afin d'obtenir une valeur d'énergie précise.

L'utilisation d'un rayon de coupure qui limite le domaine de calcul des interactions peut générer des erreurs sur cette énergie. La sommation d'Ewald développée par Paul Peter Ewald en 1921 est l'une des méthodes les plus utilisées pour le calcul des interactions électrostatiques à longue distance. Cette méthode est basée sur la séparation du calcul de l'énergie électrostatique en deux séries qui convergent rapidement, l'une décrivant les interactions de courtes portées effectuées dans l'espace réel et la deuxième décrivant les interactions à longues portées effectuées dans l'espace de Fourier [Hummer, 1995; Laino and Hutter, 2008]. L'énergie Coulombienne est donc calculée par l'Équation (2.30) [Allen and Tildesley, 1989; Frenkel and Smit, 2002].

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

$$U_{\text{EW}} = \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \sum_n \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha'} |r_{ij} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n} \cdot \mathbf{L}|}}_{\text{I : Réel}} + \underbrace{\frac{1}{2V} \sum_{k \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(k)|^2 e^{-\frac{k^2}{4\alpha'}}}_{\text{II : Fourier}} - \underbrace{\left(\frac{\alpha'}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2}_{\text{III : Correction}} \quad (2.30)$$

$$|\rho^2(k)| = \sum_{i=1}^N q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.31)$$

U_{Real} , $U_{\text{Reciprocal}}$ et U_{Self} sont respectivement le terme à court terme dans l'espace réel, le terme à longue portée dans l'espace réciproque et le terme de soustraction d'auto énergie.

N , q_i , q_j , α' , r_{ij} , $\mathbf{k}$ et ρ sont respectivement, le nombre de molécules, la charge ponctuelle de l'atome i , la charge ponctuelle de l'atome j , la largeur de la gaussienne, la distance entre les atomes i et j , le vecteur périodique dans l'espace réciproque et la densité de charge .

Il existe plusieurs méthodes simplifiées afin de calculer la sommation d'Ewald d'une façon rapide et assez précise [Demontis et al., 2001; Fennell and Gezelter, 2006; Ma and Garofalini, 2005; Wolf et al., 1999]. Nous utilisons une méthode proposée par Fennel et Gezelter [Fennell and Gezelter, 2006] et appliquée au cas du phénol dans la littérature [Wiśniewski et al., 2015] :

$$U_{\text{Coul}}(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\text{erfc}(\alpha' r_{ij})}{r_{ij}} - \frac{\text{erfc}(\alpha' r_{\text{cut}})}{r_{\text{cut}}} + \left(\frac{\text{erfc}(\alpha' r_{\text{cut}})}{r_{\text{cut}}^2} + \frac{2\alpha'}{\sqrt{\pi}} \times \frac{\exp(-\alpha'^2 r_{\text{cut}}^2)}{r_{\text{cut}}} \right) (r_{ij} - r_{\text{cut}}) \right] & \text{si } r < r_{\text{cut}} \\ 0 & \text{si } r \geq r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (2.32)$$

Où q_i et q_j sont les valeurs des charges, ϵ_0 est la permittivité diélectrique, α' est le facteur d'amortissement et r_{cut} est le rayon de coupure suggéré dans la méthode.

Comme discuté auparavant, le calcul du phénomène d'adsorption est lié à la fois aux interactions de type van der Waals et aux interactions Coulombiennes. Le calcul des interactions Coulombiennes peut être divisé en deux parties, les interactions adsorbat-adsorbat et les interactions adsorbat-adsorbant. Si la surface de l'adsorbant est conductrice, le calcul de la mobilité électronique et la distribution de charges ponctuelles sur la surface de l'adsorbant devient très important. Afin de tenir compte de ces interactions dans le calcul d'énergie par la méthode de GCMC, la suite est donc consacrée au calcul de la mobilité électronique par la méthode de charge image (Method of image charge «MIC») et la méthode de la simulation de charge (Charge Simulation Method «CSM»).

a. Méthode de charge image sur des surfaces conductrices infinies

La présence d'une charge électrostatique à côté d'un conducteur modifie la distribution d'électrons et donc le champ électrique autour du conducteur. La méthode des charges images est couramment utilisée pour la détermination du potentiel et du champ électrique induits par des charges ponctuelles proches des conducteurs.

L'objectif de cette méthode est de créer une distribution de charges images qui satisfait les équations de Poisson et Laplace et les conditions aux limites associées. Cela conduit au champ électrique et aux équipotentiels, qui coïncident avec le problème électrostatique d'origine [Purcell and Morin, 2013; Terras and Swanson, 1980]. Nous allons étudier plus particulièrement deux cas : le cas d'un plan conducteur infini et le cas de deux plans parallèles conducteurs infinis.

a.1. Cas d'un plan conducteur infini

Dans le cas d'un plan conducteur infini situé à proximité d'une charge ponctuelle (Figure 2.15a [El Oufir et al., 2020]), on constate au voisinage du plan conducteur que les lignes de champ sont perpendiculaires au plan conducteur.

Pour conserver la direction perpendiculaire à la traversée de la surface conductrice et conserver le sens des lignes de champs, il suffit de placer une charge opposée de façon symétrique au plan conducteur (charge image). La symétrie permet de conserver les directions des lignes de champs et le signe opposé de conserver le sens des lignes de champs. Le problème électrostatique d'origine

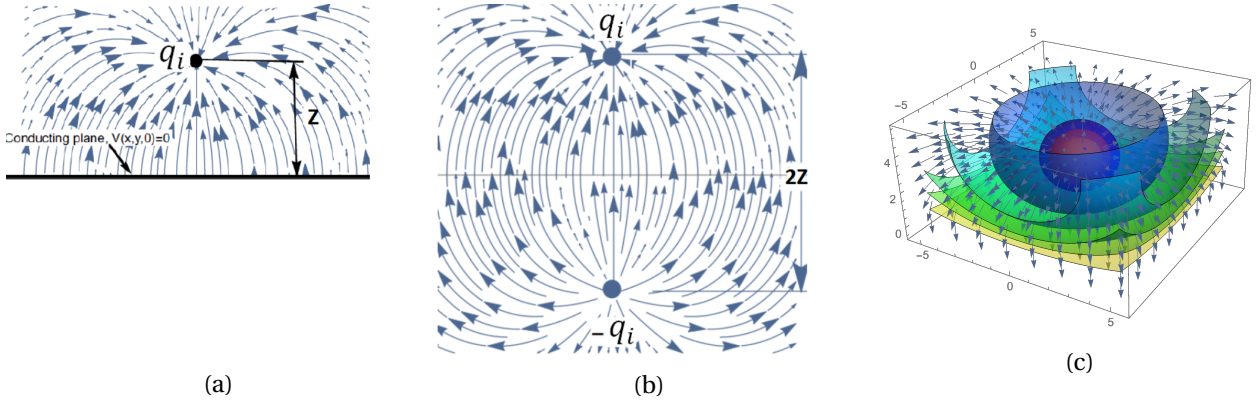


FIGURE 2.15 – a) Lignes de champs d'une charge ponctuelle q_i à côté d'un plan conducteur infini (plan mis à la terre), b) les lignes de champs générées par deux charges de signes opposés séparées par une distance $2Z$ et c) illustration de vecteurs électriques 3D comprenant les équipotentielles isosurface du problème électrostatique d'origine montré sur la Figure 2.15a.

de la Figure 2.15a peut être remplacé par un système constitué de deux charges (charge d'origine et la charge image) comme le montre la Figure 2.15b [Taddei et al., 2009]. Sur la Figure 2.15c, une représentation 3D des lignes de champ sur une surface délimitée montre bien le champ de vecteur électrique normal proche du plan (plan supérieur). Dans ce cas, le potentiel induit sur le plan est équivalent à celui produit par la charge q avec une charge image située à une distance Z du côté opposé du plan. Le potentiel électrique $V(r)$ et le champ électrique $\vec{E}$ du système sont présentés respectivement par l'Équation (2.33) et Équation (2.34) [Wu et al., 2000] :

$$V(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{\sqrt{(x^2 + y^2 + (z-Z)^2)}} - \frac{1}{\sqrt{(x^2 + y^2 + (z+Z)^2)}} \right] \quad (2.33)$$

$$\vec{E} = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2Z)^2} \vec{e}_z \quad (2.34)$$

La force entre le plan et la charge en utilisant la loi de Coulomb entre la charge et la charge image est donnée par :

$$\vec{F} = -\frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{(2Z)^2} \vec{e}_z \quad (2.35)$$

L'énergie électrostatique peut être désignée comme [Griffiths, 2013; Wu et al., 2000] :

$$U_{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \frac{q_i^2}{(2Z)} \right) \quad (2.36)$$

Où q_i est la charge de l'atome i , ϵ_0 est la permittivité du vide et Z est la distance minimale entre la charge et le plan conducteur infini. **L'application de cette méthode nous permet de calculer la distribution de charges sur le plan infini et l'énergie Coulombienne associée.**

a.2. Cas de deux plans parallèles conducteurs infinis

Dans le cas de deux plans conducteurs parallèles infinis, une seule charge image n'est pas suffisante pour résoudre le problème. Nous commençons par placer la première charge image de gran-

deur $-q$ symétrique à q par rapport au premier plan conducteur infini. Cela garantit un potentiel nul au premier plan, avec cette distribution, le deuxième plan n'est plus une surface équipotentielle à cause des deux charges $+q$ et $-q$, donc deux autres charges symétriques de signes opposés ($+q$ et $-q$) sont créées par rapport au deuxième plan conducteur infini. Cela donne une équipotentielle pour le deuxième plan, mais le premier plan n'est plus équipotentiel en raison de l'ajout de ces deux dernières charges images [Epstein and Smith, 1979; Zahn, 1976]. Il est donc nécessaire d'ajouter des charges images infinies de magnitude $\pm q$ à des distances croissantes le long de l'axe z (Figure 2.16). La contribution de la charge image s'atténue lorsque nous nous éloignons des plans conducteurs.

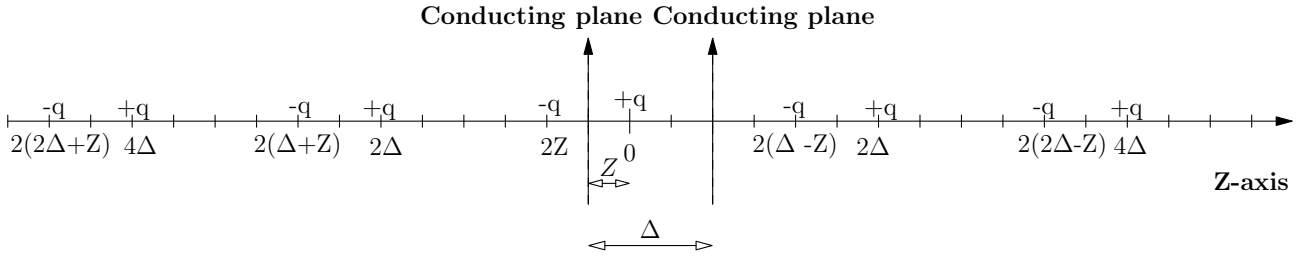


FIGURE 2.16 – Répartition des charges images pour deux plans conducteurs parallèles.

La force sur la charge q_i située entre deux plans conducteurs infinis, avec une distance Δ entre les deux plans peut s'écrire [Griffiths, 2013] :

$$F = \frac{q_i^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{(2Z)^2} - \frac{1}{(2(\Delta - Z))^2} + \frac{1}{(2(\Delta + Z))^2} - \frac{1}{(2(2\Delta - Z))^2} + \frac{1}{(2(2\Delta + Z))^2} - \frac{1}{(2(3\Delta - Z))^2} + \dots \right] \quad (2.37)$$

L'énergie électrostatique d'une charge située entre deux plans conducteurs infinis parallèles [Griffiths, 2013; Takae and Onuki, 2013, 2015] peut s'écrire :

$$U = \frac{-q_i^2}{16\pi\epsilon_0} \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n\Delta + Z} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n\Delta - Z} \right] \quad (2.38)$$

Le potentiel entre les deux plans conducteurs parallèles infinis dû à la charge q_i et à toutes les charges images s'écrit comme ci-dessous [Pumplin, 1969] :

$$V(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left(\frac{1}{(x^2 + y^2 + (z - Z - 2n\Delta)^2)^{1/2}} - \frac{1}{(x^2 + y^2 + (z + Z - 2n\Delta)^2)^{1/2}} \right) \right] \quad (2.39)$$

Dans le cas de $n=0$ et $n=1$, le comportement des lignes de champ est présenté dans la Figure 2.17, avec $n=0$ (dans Équation (2.39) [El Oufir et al., 2020]), le champ électrique et les équipotentielles coïncident avec un plan conducteur infini, contrairement à $n=1$ (dans l'Équation (2.39)), on voit que ce champ est normal aux plans parallèles (plans supérieur et inférieur).

c. Application de la méthode de charge image : calcul de distribution de charges dans le cas du graphène

Nous nous intéressons au calcul de la distribution de charges des atomes de carbone d'un plan conducteur infini en présence d'une charge ponctuelle q_i . Le conducteur à l'équilibre électrostatique est chargé d'une densité de charge surfacique σ_c et sa charge totale peut s'écrire par

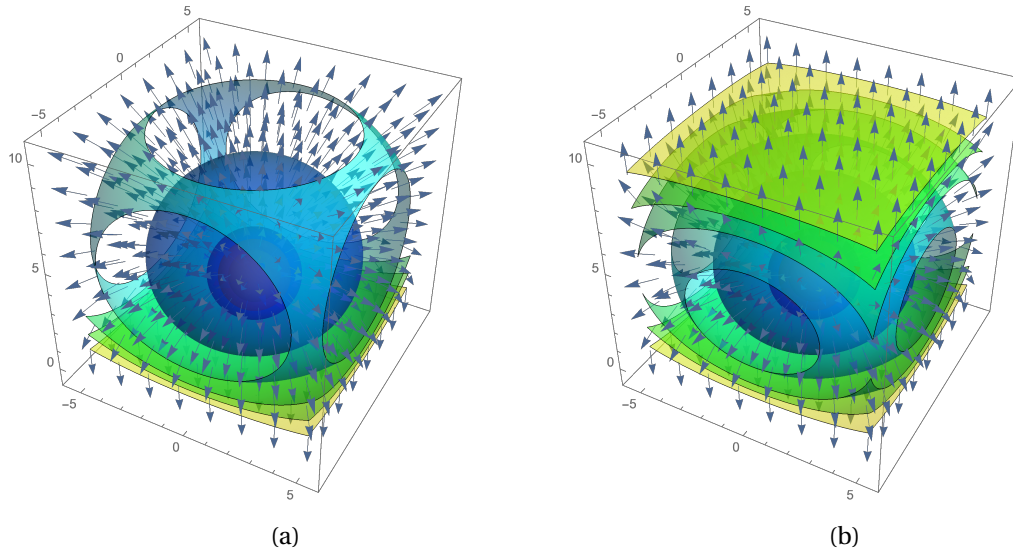


FIGURE 2.17 – Lignes de champ d’une charge ponctuelle à côté de deux plans conducteurs parallèles, a) une seule charge image ($n=0$), b) deux charges images ($n=1$).

l’équation suivante :

$$Q = \int_{\Omega \subset \mathbb{R}^2} \sigma_c dS \quad (2.40)$$

Et le champ électrique sur la surface d’un conducteur parfait est obtenu par l’équation suivante :

$$\vec{E} = \frac{\sigma_c}{\epsilon_0} \vec{n} \quad (2.41)$$

Où $\vec{n}$ est le vecteur normal à la surface.

Le champ électrique $\vec{E}$ est perpendiculaire à la surface, son intensité est proportionnelle à la densité de charge surfacique, il peut être écrit comme :

$$\vec{E} = -\nabla V \quad (2.42)$$

La densité de charge surfacique σ_c sur le plan conducteur infini est calculée comme suit :

$$\sigma_c(x, y, z=0) = -\epsilon_0 \left[\frac{\partial V(r)}{\partial n} \right]_{z=0} \quad (2.43)$$

A partir du potentiel calculé entre une charge ponctuelle et un plan infini (Équation (2.33)), on obtient :

$$\sigma(x, y, z=0) = \frac{-q_i}{4\pi} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{1}{\sqrt{(x^2 + y^2 + (z-Z)^2)}} - \frac{1}{\sqrt{(x^2 + y^2 + (z+Z)^2)}} \right]_{z=0} \quad (2.44)$$

La densité surfacique dans le cas d’une charge proche d’un plan conducteur infini est donc représentée par l’équation suivante :

$$\sigma(x, y, z=0) = \frac{-q_i Z}{2\pi} \left[\frac{1}{(\sqrt{(x^2 + y^2 + Z^2)})^3} \right] \quad (2.45)$$

Le plan de graphène est assimilé à un plan conducteur infini, on peut décrire la distribution de charges portées par les atomes en présence d'une charge ponctuelle q_i , cette distribution de charges sur chaque atome de carbone est donnée par :

$$Q = \int_{\Omega \subset \mathbb{R}^2} \sigma dS \quad \text{avec} \quad \sigma(x, y, z=0) = \frac{-q_i Z}{2\pi} \left[\frac{1}{(\sqrt{x^2 + y^2 + Z^2})^3} \right] \quad (2.46)$$

Avec S , la surface du triangle équilatéral présentée en rouge (Figure 2.18)

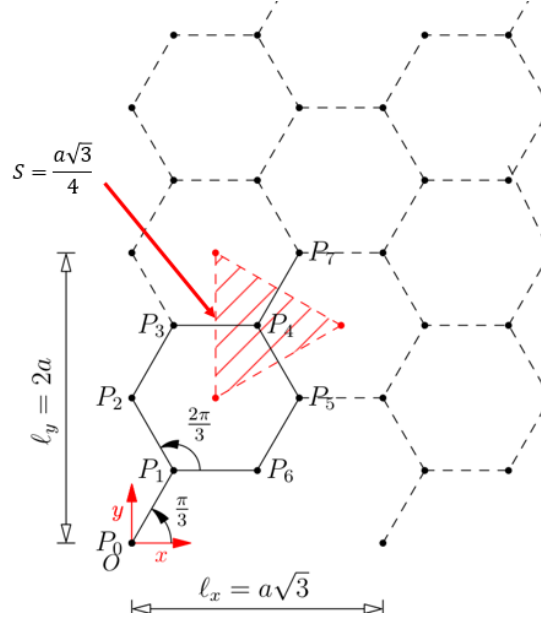


FIGURE 2.18 – Illustration d'un plan de graphène.

Cette procédure permet d'obtenir la charge ponctuelle sur la surface du graphène afin de calculer l'énergie Coulombienne durant le calcul d'adsorption.

Dans le cas des plans conducteurs infinis, il est possible de trouver une solution analytique pour le calcul du champ électrique et de l'énergie. Cependant, dans de nombreux cas, les systèmes physiques sont très complexes, si bien qu'il est extrêmement difficile, voir impossible, de trouver des solutions analytiques. Dans de tels cas, les méthodes numériques sont utilisées pour les calculs des paramètres physiques. Les méthodes numériques appliquées à la résolution de ce type de problème sont la méthode des différences finies (FDM), la méthode des éléments finis (MEF) [Zienkiewicz et al., 2005], la méthode de simulation de charges (CSM) et la méthode des volumes finies (FVM) [Malik, 1989]. Les calculs par la méthode de différences finies et éléments finis conduisent à une discrétisation sur le volume et elles calculent le champ électrique et le potentiel électrique principalement. Le calcul des charges ponctuelles par ces méthodes nécessite donc des intégrations sur la surface. Ces méthodes s'avèrent très lourdes en terme de calcul et moins efficaces. Il existe une solution approchée et relativement rapide dans laquelle les charges ponctuelles sont calculées directement d'une façon non-continue (discrète). Nous pouvons donc calculer directement ces charges et en tenir compte dans le calcul de l'énergie Coulombienne entre les adsorbats et l'adsorbant. C'est la méthode connue sous le nom de méthode de simulation de charge «Charge Simulation Method (CSM)».

b. Méthode de simulation de charge (CSM)

Le calcul des champs électriques nécessite la résolution de l'équation de Laplace et de Poisson avec des conditions aux limites associées. Dans le CSM, le champ électrique est simulé par un champ électrique généré par un certain nombre de charges discrètes fictives, placées en dehors de la région dans laquelle le champ électrique doit être calculé.

Les valeurs attribuées à la charge discrète sont déterminées en satisfaisant les conditions aux limites sur des points de contour bien définis. Cette méthode est basée sur le principe de superposition. Si plusieurs charges discrètes de tout type (point, ligne ou anneau, etc.) sont présentes dans une région, le potentiel électrostatique en un point du contour peut être trouvé en faisant la somme des potentiels résultants de la charge fictive individuelle [Kuffel et al., 2000]. Le choix du type de charge dans l'utilisation du CSM est un facteur très important qui permet d'influencer la précision et le nombre d'étapes de calcul nécessaire. En général, les types de charge les plus couramment utilisés sont la charge ponctuelle, les lignes de charge de longueur infinie ou semi-finie et les charges en anneau [Himadri, 2014].

Une fois que le type des charges fictives et leurs emplacements sont définis, on peut relier le potentiel de contour et les charges fictives sélectionnées selon l'équation suivante [Nishimura et al., 2000] :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1n} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \dots & P_{mn} \end{bmatrix}}_{[P]} \underbrace{\begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \end{bmatrix}}_{[Q]} = \underbrace{\begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_n \end{bmatrix}}_{[V]} \quad (2.47)$$

où $[P]$ est la matrice des coefficients potentiels ($P_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$), $[Q]$ est le vecteur colonne des valeurs des charges inconnues fictives et $[V]$ est le potentiel des points de contours. La présence d'une charge à proximité d'un conducteur ou d'une surface conductrice modifie le champ électrique dans le système, la prise en compte de cette charge est nécessaire. Pour tenir compte de ces charges d'espace connues, avec la méthode de simulation de charge, il suffit de calculer les charges discrètes fictives nécessaires à la simulation du conducteur en présence de cette charge d'espace selon l'Équation (2.48) [Singer et al., 1974].

$$\underbrace{\begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & \dots & P_{1n} \\ P_{21} & P_{22} & \dots & P_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{m1} & P_{m2} & \dots & P_{mn} \end{bmatrix}}_{[P]} \underbrace{\begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \end{bmatrix}}_{[Q]} = \underbrace{\begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_n \end{bmatrix}}_{[V]} - \underbrace{\begin{bmatrix} P_{11_s} & P_{12_s} & \dots & P_{1l_s} \\ P_{21_s} & P_{22_s} & \dots & P_{2l_s} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{n1_s} & P_{n2_s} & \dots & P_{nl_s} \end{bmatrix}}_{[P_s]} \underbrace{\begin{bmatrix} q_{1_s} \\ q_{2_s} \\ \vdots \\ q_{l_s} \end{bmatrix}}_{[Q_s]} \quad (2.48)$$

Avec $[P_s]$ comme matrice des coefficients de potentiel et $[Q_s]$, le vecteur de la charge d'espace.

l_s est le nombre de charges d'espace, n est le nombre de points de contour et m est le nombre de charges fictives. Nous avons utilisé n égal à m dans notre cas.

2.2.4 Conclusion

Cette section a permis de présenter l'ensemble des méthodes utilisées par la suite pour simuler le phénomène d'adsorption, que ce soit l'adsorption mono-moléculaire ou bien binaire. Nous avons choisi la méthode de Monte Carlo Grand Canonique pour décrire le phénomène d'adsorption. Les adsorbats utilisés sont considérés comme rigides, donc seules les interactions intermoléculaires sont calculées en considérant une énergie Coulombienne et un potentiel de van der Waals modélisé par le potentiel de Lennard Jones ou bien par le potentiel de Morse. Pour l'interaction Coulombienne, des modèles analytiques (Méthode des charges images) et numériques (Méthode de simulation de charge) peuvent être utilisés pour le calcul de la distribution de charges sur l'adsorbant. Ceci permet de calculer les énergies Coulombienne non seulement entre les adsorbats, mais aussi entre les adsorbats et l'adsorbant (charges ponctuelles calculées durant les étapes de Monte Carlo). La section suivante est dédiée à la validation du programme Monte Carlo Grand Canonique qui va être utilisé pour simuler le phénomène d'adsorption avec les différents types d'interactions discutés dans ce chapitre.

2.3 Résultats des simulations d'adsorption

Dans cette section nous présenterons l'adsorption du phénol (molécule polaire), après avoir validé l'implémentation de l'algorithme Monte Carlo Grand Canonique à l'aide de plusieurs simulations de compressibilité de molécules considérées comme mono-site⁹ (exemple : He et H₂) ou multi-sites¹⁰ (Exemple CO₂, CH₄ et H₂).

Comme nous l'avons déjà remarqué dans la Section 1.1, différents paramètres peuvent influencer l'adsorption dans les structures carbonées. Pour mettre en valeur certains paramètres de simulation, nous avons étudié l'effet de la mobilité électronique sur l'adsorption dans plusieurs supports carbonés de façon à distinguer les effets dus à la géométrie, la porosité et la présence des groupements de surface.

2.3.1 Validation de l'algorithme Monte Carlo Grand Canonique (GCMC)

Pour valider l'algorithme GCMC, nous avons étudié la compressibilité de certaines molécules simples, qui possèdent ou non des charges partielles sur leurs atomes et qui peuvent être considérées comme des gaz parfaits dans des conditions de pressions de quelques bars : He, CO₂, CH₄ et H₂.

a. Compressibilité des gaz

a.1. Hélium(He)

Pour chaque simulation GCMC, le volume V , la température T et le potentiel chimique μ doivent

9. Modèle 1-site assimile la molécule à une sphère, ce qui néglige l'interaction entre les différents type d'atomes des molécules.

10. Modèle multi-site considère les interactions entre les différents atomes des molécules.

être fixés. La courbe de compressibilité a été obtenue en balayant le potentiel chimique, à température constante dans un volume fixe. Le Tableau 2.3 présente les paramètres d'entrée de simulation.

Température K	Volume Å ³	Potentiel chimique kJ/mol
273.15	50 × 60 × 10	-30.0 ≤ μ ≤ -54.3

TABLEAU 2.3 – Paramètres d'entrée pour la simulation GCMC de la compressibilité de He.

Pour simuler l'interaction entre les atomes d'He dans le cas d'un gaz parfait, nous avons utilisé une interaction nulle entre les atomes, les résultats obtenus (Figure 2.19) de cette simulation sont comparés aux résultats déduits de l'équation des gaz parfaits (Équation (2.49)) :

$$P = \rho \times B_k \times T \quad (2.49)$$

Où, P est la pression en Pa, B_k est la constante de Boltzmann en J/K, ρ est le nombre moyen de molécules par unité de volume en 1/m³ et T est la température en K.

Une loi empirique du gaz d'Hélium a été également utilisée (Équation (2.50)) [Petersen, 1970] :

$$\rho = 0.17623 \times \frac{P}{\left(\frac{T}{T_0}\right)} \times \left[1 + 0.5310^{-3} \times \frac{P}{\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.2}} \right]^{-1} \quad (2.50)$$

Dans l'Équation (2.50), $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$ et ρ est la densité en kg/m³.

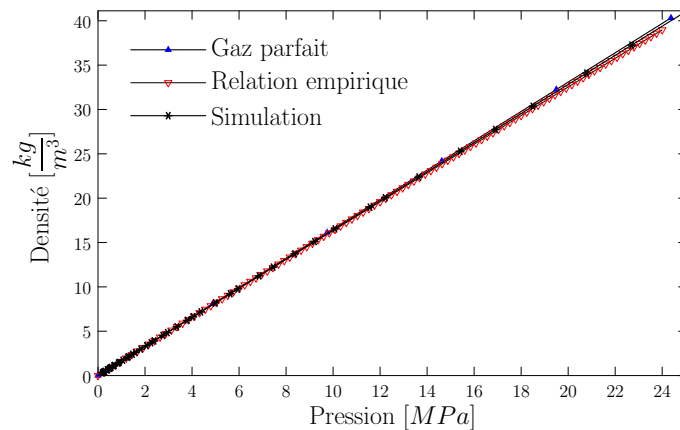


FIGURE 2.19 – Courbes de compressibilité de He (Molécule considérée comme gaz parfait pour la simulation).

Si l'on considère que l'He a le comportement d'un gaz parfait, la compressibilité simulée est bien corrélée avec les résultats déduits de l'approche du gaz parfait pour un domaine large de pression (Figure 2.19). Si l'on considère que He a un comportement réel, une faible interaction entre les atomes modélisée par le potentiel de Lennard Jones peut être considérée dans la simulation. Les paramètres de Lennard Jones pour l'atome de He sont présentés dans le Tableau 2.4.

Type d'atome	ϵ_{ij} K	σ_{ij} Å	Référence
Hélium	10.22	2.556	[Malbrunot et al., 1997]

TABEAU 2.4 – Paramètres de Lennard Jones pour He.

L'équation d'état de van der Waals (Equation (2.51)) est utilisée pour l'obtention de la courbe de compressibilité théorique dans le cas d'un gaz réel :

$$\left(P + \frac{n^2 \times a}{V^2}\right) \times (V - n \times b) = n \times R \times T \quad \text{où} \quad P = \frac{\rho \times B_k \times T}{1 - b \times \rho / N_A} - a \times \left(\frac{\rho}{N_A}\right)^2 \quad (2.51)$$

Les constantes a et b dans l'Équation (2.52) sont caractéristiques du gaz et elles sont indépendantes de la température. Elles sont liées à la température critique T_c et à la pression critique P_c , par :

$$a = \frac{27 \times R^2 \times T_c^2}{64 \times P_c} \quad b = \frac{R \times T_c}{8 \times P_c} \quad (2.52)$$

Pour He, $T_c = 5.19$ K [Atkins et al., 1998], $P_c = 2.26$ atm, $a = 3.4305 \times 10^{-3} \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ et $b = 2.35551 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$.

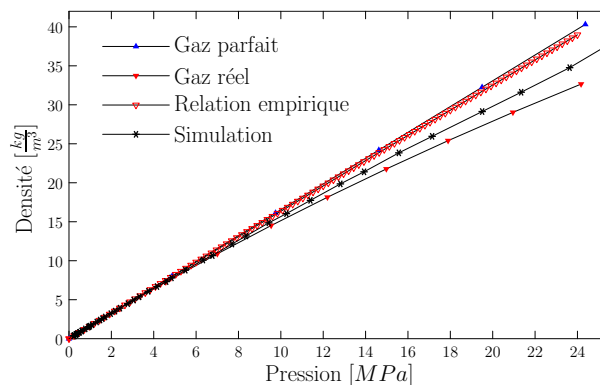


FIGURE 2.20 – Courbe de compressibilité de l'Hélium (Molécule considérée comme un gaz réel).

La Figure 2.20 présente les résultats de la simulation dans le cas réel et les courbes calculées à partir de l'équation des gaz parfaits (Équation (2.49)), l'équation des gaz réels (Équation (2.51)) et une loi empirique pour l'He (Équation (2.50)).

À faible pression (inférieure à 4 MPa), notre simulation se confond avec la courbe qui représente le comportement du gaz parfait. Pour des pressions plus élevées, la simulation se situe entre le comportement du gaz réel et du gaz parfait. Ceci prouve que le programme GCMC permet de bien décrire le comportement de l'Hélium. Nous avons testé aussi le cas des gaz multi-atomiques, avec le modèle **1-site** et avec le modèle **multi-site**.

a.2. Dihydrogène (H_2)

Les paramètres d'entrée de simulation H_2 sont présentés dans le Tableau 2.5. Nous avons considéré cette molécule sous la forme mono-site modélisée par le potentiel de Lennard Jones et sous

forme multi-site (3-site, H — X — H avec X représentant un atome fictif créé pour bien considérer les charges ponctuelles et la neutralité) décrite par le potentiel de Lennard Jones additionné à l'énergie Coulombienne pour prendre en considération les interactions quadripolaires.

Température K	Volume Å ³	Potentiel chimique kJ/mol
293.15	49.7 × 59.0 × 10	-50.0 ≤ μ ≤ -32.0

TABLEAU 2.5 – Paramètres d'entrée pour la simulation GCMC de la compressibilité H₂.

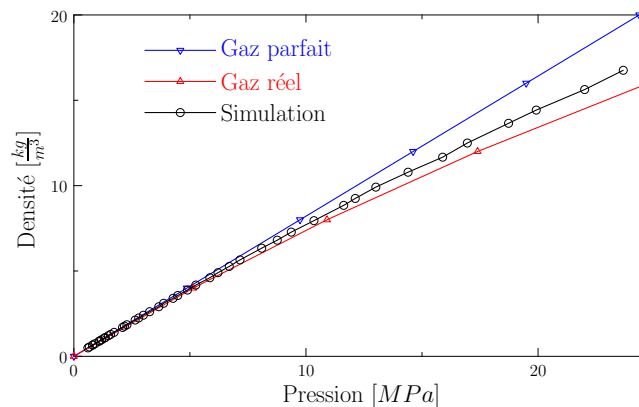


FIGURE 2.21 – Courbes de compressibilité de H₂ (modèle mono-site).

La simulation de la molécule H₂ avec le modèle mono-site (Figure 2.21) donne un comportement identique au modèle multi-site, la simulation a confirmé un comportement de gaz parfait à faible pression, qui tend vers le comportement du gaz réel à des pressions supérieures à 8 MPa ($a = 24.7233 \times 10^3 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 2,66 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [Lide, 2003]). Les simulations H₂ en tant que gaz réel s'accordent avec les résultats théoriques des gaz parfaits et des gaz réels. Même pour des pressions élevées (> 8 MPa), la simulation donne un comportement acceptable pour la validation de ce cas avec l'algorithme GCMC utilisé.

a.3. Méthane (CH₄)

Pour le méthane, nous avons considéré le modèle multi-site avec les paramètres d'interaction présentés dans le Tableau 2.7, la simulation de la compressibilité est réalisée avec les paramètres donnés dans le Tableau 2.8.

Type de modèle	Atome	ϵ_{ij} K	σ_{ij} Å	q e	Références
mono-site	H ₂	36.7	2.958		[Darkrim et al., 2000]
multi-site	H	10.06	2	1	[Morris et al., 1996]
	X	0	0	-2	

TABLEAU 2.6 – Paramètre des potentiels pour la molécule Dihydrogène

Molécules	Atome	ϵ_{ij} K	σ_{ij} Å	q e	Références
CH ₄	C	51.1955	3.35	-0.572	[Alavi et al., 2007; Murad and Gubbins, 1978]
	H	8.6308	2.61	0.143	

TABLEAU 2.7 – Paramètres du potentiel CH₄.

Température K	Volume Å ³	Potentiel chimique kJ/mol
298.15	40 × 40 × 40	-66.7 ≤ μ ≤ -60.0

TABLEAU 2.8 – Paramètres d’entrée pour la simulation GCMC de la compressibilité CH₄.

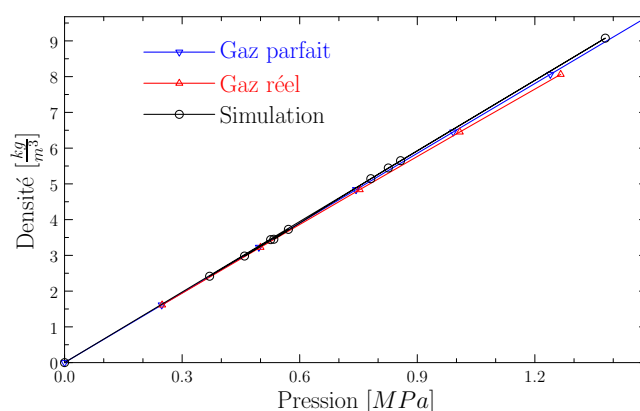


FIGURE 2.22 – Courbes de compressibilité de CH₄ (modèle multi-site).

Dans le domaine de pression étudié (autour de la pression atmosphérique), la simulation en tant que gaz réel s’accorde avec les résultats théoriques des gaz parfaits et des gaz réels ($a = 0.2283 \times \text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ et $b = 4.278 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$). Ce qui montre la validité de notre algorithme GCMC dans le cas d’une molécule apolaire. Nous avons également trouvé le même résultat avec un modèle mono-site (méthode OPLS [Jorgensen et al., 1983]).

a.4. Dioxyde de carbone (CO₂)

La simulation de la compressibilité de CO₂ a été réalisée avec le modèle à 3-site (O=C=O) avec les paramètres cités dans le Tableau 2.9 et les paramètres donnés dans le Tableau 2.10.

Molécules	Atome	ϵ_{ij} K	σ_{ij} Å	q e	Référence
CO ₂ (O=C=O)	C	27	2.8	0.7	[Potoff and Siepmann, 2001]
	O	79	3.05	-0.35	

TABLEAU 2.9 – Paramètres du potentiels CO₂ selon le champ de force TraPPE.

Température K	Volume Å ³	Potentiel chimique kJ/mol
298.15	50 × 60 × 10	-74.0 ≤ μ ≤ -40.0

TABLEAU 2.10 – Paramètres d’entrée pour la simulation GCMC de la compressibilité CO₂.

La simulation de CO₂ (Figure 2.23) s’accorde bien avec l’équation des gaz parfaits au voisinage de la pression atmosphérique. Dans des pressions supérieures à 0.6 MPa, la courbe simulée donne des densités supérieures au cas des gaz parfaits et des gaz réels (van der Waals, $a = 0.364 \text{ J m}^3/\text{mol}^2$ et $b = 4.267 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ [Atkins et al., 1998]). D’après Touret et al., à l’état gazeux les interactions quadripôle-quadripôle peuvent dimériser les molécules de CO₂, ce qui donne une densité élevée à forte pression, d’où la complexité d’obtenir l’équation d’état du CO₂ à des pressions élevées [Touret and Bottinga, 1979].

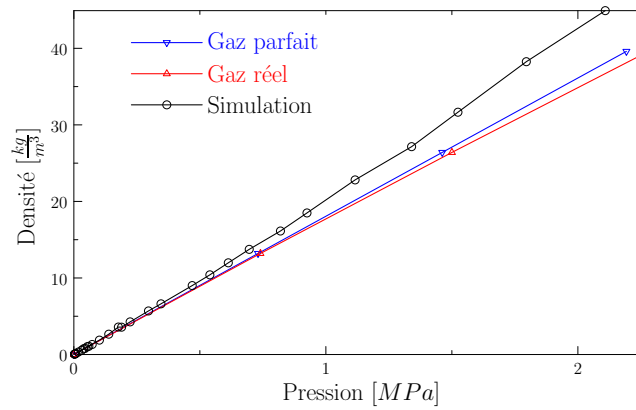


FIGURE 2.23 – Courbes de compressibilité de CO_2 (modèle multi-site).

Finalement les simulations effectuées dans le cas mono-site et multi-site à des pressions atmosphériques donnent un comportement de gaz parfait. Quand la pression augmente, la simulation tend vers le cas des gaz réels.

Les simulations réalisées dans cette section montrent bien que le programme GCMC reproduit correctement le comportement des gaz en compressibilité sans la présence des adsorbants. Nous avons également validé le programme GCMC en présence des adsorbants dans le cas de l'isotherme d'azote pour un carbone microporeux désordonné dans la Section 4.1.

2.3.2 Adsorption sur des carbones microporeux

Avant d'entamer la problématique de l'adsorption en milieu aqueux, nous allons présenter des résultats d'adsorption à l'état gazeux, avec l'idée d'étudier l'effet de la mobilité électronique du support, en distinguant les effets dues à la taille et à la géométrie des pores, les groupes de surface ainsi que la polarité de l'adsorbat. L'adsorption est effectuée sur des carbones lamellaires modèles et dans des carbones désordonnés. Pour chaque paramètre étudié, le nombre des molécules adsorbées, leur orientations et les interactions mises en jeu sont analysées et discutées.

Les structures étudiées dans cette partie sont :

- L-10 (Figure 2.24a) : empilements lamellaires de graphène, avec un espace inter-feuillet de 10 Å.
- L-6.5 (Figure 2.24b) : empilements lamellaires de graphène, avec un espace inter-feuillet de 6.5 Å.
- CS-EDIP-30 (Figures 2.8a et 2.24c) : structure atomique reconstruite par HRMC avec le champ de force EDIP, dans une boîte de simulation de 30 Å.
- CS-EA-30 (Figures 2.8d et 2.24d) : structure atomique reconstruite par HRMC avec le champ de force Erhart-Albe, dans une boîte de simulation de 30 Å.
- L-7.35 (Figure 2.24e) : empilements lamellaires de graphène, avec un espace inter feuillet de 7.35 Å.

Pour les L-10 et L-6.5, la zone encadrée en pointillés correspond à la boîte de simulation utilisée.

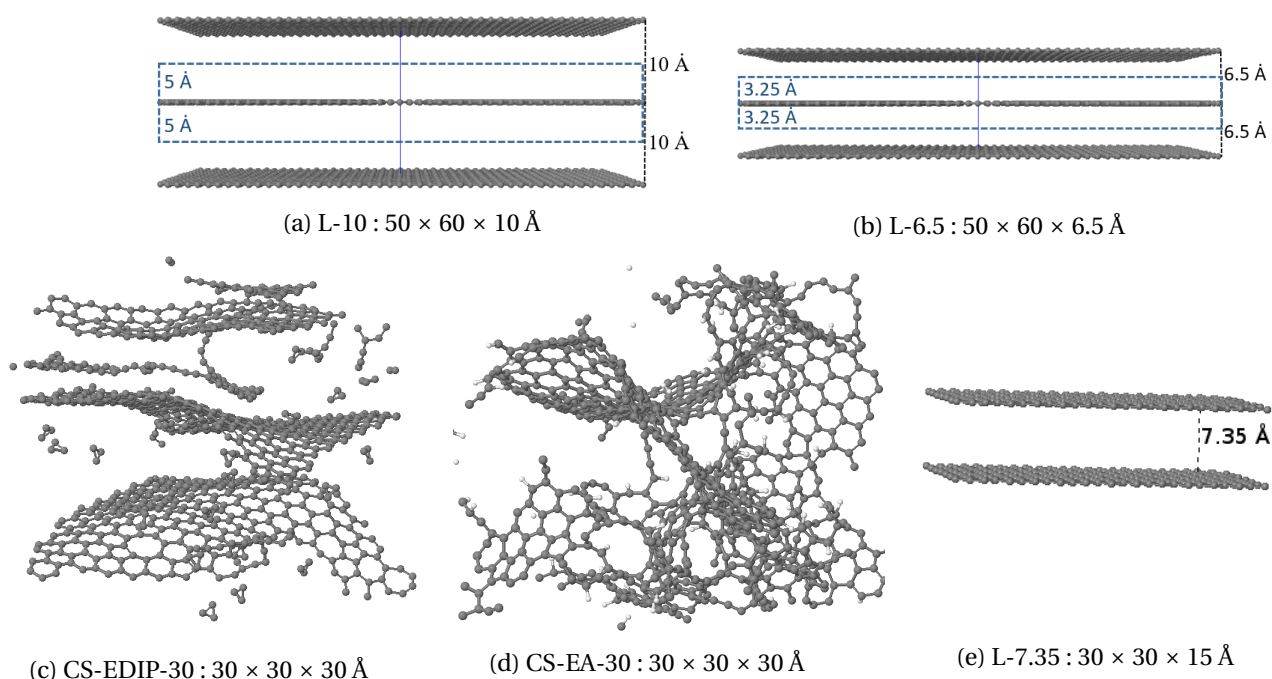


FIGURE 2.24 – Structures utilisées comme support d'adsorption.

2.3.2.1 Adsorption sur des supports carbonés sans mobilité électronique

a. Adsorption sur des carbonés lamellaires

a.1. Effet de la largeur des pores

Pour mettre en évidence l'effet de la taille des pores sur les propriétés d'adsorption, nous avons simulé l'adsorption du phénol (Figure 2.25) dans un pore lamellaire de 10 Å (L-10, Figure 2.24a) et 6.5 Å (L-6.5, Figure 2.24b). Avec les conditions périodiques utilisées, il suffit de considérer un seul plan de graphène au milieu avec deux demi-hauteurs de pores au dessus et en dessous. Les différents paramètres de simulation GCMC sont regroupés dans le Tableau 2.11. A partir du programme que nous avons implémenté, plusieurs potentiels peuvent être utilisés pour décrire l'interaction adsorbat-adsorbat (Guest-Guest) et adsorbat-adsorbant (Guest-Host).

Pression	Température	Potentiel chimique	Distance de coupure vdW	Distance de coupure électrostatique	Nombre d'itérations pour l'équilibre	Nombre total d'itérations
47 Pa	293.15 K	-61.0036 kJ/mol	35 Å	35 Å	5.76×10^8	5.76×10^9

TABLEAU 2.11 – Données d'entrée appliquées pour les simulations GCMC.

Pour examiner cet effet, nous étudions l'adsorption en calculant l'énergie potentielle à partir de l'interaction de van der Waals (vdW) modélisée par le potentiel de Lennard Jones et les interactions électrostatiques (Équation (2.53)). Dans ce calcul, nous allons tenir compte des interactions électrostatiques entre les adsorbats uniquement (Équation (2.54)). Les paramètres d'interaction sont présentés dans le Tableau 2.12.

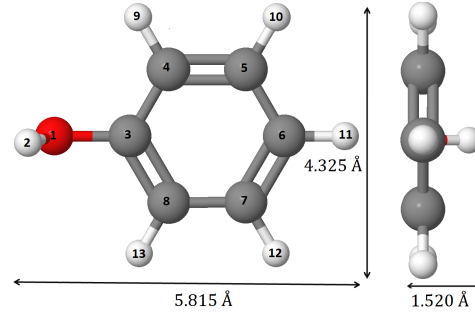


FIGURE 2.25 – Représentation de la molécule de phénol (atome 1 = oxygène, atomes 2,9-13 = hydrogène et atomes 3-8 = carbone).

$$U_{\text{Totale}}(r) = U_{\text{vdW}} + U_{\text{Coul}} = U_{\text{vdW}} + \overbrace{U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Guest}} + U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Host}}}^{\text{Guest-Host et Guest-Guest}} \quad (2.53)$$

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_{i>j} \frac{q_i^G q_j^G}{r_{ij}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_{i>j} \frac{q_i^G q_j^H}{r_{ij}}$$

Avec q_i^G et q_j^G , les charges des atomes d'adsorbats ainsi que q_j^H , la charge sur l'atome d'adsorbant.

$$U(r) = U_{\text{LJ}} + U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Guest}} = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^m 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{1}{4\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_{i>j} \frac{q_i^G q_j^G}{r_{ij}} \quad (2.54)$$

q_i^G et q_j^G sont les charges portées par les atomes des molécules d'adsorbats.

Dans toutes les simulations GCMC réalisées, le nombre d'itérations pour l'équilibre et dix fois moins que le nombre total d'itérations MC.

Les paramètres de Lennard Jones pour le carbone lamellaire : $\sigma_{\text{C-C}} : 3.4 \text{ Å}$, $\epsilon_{\text{C-C}} : 28 \text{ K}$ [Farmahini et al., 2013].

Numéro d'atome	Type d'atome	$\sigma \text{ Å}$	$\epsilon \text{ K}$	qe
1	O	3.07	78.18	-0.6400
2	H	0.00	0.00	+0.4400
3	C	3.55	35.36	+0.5400
4-8	C	3.55	35.36	-0.4125
5-7	C	3.55	35.36	-0.0300
6	C	3.55	35.36	-0.3000
9-13	H	2.42	15.15	+0.2000
10-12	H	2.42	15.15	+0.1430
11	H	2.42	15.15	+0.1590

TABEAU 2.12 – Paramètres du potentiel de Lennard Jones et les charges ponctuelles de la molécule de phénol illustré dans la Figure 2.25 [Mooney et al., 1998; Wiśniewski et al., 2015].

a.2. Résultats de simulation

Dans une boîte $\ell_x=50 \text{ \AA} \times \ell_y=60 \text{ \AA} \times \ell_z=10 \text{ \AA}$ (largeur de pores = $10 \text{ \AA}$), la configuration finale obtenue est présentée dans la Figure 2.26. Les résultats quantitatifs sont résumés dans le Tableau 2.13.

Largeur de pore	$\langle E \rangle$ kJ/mol	$\langle N \rangle$	$\langle \text{Chaleur isostérique} \rangle$ kJ/mol
$10 \text{ \AA}$	-73.6	102	119.8

TABLEAU 2.13 – Résultats de la simulation d'adsorption du phénol (largeur de pores = $10 \text{ \AA}$).

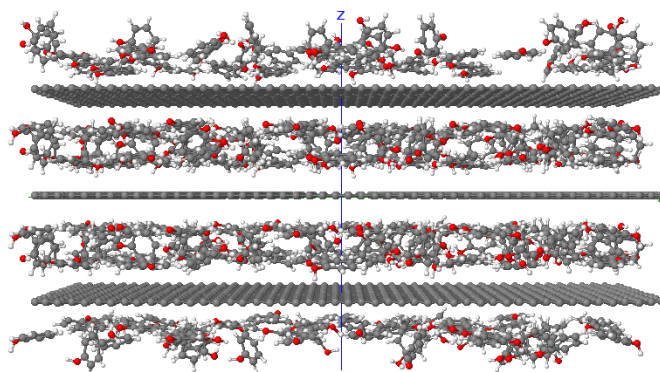


FIGURE 2.26 – Snapshot d'adsorption du phénol dans un empilement de graphène (largeur de pore = $10 \text{ \AA}$), représentation via le logiciel jmol (<http://jmol.sourceforge.net>).

Dans un pore de $10 \text{ \AA}$, un nombre important de molécules de phénol est adsorbé, l'énergie du système est élevée par rapport à la grandeur des interactions de van der Waals observée dans la littérature ce qui montre des interactions fortes entre les adsorbats. Par contre, le phénol ne s'adsorbe pas dans un pore de $6.5 \text{ \AA}$ (voir la Figure 2.27b pour $\mu = 61 \text{ kJ/mol}$).

Pour mieux comprendre l'effet de la taille des pores, nous traçons l'isotherme d'adsorption représentée par la densité du phénol en fonction du paramètre d'Adams (B) et du potentiel chimique (μ) pour une largeur de pore de $10 \text{ \AA}$ (Figure 2.27a) et $6.5 \text{ \AA}$ (Figure 2.27b).

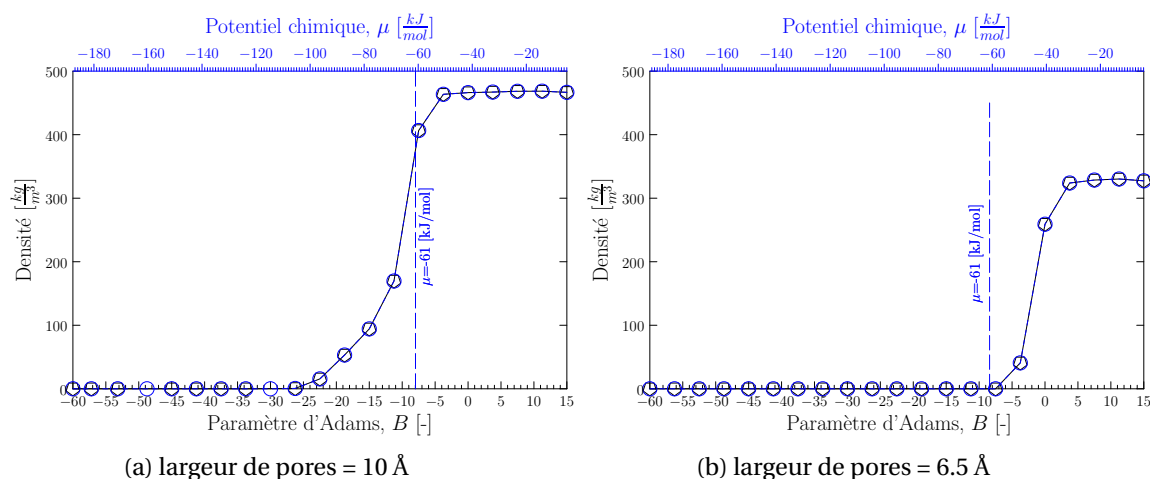


FIGURE 2.27 – Densité du phénol adsorbé en fonction du paramètre d'Adams et du potentiel chimique.

L'isotherme d'adsorption montre que la densité de molécules adsorbées est affectée par la taille des pores, la densité maximale du phénol est plus élevée dans le cas des pores de 10 Å (466 kg/m³ par rapport à 327 kg/m³), ainsi le domaine de pression et de température représenté dans le potentiel chimique est plus large dans un pore de 10 Å, ce qui signifie que l'adsorption de phénol est possible dans un vaste domaine pour le paramètre d'Adams et le potentiel chimique.

b. Adsorption sur des carbones désordonnés activés

En utilisant des structures atomiques reconstruites par HRMC avec le champ de force EDIP (CS-EDIP-30, Figure 2.24c) et avec le champ de force Erhart-Albe (CS-EA-30, Figure 2.24d) de taille 30 Å × 30 Å × 30 Å, l'effet de la taille des pores et l'effet des groupements de surface de l'adsorbant et de la polarité d'adsorbat ont été étudiés. Une comparaison dans les mêmes conditions de simulation avec une structure lamellaire (L-7.35) de taille 30 Å × 30 Å × 15 Å (Figure 2.24e avec $\Delta = 7.35$ Å) est effectuée. Il est important de mentionner que nous avons choisi deux types de structures différentes, avec des surfaces spécifiques d'environ 1500 m²/g pour les carbones désordonnés (CS1000a) et de 530 m²/g pour la structure lamellaire (voir Figure 2.3 dans la page 51).

b.1. Paramètres d'adsorption

Pour pouvoir comparer l'adsorption du phénol sur des structures de géométries différentes, nous avons utilisé un potentiel chimique fixe. Les paramètres de simulation utilisés sont présentés dans le Tableau 2.14.

Température	Potentiel chimique	Nombre d'itérations
298.15 K	-32.7 kJ/mol [Barin and Platzki, 1995]	3.36×10^7

TABLEAU 2.14 – Paramètres de simulation GCMC : Adsorption du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35.

Le potentiel d'interaction employé correspond à la sommation de la contribution de l'interactions de van der Waals (adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant) modélisée par le potentiel de Lennard Jones et une énergie Coulombienne entre les adsorbats (Équation (2.54)).

Les paramètres de Lennard Jones pour le carbone désordonné sont : σ_{C-C} : 3.4 Å , ϵ_{C-C} : 36.5 K [Farmahini et al., 2013]. Pour CS-EA-30 (Champ de force d'Erhart-Albe), nous avons utilisé des paramètres de Lennard Jones nuls pour les atomes d'hydrogène (Host) liés aux atomes de carbone. Pour les atomes d'hydrogène non liés au carbone, nous avons utilisé σ_{H-H} : 2 Å, ϵ_{H-H} : 10.0645 K [Morris et al., 1996] .

b.2. Résultats de simulation

Les caractéristiques d'adsorption sont données dans le Tableau 2.15. Visiblement, l'énergie qui caractérise l'adsorption montre des interactions plus fortes du phénol avec les structures lamellaires graphitiques. Concernant les quantités adsorbées, une légère différence est obtenue au niveau de la densité du phénol dans les trois types de structures, même si la surface spécifique de la L-7.35 est quatre fois plus faible que les structures CS-EDIP-30 et CS-EA-30. On voit bien que la géométrie

de la surface a aussi un rôle important.

Structure	CS-EDIP-30	CS-EA-30	L-7.35
Surface spécifique m^2/g	2173	2445	520
$\langle E \rangle$ kJ/mol	-67.5	-66.0	-102.0
$\langle N \rangle$	65.5	68.4	30.8
Densité kg/m^3	378	396	371
$\langle \text{Chaleur isostérique} \rangle$ kJ/mol	105.0	111.3	150.0

TABEAU 2.15 – Paramètres obtenus lors de l'adsorption GCMC du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35.

Cependant, entre les structures CS-EDIP-30 et CS-EA-30, l'adsorption est plus importante dans la structure qui possède une surface spécifique plus grande. Ce qui montre que pour des géométries désordonnées, la surface spécifique peut influencer l'adsorption.

Sur la Figure 2.28, nous présentons les configurations finales du phénol adsorbé dans trois différentes structures de carbone, deux structures désordonnées et une structure lamellaire.

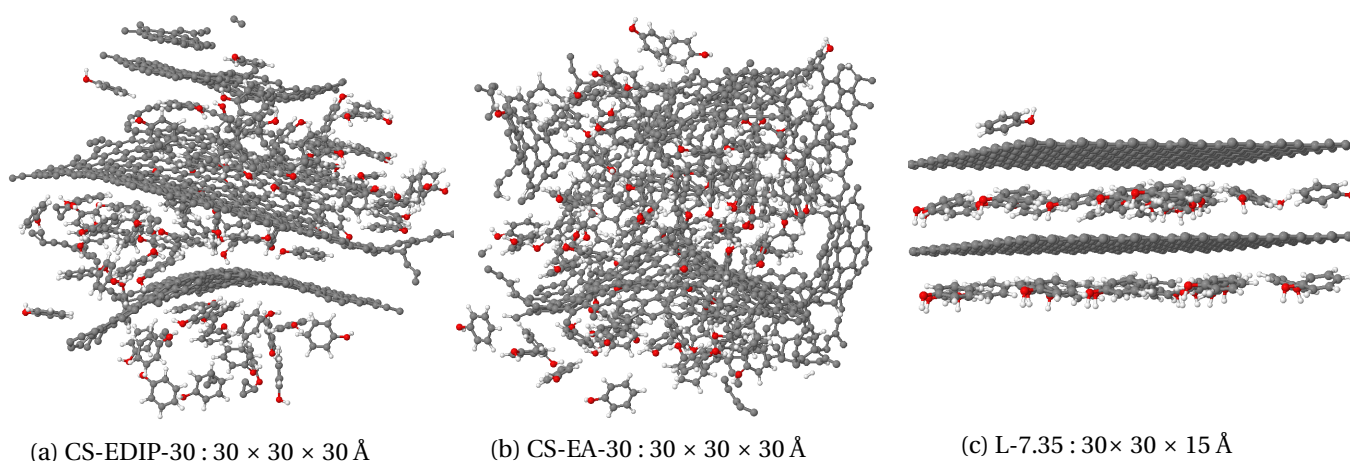


FIGURE 2.28 – Snapshot d'adsorption du phénol dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35.

Le comportement de l'adsorption est totalement différent entre les deux types de structure. Nous avons déterminé les fonctions de distribution de paires entre l'oxygène et l'hydrogène du groupement OH de la molécule de phénol avec le carbone adsorbant (Figure 2.29) et les profils de densité de la position centrale de la molécule de phénol dans la Figure 2.30.

Les distances 2.9 Å, 2.9 Å et 3.3 Å (Figure 2.29a) sont les distances minimales obtenues entre l'oxygène de la molécule de phénol et le carbone adsorbant dans les structures CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35, respectivement. Ainsi que 2.1 Å, 2.3 Å et 2.3 Å (Figure 2.29b) entre l'hydrogène du groupement OH de la molécule de phénol et le carbone de CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35, respectivement. Sachant qu'il existe des atomes d'hydrogène sur la surface de CS-EA-30, la distance minimale entre l'hydrogène (Host) et l'hydrogène (Guest) est égale 1.5 Å. Cette très faible distance due à l'interaction nulle entre l'hydrogène (Host) et le phénol du groupement OH (Tableau 2.12). D'où la nécessité de considérer l'interaction Coulombienne entre adsorbat et adsorbant pour vérifier ce comportement.

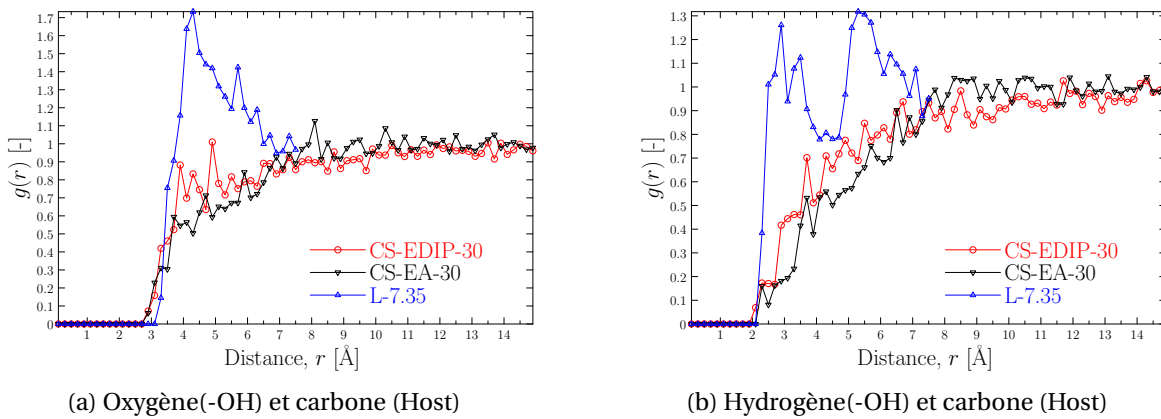


FIGURE 2.29 – Fonction de corrélation de paires multi-composant entre carbone (Host) et a) Oxygène et b) Hydrogène de liaison O–H.

Même si CS-EDIP-30 convient plus à des géométries de pores en fente par rapport à CS-EA-30, d'après les profils de densités de ces deux structures (Figure 2.30), il n'y a pas une différence majeure au niveau de l'arrangement des molécules de phénol, contrairement à l'adsorption du phénol dans la structure lamellaire où les molécules sont adsorbées selon une seule couche. Ce qui montre que la distribution en taille des pores est le paramètre qui contrôle le comportement d'adsorption dans ces cas.

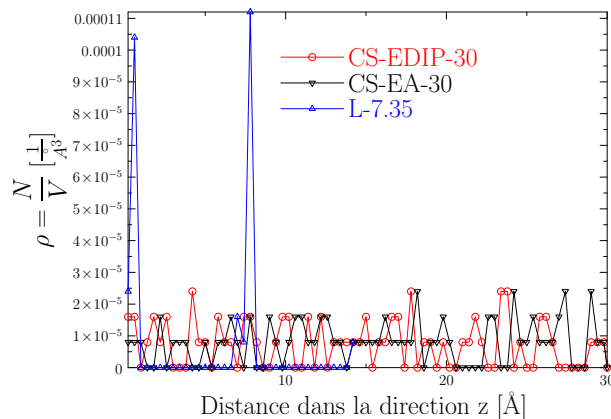


FIGURE 2.30 – Profil de densité dans la direction z pour les trois structures étudiées.

En comparant les trois structures de carbone, on peut conclure que l'adsorption du phénol dépend non seulement de la géométrie des pores mais aussi la distribution en taille de la porosité en liaison avec la surface spécifique.

Pour voir le rôle de la polarité du phénol sur le phénomène d'adsorption, nous avons simulé l'adsorption sans considérer l'électronégativité du phénol, c'est à dire seulement avec l'interaction de van der Waals, le Tableau 2.16 présente les résultats d'adsorption dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35 obtenues.

Par rapport à la prise en compte des interactions des adsorbats en présence des nuages électroniques de chaque atome de la molécule (Tableau 2.15), plus de molécules de phénol ont été obtenues avec une énergie moins stable et une chaleur d'adsorption plus faible, ce qui montre que la polarité de la molécule contrôle la stabilité du système et les quantités adsorbées. Dans le

cas du phénol, un impact négatif est constaté, ce qui montre une répulsion entre les adsorbats jusqu'à la minimisation du système (Tableau 2.16).

Structure	CS-EDIP-30	CS-EA-30	L-7.35
Surface spécifique m^2/g	2173	2445	520
$\langle E \rangle$ kJ/mol	-49.9	-53.2	-78.17
$\langle N \rangle$	94.2	96.0	34.8
Densité kg/m^3	545	555	419
$\langle \text{Chaleur isostérique} \rangle$ kJ/mol	62.1	72.4	91.8

TABEAU 2.16 – Simulations d'adsorption du phénol (adsorbat apolaire) dans CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35.

Dans l'Annexe B.1, nous avons présenté l'adsorption du CO_2 avec le même potentiel d'énergie, dans les structures CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35. Nous avons constaté que la géométrie de l'adsorbant influence plus l'adsorption des molécules de CO_2 que la surface spécifique et la distribution en taille des pores et que considérer la polarité de l'adsorbat diminue les quantités adsorbées de CO_2 .

2.3.2.2 Adsorption sur des supports carbonés avec mobilité électronique

Pour mettre en exergue l'effet de la mobilité électronique des carbones adsorbants, nous avons étudié l'adsorption du phénol dans des carbones lamellaires, avec des espaces de 10 Å (Figure 2.24a) et sur des carbones désordonnés (CS-EDIP-30 et CS-EA-30) en tenant en compte de l'interaction Coulombienne entre adsorbat (Guest) et adsorbant (Host) en plus de l'interaction Coulombienne entre les adsorbats (Guest-Guest).

a. Adsorption sur des carbones lamellaires

Le graphène a une conductivité électrique élevée qui est due au mouvement des électrons libres¹¹. La présence d'une charge électrostatique à côté d'un tel conducteur modifie la répartition de ces électrons, et donc le champ électrique autour des plans conducteurs. Numériquement, la mobilité électronique sur la surface du carbone adsorbant est modélisée par la distribution des charges discrètes sur chaque atome de carbone dans le cas de notre étude.

Pour connaître l'effet de la mobilité électronique sur l'adsorption, nous avons divisé l'énergie totale d'interaction par l'énergie entre les adsorbats et entre adsorbant-adsorbat (Équation (2.53), page 82).

L'interaction Coulombienne est largement utilisée dans le phénomène d'adsorption (système nanométrique), ainsi qu'en électricité (système macroscopique). De la même manière, on peut utiliser la méthode des charges images afin de calculer les charges sur les surfaces conductrices, ou bien pour avoir l'énergie d'interaction comme dans l'étude de [Takaé and Onuki, 2015]. Pour calculer l'interaction électrostatique adsorbant-adsorbat, dans le cas de charges d'adsorbats proche d'un plan de graphène ou d'empilements de graphène, la méthode des charges image peut servir (Section 2.2), en appliquant deux hypothèses. Premièrement, la formule énergétique du

11. Les électrons de conduction se déplacent beaucoup plus rapidement que les électrons qui circulent dans les métaux et les semi-conducteurs habituellement.

plan conducteur infini peut être appliquée pour les plans conducteurs périodiques finis, en utilisant des conditions périodiques. Deuxièmement, le principe de superposition peut être appliqué à n'importe quelle charge ponctuelle dans la boîte de simulation (les équations électrostatiques se comportent de façon linéaire). L'interaction électrostatique entre l'adsorbat et l'adsorbant peut être réécrite comme :

- Cas 1 : Interaction des charges avec un seul plan conducteur infini [Griffiths, 2013] :

$$U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Host}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_H \sum_G \frac{q^G q^H}{r_{GH}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^{ng} \sum_{j=1}^{ngatom} -\frac{1}{2} \frac{(q_{ij}^G)^2}{(2Z_{ij})} \right) \quad (2.55)$$

Avec ng , le nombre d'adsorbats et $ngatom$ le nombre d'atomes dans chaque adsorbat.

- Cas 2 : Interaction des charges avec deux plans parallèles infinis séparés par une distance Δ [Takae and Onuki, 2013, 2015] :

$$U_{\text{Coul}}^{\text{Guest-Host}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_H \sum_G \frac{q^G q^H}{r_{GH}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\sum_{i=1}^{ng} \sum_{j=1}^{ngatom} -\frac{q_{ij}^2}{4} \left[\frac{1}{Z_{ij}} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Z_{ij}}{(n\Delta)^2 - Z_{ij}^2} \right] \right) \quad (2.56)$$

Pour le calcul des interactions phénol-carbone lamellaire et phénol-phénol, nous avons utilisé comme potentiel de van der Waals, le potentiel de Lennard Jones, dans un premier temps et le potentiel de AIREBO-M (Morse) [O'Connor et al., 2015] dans un deuxième temps. Concernant l'interaction Coulombienne entre les adsorbats et le carbone lamellaire, nous les avons calculé premièrement entre les molécules de phénol et un seul plan de graphène et deuxièmement entre les charges du phénol et deux plans conducteurs parallèles infinis.

Concernant les paramètres de simulation, ils sont les mêmes que les conditions présentées dans le Tableau 2.11.

Les données d'entrée AIREBO-M (Morse) sont déterminées à partir de l'ajustement de la courbe du potentiel de Lennard-Jones dans une plage de distance intramoléculaire comprise entre σ et 2σ (Figure 2.31). Ces paramètres d'entrée du potentiel AIREBO-M sont résumés dans le Tableau 2.17. L'idée de l'ajustement vient du fait qu'il n'existe pas les paramètres AIREBO-M pour le phénol dans la littérature. De plus, l'utilisation de cette méthode, nous permet de vérifier le comportement d'adsorption pour les cas dans lesquels la distance entre les atomes est assez faible (répulsion élevée).

Numéro d'atome	Type d'atome	$\alpha \text{ \AA}^{-1}$	D K	$x_o \text{ \AA}$
1	O	2.25	82.00	3.348
2	H	0.00	0.00	0.00
3	C	1.92	37.86	3.87
4-8	C	1.92	37.86	3.87
5-7	C	1.92	37.86	3.87
6	C	1.92	37.86	3.87
9-13	H	2.85	16.04	2.64
10-12	H	2.85	16.04	2.64
11	H	2.85	16.04	2.64

TABLEAU 2.17 – Paramètres du potentiels AIREBO-M (Morse) pour la molécule de phénol.

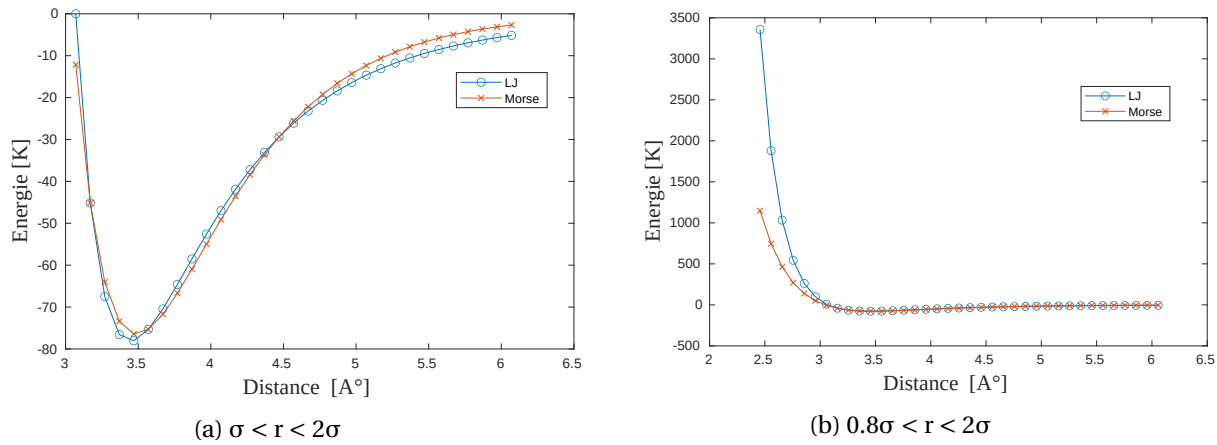


FIGURE 2.31 – Ajustement de la courbe du potentiel de Lennard-Jones de l'atome d'oxygène de la molécule de phénol en utilisant le potentiel AIREBO-M (Morse).

Pour les atomes de carbone adsorbant, les paramètres AIREBO-M (Morse) égaux : $D_{C-C} = 27.1$ K, $\alpha_{C-C} = 1.4 \text{ Å}^{-1}$ et $x_{0C-C} = 3.8 \text{ Å}$.

Les paramètres de simulation sont présentés dans le Tableau 2.11, les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.18, Pour le cas 2 (deux plans conducteurs parallèles infinis), 100 charges d'images ont été utilisés ce qui correspond à $n=100$ dans l'Équation (2.56).

Cas	Paramètres thermodynamiques	Lennard Jones	Morse
1	$\langle E \rangle$ kJ/mol	234.9	230.1
	$\langle N \rangle$	115.7	116.1
	$\langle \text{Chaleur isostérique} \rangle$ kJ/mol	275.2	307.6
2	$\langle E \rangle$ kJ/mol	181.3	176.2
	$\langle N \rangle$	115.9	116.7
	$\langle \text{Chaleur isostérique} \rangle$ kJ/mol	222.4	240.4

TABLEAU 2.18 – Simulations d'adsorption du phénol dans un pore 10 Å : paramètre obtenus

Les potentiels AIREBO-M (Morse) et Lennard Jones fournissent quasiment les mêmes résultats d'énergie moyenne du système ainsi que le même nombre moyen de molécules adsorbées (Tableau 2.18). Cela montre que l'impact de la conductivité des empilements de graphène est plus élevé que l'interaction de van der Waals. En effet, la conductivité domine quelle que soit l'énergie potentielle du modèle utilisé pour les calculs des interactions de van der Waals. D'autre part la formule du potentiel AIREBO-M et ses règles de mélange ralentissent les calculs. Le calcul obtenu par le potentiel AIREBO-M dans notre code est trois fois plus lent que le potentiel de Lennard Jones. Par conséquent, nous nous concentrons sur le potentiel de Lennard Jones pour le reste des simulations. La Figure 2.32 présente les snapshots d'adsorption obtenus avec le potentiel de Lennard Jones.

Entre le cas 1 et le cas 2, on a presque le même nombre de molécules adsorbées mais moins d'énergie pour le cas 2.

Une énergie plus stable est obtenue pour le cas 1 et 2 (avec interaction Coulombienne) (Tableau 2.13, Tableau 2.18), ce qui montre une contribution importante de la conductivité dans la minimisation

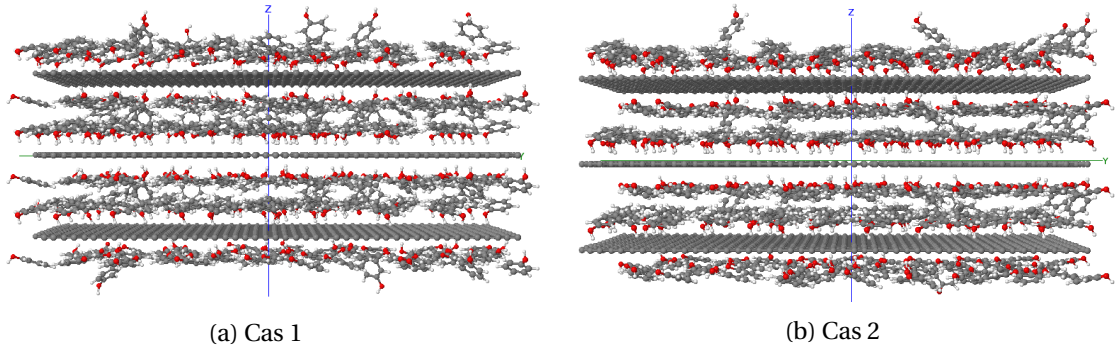


FIGURE 2.32 – Snapshots d’adsorption de phénol dans des empilements de graphène avec le potentiel de Lennard Jones (pore = 10 Å).

de l’énergie du système.

Sur la Figure 2.33, la fonction de distribution de paires multi-composant des atomes d’oxygène et d’hydrogène de la liaison O–H dans la molécule de phénol et le carbone du feuillet de graphène sont tracées.

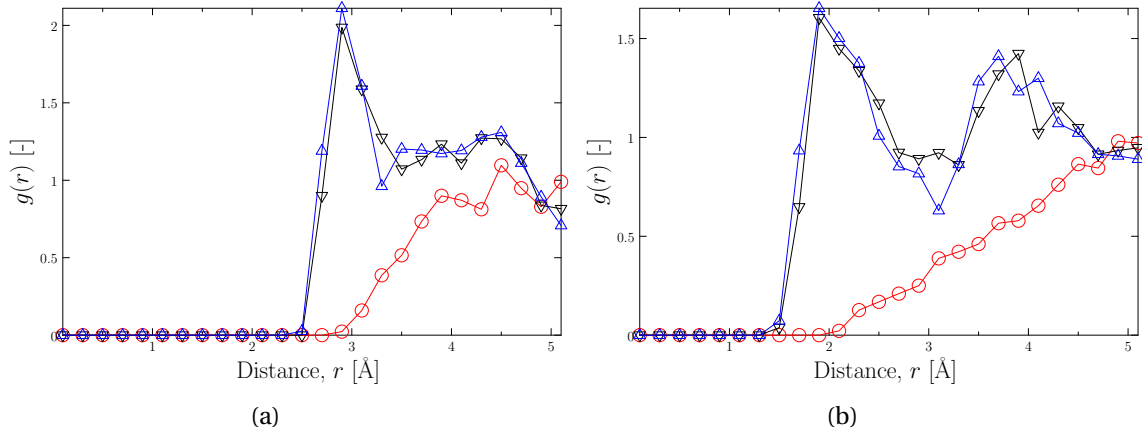


FIGURE 2.33 – Fonction de distribution de paires multi-composant (pores de 10 Å) entre a) Oxygène de liaison O–H et carbone de plan de graphène, b) Hydrogène de liaison O–H et carbone de plan de graphène, avec $\bigcirc$: $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G}$ (Sans mobilité électronique), ∇ : $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G} + U_{Coul}^{G-H}$ (Cas 1) et $\triangle$: $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G} + U_{Coul}^{G-H}$ (Cas 2) .

D’après les Figures 2.33a et 2.33b , la distance entre la liaison O–H et le carbone du graphène est plus petite quand la mobilité électronique est prise en compte dans le calcul de l’interaction Coulombienne entre adsorbat et adsorbant. La distance minimale entre l’oxygène et le carbone et entre l’hydrogène et le carbone est égale à 2.7 Å sur la Figure 2.33a et 1.7 Å sur la Figure 2.33b, respectivement.

Sur la Figure 2.34, les profils de densité des atomes d’oxygène et d’hydrogène dans la liaison O-H des molécules de phénol sont tracés. La ligne pointillée au milieu dans les Figures 2.34a et 2.34b indique la position du plan de graphène.

Comme le montre la Figure 2.34a, le profil de densité d’oxygène montre deux couches d’oxygène bien définies pour le cas 1 et le cas 2. Si l’interaction n’est pas prise en compte, le profil de densité montre que l’oxygène est plus largement distribué le long de l’axe z.

Pour l’hydrogène (Figure 2.34b), l’histogramme indique la présence d’un atome d’hydrogène à deux positions, l’une très proche du plan de graphène et la seconde dans le sens opposé, ce qui

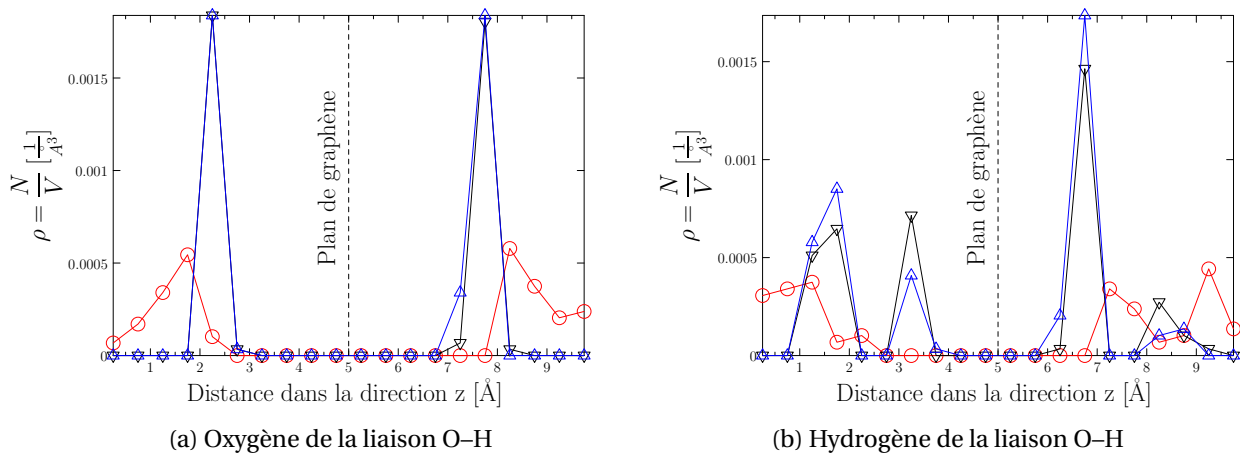


FIGURE 2.34 – Profil de densité dans la direction z (normale à la feuille de graphène), avec $\circ$: $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G}$ (Sans mobilité électronique), ∇ : $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G} + U_{Coul}^{G-H}$ (Cas 1) et $\triangle$: $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G} + U_{Coul}^{G-H}$ (Cas 2) .

indique l'existence de deux configurations minimisant l'énergie du système. Ceci peut être du au fait qu'il n'y a pas d'interactions de van der Waals entre l'atome d'hydrogène et le reste du système moléculaire car le paramètre de potentiel de Lennard Jones pour l'atome d'hydrogène est nul [Mooney et al., 1998].

Pour analyser plus en profondeur l'impact de la conductivité du graphène sur les orientations des molécules d'adsorbat, les orientations angulaires de la liaison O–C dans la molécule de phénol ont été étudiées. L'orientation angulaire de O–C par rapport à l'axe z (axe normal à la feuille de graphène) est présentée sur la Figure 2.35a. Les histogrammes d'orientation des molécules multi-site ont été obtenus par le code parallèle (MPI) développé dans cette étude. L'histogramme d'orientation angulaire O–C montre une orientation préférentielle parallèle au feuillet de graphène quand la conductivité n'est pas considérée (Figure 2.35c). Dans le cas contraire, la molécule de phénol est presque parallèle au graphène avec un angle d'inclinaison de 15° (Figure 2.35b et 2.35d).

Cependant, si la conductivité de graphène n'est pas prise en compte, une orientation du phénol parallèle au feuillet de graphène est observée. [Efremenko and Sheintuch, 2006] ont également signalé le même comportement en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) . Cela implique que le phénol adopte les configurations les plus énergétiquement stables lorsqu'il est parallèle à la surface du graphène.

a.1. Comparaison avec des résultats de calcul ab-initio

Dans le Tableau 2.19, nous comparons les distances minimales entre le phénol et le carbone notées dans la littérature avec notre simulation.

Distance entre phénol et carbone dans la littérature			Distance entre phénol et carbone en utilisant GCMC		
Graphène*	Graphène**	Graphène convexe/concave ***	Carbone lamellaire, taille de pore = 10 Å		
U_{vdW}	vdW-DF	DFT	Sans conductivité	Cas 1 (1 plan)	Cas 2 (2 plans)
3.44 Å	≈ 3 Å	2.602 Å/3.149 Å	2.9 Å	2.7 Å	2.7 Å
* Adsorption du phénol sur le graphène avec des interactions adsorbat–adsorbant modélisées par le potentiel de Steele et des interactions adsorbat-adsorbat modélisées par des interactions de dispersion et des interactions électrostatiques [Bertoncini et al., 2000].					
** Adsorption du phénol sur le graphène par la DFT qui incorpore les interactions dispersives de van der Waals [Hernandez et al., 2012].					
*** Adsorption de phénol dans un carbone activé (couche de graphite concave/convexe) avec la méthode DFT [Cam et al., 2013].					

TABLEAU 2.19 – Simulation de l'adsorption du phénol dans un pore 10 Å : comparaison entre la littérature et les simulations.

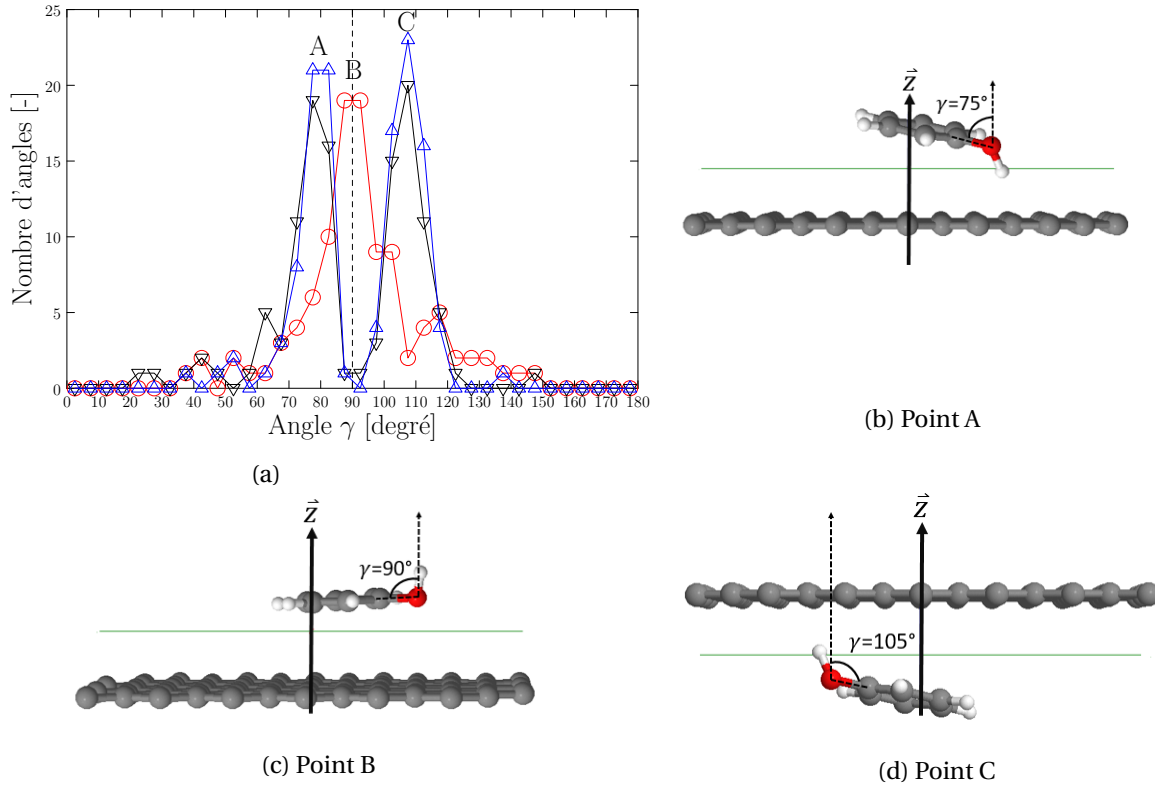


FIGURE 2.35 – Histogramme d'orientation angulaire de la liaison O–C (nombre d'angles en fonction d'angle entre O–C et axe z), Illustration de l'angle b) $\gamma = 75^\circ$, c) $\gamma = 90^\circ$, d) $\gamma = 105^\circ$, avec ○ : $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G}$ (Sans mobilité électronique), ▽ : $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G} + U_{Coul}^{G-H}$ (Cas 1) et △ : $U_{vdW} + U_{Coul}^{G-G} + U_{Coul}^{G-H}$ (Cas 2) .

Erreur relative en %	Sans conductivité	Avec conductivité, Cas 1	Avec conductivité, Cas 2
Plan de graphène convexe	11.4	3.7	3.7
Plan de graphène concave	7.9	14.3	14.3

TABLEAU 2.20 – Erreur de distance relative entre la simulation DFT [Cam et al., 2013] et nos simulations.

Généralement, les résultats de la littérature basés sur la méthode fonctionnelle de la densité ne concernent qu'une seule molécule de phénol à 13 sites. À première vue, la distance minimale entre le phénol et le carbone (graphène et graphène convexe/concave) est signalée entre 2.602 Å et 3.44 Å. Dans le Tableau 2.20, les erreurs de distance relative entre nos simulations et les résultats DFT dans l'étude de [Cam et al., 2013] sont présentées. Les Cas 1 et 2 concordent bien avec les résultats DFT pour les surfaces convexes, tandis que l'erreur de distance relative est plus grande pour les surfaces concaves. Sans la mobilité électronique, la tendance est inversée. Nos résultats numériques pour les 3 cas varient entre 2.7 Å et 2.9 Å, très proches des résultats DFT dans la littérature, démontrant la compatibilité de nos résultats en considérant les plans infiniment conducteurs.

Le Cas 1 maintient des énergies très fortes. Le Cas 2 est le cas le plus réaliste pour l'adsorption du phénol dans un empilement de graphène. Pour mieux comparer les simulations avec et sans conductivité, nous avons comparé l'isotherme d'adsorption dans le Cas 1, le Cas 2 et le cas sans mobilité électronique. Comme le montre la Figure 2.36, le Cas 1 (avec conductivité) se comporte différemment par rapport aux autres cas. Ce comportement vient du fait que le Cas 1 supporte de très fortes énergies électrostatiques. Le nombre de molécules adsorbées est également affecté par l'utilisation d'un seul plan conducteur pendant les calculs GCMC. Considérer deux plans conduc-

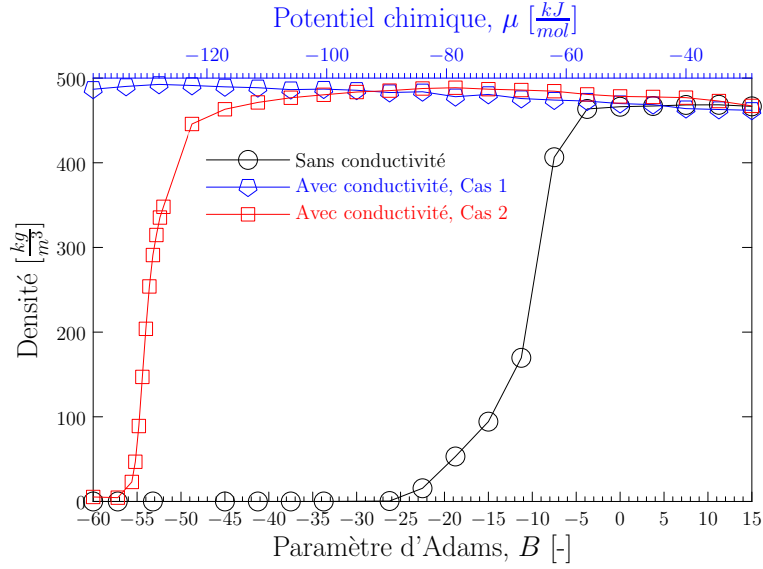


FIGURE 2.36 – Densité par rapport au paramètre d’Adams et au potentiel chimique (l’axe x secondaire) dans un pore de 10 Å, avec et sans la mobilité électronique.

teurs (Cas 2), donne une compensation d’énergie entre les deux plans. Comme présenté dans la Figure 2.36 avec la conductivité, la densité par rapport au paramètre d’Adams et au potentiel chimique sont déplacées, ce qui donne une adsorption de phénol dans un domaine large de potentiel chimique. La même tendance est reproduite avec des pores de 6.5 Å [El Oufir et al., 2020]. La conductivité des feuilles de graphène améliore donc la capacité d’adsorption à des faibles valeurs de potentiel chimique.

Notre modèle considère le plan de graphène fini comme un plan conducteur infini et néglige l’effet d’écrantage des charges des adsorbats en fonction de leurs distance et leurs quantité de charges par rapport au carbone, on peut s’attendre à ce que notre hypothèse surestime l’énergie électrostatique réelle lors des calculs. Par conséquent, il est nécessaire de calculer la distribution de charges à la surface du carbone.

a.2. Méthode des charges image : limite de la boîte de simulation

Avant d’entamer la problématique du calcul des charges sur les atomes du support en cours d’adsorption, il faut estimer l’erreur commise quand le plan considéré s’écarte de l’hypothèse du plan infini, ceci afin de déterminer la taille minimale des boîtes de simulation à utiliser. Ce calcul est effectué dans le cas d’une charge $q=-e$ proche d’un plan infini modélisé par un plan fini de graphène avec une distance minimale entre la charge et le plan de graphène égale à 5 Å. Toujours avec la méthode des charges images, on calcule la densité surfacique. Pour un plan infini l’énergie $E/4\pi\epsilon_0 = \sum_j \frac{qq_j}{r} = \frac{-q^2}{4d}$ est égale à $0.050 \text{ e}^2 / \text{Å}$.

Pour notre cas, une boîte supérieure ou égale à 30 Å est acceptable (erreur de 6% pour l’énergie et inférieur à 25% pour la sommation des charges sur le plan de graphène).

Dans notre cas, une boîte $\ell_x = 50 \text{ Å}$ et $\ell_y = 60 \text{ Å}$ avec les conditions périodiques comme plan infini est acceptable d’un point de vue énergétique et au niveau de la distribution de charges totale.

ℓ_x Å	ℓ_y Å	Somme des charges sur graphène $\sum q_j e$	Somme d'énergie sur graphène $\sum_j \frac{qq_j}{r} \frac{e^2}{\text{Å}}$
13	15	0.45	-0.045
17	15	0.50	-0.047
22	20	0.60	-0.0506
26	25	0.66	-0.052
30	30	0.76	-0.053
39	40	0.78	-0.053
55	45	0.83	-0.053

TABLEAU 2.21 – Résultats d'interaction Coulombienne entre une charge et un plan de graphène, (valeurs théoriques : $\sum q_j = 1 e$ et $\sum_j \frac{qq_j}{r} = 0.050 e^2 / \text{Å}$).

a.3. Adsorption de phénol : pore de 10 Å

Pour tenir compte de l'effet d'écrantage des charges, nous avons calculé la charge sur chaque atome de carbone en présence des charges de chaque atome de la molécule de phénol. La distribution de charges à différentes étapes Monte Carlo a été calculée en fonction du nombre de molécules adsorbées (Figure 2.37).

Les distributions de charges sur le carbone sont différentes en fonction du nombre et de l'orientation des molécules adsorbées. Les charges calculées sont faibles à cause de la neutralité de la molécule de phénol adsorbé, donc la polarité de la molécule de phénol influence légèrement la conductivité de l'adsorbant. Ceci va générer des interactions électrostatiques faibles entre l'adsorbat et l'adsorbant.

À partir de la méthode des charges images, nous avons calculé la distribution de charges sur l'adsorbant dans chaque étape MC en fonction des adsorbats situés dans la boîte de simulation. Avec le calcul d'interaction Coulombienne entre adsorbat et adsorbant basé sur ces distributions, nous avons obtenu des résultats d'adsorption du phénol (Figure 2.38) similaire au cas où cette interaction Coulombienne n'est pas prise en compte (Figure 2.26), que ce soit pour la fonction de corrélation de paires (Figure 2.39a), pour l'angle entre la liaison O-C et l'axe z (Figure 2.39b), ou bien au niveau quantitatif et énergétique (Tableau 2.22).

Largeur de pore	<E> kJ/mol	<N>	<Chaleur isostérique> kJ/mol
10 Å	-73.2	102.0	93.4

TABLEAU 2.22 – Simulation de l'adsorption du phénol dans un pore de 10 Å en tenant compte de la mobilité électronique.

Sur des empilements de plan de graphène, l'électronégativité du phénol influence légèrement la distribution de charges sur le plan de graphène. Finalement la contribution énergétique entre l'adsorbat polaire et les plans de graphène est faible par rapport à l'interaction Coulombienne entre adsorbats, due à leur polarité. Ceci montre que le phénol s'adsorbe par des interactions π - π , d'après la distribution d'angle γ .

Après avoir discuté l'effet de la mobilité électronique sur le phénomène d'adsorption du phénol

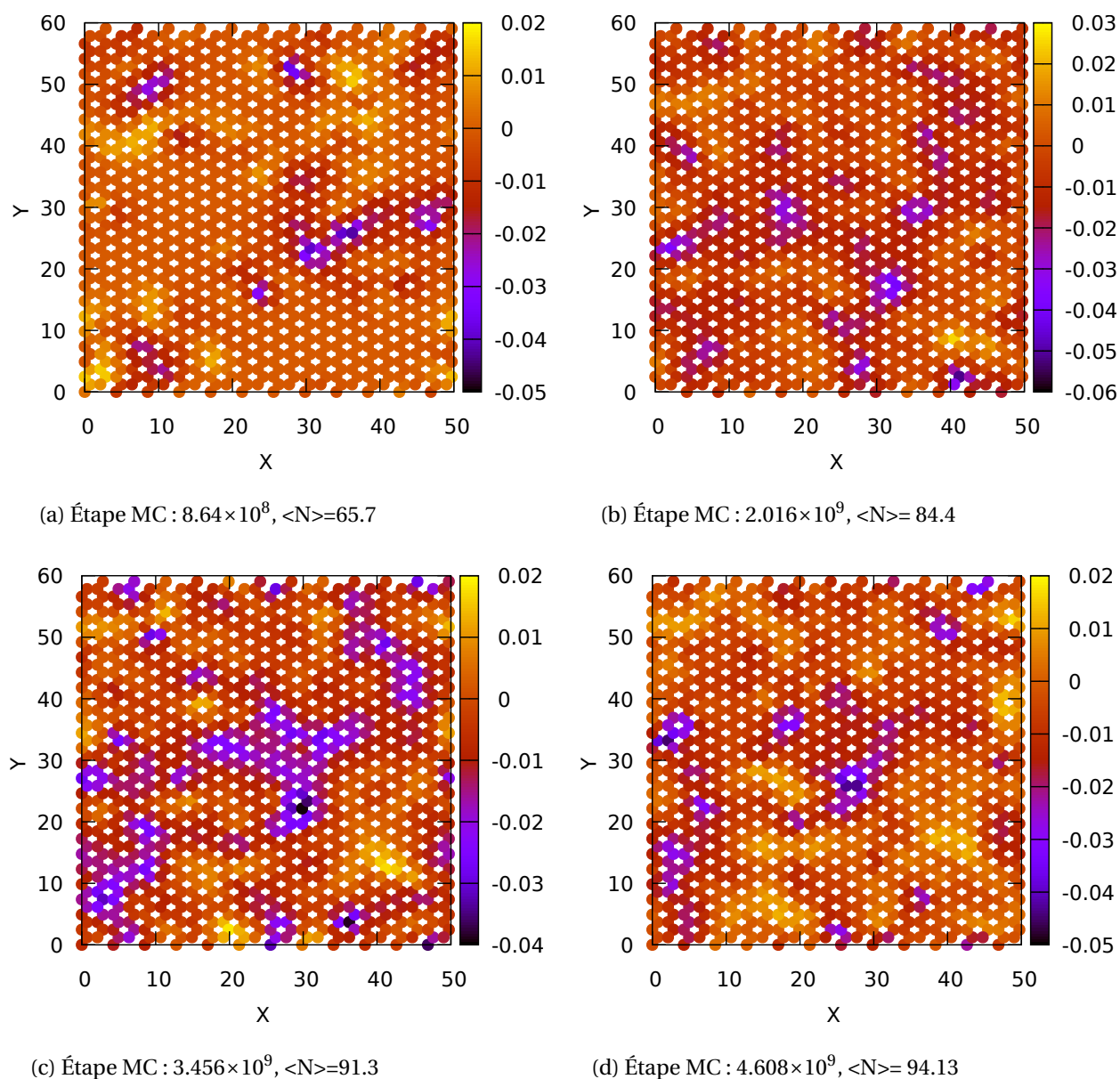


FIGURE 2.37 – Évolution de la distribution de charges en fonction du nombre d'étapes lors de l'adsorption MC.

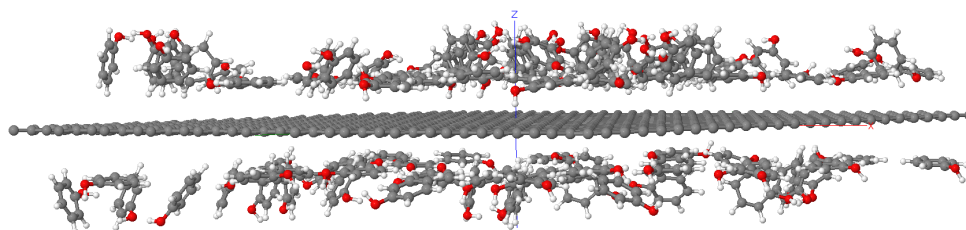


FIGURE 2.38 – Snapshot d'adsorption du phénol dans un pore de 10 Å à l'étape MC 4.608×10^9 avec $\langle N \rangle = 94.13$.

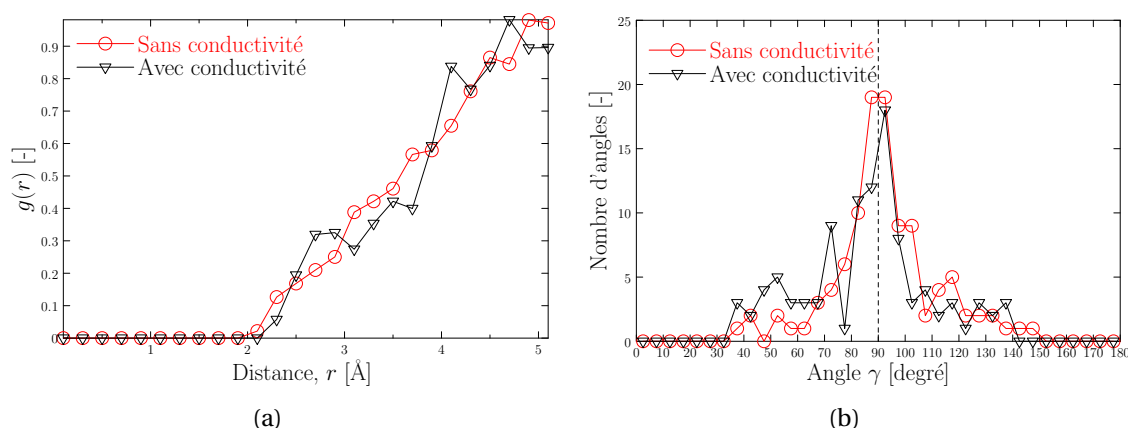


FIGURE 2.39 – a) Fonction de corrélation de paires entre l'hydrogène (Guest) et le carbone (Host) et b) Angle de liaison O-C sans et avec conductivité.

dans des carbones lamellaires, le cas des carbones désordonnés va ensuite être étudié.

b. Adsorption sur les carbones désordonnés activés

Pour le calcul de la distribution des charges sur les surfaces d'un carbone désordonné, on ne peut pas utiliser la méthode des charges images, c'est la raison pour laquelle la Méthode de Simulation des Charges (CSM, Charge Simulation Method) [Kuffel et al., 2000] a été utilisée.

b.1. Validation CSM /système nanométrique

La méthode CSM est souvent utilisée pour des systèmes macroscopiques dans le domaine des hautes tensions. Pour pouvoir utiliser cette méthode pour un système nanométrique, nous avons comparé la distribution de charges avec celle calculée par la méthode des charges images (Image Charge Method) dans le cas d'une charge proche d'un plan infini et dans le cas de l'adsorption du phénol sur un plan de graphène considéré infini.

b.1.1. Cas d'une charge proche d'un plan infini

Pour calculer les charges sur la surface de carbone, nous avons besoin de positionner d'abord les charges fictives (Section 2.2). Dans notre cas, nous avons posé des charges fictives dans les mêmes positions selon x et y et à une hauteur de 0.32 Å par rapport au plan de graphène (taille de boîte $45 \text{ Å} \times 55 \text{ Å}$). Concernant la charge approchée du plan de graphène, nous avons utilisé une charge ($q = -0.3 e$) positionnée aléatoirement selon l'axe des z à une distance par rapport au plan de graphène de 0.1 à 5 Å . La somme des charges obtenues a été donnée dans la Figure 2.40, ou nous avons présenté aussi le calcul avec la méthode des charges images. L'erreur entre les deux méthodes est assez faible (inférieur à 5 % pour des distances charge-graphène supérieure à 1 Å , d'où la capacité de cette méthode à calculer les charges dans des systèmes nanométriques).

Dans le cas de l'adsorption du phénol sur des carbones lamellaires (graphène dans cette partie), nous avons cherché à optimiser la position des charges fictives. Pour cela un balayage de la hauteur de la charge par rapport au plan de graphène de 0.28 Å à 0.6 Å (Figure 2.41a) est effectué. Cette fois, nous avons étudié 1 molécule, 56 molécules et 106 molécules de phénol (13 charges dans chaque molécule). L'erreur sur la somme des charges calculée par CSM par rapport à celle

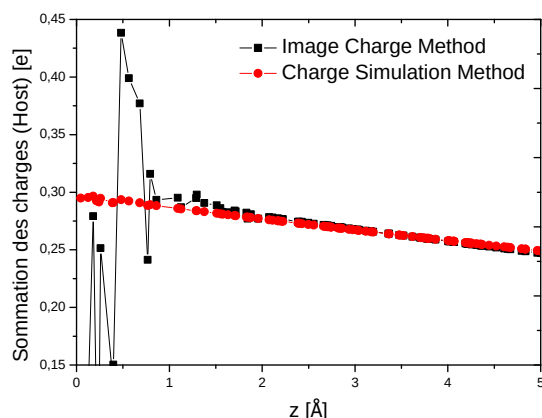


FIGURE 2.40 – Somme de charges sur la feuille de graphène avec les valeurs calculées par 'Image Charge Method' et par 'Charge simulation Méthod' avec la périodicité.

donnée par la méthode des charges images est présentée dans la Figure 2.41b. La distance coïncide avec l'erreur minimale égale à 0.42 Å. Dans ce qui suit, nous utilisons ce positionnement dans la méthode CSM que ce soit pour des carbones lamellaires ou désordonnés.

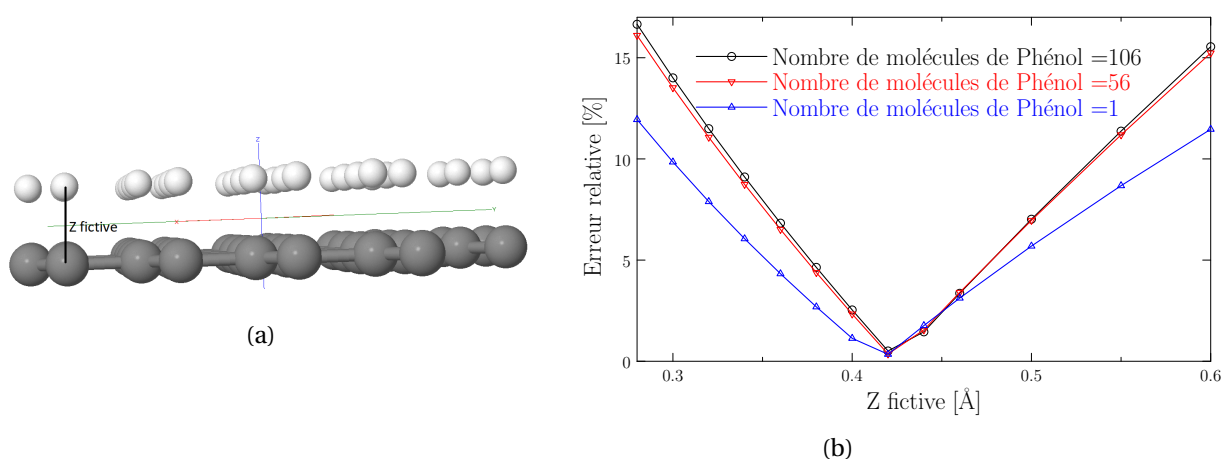


FIGURE 2.41 – a) Modèle de positionnement des charges fictives (charge en blanc et carbone en gris) et b) Courbe d'optimisation de la distance entre les charges fictives et la surface de carbone.

Une validation énergétique reste nécessaire pour confirmer la possibilité d'utiliser de cette méthode pour l'adsorption dans des carbonés microporeux.

b.1.2. Cas de l'adsorption du phénol

Le Tableau 2.23, donne les paramètres d'entrée pour la simulation GCMC de l'adsorption du phénol sur un plan de graphène. Le potentiel d'interaction utilisé est celui présenté dans Équation (2.53).

Température	Potentiel chimique	Volume
298.15 K	-32.74 kJ/mol	$38 \times 39 \times 10 \text{ Å}^3$

TABLEAU 2.23 – Paramètres d'entrée des simulations pour l'adsorption du phénol avec mobilité.

Dans chaque étape Monte Carlo, un calcul de distribution de charges sur la surface du graphène avec la méthode de simulation de charge (Charge Simulation Method) et avec méthode des charges images (Image Charge Method) est effectué. Proche de l'équilibre, les snapshots d'adsorption sont présentés dans les Figures 2.42a et 2.42b

Visiblement le comportement semblable obtenu sur le nombre de molécules adsorbées et sur les valeurs d'énergie permet de confirmer l'équivalence des deux méthodes utilisées.

Finalement avec des charges fictives ponctuelles positionnées à une hauteur de 0.42 Å par rapport aux atomes de carbone, un bon accord de la méthode CSM est constaté. On peut donc calculer les distributions de charges fictives avec ces paramètres, pour chaque étape Monte Carlo dans le cas des carbones désordonnés.

Afin de présenter l'influence de la mobilité électronique dans des structures carbonées désordonnées, par rapport à l'étude présentée dans la page 84, nous avons gardé les mêmes paramètres d'étude en ajoutant l'interaction Coulombienne entre adsorbant et adsorbat. Dans le cas de CS-EDIP-30 et L-7.35, nous avons également utilisé la méthode CSM. Une hypothèse de conducteur parfait avec un potentiel électrique nul sur la surface du carbone adsorbant est appliquée. Cela signifie que la distribution de charges va être contrôlée seulement par les charges des adsorbats. Cette hypothèse va être appliquée pour CS-EDIP-30 et L-7.35. Cette dernière présente bien le comportement d'un conducteur parfait.

Pour CS-EA-30, nous avons utilisé des charges fixes sur les atomes d'hydrogène ($q_H=0.15\text{ e}$) [Ohba

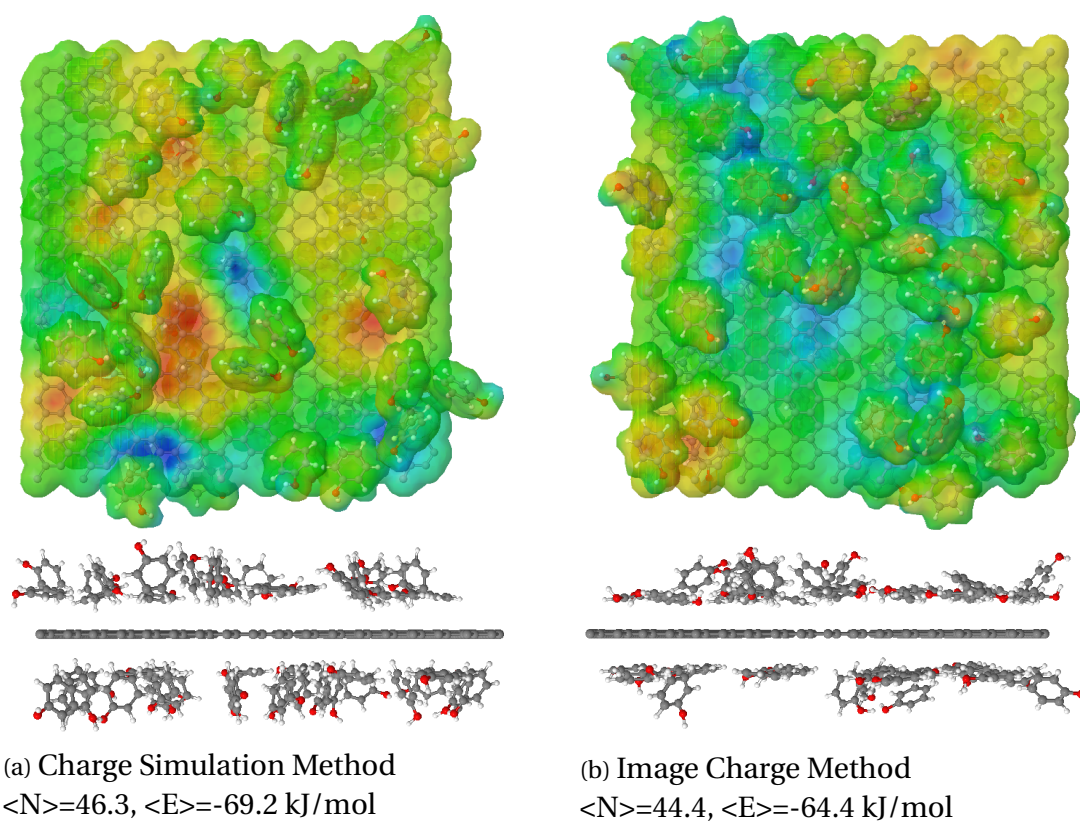


FIGURE 2.42 – Adsorption du phénol sur un plan de graphène en considérant la mobilité électronique avec : a) Charge Simulation Method, b) Image Charge Method. (Le jeu de couleurs sur la surface électrostatique, par défaut utilise un arc-en-ciel où le rouge représente les valeurs minimales et le bleu les valeurs maximales (option 'all range' dans le logiciel jmol).

and Kanoh, 2012] et pour garder la neutralité de l'adsorbant, une charge opposée et identique est considérée sur le carbone le plus proche de l'atome d'hydrogène ($q_C = -0.15 e$).

b.1.3. Résultats d'adsorption

Cette étude sert à examiner les paramètres d'adsorption, plus spécialement la mobilité électronique. Pour cela, nous avons utilisé un nombre d'étapes Monte Carlo qui conduit au bon comportement, mais pas forcément à l'équilibre, à cause du temps de calcul pour la distribution de charges sur la surface dans chaque étape Monte Carlo. Nous avons utilisé un nombre d'étape de 10^7 pour comparer l'adsorption dans les trois types de structures carbonées étudiées auparavant.

Cas	CS-EDIP-30	CS-EA-30	L-7.35
Avec mobilité	$\langle E \rangle = -64.6 \text{ kJ/mol}$ $\langle N \rangle = 62.5$ densité = 361.7 kg/m^3	$\langle E \rangle = -61.4 \text{ kJ/mol}$ $\langle N \rangle = 63.1$ densité = 365.2 kg/m^3	$\langle E \rangle = -98.3 \text{ kJ/mol}$ $\langle N \rangle = 29.3$ densité = 339.1 kg/m^3
Sans mobilité	$\langle E \rangle = -62.0$ $\langle N \rangle = 61.6$ densité = 356.5 kg/m^3	$\langle E \rangle = -59.9$ $\langle N \rangle = 64.6$ densité = 373.8 kg/m^3	$\langle E \rangle = -95.3$ $\langle N \rangle = 29.2$ densité = 337.9 kg/m^3

TABLEAU 2.24 – Adsorption du phénol avec et sans mobilité électronique.

La Figure 2.43 présente les snapshots d'adsorption du phénol dans les trois structures, ainsi que la distribution électrostatique de charges sur la surface du carbone, ces distributions sont totalement différentes.

Les densités de phénol adsorbé sont quasiment identiques pour les trois structures. Cette tendance est la même si la mobilité électronique n'est pas considérée (Tableau 2.24). Quantitativement, l'énergie et le nombre de molécule adsorbées ne sont pas influencés par la modification de la distribution de charges sur l'adsorbant induite par les charges des adsorbats. Ceci montre que même si l'on considère que le carbone adsorbant est parfaitement conducteur ($V=0$ sur la surface), l'interaction Coulombienne adsorbant-adsorbat (molécule neutre polaire) à l'état gazeux est faible par rapport à l'interaction entre les adsorbats dans les conditions considérées.

Que ce soit pour l'adsorption du phénol ou du CO_2 , le carbone lamellaire utilisé (L-7.35) ne possède pas une surface spécifique élevée par rapport au carbone désordonné (CS-EDIP-30 et CS-EA-30). Dans ces conditions, on trouve une adsorption importante avec le carbone lamellaire (plus élevée que le carbone désordonné dans le cas de l'adsorption de CO_2 et presque identique dans le cas de l'adsorption du phénol), ce qui montre que les carbones lamellaires peuvent servir potentiellement d'adsorbants. Cette conclusion a été déjà constatée expérimentalement par [Saha et al., 2015] qui ont démontré que le graphène possède une sélectivité d'adsorption élevée par rapport à la plupart des autres adsorbats, plus précisément par rapport à un carbone activé (Maxsorb) de surface spécifique $3200 \text{ m}^2/\text{g}$.

2.3.3 Conclusion

Après avoir validé l'algorithme d'adsorption GCMC dans le code parallèle sous MPI C++, à partir de l'étude de la compressibilité de certain gaz mono et multi-site, nous avons réalisé des simu-

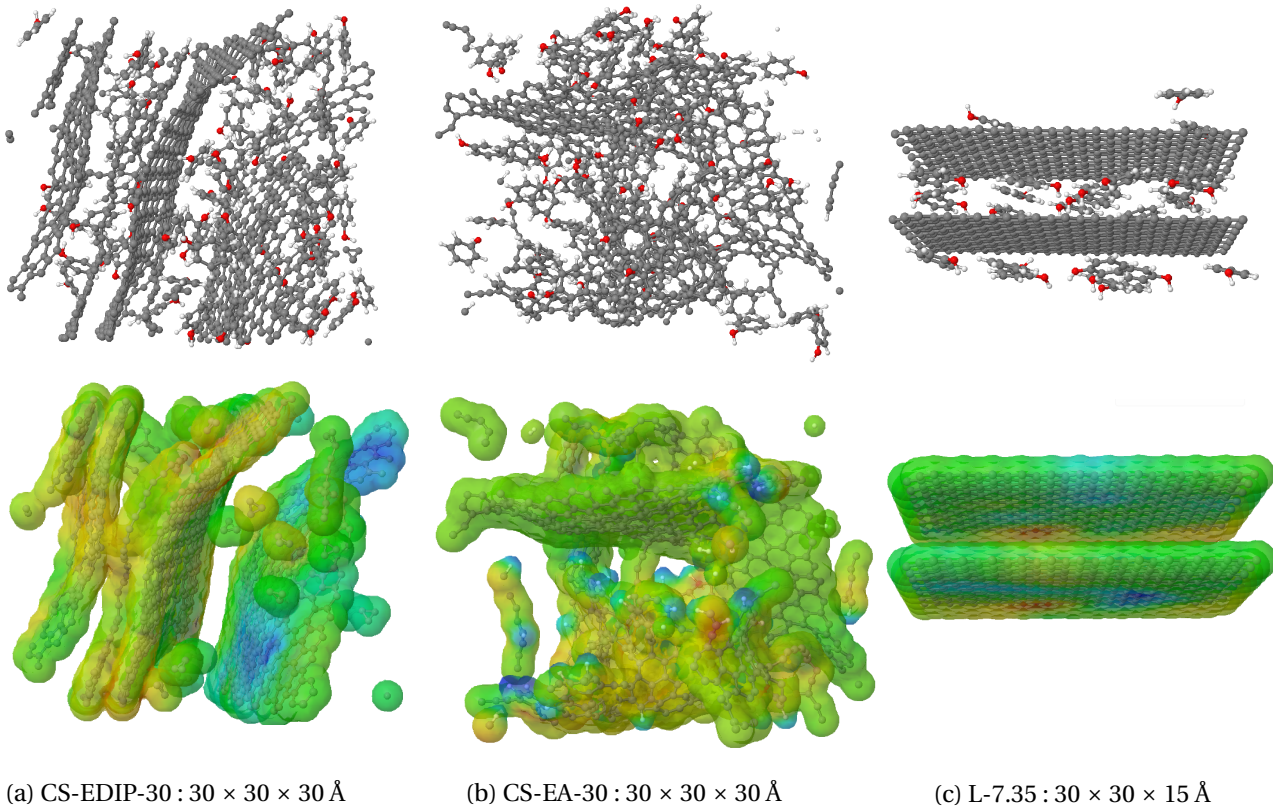


FIGURE 2.43 – Snapshot d'adsorption du phénol dans trois différentes structures carbonées (étape MC= 10^7).

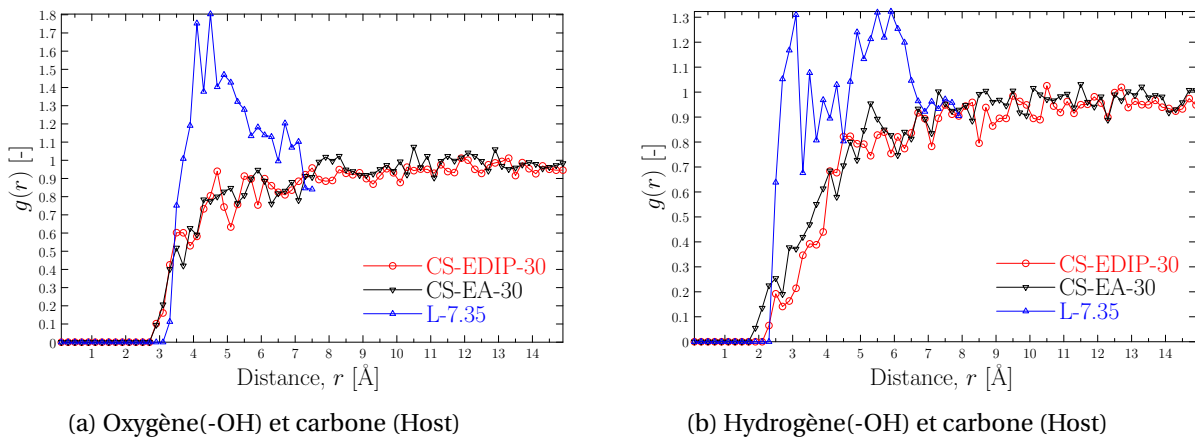


FIGURE 2.44 – Fonction de corrélation de pair multi-composant entre carbone (Host) et a) Oxygène, b) Hydrogène de liaison O-H (cas de considération de la mobilité).

lations d'adsorption, afin d'étudier l'effet de la mobilité électronique de la surface de l'adsorbant au cours de l'adsorption. Nous avons étudié la mobilité électronique sur plusieurs structures qui possèdent des géométries, tailles des pores et groupements de surface différents. Le calcul de la distribution de charges sur la surface a été réalisé avec la Méthode des Charges Images dans le cas des structures lamellaires graphitiques et avec la Méthode de simulation de charge dans le cas des structures désordonnées.

Les résultats d'adsorption que nous avons présenté dans ce chapitre, nous ont montré que :

- La variation de la distribution de charges pilotée par les molécules d'adsorbats neutres n'influence pas l'adsorption du phénol et du CO_2 .
- La géométrie des pores joue un rôle important sur la quantité adsorbée et sur la distance minimale entre adsorbant et adsorbat.
- La taille des pores contrôle le comportement à l'adsorption (adsorption dispersive ou bien selon des couches bien définies).
- La polarité de l'adsorbat peut influencer positivement ou négativement les quantités adsorbées.
- La géométrie joue un rôle aussi important que la surface spécifique.

Chapitre 3

Étude expérimentale de l'adsorption de phénol et de caféine en solution sur tissu carboné adsorbant

3.1 Introduction

En raison de la non-unicité des structures obtenues par les méthodes de reconstruction HRMC, la reconstruction atomique 3D doit pouvoir s'appuyer sur des données qui décrivent aussi finement que possible la distribution des atomes dans la boîte de simulation, cela suppose une caractérisation chimique et structurale du matériau à reconstruire. Par ailleurs, afin de discuter les isothermes d'adsorption obtenues par GCMC sur une reconstruction 3D de la structure atomique, l'étude expérimentale de l'adsorption a été réalisée sur le TCA reconstruit en considérant deux adsorbats modèles : le phénol et la caféine. Cette partie présente donc les propriétés structurales, texturales et adsorbante de l'adsorbant.

3.2 Caractérisation de l'organisation multi-échelle de l'adsorbant

Le carbone activé choisi est un TCA nanoporeux fourni par l'entreprise DACARB (Asnières sur Seine, France), référencé KIP1200 (surface microporeuse d'environ 1200 m²/g). Dans la suite du travail, il sera désigné par "KIP". Il a été élaboré par carbonisation de résine phénolique, puis activation à la vapeur d'eau entre 850 et 950 °C. L'analyse élémentaire¹ indique un taux de carbone de 93.7% ainsi qu'un faible pourcentage massique d'oxygène %O = 2.1 et d'hydrogène %H = 0.7. Il reste un taux de cendres de près de 3.5%, correspondant à des impuretés chimiques (oxydes de zinc ou d'aluminium) provenant de l'étape d'ensimage du KIP dont le rôle est d'améliorer la tenue mécanique des fibres.

Le KIP étudié possède donc peu de fonctions de surface², il est par conséquent plutôt hydrophobe.

3.2.1 Architecture 2D

Le tissu possède un grammage de 140 g/m². L'observation au MEB révèle un tissage de type taffetas de tresses formées de 3 mèches comprenant un grand nombre de fibres régulières et parfaitement cylindriques avec un diamètre moyen d'environ 13 µm (Figure 3.1). Le tissage génère des espaces. À partir d'une image scannée d'un morceau de tissu (Figure 3.2a), les distributions de longueurs de cordes interceptant la matière $f(m)$ et interceptant les espaces $f(e)$ ont été tracées (Figure 3.3). Les formules de calcul de cordes moyennes dans les mailles $\langle L_E \rangle$ et dans les zones occupées par les tresses $\langle L_M \rangle$ sont :

$$\langle L_E \rangle = \int r f_{s/E} dr \quad \text{et} \quad \langle L_M \rangle = \int r f_{s/M} dr \quad (3.1)$$

1. L'analyse élémentaire CHONS permet de quantifier la proportion ou le pourcentage massique de carbone et d'hétéroatomes présents dans le matériau carboné. La composition élémentaire du KIP a été déterminée à l'aide d'un analyseur élémentaire Thermo Scientific Flash 2000.

2. Ceci a été également vérifié dans les travaux précédents au laboratoire [Gineys, 2015; Picard, 2015]. Le KIP a été étudié pour ses propriétés d'adsorption sur le piégeage de micropolluants par la voie l'électrochimie [Delpoux-Ouldriane et al., 2016; Gineys et al., 2017; Masson et al., 2016] et sur les biomatériaux [Picard et al., 2018].

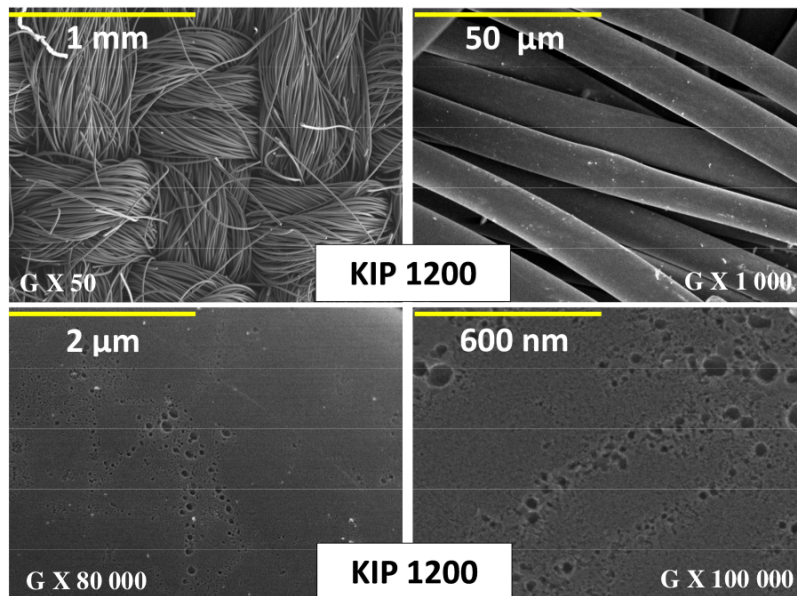


FIGURE 3.1 – Clichés de Microscopie Electronique à Balayage du KIP [Gineys, 2015].

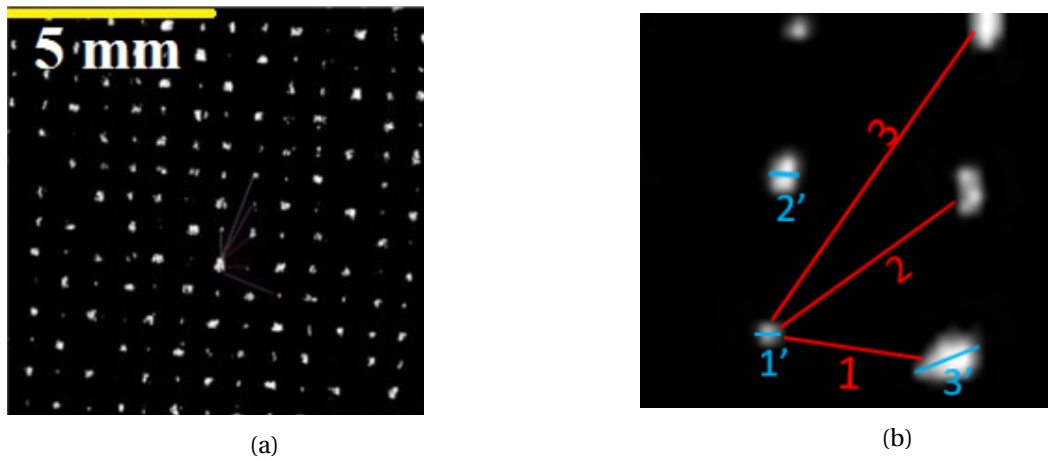


FIGURE 3.2 – Représentation du a) KIP scanné et b) détail de l'image montrant des longueurs de cordes dans la matière (rouge) et dans les espaces (bleu).

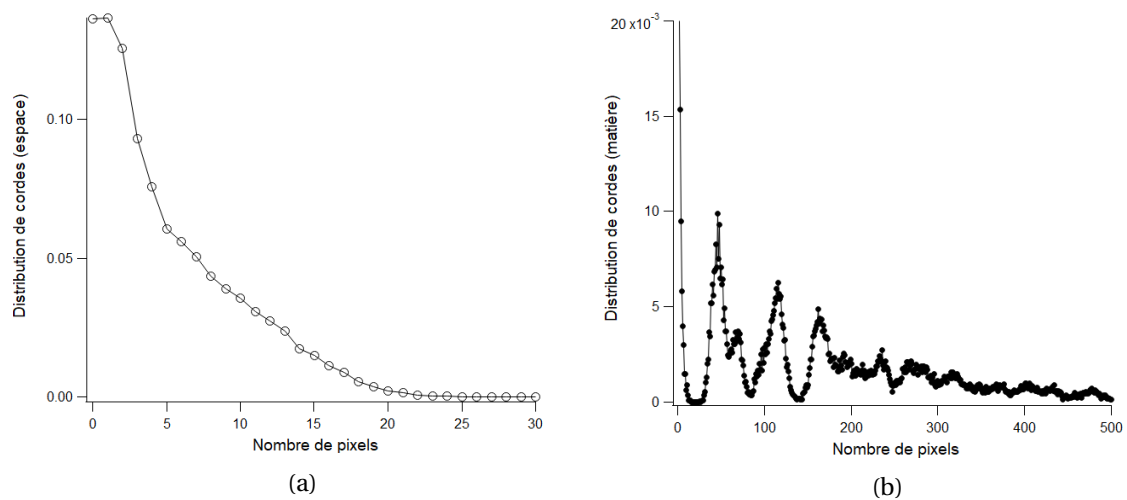


FIGURE 3.3 – Distribution de cordes en pixels dans a) les espaces et b) la matière (1 pixels = 0.0127 mm).

$f_{s/E}$, $f_{s/M}$ sont les fractions surfaciques occupées par les mailles (espaces) et les tresses (matière) respectivement.

À partir de ces moyennes, la fraction surfacique occupée par les mailles $f_{s/E}$ est calculée :

$$f_{s/E} = \frac{\langle L_E \rangle}{\langle L_E \rangle + \langle L_M \rangle} \quad (3.2)$$

La corde moyenne $\langle L_E \rangle$ interceptant les espaces est de 100 μm . La distribution de cordes dans la matière (Figure 3.3b) présente plusieurs maxima traduisant la régularité du maillage dans le tissu, avec une corde moyenne dans la matière de 2 mm. À partir des cordes moyennes, la fraction surfacique des espaces ($f_{s/E}$) est estimée à 5%. La porosité générée par le maillage est faible, le rôle principal du tissage étant d'assurer la tenue mécanique des fibres. Pour accéder à la porosité des fibres, la solution va s'infiltrer dans les espaces situés entre les fibres qui peuvent être quantifiés par porosimétrie au mercure.

3.2.2 Macroporosité

La porosimétrie Hg permet d'accéder à la distribution du volume poreux dans une gamme allant de 450 μm à 3 nm pour des pressions ΔP de Hg allant de 0.0035 à 400 MPa. La relation entre le diamètre D' de pores cylindriques et la pression ΔP est donnée par l'équation initialement proposée par [Lucas, 1918] et connue sous le nom de l'équation de Washburn [Washburn, 1921] : $D' = -4 \gamma \cos(\theta') / \Delta P$, γ étant la tension superficielle du mercure ($\gamma = 480 \text{ mJ/m}^2$) et θ' , l'angle de contact entre le mercure et la surface solide ($\theta' = 140^\circ$).

La Figure 3.4 montre que la distribution du volume macroporeux s'étale entre 0.8 et 450 μm . La porosité due au maillage engendre un maximum vers 80 μm en supposant des pores cylindriques alors que les espaces entre deux mèches ou entre les fibres à l'intérieur d'une même mèche sont distribués entre 0.8 et 60 μm . La masse volumique apparente de KIP (ρ_{KIP}) est mesurée à la pression initiale de mercure et la masse volumique d'une fibre (ρ_f) est estimée à une pression correspondant à l'invasion des pores de diamètres $> 0.8 \mu\text{m}$ (Tableau 3.1).

TCA	$\rho_{\text{KIP}} \text{ g/cm}^3$	$\rho_f \text{ g/cm}^3$	$V_{\text{macro}} \text{ cm}^3/\text{g}$	Macroporosité %
KIP	0.22	0.76	3.19	70

TABLEAU 3.1 – Paramètres obtenus à partir des données de porosimétrie Hg [Gineys, 2015].

Le volume poreux mesuré est de 3.19 cm^3/g donc la macroporosité générée par le tissage est de 70%.

3.2.3 Micro-mésoporosité

La porosité interne de la fibre a été explorée par adsorption de N_2 à 77 K (porosité entre 0.7 nm et 50 nm) et par adsorption de CO_2 à 273 K (porosité inférieure à 0.7 nm).

Le KIP a été préalablement séché dans un dessiccateur contenant du gel de silice pendant plus

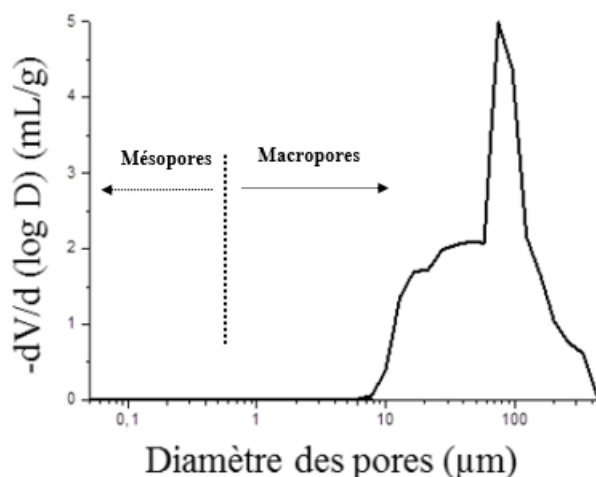


FIGURE 3.4 – Distribution du volume poreux KIP en fonction du diamètre d'accès aux pores [Gineys, 2015].

d'une semaine puis dégazé sous vide primaire à 100 °C, pendant 12h. Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ et de CO₂ ont été tracées (Figure 3.5) et la distribution en taille des pores a été obtenue (Figure 3.6) en simulant l'isotherme N₂ par la méthode NLDFT³ [Jagiello and Olivier, 2013; Jagiello and Thommes, 2004] avec un modèle de pores en fente infinie.

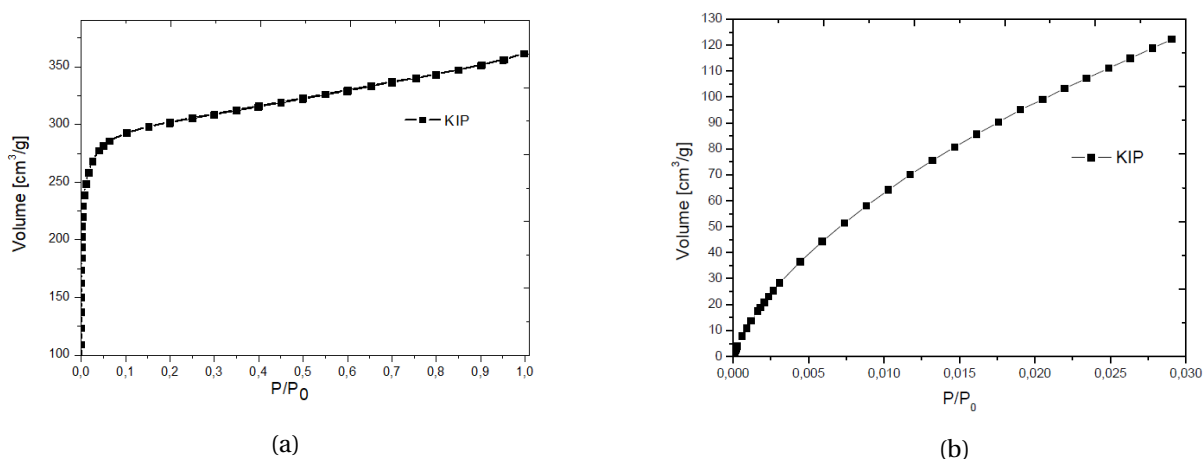


FIGURE 3.5 – a) Isothermes d'adsorption-désorption : a) N₂ à 77 K, b) CO₂ à 273 K.

Adsorption N ₂						Adsorption CO ₂
S _{BET} m ² /g	S _{micro} (DFT) m ² /g	V _{micro} (DFT) cm ³ /g	S _{méso} (DFT) m ² /g	V _{méso} (DFT) cm ³ /g	V _{Total} cm ³ /g	V _{Total} cm ³ /g
970	1218	0.43	34	0.08	0.55	0.23

TABEAU 3.2 – Caractéristiques de la nanotexture poreuse du KIP.

Les isothermes sont de type I et sans hystérésis c'est-à-dire caractéristiques des adsorbants microporeux, comme le confirment les proportions importantes des ultramicropores (V_{Total}(CO₂)) et supermicropores (V_{micro}) présentés dans le Tableau 3.2. La distribution en taille des pores (Figure 3.6) calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N₂ et CO₂ montre la présence de pores entre 4 et 16 Å mais avec une porosité plus développée entre 5 Å et 10 Å.

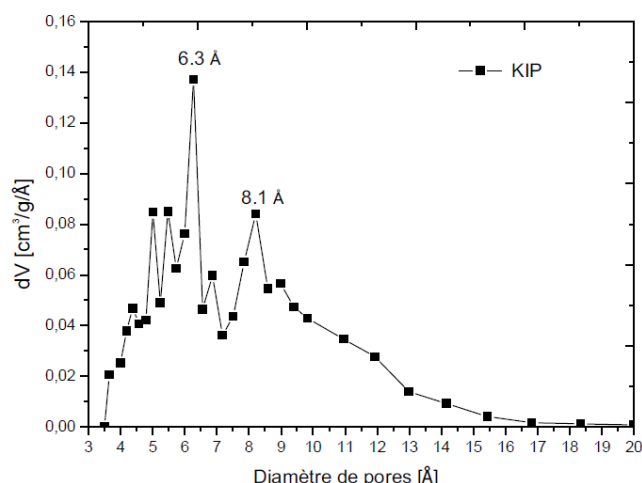


FIGURE 3.6 – Distribution en taille des pores calculée à partir de l'isotherme d'adsorption de N₂ à 77 K et CO₂ à 273 K.

3.2.4 Organisation structurale

a. Densité structurale

La densité structurale ρ_s d'un matériau poreux représente la masse du matériau par unité de volume occupé par la matière, c'est-à-dire en excluant le volume poreux. ρ_s donne une première idée du degré d'organisation structurale du matériau. De plus, ce paramètre fait partie des données nécessaires à la reconstruction atomique de la structure. Le calcul de cette densité par adsorption peut sembler assez imprécis, à cause de la surestimation/sous-estimation des volumes déduits par les différentes techniques et molécules sondes utilisées, ainsi que par les diverses modèles d'ajustement utilisés. Pour cette raison, nous avons calculé cette grandeur en utilisant, les volumes calculés à partir des caractérisations CO₂-N₂ et Hg, mais aussi en mesurant à partir de la diffusion des RX aux petits angles, la diminution du contraste électronique obtenue quand le tissu est immergé dans une solution de densité électronique connue.

Les résultats rassemblés dans le Tableau 3.3 montrent un écart assez faible entre les deux mesures. En faisant l'hypothèse de l'existence de pores lamellaires, l'écart par rapport à la masse volumique du graphique ($\rho_{gr} = 2.25 \text{ g/cm}^3$) permet de calculer l'espace interlamellaire par la formule $d_{002} = \rho_{gr} \times 0.335 / \rho_s$ avec 0.335 nm, l'espace interlamellaire dans le graphite.

	SAXS	Adsorption
ρ_s	1.76 g/cm ³	1.73 g/cm ³
d_{002}	0.43 nm	0.44 nm

TABEAU 3.3 – Densité structurale mesurée et d_{002} estimée par les caractérisations CO₂-N₂-Hg et la diffusion des RX.

b. Observation MET

Quelques images de Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont pu être réalisées sur le microscope JEOL ARM200F en déposant le tissu après broyage sur une grille de cuivre re-

3. $V_{str/Ads} (\text{cm}^3/\text{g}) = 1/\rho_f - (V_{ultramicropores} + V_{supermicropores} + V_{mésopores})$ et $\rho_{gr/Ads} (\text{g/cm}^3) = 1/V_{str}$.

couverte de carbone. La structure est très désordonnée mais des parois de pores sont visibles. Elles sont constituées d'empilements de plans carbonés. La longueur de cohérence L_a peut dépasser 2 nm pour des empilements de 2-3 plans (Figure 3.7a), des empilements jusqu'à 7 plans ont été observés avec une longueur de cohérence L_a proche de 1 nm (Figure 3.7b).

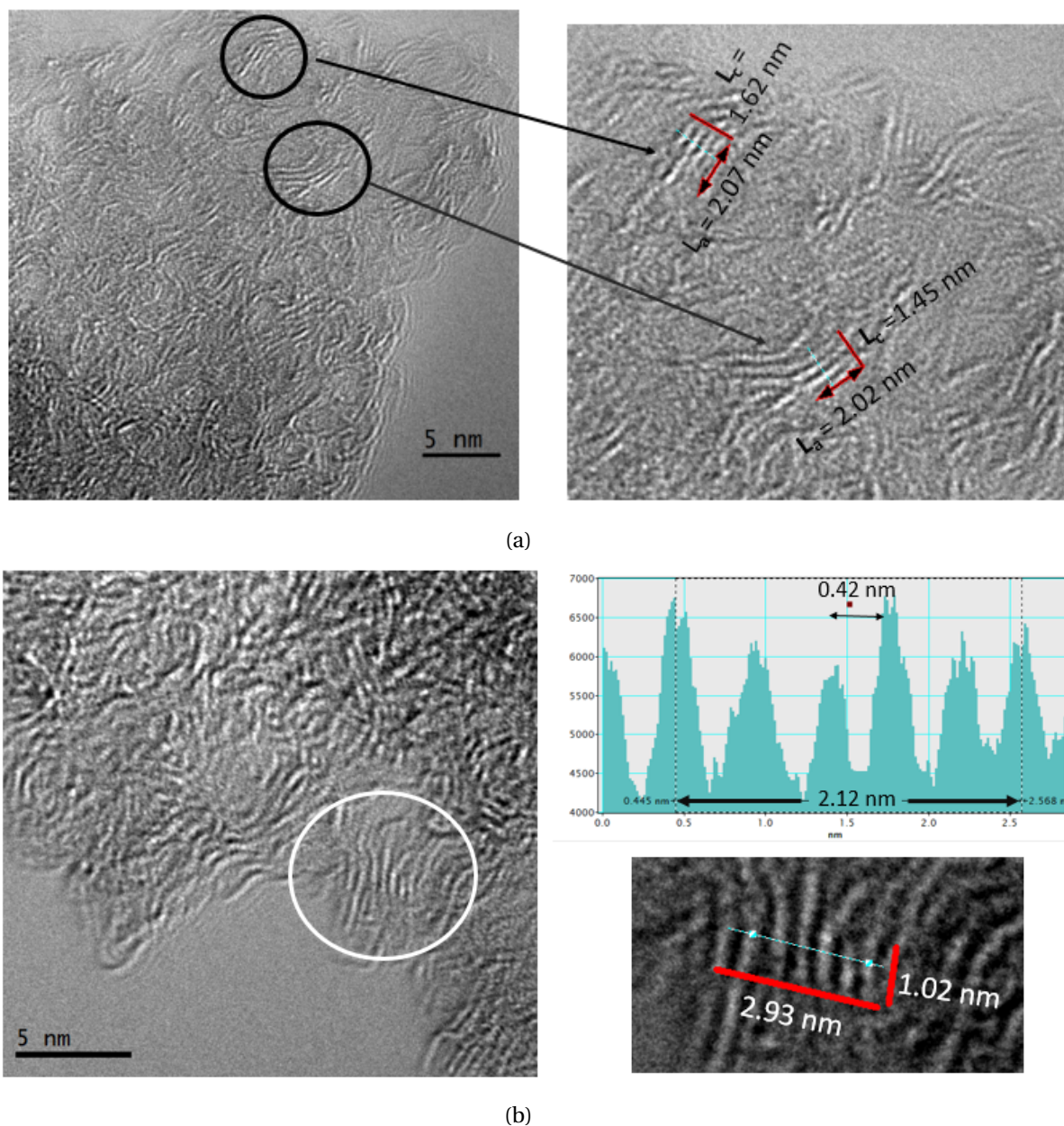


FIGURE 3.7 – Clichés MET du KIP, a) zone 1 et b) zone 2.

La distance interlamellaire d_{002} est en moyenne de 0.42 nm ce qui est proche de la distance calculée à partir de la densité structurale (0.44 nm).

3.2.5 Synthèse des résultats

Le KIP présente trois échelles de porosité : les espaces entre les mailles et les espaces entre les fibres (7 μm -100 μm) ainsi que la mésoporosité et la microporosité des fibres. La porosité totale du tissu est de 87% dont 70% de macroporosité. Les fibres d'un diamètre de 13 μm développent une

surface microporeuse importante et un volume microporeux centré entre 5 et 10 Å qui représente 56% du volume de la fibre. Cette microporosité est associée à une organisation atomique désordonnée dans laquelle quelques plans polyaromatiques de faible extension latérale (2 nm) forment des empilements de quelques plans (2 à 7) avec un espace interlamellaire d'environ 0.4 nm.

3.3 Adsorption de phénol et de caféine

3.3.1 Propriétés des adsorbats et des solutions

a. Propriétés physico-chimiques

Les adsorbats sélectionnés dans le cadre de l'étude expérimentale sont le phénol et la caféine. La molécule de phénol C_6H_5OH , connue sous le nom d'hydroxybenzène CAS 108-95-2 ou acide carbolique, est une molécule plane et polaire avec un groupe hydroxyle fixé au cycle benzénique (Figure 3.8a). La caféine $C_8H_{10}N_4O_2$ est un alcaloïde de la famille des méthylxanthines. La molécule de caféine présente deux cycles aromatiques (par tautomérie), formés de trois groupes amines tertiaires méthylés associés à deux groupements carbonyles (Figure 3.8b).

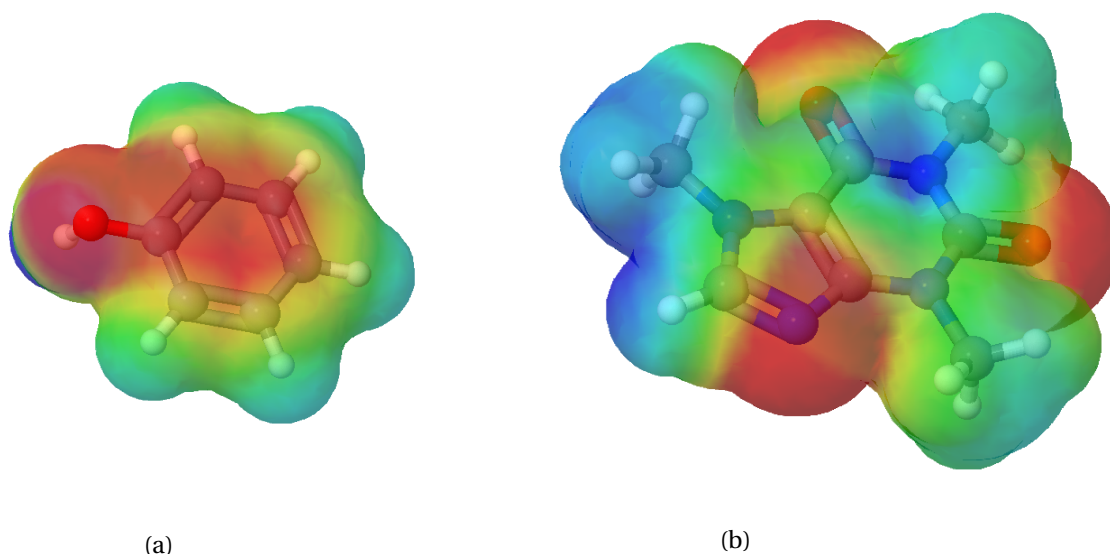


FIGURE 3.8 – Représentation 3D en présence des nuages électroniques, a) Phénol et b) Caféine.

Les deux adsorbats choisis présentent des propriétés physico-chimiques différentes que ce soit en terme de volume moléculaire, polarité, solubilité ou dissociation (pK_A) (Tableau 3.4). La caféine présente un volume hydrodynamique double de celui du phénol mais une solubilité dans l'eau quatre fois plus faible que celle du phénol. La caféine est à la fois un acide faible et une base faible avec des valeurs de pK_A de 14.0 et 0.7. Bien que l'ionisation partielle conduisant à la forme cationique et anionique puisse se produire, des études électrochimiques ont confirmé que la forme neutre de la caféine prédominait dans la gamme $5.5 < pH < 9$ (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/36>), ce qui est en accord avec les valeurs de pK_a .

CHAPITRE 3. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ADSORPTION DE PHÉNOL ET DE CAFÉINE
EN SOLUTION SUR TISSU CARBONÉ ADSORBANT

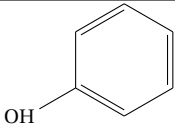
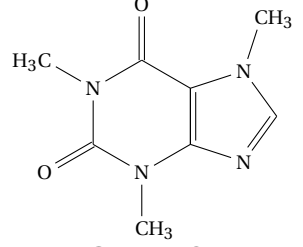
Molécule	Structure chimique	Masse molaire g/mol	Solubilité dans l'eau g/L	pK _A	Volume Å ³	Couple acido/basique
Phénol	 <chem>C6H6O</chem>	94.11	90	9.9	90.5	<chem>C6H5OH/C6H5O^-</chem>
Caféine	 <chem>C8H10N4O2</chem>	194.19	21.7	0.7	164.2	<chem>C6H8N4O2^{2+}/C6H6N4O2</chem>

TABLEAU 3.4 – Caractéristiques physico-chimiques du phénol et de la caféine (Volume : volume de van der Waals, calculé par le logiciel MarvinSketch (<https://chemaxon.com/products/marvin>)).

La molécule de phénol a une meilleure solubilité dans l'eau en raison du groupement polaire hydroxyle -OH susceptible de former une liaison hydrogène avec la molécule d'eau. La polarité ($\log D$)⁴ calculée à partir du logiciel 'MarvinSketch', est de -0.55 pour la caféine et 1.67 pour le phénol.

Le logiciel MarvinSketch permet de calculer la distribution de charges des adsorbats, donc leur spéciation en fonction du pH (Figure 3.9).

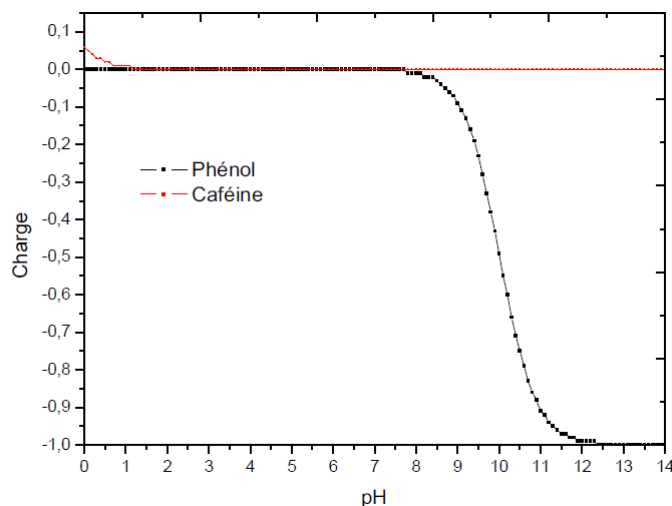


FIGURE 3.9 – Évolution de la charge en [e] du phénol et de la caféine en fonction du pH.

La caféine se présente sous forme cationique en solution pour des pH < 1 et le phénol se dissocie pour donner une forme anionique (anion phénate) pour des pH > 8. Pour des pH intermédiaires (2 < pH < 7), donc aux valeurs de pH expérimentaux de l'étude, ces deux molécules sont majoritairement non dissociées donc non chargées.

4. Le LogD est une mesure plus raffinée du LogP qui tient compte de la modification de celui-ci en fonction du pH de la phase aqueuse et du pK_A du composé étudié, sachant que LogP est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau. Ceci permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule.

b. Caractéristiques des solutions

Des solutions aqueuses à $C_0 = 10^{-3}$ mol/L, soit à des concentrations bien inférieures à la limite de solubilité, ont été préparées par dissolution des adsorbats à l'état solide (avec un degré de pureté supérieur à 99.9%) dans de l'eau distillée puis par dilution de la solution mère standard ($C=10^{-2}$ mol/L). La spectroscopie UV permet une mesure indirecte des concentrations en adsorbat en solution et par conséquent de déduire la quantité adsorbée $C-C_0$ au cours du processus d'adsorption. Les concentrations en solution initiale C_0 et au cours de l'adsorption C ont été déterminées par des mesures d'absorbance A_λ ⁵ effectuées avec un spectrophotomètre ultraviolet-visible (UV-Vis, Uviko XS) à $\lambda_{\max} = 273$ nm pour la caféine et $\lambda_{\max} = 270$ nm pour le phénol.

L'étude expérimentale est réalisée sans solution tampon, le pH est imposé par les adsorbats : pH(phénol) = 5 et pH(caféine) = 6.4. A ces pH, les molécules de phénol et de caféine sont donc non dissociées et le tissu est chargé positivement car son point de charge nulle $pH_{PZC} = 9.4$ [Picard, 2015] typique d'un carbone non acide est supérieur au pH de travail. Ce caractère plutôt basique du KIP est lié à la très faible quantité de groupes acides de surface (carboxyles) et la présence éventuelle de groupes oxygénés basiques (chromènes, pyrones), difficiles à mettre en évidence, qui sont chargés positivement à un pH voisin de 6.

3.3.2 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente à l'état d'équilibre, la quantité de molécules adsorbées Q_e en fonction de la concentration en solution C_e , relativement à la quantité d'adsorbant. Les isothermes sont obtenues selon la méthode de 'batch analysis' à volume constant (50 mL). Pour augmenter C_e exprimée en mg/g (ou mmol/g), la concentration initiale est maintenue à 10^{-3} mol/L et la masse de tissu de référence est réduite de 15 mg à 1 mg. Des tests préliminaires ont montré que l'équilibre a été atteint au-delà de 48 heures de contact avec le tissu, chaque expérience d'adsorption a été maintenue pendant 72h sous agitation magnétique (450 tours par minute) et température (23 ± 1 °C) contrôlée. Les concentrations des solutions C_e sont mesurées par spectroscopie UV-Visible, dans des cuves en quartz de trajet optique de 2 ou de 10 mm. La quantité adsorbée par unité de masse du tissu Q_e est calculée selon l'Équation (3.3) :

$$Q_e(\text{mg/g}) = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3.3)$$

où V est le volume de solution, C_0 et C_e sont respectivement les concentrations en solution initiale et à l'équilibre en mg/l (ou mol/L) et m est la masse de tissu de carbone activé (KIP) en gramme.

Les quantités maximales ($Q_{\max}$ (expérimental)) données par les isothermes sont de 240 mg/g soit 2.55 mmol/g pour le phénol et 400 mg/g soit 2.05 mmol/g pour la caféine.

5. $A_\lambda = \epsilon \times l \times C$, A_λ est l'absorbance de la solution à une longueur d'onde λ donnée, ϵ est le coefficient d'extinction molaire caractéristique du soluté pour une longueur d'onde λ donnée, exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, C est la concentration molaire du soluté en mol.L^{-1} et l est la longueur du trajet optique (cm).

Par ailleurs, ces isothermes d'adsorption à 23 °C peuvent être décrites par un modèle de Langmuir-Freundlich qui permet d'obtenir les paramètres $Q_{\max}$, K_L et n , ainsi que l'intervalle de confiance.

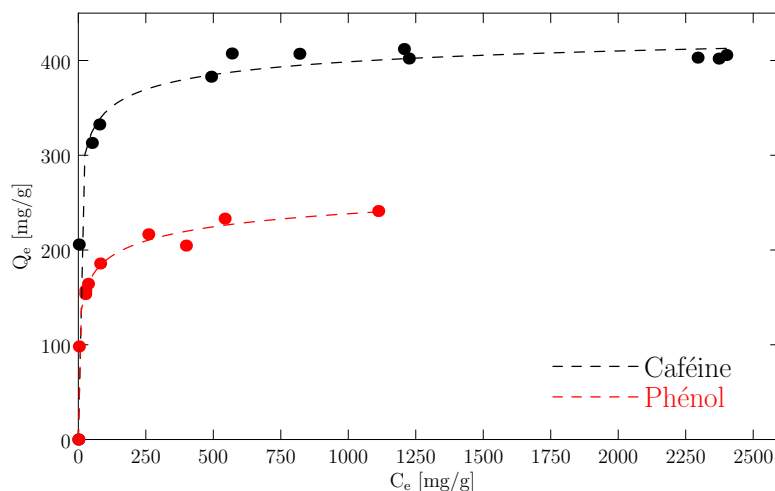


FIGURE 3.10 – Isothermes d'adsorption et ajustement avec le modèle mixte Langmuir-Freundlich.

Adsorbat	$Q_{\max}$ (expérimental) mg/g	$Q_{\max}$ mg/g	$Q_{\max}$ mmol/g	K_L	n	R^2
Phénol	240 ± 30	260 ± 20	2.77 ± 0.2	0.12 ± 0.03	0.42 ± 0.05	0.991
Caféine	400 ± 30	463 ± 20	2.38 ± 0.1	0.27 ± 0.06	0.32 ± 0.03	0.992

TABLEAU 3.5 – Paramètres d'adsorption selon le modèle mixte Langmuir-Freundlich.

La quantité maximale adsorbée $Q_{\max}$ (en masse) est deux fois plus importante pour la caféine mais légèrement inférieure en mol/g. L'affinité K_L qui traduit l'énergie d'adsorption est également plus élevée pour la caféine. Le facteur n qui exprime l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant vis-à-vis de l'adsorbat, donne une valeur plus élevée pour le phénol.

Ces résultats montrent que la caféine présente plus d'affinité vis-à-vis de la surface du KIP que ce soit en quantité ou bien en énergie d'interaction. En effet la caféine qui présente deux cycles aromatiques capables de donner des interactions π - π avec l'adsorbat, est donc moins sensible aux défauts liés aux hétérogénéités chimiques de la surface.

3.3.3 Cycles d'adsorption

Pour tracer les isothermes, le nombre de molécules à adsorber par unité de volume poreux est graduellement augmenté en fixant le nombre de molécule à adsorber et en diminuant le volume poreux total accessible tout en conservant toute la distribution en taille des pores. Est-ce que les quantités maximales adsorbées sont différentes si le ratio est graduellement augmenté en obstruant graduellement une partie des pores au cours des cycles d'adsorption répétés et en conservant la même concentration initiale? On peut se poser la question car lors des opérations de traitement par filtration sur lit d'adsorbant en dynamique, on est plus proche d'une situation où la porosité va être progressivement colmatée alors que la concentration en polluant en solution

varie peu. Pour ce faire, la capacité maximale d'adsorption du tissu vis-à-vis du phénol et de la caféine a été évaluée en immergeant de façon répétée le même fragment de tissu dans des solutions de même concentration. Les cycles successifs permettent ainsi de s'approcher de l'adsorption cumulative qui s'opère lors des opérations d'épuration tertiaire.

Ainsi, le KIP sous forme de disque de 15 mm en diamètre et de masse égale à 26.5 ± 1 mg a été dégazé sous vide primaire (10^{-2} mbars) pendant une heure puis imprégné dans l'eau distillée pendant une nuit afin de mouiller toute la porosité du tissu, relativement hydrophobe. Le disque de KIP est fixé à l'aide d'un fil de nylon à un support en téflon puis immergé dans la solution contenant le polluant (100 mL) à une concentration $C_0 = 10^{-3}$ mol/L sous agitation magnétique (450 tours par minute) et température contrôlée ($T = 23 \pm 1$ °C).

Après 24h d'immersion du tissu (= cycle 1), le tissu a été prélevé et placé à nouveau dans une solution de concentration initiale C_0 pendant une durée de 24h. L'opération est répétée jusqu'à ce que la concentration en polluants dans la solution soit stable. La Figure 3.11a représente les quantités de phénol et de caféine adsorbées après chaque cycle. Que ce soit pour la caféine ou bien le phénol, les quantités maximales adsorbées rejoignent les valeurs des isothermes de la Figure 3.11b. Remplir successivement la porosité ne change pas les quantités maximales adsorbées. Seuls les cycles 1 et 2 pour la caféine et le cycle 1 pour le phénol donnent des quantités adsorbées un peu en dessous des valeurs de l'isotherme, montrant que l'équilibre n'est pas encore atteint après 24h d'agitation. Il est donc vraisemblable que le temps de contact et l'agitation influencent davantage la diffusion des molécules dans les plus petits pores.

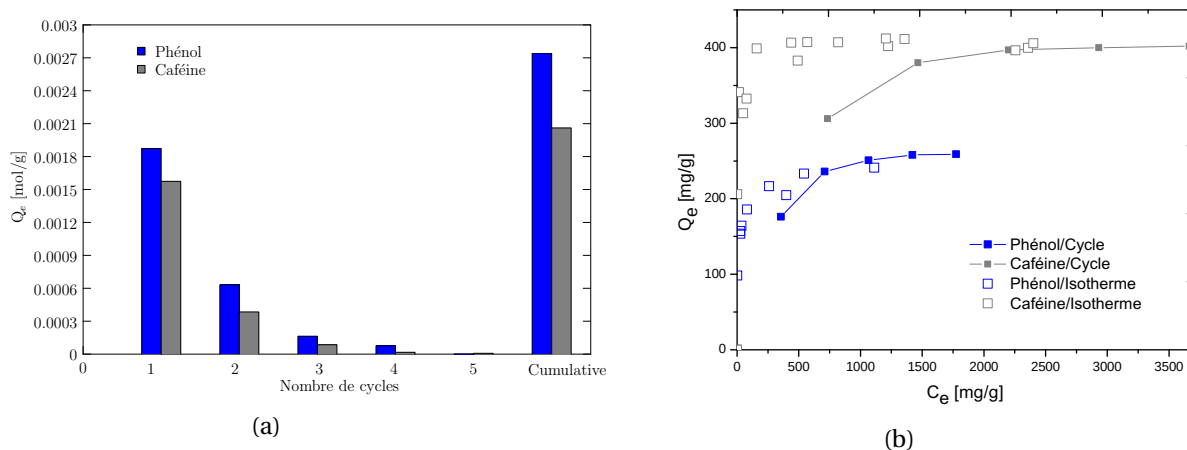


FIGURE 3.11 – Concentration adsorbée, a) en mol/g en fonction des cycles d'adsorption et b) en mg/g en fonction de la concentration de la solution C_e .

Le nombre de molécules de caféine adsorbées est plus faible que pour le phénol (Tableau 3.6) mais en tenant compte des volumes relatifs des molécules, le taux de remplissage de la porosité est un peu plus élevé pour la caféine alors que les molécules de faible volume comme le phénol sont censées accéder plus facilement aux pores les plus petits. Cependant, il faut noter que le volume occupé par les molécules reste inférieur au volume poreux total ($V_{\text{microporeux}}(\text{CO}_2, \text{N}_2) + V_{\text{mésoporeux}} = 0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$).

Adsorbat	$Q_{\max}$ mmol/g (mg/g)	$V_{\max}$ cm^3/g	Taux de remplissage de la porosité totale %
Phénol	2.74 (258)	0.15	21
Caféine	2.06 (400)	0.20	27

TABEAU 3.6 – Caractéristiques du KIP après adsorption (*volume de la molécule = volume de van der Waals*).

Dans les calculs qui suivront, nous prendrons comme quantité maximale en polluants les valeurs expérimentales correspondant à la dernière valeur de l'isotherme, 400 mg/g pour la caféine et 240 mg/g pour le phénol.

3.3.4 Caractérisations chimiques et texturales des tissus saturés

a. Micro-mésoporosité

Les mesures d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K et de CO_2 à 273 K sur tissus saturés ont été effectuées après 24h de dégazage à 90 °C pour le tissu saturé en caféine et à 70 °C pour le tissu chargé en phénol, à cause de la sublimation de phénol à faible température comme la courbe de dégradation de la molécule de phénol le montrera par la suite. Pour sonder en détail le domaine de remplissage de la porosité, des mesures sur KIP chargés avec des quantités bien en dessous de la saturation ont été effectuées. Les volumes poreux disponibles après adsorption N_2 et CO_2 sont donnés Figure 3.12 et Figure 3.13, respectivement.

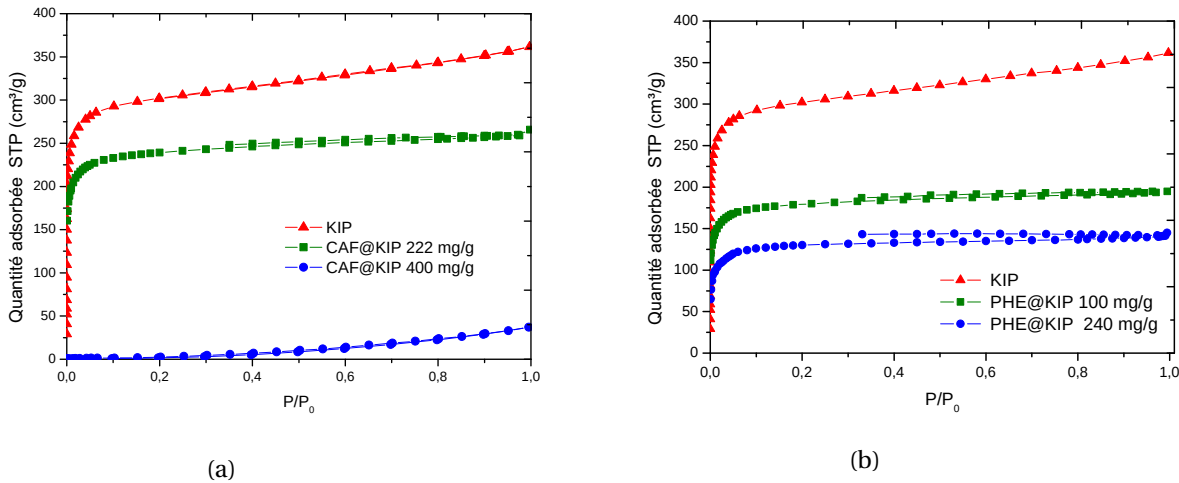


FIGURE 3.12 – Isothermes d'adsorption de N_2 pour le KIP chargé a) caféine et b) phénol.

Les isothermes d'adsorption montrent qu'effectivement les quantités adsorbées de N_2 et CO_2 diminuent à mesure que le remplissage des pores par la caféine a lieu (Figures 3.12 et 3.13).

Le Tableau 3.7 indique, qu'à la moitié de la saturation du KIP ($1/2Q_{\max}$, CAF@KIP 222 mg/g), 40% des ultramicropores et 25% des supermicropores sont occupés par la caféine, ces valeurs montent à 75% et 91% respectivement à saturation ($Q_{\max}$, CAF@KIP 400 mg/g) ce qui montre que les molécules s'adsorbent sur l'ensemble de la distribution en taille des pores. Concernant l'adsorption de

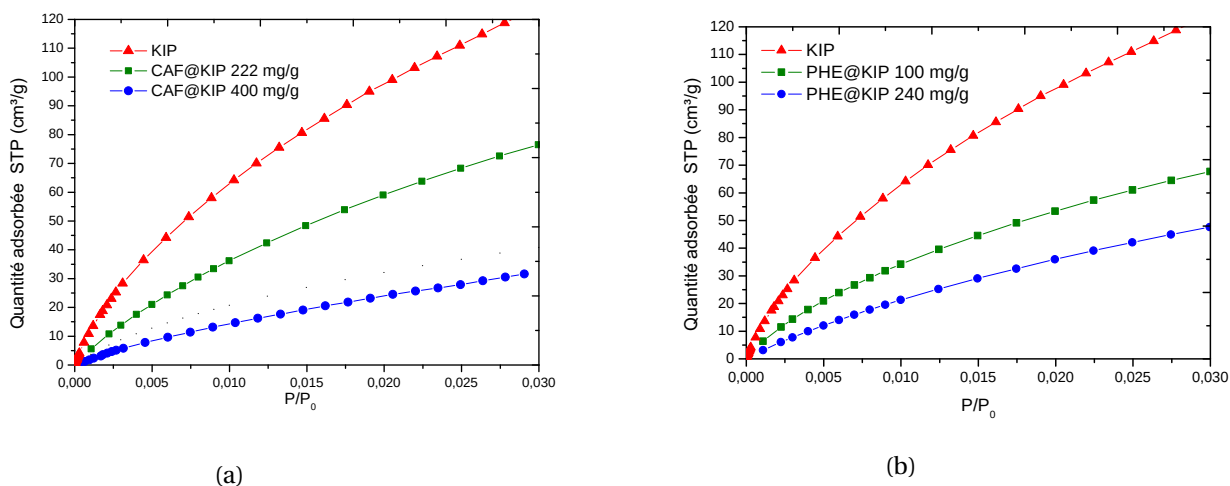


FIGURE 3.13 – Isothermes d'adsorption de CO₂ pour le KIP chargé a) caféine et b) phénol.

phénol, on peut considérer que 46% des ultramicropores et 45% des supermicropores sont occupés à 1/2 Q_{max} (PHE@KIP 100 mg/g) pour atteindre à la saturation 62% et 60%. On constate donc une perte importante de molécules dans les plus grands pores.

	KIP	CAF@KIP 400 mg/g	PHE@KIP 240 mg/g	CAF@KIP 222 mg/g	PHE@KIP 100 mg/g
S_{BET} (m²/g)	970	40	400	339	555
V_{super-micropore} (cm³/g) (N₂)	0.54	0.05	0.21	0.40	0.30
V_{ultra-micropore} (cm³/g) (CO₂)	0.23	0.06	0.09	0.14	0.12
Taux de remplissage %	-	86	61	31	45

TABLEAU 3.7 – Paramètres obtenus par porosimétrie d'adsorption de N₂ et CO₂.

Malgré les précautions prises, il est vraisemblable qu'une partie du phénol adsorbé ait été perdue pendant le dégazage qui précède les mesures d'adsorption.

Néanmoins un bon accord est obtenu entre les volumes poreux et le pourcentage de saturation du KIP à partir des mesures d'adsorption de CO₂. Quelle que soit la molécule, le taux de remplissage mesuré par UV-Vis (21% phénol, 27% caféine, voir page 115) est bien inférieur à celui estimé par la mesure du volume poreux accessible aux gaz N₂ ou CO₂ (61% phénol et 86% caféine). Ceci peut se justifier si des molécules obstruent l'accès à des pores sans les remplir, ou bien si les molécules sont adsorbées à l'état solvaté. C'est la raison pour laquelle les quantités adsorbées ont aussi été déterminées à partir de l'analyse élémentaire et des mesures de thermodesorption programmée.

b. Analyse élémentaire

La composition élémentaire des KIP après saturation est présentée dans le Tableau 3.8. Pour les échantillons de KIP chargé en caféine, la quantité d'azote mesurée est associée uniquement à la présence de caféine puisque le KIP n'en contient pas. Il est donc possible d'extraire les

Élément chimique	N %	C %	H %	O %	Cendre %
PHE@KIP 240 mg/g	0	90.1	1.4	5.3	3.2
CAF@KIP 400 mg/g	8.5	78.1	2.1	6.4	4.7
Dont CAF	8.5	14.6	1.5	4.9	-
Dont KIP	0	63	0.4	1.4	-

TABEAU 3.8 – Composition élémentaire du KIP chargé à saturation (en % massique).

% massiques de N, C, O et H correspondant à la caféine et donc les % correspondant au KIP.

Les teneurs en H et en O correspondent pratiquement à la somme des teneurs attribuées à la caféine et au KIP ce qui signifie que la caféine s'adsorbe sans être solvatée. Pour le phénol, composé uniquement de carbone, oxygène et hydrogène, il n'existe pas d'atomes spécifiques qui permettent de déduire la quantité réellement présente au sein du KIP. Par conséquent, les pourcentages massiques mesurés par analyse élémentaire ne peuvent pas être exploités pour déterminer le taux de solvation de la molécule adsorbée, d'où l'idée de caractériser les tissus après saturation par thermodésorption programmée.

c. Analyse par thermodésorption programmée(DTP)

Cette technique est généralement utilisée pour quantifier les groupes de surface et le taux d'oxygène des matériaux carbonés. Nous avons également utilisé cet outil pour déterminer les forces d'interaction entre les adsorbats et le substrat, ainsi que d'éventuels effets de solvation des adsorbats.

c.1. Dégradation thermique des adsorbats purs

La thermodésorption programmée a été réalisée sous flux d'hélium (40 ml/min) depuis la température ambiante jusqu'à 1200 °C, à la vitesse de 10 °C/min. L'échantillon est préalablement dégazé sous vide pendant une heure, puis placé en surpression d'hélium et enfin placé une heure sous flux d'hélium à T = 35 °C. Pour le phénol, aucun dégazage préliminaire n'est fait en raison de la sublimation de la poudre de phénol à faible température. La Figure 3.14 montre que la décomposition de la caféine pure intervient entre 160 et 290 °C avec un pic de dégradation à 267 °C, ce qui est proche de la littérature, (275°C [Abdalla, 2015]). Le phénol se dégrade entre 40 et 150 °C avec un pic à 121 °C.

c.2. Dégradation thermique du KIP

L'objectif est ici de quantifier les groupes de surface du tissu KIP. Les analyses ont été réalisées sur le tissu séché à l'étuve à 100°C. L'échantillon a été chauffé de 35 °C à 1200 °C, avec une rampe de 10 °C/min, sous flux d'hélium. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une microbalance (NETZSCH STA449C) couplée avec un spectromètre de masse de type QMS 403 C pour l'analyse des gaz de rapport masse/charge (m/z) égale à 18 (H₂O), 28 (CO) et 44 (CO₂).

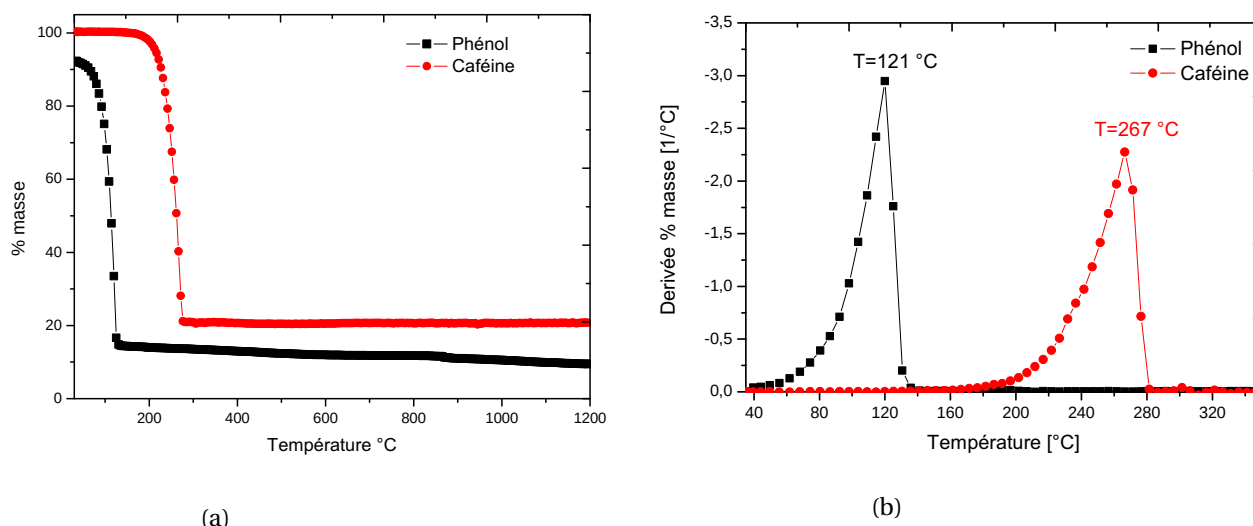


FIGURE 3.14 – DTP : thermogramme a) et b) perte de masse et sa dérivée pour la caféine et le phénol purs.

La Figure 3.15 présente la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température. Une faible perte de masse totale de 3,4% est obtenue suite à la dégradation des groupements carboxyliques autour de 264 °C et des groupements quinones et carbonyles vers 873°C, comme le montre la déconvolution des profils de dégagement de CO et CO₂ présentés sur la Figure 3.16 et le Tableau 3.9 d'après les données de la littérature ([Brender et al., 2012; Figueiredo et al., 1999; Gorgulho et al., 2008]).

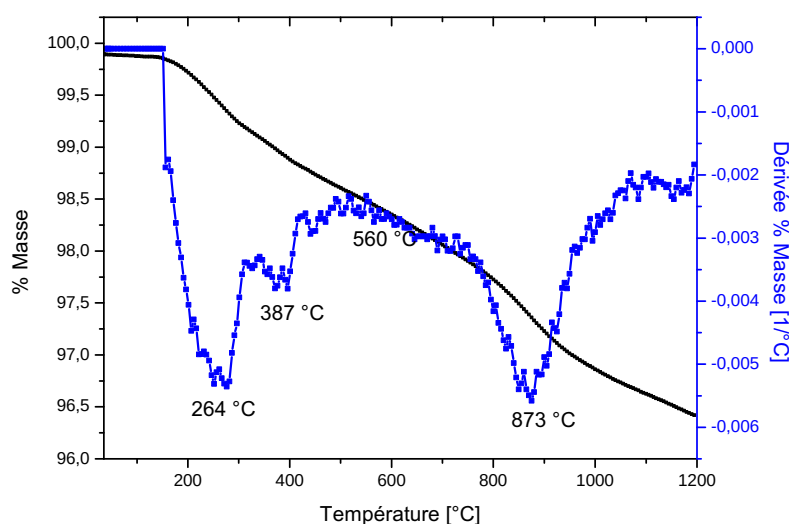


FIGURE 3.15 – DTP : Analyse thermogravimétrique du KIP.

Les quantités globales de gaz émis sont données dans le Tableau 3.9 et montrent un dégagement faible de H₂O provenant de la décomposition thermique des groupes phénoliques, très faiblement présents.

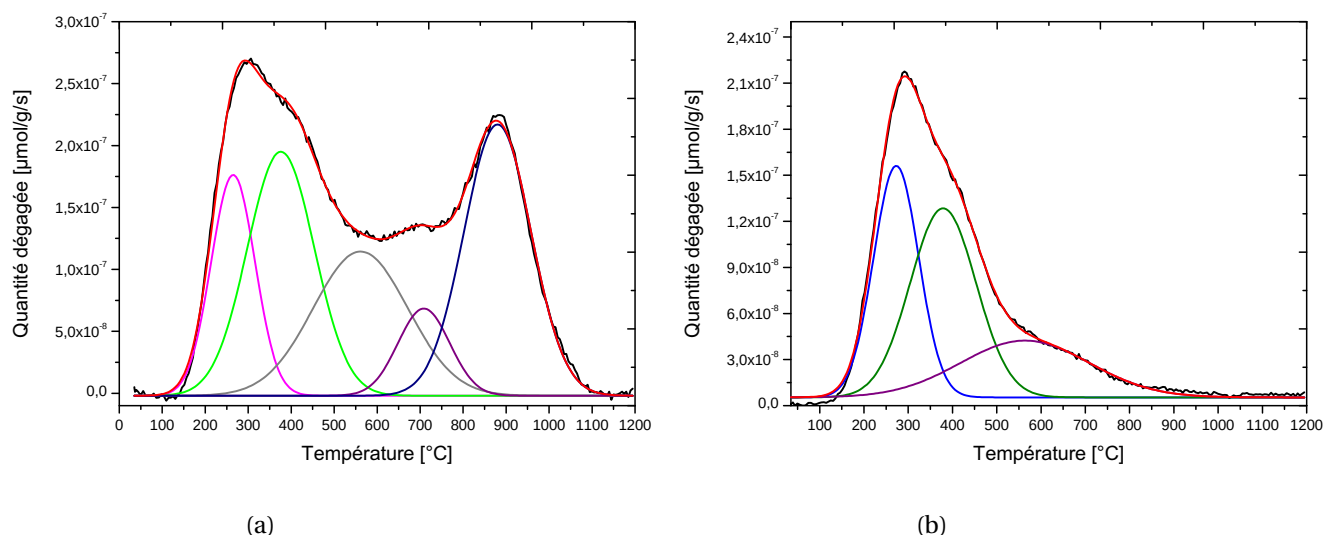


FIGURE 3.16 – Décomposition des profils de dégagement de a) CO, b) CO₂ du KIP

Le pourcentage d'oxygène est presque deux fois égal au pourcentage donné par l'analyse élémentaire (%O = 2), cette dernière mesure semble plus fiable car il s'agit d'une mesure directe. Ces deux valeurs sont inférieures à 4% ce qui est en accord avec le caractère hydrophobe du KIP.

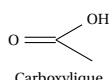
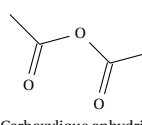
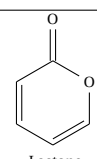
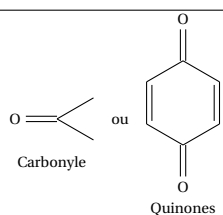
Groupement	 Carboxylique		 Carboxylique anhydride	 Lactone	 Carbonyle ou Quinones
CO	265 °C	376 °C	561 °C	708 °C	880 °C
CO ₂	273 °C	376 °C	564 °C		
Dégagement		H ₂ O	CO	CO ₂	% massique Oxygène
Quantité		312 ± 3 µmol/g	887 ± 3 µmol/g	346 ± 17 µmol/g	3.6 %

TABLEAU 3.9 – Température de désorption de CO et CO₂ du KIP et analyse des gaz par DTP.

c.3. Dégradation thermique des tissus chargés

Des analyses par thermodésorption programmée ont été réalisées sur le KIP chargé en phénol et en caféine dans le but d'établir un lien entre les températures de dégradation thermique et la force des interactions adsorbat-adsorbant mises en jeu. Les échantillons sont préalablement dégazés sous vide primaire pendant une heure, puis placés une heure sous flux d'hélium à T=35 °C.

Échantillon	KIP	CAF@KIP 400 mg/g	PHE@KIP 240 mg/g
Perte de masse %	3.4	30.6	14.8
Pic de dégradation °C	254/387/873	390/480/500-800	256/441/830

TABLEAU 3.10 – Perte de masse du KIP brut et chargé à saturation.

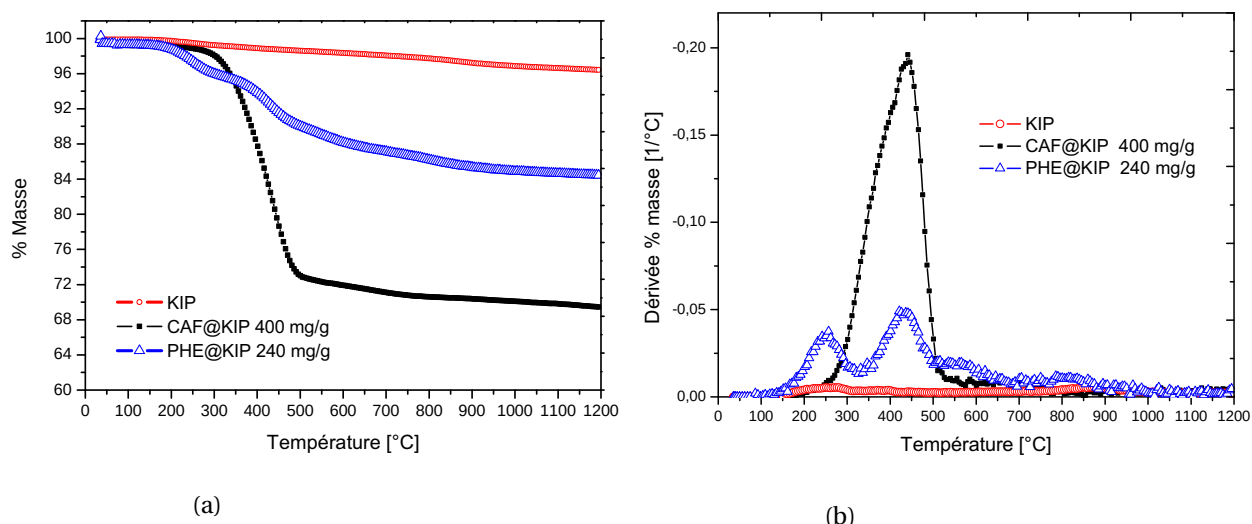


FIGURE 3.17 – a) Perte de masse et b) différentiel de perte de masse sur le KIP brut et chargé en phénol ou caféine à saturation.

L'exploitation des thermogrammes a permis de calculer les pertes de masse et d'en déduire les masses de caféine et de phénol adsorbées (Tableau 3.10, Figure 3.17), celles-ci pouvant être solvées.

En effet, la perte de masse du KIP brut renseigne sur les pourcentages massiques des groupements de surface et donc du squelette carboné.

À partir de la perte de masse du KIP chargé, il est possible de déduire la masse correspondant au squelette carboné et à l'ensemble (groupements de surface du KIP + adsorbat + eau) et enfin de déduire la quantité (adsorbat + eau).

Pour la caféine, la valeur est proche de celle mesurée par UV-Vis mais pour le phénol, la valeur ne représente que 60% de celle déterminée par absorption UV-Vis, il y a donc perte d'une partie des molécules de phénol avant la montée en température (Tableau 3.11), ce qui confirme les résultats d'adsorption N_2 .

Adsorbat	KIP brut = Squelette carboné + Groupes de surfaces mg	squelette carboné mg	Groupement de surface + adsorbat+ H_2O mg	Adsorbat + H_2O mg	Q_{max} (UV-Vis) mg
Caféine	100	96.6	42.6	39.2	40.0
Phénol	100	96.6	16.8	13.4	24.0

TABLEAU 3.11 – Masses déduites de la perte de masse du KIP et du KIP saturé par la caféine et le phénol.

c.4. Analyse des gaz

La spectrométrie de masse des gaz produits CO_2 , CO et H_2O a permis d'identifier la dégradation des molécules adsorbées quand la température augmente. Le Tableau 3.12 présente les quantités dégradées pour le KIP brut et chargé.

Dégagement	H ₂ O μmol/g	CO μmol/g	CO ₂ μmol/g	%Oxygene
KIP	312	887	446	3.6
CAF@KIP 400 mg/g	1620	4450	1900	15.8
PHE@KIP 240 mg/g	3340	5310	1892	19.9

TABEAU 3.12 – Quantités dégradées des gaz analysés.

c.5. Analyse des résultats

c.5.1. CAF@KIP

Il existe un bon accord entre les quantités adsorbées mesurées par UV-Vis et celles déduites par DTP (Tableau 3.11). Alors que la molécule de caféine seule se dégrade thermiquement vers 267 °C (Figure 3.14b), la dégradation thermique du CAF@KIP intervient majoritairement entre 200 °C et 520 °C avec un maximum à 450 °C (Figure 3.18). Une dégradation plus faible constatée jusqu'à 800 °C est attribuable à la dégradation du tissu. La dissymétrie du pic situé à 450 °C laisse penser qu'une dégradation importante intervient également vers 390 °C, suggérant 2 types d'interactions différentes. Par ailleurs, la décomposition thermique du CAF@KIP 400 mg/g provoque un dégagement de CO dû à la fonction carbonyle (C=O) de la caféine.

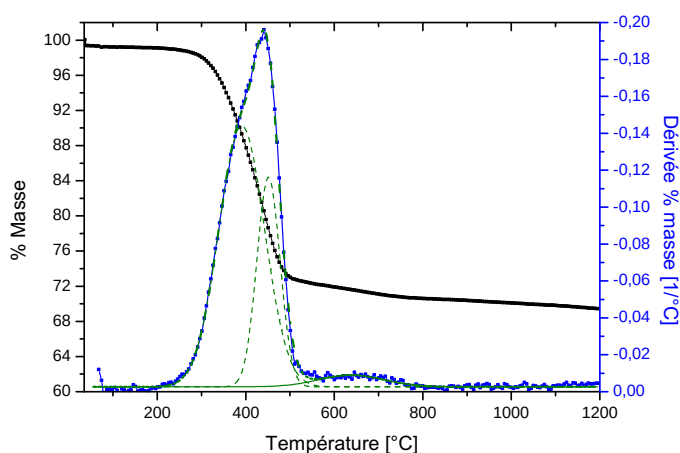


FIGURE 3.18 – Décomposition du pic de dégradation de la caféine adsorbée sur le KIP (CAF@KIP 400 mg/g).

Pour mieux comprendre la relation entre température de dégradation et distribution des molécules dans les pores, les stades précédant la saturation ont également été étudiés par DTP.

En comparant les thermogrammes à trois taux d'adsorption différents 70, 246 et 400 mg/g (Figure 3.19a), on observe que la dégradation s'accompagne d'une perte de masse proportionnelle à la quantité de caféine adsorbée et qu'elle a lieu à deux températures proches (Figure 3.19b). Le premier maximum peut correspondre à la dégradation des interactions les plus faibles, c'est-à-dire les molécules adsorbées dans les supermicropores et la seconde température de dégradation un peu plus élevée dégrade la caféine adsorbée plus fortement dans les ultramicropores. Le Tableau 3.13 montre les aires et les températures des pics de dégradation en fonction des quantités adsorbées.

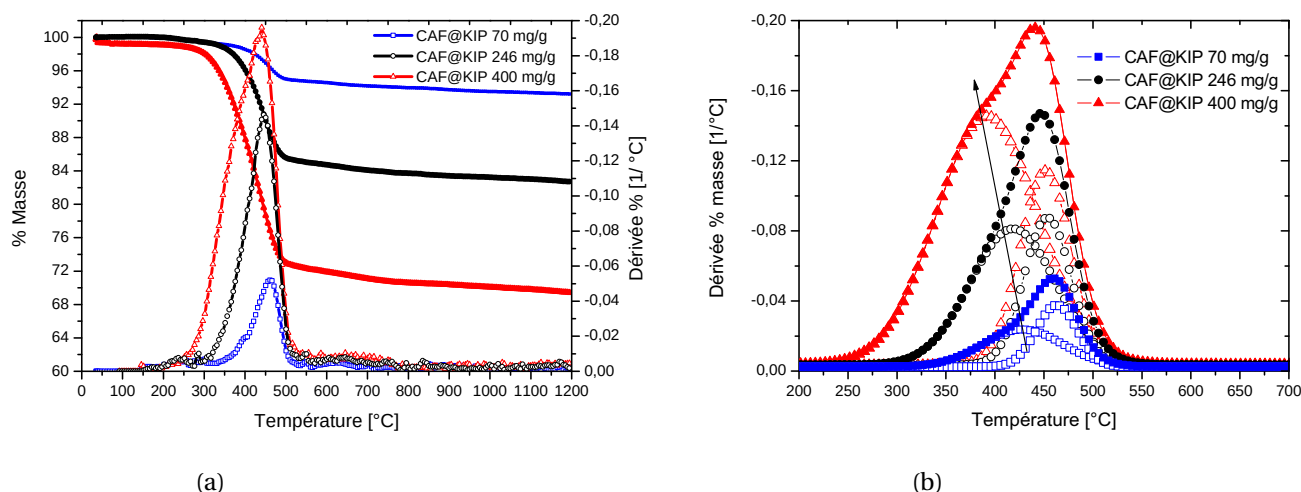


FIGURE 3.19 – CAF@KIP : Thermogramme à différents stades d'adsorption a) perte de masse et sa dérivée b) décomposition du profil.

Échantillon	Perte de masse %	Température pic 1 °C	Température pic 2 °C	Air pic 1	Air pic 2	Max amplitude pic1 / pic2
CAF@KIP 70 mg/g	6.8	428	463	2.2	1.8	0.62
CAF@KIP 246 mg/g	17.3	418	453	8.5	5	0.94
CAF@KIP 400 mg/g	30.6	392	451	18.3	7	1.28

TABEAU 3.13 – DTP : Aires et températures des pics de dégradation du CAF@KIP.

Quand la quantité adsorbée augmente, le premier maximum de dégradation situé vers 428 °C pour le CAF@KIP 70 prend plus d'importance que le second et les 2 pics se décalent vers les basses températures, le pic 1 de façon plus significative. Le début de la perte de masse situé vers 250 °C peut correspondre à la dégradation des interactions caféine-caféine puisque cela correspond à la gamme de température dans laquelle la caféine pure cristallisée commence à être dégradée (voir Figure 3.14), on peut d'ailleurs supposer que les interactions caféine-caféine deviennent possibles dans les supermicropores (pores de taille entre 0.7 nm et 2 nm).

c.5.2. PHE@KIP

La décomposition du PHE@KIP 240 mg/g s'accompagne d'un dégagement d'eau plus important (Tableau 3.12, page 121), dû au groupement OH porté par le phénol. L'analyse des courbes de perte de masse et de leurs dérivées (Figure 3.17, page 120) pour le tissu chargé à saturation montre quatre zones de températures de dégradation distinctes centrées sur 256 °C, 441 °C et plus faiblement à 550 °C et 850 °C. La dégradation à 850 °C retrouvée sur le thermogramme du tissu brut est attribuée à la dégradation de quinone et carbonyle. Il existe donc trois types d'interaction, sachant que la décomposition thermique du phénol seul intervient autour de 120 °C, donc à une température bien inférieure.

Dans la littérature, les pics présents dans une gamme de température $T < 500$ °C sont attribués à de la physisorption [Moreno-Castilla, 2004]. En raison de la planéité du phénol et du caractère

hydrophobe du KIP, la physisorption correspond à des interactions dispersives phénol/KIP, d'autant plus fortes que la dimension des pores est faible [Sing et al., 1985; Sing, 1995]. La présence de plusieurs pics de dégradation à $T < 500$ °C peut donc traduire l'existence d'une distribution en taille des pores bimodales. Le troisième maximum vers 550 °C, bien que peu intense témoigne d'interactions plus fortes. Au pH de travail, le phénol n'est pas dissocié en phénolate et ne donne pas lieu à des interactions électrostatiques attractives, par contre ce maximum à 550 °C peut correspondre à la formation des liaisons hydrogène entre le groupement OH et les groupements de surface carbonyle et carboxyle. Il est aussi possible que l'élévation de la température lors de la thermodésorption induise une dissociation des molécules de phénol provoquant alors un phénomène de chimisorption entre le phénol et les groupes de surface.

PHE@KIP 240 mg/g humide

Les quantités mesurées par DTP représentent seulement les 2/3 des valeurs obtenues par absorption UV-Vis (Tableau 3.11). Partant de l'hypothèse qu'une partie du phénol a été éliminée lors du prétraitement réalisé en partie sous vide (dégazé sous vide primaire pendant une heure, puis une heure sous flux d'hélium à $T = 35$ °C), de nouvelles mesures ont été réalisées sur un tissu saturé de phénol mais conservé à l'état humide PHE@KIP humide. Avant la mesure, le tissu a été placé sous flux d'hélium pendant 1h à 35 °C, une perte de masse de 20 % correspondant vraisemblablement à la perte de l'eau libre est observée (Figure 3.20a). Une perte de masse de 14% est mesurée pendant la montée en température (Figure 3.20b).

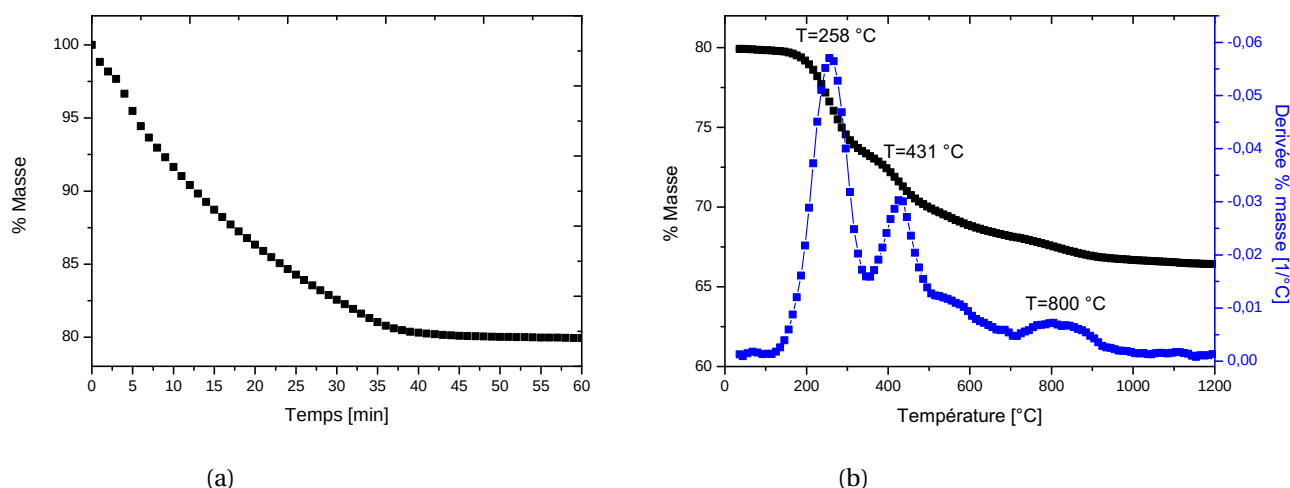


FIGURE 3.20 – DTP sur PHE@KIP 240 mg/g a) Étape 1 : perte de masse autour de 35 °C, b) étape 2 : perte de masse et sa dérivée en fonction de la température.

DTP sur PHE@KIP 240 mg/g avant et après séchage

Le comportement thermique du tissu saturé au-delà de 800 °C est identique pour les échantillons sec et humide, ce qui permet d'ajuster dans cette zone de température le thermogramme du tissu humide à celui du tissu sec, comme le montre la Figure 3.21.

La perte de masse totale du PHE@KIP 240 mg/g humide est de 24.0 % soit de 27.1 mg, alors que la perte de masse pour l'échantillon sec est de 14.8 % soit 13.4 mg ce qui montre que la quan-

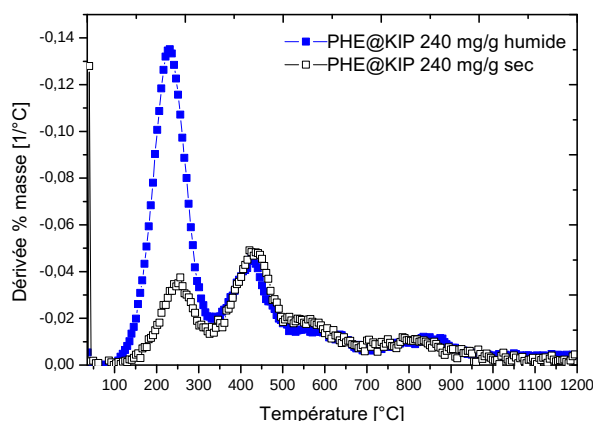


FIGURE 3.21 – Thermogramme du PHE@KIP 240 mg/g avant et après séchage.

tité adsorbée mesurée par DTP (27.1 mg) est supérieure à la quantité mesurée par UV-Vis (24.0 mg). On peut supposer que cette différence correspond à la masse des molécules d'eau liées au phénol, ce qui représente environ 2 molécules d'eau pour 3 molécules de phénol. Comme le pic de dégradation situé à 440 °C est similaire avant et après séchage, on peut supposer que les molécules adsorbées dans cette porosité ne sont pas solvatées et que par contre le pic situé à 258 °C correspond à la dégradation de molécules de phénol solvaté. D'après la connaissance de la masse totale de phénol donnée par UV-Vis ($m=24.0$ mg) et de la masse du phénol solvaté ($m=13.6$ mg) estimées à partir de l'aire du premier pic de dégradation ($T=258$ °C), on estime qu'il y a environ 1.5 molécules d'eau par molécule de phénol solvaté.

3.3.5 Caractérisations texturales et structurales par SAXS

Les milieux poreux dont la dimension des pores et/ou des domaines de matière est située à une échelle nanométrique peuvent être étudiés par SAXS de façon à décrire statistiquement sur le volume irradié, l'organisation des deux phases : matière et pores. Cette technique a donc été utilisée pour décrire l'organisation mutuelle des deux phases pores et matière carbonée au sein de la fibre à une échelle comprise entre 80 nm et 0.3 nm. L'objectif était aussi d'observer comment l'adsorption de molécules organiques au sein de la porosité va modifier cette distribution pores/matière de l'échelle mésoporeuse jusqu'à l'échelle atomique.

a. Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles

La technique de diffusion des RX aux petits angles (SAXS) consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau de rayons X monochromatique faiblement divergent et à mesurer la répartition spatiale de l'intensité diffusée en fonction de l'angle 2θ ou le plus souvent du vecteur d'onde $\vec{q}$ ou de sa norme $q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$ (Figure 3.22). La distance échantillon-détecteur et les dimensions du faisceau incident déterminent la gamme du vecteur d'onde accessible $q_{\min}$ - $q_{\max}$ (ou gamme angulaire). La zone d'exploration des fluctuations de densités électroniques est comprise entre $2\pi/q_{\min}$ et $2\pi/q_{\max}$ (Figure 3.23), soit avec le dispositif utilisé, de 80 nm jusqu'à l'échelle atomique

(dans la Figure 3.23 a à d).

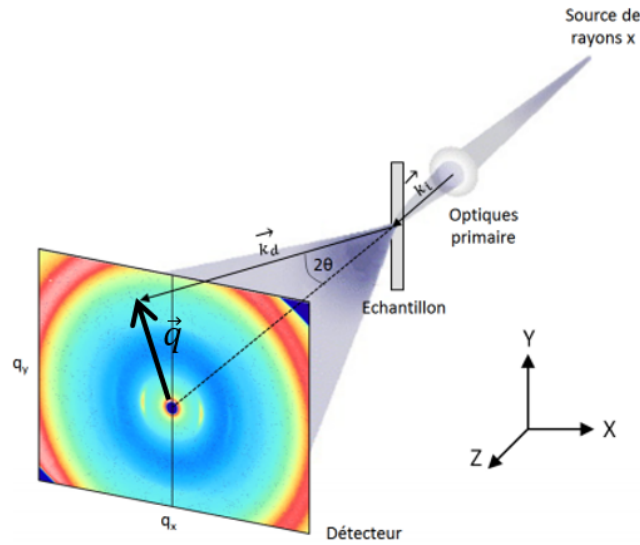


FIGURE 3.22 – Principe d'une expérience de diffusion des RX.

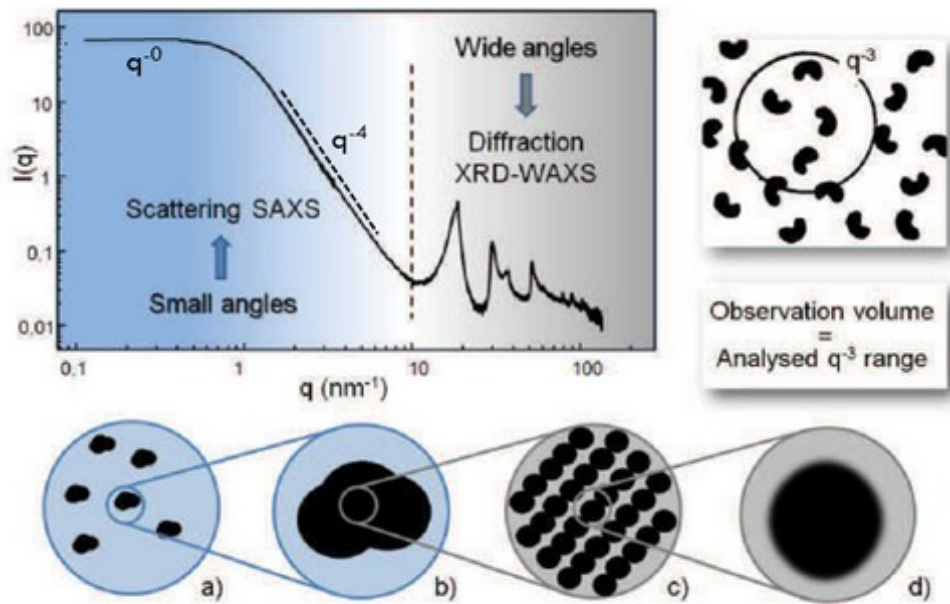


FIGURE 3.23 – Illustrations et ordres de grandeur de la diffusion aux petits angles (a et b) et aux grands angles (c et d) [Andreazza, 2012].

b. Diffusion aux petits angles pour un milieu poreux

Toutes les informations géométriques du milieu sont contenues dans la fonction d'autocorrélation $\gamma(r)$ dont $I(q)$ est la transformée de Fourier (Équation (3.4)).

$$I(q) = V(\rho_m - \rho_p)^2 r_e^2 P(1 - P) \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3.4)$$

L'étude quantitative de la diffusion des RX aux petits angles par un milieu poreux repose sur l'hypothèse que le milieu poreux est assimilable à un système à deux phases homogènes pore-matière, si bien que la densité électronique en un point quelconque ne peut prendre que deux valeurs : ρ_p dans les pores et ρ_m dans la matière.

Dans ces conditions, l'intensité diffusée $I(q)$ exprimée à l'échelle absolue (cm^{-1}), obéit à la relation suivante [Cohaut et al., 2007] :

$$\int_0^\infty q^2 I(q) dq = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\rho_m - \rho_p)^2 r_e^2 P(1 - P) = Q \quad (3.5)$$

P est la fraction volumique poreuse, r_e est le rayon de diffusion d'un électron et $(\rho_m - \rho_p)^2$ est le contraste électronique entre la matière et les pores.

Q est appelé l'invariant car il ne dépend pas des caractéristiques géométriques du milieu (morphologie, distribution) mais seulement de la fraction volumique poreuse. La densité électronique dans chacune des phases est calculée connaissant la composition chimique élémentaire et la densité structurale. Le calcul de l'invariant suppose que le produit $q^2 I(q)$ converge vers 0 aux petits q et aux grands q . C'est le cas aux plus petits q si l'intensité diffusée est enregistrée dans une gamme de q telle que le volume d'exploration couvre la plus grande dimension des objets diffusants (Figure 3.23a) car $I(q)$ devient constante. C'est le cas aux plus grands q , quand la matière peut être considérée comme homogène et que de ce fait, les interfaces contribuent majoritairement à la diffusion (Figure 3.23b).

c. Domaine des grands q ou de Porod

Porod a montré que le signal de diffusion aux grands q caractérise la structure locale des interfaces. Dans le cas d'interfaces lisses, le produit $q^4 I(q)$ est proportionnel à l'aire totale S des interfaces par unité de volume du milieu (la loi de Porod) [Cohaut et al., 2000; Perret and Ruland, 1968] :

$$q^4 I(q) \longrightarrow 2\pi (\rho_m - \rho_p)^2 r_e^2 \frac{S}{V} \quad (3.6)$$

$$\frac{S}{V} = \frac{4P(1 - P)}{\langle l \rangle} \quad (3.7)$$

Les longueurs moyennes de cordes dans les pores $\langle l_p \rangle$ et dans la matière $\langle l_m \rangle$ sont dérivées de la longueur moyenne des cordes $\langle l \rangle$ et de la porosité par :

$$\langle l \rangle = (1 - P) \langle l_p \rangle + P \langle l_m \rangle \quad (3.8)$$

c.1. Cas des matériaux carbonés graphitables et non graphitables

La loi de Porod n'est jamais directement observée sur les carbones en raison de la structure lamellaire du carbone. L'expression générale de l'intensité diffusée $I(q)$ pour les carbones fait apparaître en plus du terme de Porod qui varie en q^{-4} appelé ici $I_{p/m}(q)$, un terme $k q^{-2}$ attribué à des fluctuations de densités électroniques dues l'organisation bidimensionnelle de la structure et désigné par $I_{\text{fluct}}(q)$ (Équation (3.9)). D'une façon générale on peut dire que plus la structure est désordonnée plus on s'éloigne de la loi de Porod avec une valeur de k plus élevée.

$$I(q) = I_{p/m}(q) + I_{\text{fluct}}(q) \quad (3.9)$$

$$I(q) = 2\pi(\rho_m - \rho_p)^2 r_e^2 \frac{S}{V} q^{-4} + k q^{-2} \quad (3.10)$$

Mering et al. ont montré que pour les **carbones graphitisables**, k peut être exprimé en fonction de la distance interlamellaire moyenne $\langle d_{002} \rangle$ et de sa fluctuation moyenne $\langle \delta^2 d \rangle$ [Maire and Méring, 1960].

$$I_{\text{fluct}}(q) = \pi \langle \delta^2 d \rangle \frac{1}{\langle d_{002} \rangle} q^{-2} \quad (3.11)$$

Pour les **carbones non graphitisables**, Ruland et Perret ([Perret and Ruland, 1968]) ont en plus introduit dans l'expression de k , le paramètre $\langle L_a \rangle$, la longueur de cohérence dans le plan des empilements et la moyenne de ses fluctuations au sein d'un empilement $\langle \Delta L_a \rangle$.

$$I_{\text{fluct}}(q) = \pi \left[\frac{\langle \delta^2 d \rangle}{d_{002}} + \frac{\langle \Delta^2 L_a \rangle}{\langle L_a^2 \rangle} \right] q^{-2} \quad (3.12)$$

La meilleure représentation pour calculer cette intensité additionnelle consiste à tracer $q^4 I(q) = f(q^2)$, le paramètre k de l'expression (Équation (3.10)) correspond au coefficient directeur de la droite.

c.2. Cas des carbones adsorbants

Les modèles de diffusion additionnels proposés pour les carbones graphitables et non graphitables ne sont pas adaptés au traitement des carbones adsorbants, il « surcorrigé » l'intensité aux petits q en introduisant des valeurs négatives. Un certain degré d'organisation doit donc être atteint ce qui n'est pas le cas de la structure désordonnée des carbones activés.

Très récemment [Härk et al., 2019a,b; Jafta et al., 2017] ont traité des carbones « basses températures » en proposant d'approximer le terme de fluctuations générées par le désordre de la matière par l'expression.

$$I_{\text{fluct}}(q) = \frac{B_f l_R^2 (18 + l_R^2 q^2)}{(9 + l_R^2 q^2)^2} \quad (3.13)$$

Dans laquelle l_R^2 décrit l'étendue des corrélations latérales (longueur de Ruland) et B_f est la

contribution dominante de la phase carbonée aux grands q de telle sorte qu'un terme de fluctuations additionnelles en q^{-2} peut être conservé :

$$I(q) \longrightarrow I_{p/m} + \frac{B_f}{q^2} \quad (3.14)$$

Il devient alors possible d'estimer le terme $I_{\text{fluct}}(q)$ puis de le soustraire pour calculer à partir de $I_{p/m}$, la surface spécifique S_v à partir de la loi de Porod, la fraction volumique poreuse P à partir de l'invariant et d'en déduire les cordes moyennes dans les pores $\langle l_p \rangle$ et dans la matière $\langle l_m \rangle$. C'est cette méthode qui a été utilisée pour traiter les profils de diffusion obtenus sur le KIP avant et après adsorption.

Le degré de désordre à l'intérieur des parois de pores a été calculé à partir de l'Équation (3.15) [Perret and Ruland, 1968] :

$$\frac{B_f P \pi}{dQ} = \frac{\langle \delta^2 d \rangle}{d_{002}} + \frac{\langle \Delta^2 L_a \rangle}{\langle L_a \rangle^2} \quad (3.15)$$

d. Ligne expérimentale SAXS-GISAXS-WAXS

Les expériences SAXS ont été réalisées sur le dispositif SAXS-GISAXS-WAXS⁶ de la marque XE-NOCS de l'ICMN. Il permet d'étudier les fluctuations de densités électroniques d'un milieu (structure et texture) entre 0.25 et 80 nm, que ce soit en transmission (le faisceau traverse l'échantillon d'épaisseur $e < 1$ mm) ou en incidence rasante (le faisceau est incliné pour pénétrer sur une faible profondeur dans un échantillon plan). Cette ligne est constituée de plusieurs éléments : la source de rayons X (RX obtenus à partir d'un bombardement par des électrons accélérés d'une anode de Cuivre : $\lambda_{K\alpha} = 0.1541$ nm), avec une puissance de 30 W (50 KV – 0.6 mA), un système optique qui contient un miroir multicouche à simple réflexion et deux fentes de collimation qui permettent de régler la taille du faisceau sur l'échantillon, une chambre environnementale maintenue soit sous vide primaire ou sous air et deux détecteurs à pixels bidimensionnels (SAXS et WAXS).

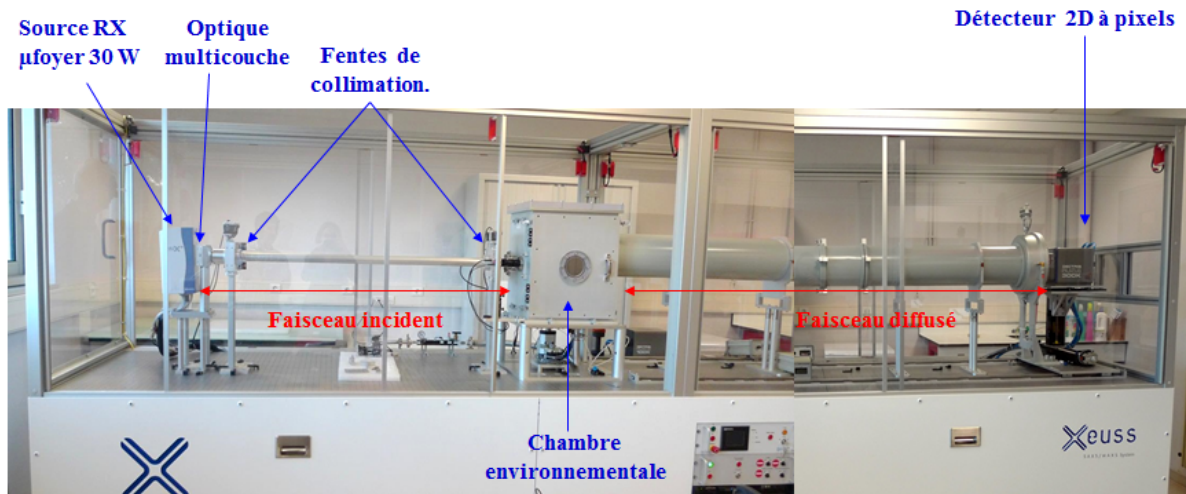


FIGURE 3.24 – Dispositif SAXS-WAXS disponible à l'ICMN (<http://www.icmn.cnrs-orleans.fr/?SAXS-GISAXS&lang=fr>).

6. Small-angle X-ray scattering, Grazing-incidence small-angle scattering, Wide-angle X-ray scattering

Le détecteur bi-dimensionnel à pixels est placé perpendiculairement au trajet du faisceau. Les acquisitions ont été réalisées à deux distances échantillon-détecteur pour enregistrer la diffusion entre $0.06 \text{ nm}^{-1} < q < 8 \text{ nm}^{-1}$ pour l'étude des fluctuations de densités électroniques du milieu sur des périodicités comprises entre 0.9 et 9 nm. Un second détecteur bi-dimensionnel placé dans la chambre environnementale et décalé de 36° par rapport à l'axe du faisceau, enregistre l'intensité diffractée sur une plage complémentaire $6 \text{ nm}^{-1} < q < 12 \text{ nm}^{-1}$. Il existe entre les trois plages de mesure une zone qui permet d'obtenir par sommation sur 360° (SAXS) et 20° (WAXS) des images 2D isotropes afin d'obtenir un seul profil $I(q)$. Les images 2D SAXS et WAXS du tissu étudié ne présentent pas d'anisotropie ce qui indique que les pores ne présentent pas d'allongement préférentiel selon l'axe des fibres, ce qui est classique pour un tissu adsorbant.

e. Normalisation de l'intensité diffusée $I(q)$

L'intensité est exprimée à l'échelle absolue $I(q)$ en cm^{-1} . Elle est obtenue en corrigeant l'intensité expérimentale $I_{\text{exp}}(q)$, du flux incident I_0 (nombre de photons / cm^2/s), de la surface irradiée S (cm^2), de l'épaisseur de tissu e (cm), du temps de comptage t (s), de la transmission de l'échantillon tr et de l'angle solide de détection $\Delta\Omega$. Le produit $S \times e$ correspond au volume de tissu irradié.

$$I_{\text{tissu}}(q) = \frac{I_{\text{exp}}(q)}{I_0 V t \text{tr} \Delta\Omega} = \frac{I_{\text{exp}}(q)}{I_0 S e t \text{tr} \Delta\Omega} \quad (3.16)$$

Expérimentalement on mesure le produit $I_0 S$, c'est-à-dire la somme des photons contenus dans le faisceau direct intercepté par le détecteur et l'épaisseur e de l'échantillon.

De plus, comme la surface irradiée (env. $800 \mu\text{m}$) est largement supérieure au diamètre des fibres, l'intensité doit être divisée par le volume de fibres sous le faisceau $V(1-\phi)$ et non par le volume V du tissu car c'est la porosité interne aux fibres qui contribue à la diffusion. La macroporosité ϕ est de 70 % (voir page 106).

$$I_{\text{fibre}}(q) = \frac{I_{\text{exp}}(q)}{I_0 V(1-\phi) t \text{tr} \Delta\Omega} = \frac{I_{\text{exp}}(q)}{I_0 S e(1-\phi) t \text{tr} \Delta\Omega} \quad (3.17)$$

f. Préparation des échantillons

La chambre environnementale est placée sous vide pour éviter la diffusion de l'air. Pour les tissus imprégnés de solution, le tissu est placé entre deux fenêtres relativement transparentes au RX ($\text{tr} = 94\text{-}95\%$). L'étanchéité au vide est obtenue en plaçant un joint en caoutchouc.

Pour la réalisation des fenêtres, deux types de films ont été testés : le kapton et le Mylar, le Kapton est un polyimide et le Mylar un polyester. Les profils WAXS sont présentés sur la Figure 3.25. La semi-cristallinité de ces polymères introduit des modulations d'intensités plus ou moins fortes. Cette diffusion des fenêtres (Figure 3.25) n'est pas négligeable devant celle du tissu. Elle doit donc être soustraite.

Pour les carbones adsorbants qui diffusent intensément aux petits q , le Kapton est préférable car sa diffusion pour $q < 6 \text{ nm}^{-1}$ reste négligeable devant la diffusion du carbone, alors que la

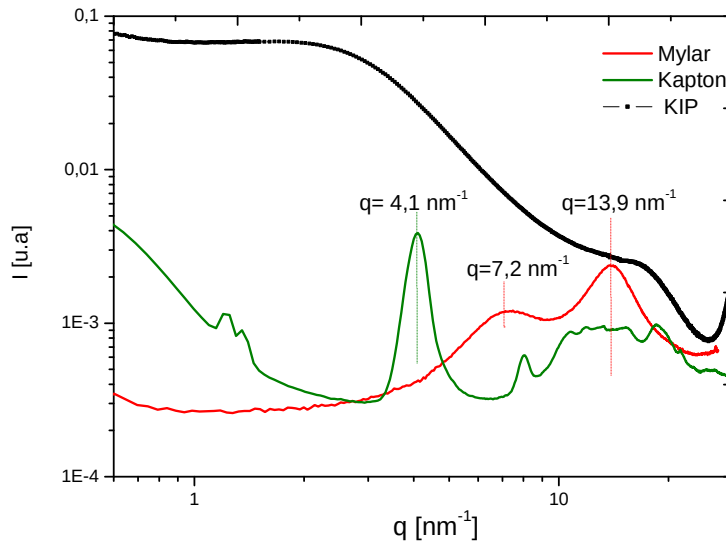


FIGURE 3.25 – Diffusion du Mylar, du Kapton et du tissu de KIP.

diffusion du Mylar à plus grands q peut être problématique car, dans une zone où le signal de diffraction est faible pour des échantillons peu cristallins. À l'inverse, pour des échantillons peu poreux et bien cristallisés le Mylar doit être privilégié car le pic de diffraction du Kapton à 4 nm^{-1} est difficile à corriger. Par la suite, toutes les mesures ont été faites avec les fenêtres de Mylar.

g. Résultats et discussion

g.1. KIP avant adsorption

La courbe SAXS-WAXS du KIP est représentée sur la Figure 3.26. Dans la zone $q < 0.7 \text{ nm}^{-1}$ c'est-à-dire aux plus grandes distances d'observation, l'intensité décroît en $q^{-3.84}$, indiquant une diffusion interfaciale selon la loi de Porod. Ce phénomène est classiquement observé sur des échantillons de quelques μm , ici il est dû à la diffusion par la surface des fibres. Dans le domaine intermédiaire $0.7 < q < 7 \text{ nm}^{-1}$, ($4 \text{ nm} > D > 0.4 \text{ nm}$) le plateau puis la décroissance en $q^{-\alpha}$ quand q augmente est caractéristique de la diffusion d'un milieu poreux dont la dimension des phases homogènes est plus petite que le domaine d'exploration du milieu ($D_{\text{max}} = \pi/q_{\text{min}} = 4 \text{ nm}$) et avec une distribution en taille des domaines diffusants assez étroite. Cependant comme $\alpha = 2.36$ donc bien inférieur à 4, il existe dans cette zone de diffusion interfaciale pore/matière, des fluctuations de densités électroniques dues à l'état désordonné du carbone qui s'ajoute au signal pore/matière. La superposition de ces deux contributions donne des valeurs de α qui peuvent varier entre 4 et 2 quand le taux de désordre augmente. Vers $q = 10 \text{ nm}^{-1}$, on observe un plateau là où devrait apparaître la réflexion (002) ce qui traduit à priori un faible degré d'organisation des domaines polyaromatiques avec un espace entre plans voisins de 0.41 nm . La remontée en extrémité de courbe $q = 12 \text{ nm}^{-1}$ correspond au début de la bande (10). Dans le domaine intermédiaire $0.7 < q < 7 \text{ nm}^{-1}$, le terme de fluctuation $I_{\text{fluc}}(q)$ a été déterminé à partir du tracé $q^4 I = f(q^2)$ représenté dans la Figure 3.27a. D'après l'Équation (3.10), B_f est le coefficient directeur de la droite $q^4 I(q)$ aux plus grands q , la va-

leur obtenue est $B_f = 14 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-2}$. Après soustraction du terme $B_f q^{-2}$, $q^4 I(q)$ tend aux grands q selon l'Équation (3.14) vers $2\pi(\rho_m - \rho_p)^2 r_e^2 \frac{S}{V} = 280 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-4}$. Pour le KIP, $(\rho_m - \rho_p)^2 r_e^2 = 2.179 \times 10^{22} \text{ cm}^{-4}$ donc $S_v = 2045 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$.

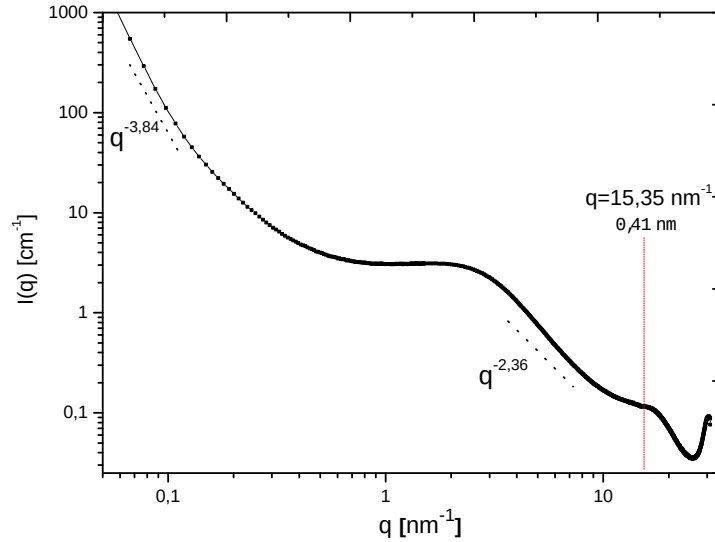


FIGURE 3.26 – Courbe SAXS-WAXS du KIP.

Une fois le paramètre B_f obtenu, la longueur $l_R = 0.42 \text{ nm}$ est ensuite déterminée de sorte que la contribution du terme $I_{\text{fluc}}(q)$ reste inférieure à la courbe de diffusion et donne le plateau de Porod après soustraction. La Figure 3.27a représente les différents termes de l'Équation (3.9) $I(q)$, $I_{p/m}(q)$ et $I_{\text{fluc}}(q)$ dans la représentation de Porod et $I_{p/m}(q)$ et $I_{p/m}(q)$ en $\log I - \log q$ (Figure 3.27b).

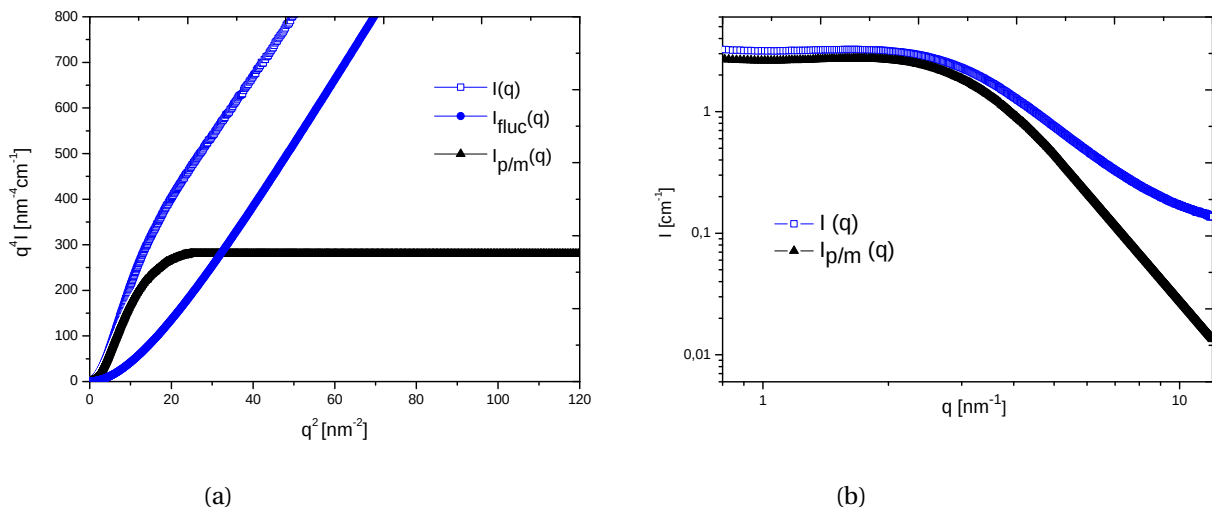


FIGURE 3.27 – Correction du désordre structurale a) Porod et b) intensité diffusée.

L'intégration entre $q_{\min}$ et $q_{\max}$, donne : $Q = \int_0^\infty q^2 I_{p/m}(q) dq = 98.96 \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^{-3}$, et donc $P(1-P) = 0.23$ soit deux valeurs de porosité possibles $P_1 = 0.36$; $P_2 = 0.64$. La porosité estimée à partir de la

densité structurale 1.73 g/cm^3 et de la densité de la fibre 0.75 g/cm^3 est $P_f = 57\%$. Si on considère que la soustraction du terme I_{fluc} est susceptible d'éliminer du calcul les plus petits pores, il est plus vraisemblable de retenir comme valeur de porosité P_f (SAXS) $= 36\%$ pour les calculs des cordes moyennes et de la surface spécifique exprimée en m^2/g . Ceci donne d'après les Équations (3.7) et (3.8), $\langle l_m \rangle = 1.23 \text{ nm}$, $\langle l_p \rangle = 0.68 \text{ nm}$ et $S_v = 1860 \text{ m}^2/\text{g}$.

g.2. KIP après adsorption

La diffusion du KIP avant et après saturation par des molécules de phénol et de caféine est représentée dans la Figure 3.28, à l'échelle logarithmique.

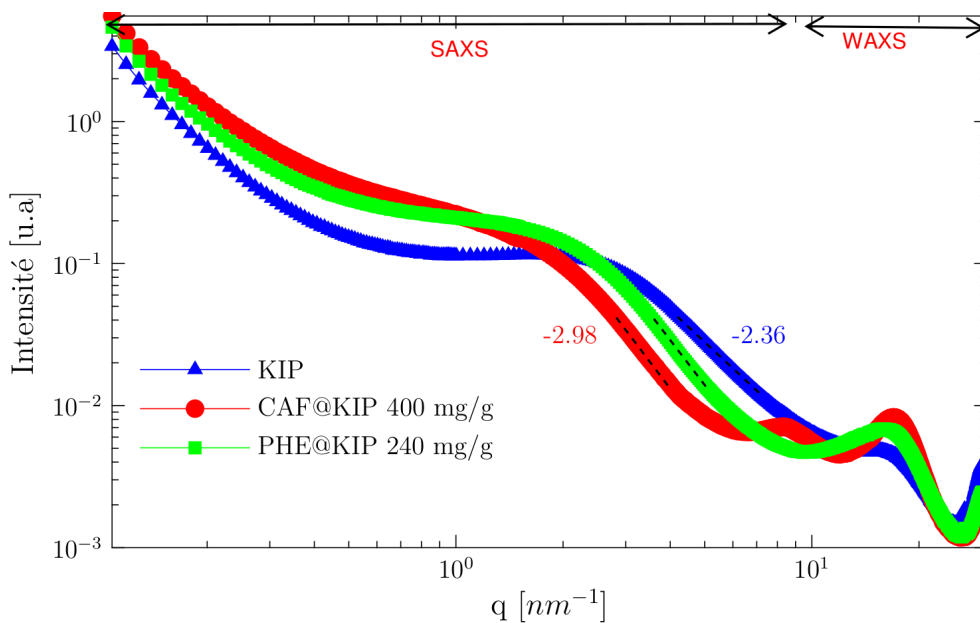


FIGURE 3.28 – SAXS/WAXS du KIP brut et KIP chargé à saturation par les molécules de phénol et caféine.

g.2.1. Domaine SAXS

Pour le PHE@KIP 240 mg/g, la partie intermédiaire de la courbe caractéristique de la diffusion d'objet de dimension finie est décalée vers les petits q , c'est encore plus le cas pour le CAF@KIP 400 mg/g si bien que le plateau bien visible sur le KIP est à présent masqué par la diffusion de la surface des fibres (Figure 3.28). On constate donc une augmentation de la taille des domaines diffusants et comme le paramètre α de la loi de décroissance $q^{-\alpha}$ est plus grand après adsorption, on peut également dire que les fluctuations électroniques associées aux hétérogénéités structurales semblent plus faibles, ce qui peut s'expliquer par le remplissage des plus petits pores par les molécules. Les valeurs obtenues après évaluation du terme $I_{\text{fluc}}(q)$ données dans le Tableau 3.14 témoignent du remplissage de la porosité par les molécules puisque la porosité, la surface spécifique et $\langle l_p \rangle$ diminuent et que $\langle l_m \rangle$ augmente. Les molécules organiques adsorbées contribuent à l'épaississement des parois des plus grands pores et au remplissage des plus petits pores.

Après le traitement par la loi de Porod (Figure 3.29), le Tableau 3.14 rassemble les résultats quantitatifs obtenus par rapport au KIP brut. Après adsorption, on constate que 30% de la poro-

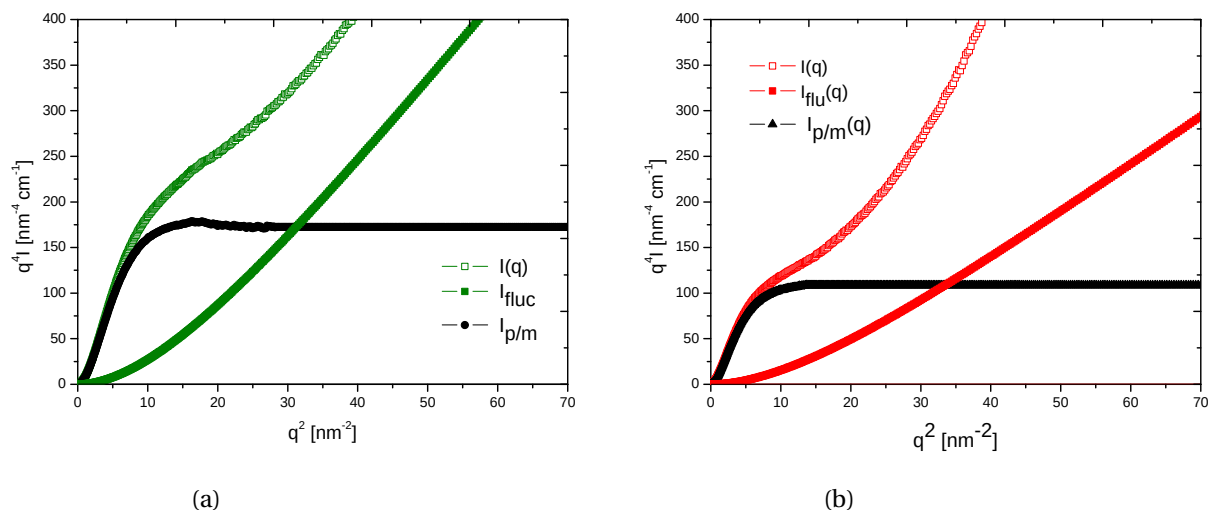


FIGURE 3.29 – Contribution des fluctuations atomiques (I_{fluc}) à l'intensité diffusée $I(q)$ pour a) le PHE@KIP 240 mg/g, b) CAF@KIP 400 mg/g.

Échantillon	B_f $\text{cm}^{-1} \text{ nm}^{-2}$	Porosité %	Surface m^2/cm^3	Surface m^2/g	$\langle I \rangle$ nm	$\langle I_m \rangle$ nm	$\langle I_p \rangle$ nm
KIP	14	36	2045	1860	0.44	1.23	0.68
PHE@KIP 240 mg/g	8.1	25	1020	786	0.75	2.90	1.01
CAF@KIP 400 mg/g	5.1	17	502	349	1.16	6.56	1.41

TABLEAU 3.14 – Paramètres structuraux obtenus par SAXS.

sité initiale est occupée par les molécules de phénol et 52% par les molécules de caféine et que la surface spécifique est divisée par 2 dans le cas du phénol et par 4 dans le cas de la caféine. Parallèlement, la corde moyenne dans la matière $\langle I_m \rangle$ augmente après adsorption car les pores occupés par les molécules sont considérés comme de la matière. L'augmentation de $\langle I_m \rangle$ est logiquement plus forte avec la caféine puisque le taux de remplissage est plus élevé. L'augmentation de la corde moyenne dans les pores $\langle I_p \rangle$ peut s'expliquer par la disparition des plus petits pores préférentiellement remplis par les molécules.

g.2.2. Domaine WAXS

Pour $q > 5 \text{ nm}^{-1}$, la diffusion du tissu après adsorption est plus faible car les molécules qui remplissent la porosité à cette échelle contribuent à diminuer le contraste pore/matière. La réflexion (002) devient plus visible et correspond à une distance interlamellaire $d=0.36 \text{ nm}$ pour la caféine et 0.37 nm pour le phénol (Figure 3.30), soit inférieure à celle mesurée sur les images MET.

Pour la caféine une première modulation apparaît nettement vers $q=8.5 \text{ nm}^{-1}$ soit pour une distance de Bragg $d=0.74 \text{ nm}$. Pour mieux comprendre l'origine de ce premier maximum, des taux d'adsorption intermédiaires en caféine ont été étudiés. Les courbes SAXS sont représentées sur la

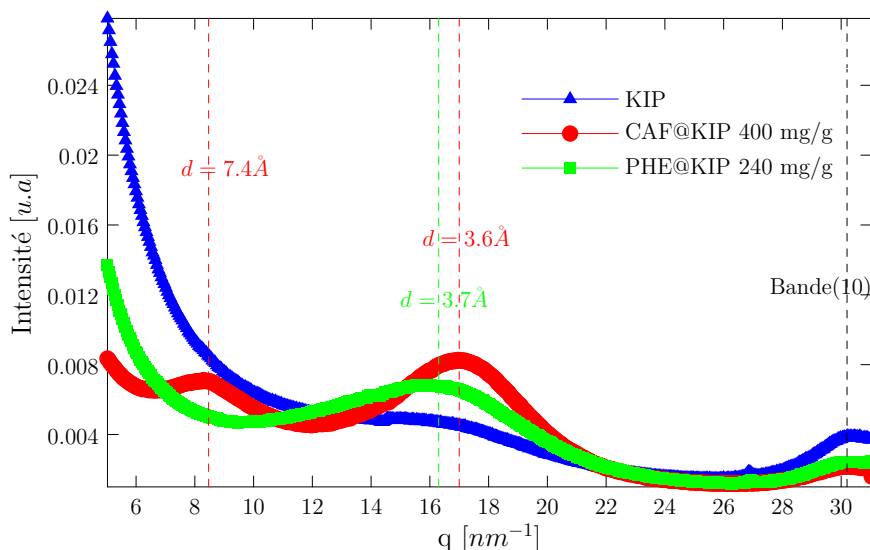


FIGURE 3.30 – WAXS du KIP brut et KIP chargé à saturation par les molécules de phénol et caféine.

Figure 3.31a et les profils WAXS sur la Figure 3.31b.

On constate sur le profil SAXS le décalage progressif du signal pore/matière vers les petits q et l'augmentation du paramètre α quand le taux d'adsorption augmente. Le premier phénomène indique une augmentation progressive de la taille des domaines de matière due à l'adsorption croissante de molécules. Le second phénomène traduit une densification des domaines de matière qui est également mise en évidence par la diminution des espaces entre les plans carbonés quand le taux d'adsorption augmente, en effet on constate que la $d_{(002)}$ passe de 0.41 à 0.37 nm.

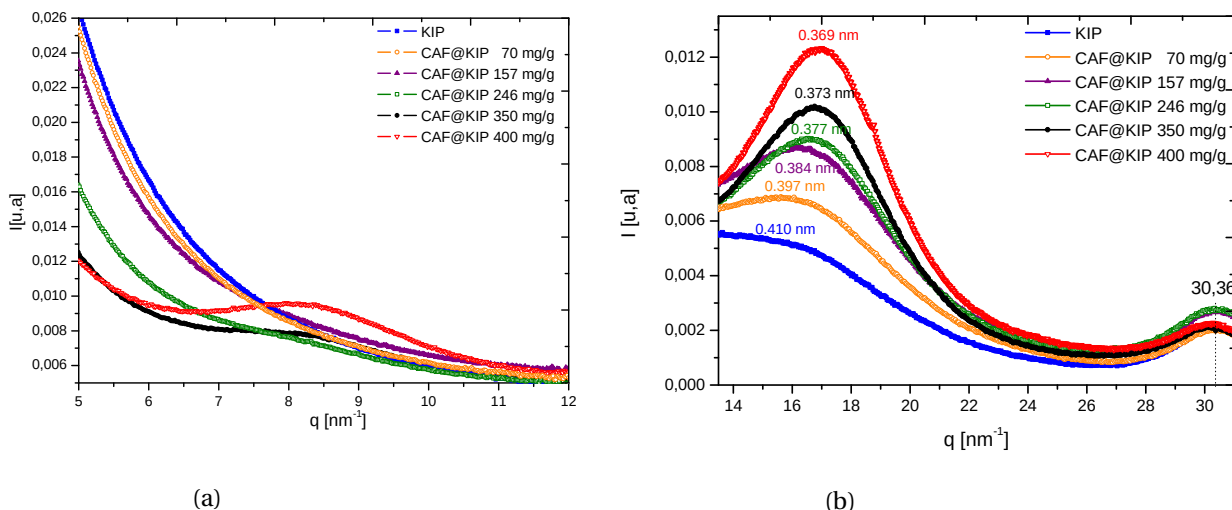


FIGURE 3.31 – Profil a) SAXS et b) WAXS du KIP à différentes concentrations de caféine.

De plus, la modulation bien visible vers $q = 8.5 \text{ nm}^{-1}$ pour 400 mg/g n'est pas présente pour les premiers taux de caféine (Figure 3.32).

Un enregistrement du profil de diffraction de la caféine en poudre présente des réflexions très intenses à 0.747 nm ($2\theta = 11.831$) et 0.7339 nm ($2\theta = 12.04$), ce qui correspond à la position de la modulation observée sur le profil SAXS et tend à prouver une cristallisation des molécules de ca-

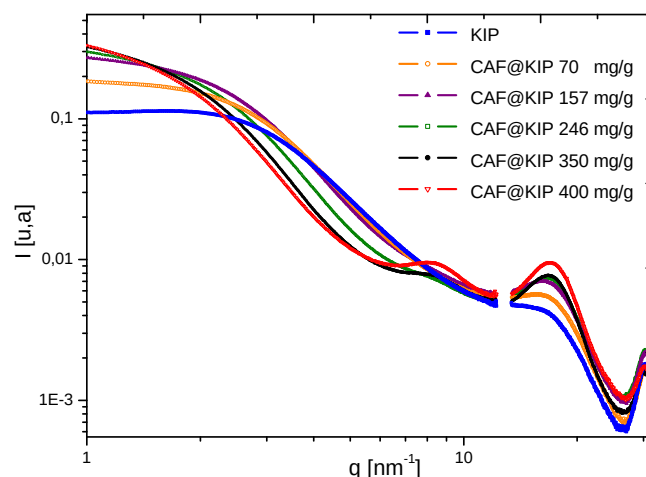


FIGURE 3.32 – Profil SAXS/WAXS du KIP à différentes concentrations de caféine (échelle logarithmique).

féine, ou au moins un début d'organisation des molécules de caféine entre elles car la modulation est large et peu intense (Figure 3.33). La concentration de la solution de caféine initiale est de 10^{-3} mol/L donc inférieure à la limite de solubilité de la caféine, cependant pour vérifier que toute la caféine avait bien été dissoute et qu'une partie ne subsistait pas à l'état cristallisé, la solution utilisée a été filtrée (filtre 0.45 μm). Comme la concentration en solution obtenue avant et après la filtration est identique, toute la caféine a bien été dissoute et donc des interactions caféine-caféine ont bien lieu au-delà d'un certain taux d'adsorption. Ce phénomène n'a pas été observé pour l'adsorption de phénol.

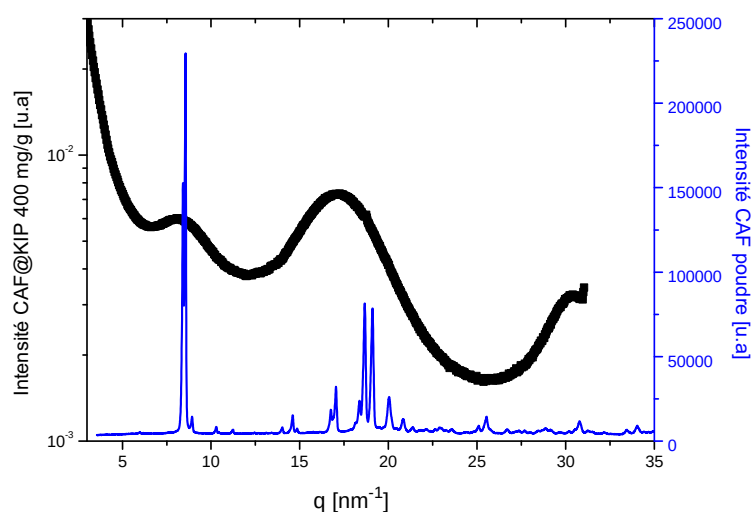


FIGURE 3.33 – SAXS/WAXS CAF@KIP 400 mg/g et profil de diffraction de la caféine.

3.4 Conclusion

Les différentes caractérisations texturales, chimiques et structurales du tissu de carbone activé brut KIP et chargé par des molécules de phénol et caféine ont conduit aux résultats suivants :

La fibre de KIP est formée de plans polyaromatiques très faiblement organisés et avec peu de groupes de surface. Sa distribution en taille des pores s'étend de 0.41-0.43 nm, c'est-à-dire des espaces entre plans polyaromatiques jusqu'à un peu plus de 1 nm avec un maximum vers 0.6-0.8 nm (adsorption N_2/CO_2).

L'ensemble des techniques mises en œuvre montre que l'adsorption conduit à un remplissage homogène de la distribution en taille des pores quel que soit l'adsorbat et pour les différents stades d'adsorption étudiés.

L'adsorption de caféine montre une obstruction quasi-complète de la porosité par des molécules de caféine non solvatées (résultats de l'analyse élémentaire et la thermo-désorption), mettant en jeu des interactions π - π entre les plans polyaromatiques et le cycle aromatique de la molécule, plus fortes que dans le cas du phénol adsorbé. Cependant comme les quantités adsorbées mesurées par UV-Vis/DTP sont inférieures à celles obtenues par adsorption de CO_2/N_2 , il est possible que certaines de ces molécules colmatent l'accès à des pores plus petits sans les remplir complètement. Les mesures SAXS/WAXS suggèrent que l'adsorption engendre une pression sur les parois de pores qui diminue de façon significative les distances entre plans carbonés (de 0.41 nm à 0.37 nm) quand le taux d'adsorption augmente à moins que ce décalage soit introduit par l'élimination des pores supérieurs à 0.4 nm dans lesquelles les molécules peuvent s'insérer. Des interactions caféine-caféine sont plus que probables quand le taux d'adsorption augmente.

Bien que la molécule soit plus petite, la capacité maximale d'adsorption du phénol (en volume) sur KIP représente 73% des capacités maximales mesurées pour la caféine. Une partie du volume peut être attribuée à la présence de molécules d'eau susceptibles de former des liaisons hydrogènes avec la molécule de phénol qui occupe alors la gamme supérieure de la distribution en taille dans son état solvaté. Cette solvation rend délicate les mesures après adsorption car une partie du phénol est plus facilement éliminée au cours de l'étape de séchage et/ou du prétraitement qui précède l'étape de caractérisation par adsorption de CO_2/N_2 ou DTP. Cependant lors de l'étude du PHE@KIP conservé humide, l'hypothèse du remplissage de l'ultramicroporosité avec des molécules non solvatées permet d'expliquer l'écart de presque 180 °C entre les deux principaux pics de dégradation thermique.

Chapitre 4

Étude numérique de l'adsorption de phénol en solution sur tissu carboné adsorbant

4.1 Reconstruction HRMC du carbone microporeux désordonné

Pour simuler l'adsorption du phénol en solution aqueuse dans le tissu KIP, il faut d'abord construire une configuration atomique qui correspond le mieux possible aux caractéristiques structurales et texturales de l'adsorbant. Pour la reconstruction 3D, nous avons utilisé la méthode HRMC et calculé sur le modèle atomique obtenu, les paramètres qui décrivent la structure comme la distribution des angles de liaisons et le nombre d'atomes par cycle, mais aussi la texture poreuse comme la surface spécifique, le volume poreux, la distribution en taille des pores et l'isotherme d'adsorption de N_2 . Comme pour la reconstruction 3D du coke de saccharose activé, deux champs de force EDIP et Erhart-Albe ont été utilisés.

4.1.1 Données expérimentales utilisées dans la reconstruction

4.1.1.1 Facteur de structure et fonction de corrélation de paires

La fonction de corrélation de paires C-C qui sert de fonction cible dans la plupart des méthodes de reconstruction HRMC est obtenue par la transformée de Fourier inverse de l'intensité diffractée. Le domaine du vecteur de diffusion $|q|$ est choisi afin de couvrir toutes les distances interatomiques contenues dans la boîte de simulation. Le profil SAXS-WAXS a donc été prolongé aux grands angles pour accéder à la plus petite distance C-C de la structure ($= 1.42 \text{ \AA}$). Pour cela, des mesures de diffraction aux grands angles ont été réalisées jusqu'à $q = 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ sur le diffractomètre D8 DISCOVER (BRUKER) équipé d'une source au Mo ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$), en géométrie transmission. Ce profil a été raccordé à la courbe SAXS-WAXS afin de couvrir le domaine $0.01 < q < 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 4.1). Après correction de l'absorption du faisceau de RX, l'intensité $I(q)$ est ramenée à l'échelle absolue en appliquant le principe de conservation de l'intensité qui consiste à admettre que la somme des intensités diffusées par deux objets de même composition chimique, à l'intérieur de deux régions en q identiques, sont équivalentes indépendamment de leurs organisations cristallines, la répartition spatiale des atomes engendrant seulement des variations d'intensités tout en conservant le pouvoir diffusant globale du système [Vainshteen, 1966].

Selon ce principe, l'intensité diffusée a été ramenée à l'échelle absolue en considérant que le pouvoir diffusant calculé sur une large plage de variation du vecteur de diffusion était égal à celui d'un gaz composé de deux atomes de carbone [Tchoubar et al., 1980] (Équation (4.1)) :

$$\frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) dq = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 (2f_{\text{coh}}^2(q) + 2f_{\text{inc}}^2(q)) dq \quad (4.1)$$

Où $f_{\text{coh}}(q)$ et $f_{\text{inc}}(q)$ sont les facteurs de diffusion atomique cohérent et incohérent, respectivement pour un atome de carbone.

En effet, les pourcentages atomiques d'oxygène et d'hydrogène du KIP étant assez faibles par rapport au pourcentage de carbone, on peut considérer que le facteur de structure $S(q)$ reflète

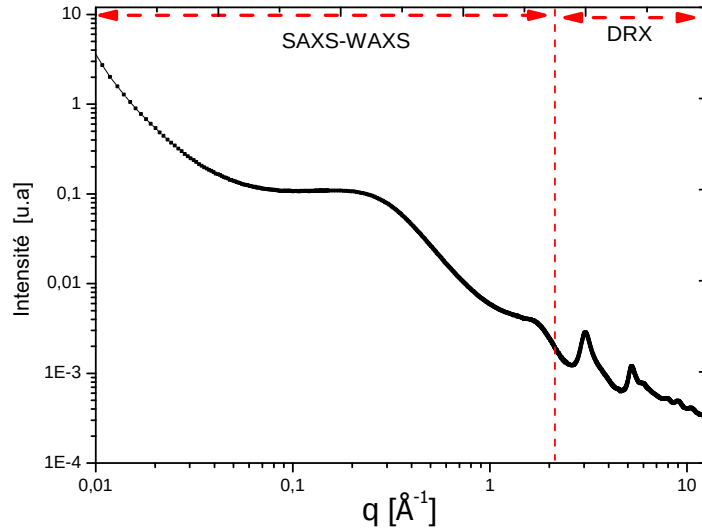


FIGURE 4.1 – Courbe SAXS-WAXS et profil DRX du KIP après raccordement.

uniquement les positions atomiques de l'atome de carbone.

$S(q)$ est obtenue par soustraction de la partie incohérente ($2f_{inc}$) puis division par la diffusion cohérente associée aux deux atomes de carbone qui constituent le motif (Équation (4.2)).

$$S(q) = \frac{I(q) - 2f_{inc}(q)}{2f_{coh}^2(q)} \quad (4.2)$$

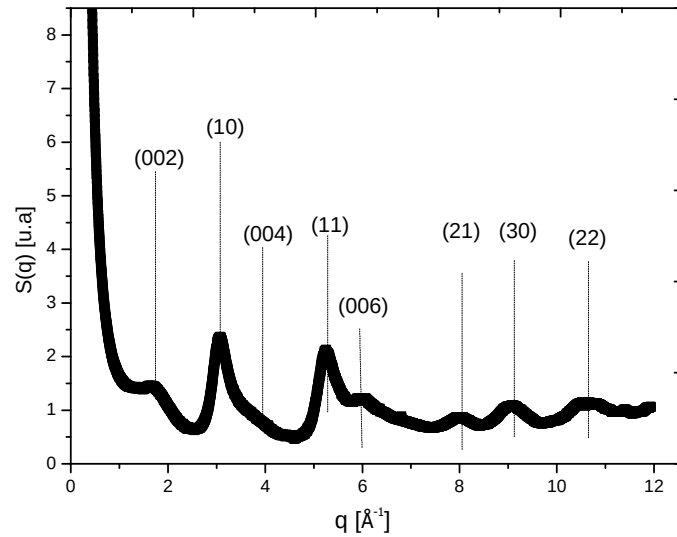


FIGURE 4.2 – Facteur de structure expérimental du KIP.

$S(q)$ décrit donc l'organisation atomique indépendamment de la nature des atomes (Figure 4.2). La fonction de corrélation de paires $g(r)$ est obtenue par transformée de Fourier inverse de $S(q)$ (Figure 4.3) :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r^2} \int_0^\infty r q (S(q) - 1) \sin(q r) dq \quad (4.3)$$

avec ρ , le nombre d'atomes par unité de volume soit la densité réduite.

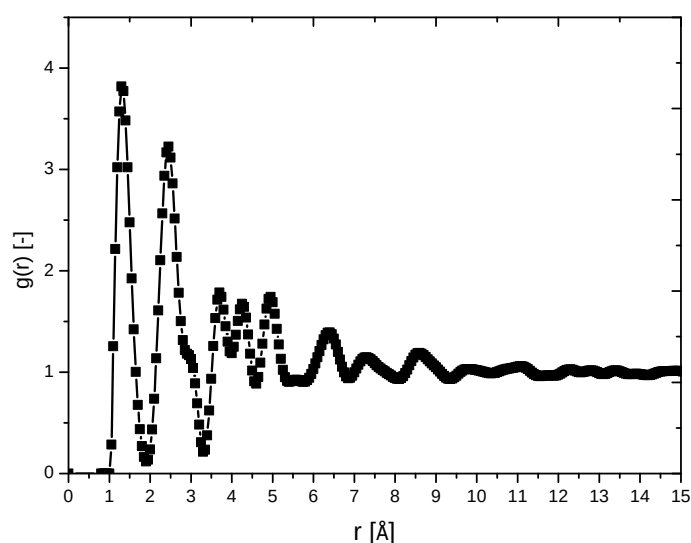


FIGURE 4.3 – Fonction de corrélation de paires expérimentale du KIP.

4.1.1.2 Volume poreux et analyse élémentaire

La reconstruction du CS1000a a montré que les structures pouvaient être différentes selon la taille de la boîte 30, 40 à 50 Å. De plus le choix du potentiel interatomique oriente les propriétés géométriques, chimiques et structurales. C'est la raison pour laquelle pour la reconstruction 3D de KIP, nous avons choisi de tester plusieurs contraintes séparément puis ensemble afin de choisir les structures les plus pertinentes pour simuler l'adsorption du phénol en solution aqueuse.

Le nombre d'atomes de carbone à placer dans la boîte de simulation est déterminé à partir du calcul de ρ_c , la masse par unité de volume des atomes de carbone.

$$\rho_c = \frac{X_c}{V_{\text{pore}} + 1/\rho_{\text{structurale}}} \quad (4.4)$$

où $X_c = 0.9347$ est le pourcentage massique de carbone, $\rho_{\text{structurale}}$ ($1/V_{\text{matière}}$) est la masse volumique de la matrice obtenue par SAXS ($=1.76 \text{ g/cm}^3$) et $V_{\text{pore}} = 0.432 \text{ cm}^3/\text{g}$ est le volume microporeux du KIP estimé par adsorption de N_2 à 77 K en utilisant le modèle DFT. Le nombre d'atomes de carbone a été calculé pour les trois tailles de boîtes, de même que le nombre d'atomes d'hydrogène déduit du ratio H/C donné par l'analyse élémentaire (Tableaux 4.1 et 4.2).

	H/C	O/C	$\rho_c \text{ g/cm}^3$
KIP	0.0798	0.0159	0.9298

TABLEAU 4.1 – Compositions atomiques et densité du KIP.

Taille de boîte de simulation	30×30×30 Å	40×40×40 Å	50×50×50 Å
Carbone	1259	2984	5827
Hydrogène	100	238	465

TABLEAU 4.2 – Nombre d'atomes dans les boîtes de simulation.

4.1.2 Procédures de reconstruction HRMC

Puisque la teneur en hydrogène du KIP est faible, il semblait intéressant de comparer les configurations atomiques HRMC obtenues avec le potentiel EDIP et avec le potentiel Erhart-Albe, ce dernier permettant de placer des atomes d'hydrogène en plus des atomes du carbone. Parallèlement à la reconstruction selon une étape, une méthode de reconstruction HRMC en deux étapes plus récemment apparue dans la littérature a également été testée. Elle consiste à obtenir au cours d'une première étape un modèle énergétiquement stable, tout en imitant approximativement les caractéristiques structurales de l'échantillon. La deuxième étape de modélisation est principalement conçue pour améliorer les caractéristiques structurales du modèle telles que la porosité, la distribution d'angle et le nombre de carbone par cycle [Farmahini and Bhatia, 2015; Farmahini, 2015].

4.1.2.1 Reconstruction en une étape

Les paramètres de simulation adoptés pour la reconstruction en une étape sont précisés dans le Tableau 4.3.

Paramètres de modélisation	Caractéristiques
Configuration initiale	Configuration aléatoire
Nombre d'étape MC	1.2×10^9
Type de contrainte	$g(r)$, énergie (EDIP ou Erhart-Albe), élimination de cycle à trois atome de carbone, le volume poreux
Schéma de trempe	Exponential (0.997) de 10000 K à 300 K

TABLEAU 4.3 – Paramètres de simulation HRMC des modèles construits.

4.1.2.2 Reconstruction en deux étapes

Les reconstructions en deux étapes sont réalisées avec les paramètres indiqués dans le Tableau 4.4. Par rapport à la reconstruction en une étape, la contrainte $S(q)$ est ajoutée. Les facteurs de pondération de la $g(r)$ et de le $S(q)$ ont été fixés à 0.03 et 0.01 respectivement. Avec un schéma de trempe exponentiel, ces paramètres sont passés à 0.000375 et 0.001, respectivement. Le Tableau 4.5 résume les caractéristiques des différentes reconstructions envisagées.

Les différents snapshots obtenus en combinant méthode et taille de boîte sont rassemblés sur les Figures 4.4 à 4.6. L'utilisation du potentiel Erhart-Albe conduit visiblement à des structures plus

Paramètres de modélisation	Caractéristiques	
Étape	1	2
Configuration initiale	Configuration aléatoire	Structure étape 1
Nombre d'étapes MC	2×10^9	1.5×10^9
Type de contrainte	$g(r)$, $s(q)$, volume poreux , élimination de cycle à trois carbone, énergie (EDIP ou Erhart-Albe)	$g(r)$, $s(q)$, volume poreux , élimination de cycle à trois, carbone énergie (EDIP ou Erhart-Albe)
Schéma de trempe	Linéaire (0.997) de 5000 K à 300 K	Exponentiel (0.997) de 5200 K à 300 K
Résultats	Structure étape 1	Structure étape 2

TABLEAU 4.4 – Paramètres de simulation HRMC des modèles construits selon deux étapes.

	Nombre d'étapes	Champ de force	$g(r)$	$S(q)$	Volume poreux	Cycle à 3 carbone
Modèle ED	1	EDIP	Non	Non	Oui	Oui
Modèle ED-gr	1	EDIP	Oui	Non	Oui	Oui
Modèle ED-gr-Sq	2	EDIP	Oui	Oui	Oui	Oui
Modèle EA	1	Erhart-Albe	Non	Non	Oui	Oui
Modèle EA-gr	1	Erhart-Albe	Oui	Non	Oui	Oui
Modèle EA-gr-Sq	2	Erhart-Albe	Oui	Oui	Oui	Oui

TABLEAU 4.5 – Description des modèles générés pour KIP.

désordonnées qu'avec le potentiel EDIP, quelque soit le nombre d'étapes (1 ou 2). Les atomes d'hydrogène visibles en appliquant le potentiel Erhart-Albe sont positionnés en bout de chaînes carbonées ou bien sous forme de molécules H_2 isolées. Pour le processus en une étape, il est difficile de dire à la vue des structures si la contrainte structurale sur la $g(r)$ a un effet sur l'ordre. Par contre avec un même potentiel, adopter un processus HRMC en deux étapes semble améliorer l'ordre au moins à l'intérieur des feuillets. L'augmentation de la taille de boîte semble visuellement favoriser des structures plus désordonnées. Une comparaison plus précise des modèles a nécessité de caractériser numériquement la configuration atomique pour en extraire des grandeurs pouvant être comparées aux caractéristiques expérimentales du KIP.

4.1.3 Analyse et caractérisations numériques des reconstructions HRMC

4.1.3.1 Fonction de corrélation de paires

Les fonctions de corrélation de paires $g(r)$ sont comparées à la $g(r)$ expérimentale sur la Figure 4.7. Les modèles ED-gr, ED-gr-Sq, EA-gr et EA-gr-Sq donnent comme attendu un meilleur ajustement, puisque l'ajustement à la $g(r)$ expérimentale est une contrainte imposée dans la reconstruction. La proportion des distances entre premiers voisins à 1.42 Å est toujours surestimée dans les modèles, encore plus si la $g(r)$ expérimentale n'a pas été ciblée. Quand la $g(r)$ expérimentale a été ciblée, ce premier pic est d'autant plus surestimé que la taille de la boîte est grande. En effet, comme le nombre d'étapes a été conservé constant, le ratio entre le nombre d'étapes utilisées et le nombre d'atomes dans la boîte de simulation diminue quand la taille de la boîte augmente.

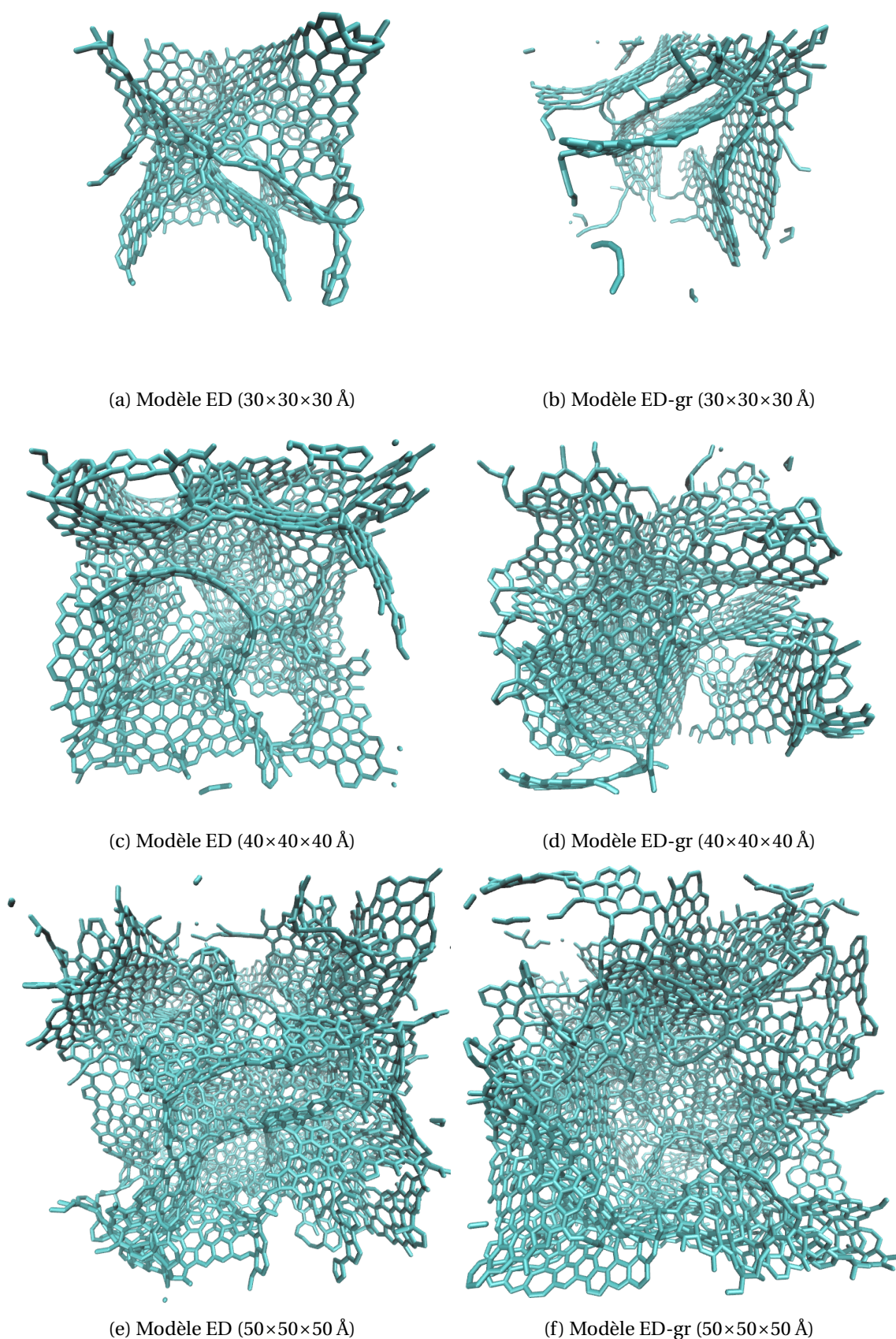


FIGURE 4.4 – Snapshots des structures atomiques du KIP basées sur le champ de force EDIP générées en une étape (images obtenus par le logiciel VMD [Humphrey et al., 1996]).

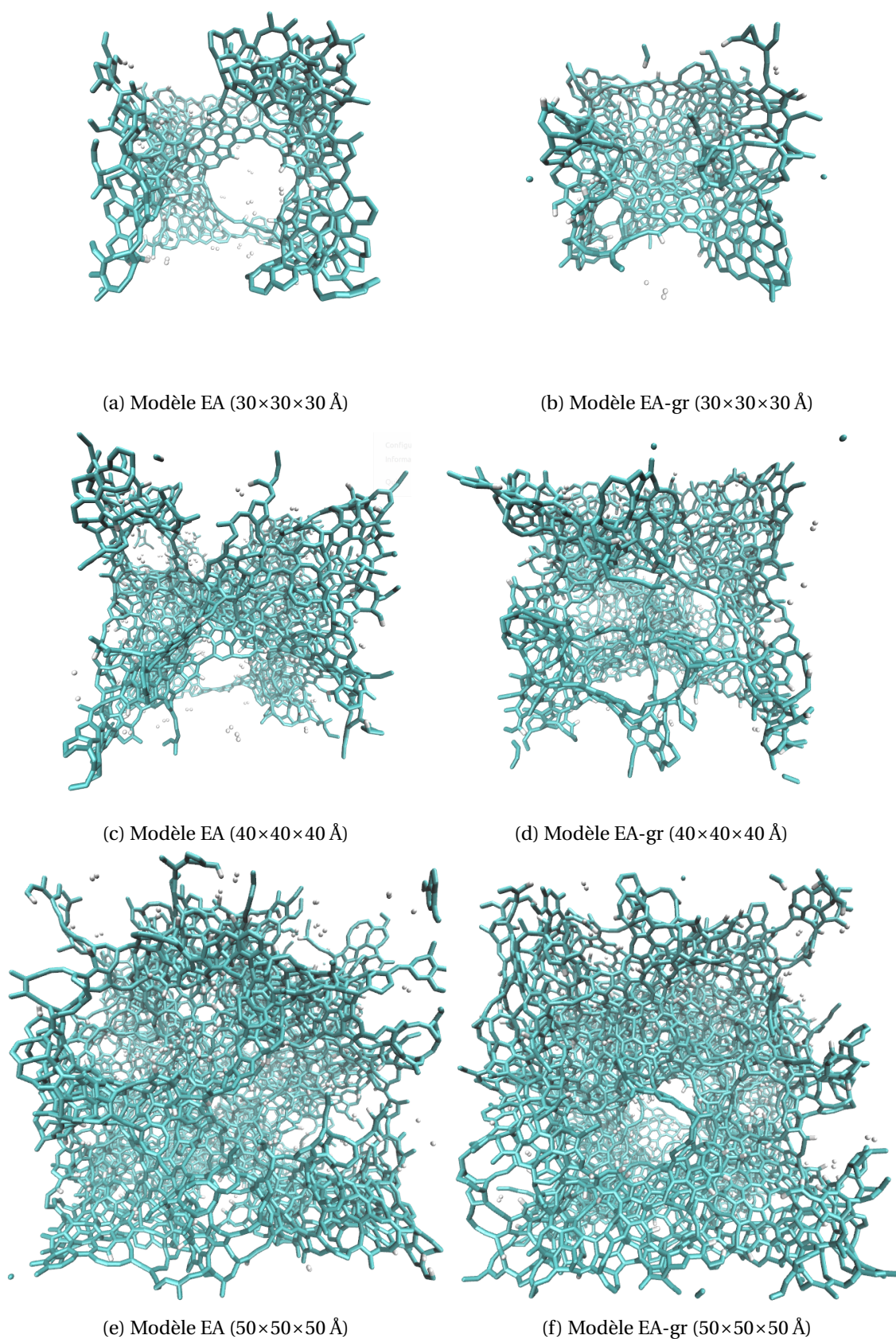
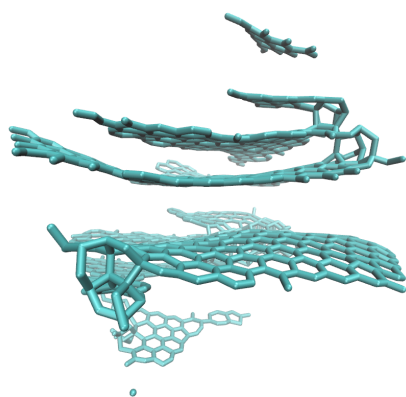
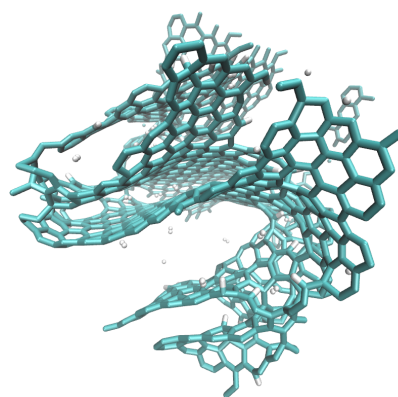


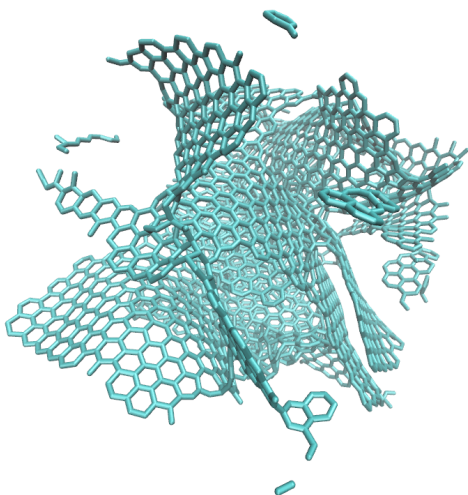
FIGURE 4.5 – Snapshots des structures atomiques du KIP basées sur le champ de force Erhart-Albe générées en une étape.



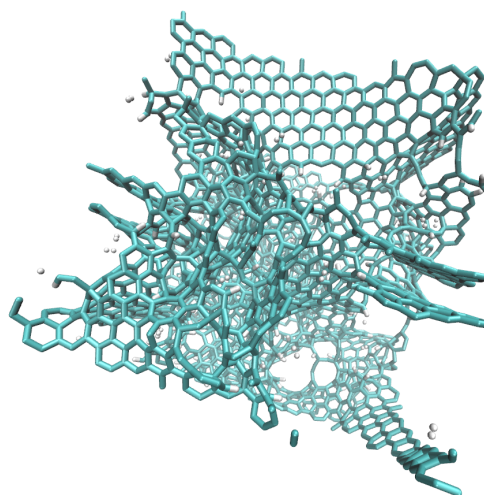
(a) Modèle ED-gr-Sq ($30 \times 30 \times 30$ Å)



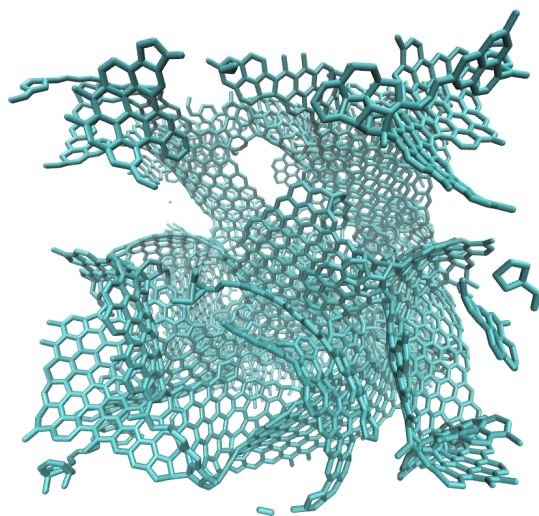
(b) Modèle EA-gr-Sq ($30 \times 30 \times 30$ Å)



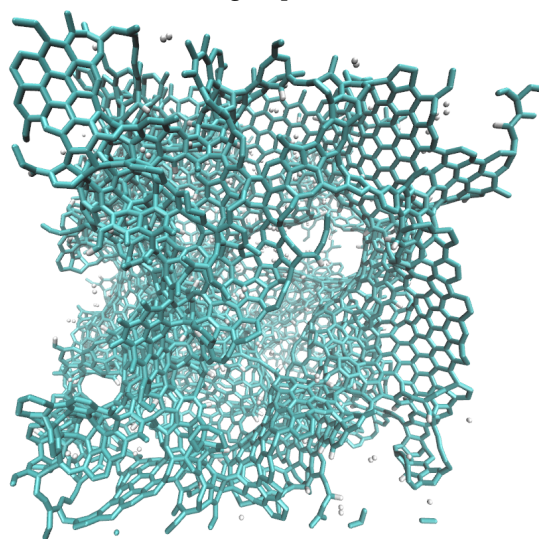
(c) Modèle ED-gr-Sq ($40 \times 40 \times 40$ Å)



(d) Modèle EA-gr-Sq ($40 \times 40 \times 40$ Å)



(e) Modèle ED-gr-Sq ($50 \times 50 \times 50$ Å)



(f) Modèle EA-gr-Sq ($50 \times 50 \times 50$ Å)

FIGURE 4.6 – Snapshots des structures atomiques du KIP reconstruites en deux étapes.

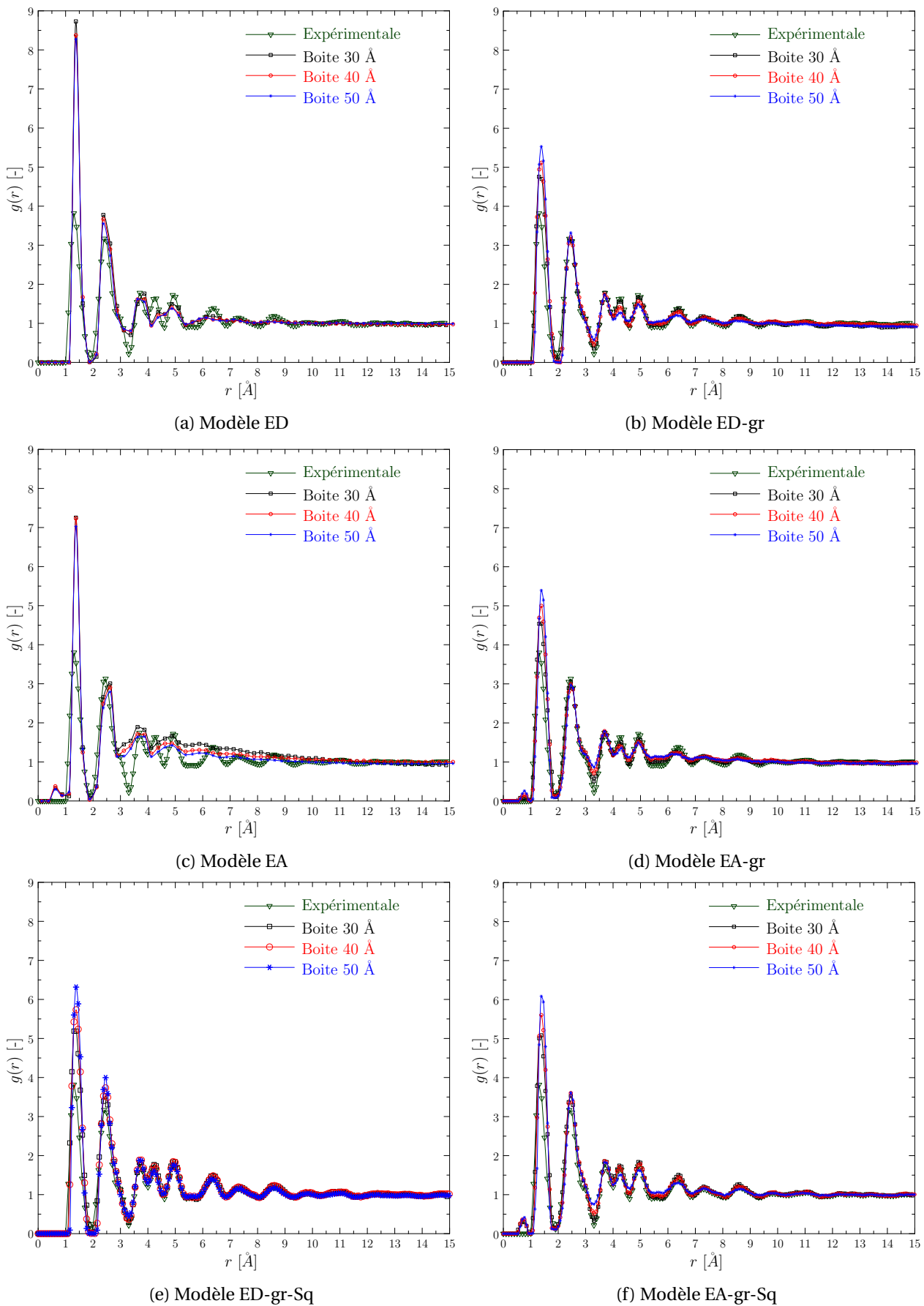


FIGURE 4.7 – HRMC-KIP : fonctions de corrélation de paires expérimentale et numérique.

4.1.3.2 Distribution d'angles et nombre d'atomes par cycle

Les distributions d'angles de liaison C–C–C obtenues avec les différents modèles sont présentées dans la Figure 4.8. On sait que les angles autour de 60° correspondent à des cycles à 3 atomes, autour de 110° à des liaisons sp^3 et autour de 120° à des liaisons sp^2 , enfin, les angles supérieurs à 140° sont dus à la formation de chaînes linéaires. Dans les modèles reconstruits avec le potentiel EDIP (ED, ED-gr et ED-gr-Sq), les cycles de 3 atomes de carbone sont représentés alors que l'on sait qu'ils sont peu présents dans les structures réelles par cause de tension stérique trop élevée. La proportion reste cependant faible grâce à la contrainte introduite en données d'entrée. On observe que le potentiel Erhart-Albe ne conduit visiblement pas à la formation de ces cycles à 3 atomes mais conduit à des structures plus désordonnées que le potentiel EDIP. C'est particulièrement vrai pour un processus en une étape, avec une quantité d'angles de liaisons à la fois autour de 110° - 120° mais aussi au-delà, attestant de la présence de cycles à plus de 6 carbones et de chaînes linéaires favorisées par la prise en compte des atomes d'hydrogène. Le processus en deux étapes recentre les angles de liaison autour de 110° - 120° en éliminant quasiment les angles supérieurs à 130° . Enfin, les distributions angulaires confirment l'impression visuelle, c'est-à-dire que la taille de la boîte accentue le désordre car la proportion des angles de liaisons à 110° - 120° diminue quand la taille de la boîte augmente.

Ces observations sont confirmées par l'observation de la proportion des cycles en fonction du nombre d'atomes par cycle de la Figure 4.9, à savoir que :

- Pour les structures reconstruites en une étape, le potentiel EDIP conduit majoritairement à la formation de cycles hexagonaux alors que le potentiel Erhart-Albe favorise aussi la formation des cycles à 7, 8, 9 atomes,
- Avec le potentiel Erhart-Albe, la contrainte sur la $g(r)$ permet de limiter davantage la représentation des cycles non hexagonaux,
- On peut dire que le désordre au sein des plans de graphène augmente avec la taille de la boîte de simulation,
- Pour les deux champs de force, la reconstruction en deux étapes favorise la formation des cycles hexagonaux.

4.1.3.3 Distribution en taille des pores-volume poreux-surface spécifique

La distribution en taille des pores (PSD) a été obtenue par la méthode d'approximation géométrique de sonde sphérique [Bhattacharya and Gubbins, 2006; Sarkisov and Harrison, 2011] qui consiste à trouver les plus grandes sphères (avec un diamètre de pore inférieur à $20 \text{ \AA}$), s'inscrivant dans le volume sans chevauchement avec les atomes de la structure. La Figure 4.10 montre une grande différence entre les PSD des différents modèles. Pour tous les modèles, on peut voir que les PSD se terminent avec des pores de grands diamètres dont la proportion augmente quand la taille

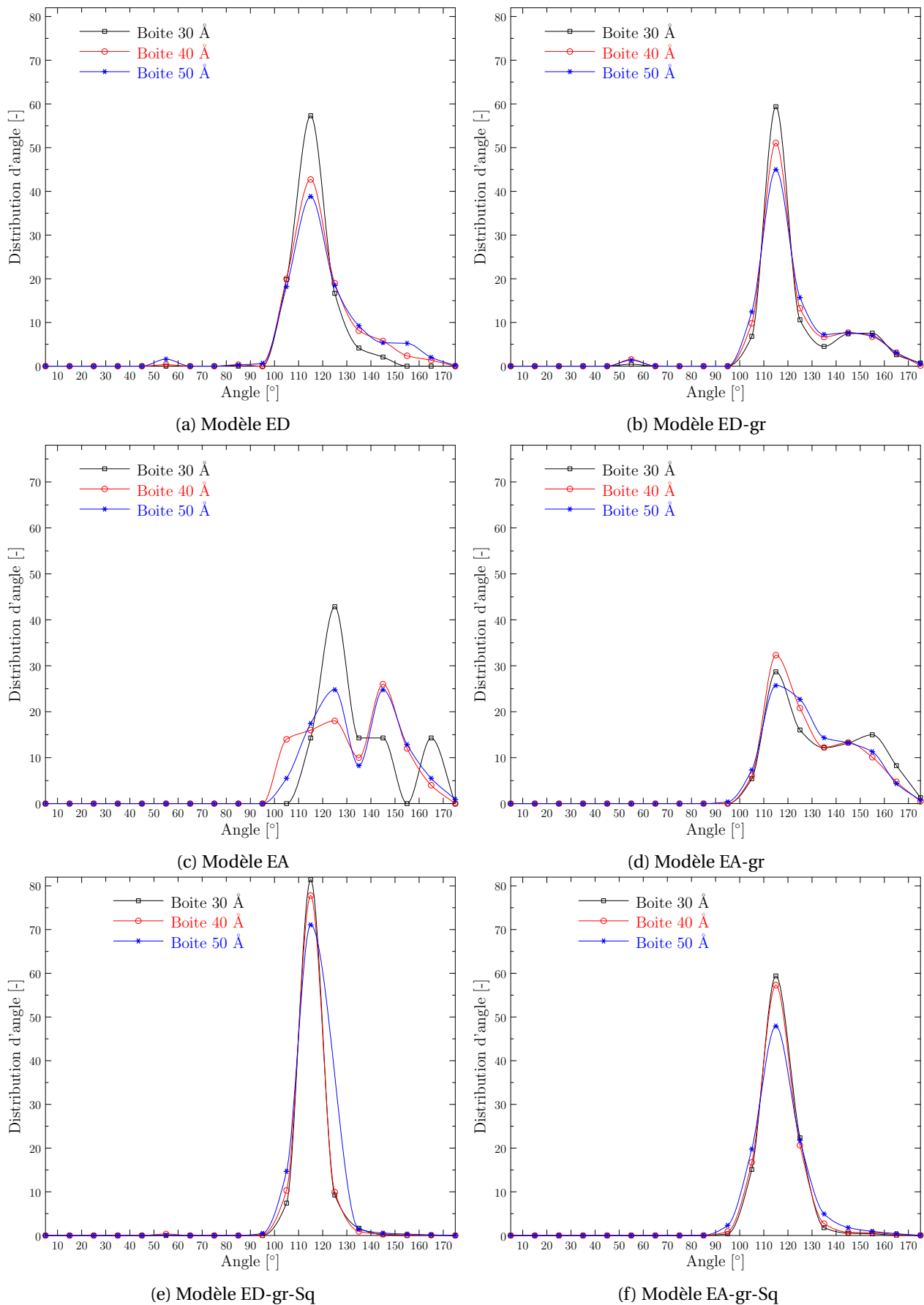


FIGURE 4.8 – HRMC-KIP : distribution des angles de liaison C-C-C.

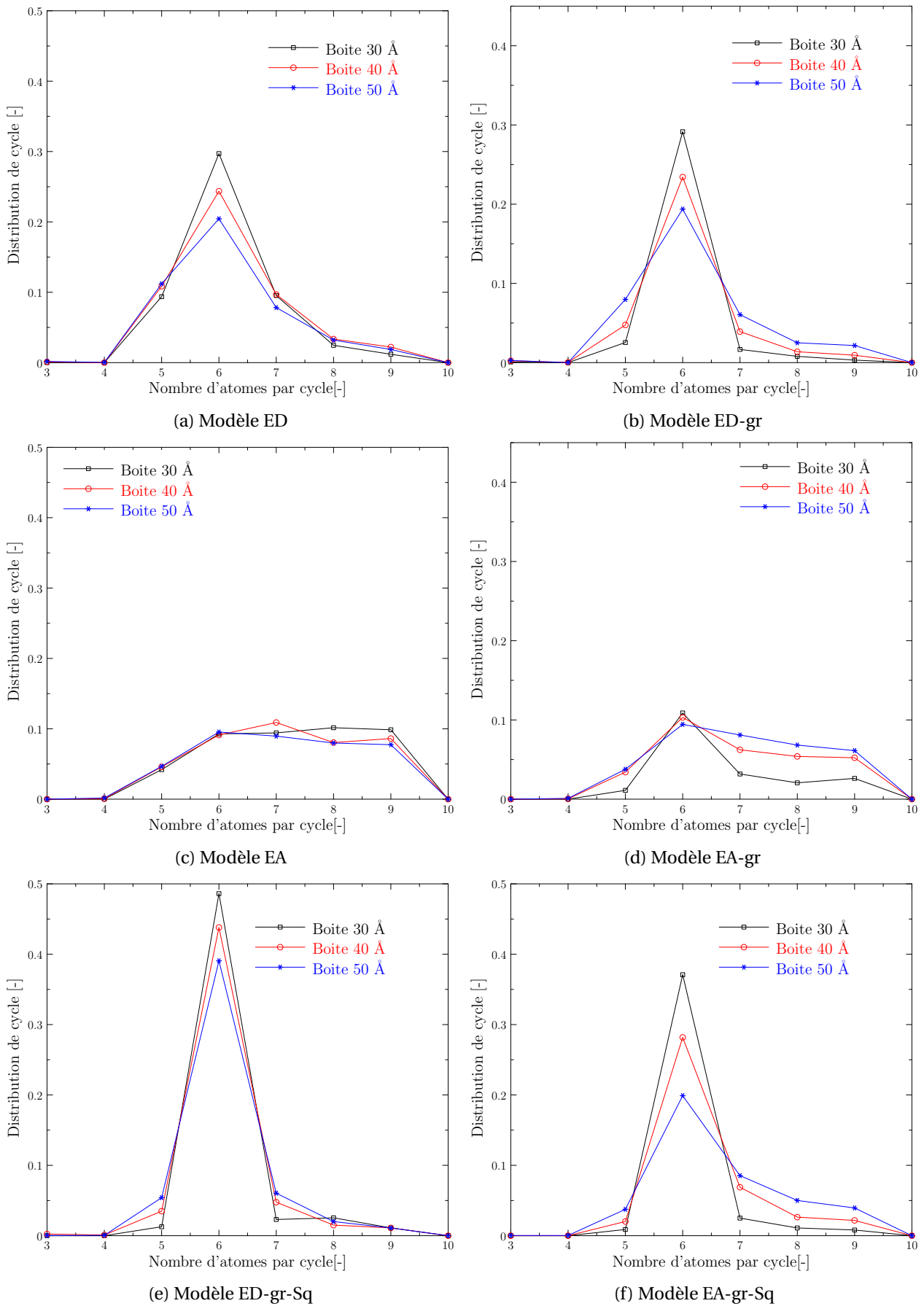


FIGURE 4.9 – HRMC-KIP : distribution du nombre d'atomes de carbone par cycle.

de la boîte diminue. Le potentiel EDIP favorise une distribution bimodale avec un premier maximum pour $r < 10 \text{ \AA}$ et un second vers $13\text{-}14 \text{ \AA}$. Avec le potentiel Erhart-Albe, la PSD semble avoir un seul maximum situé à $r < 10 \text{ \AA}$. Ces deux comportements semblent être déterminés par le potentiel car la même tendance est observée avec un processus HRMC en 2 étapes. Expérimentalement, la distribution en taille des pores montre deux gammes de pores de $6 \text{ \AA}$ et $8 \text{ \AA}$ (ultramicropores) et une distribution large entre $8 \text{ \AA}$ à $14 \text{ \AA}$ (supermicropores (Figure 3.6), page 108). Sur ce critère, les modèles avec le potentiel EDIP donnent le meilleur accord.

Le volume total des pores, la surface spécifique et l'accessibilité à l'espace des pores pour étudier le chemin de percolation [Sarkisov and Harrison, 2011] ont été calculés pour chaque structure générée.

Les résultats sont comparés au volume poreux total expérimental obtenu par adsorption de N_2 et CO_2 et à la surface des micropores basée sur l'interprétation de l'adsorption de N_2 par le modèle DFT. Le Tableau 4.6 résume les paramètres calculés pour les différentes tailles et modèles. Comme on peut le voir, les modèles ED-gr, ED-gr-Sq et EA-gr-Sq ont des volumes poreux relativement proches du volume poreux expérimental, les modèles obtenus en une étape avec la contrainte sur la $g(r)$ (EA-gr (structure $30 \text{ \AA}$) et le modèle ED-gr (structures $30, 40$ et $50 \text{ \AA}$)) donnent les surfaces spécifiques les plus proches de la mesure expérimentale.

	Taille de boîte	Volume d'hélium cm^3/g	Surface spécifique m^2/g	Type de Percolation
Modèle ED	$30 \text{ \AA}$	0.90	1341	1 dimension
	$40 \text{ \AA}$	0.86	1281	1 dimension
	$50 \text{ \AA}$	0.82	1249	2 dimensions
Modèle ED-gr	$30 \text{ \AA}$	0.77	1192	1 dimension
	$40 \text{ \AA}$	0.78	1213	1 dimension
	$50 \text{ \AA}$	0.77	1243	1 dimension
Modèle EA	$30 \text{ \AA}$	0.68	1438	2 dimensions
	$40 \text{ \AA}$	0.66	1259	1 dimension
	$50 \text{ \AA}$	0.65	1336	1 dimension
Modèle EA-gr	$30 \text{ \AA}$	0.70	1212	1 dimension
	$40 \text{ \AA}$	0.69	1353	1 dimension
	$50 \text{ \AA}$	0.66	1325	1 dimension
Modèle ED-gr-Sq	$30 \text{ \AA}$	0.86	1283	1 dimension
	$40 \text{ \AA}$	0.83	1337	1 dimension
	$50 \text{ \AA}$	0.82	1457	1 dimension
Modèle EA-gr-Sq	$30 \text{ \AA}$	0.82	1323	1 dimension
	$40 \text{ \AA}$	0.80	1370	1 dimension
	$50 \text{ \AA}$	0.76	1416	1 dimension
Expérimental		$V_{\text{poreux}} = 0.78 \text{ cm}^3/\text{g}$	$S_{\text{micro}}(\text{DFT}, N_2) = 1218 \text{ m}^2/\text{g}$	

TABLEAU 4.6 – HRMC-KIP : Surface spécifique, volume et percolation des différents modèles obtenus.

Concernant le système de percolation dans le Tableau 4.6, il existe au moins une direction de

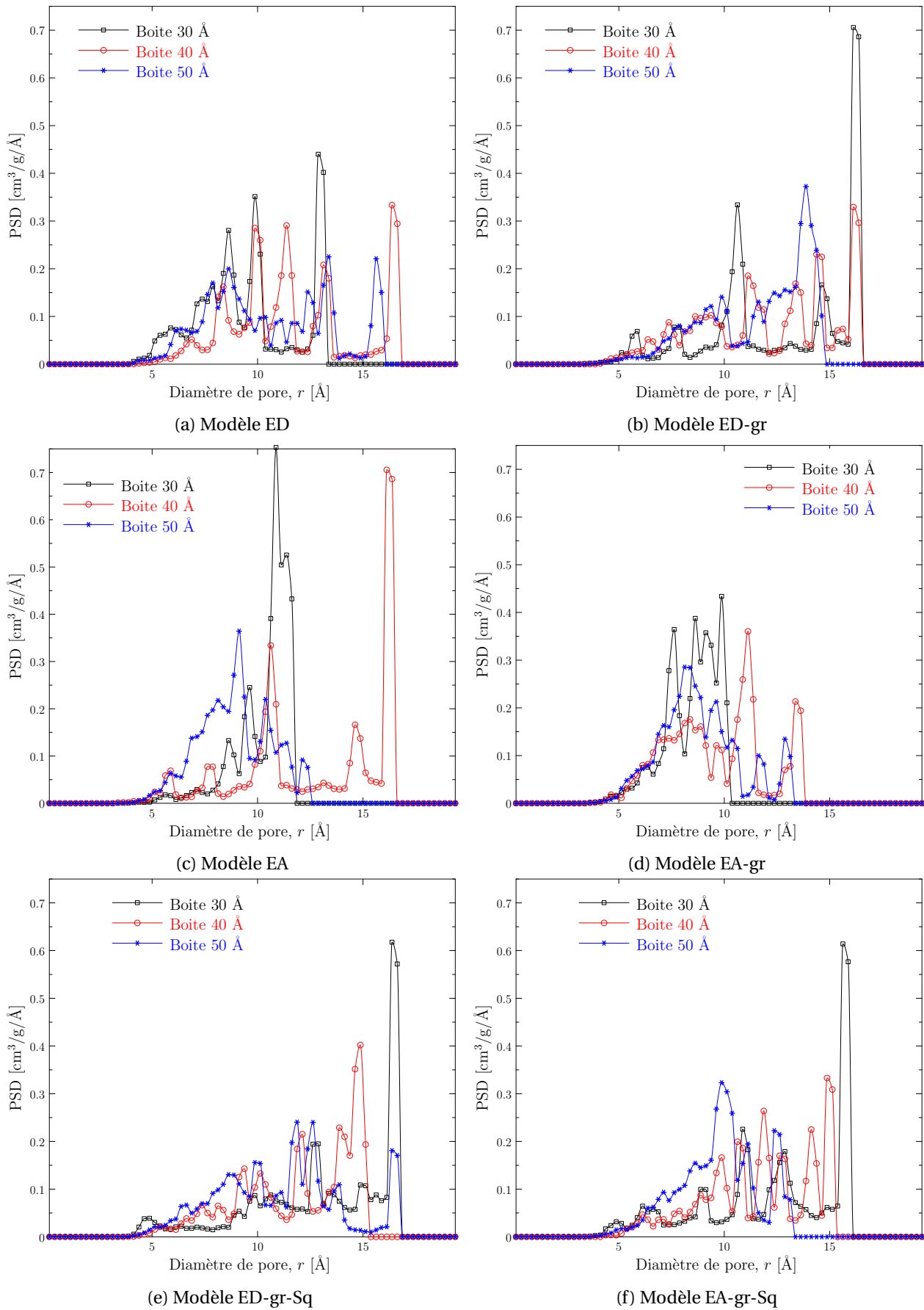


FIGURE 4.10 – HRMC-KIP : PSD en fonction du diamètre des pores.

percolation, c'est-à-dire que la connectivité des pores permet de traverser la boîte dans au moins une direction. La percolation en deux dimensions est uniquement notée sur les structures plus désordonnées qui ne considèrent pas la $g(r)$ dans le processus.

Dans les boîtes de simulation de 30 Å, une partie de la microporosité n'est pas considérée à cause de la limitation en taille de la boîte de simulation. Pour les boîtes de simulation de 50 Å, le temps de calcul nécessaire pour avoir les isothermes est beaucoup plus élevé pour avoir l'équilibre. En conséquence, la boîte de 40 Å a été conservée pour le calcul des isothermes d'adsorption.

4.1.4 Isothermes d'adsorption N₂

La modélisation de l'adsorption de gaz N₂ à 77 K est réalisée par simulation GCMC à l'aide de programmes parallèles (MPI) que nous avons développés afin d'obtenir les isothermes d'adsorption ont été obtenues. Les paramètres du potentiel de Lennard Jones utilisés sont présentés dans le Tableau 4.7.

Adsorbat	σ Å	ϵ K	Référence
N ₂	3.31	35.3	[Cheung and Powles, 1975]

TABLEAU 4.7 – Paramètres d'interaction de Lennard-Jones pour N₂.

Les Figures 4.11a à 4.11c présentent respectivement, les isothermes d'adsorption simulées de N₂ (77 K) dans les structures reconstruites par les modèles ED et EA, les modèles ED-gr et EA-gr et finalement les modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq. Ces isothermes sont comparées à l'isotherme expérimentale. Parmi les modèles reconstruits en une étape, ED-gr et EA-gr correspondent mieux aux données expérimentales, ce qui montre l'importance des contraintes structurales ($g(r)$ dans notre cas), pour s'approcher de la géométrie et l'environnement poreux du matériau réel. Les modèles se limitant aux contraintes énergétiques surestiment ou sous-estiment les quantités adsorbées (Figure 4.11a). Même si le modèle ED-gr par rapport à EA-gr donne certaines configurations non réalistes (cycle à 3 atomes), c'est le modèle qui donne l'isotherme la plus proche de celle obtenue expérimentalement (Figure 4.11b). Les modèles reconstruits en deux étapes surestiment l'isotherme N₂ (Figure 4.11c).

4.1.5 Conclusion

Il semble que l'utilisation d'un processus HRMC en deux étapes, en recherchant un accord avec la $g(r)$ et avec la $S(q)$ tende à minimiser l'impact du choix de potentiel dans la mesure où l'on retrouve indépendamment du potentiel utilisé des caractéristiques texturales et structurales voisines ($g(r)$, volume poreux, surface spécifique, distribution d'angles et de cycles de carbone). Les structures obtenues favorisent la formation de la structure hexagonale du feuillet si bien que

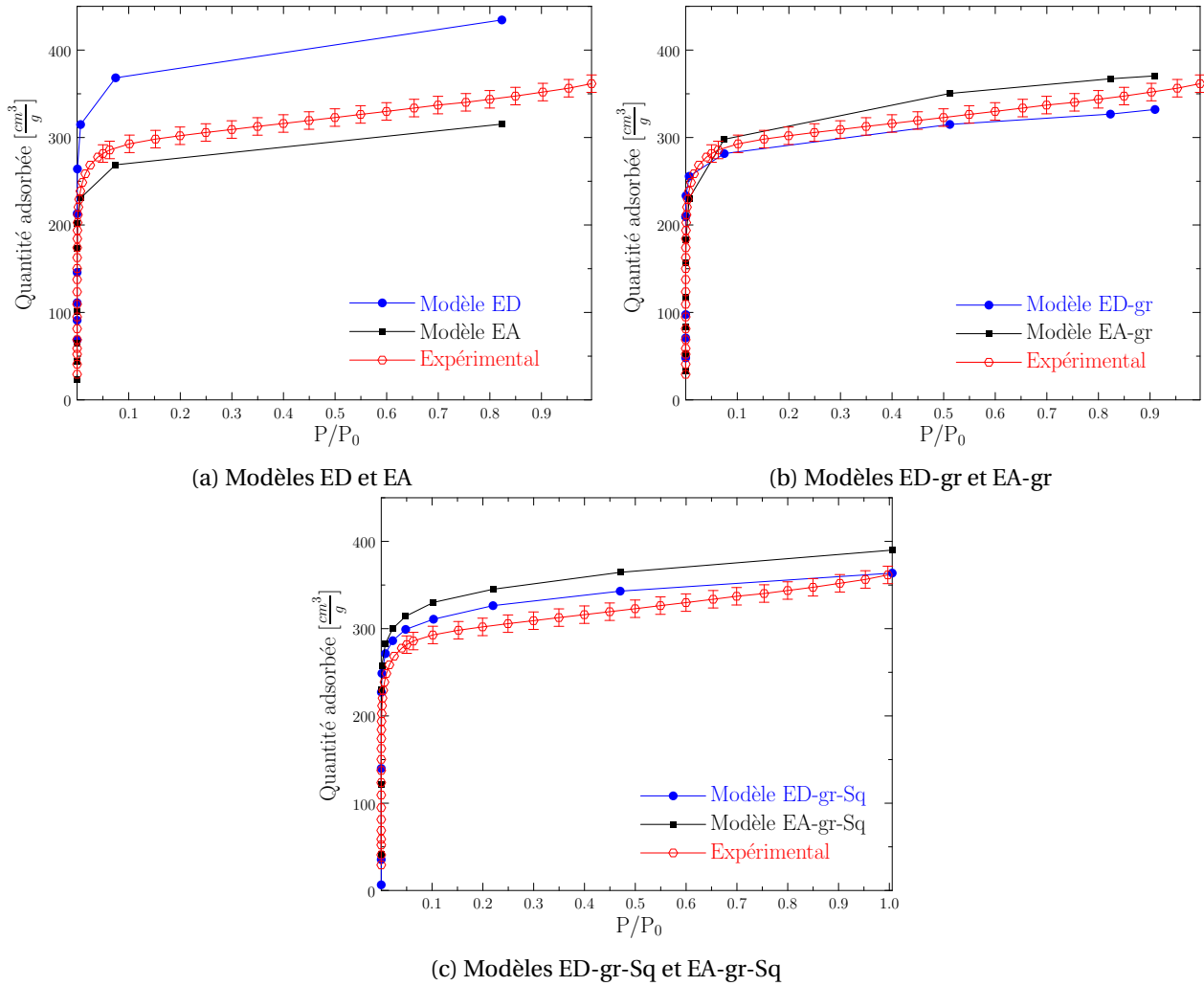


FIGURE 4.11 – Isothermes d'adsorption N_2 expérimentales et numériques.

d'un point de vue de la distribution du nombre d'atomes par cycle, le modèle EA-gr-Sq, concilie une forte proportion de cycle à 6 atomes mais aussi quelques chaînes carbonées portant des atomes d'hydrogène. Le modèle EA-gr-Sq est aussi proche du modèle ED-gr mais il comporte un volume poreux et une surface interne plus développés. Ces deux modèles s'accordent le mieux aux caractéristiques du KIP.

4.2 Simulation de l'adsorption en milieu aqueux

L'adsorption du phénol en milieu aqueux a été simulée au moyen d'un calcul parallèle sous MPI C++ initié dans le cadre de la thèse de [Nguemalieu Kouetcha, 2017]. Ce code a été amélioré et enrichi avec une implémentation de la méthode CSM présentée précédemment (Section 2.2). Le code d'adsorption du mélange utilise l'algorithme Monte Carlo, qui permet pour chaque étape Monte Carlo la création, la suppression, le déplacement ou l'échange d'une manière équiprobable des molécules (Figure 4.12).

Les décisions d'acceptation des configurations moléculaires sont contrôlées par les probabi-

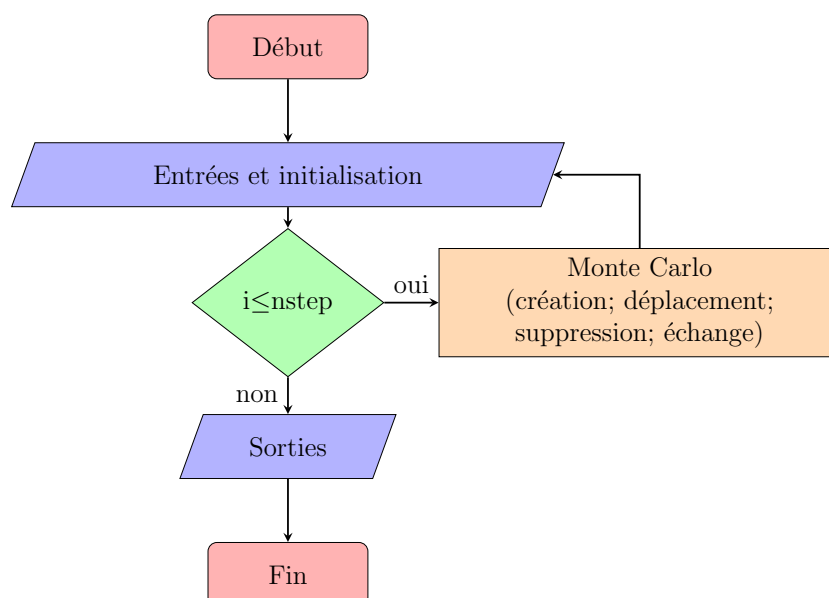


FIGURE 4.12 – Algorithme GCMC dans le cas du mélange [Nguemalieu Kouetcha, 2017].

lités données par l'une des équations suivantes : 2.14 pour la création, 2.15 pour la suppression, 2.16 pour le mouvement (page 63) et finalement pour l'échange (pages 2.19 et 64).

Pour un matériau comme le carbone, la question de l'influence de la mobilité électronique du support sur le processus d'adsorption est légitime même si l'on sait que la conductivité électrique d'un carbone adsorbant (≈ 0.15 S/cm) est bien en deçà de celle du graphite (≈ 650 S/cm). La contribution de la mobilité électronique sur les paramètres thermodynamiques de l'adsorption a donc été examinée en premier lieu. Les isothermes d'adsorption numériques ont ensuite été tracées. Enfin la caractérisation numérique du modèle chargé à la saturation par les molécules de phénol et d'eau sera présentée.

4.2.1 Impact de la mobilité électronique du substrat

Nous avons montré dans la Section 2.3 que la mobilité électronique n'influence pas les propriétés d'adsorption du phénol à l'état gazeux, que ce soit dans des structures lamellaires ou désordonnées. Dans un milieu liquide, la polarité de la molécule d'eau s'ajoute à la polarité de la molécule de phénol (C_6H_6O), ce qui peut influencer davantage la mobilité électronique du substrat.

Dans cette partie, nous avons utilisé une structure lamellaire de $30 \times 30 \times 10$ Å (Figure 4.13a) et deux structures désordonnées de KIP de taille de $30 \times 30 \times 30$ Å, la première contient uniquement des atomes de carbone (Figure 4.13b) et la deuxième contient en plus des atomes d'hydrogène (Figure 4.13c). La plus petite taille de boîte (30 Å) a été choisie afin de diminuer les temps de calcul de la distribution de charges pour chaque étape MC.

Les paramètres de Lennard Jones utilisés pour décrire les interactions des molécules d'eau pendant la simulation GCMC sont regroupés dans le Tableau 4.8, qui correspond au modèle SPC/E.

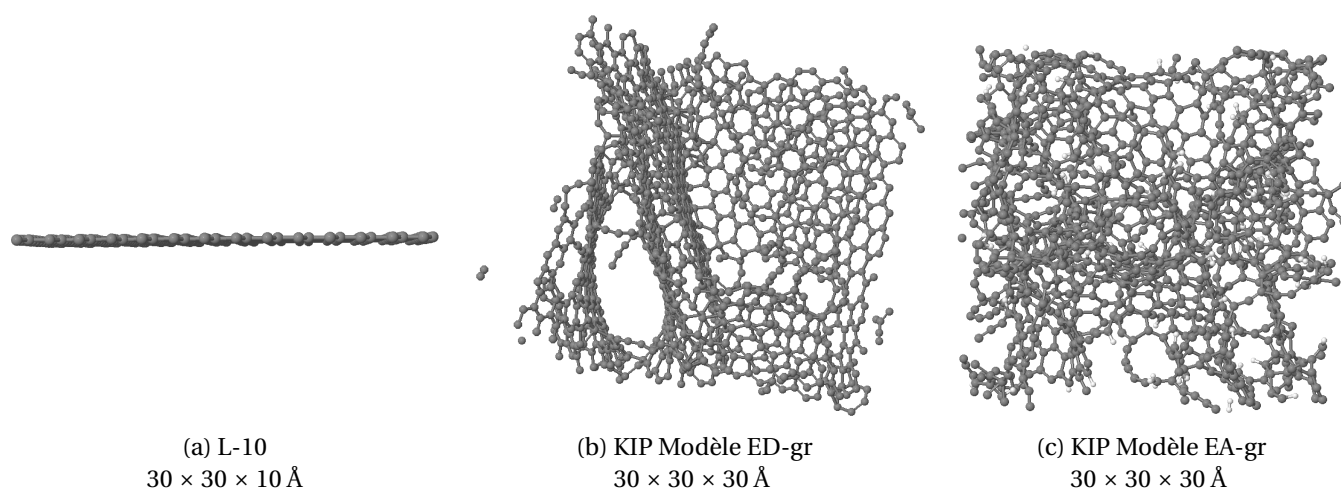


FIGURE 4.13 – Structures utilisées dans l'étude de la mobilité électronique.

Pour la molécule de phénol, les paramètres sont ceux donnés dans le Tableau 2.12 (voir page 82).

Adsorbat		ϵ K	σ Å	q e
H ₂ O	O-O	78.197	3.166	-0.84
	H-H	0	0	+0.42

TABEAU 4.8 – Paramètres de Lennard Jones de la molécule H₂O avec le modèle SPC/E [Jorgensen et al., 1983].

Les potentiels chimiques du phénol à l'état solvaté ne sont pas disponibles dans la littérature. Afin d'estimer grossièrement les potentiels chimiques du phénol dans l'eau, nous avons fixé le potentiel chimique de l'eau et balayé le potentiel chimique du phénol pour des valeurs au dessus du potentiel chimique du phénol à dilution infinie dans l'eau $\mu^{0,aq,\infty}$ calculé dans la thèse de [Toure, 2014], à partir de la théorie COSMO-RS (CONductor-like Screening MOdel for Realistic Solvents)¹, jusqu'à l'obtention d'un plateau qui correspond à une concentration fixe de molécules de phénol adsorbées. Parmi les points du plateau, on trouve $\mu = 1.1576$ kJ/mol. Pour étudier l'effet de la mobilité électronique de la surface de carbone sur l'adsorption du mélange Phénol/H₂O en milieu aqueux, nous avons simulé l'adsorption avec les paramètres présentés dans le Tableau 4.9.

μ (H ₂ O) kJ/mol	μ (Phénol) kJ/mol	Température K
-3.336	1.1576	296.15

TABEAU 4.9 – Paramètres d'entrée dans la simulation GCMC.

La mobilité électronique du support a été prise en compte en calculant la distribution de charges pour chaque configuration MC, sur la surface de carbone (Host), avec la méthode CSM présentée dans la Section 2.2. Les charges fictives imposées par cette méthode sont positionnées à une hauteur $Z_{fic} = 0.42$ Å par rapport à la surface atomique (Figure 2.41, distance obtenue dans le cas d'un

1. COSMO-RS est un modèle entièrement prédictif combinant une approche de thermodynamique statistique et une approche de chimie quantique pour prédire les propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses [Klamt, 1993].

plan de graphène). Nous avons utilisé une valeur de potentiel électrique sur la surface de carbone adsorbant de 0 V, qui correspond au potentiel relié à un plan conducteur infini, ce paramètre est acceptable pour un plan de graphène de dimension importante, mais il est surestimé dans le cas des carbones désordonnés, de plus faible conductivité.

Puisque les simulations varient dans le même sens, on peut comparer les simulations réalisées dans les mêmes conditions, même si l'équilibre n'a pas été atteint.

À cause du temps nécessaire pour le calcul de la distribution de charges, nous avons utilisé un faible nombre d'étapes MC, mais il correspond à un nombre de molécules d'adsorbats non négligeables. Pour avoir des énergies d'interactions plus exactes, toutes les interactions électrostatiques sont décrites avec la sommation d'Ewald selon la méthode proposée par Fennel et Gezelter [Fennel and Gezelter, 2006] (Équation (2.32)). Cette méthode est rapide et précise afin de tenir compte des interactions électrostatiques.

4.2.1.1 Cas d'une structure lamellaire : L-10

Dans le Tableau 4.10, nous présentons les grandeurs caractérisant l'adsorption du mélange Phénol/H₂O dans L-10. En intégrant la mobilité électronique dans le calcul, on obtient une énergie plus stable, une chaleur isostérique plus élevée, un nombre quasiment identique de molécules de phénol mais un nombre de molécule d'H₂O plus important. La mobilité électronique influence donc l'adsorption en milieu aqueux. Les positions atomiques des adsorbats (Figure 4.14) montrent qu'une grande partie des molécules de phénol s'adsorbent parallèlement au plan de graphène, dans un environnement riche en H₂O.

	Sans mobilité $U_{LJ} + U_{Coul}^{Guest-Guest}$	Avec mobilité $U_{LJ} + U_{Coul}^{Guest-Guest} + U_{Coul}^{Guest-Host}$
$\langle E \rangle$ kJ/mol	-41.5	-49.5
$\langle N \rangle$ (Phénol)	11.6	12.9
$\langle N \rangle$ (H ₂ O)	79.7	102.8
Chaleur isostérique kJ/mol	32.3	71.7

TABLEAU 4.10 – Adsorption simulée du mélange Phénol/H₂O dans L-10 : paramètres obtenus avec et sans mobilité électronique du substrat (nombre d'étapes MC = 33600000).

D'après la Figure 4.15a, montrant la distribution des distances O-C^{host}, la plus petite distance passe de 2.9 Å à 3.3 Å quand la mobilité électronique du substrat est considérée. La contribution des molécules d'eau dans le calcul de la distribution de charges donne un effet plus compétitif à l'adsorption. L'eau étant plus polaire (moment dipolaire = 1.8546 D) que le phénol (moment dipolaire = 1.224 D), des interactions attractives plus fortes O^{H₂O}-C^{Host} sont obtenues, ce qui explique l'augmentation des distances entre le phénol et le graphène. Pour les molécules d'eau, la mobilité électronique n'influence pas la distance minimale O^{H₂O}-C^{Host} qui est de 2.9 Å (Figure 4.15b).

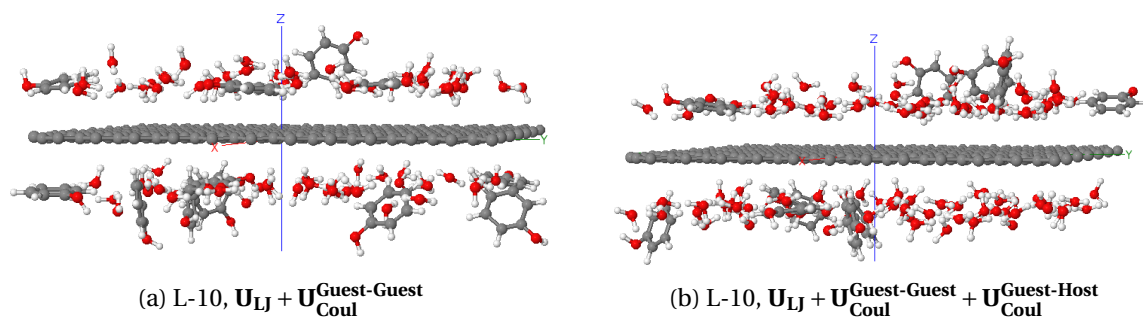


FIGURE 4.14 – Adsorption simulée du mélange Phénol/ H_2O dans L-10 : configuration atomique obtenue a) sans, b) avec mobilité électronique.

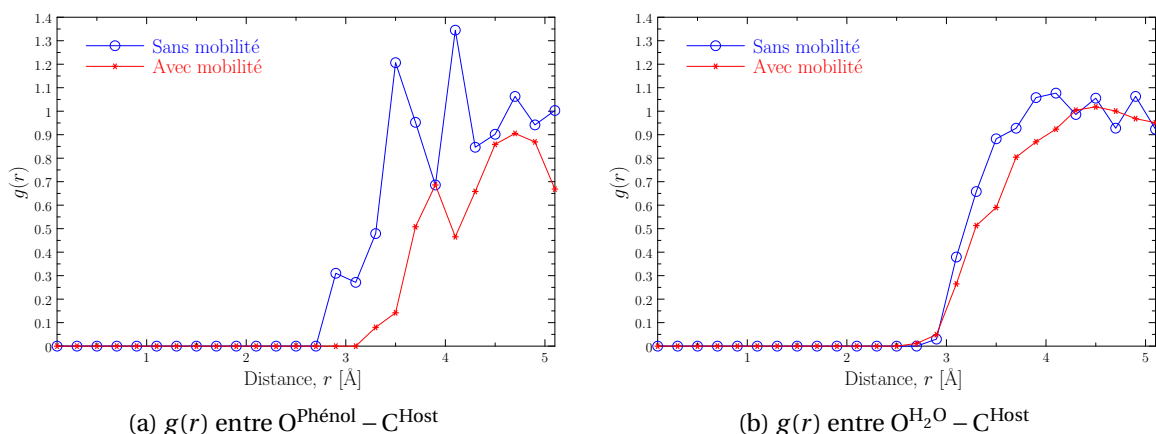


FIGURE 4.15 – Adsorption simulée de mélange Phénol/ H_2O dans L-10 : fonction de corrélation de paires multi-composant, avec et sans mobilité électronique de substrat.

Pour conclure sur ce cas, la polarité des molécules d'eau induit une modulation plus importante des charges portées par les atomes de la surface, il en résulte des interactions plus fortes qui contrôlent les quantités adsorbées. Considérer la mobilité électronique dans les adsorptions simulées de mélange Phénol/ H_2O dans des empilements de plan de graphène en milieu aqueux s'avère donc nécessaire.

4.2.1.2 Cas d'une structure désordonnée

Le Tableau 4.11 présente les résultats d'adsorption du phénol dans la structure EDIP-gr-30. Globalement, les paramètres thermodynamiques exploités signifient que l'énergie, la chaleur isothermique et les quantités adsorbées sont identiques dans les deux cas.

Sur le modèle ED-gr-30, de la Figure 4.16, nous constatons que le phénol peut s'adsorber dans des pores de 4.73 Å, avec peu de molécules de H_2O par rapport au phénol adsorbé dans des pores plus larges.

Les $g(r)$ présentent un comportement quasiment identique entre les deux cas (avec et sans mobilité) avec une distance $O^{\text{Phénol}} - C^{\text{Host}}$ minimale de 3.1 Å (Figure 4.17a). Cette distance correspond aussi à la distance minimale $O^{H_2O} - C^{\text{Host}}$ (Figure 4.17b). Considérer l'énergie Coulombienne

	Sans mobilité $U_{LJ} + U_{\text{Guest-Guest Coul}}$	Avec mobilité $U_{LJ} + U_{\text{Guest-Guest Coul}} + U_{\text{Guest-Host Coul}}$
$\langle E \rangle$ kJ/mol	-28.7	-25.9
$\langle N \rangle$ (Phénol)	6.4	6.2
$\langle N \rangle$ (H ₂ O)	12.3	13.7
Chaleur isostérique kJ/mol	36.5	31.3

TABEAU 4.11 – Adsorption simulée du mélange Phénol/H₂O dans ED-gr-30, avec et sans mobilité électronique (nombre d'étape MC = 1259000).

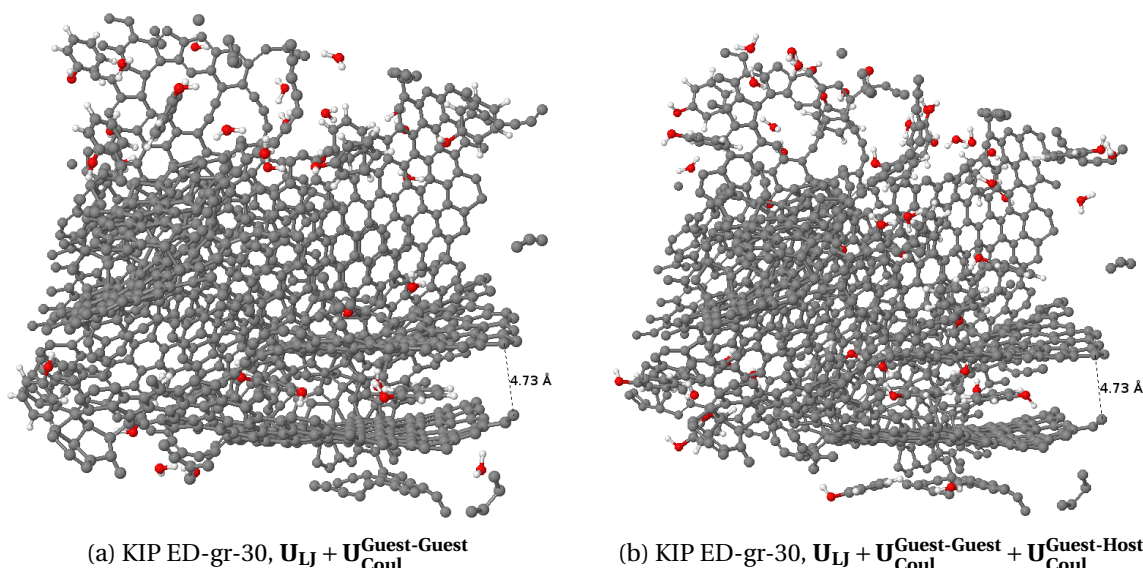


FIGURE 4.16 – Snapshots d'adsorption du mélange Phénol/H₂O dans KIP ED-gr-30, a) sans et b) avec mobilité électronique.

U_{Coul} entre adsorbant et adsorbat à chaque étape MC, n'impacte pas les résultats de l'adsorption numérique.

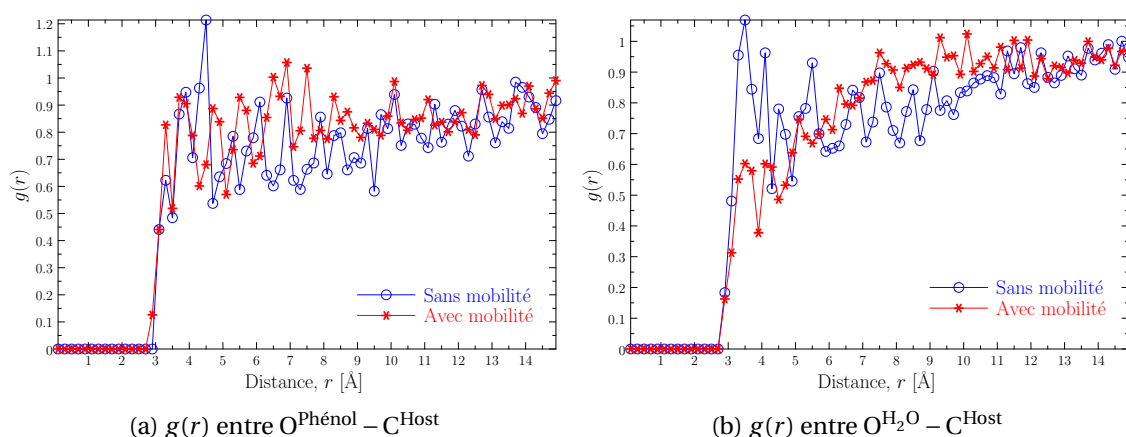


FIGURE 4.17 – Adsorption simulée de Phénol/H₂O dans KIP ED-gr-30 : fonction de corrélation de paires multi-composant avec et sans mobilité électronique.

Pour la structure EA-gr-30 qui contient des atomes d'hydrogène, une charge fixe +0.15 e a été placée sur le H de la liaison H-C et une charge de -0.15 e sur le C². Pour les autres atomes (C

2. Une proportion importante des atomes d'hydrogène existe sur les bords des chaînes linéaires du carbone, pour

cycles, H ou H₂) une charge nulle est considérée. Cette méthode de distribution de charges fixes est déjà utilisée pour considérer les interactions Coulombiennes entre les adsorbats et les groupements de surface par [Nguyen et al., 2014a,b; Ohba and Kanoh, 2012]. Visiblement les résultats obtenus sans mobilité électronique ou bien avec distribution de charges fixes donnent des paramètres thermodynamiques identiques (Tableau 4.12). La Figure 4.18 donne les configurations du mélange Phénol/H₂O dans la structure EA-gr-30. Les g(r) multi-composant O^{Phénol}-C^{Host} sont calculées dans la Figure 4.19. Elles donnent les mêmes distances adsorbat-adsorbant, ce qui montre que pour l'adsorption du phénol en solution aqueuse dans une structure carbonée de type KIP avec peu d'atomes d'hydrogène, positionner des charges n'est pas nécessaire.

	Sans mobilité $U_{LJ} + U_{Coul}^{Guest-Guest}$	Avec des charges fixes sur le CH $U_{LJ} + U_{Coul}^{Guest-Guest} + U_{Coul}^{Guest-Host}$
$\langle E \rangle$ kJ/mol	-23.8	-23.1
$\langle N \rangle$ (Phénol)	3.7	3.9
$\langle N \rangle$ (H ₂ O)	7.3	6.9
Chaleur isostérique kJ/mol	32.0	27.8

TABEAU 4.12 – Paramètres de l'adsorption Phénol/H₂O dans le modèle EA-gr-30, sans et avec charges fixes de surface (nombre d'étape MC = 1359000).

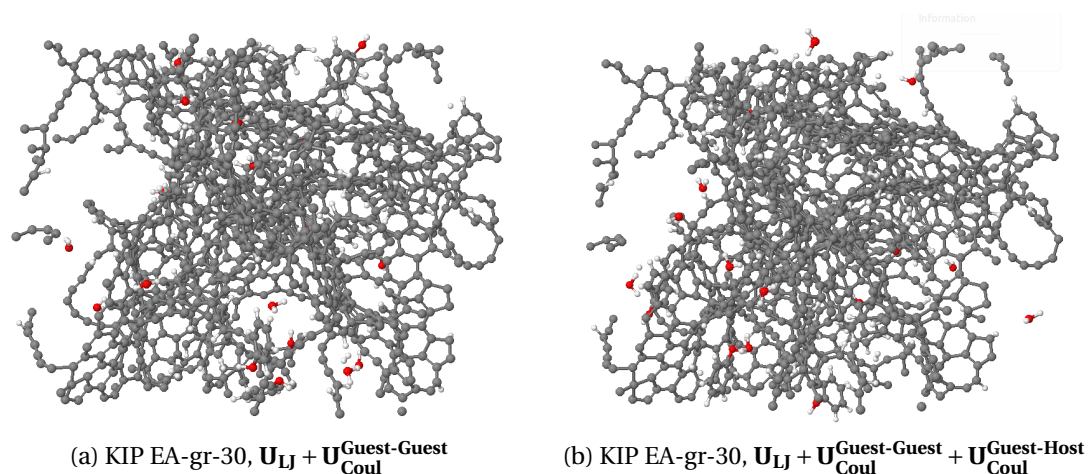


FIGURE 4.18 – Snapshots d'adsorption du mélange Phénol/H₂O dans KIP EA-gr-30, a) sans, b) avec prise en compte d'une distribution de charges fixes sur la surface d'adsorbant.

Contrairement à l'adsorption du Phénol/H₂O dans une structure lamellaire qui montre un effet non négligeable de la mobilité électronique, les paramètres thermodynamiques ne changent pratiquement pas dans des géométries désordonnées.

Pour la caractérisation des structures saturées par des molécules de phénol et de H₂O, la boîte de 40 Å a été considérée avec un nombre d'étapes qui correspond à l'équilibre. Comme nous avons

cela nous avons utilisé la charge donnée par [Ohba and Kanoh, 2012] pour les atomes d'hydrogène et une charge opposée pour le carbone voisin.

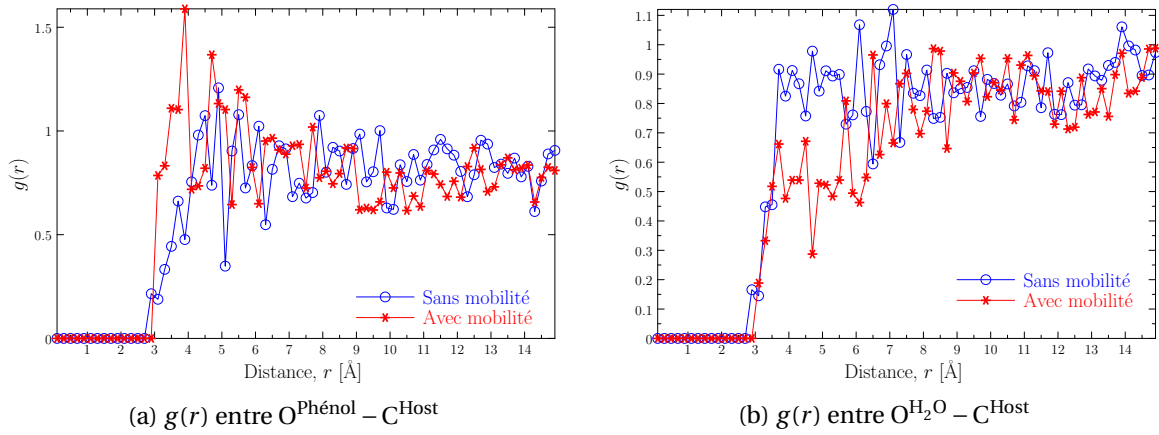


FIGURE 4.19 – Adsorption de Phénol/H₂O dans KIP EA-gr-30 : fonction de corrélation de paires multi-composant avec et sans mobilité électronique.

montré que la mobilité des électrons est négligeable, l'adsorption a été simulée uniquement avec le potentiel $U_{LJ} + U_{Coul}^{Guest-Guest}$, avec l'avantage de diminuer considérablement le temps de calcul.

4.2.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption numériques ont été étudiées dans le but de comprendre les interactions mises en jeu, les quantités adsorbées de chaque molécule, la sélectivité et les sites d'adsorption. En effet, l'isotherme d'adsorption numérique est calculée en fixant la masse de carbone contenue dans une boîte de simulation de 40 Å, et en variant la concentration de la solution à partir du balayage du potentiel chimique.

Dans le cas d'une solution idéale, le potentiel chimique du constituant μ_i présent à la molarité³ C_i est donné par :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \text{ avec } a_i = \frac{C_i}{C_0} \quad (4.5)$$

Sachant que μ_i^0 est le potentiel chimique d'un constituant i dans son état standard et que la molarité standard est $C_0 = 1 \text{ M}$ (1 mol/L).

Ces isothermes ont été simulées par GCMC dans les structures générées à partir des six modèles présentés précédemment avec les paramètres donnés dans le Tableau 4.13.

Température K	Potentiel chimique kJ/mol	Volume Å ³
296.15 K	-32 < μ < 23	40 × 40 × 40

TABEAU 4.13 – Paramètres d'entrée pour l'adsorption simulée de Phénol/H₂O sur HRMC-KIP.

Sur la Figure 4.20, l'isotherme d'adsorption est comparée aux isothermes numériques obtenues avec les six structures (EA, EA-gr, EA-gr-sq, ED, ED-gr, EA-gr-sq), avec un nombre d'étapes

3. Nombre de moles d'un soluté contenues par unité de volume du solvant.

MC de 10^9 . Les isothermes sont présentées selon les types de contraintes utilisées.

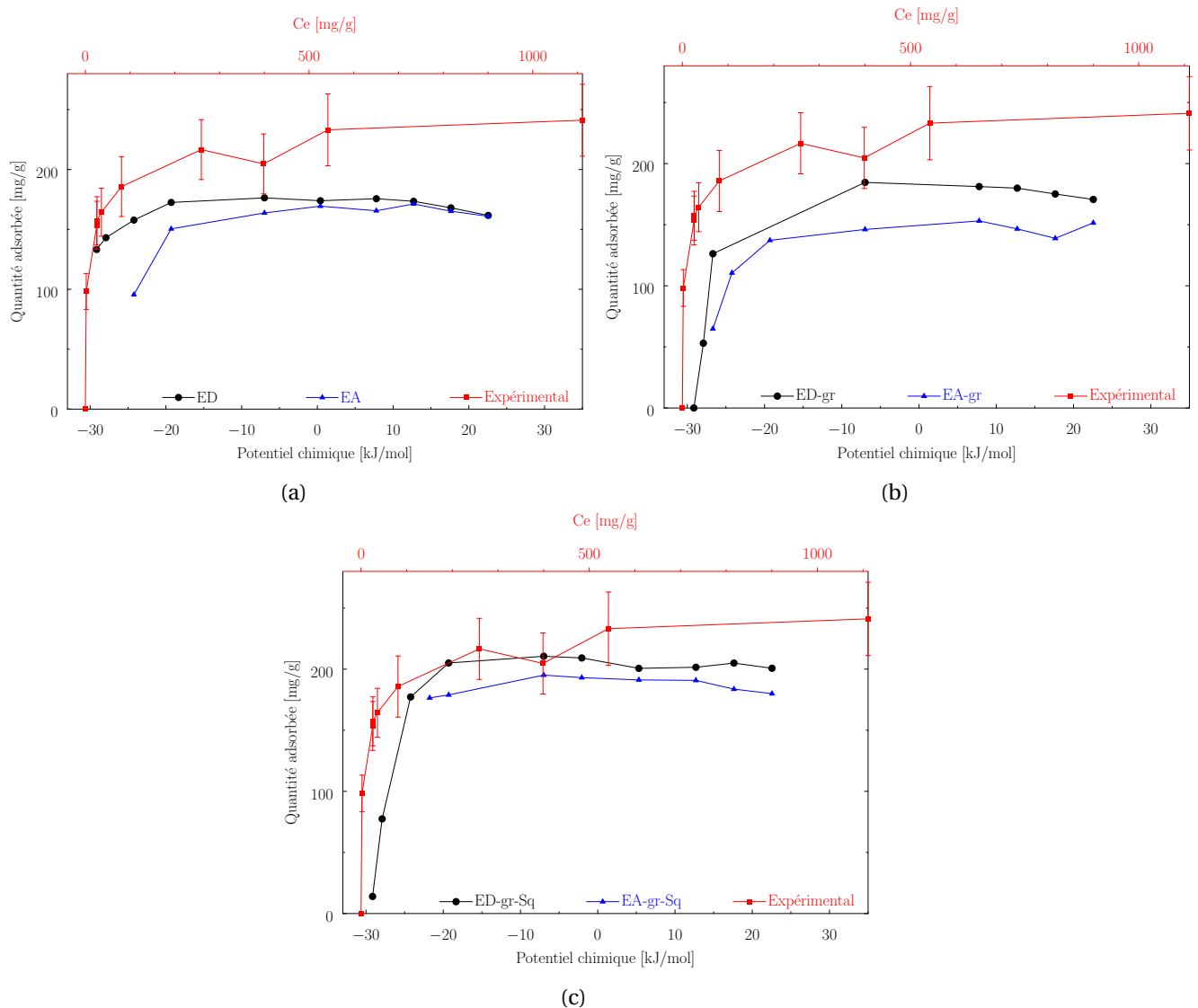


FIGURE 4.20 – Comparaisons des isothermes d'adsorption expérimentales-numériques.

Les isothermes d'adsorption dans le modèle ED et EA (Figure 4.20a) sont de type L, un plateau est obtenu après un remplissage progressif de l'adsorbant. Les deux modèles sous-estiment les quantités maximales adsorbées, sachant que l'isotherme avec ED est plus proche de la courbe expérimentale. Les deux modèles ED-gr et EA-gr (Figure 4.20b) décrivent une isotherme de type L comme l'isotherme expérimentale mais sous-estiment les quantités adsorbées. Les isothermes d'adsorption des modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq (Figure 4.20c) donnent des quantités adsorbées plus proches des quantités obtenues expérimentalement au niveau du plateau sachant que le modèle ED-gr-Sq donne trois quantités adsorbées contenues dans la barre d'erreur de l'isotherme expérimentale.

La différence entre les isothermes numériques et expérimentales dans notre étude peut être due :

- Au manque de données sur le potentiel chimique de l'eau et du phénol qui peut influencer le taux d'adsorption.

— Au type de porosité considéré dans notre boîte de simulation de 40 Å, ainsi qu'à l'absence de mésopores.

4.2.2.1 Analyse et choix des structures pertinentes

Les erreurs relatives entre les quantités adsorbées numériquement avec un potentiel chimique de 12.7 kJ/mol, par rapport à la quantité maximale adsorbée obtenue expérimentalement (Tableau 4.14) donnent une erreur minimale avec les simulations prenant en compte la $g(r)$ et la $S(q)$. Le meilleur accord est obtenu pour le modèle ED-gr-Sq.

Modèle	ED	ED-gr	EA	EA-gr	ED-gr-Sq	EA-gr-Sq
Quantité adsorbée mg/g	173.5	180.0	171.2	146.6	201.5	191.1
Erreur %	27	25	28	38	16	20

TABLEAU 4.14 – Adsorption simulée de Phénol/H₂O dans HRMC-KIP : quantités adsorbées et écart par rapport à l'isotherme expérimentale (240 mg/g).

Noter que, bien que le KIP contienne 7.98 % d'hydrogène par rapport au nombre de carbones dans la boîte de simulation, les structures reconstruites avec le potentiel EDIP qui ne considère pas les atomes d'hydrogène donnent les paramètres les plus proches des données expérimentales. Il est possible que les interactions adsorbat-adsorbant soient davantage impactées en considérant les groupements OH.

Pour le potentiel chimique $\mu = 12.7$ kJ/mol c'est-à-dire sur le plateau d'adsorption, l'énergie d'interaction dans les six modèles est d'environ -45 kJ/mol (Tableau 4.15), ce qui correspond bien à l'ordre de grandeur des énergies d'espèces physisorbées, la même tendance est trouvée pour les chaleurs obtenues par les simulations.

Modèle	ED	ED-gr	EA	EA-gr	ED-gr-Sq	EA-gr-Sq
<E> kJ/mol	-42.5	-45.7	-46.1	-41.1	-48.9	-47.3
<N> (Phénol)	65.3	67.8	64.5	55.2	78.8	71.86
<N> (H ₂ O)	510.0	461.3	472.5	482.4	539.3	493.9
Chaleur isostérique kJ/mol	25.4	30.8	27.6	26.1	27.5	29.3

TABLEAU 4.15 – Adsorption de Phénol/H₂O dans les structures du KIP reconstruites de 40 Å.

On voit que le nombre de molécules d'eau adsorbées est élevé (Tableau 4.15). Ces résultats expliquent le faible pourcentage de remplissage de la porosité à la saturation, par les molécules de phénol (21 %) présenté dans le Tableau 3.6 (voir page 115).

Les résultats obtenus favorisent les structures reconstruites à partir des modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq qui sont générés en deux étapes. Ces deux modèles génèrent des structures qui possèdent des propriétés texturales et structurales qui ne dépendent pas du champ de force utilisé. La caractérisation de ces structures a donné un bon accord avec le volume poreux, l'ajustement de $g(r)$, les surfaces spécifiques, ainsi qu'une organisation structurale qui favorise les cycles aromatiques. Le potentiel ED-gr a donné aussi des PSD, des volumes poreux et des surfaces spécifiques

correctes mais les isothermes d'adsorption Phénol/H₂O sont moins proches et la distribution des voisins fait apparaître des cycles à 3 atomes de C peu réalistes. C'est la raison pour laquelle, l'étude approfondie des structures après adsorption a uniquement été menée sur les modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq.

4.2.2.2 Capacités maximales d'adsorption

Les snapshots d'adsorption du mélange Phénol/H₂O dans les structures ED-gr-Sq et EA-gr-Sq sont présentés respectivement dans la Figure 4.21 et la Figure 4.22, avec une représentation séparée et regroupée des deux adsorbats dans les structures.

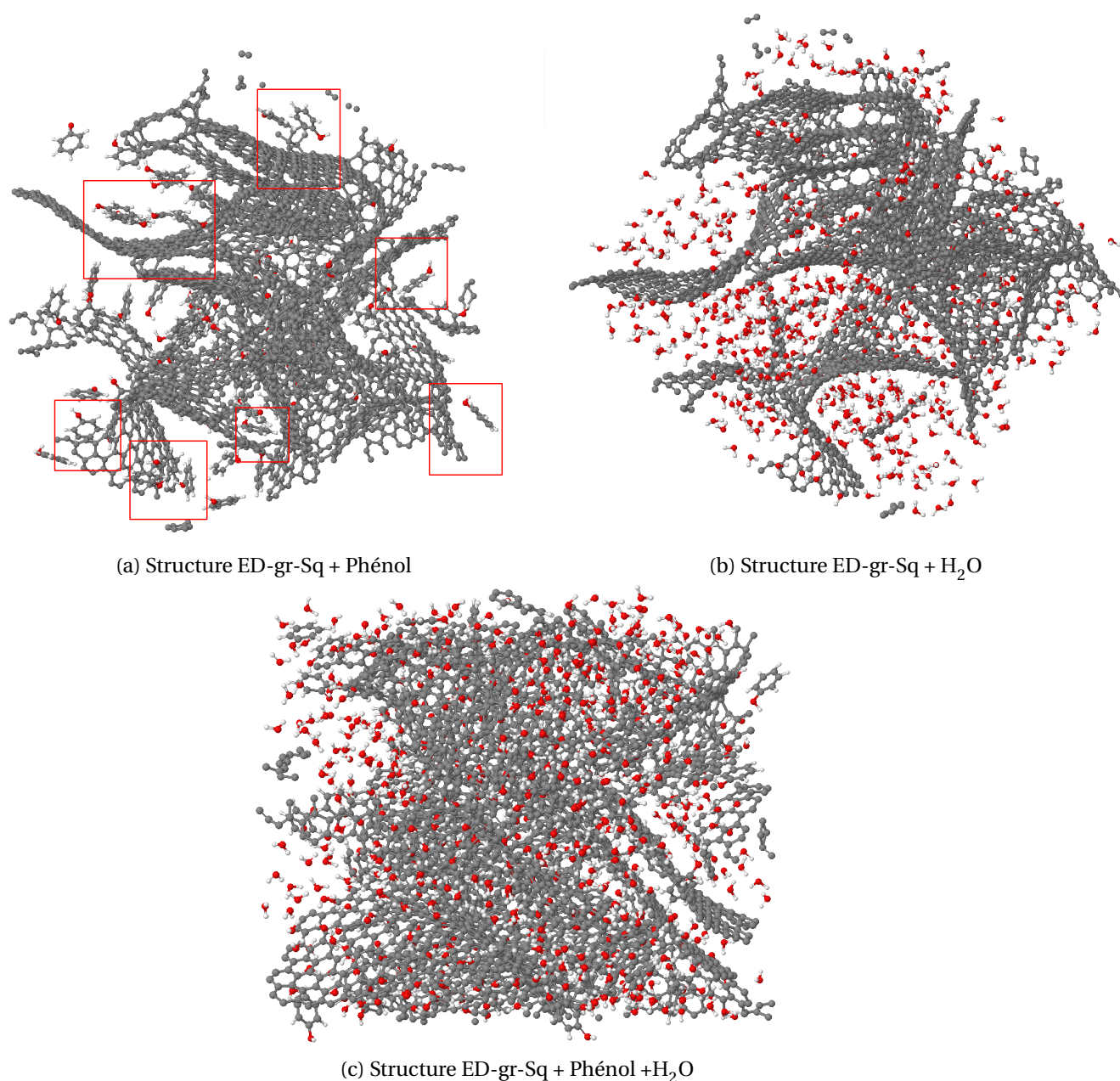


FIGURE 4.21 – Snapshots d'adsorption de Phénol/H₂O dans la structure ED-gr-Sq.

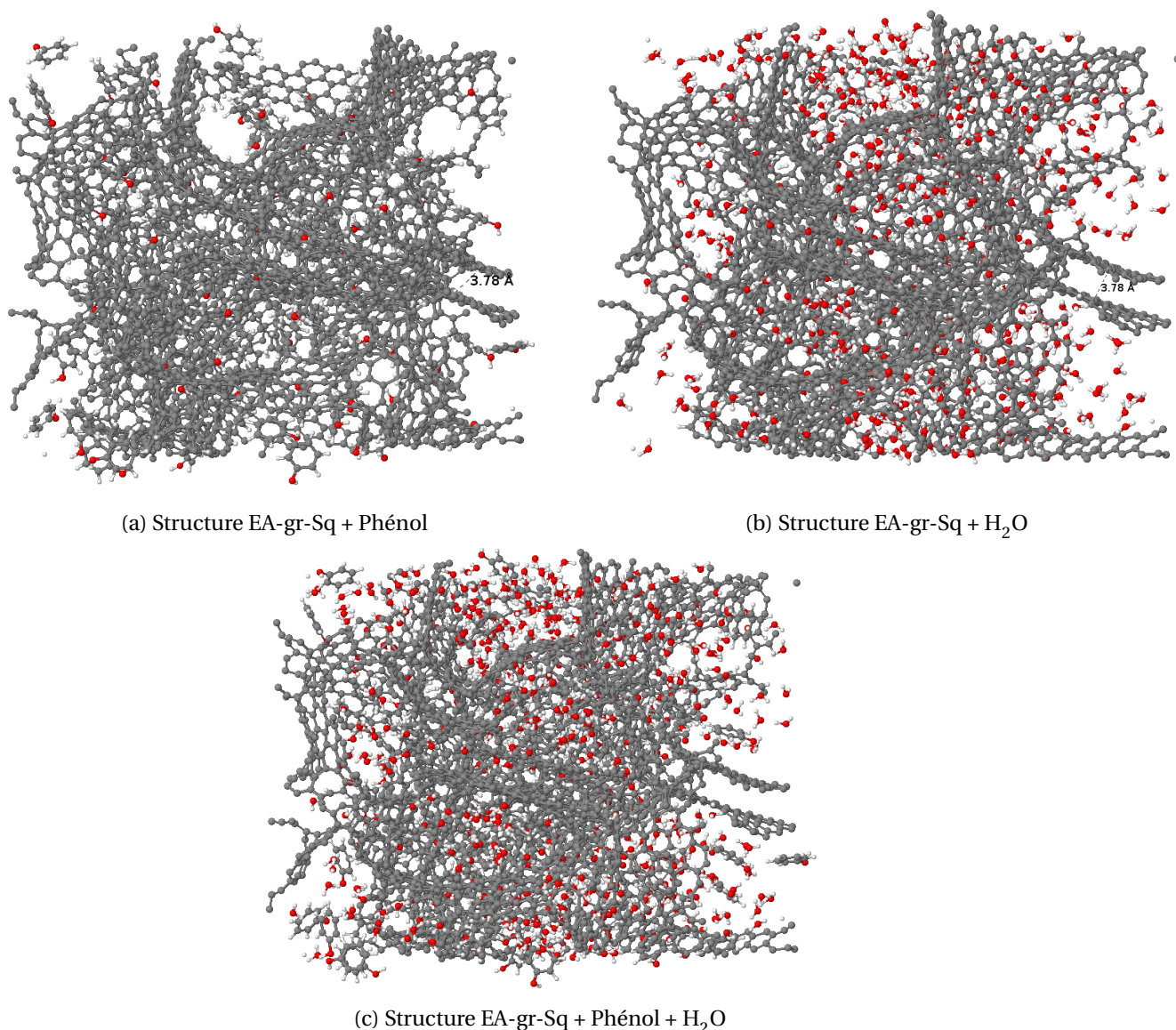


FIGURE 4.22 – Snapshots d'adsorption de Phénol/H₂O dans la structure EA-gr-Sq.

Ces snapshots montrent que les molécules de phénol s'adsorbent entourées par des molécules d'eau. Une proportion importante du phénol s'adsorbe avec des interactions $\pi - \pi$ (Figure 4.21a). Les molécules d'eau s'adsorbent avec plusieurs orientations dans des pores de tailles supérieures à 4 Å (Figure 4.22b).

En utilisant les volumes des molécules d'adsorbat, nous avons calculé les taux de remplissage de la porosité. Les résultats montrent que la totalité de la porosité n'est pas occupée, en raison de la non accessibilité des molécules de phénol et d'eau à des espaces inférieurs à 4 Å (Figure 4.22b et Tableau 4.16), il existe également une distance minimale entre les molécules d'adsorbat et entre l'adsorbat et l'adsorbant, en raison de la répulsion entre les nuages électroniques. D'ailleurs, la distance minimale d'adsorption dans les structures générées avec les modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq est de 3 Å. Cette distance est donnée par la $g(r)$ multi-composant $O^{\text{Phénol}}-C^{\text{Host}}$ et par la $g(r)$ multi-composant $O^{\text{H}_2\text{O}}-C^{\text{host}}$ (Figure 4.23). La distance $O^{\text{Phénol}}-C^{\text{host}}$ est égale à 2.2 Å.

Ces distances sont retrouvées pour toutes les autres structures, ce qui montre que les struc-

Modèle	$V_{\text{He}} \text{ cm}^3/\text{g}$	Volume occupé cm^3/g	% Remplissage
ED-gr-Sq	0.83	0.30	36
EA-gr-Sq	0.80	0.27	34

TABLEAU 4.16 – Taux de remplissage de la porosité pour les modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq, (avec $V(\text{H}_2\text{O}) = 19.5 \text{ \AA}^3$).

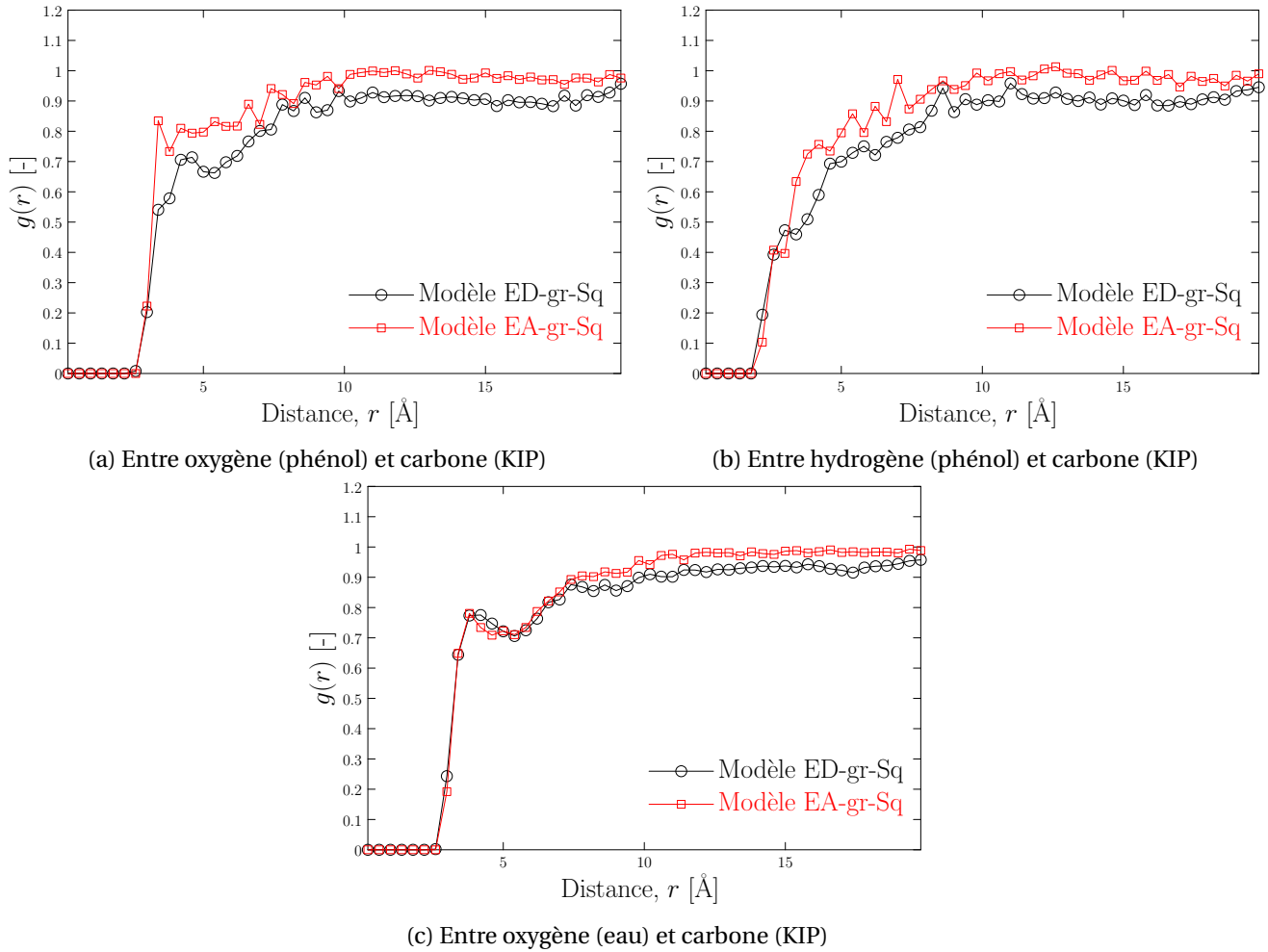


FIGURE 4.23 – Fonction de corrélation de paires entre adsorbat et les structures reconstruites (ED-gr-Sq et EA-gr-Sq).

tures utilisées ne modifient pas les forces d'interaction mais que les différentes géométries et les tailles des pores des modèles modifient les quantités adsorbées.

Calcul de l'intensité diffractée

L'intensité diffractée par les différentes configurations atomiques a été calculée à l'aide de l'équation de diffusion de Debye (Équation (4.6), [Debye, 1915; Farrow and Billinge, 2009]) afin d'avoir une idée du degré d'organisation structurale perpendiculairement aux feuillets via l'observation de la réflexion (002), ceci étant difficile à estimer juste en observant les snapshots des structures.

L'organisation dans le plan du feuillet via la bande (10) peut aussi être appréciée.

$$I(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(q) f_j(q) \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (4.6)$$

avec f_i ⁴ et f_j , les facteurs de diffusion cohérente des l'atomes i et j respectivement et N le nombre d'atomes. La Figure 4.24 compare la forme des courbes expérimentales couvrant le domaine de la diffusion et de la diffraction des rayons X, à l'intensité de Debye des structures ED-gr-Sq et EA-gr-Sq, avant adsorption et à la capacité maximale d'adsorption du mélange Phénol/H₂O.

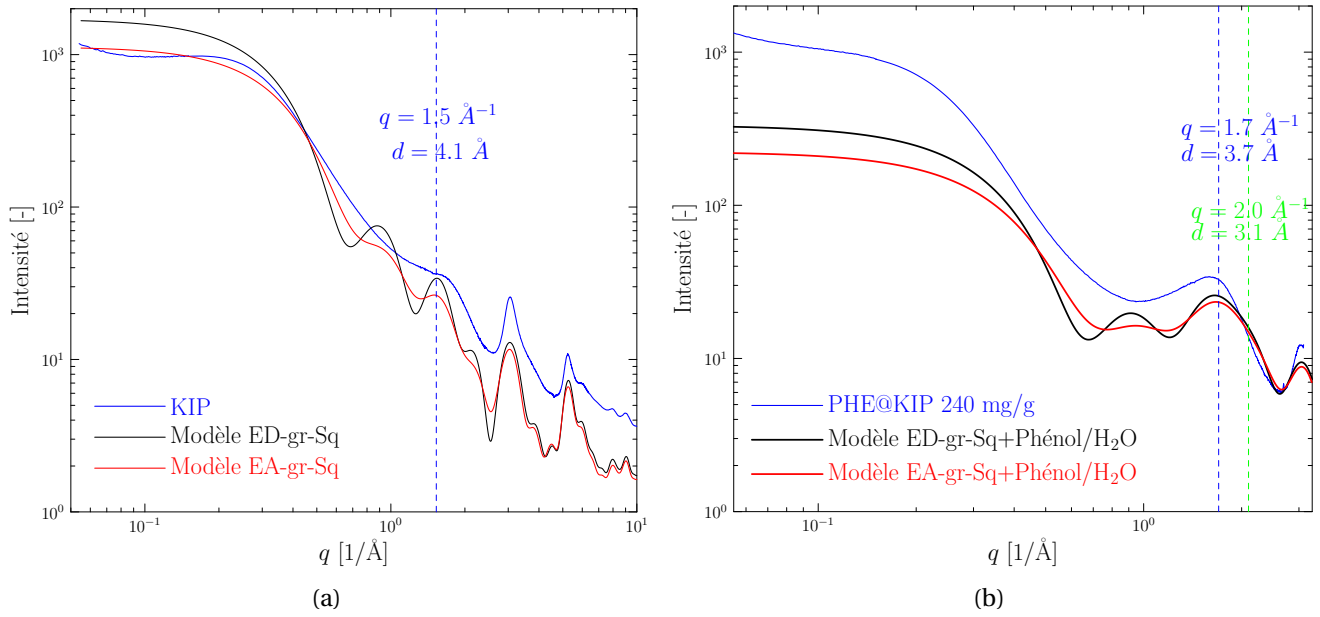


FIGURE 4.24 – Profil de diffraction calculée à l'aide de l'équation de diffusion Debye, des structures reconstruite a) avant l'adsorption b) après adsorption.

Les intensités numériques reproduisent bien le plateau d'intensité visible aux plus petits q et la baisse des intensités commence à peu près dans la même gamme de q soit $0.02-0.03 \text{ Å}^{-1}$ (Figure 4.24a). La dimension des pores dans le modèle est donc assez conforme à celle du KIP. Cependant au-delà de cette région, les modèles génèrent des oscillations, contrairement à la courbe expérimentale. Ces oscillations sont probablement introduites par le terme en $\sin(qr)/(qr)$ du facteur de Debye. S'il existe une distribution en taille des objets diffusants, la moyenne des termes en $\sin(qr)/(qr)$ fait que les oscillations s'estompent voire disparaissent. C'est le cas sur le profil expérimental car l'intensité diffusée correspond à la somme des ondes diffusées par les objets contenus dans le volume traversé par le faisceau de RX dont le diamètre est de 800 μm sachant que l'épaisseur du tissu est de 0.12 mm . En comparaison, l'intensité diffusée par le modèle est limitée aux atomes contenus dans la boîte de simulation si bien qu'une distribution discrète en taille de pores contribue à la diffusion. Ceci explique la persistance des oscillations. Il faut noter que ces oscilla-

4. $f_i(q) = \sum_{n=0}^4 a_n (\exp(-b_n q^2) + c)$, où a_n, b_n et c sont des paramètres liés au type d'atome.

tions sont plus atténuées sur le modèle reconstruit avec le potentiel Erhart-Albe car il existe une plus grande diversité en taille de pores comme observé sur les PSD obtenues (voir page 151). Sur la courbe expérimentale, la remontée pour $q < 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ est la contribution de la diffusion d'interfaces entre des objets de plus grandes tailles (mésopores, surface des filaments) dont la contribution devient plus importante après adsorption puisque l'occupation des pores plus petits engendre une diminution importante du contraste électronique pore/parois dans la région $q < 1.2 \text{ \AA}^{-1}$.

Que ce soit avant ou après adsorption, la seconde oscillation sur les courbes numériques est située dans la région où la réflexion (002) est attendue ($d = 4.1 \text{ \AA}$ et $d = 3.7 \text{ \AA}$), il est donc difficile d'en extraire une distance interfeuille. De plus, après adsorption, on peut noter une dissymétrie de ce maximum aux grands q ($q = 2.05 \text{ \AA}^{-1}$) que nous attribuons à la diffusion des molécules d'eau. Cette dissymétrie n'est pas visible sur les courbes expérimentales car les tissus ont été séchés avant les mesures (Figure 4.24b). Dans la zone $q > 2.7 \text{ \AA}^{-1}$, on peut cependant constater que les deux modèles présentent des oscillations identiques en q et correspondant aux positions des bandes (10), (11), (22) de la courbe expérimentale. Elles sont moins marquées sur la courbe expérimentale car la diffusion incohérente n'a pas été soustraite. En résumé, on peut donc considérer que les distances C-C dans le feuillet sont assez bien décrites en dessous de $3.2 \text{ \AA}$ ($q > 2.7 \text{ \AA}^{-1}$) mais pas au-delà. Il est nécessaire de mentionner que les potentiels utilisés dans les reconstructions n'agissent pas à des distances supérieurs à $3.2 \text{ \AA}$, pour les liaisons covalentes, c'est aussi la raison pour laquelle, le profil numérique ne décrit pas les intensités diffusées pour $q < 2 \text{ \AA}^{-1}$.

4.2.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons généré six modèles atomistiques différents pour la structure du carbone nanoporeux KIP en utilisant la modélisation HRMC. Les modèles ont été construits en utilisant différentes stratégies de modélisation impliquant la mise en œuvre de différentes contraintes structurales et énergétiques avec l'application de divers protocoles de trempe thermique. Il a été montré que la mise en œuvre d'algorithmes multi-contraintes, avec deux étapes de modélisation permet de générer les structures les plus proches des propriétés du KIP. La comparaison des isothermes d'adsorption N_2 , des volumes poreux, des distributions d'angles de liaison et des intensités diffusées des six modèles montrent que la reconstruction de la configuration atomique est sensible au choix des contraintes structurales et énergétiques. Les modèles finaux construits, plus précisément les modèles ED-gr-Sq et EA-gr-Sq reproduisent raisonnablement la surface spécifique du KIP et le volume poreux total. Ces structures présentent un faible pourcentage des cycles à 3 atomes de carbone (faible pour le potentiel EDIP et zéro pour le potentiel Erhart-Albe) et favorisent la formation de feuillets à cycles aromatiques. La solvation du phénol est bien visualisée sur les snapshots d'adsorption ainsi que la présence de molécules d'eau libre. La plus petite distance d'adsorption est de $3 \text{ \AA}$ pour l'eau et le phénol. Cependant la physisorption du Phénol/ H_2O conduit à des quantités adsorbées qui ne remplissent que partiellement

la porosité, en raison de la non accessibilité des adsorbats à des pores inférieurs à 4 Å.

Conclusion et perspectives

Conclusion générale

La complexité du phénomène d'adsorption dans la microporosité des carbones désordonnés a été largement étudiée comme le rapporte l'étude bibliographique, mais essentiellement d'une façon empirique. Il est clair que l'adsorption relève à la fois de l'accessibilité à la surface poreuse et implique donc des considérations morphologique et dimensionnelle et également des forces d'interaction qui sont de ce fait, propres à un couple adsorbant/adsorbat. Le rôle joué par la mobilité électronique du substrat carboné conducteur est par ailleurs mal connu et peu étudié. L'adsorption est encore plus complexe en milieu aqueux, puisque les interactions sont multipliées du fait des possibles interactions entre les molécules d'eau, l'adsorbant et l'adsorbat.

Avoir une représentation numérique du système adsorbant/adsorbat à l'équilibre afin de pouvoir étudier l'importance relative des différents facteurs cités ci-dessus constitue l'originalité de ce travail qui comportait plusieurs jalons : reconstruire un modèle atomistique de l'adsorbant, étudier le rôle de la conductivité électrique de la surface de l'adsorbant, et développer et valider l'algorithme GCMC qui permet de calculer l'isotherme d'adsorption du phénol en milieu aqueux.

Le second point fort réside dans la caractérisation structurale et texturale approfondie de l'adsorbant carboné qui a servi de support à l'approche numérique, avant mais aussi après l'adsorption, permettant ainsi de discuter les résultats numériques.

Adsorption de phénol et de caféine sur le tissu KIP : apport de l'approche expérimentale

Le tissu adsorbant KIP a été choisi dans cette étude en raison de sa distribution en tailles de pores inférieures à 2 nm (20 Å) et de son caractère plutôt hydrophobe compte-tenu de la faible quantité des fonctions chimiques de surface.

La reconstruction numérique de ce milieu poreux nécessitant de s'appuyer sur des caractéristiques structurales voir texturales que l'on va chercher à reproduire, il faut signaler l'importance de réaliser une détermination expérimentale précise de certains paramètres, ce qui est difficile sur des matériaux dont l'hétérogénéité se situe à l'échelle atomique. C'est la raison pour laquelle la densité structurale du matériau a été extraite des volumes poreux issus de l'adsorption de gaz et également de la diffusion des RX aux petits angles. Une autre difficulté lors de l'étude des milieux désordonnés est d'arriver à passer d'une façon continue d'une étude de la structure atomique à l'échelle de la texture poreuse. L'utilisation d'un microscope électronique en transmission de dernière génération (JEOLARM200F) a révélé que bien que le milieu soit dans l'ensemble très désordonné, les plans aromatiques pouvaient localement former des empilements jusqu'à 4-5 feuillets avec un espace inter-feuillet de 4 Å. Distinguer les pores des parois de pores est cependant compliqué en raison de la superposition des informations sur l'épaisseur de la préparation, très limitant dans l'étude d'un système aussi désordonné. La diffusion des RX aux petits angles pour l'étude des échelles nanométriques, associée à la diffraction des RX pour l'échelle atomique a permis d'assurer une étude continue de l'échelle texturale à l'échelle-structurale.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont apporté des informations précieuses et complémentaires. Les mesures par adsorption de gaz menées après différents taux d'adsorption en caféine ont montré que dès le premier stade, les molécules s'adsorbaient sans privilégier le rem-

plissage des plus petits pores, avec une probable organisation mutuelle des molécules de caféine pour les stades proches de la saturation (SAXS).

Le choix des deux molécules phénol et caféine a permis de mettre en évidence comment les interactions eau-phénol pouvaient perturber l'adsorption du phénol, en comparaison à l'adsorption de la caféine, moins polaire et présentant deux cycles carbonés susceptibles de créer des interactions π - π plus fortes avec les cycles aromatiques de la surface, comme cela a été mis en évidence par thermo-désorption programmée en analysant les températures de dégradation des espèces adsorbées.

Il a été montré que la solvation partielle du phénol rend la caractérisation du matériau après adsorption délicate que ce soit par thermo-désorption programmée ou par adsorption de gaz, en raison des conditions préalables de dégazage et de chauffage qui éliminent une partie des molécules adsorbées avant les mesures. Cependant, grâce à un protocole de dégazage moins destructif avant thermo-désorption, une étude détaillée, basée sur la comparaison des résultats de la thermo-désorption programmée et de la spectrométrie UV a permis de déduire qu'une partie des molécules adsorbées étaient solvatées, en proposant un nombre de molécules d'eau par molécules de phénol solvatées.

La simulation GCMC sur la structure atomique reconstruite par HRMC a montré que les molécules de phénol et de H_2O s'adsorbent à des distances de 3 Å mettant en évidence 3 types d'interactions principales : des interactions π - π entre le phénol et les plans de carbone, des interactions phénol- H_2O correspondant à la solvation du phénol par des molécules de H_2O et des interactions H_2O - H_2O , c'est-à-dire l'eau libre. La molécule de phénol adopte différentes orientations dans l'espace poreux.

Pour les deux molécules étudiées, phénol et caféine, la réflexion (002) subsiste après adsorption ce qui indique que les molécules n'accèdent pas aux espaces inter-feuillet de 4.1 Å, comme la simulation GCMC l'a confirmé. Un déplacement de la réflexion (002) en faveur d'une diminution de la distance interfoliaire de 4.1 à 3.7 Å est cependant observé. Plusieurs raisons peuvent être avancées : une compression s'exerçant sur les plans lors de l'adsorption, une occupation possible des plus grands de ces espaces par les molécules si bien que seuls les espaces plus petits et vides ressortent du profil, ou bien encore une contribution dans ce domaine de q , de la structure des molécules adsorbées. Toutes ces raisons sont en accord avec une amplification du phénomène avec le taux d'adsorption comme nous l'avons observé. Les deux derniers points pourraient être examinés en générant la fonction de Debye sur les structures numériques après simulation GCMC de l'adsorption, mais sans la contribution des molécules d'eau libres pour se rapprocher des conditions expérimentales. Il faut noter que les snapshots mettent en évidence des feuillets pseudo-parallèles distants de 3.7 Å. En accord avec l'hypothèse d'une diminution de contraste par remplissage des pores supérieurs à 4 Å.

Reconstruction et adsorption numériques : apport des méthodologies utilisées

Avant d'aborder la problématique de l'adsorption en milieu aqueux, nous avons étudié à la fois l'impact de la conductivité électronique et de la surface spécifique sur les propriétés d'adsorp-

tion à l'état gazeux ou en milieu aqueux. L'impact de la conductivité a été étudié dans des supports lamellaires en utilisant "Image Charge Method" et "Charge Simulation Method". La première approche est basée sur les solutions analytiques disponibles dans la littérature pour les plans conducteurs infinis, la deuxième est fondée sur la distribution discrète des charges sur les surfaces conductrices. Les résultats démontrent bien qu'il n'y a pas un effet visible sur l'adsorption du phénol à l'état gazeux lorsqu'on prend en compte la conductivité sur la surface des carbones. Cet effet devient plus remarquable dans l'adsorption en milieu liquide sur des supports lamellaires et il est moins prononcé pour les carbones désordonnés. Néanmoins, il n'est pas possible de généraliser cette conclusion car l'impact peut être lié aux molécules choisies et au potentiel chimique utilisé. Nous avons démontré qu'à partir d'une distance interfeuille bien définie pour les empilements de graphène, la surface spécifique augmente rapidement de zéro à celle d'un feuillet de graphène isolé ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$). Par conséquent, pour l'adsorption du phénol à l'état gazeux, la capacité d'adsorption des carbones lamellaires (distance interfeuille $=7.5 \text{ \AA}$) avec une surface spécifique de l'ordre de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ est comparable à celle d'un carbone désordonné dont la surface spécifique est quatre fois plus développée. Ce concept a déjà été vérifié expérimentalement dans la littérature.

Le KIP est reconstruit par la méthode HRMC avec des contraintes structurales données par la caractérisation expérimentale (facteur de structure expérimental, fonction de distribution radiale de paires et volume poreux) et des contraintes énergétiques basées sur les champs de force EDIP et Erhart-Albe. Le champ de force EDIP tient compte des interactions covalentes jusqu'à $3.2 \text{ \AA}$ et Erhart-Albe permet de tenir compte de l'hydrogène atomique, présent à hauteur de 7.98% dans le KIP, en décrivant des interactions covalentes jusqu'à $2.2 \text{ \AA}$. La reconstruction HRMC est réalisée en une étape ou en deux étapes. En fonction des contraintes et du protocole de reconstruction, des structures de différentes géométrie et chimie de surface sont obtenues. La comparaison des structures reconstruites montre que le protocole en deux étapes décrit mieux les résultats obtenus expérimentalement que ce soit au niveau textural et structural, avec une bonne reproductibilité des quantités maximales adsorbées par l'isothermes GCMC. Un des points originaux de la thèse est donc de décrire l'isotherme d'adsorption du phénol en milieu aqueux par simulation numérique que ce soit en quantité ou en comportement (Isotherme de type L), plus précisément à proximité de la saturation.

On peut mentionner que la taille de boîte de simulation utilisée ($40 \text{ \AA}$) a un impact assez important sur la distribution en taille de pores obtenue. Nous avons donc peu ou pas de mésopores et une proportion importante de micropores dans nos reconstructions. Une augmentation de la taille des boîtes de simulation s'avère très intéressante notamment pour comparer aux données expérimentales (observation par MET et observation par diffraction des rayons X). Les comparaisons entre les simulations numériques avec les structures retenues et les expériences (diffractions des rayons X) sont très intéressantes. Elles font apparaître que les corrélations entre feuillets pourraient être améliorées, mais que les distances interatomiques dans le feuillet sont assez bien décrites.

Perspectives

En plus de répondre aux contraintes structurales du matériau visé, il est aussi important que la méthode HRMC, décrive la texture du matériau c'est-à-dire la morphologie de pores et la structure des parois de pores (empilement). Il est également essentiel de reproduire la composition chimique c'est à dire de prendre en compte les atomes d'oxygène et d'hydrogène. En effet, les reconstructions dans cette thèse sont toutes basées sur les champs de force empiriques (EDIP et Erhart-Albe). Ces champs de force ne considèrent pas la présence d'oxygène et l'impact des charges d'une façon générale. Le champ de force ReaxFF est jugé pertinent grâce à la prise en compte de la charge des atomes dans son formalisme. De plus, ce champ de force arrive à décrire les liaisons covalentes jusqu'à une distance de 5 Å, ce qui est nettement supérieur à celle d'EDIP (3.2 Å). Il est donc intéressant de voir si cette méthode peut décrire des empilements de feuillets. La reconstruction par ce champ de force, semble intéressante car il prend en compte la charge des atomes (aspect quantique d'une façon empirique), les interactions covalentes pour (C/H/O) et les interactions de van der Waals. Par contre, ce champ de force utilise plusieurs paramètres d'entrée et le temps de calcul est beaucoup plus élevé par rapport à EDIP et Erhart-Albe, pour cela des calculs Cuda-Aware-MPI basés à la fois sur l'utilisation des CPUs et des GPUs seraient préférables. Cependant cela nécessiterait une refonte de l'algorithme de reconstruction.

Le travail réalisé a permis de comparer les isothermes d'adsorption numériques et expérimentales d'un mélange phénol/H₂O. Pour aller plus loin dans la comparaison des énergies d'adsorption, une étude thermodynamique de l'adsorption en réalisant les isothermes à différentes températures s'avère nécessaire. Par ailleurs, une études comparée à très faible concentration permettrait de mesurer les effets de compétition entre l'eau et l'adsorbat aux concentrations rencontrées en milieu réel pour les micropolluants.

Si les quantités adsorbées numériquement et expérimentalement sont assez proches, la relation entre la concentration de phénol en solution et le potentiel chimique n'est pas explicitement calculé et évalué. La solution est d'utiliser les approches quantiques et/ou la méthode COSMOS-RS ce qui permet de mieux estimer les potentiels chimiques des adsorbants. Cette méthodologie plus versatile permettrait d'explorer différents mélanges des molécules.

Bibliographie

- Gas transport and characterization of inorganic ceramic membrane for lactic acid esterification.*, volume 2, 2014. New Publisher Required. ISBN 9789881925374. URL http://www.iaeng.org/publication/WCECS2014/WCECS2014_pp590-594.pdf. 17
- Activated carbon : Fundamentals and new applications*, 2017. Cabot Corp. URL <https://www.chemengonline.com/activated-carbon-fundamentals-new-applications>. 13
- Mohammad A. Abdalla. Determination of caffeine, the active ingredient in different coffee drinks and its characterization by FTIR/ATR and TGA/DTA. *International Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2(12), 2015. URL https://www.academia.edu/37734868/MOHAMED_2015_TGADTA_EN_CAFE. 117
- G. C. Abell. Empirical chemical pseudopotential theory of molecular and metallic bonding. *Phys. Rev. B*, 31 :6184–6196, May 1985. doi : 10.1103/PhysRevB.31.6184. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.6184>. 37
- D. J. Adams. Grand canonical ensemble monte carlo for a lennard-jones fluid. *Molecular Physics*, 29(1) :307–311, 1975. doi : 10.1080/00268977500100221. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00268977500100221>. 65
- Saman Alavi, J. A. Ripmeester, and D. D. Klug. Molecular dynamics study of the stability of methane structure h clathrate hydrates. *The Journal of Chemical Physics*, 126(12) :124708, 2007. doi : 10.1063/1.2710261. URL <https://doi.org/10.1063/1.2710261>. 78
- M.P. Allen and D.J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1989. ISBN 9780198556459. URL <http://books.google.fr/books?id=032VXB9e5P4C>. 68
- M.A. Alvarez-Merino, M.A. Fontecha-Cámara, M.V. López-Ramón, and C. Moreno-Castilla. Temperature dependence of the point of zero charge of oxidized and non-oxidized activated carbons. *Carbon*, 46(5) :778 – 787, 2008. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622308000705>. 23
- L. H. Anderson. Metropolis, Monte Carlo, and the MANIAC. *LOS ALAMOS SCIENCE*, 1986. URL <http://library.lanl.gov/cgi-bin/getfile?00326886.pdf>. 27
- Kurt Andersson, Jan-Olof Levin, Roger Lindahl, and Carl-Axel Nilsson. Influence of air humidity on sampling efficiency of some solid adsorbents used for sampling organics from work-room air. *Chemosphere*, 13(3) :437–444, 1984. ISSN 0045-6535. doi : [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(84\)90102-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(84)90102-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0045653584901024>. 21
- Pascal Andreatza. *Probing Nanoalloy Structure and Morphology by X-Ray Scattering Methods*, chapter Synthesis, Structure and Properties, pages 69–112. Springer London, London, 2012. ISBN 978-1-4471-4014-6. doi : 10.1007/978-1-4471-4014-6_3. URL http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4471-4014-6_3. 125
- P. W. Atkins, M. Mottet, and P. Depovere. *Éléments de chimie physique*. Chimie physique. De Boeck Supérieur, 1998. ISBN 9782744500107. URL <https://books.google.fr/books?id=Ydh2QUWXLr8C>. 77, 79
- Jun-Seok Bae and Suresh K. Bhatia. High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal. *Energy & Fuels*, 20(6) :2599–2607, 2006. URL <https://doi.org/10.1021/ef060318y>. 23
- Daniel Bahamon and Lourdes F. Vega. Pharmaceutical removal from water effluents by adsorption on activated carbons : A monte carlo simulation study. *Langmuir*, 33(42) :11146–11155, 2017. doi : 10.1021/acs.langmuir.7b01967. URL <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01967>. PMID : 28764332. 46, 47
- Daniel Bahamon, Leticia Carro, Sonia Guri, and Lourdes F. Vega. Computational study of ibuprofen removal from water by adsorption in realistic activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 498 :323 – 334, 2017. ISSN 0021-9797. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.068>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979717303296>. 46
- Roop Chand Bansal, Jean-Baptiste Donnet, and Fritz Stoeckli. *Active carbon*. Marcel Dekker (New York), 1988. ISBN 0-8247-7842-1. URL <https://libra.unine.ch/Publications/10924>. 10
- Ihsan Barin and Gregor Platzki. *Thermochemical data of pure substances*. 1995. ISBN 3527287450 9783527287451 3527257450. URL <https://www.worldcat.org/title/thermochemical-data-of-pure-substances/oclc/33079897>. 84

- J. Barrat and J. Hansen. Basic concepts for simple and complex liquids. *United Kingdom at the University Press, Cambridge*, 2003. URL <http://catdir.loc.gov/catdir/samples/cam033/2002031051.pdf>. 51
- I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, and F. J. Vegas Fernandez. Bisphenol a removal from water by activated carbon. effects of carbon characteristics and solution chemistry. *Environmental Science & Technology*, 39(16) :6246–6250, 2005. doi : 10.1021/es0481169. URL <https://doi.org/10.1021/es0481169>. PMID : 16173588. 24
- Martin Z. Bazant, Efthimios Kaxira, and J. F. Justo. Environment-dependent interatomic potential for bulk silicon. *Phys. Rev. B*, 56 :8542–8552, Oct 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.56.8542. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.8542>. 38
- Karla K. Beltrame, André L. Cazetta, Patrícia S.C. de Souza, Lucas Spessato, Taís L. Silva, and Vitor C. Almeida. Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 147 :64 – 71, 2018. ISSN 0147-6513. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.034>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651317305316>. 26
- H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(24) :6269–6271, 1987. doi : 10.1021/j100308a038. URL <https://doi.org/10.1021/j100308a038>. 31
- Lennart Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 :125 – 169, 1997. ISSN 0001-8686. doi : [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868697000031>. 16
- J. D. Bernal. The structure of graphite. *Royal Society Publishing*, 106 :749–773, december 1924. URL http://www.losavancesdelaquimica.com/wp-content/uploads/1924_ProcRS_106_749_Bernal_Grafito.pdf. 7
- Valentina Bernal, Giraldo Liliana, and Juan Carlos Moreno-Piraján. Physicochemical properties of activated carbon : Their effect on the adsorption of pharmaceutical compounds and adsorbate-adsorbent interactions. *C-Journal of Carbon Research*, 4(4) :62, 2018. doi : 10.3390/c4040062. 22
- C. Bertoncini, H. Odetti, and E. J. Bottani. Computer simulation of phenol physisorption on graphite. *Langmuir*, 16 (19) :7457–7463, 2000. doi : doi:10.1021/la000422m. URL <https://doi.org/10.1021/la000422m>. 28, 91
- Suresh K. Bhatia. Characterizing structural complexity in disordered carbons : From the slit pore to atomistic models. *Langmuir*, 33(4) :831–847, 2017. doi : 10.1021/acs.langmuir.6b03459. URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03459>. PMID : 27996264. 43
- Sudin Bhattacharya and John Kieffer. Fractal dimensions of silica gels generated using reactive molecular dynamics simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 122(9) :094715, 2005. doi : 10.1063/1.1857522. URL <https://doi.org/10.1063/1.1857522>. 40
- Supriyo Bhattacharya and Keith E. Gubbins. Fast method for computing pore size distributions of model materials. *Langmuir*, 22(18) :7726–7731, 2006. doi : 10.1021/la052651k. URL <https://doi.org/10.1021/la052651k>. PMID : 16922556. 50, 147
- M. J. Biggs and A. Buts. Virtual porous carbons : what they are and what they can be used for. *Molecular Simulation*, 32 (7) :579–593, 2006. doi : 10.1080/08927020600836242. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927020600836242>. 46
- Adrián Barroso Bogeat. Understanding and tuning the electrical conductivity of activated carbon : A state-of-the-art review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, pages 1–37, 2019. doi : 10.1080/10408436.2019.1671800. URL <https://doi.org/10.1080/10408436.2019.1671800>. 48
- M. Bonijoly, M. Oberlin, and A. Oberlin. A possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology*, 1(4) :283 – 312, 1982. ISSN 0166-5162. doi : [https://doi.org/10.1016/0166-5162\(82\)90018-0](https://doi.org/10.1016/0166-5162(82)90018-0). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0166516282900180>. 8, 10
- Hardiljeet K. Boparai, Meera Joseph, and Denis M. O’Carroll. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1) :458 – 465, 2011. ISSN 0304-3894. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.029>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410014536>. 25

- Colin Bousige, Alexandru Boțian, Franz-Josef Ulm, Roland J.-M. Pellenq, and Benoît Coasne. Optimized molecular reconstruction procedure combining Hybrid Reverse Monte Carlo and molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 142(11) :114112, 2015. doi : 10.1063/1.4914921. URL <https://doi.org/10.1063/1.4914921>. 44, 54, 57, 59, 60
- Colin Bousige, Camelia Ghimbeu, Cathie Vix-Guterl, Andrew Pomerantz, Assiya Suleimenova, G. B. M. Vaughan, G Garbarino, Mikhail Feygenson, Christoph Wildgruber, Franz-Josef Ulm, Roland Pellenq, and Benoit Coasne. Realistic molecular model of kerogen's nanostructure. *Nature Materials*, 15, 02 2016. doi : 10.1038/nmat4541. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nmat4541>. 43
- David Bousquet. *Modélisation de l'adsorption dans les matériaux nanoporeux flexibles*. PhD thesis, l'Université Pierre et Marie Curie, 2003. URL https://hal.inria.fr/PASTEUR_UMR8640/tel-00924733v1. 66
- Patrice Brender, Roger Gadiou, Jean-Christophe Rietsch, Philippe Fioux, Joseph Dentzer, Arnaud Ponche, and Cathie Vix-Guterl. Characterization of carbon surface chemistry by combined temperature programmed desorption with in situ x-ray photoelectron spectrometry and temperature programmed desorption with mass spectrometry analysis. *Analytical Chemistry*, 84(5) :2147–2153, 2012. doi : 10.1021/ac102244b. URL <https://doi.org/10.1021/ac102244b>. 118
- Donald W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 42 :9458–9471, Nov 1990. doi : 10.1103/PhysRevB.42.9458. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.42.9458>. 38, 41
- Donald W. Brenner. Erratum : Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B*, 46 :1948–1948, Jul 1992. doi : 10.1103/PhysRevB.46.1948.2. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.1948.2>. 38
- Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4) :783–802, jan 2002. doi : 10.1088/0953-8984/14/4/312. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/4/312>. 38, 43
- S. C. Brenner and L.R. Scott. *The Mathematical Theory of Finite Element Methods*. Texts in Applied Mathematics. Springer-Verlag, 2002. ISBN 9780387954516. URL http://books.google.fr/books?id=YhPJf_4pu8kC. 41, 43
- Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319, 1938. doi : 10.1021/ja01269a023. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>. 19
- Jesper Byggmästar. Development of interatomic potentials in the Tersoff-Albe formalism for metal compounds. Master's thesis, 2016. URL <http://hdl.handle.net/10138/166468>. Supervisors : Morten Nagel and Krister Henriksen. 37
- Benoît Cagnon, Olivier Chedeville, Jean-François Cherrier, Vincent Caqueret, and Catherine Porte. Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone : Comparison to the raw material. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(6) :996 – 1003, 2011. ISSN 1876-1070. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.05.004>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107011000526>. 14
- Le Minh Cam, Le Van Khu, and Nguyen Ngoc Ha. Theoretical study on the adsorption of phenol on activated carbon using density functional theory. *Journal of Molecular Modeling*, 19(10) :4395–4402, Oct 2013. ISSN 0948-5023. doi : 10.1007/s00894-013-1950-5. URL <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1950-5>. 91, 92
- D. Cazorla-Amorós, J. Alcañiz-Monge, and A. Linares-Solano. Characterization of activated carbon fibers by CO₂ adsorption. *Langmuir*, 12(11) :2820–2824, 1996. doi : 10.1021/la960022s. URL <https://doi.org/10.1021/la960022s>. 18
- A. Celzard, V. Fierro, J.F. Maréché, and G. Furdin. Advanced preparative strategies for activated carbons designed for the adsorptive storage of hydrogen. *Adsorption Science & Technology*, 25(3-4) :129–142, 2007. doi : 10.1260/026361707782398254. URL <https://doi.org/10.1260/026361707782398254>. 13
- Hyunju Chang, Jae Do Lee, Seung Mi Lee, and Young Hee Lee. Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(23) :3863–3865, 2001. doi : 10.1063/1.1424069. URL <https://doi.org/10.1063/1.1424069>. 29

- Kimberly Chenoweth, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard. ReaxFF Reactive Force Field for Molecular Dynamics Simulations of Hydrocarbon Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(5) :1040–1053, 2008. doi : 10.1021/jp709896w. URL <https://doi.org/10.1021/jp709896w>. PMID : 18197648. 38, 39, 60
- P. S. Y. Cheung and J. G. Powles. The properties of liquid nitrogen. *Molecular Physics*, 30(3) :921–949, 1975. doi : 10.1080/00268977500102461. URL <https://doi.org/10.1080/00268977500102461>. 152
- Indrani Choudhuri, Debopriya Sadhukhan, Priyanka Garg, Arup Mahata, and Biswarup Pathak. Lewis acid–base adducts for improving the selectivity and sensitivity of graphene based gas sensors. *ACS Sensors*, 1(4) :451–459, 2016. doi : 10.1021/acssensors.6b00031. URL <https://doi.org/10.1021/acssensors.6b00031>. 29, 30
- Edgar Chuta. Modélisation numérique des interactions surface/molécules : Application aux carbones nanoporeux. Master's thesis, Université d'Orléans, CNRS, ICMN, UMR 7374, September 2013. (in French). 64, 67
- Benoit Coasne, Keith E. Gubbins, Francisco R. Hung, and Surendra K. Jain. Adsorption and structure of argon in activated porous carbons. *Molecular Simulation*, 32(7) :557–566, 2006. doi : 10.1080/08927020600675707. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927020600675707>. 54
- N. Cohaut, C. Blanche, D. Dumas, J.M. Guet, and J.N. Rouzaud. A small angle X-ray scattering study on the porosity of anthracites. *Carbon*, 38(9) :1391 – 1400, 2000. ISSN 0008-6223. doi : [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(99\)00274-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(99)00274-2). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622399002742>. 126
- N. Cohaut, A. Thery, J.M. Guet, J.N. Rouzaud, and L. Kocon. The porous network in carbon aerogels investigated by small angle neutron scattering. *Carbon*, 45(6) :1185 – 1192, 2007. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.020>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307000814>. 126
- R. F. Cracknell, D. Nicholson, S. R. Tennison, and J. Bromhead. Adsorption and selectivity of carbon dioxide with methane and nitrogen in slit-shaped carbonaceous micropores : Simulation and experiment. *Adsorption*, 2 :193–203, 1995. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00128301>. 27
- Farida Darkrim, Asdin Aoufi, and Dominique Levesque. Quantum contribution to gas adsorption in carbon nanotubes. *Molecular Simulation*, 24(1-3) :51–61, 2000. doi : 10.1080/08927020008024186. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927020008024186>. 78
- S. K. Das, D. Roy, and S. Sengupta. Volume change in some substitutional alloys using Morse potential function. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 7(1) :5, 1977. URL <http://stacks.iop.org/0305-4608/7/i=1/a=011>. 67
- Carla de Tomas, Irene Suarez-Martinez, and Nigel A. Marks. Graphitization of amorphous carbons : A comparative study of interatomic potentials. *Carbon*, 109 :681 – 693, 2016. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.08.024>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622316306790>. 36, 40, 41
- Carla de Tomas, Irene Suarez-Martinez, Fernando Vallejos-Burgos, María J. López, Katsumi Kaneko, and Nigel A. Marks. Structural prediction of graphitization and porosity in carbide-derived carbons. *Carbon*, 119 :1 – 9, 2017. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.004>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317303615>. 40
- Carla de Tomas, Alireza Aghajamali, Jake L. Jones, Daniel J. Lim, Maria J. López, Irene Suarez-Martinez, and Nigel A. Marks. Transferability in interatomic potentials for carbon. *Carbon*, 155 :624 – 634, 2019. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.074>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622319307675>. 36, 37, 40, 41
- P. Debye. Zerstreung von röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 351(6) :809–823, 1915. doi : 10.1002/andp.19153510606. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19153510606>. 165
- Sandrine Delpeux-Ouldriane. *Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux*. PhD thesis, Université D'Orléans, 2010. URL <http://www.theses.fr/2010ORLE2067>. (Thèse de doctorat dirigée par Béguin, François Chimie et sciences des matériaux Orléans 2010). 22
- Sandrine Delpeux-Ouldriane, Mickaël Gineys, Nathalie Cohaut, François Béguin, Sylvain Masson, Laurence Reinert, and Laurent Duclaux. Adsorption and desorption of emerging water contaminants on activated carbon fabrics. *International Journal of Environmental Pollution and Remediation (IJEPR)*, 4 :1–6, 2016. doi : 10.11159/ijepr.2016.001. URL <https://ijepr.avestia.com/2016/001.html>. 104

- Barış Demir and M Göktuğ Ahunbay. Adsorption of perfluorohexane in bam-p109 type activated carbon via molecular simulation. *Adsorption Science & Technology*, 34(1) :79–92, 2016. doi : 10.1177/0263617415619535. URL <https://doi.org/10.1177/0263617415619535>. 45, 46
- Pierfranco Demontis, Silvano Spanu, and Giuseppe B. Suffritti. Application of the wolf method for the evaluation of coulombic interactions to complex condensed matter systems : Aluminosilicates and water. *The Journal of Chemical Physics*, 114(18) :7980–7988, 2001. doi : 10.1063/1.1364638. URL <https://doi.org/10.1063/1.1364638>. 69
- Volker L. Deringer and Gábor Csányi. Machine learning based interatomic potential for amorphous carbon. *Phys. Rev. B*, 95 :094203, Mar 2017. doi : 10.1103/PhysRevB.95.094203. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.094203>. 38
- Emanuela Di Biase and Lev Sarkisov. Systematic development of predictive molecular models of high surface area activated carbons for adsorption applications. *Carbon*, 64 :262 – 280, 2013. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.061>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313006957>. 47
- Vladimir Kh. Dobruskin. Contribution of the edge effect to physical adsorption in micropores of activated carbons. *Carbon*, 40(5) :659 – 666, 2002. ISSN 0008-6223. doi : [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00181-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00181-6). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622301001816>. 45
- Irena Efremenko and Moshe Sheintuch. Predicting Solute Adsorption on Activated Carbon : Phenol. *Langmuir*, 22(8) : 3614–3621, 2006. doi : 10.1021/la052100u. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la052100u>. PMID : 16584234. 91
- Zineb El Oufir, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu, Suresh K. Bhatia, and Sandrine Delpoux. Impact of high adsorbent conductivity on adsorption of polar molecules : Simulation of phenol adsorption on graphene sheets. *Adsorption*, 26 :537–552, 2020. ISSN 1572-8757. doi : 10.1007/s10450-020-00227-2. URL <https://doi.org/10.1007/s10450-020-00227-2>. 69, 71, 93
- D. J. Epstein and A. C. Smith. Use of physical analogs to evaluate infinite series. *American Journal of Physics*, 47(1) : 99–102, 1979. doi : 10.1119/1.11643. URL <https://doi.org/10.1119/1.11643>. 71
- Paul Erhart and Karsten Albe. Analytical potential for atomistic simulations of silicon, carbon, and silicon carbide. *Phys. Rev. B*, 71 :035211, Jan 2005. doi : 10.1103/PhysRevB.71.035211. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.035211>. 37, 38
- Paul Erhart, Niklas Juslin, Oliver Goy, Kai Nordlund, Ralf M ller, and Karsten Albe. Analytic bond-order potential for atomistic simulations of zinc oxide. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(29) :6585–6605, jun 2006. doi : 10.1088/0953-8984/18/29/003. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/18/29/003>. 37
- Baptiste Farbos. *Structure et propriétés de Carbones anisotropes par une approche couplant analyse d'image et simulation atomistique*. PhD thesis, L'Université de Bordeaux, 2014. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127455/file/2014BORD0331.pdf>. 8
- Amir H. Farmahini and Suresh K. Bhatia. Hybrid Reverse Monte Carlo simulation of amorphous carbon : Distinguishing between competing structures obtained using different modeling protocols. *Carbon*, 83 :53 – 70, 2015. ISSN 0008-6223. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.013>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314010859>. 41, 42, 43, 54, 56, 141
- Amir H. Farmahini, George Opletal, and Suresh K. Bhatia. Structural Modelling of Silicon Carbide-Derived Nanoporous Carbon by Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(27) :14081–14094, 2013. doi : 10.1021/jp403929r. URL <https://doi.org/10.1021/jp403929r>. 41, 42, 54, 82, 84
- Amir H. Farmahini, Ali Shahtalebi, Herve Jobic, and Suresh K Bhatia. Influence of structural heterogeneity on diffusion of CH₄ and CO₂ in silicon carbide-derived nanoporous carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(22) : 11784–11798, 2014. doi : 10.1021/jp502929k. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp502929k>. 41
- Amir Hajiahmadi Farmahini. *Structural modelling of silicon carbide-derived microporous carbon and its application in CO₂ capture and separation of volatile gases from moist streams*. PhD thesis, 2015. URL <https://doi.org/10.14264/uql.2015.683>. 41, 42, 141

- Christopher L. Farrow and Simon J. L. Billinge. Relationship between the atomic pair distribution function and small-angle scattering : implications for modeling of nanoparticles. *Acta Crystallographica Section A*, 65(3) : 232–239, May 2009. ISSN 0108-7673. doi : 10.1107/S0108767309009714. URL <https://doi.org/10.1107/S0108767309009714>. 165
- Christopher J. Fennell and J. Daniel Gezelter. Is the Ewald summation still necessary? Pairwise alternatives to the accepted standard for long-range electrostatics. *The Journal of Chemical Physics*, 124(234104) :1–12, 2006. doi : 10.1063/1.2206581. URL <http://lammps.sandia.gov/threads/pdfDY0r4duqpQ.pdf>. 69, 156
- J.L Figueiredo, M.ER Pereira, M.M.A Freitas, and J.J.M Órfão. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37(9) :1379 – 1389, 1999. ISSN 0008-6223. doi : [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00333-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00333-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398003339>. 118
- Maria Letizia Focarete, Chiara Gualandi, and Seeram Ramakrishna. *Filtering media by electrospinning*. Springer, 2018. doi : <https://doi.org/10.1007/978-3-319-78163-1>. 6
- Alexandre F. Fonseca, Geunsik Lee, Tammie L. Borders, Hengji Zhang, Travis W. Kemper, Tzu-Ray Shan, Susan B. Sinnott, and Kyeongjae Cho. Reparameterization of the REBO-CHO potential for graphene oxide molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. B*, 84 :075460, Aug 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.84.075460. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.075460>. 38, 43, 60
- D. S. Franzblau. Computation of ring statistics for network models of solids. *Phys. Rev. B*, 44 :4925–4930, Sep 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.44.4925. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.44.4925>. 58
- D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. Computational science. Academic Press, 2002. ISBN 9780122673511. URL <http://books.google.fr/books?id=5qTzldS9R0IC>. 61, 63, 68
- J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, Francisco. Rodriguez-Reinoso, and R. Torregrosa. Use of nitrogen vs. carbon dioxide in the characterization of activated carbons. *Langmuir*, 3(1) :76–81, 1987. doi : 10.1021/la00073a013. URL <https://doi.org/10.1021/la00073a013>. 18
- Lev D. Gelb and K. E. Gubbins. Characterization of porous glasses : simulation models, adsorption isotherms, and the brunaueremmetteller analysis method. *Langmuir*, 14(8) :2097–2111, 1998. doi : 10.1021/la9710379. URL <https://doi.org/10.1021/la9710379>. 40
- M Georgakis, G Stavropoulos, and GP Sakellariopoulos. Molecular dynamics study of hydrogen adsorption in carbonaceous microporous materials and the effect of oxygen functional groups. *International journal of hydrogen energy*, 32(12) :1999–2004, 2007. ISSN 0360-3199. doi : <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.040>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319906004095>. 45
- Charles H Giles, Anthony P D'Silva, and Ian A Easton. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. ii. experimental interpretation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3) :766 – 778, 1974. ISSN 0021-9797. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979774902537>. 24
- M. Gineys, R. Benoit, N. Cohaut, F. Béguin, and S. Delpeux-Ouldriane. Behavior of activated carbon cloths used as electrode in electrochemical processes. *Chemical Engineering Journal*, 310 :1–12, 2017. doi : 10.1016/j.cej.2016.10.018. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471631419X>. 104
- Mickael Gineys. *Régénération électrochimique de carbones nanoporeux utilisés pour le piégeage de micropolluants*. PhD thesis, 2015. URL <http://www.theses.fr/2015ORLE2020>. Thèse de doctorat dirigée par Béguin, François Chimie. Sciences des matériaux Orléans 2015. 21, 26, 104, 105, 106, 107
- L. A. Girifalco and V. G. Weizer. Application of the morse potential function to cubic metals. *Phys. Rev.*, 114 :687–690, May 1959. doi : 10.1103/PhysRev.114.687. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.114.687>. 66
- P.G. González and Y.B. Pliego-Cuervo. Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 99 :32 – 39, 2013. ISSN 0165-2370. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.004>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237012002252>. 11

- E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol, L. Cotoruelo, and J.J. Rodriguez. Removal of water pollutants with activated carbons prepared from h3po4 activation of lignin from kraft black liquors. *Water Research*, 38(13) :3043 – 3050, 2004. ISSN 0043-1354. doi : <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.048>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404002167>. 26
- Honória F. Gorgulho, João P. Mesquita, Filomena Gonçalves, Manuel Fernando R. Pereira, and José L. Figueiredo. Characterization of the surface chemistry of carbon materials by potentiometric titrations and temperature-programmed desorption. *Carbon*, 46(12) :1544 – 1555, 2008. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.045>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622308003242>. 118
- David J Griffiths. *Introduction to Electrodynamics; 4th ed.* Pearson, Boston, MA, 2013. URL <https://cds.cern.ch/record/1492149>. Re-published by Cambridge University Press in 2017. 70, 71, 88
- W. Gropp, T. Hoefler, E. Lusk, and R. Thakur. *Using Advanced MPI : Modern Features of the Message-Passing Interface.* Computer science & intelligent systems. MIT Press, 2014a. ISBN 9780262527637. URL <https://books.google.co.kr/books?id=Po5IBQAAQBAJ>. 52
- W. Gropp, E. Lusk, and A. Skjellum. *Using MPI : Portable Parallel Programming with the Message-Passing Interface.* Scientific and Engineering Computation. MIT Press, 2014b. ISBN 9780262326612. URL <https://books.google.co.kr/books?id=bY9kBQAAQBAJ>. 52
- Hanen Guedidi, Laurence Reinert, Yasushi Soneda, Nizar Bellakhal, and Laurent Duclaux. Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths. *Arabian Journal of Chemistry*, 10 :S3584 – S3594, 2017. ISSN 1878-5352. doi : <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.007>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535214000616>. 26
- Jean-Pierre Hansen and Loup Verlet. Phase transitions of the lennard-jones system. *Phys. Rev.*, 184 :151–161, Aug 1969. doi : 10.1103/PhysRev.184.151. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.184.151>. 66
- Eneli Härk, Albrecht Petzold, Günter Goerigk, Matthias Ballauff, Ben Kent, Uwe Keiderling, Rasmus Palm, Ingrid Vaas, and Enn Lust. The effect of a binder on porosity of the nanoporous rp-20 carbon. a combined study by small angle x-ray and neutron scattering. *Microporous and Mesoporous Materials*, 275 :139 – 146, 2019a. ISSN 1387-1811. doi : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.08.022>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181118304578>. 127
- Eneli Härk, Albrecht Petzold, Günter Goerigk, Sebastian Risse, Indrek Tallo, Riinu Härmas, Enn Lust, and Matthias Ballauff. Carbide derived carbons investigated by small angle x-ray scattering : Inner surface and porosity vs. graphitization. *Carbon*, 146 :284 – 292, 2019b. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.076>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231930079X>. 127
- Reinhard Hentschke, Britta L. Schürmann, and Jürgen P. Rabe. Molecular dynamics simulations of ordered alkane chains physisorbed on graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 96(8) :6213–6221, 1992. doi : 10.1063/1.462612. URL <https://doi.org/10.1063/1.462612>. 27
- Jose Mario Galicia Hernandez, E. Chigo Anot, María Teresa Romero de la Cruz, Minerva González Melchor, and Gregorio Hernández Cocoltzi. First principles studies of the graphene-phenol interactions. *Journal of molecular modeling*, 18 :3857–66, 03 2012. doi : 10.1007/s00894-012-1382-7. URL <https://www.semanticscholar.org/paper/First-principles-studies-of-the-graphene-phenol-Hernandez-Anota/e900f85211768646184f09ceb6572346c5845971>. 91
- D. Himadri. Implementation of basic charge configurations to charge simulation method for electric field calculations. *Int. J. Adv. Res. Electr. Electron. Instrum. Eng. IJAREEIE*, 3(5) :9607–9611, 2014. URL https://www.ijareeie.com/upload/2014/may/32_ImplementationofBasicCharge.pdf. 74
- P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136 :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>. 27
- Che-Jung Hsu. Mercury adsorption and re-emission inhibition from actual wfgd wastewater using sulfur-containing activated carbon. *Environmental Research*, 168 :319–328, 2019. doi : <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.017>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935118305516>. 23

- Gerhard Hummer. The numerical accuracy of truncated Ewald sums for periodic systems with long-range coulomb interactions. *Chemical Physics Letters*, 235(3) :297 – 302, 1995. ISSN 0009-2614. 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). URL [https://www.sciencedirect.com.budistant.univ-orleans.fr/science/article/pii/000926149500117M](https://www.sciencedirect.com/budistant.univ-orleans.fr/science/article/pii/000926149500117M). 68
- William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD : Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14(1) :33 – 38, 1996. ISSN 0263-7855. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855\(96\)00018-5](http://dx.doi.org/10.1016/0263-7855(96)00018-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0263785596000185>. 143
- M. Imafuku, Y. Sasajima, R. Yamamoto, and M. Doyama. Computer simulations of the structures of the metallic superlattices Au/Ni and Cu/Ni and their elastic moduli. *Journal of Physics F : Metal Physics*, 16(7) :823, 1986. URL <http://stacks.iop.org/0305-4608/16/i=7/a=009>. 67
- Masaya Ishida and Tomonori Ohba. Hybrid Reverse Molecular Dynamics Simulation as New Approach to Determination of Carbon Nanostructure of Carbon Blacks. *Scientific Reports*, 10(1) :1–8, 2020. doi : 10.1038/s41598-020-60372-0. URL <https://www.nature.com/articles/s41598-020-60372-0>. 44
- Charl J. Jafta, Albrecht Petzold, Sebastian Risse, Daniel Clemens, Dirk Wallacher, Günter Goerigk, and Matthias Ballauff. Correlating pore size and shape to local disorder in microporous carbon : A combined small angle neutron and x-ray scattering study. *Carbon*, 123 :440 – 447, 2017. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.046>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622317307285>. 127
- Jacek Jagiello and James P. Olivier. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation. *Carbon*, 55 :70 – 80, 2013. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312009785>. 107
- Jacek Jagiello and Matthias Thommes. Comparison of dft characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions. *Carbon*, 42(7) :1227 – 1232, 2004. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.022>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304000156>. Carbon '03 Conference. 107
- Surendra K. Jain, Jorge P. Pikunic, Roland J. M. Pellenq, and Keith E. Gubbins. Effects of activation on the structure and adsorption properties of a nanoporous carbon using molecular simulation. *Adsorption*, 11 :355–360, 2005. ISSN 0929-5607. doi : 10.1007/s10450-005-5950-3. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-005-5950-3>. 45, 54
- Surendra K. Jain, Roland J.-M. Pellenq, Jorge P. Pikunic, and Keith E. Gubbins. Molecular Modeling of Porous Carbons Using the Hybrid Reverse Monte Carlo Method. *Langmuir*, 22(24) :9942–9948, October 28 2006. doi : 10.1021/la053402z. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la053402z>. 43, 54, 55
- P. Jedlovsky, L. Partay, P. N. M. Hoang, ylvain Picaud, Philipp von Hessberg, and John N. Crowley. 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.*, 128 :15300–15309, 2006. URL <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja065553%2B>. 65
- J. Karl Johnson, John A. Zollweg, and Keith E. Gubbins. The Lennard-Jones equation of state revisited. *Molecular Physics*, 78 :591–618, 1993. doi : 10.1080/00268979300100411. 28
- William L. Jorgensen, Jayaraman Chandrasekhar, Jeffry D. Madura, Roger W. Impey, and Michael L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2) :926–935, 1983. doi : 10.1063/1.445869. URL <https://doi.org/10.1063/1.445869>. 79, 155
- N. Juslin, P. Erhart, P. Träskelin, J. Nord, K. O. E. Henriksson, K. Nordlund, E. Salonen, and K. Albe. Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W–C–H system. *Journal of Applied Physics*, 98(12) :123520, 2005. doi : 10.1063/1.2149492. URL <https://doi.org/10.1063/1.2149492>. 37, 55
- Roy Kaplow, T. A. Rowe, and B. L. Averbach. Atomic arrangement in vitreous selenium. *Phys. Rev.*, 168 :1068–1079, Apr 1968. doi : 10.1103/PhysRev.168.1068. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.168.1068>. 33, 35
- Shirley V. King. Ring configurations in a random network model of vitreous silica. *Nature*, 213(5081) :1112–1113, 1967. doi : 10.1038/2131112a0. URL <https://doi.org/10.1038/2131112a0>. 58

- S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, and M. P. Vecchi. Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598) :671–680, 1983. ISSN 0036-8075. doi : 10.1126/science.220.4598.671. URL <https://science.sciencemag.org/content/220/4598/671>. 36
- Andreas Klamt. Conductor-like screening model for real solvents : A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(7) :2224–2235, 1993. doi : 10.1021/j100007a062. URL <https://doi.org/10.1021/j100007a062>. 155
- M. Todd Knippenberg, Paul T. Mikulski, Kathleen E. Ryan, Steven J. Stuart, Guangtu Gao, and Judith A. Harrison. Bond-order potentials with split-charge equilibration : Application to C-, H-, and O-containing systems. *The Journal of Chemical Physics*, 136(16) :164701, 2012. doi : 10.1063/1.4704800. URL <https://doi.org/10.1063/1.4704800>. 38
- W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965. doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>. 27
- Xiaodong Kong, Hongpeng Gao, Xiaolan Song, Yuehua Deng, and Ying Zhang. Adsorption of phenol on porous carbon from toona sinensis leaves and its mechanism. *Chemical Physics Letters*, 739 :137046, 2020. ISSN 0009-2614. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.137046>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261419310279>. 26
- Mikito Koshino and Tsuneya Ando. Orbital diamagnetism in multilayer graphenes : Systematic study with the effective mass approximation. *Phys. Rev. B*, 76 :085425, Aug 2007. doi : 10.1103/PhysRevB.76.085425. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.085425>. 29
- Lubomira Kovalova, Detlef RU Knappe, Kai Lehnberg, Christian Kazner, and Juliane Hollender. Removal of highly polar micropollutants from wastewater by powdered activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*, 20 (6) :3607–3615, 2013. doi : 10.1007/s11356-012-1432-9. URL <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1432-9>. 22
- Veera Krasnenko, Jaak Kikas, and Mikhail G. Brik. Modification of the structural and electronic properties of graphene by the benzene molecule adsorption. *Physica B : Condensed Matter*, 407(23) :4557 – 4561, 2012. ISSN 0921-4526. doi : <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.08.019>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452612008022>. 30
- E. Kuffel, W.S. Zaengl, and J. Kuffel. Chapter 4 - electrostatic fields and field stress control. In E. Kuffel, W.S. Zaengl, and J. Kuffel, editors, *High Voltage Engineering Fundamentals (Second Edition)*, pages 201 – 280. Newnes, Oxford, second edition edition, 2000. ISBN 978-0-7506-3634-6. doi : <https://doi.org/10.1016/B978-075063634-6/50005-8>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780750636346500058>. 74, 96
- Y. Kurniawan, S. K. Bhatia, and V. Rudolph. Monte Carlo simulation of binary mixture adsorption of methane and carbon dioxide in carbon slit pores. Technical report, University of Queensland, 2005. 66
- Teodoro Laino and Jürg Hutter. Notes on "Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to quadrupolar level" [j. chem. phys.119, 7471 (2003)]. *The Journal of Chemical Physics*, 129(7) :074102, 2008. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.2970887>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/129/7/10.1063/1.2970887>. 68
- Irving Langmuir. The constitution and fundamental propersties of solids ans liquids. part i. solids. *Journal of the American Chemical Society*, 38(11) :2221–2295, 1916. doi : 10.1021/ja02268a002. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja02268a002>. 19
- Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403, 1918. doi : 10.1021/ja02242a004. URL <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>. 25
- Jean-Marc Leyssale, Jean-Pierre Da Costa, Christian Germain, Patrick Weisbecker, and Gérard L. Vignoles. An image-guided atomistic reconstruction of pyrolytic carbons. *Applied Physics Letters*, 95(23) :231912, 2009. doi : 10.1063/1.3272949. URL <https://doi.org/10.1063/1.3272949>. 45

- Roberto Leyva-Ramos, Raul Ocampo-Perez, and Jovita Mendoza-Barron. External mass transfer and hindered diffusion of organic compounds in the adsorption on activated carbon cloth. *Chemical Engineering Journal*, 183 :141 – 151, 2012. ISSN 1385-8947. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.046>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015968>. 21
- Tao Liang, Bryce Devine, Simon R. Phillpot, and Susan B. Sinnott. Variable charge reactive potential for hydrocarbons to simulate organic-copper interactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(30) :7976–7991, 2012. doi : 10.1021/jp212083t. URL <https://doi.org/10.1021/jp212083t>. PMID : 22738218. 39
- Tao Liang, Tzu Ray Shan, Yu Ting Cheng, Bryce D. Devine, Mark Noordhoek, Yangzhong Li, Zhize Lu, Simon R. Phillpot, and Susan B. Sinnott. Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (COMB) potentials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 74(9) :255–279, 9 2013. ISSN 0927-796X. doi : 10.1016/j.mser.2013.07.001. 38, 39, 60
- Wannes Libbrecht, Koen Vandaele, Klaartje De Buysser, An Verberckmoes, Joris W Thybaut, Hilde Poelman, Jeriffa De Clercq, and Pascal Van Der Voort. Tuning the pore geometry of ordered mesoporous carbons for enhanced adsorption of bisphenol-a. *Materials*, 8(4) :1652–1665, 2015. doi : 10.3390/ma8041652. URL <https://doi.org/10.3390/ma8041652>. 26
- D. R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 2003. URL https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89quation_d%27%C3%A9tat_de_van_der_Waals. 78
- George P. Lithoxoos, Loukas D. Peristeras, Georgios C. Boulougouris, and Ioannis G. Economou. Monte carlo simulation of carbon monoxide, carbon dioxide and methane adsorption on activated carbon. *Molecular Physics*, 110(11-12) :1153–1160, 2012. doi : 10.1080/00268976.2012.659223. URL <https://doi.org/10.1080/00268976.2012.659223>. 45
- Guifang Liu, Jun Ma, Xuchun Li, and Qingdong Qin. Adsorption of bisphenol a from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2) :1275 – 1280, 2009a. ISSN 0304-3894. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.038>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408013757>. 23
- J.-C. Liu and P. A. Monson. Monte carlo simulation study of water adsorption in activated carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(16) :5649–5656, 2006. doi : 10.1021/ie060162p. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie060162p>. 47
- Lang Liu, David Nicholson, and Suresh K. Bhatia. Adsorption of CH₄ and CH₄/CO₂ mixtures in carbon nanotubes and disordered carbons : A molecular simulation study. *Chemical Engineering Science*, 121 :268 – 278, 2015a. ISSN 0009-2509. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.07.041>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914003868>. (2013 Danckwerts Special Issue on Molecular Modelling in Chemical Engineering). 30
- Lang Liu, David Nicholson, and Suresh K. Bhatia. Impact of H₂O on CO₂ separation from natural gas : Comparison of carbon nanotubes and disordered carbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(1) :407–419, 2015b. doi : 10.1021/jp5099987. URL <http://dx.doi.org/10.1021/jp5099987>. 46
- Lianchi Liu, Yi Liu, Sergey V. Zybin, Huai Sun, and William A. Goddard. ReaxFF-Ig : Correction of the ReaxFF Reactive Force Field for London Dispersion, with Applications to the Equations of State for Energetic Materials. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(40) :11016–11022, 2011. doi : 10.1021/jp201599t. URL <https://doi.org/10.1021/jp201599t>. PMID : 21888351. 39
- Lumeng Liu, Shiliang (Johnathan) Tan, Toshihide Horikawa, D.D. Do, D. Nicholson, and Junjie Liu. Water adsorption on carbon - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 250(Supplement C) :64 – 78, 2017. ISSN 0001-8686. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.10.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868617303354>. 30, 31
- Zheng Liu, Kazu Suenaga, Peter J. F. Harris, and Sumio Iijima. Open and closed edges of graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :015501, Jan 2009b. doi : 10.1103/PhysRevLett.102.015501. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.015501>. 7
- María J López, Iván Cabria, and Julio A Alonso. Simulated porosity and electronic structure of nanoporous carbons. *The Journal of Chemical Physics*, 135(10) :104706, 2011. doi : 10.1063/1.3633690. URL <https://doi.org/10.1063/1.3633690>. 38

- Victoria López-Ramón, Carlos Moreno-Castilla, José Rivera-Utrilla, and Ljubisa R Radovic. Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons. *Carbon*, 41(10) :2020–2022, 2003. ISSN 0008-6223. doi : 10.1016/S0008-6223(03)00184-2. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622303001842>. 24
- Seymour Lowell, Joan E. Shields, Martin A. Thomas, and Matthias Thommes. *Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area, Pore Size and Density*, volume 16 of 1567-827X. Springer Netherlands, 2004. doi : 10.1007/978-1-4020-2303-3. 18
- Guillaume Lucas. *Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation : modélisation classique et ab initio*. PhD thesis, Université de Poitiers, 10 2006. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00127786>.
- Richard Lucas. Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten. *Colloid and Polymer Science*, 23(1) : 15–22, 1918. ISSN 0303-402X. doi : 10.1007/BF01461107. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01461107>. 106
- Y. Ma and S. H. Garofalini. Application of the wolf damped coulomb method to simulations of sic. *The Journal of Chemical Physics*, 122(9) :094508, 2005. doi : 10.1063/1.1858860. URL <https://doi.org/10.1063/1.1858860>. 69
- Fernando M. Machado, Sophia A. Carmalin, Eder C. Lima, Silvio L. P. Dias, Lizie D. T. Prola, Caroline Saucier, Iuri M. Jauris, Ivana Zanella, and Solange B Fagan. Adsorption of alizarin red s dye by carbon nanotubes : An experimental and theoretical investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(32) :18296–18306, 2016. doi : 10.1021/acs.jpcc.6b03884. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03884>. 23
- O.P. Mahajan. Physical characterization of coal. *Powder Technology*, 40(1) :1 – 15, 1984. ISSN 0032-5910. doi : [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(84\)85052-4](https://doi.org/10.1016/0032-5910(84)85052-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032591084850524>. 20
- Jacques Le Maire and Jacques Méring. Croissance des dimensions des domaines cristallins au cours de la graphitisation du carbone. In *Carbon*, pages 345 – 350. Pergamon, 1960. ISBN 978-1-4831-9835-4. doi : <https://doi.org/10.1016/B978-1-4831-9835-4.50046-X>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978148319835450046X>. 127
- P. Malbrunot, D. Vidal, J. Vermesse, R. Chahine, and T. K. Bose. Adsorbent helium density measurement and its effect on adsorption isotherms at high pressure. *Langmuir*, 13(3) :539–544, 1997. doi : 10.1021/la950969e. URL <https://doi.org/10.1021/la950969e>. 20, 77
- N. H. Malik. A review of the charge simulation method and its applications. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 24(1) :3–20, Feb 1989. ISSN 0018-9367. doi : 10.1109/14.19861. URL <https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/19861>. 73
- N. Marks. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon. *Physical Review B*, 63(3) : 035401, 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.63.035401. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.63.035401>. 38, 41, 55
- Nigel Marks. Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :2901, 2002. doi : 10.1088/0953-8984/14/11/308. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/11/308/meta>. 38
- H. Marsh and F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Elsevier, 2006. ISBN 9780080444635. URL <https://books.google.fr/books?id=JWS6lAEACAAJ>. 8, 9, 13
- Sylvain Masson, Mickaël Gineys, Sandrine Delpeux-Ouldriane, Laurence Reinert, Sylvie Guittonneau, François Béguin, and Laurent Duclaux. Single, binary, and mixture adsorption of nine organic contaminants onto a microporous and a microporous/mesoporous activated carbon cloth. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234 : 24 – 34, 2016. ISSN 1387-1811. doi : <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181116302542>. 26, 104
- Yoshihiko Matsui, Soichi Nakao, Asuka Sakamoto, Takuma Taniguchi, Long Pan, Taku Matsushita, and Nobutaka Shirasaki. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size : Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. *Water Research*, 85 :95 – 102, 2015. ISSN 0043-1354. doi : <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.08.017>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415301688>. 22

- R. L. McGreevy and L. Pusztai. Reverse Monte Carlo Simulation : A New Technique for the Determination of Disordered Structures. *Molecular Simulation*, 1(6) :359–367, 1988. doi : 10.1080/08927028808080958. URL <http://dx.doi.org/10.1080/08927028808080958>. 33, 35
- J.A. Menéndez-Díaz and I. Martín-Gullón. Chapter 1 types of carbon adsorbents and their production. In Teresa J. Bandoz, editor, *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, volume 7 of *Interface Science and Technology*, pages 1 – 47. Elsevier, 2006. doi : [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1573428506800104>. 15
- Tony Merle. *Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes*. PhD thesis, INSA, Toulouse, 2009. URL <http://www.theses.fr/2009ISAT0055>. Thèse de doctorat dirigée par Manero, Marie-Hélène et Pic, Jean-Stéphane Génie des procédés de l'environnement Toulouse, INSA 2009. 24
- Ana S. Mestre, Ricardo A. Pires, Ivo Aroso, Emanuel M. Fernandes, Moisés L. Pinto, Rui L. Reis, Marta A. Andrade, João Pires, Susana P. Silva, and Ana P. Carvalho. Activated carbons prepared from industrial pre-treated cork : Sustainable adsorbents for pharmaceutical compounds removal. *Chemical Engineering Journal*, 253 :408 – 417, 2014. ISSN 1385-8947. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.051>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894714006263>. 21
- A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, and A.P. Carvalho. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(10) :1979 – 1988, 2007. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.005>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622307002485>. 22
- Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44 (247) :335–341, 1949. doi : 10.1080/01621459.1949.10483310. URL <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01621459.1949.10483310>. PMID : 18139350. 33
- Nicholas Metropolis, Arianna W Rosenbluth, Marshall N Rosenbluth, Augusta H Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of chemical physics*, 21(6) :1087–1092, 1953. doi : 10.1063/1.1699114. URL <https://bayes.wustl.edu/Manual/EquationOfState.pdf>. 27, 62, 63
- D.A. Mooney, F. Müller-Plathe, and K. Kremer. Simulation studies for liquid phenol : properties evaluated and tested over a range of temperatures. *Chemical Physics Letters*, 294(1) :135 – 142, 1998. ISSN 0009-2614. doi : [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00860-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00860-4). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261498008604>. 82, 91
- Carlos Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42(1) :83 – 94, 2004. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862230300469X>. 14, 23, 122
- G. M. Morris, D. S. Goodsell, and R. Huey. Van der waals potential energy, 1996. URL http://www.csb.yale.edu/userguides/datamanip/autodock/html/Using_AutoDock_305.a.html. 78, 84
- F. Moulin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, and P. Jedlovsky. Grand canonical monte carlo simulation of the adsorption isotherms of water molecules on model soot particles. *The Journal of Chemical Physics*, 127(16) :164719, 2007. doi : 10.1063/1.2799516. URL <http://link.aip.org/link/?JCP/127/164719/1>. 65
- Valerie Mouton-Chazel. *Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation*. PhD thesis, Université Montpellier II, October 1994. URL https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/058/28058938.pdf. 21, 22
- Erich A. Müller and Keith E. Gubbins. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces. *Carbon*, 36(10) :1433 – 1438, 1998. ISSN 0008-6223. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00135-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00135-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398001353>. 45
- S. Murad and K. E. Gubbins. *Molecular Dynamics Simulation of Methane Using a Singularity-Free Algorithm*, chapter 5, pages 62–71. 1978. doi : 10.1021/bk-1978-0086.ch005. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1978-0086.ch005>. 78
- Seung-Woo Nam, Dae-Jin Choi, Seung-Kyu Kim, Namguk Her, and Kyung-Duk Zoh. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 270 :144 – 152, 2014. ISSN 0304-3894. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.037>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414000600>. 23

- Daniella Nguemalieu Kouetcha. *Adsorption dans un milieu carboné lamellaire nanoporeux : simulation Monte Carlo Grand Canonique, synthèse et caractérisation*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2017. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02000664>. (Thèse de doctorat dirigée par Ramézani, Hamidréza, Physique de la matière condensée, ICMN, Orléans 2017). 52, 153, 154
- Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, and Nathalie Cohaut. Etude structurale et détermination de la fonction de corrélation de paire du graphène et du graphite. In *Colloque Francophone du Carbone GFEC - 2015*, Karellis, Savoie, France, May 2015a. (in French). 51
- Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, and Nathalie Cohaut. Lennard-jones potential determination via the schrödinger equation. In Scientific committee of European Comsol Conference in Grenoble-France, editor, *Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2015*, Grenoble, France, October 14-16 2015b. doi : 10.13140/RG.2.1.2468.6803. URL <https://www.comsol.fr/conference2015/download-abstract/28591>. 66
- Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, and Nathalie Cohaut. Ultrafast scalable parallel algorithm for the radial distribution function histogramming using MPI maps. *The Journal of Supercomputing*, 73(4) :1629–1653, April 2017. doi : 10.1007/s11227-016-1854-0. URL <http://dx.doi.org/10.1007/s11227-016-1854-0>. 52
- Daniella Nguemalieu Kouetcha, Hamidréza Ramézani, Nathalie Mathieu-Cohaut, and Suresh K. Bhatia. Carbon dioxide adsorption through carbon adsorbent structures : Effect of the porosity size, chemical potential and temperature. *Computational Materials Science*, 151 :255 – 272, 2018. ISSN 0927-0256. doi : <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.04.029>. URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025618302702>. 28, 64
- T. X. Nguyen, S. K. Bhatia, and D. Nicholson. Close packed transitions in slit-shaped pores : Density functional theory study of methane adsorption capacity in carbon. *The Journal of Chemical Physics*, 117(23), 2002. doi : 10.1063/1.1522402. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/117/23/10.1063/1.1522402>. 65
- T. X. Nguyen, S. K. Bhatia, S. K. Jain, and K. E. Gubbins. Structure of saccharose-based carbon and transport of confined fluids : Hybrid Reverse Monte Carlo reconstruction and simulation studies. *Molecular Simulation*, 32 (7) :567–577, 2006. doi : 10.1080/08927020600675699. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08927020600675699>. 36, 54
- Thanh X. Nguyen, Nathalie Cohaut, Jun-Seok Bae, and Suresh K. Bhatia. New Method for Atomistic Modeling of the Microstructure of Activated Carbons Using Hybrid Reverse Monte Carlo Simulation. *Langmuir*, 24(15) :7912–7922, 2008. doi : 10.1021/la800351d. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la800351d>. PMID : 18590287. 54, 56
- Van T. Nguyen, D.D. Do, and D. Nicholson. A new molecular model for water adsorption on graphitized carbon black. *Carbon*, 66 :629 – 636, 2014a. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.059>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313009135>. 31, 159
- Van T. Nguyen, Toshihide Horikawa, D.D. Do, and D. Nicholson. Water as a potential molecular probe for functional groups on carbon surfaces. *Carbon*, 67 :72 – 78, 2014b. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.057>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622313009111>. 32, 159
- Boris Ni, Ki-Ho Lee, and Susan B Sinnott. A reactive empirical bond order (REBO) potential for hydrocarbon–oxygen interactions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16(41) :7261–7275, oct 2004. doi : 10.1088/0953-8984/16/41/008. URL <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/41/008>. 38, 43, 60
- Ryo Nishimura, Katsumi Nishimori, and Naganori Ishihara. Determining the arrangement of fictitious charges in charge simulation method using genetic algorithms. *Journal of Electrostatics*, 49(1) :95 – 105, 2000. ISSN 0304-3886. doi : [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(00\)00009-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(00)00009-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304388600000097>. 74
- K. Nordlund, J. Keinonen, and T. Mattila. Formation of ion irradiation induced small-scale defects on graphite surfaces. *Physical review letters*, 77(4) :699, 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.699. URL <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10062880>. 37, 38
- A. Oberlin, M. Villey, and A. Combaz. Influence of elemental composition on carbonization : Pyrolysis of kerosene shale and kuckersite. *Carbon*, 18(5) :347 – 353, 1980. ISSN 0008-6223. doi : [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(80\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(80)90006-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008622380900068>. 8

- Thomas C. O'Connor, Jan Andzelm, and Mark O. Robbins. AIREBO-M : A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures. *The Journal of Chemical Physics*, 142(2) :024903, 2015. doi : 10.1063/1.4905549. URL <https://doi.org/10.1063/1.4905549>. 67, 88
- Tomonori Ohba and Hirofumi Kanoh. Intensive edge effects of nanographenes in molecular adsorptions. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(4) :511–516, 2012. doi : 10.1021/jz2016704. URL <https://doi.org/10.1021/jz2016704>. PMID : 26286056. 28, 98, 159
- James P Olivier. Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory. *Journal of porous materials*, 2(1) :9–17, 1995. doi : 10.1007/BF00486565. URL <https://doi.org/10.1007/BF00486565>. 27
- B. O'Malley, I. Snook, and D. McCulloch. Reverse Monte Carlo analysis of the structure of glassy carbon using electron-microscopy data. *Phys. Rev. B*, 57 :14148–14157, Jun 1998. doi : 10.1103/PhysRevB.57.14148. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.14148>. 35
- G Opletal, T C Petersen, D G McCulloch, I K Snook, and I Yarovsky. The structure of disordered carbon solids studied using a Hybrid Reverse Monte Carlo algorithm. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(17) :2605, 2005. doi : 10.1088/0953-8984/17/17/008. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=17/a=008>. 41, 54
- G. Opletal, T.C. Petersen, B. O'Malley, I.K. Snook, D.G. McCulloch, and I. Yarovsky. HRMC : Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon and carbon potentials. *Computer Physics Communications*, 178(10) :777 – 787, 2008. ISSN 0010-4655. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2007.12.007>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465508000039>. 34, 54
- G. Opletal, T.C. Petersen, I.K. Snook, and S.P. Russo. HRMC-2.0 : Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon, carbon and germanium potentials. *Computer Physics Communications*, 184(8) :1946 – 1957, 2013. ISSN 0010-4655. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2013.03.004>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001046551300101X>. 54
- G. Opletal, T.C. Petersen, and S.P. Russo. HRMC-2.1 : Hybrid Reverse Monte Carlo method with silicon, carbon, germanium and silicon carbide potentials. *Computer Physics Communications*, 185(6) :1854 – 1855, 2014. ISSN 0010-4655. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2014.02.025>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465514000782>. 54, 55
- George Opletal, Tim Petersen, Brendan O'Malley, Ian Snook, Dougal G. McCulloch, Nigel A. Marks, and Irene Yarovsky. Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and Reverse Monte Carlo. *Molecular Simulation*, 28(10-11) :927–938, 2002. doi : 10.1080/089270204000002584. URL <https://doi.org/10.1080/089270204000002584>. 35, 54
- Adnan Özcan, E. Mine Öncü, and A. Safa Özcan. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 277(1) :90 – 97, 2006. ISSN 0927-7757. doi : <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.017>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705008599>. 25
- J. C. Palmer, S. J. Jain, K. E. Gubbins, N. Cohaut, J. E. Fischer, R. K. Dash, and Y. Gogotsi. Hybrid Reverse Monte Carlo simulations of microporous carbons. In *Proceedings of the 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids*. Royal society of chemistry, 2009. URL https://www.researchgate.net/profile/Ranjan_Dash6/publication/267795033_HYBRID_REVERSE_MONTE_CARLO_SIMULATIONS_OF_MICROPOROUS_CARBONS/links/54ea614b0cf25ba91c8315b1.pdf. 41, 54
- J. C. Palmer, A. Llobet, S. H. Yeon, J. E. Fischer, Y. Shi, Y. Gogotsi, and K. E. Gubbins. Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics. *Carbon*, 48(4) :1116 – 1123, 2010. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.033>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622309007684>. 40
- Jeremy C. Palmer and Keith E. Gubbins. Atomistic models for disordered nanoporous carbons using reactive force fields. *Microporous and Mesoporous Materials*, 154(0) :24 – 37, 2012. ISSN 1387-1811. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.017>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181111003696>. (Special Issue : Characterisation of Porous Solids IX). 40

- Jeremy C. Palmer, Joshua D. Moore, John K. Brennan, and Keith E. Gubbins. Simulating local adsorption isotherms in structurally complex porous materials : A direct assessment of the slit pore model. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(3) :165–169, 2011. doi : 10.1021/jz1015668. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz1015668>. 45
- Patricia Pascaud. *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, Novembre 2012. URL <http://thesesups.ups-tlse.fr/1921/1/2012TOU30272.pdf>. 25
- Lars Pastewka, Pablo Pou, Rubén Pérez, Peter Gumbsch, and Michael Moseler. Describing bond-breaking processes by reactive potentials : Importance of an environment-dependent interaction range. *Phys. Rev. B*, 78 :161402, Oct 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.78.161402. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.161402>. 38
- Lars Pastewka, Andreas Klemen, Peter Gumbsch, and Michael Moseler. Screened empirical bond-order potentials for Si–C. *Phys. Rev. B*, 87 :205410, May 2013. doi : 10.1103/PhysRevB.87.205410. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.205410>. 38
- Roland J.M. Pellenq and David Nicholson. Grand ensemble monte carlo simulation of simple molecules adsorbed in silicalite-1 zeolite. *Langmuir*, 11(5) :1626–1635, 1995. doi : 10.1021/la00005a035. URL <https://doi.org/10.1021/la00005a035>. 60
- Phillip Pendleton, Sophie Hua Wu, and Alexander Badalyan. Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 246(2) :235 – 240, 2002. ISSN 0021-9797. doi : <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8052>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197970198052X>. 22
- R. Perret and W. Ruland. X-ray small-angle scattering of non-graphitizable carbons. *Journal of Applied Crystallography*, 1(5) :308–313, Dec 1968. doi : 10.1107/S0021889868005558. URL <https://doi.org/10.1107/S0021889868005558>. 126, 127, 128
- H. Petersen. *Properties of Helium : density, specific heats, viscosity, and thermal conductivity at pressure from 1 to 100 bar and from room temperature to about 1800 K*. 1970. ISBN 9788755000353. URL http://orbit.dtu.dk/files/52768509/ris_224.pdf. 76
- Quentin Picard. *Hybrid biomaterials : carbon fibers cloth / calcium phosphates : synthesis, characterization and biocompatibility*. Theses, Université d'Orléans, December 2015. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01405901>. 104, 112
- Quentin Picard, Florian Olivier, Sandrine Delpeux, Jérôme Chancolon, Fabienne Warmont, and Sylvie Bonnamy. Development and characterization of biomimetic carbonated calcium-deficient hydroxyapatite deposited on carbon fiber scaffold. *C-Journal of Carbon Research*, 4(2), 2018. ISSN 2311-5629. doi : 10.3390/c4020025. URL <https://www.mdpi.com/2311-5629/4/2/25>. 104
- J. Pikunic, K.E. Gubbins, R.J.-M. Pellenq, N. Cohaut, I. Rannou, J.-M. Guet, C. Clinard, and J.-N. Rouzaud. Realistic molecular models for saccharose-based carbons. *Applied Surface Science*, 196(1) :98 – 104, 2002. ISSN 0169-4332. doi : [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00039-9](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00039-9). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202000399>. Effects of Surface heterogeneity in adsorption and catalysis on Solids. 35
- Jorge Pikunic, Christian Clinard, Nathalie Cohaut, Keith E. Gubbins, Jean-Michel Guet, Roland J.-M. Pellenq, Isabelle Rannou, and Jean-Noël Rouzaud. Structural Modeling of Porous Carbons : Constrained Reverse Monte Carlo Method. *Langmuir*, 19(20) :8565–8582, 2003. doi : 10.1021/la034595y. URL <http://dx.doi.org/10.1021/la034595y>. 45, 54
- Jorge Pikunic, Philip Llewellyn, Roland Pellenq, and Keith E. Gubbins. Argon and Nitrogen Adsorption in Disordered Nanoporous Carbons : Simulation and Experiment. *Langmuir*, 21(10) :4431–4440, 2005. doi : 10.1021/la047165w. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la047165w>. PMID : 16032857. 45, 54
- Jorge Pablo Pikunic. *Realistic Molecular Models for Disordered Porous Carbons*. PhD thesis, North Carolina State University, 2003. URL <http://www.lib.ncsu.edu/resolver/1840.16/4857>. (Under the direction of Keith E. Gubbins, Discipline : Chemical Engineering, NC University, November, 2003). 32, 45

- Marta G. Plaza, Inés Duran, Nausika Querejeta, Fernando Rubiera, and Covadonga Pevida. Experimental and simulation study of adsorption in postcombustion conditions using a microporous biochar. 1. CO₂ and N₂ adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(11) :3097–3112, 2016. doi : 10.1021/acs.iecr.5b04856. URL <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04856>. 65
- Rodrigo Portinho, Odivan Zanella, and Liliana Amaral Féris. Grape stalk application for caffeine removal through adsorption. *Journal of Environmental Management*, 202 :178 – 187, 2017. ISSN 0301-4797. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.033>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717307107>. 26
- Jeffrey J. Potoff and J. Ilja Siepmann. Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. *AIChE Journal*, 47(7) :1676–1682, 2001. ISSN 1547-5905. doi : 10.1002/aic.690470719. URL <http://dx.doi.org/10.1002/aic.690470719>. 79
- Jon Pumplin. Application of sommerfeld-watson transformation to an electrostatics problem. *American Journal of Physics*, 37(7) :737–739, 1969. doi : 10.1119/1.1975793. URL <https://doi.org/10.1119/1.1975793>. 71
- E. M. Purcell and D. J. Morin. *Electricity and Magnetism*. Electricity and Magnetism. Cambridge University Press, 2013. ISBN 9781107014022. URL <https://books.google.fr/books?id=A2rS5v1SFq0C>. 69
- Patricia A. Quinlivan, Lei Li, and Detlef R.U. Knappe. Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter. *Water Research*, 39(8) :1663 – 1673, 2005. ISSN 0043-1354. doi : <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.029>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405000606>. 22
- Peter I. Ravikovitch, Aleksey Vishnyakov, and Alexander V. Neimark. Density functional theories and molecular simulations of adsorption and phase transitions in nanopores. *Phys. Rev. E*, 64 :011602, Jun 2001. doi : 10.1103/PhysRevE.64.011602. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.64.011602>. 27
- E. William Rice and O. Joseph Hirschfelder. Second virial coefficients of gases obeying a modified buckingham (exp-six) potential. *The Journal of Chemical Physics*, 22(2) :187–192, 1954. doi : 10.1063/1.1740027. URL <https://doi.org/10.1063/1.1740027>. 66
- T. Roussel. *Simulation Numérique de répliques de Zeolithes en carbone : structures et propriétés d'adsorption en vue d'une application au stockage d'hydrogène*. PhD thesis, Université de la méditerranée Aix-Marseille II, 163 Avenue de Luminy, Mai 2007. URL <http://www.cinam.univ-mrs.fr/thesis/t-roussel-thesis.pdf>. 62
- Sébastien Le Roux and Valeri Petkov. ISAACS-interactive structure analysis of amorphous and crystalline systems. *Journal of Applied Crystallography*, 43(1) :181–185, Feb 2010. doi : 10.1107/S0021889809051929. URL <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889809051929>. 58
- Dipendu Saha, Karl Nelson, Jihua Chen, Yuan Lu, and Soydan Ozcan. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ in Micro-Mesoporous Nanographene : A Comparative Study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 60(9) :2636–2645, 2015. doi : 10.1021/acs.jced.5b00291. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00291>. 6, 10, 99
- Lev Sarkisov and Alex Harrison. Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Molecular Simulation*, 37(15) :1248–1257, 2011. doi : 10.1080/08927022.2011.592832. URL <https://doi.org/10.1080/08927022.2011.592832>. 50, 147, 150
- E. Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Phys. Rev.*, 28 :1049–1070, Dec 1926a. doi : 10.1103/PhysRev.28.1049. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.28.1049>. 27
- E. Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der Physik*, 384(4) :361–376, 1926b. doi : 10.1002/andp.19263840404. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19263840404>. 27
- Edgardo I. Segarra and Eduardo D. Glandt. Model microporous carbons : microstructure, surface polarity and gas adsorption. *Chemical Engineering Science*, 49(17) :2953 – 2965, 1994. ISSN 0009-2509. doi : [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(94\)E0113-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(94)E0113-5). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250994E01135>. 47
- Thomas P. Senftle, Sungwook Hong, Md Mahbubul Islam, Sudhir B. Kylasa, Yuanxia Zheng, Yun Kyung Shin, Chad Junkermeier, Roman Engel-Herbert, Michael J. Janik, Hasan Metin Aktulga, Toon Verstraelen, Ananth Grama, and Adri C. T. van Dui. The ReaxFF reactive force-field : development, applications and future directions. *npj | Computational Materials*, 2(1) :15011, Mar 2016. ISSN 2057-3960. doi : 10.1038/npjcompumats.2015.11. URL <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>. 39, 60

- N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki, and K. Kaneko. Surface characterization of microporous solids with helium adsorption and small angle X-ray scattering. *Langmuir*, 9(10) :2612–2617, 1993. doi : 10.1021/la00034a021. URL <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la00034a021>. 18
- Ali Shahtalebi, Amir H. Farmahini, Pradeep Shukla, and Suresh K. Bhatia. Slow diffusion of methane in ultra-micropores of silicon carbide-derived carbon. *Carbon*, 77 :560 – 576, 2014. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.061>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622314005156>. 41, 54
- William F. Sheehan. Rydberg potential energy function for diatomic molecules as extended to polyatomic species and activated complex. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(3) :923–927, 1965. doi : 10.1021/j100887a037. URL <https://doi.org/10.1021/j100887a037>. 66
- Yunfeng Shi. A mimetic porous carbon model by quench molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 128(23) :234707, 2008. doi : 10.1063/1.2943645. URL <https://doi.org/10.1063/1.2943645>. 40, 41
- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska And. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4) :603–619, 1985. URL <https://www.iupac.org/publications/pac-2007/1985/pdf/5704x0603.pdf>. 123
- Kenneth S. W. Sing. Physisorption of nitrogen by porous materials. *Journal of Porous Materials*, 2(1) :5–8, 1995. ISSN 1573-4854. doi : 10.1007/BF00486564. URL <https://doi.org/10.1007/BF00486564>. 21, 123
- H. Singer, H. Steinbigler, and P. Weiss. A charge simulation method for the calculation of high voltage fields. *IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems*, PAS-93(5) :1660–1668, Sep. 1974. ISSN 0018-9510. doi : 10.1109/TPAS.1974.293898. URL <https://ieeexplore.ieee.org/document/4075532>. 74
- Mohammed Abdelbassat Slasli. *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, 2002. URL https://doc.rero.ch/record/2593/files/these_SlasliMA.pdf. 20
- B. Smit. Grand canonical Monte Carlo simulations of chain molecules : adsorption isotherms of alkanes in zeolites. *Molecular Physics*, 85(1) :153–172, 1995. URL <http://infoscience.epfl.ch/record/200758/files/smi952.pdf>. 27
- Sriram Goverapet Srinivasan, Adri C. T. van Duin, and P. Ganesh. Development of a ReaxFF Potential for Carbon Condensed Phases and Its Application to the Thermal Fragmentation of a Large Fullerene. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(4) :571–580, 2015. doi : 10.1021/jp510274e. URL <https://doi.org/10.1021/jp510274e>. PMID : 25562718. 39
- William A. Steele. The physical interaction of gases with crystalline solids : I. gas-solid energies and properties of isolated adsorbed atoms. *Surface Science*, 36(1) :317 – 352, 1973. ISSN 0039-6028. doi : [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90264-1](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(73)90264-1). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602873902641>. 28
- Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 112(14) :6472–6486, 2000. doi : 10.1063/1.481208. URL <https://doi.org/10.1063/1.481208>. 38
- Fengsheng Su, Chungsyng Lu, and Suhkai Hu. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(1) :83 – 91, 2010. ISSN 0927-7757. doi : <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.10.025>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709006360>. 22
- Lian-Ming Sun and Francis Meunier. Adsorption : aspects théoriques. Technical Report J2730, 2003. URL <https://www.academia.edu/36087463>. (Réf : J2730 v2). 6
- M. M. Taddei, T. N. C. Mendes, and C. Farina. Subtleties in energy calculations in the image method. *European Journal of Physics*, 30(5) :965–972, jul 2009. doi : 10.1088/0143-0807/30/5/005. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0143-0807/30/5/005/pdf>. 70

- Kyohei Takae and Akira Onuki. Applying electric field to charged and polar particles between metallic plates : Extension of the Ewald method. *The Journal of Chemical Physics*, 139(12) :124108–15, 2013. doi : <http://dx.doi.org/10.1063/1.4821085>. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/139/12/10.1063/1.4821085>. 71, 88
- Kyohei Takae and Akira Onuki. Molecular dynamics simulation of water between metal walls under an electric field : Dielectric response and dynamics after field reversal. *The Journal of Physical Chemistry B*, 119(29) :9377–9390, 2015. doi : [10.1021/jp510296b](https://doi.org/10.1021/jp510296b). URL <https://doi.org/10.1021/jp510296b>. PMID : 25734577. 71, 87, 88
- Hideki Takaesu, Yoshihiko Matsui, Yuki Nishimura, Taku Matsushita, and Nobutaka Shirasaki. Micro-milling superfine powdered activated carbon decreases adsorption capacity by introducing oxygen/hydrogen-containing functional groups on carbon surface from water. *Water Research*, 155 :66 – 75, 2019. ISSN 0043-1354. doi : <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.019>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135419301447>. 22
- J. Talbot, D.J. Tildesley, and W.A. Steele. A molecular dynamics simulation of nitrogen adsorbed on graphite. *Molecular Physics*, 51(6), 1984. doi : [10.1080/00268978400100871](https://doi.org/10.1080/00268978400100871). URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268978400100871>. 27
- Juan MD Tascón. *Novel carbon adsorbents*. Elsevier, 2012. ISBN 978-0-08-097744-7. URL <https://www.sciencedirect.com/book/9780080977447/novel-carbon-adsorbents>. 23, 60
- Cyril Tchoubar, Denise Tchoubar, and Charles-Henri Pons. Organisation des molécules d'eau à la surface des feuillets dans un gel de montmorillonite. volume 103, pages 452–456, 1980. doi : [10.3406/bulmi.1980.7364](https://doi.org/10.3406/bulmi.1980.7364). URL https://www.persee.fr/doc/bulmi_0180-9210_1980_act_103_3_7364. 138
- Riho Terras and Robert A. Swanson. Electrostatic image problems with plane boundaries. *American Journal of Physics*, 48(7) :526–531, 1980. doi : [10.1119/1.12376](https://doi.org/10.1119/1.12376). URL <https://doi.org/10.1119/1.12376>. 69
- Mauricio Terrones, Andrés R. Botello-Méndez, Jessica Campos-Delgado, Florentino López-Urías, Yadira I. Vega-Cantú, Fernando J. Rodríguez-Macías, Ana Laura Elías, Emilio Muñoz-Sandoval, Abraham G. Cano-Márquez, Jean-Christophe Charlier, and Humberto Terrones. Graphene and graphite nanoribbons : Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5(4) :351 – 372, 2010. ISSN 1748-0132. doi : <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2010.06.010>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013210000848>. 7, 29
- J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :2879–2882, Dec 1988a. doi : [10.1103/PhysRevLett.61.2879](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.61.2879). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.2879>. 37, 38
- J. Tersoff. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys. Rev. B*, 37 :6991–7000, Apr 1988b. doi : [10.1103/PhysRevB.37.6991](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6991). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.37.6991>. 37, 38
- Artur P. Terzyk. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(2) :301 – 329, 2003. ISSN 0021-9797. doi : [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00690-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00690-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979703006908>. 23
- Artur P. Terzyk. Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275(1) :9 – 29, 2004. ISSN 0021-9797. doi : <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704001626>. 23
- Kendall T. Thomson and Keith E. Gubbins. Modeling Structural Morphology of Microporous Carbons by Reverse Monte Carlo. *Langmuir*, 16(13) :5761–5773, 2000. doi : [10.1021/la991581c](https://doi.org/10.1021/la991581c). URL <https://doi.org/10.1021/la991581c>. 45
- J.T. Titantah and D. Lamoën. sp_3/sp_2 characterization of carbon materials from first-principles calculations : X-ray photoelectron versus high energy electron energy-loss spectroscopy techniques. *Carbon*, 43(6) :1311 – 1316, 2005. ISSN 0008-6223. doi : <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.002>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305000059>. 38

- Oumar Toure. *Prediction of the equilibrium properties in food and biological systems with the COSMO-RS model*. Theses, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, January 2014. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01249542>. 155
- Jacques Touret and Yan Bottinga. Équations d'état pour le CO₂ : application aux inclusions carboniques. volume 102, pages 577–583, 1979. doi : 10.3406/bulmi.1979.7306. URL https://www.persee.fr/doc/bulmi_0180-9210_1979_act_102_5_7306. 79
- Thuat T. Trinh, Thijs J.H. Vlugt, May-Britt Hägg, Dick Bedeaux, and Signe Kjelstrup. Simulation of pore width and pore charge effects on selectivities of CO₂ vs. H₂ from a syngas-like mixture in carbon mesopores. *Energy Procedia*, 64 :150 – 159, 2015. ISSN 1876-6102. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.01.018>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610215000193>. 3rd Trondheim Gas Technology Conference, 4-5 June, 2014. 31
- KK Unger, F Rodríguez-Reinoso, Jean Rouquerol, and Kenneth SW Sing. *Characterization of porous solids II*, volume 62. Elsevier, 1991. ISBN 9780080887487. URL <https://www.elsevier.com/books/characterization-of-porous-solids-ii/unger/978-0-444-88569-2>. 13
- Christelle Vagner. *Caracterisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse*. PhD thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2003. URL <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749928/document>. 14
- B. K. Vainshteen. *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*. Raymond F. Boyer Library Collection. 1966. URL <https://books.google.fr/books?id=iSFRAAAAMAJ>. 138
- H. Valdés, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, and C. A. Zaror. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon. *Langmuir*, 18(6) :2111–2116, 2002. doi : 10.1021/la010920a. URL <https://doi.org/10.1021/la010920a>. 22
- Adri C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant, and W. A. Goddar. ReaxFF : A Reactive Force Field for Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(41) :9396–9409, 2001. doi : 10.1021/jp004368u. URL <https://doi.org/10.1021/jp004368u>. 38, 39
- P. L. Walker, Alfred Spinks, J. M. Thomas, and J. Gibson. Microporosity in coal : its characterization and its implications for coal utilization. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 300(1453) :65–81, 1981. doi : 10.1098/rsta.1981.0048. URL <https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.1981.0048>. 20
- Edward W. Washburn. The Dynamics of Capillary Flow. *Physical Review*, 17(3) :273–283, March 1921. doi : 10.1103/PhysRev.17.273. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.17.273>. 106
- Steven E. Wheeler and Jacob W. G. Bloom. Toward a more complete understanding of noncovalent interactions involving aromatic rings. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(32) :6133–6147, 2014. doi : 10.1021/jp504415p. URL <https://doi.org/10.1021/jp504415p>. PMID : 24937084. 17
- Andrew Wigton and James E. Kilduff. Modeling trichloroethylene adsorption by activated carbon preloaded with natural dissolved organic matter using a modified iast approach. *Environmental Science & Technology*, 38(22) : 5825–5833, 2004. doi : 10.1021/es049676a. URL <https://doi.org/10.1021/es049676a>. PMID : 15573579. 25
- Marek Wiśniewski, Sylwester Furmaniak, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden, and Piotr Kowalczyk. Properties of phenol confined in realistic carbon micropore model : Experiment and simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (34) :19987–19995, 2015. doi : 10.1021/acs.jpcc.5b06136. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06136>. 69, 82
- D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht. Exact method for the simulation of coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation. *The Journal of Chemical Physics*, 110(17) :8254–8282, 1999. doi : 10.1063/1.478738. URL <https://doi.org/10.1063/1.478738>. 69
- Hua Wu, D. W. L. Sprung, and J Martorell. Potential energy of a point charge in a grounded conducting cavity. *European Journal of Physics*, 21(5) :413–419, aug 2000. doi : 10.1088/0143-0807/21/5/306. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0143-0807/21/5/306/pdf>. 70

- Bingxin Xie, Jihong Qin, Shu Wang, Xin Li, Hui Sun, and Wenqing Chen. Adsorption of phenol on commercial activated carbons : Modelling and interpretation. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3) : 789, 2020. doi : 10.3390/ijerph17030789. URL <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32012816>. 26
- Li Yang, Lei Sun, and Wei-Qiao Deng. Combination rules for morse-based van der waals force fields. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(6) :1672–1677, 2018. doi : 10.1021/acs.jpca.7b11252. URL <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b11252>. PMID : 29360381. 67
- Akira Yoshida, Yutaka Kaburagi, and Yoshihiro Hishiyama. Microtexture and magnetoresistance of glass-like carbons. *Carbon*, 29(8) :1107 – 1111, 1991. ISSN 0008-6223. doi : [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(91\)90027-G](https://doi.org/10.1016/0008-6223(91)90027-G). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000862239190027G>. 10
- Markus Zahn. Point charge between two parallel grounded planes. *American Journal of Physics*, 44(11) :1132–1134, 1976. doi : 10.1119/1.10207. URL <https://doi.org/10.1119/1.10207>. 71
- Borislav D. Zdravkov, Jiří J. Čermák, Martin Šefara, and Josef Janků. Pore classification in the characterization of porous materials : A perspective. *Central European Journal of Chemistry*, 5(2) :385–395, Jun 2007. ISSN 1644-3624. doi : 10.2478/s11532-007-0017-9. URL <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>. 13
- Qianrui Zhang, Yong Han, and Leichao Wu. Influence of electrostatic field on the adsorption of phenol on single-walled carbon nanotubes : A study by molecular dynamics simulation. *Chemical Engineering Journal*, 363 :278 – 284, 2019. ISSN 1385-8947. doi : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.146>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894719301639>. 47
- X. W. Zhou, D. K. Ward, and M. E. Foster. An analytical bond-order potential for carbon. *Journal of Computational Chemistry*, 36(23) :1719–1735, 2015. doi : 10.1002/jcc.23949. URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcc.23949>. 38
- O. C. Zienkiewicz, R.L. Taylor, and J.Z. Zhu. *The finite element method, its basis and fundamentals*. The Finite Element Method. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 6th edition, 2005. ISBN 9780750663205. URL <http://books.google.fr/books?id=YocoaH8lrx8C>. 73

Annexes

Annexe A

Contrainte énergétique utilisée dans la reconstruction

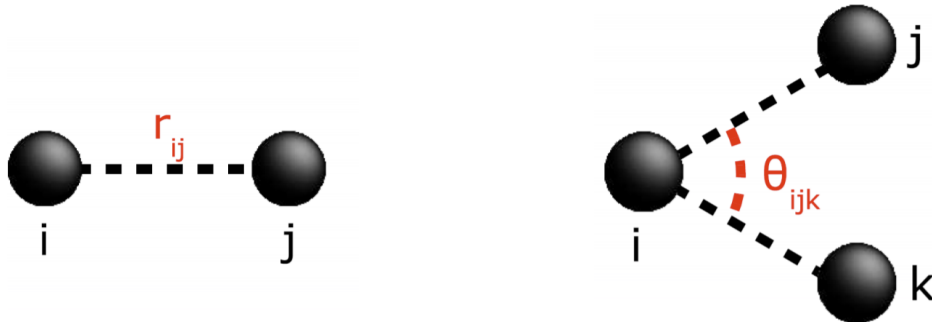
A.1 Contrainte énergétique

EDIP

Environment-Dependent Interatomic Potential (EDIP) est donné par l'Équation (A.1), ce potentiel est constitué d'une énergie à deux corps U_2 , une énergie à trois corps, qui tient compte des énergies de liaisons à 3 corps U_3 et une contribution de la coordination Z_i ,

$$U_i = \sum_j U_2(r_{ij}, Z_i) + \sum_{j < k} U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) \quad (\text{A.1})$$

r_{ij} , r_{ik} et θ_{ijk} sont respectivement la distance entre les corps i et j, la distance entre les corps i et k et l'angle de liaison entre i, j et k.



(a) Interaction à 2 corps

(b) Interaction à 3 corps

FIGURE A.1 – Schématisation des interactions entre les corps [LUCAS, 2006].

L'énergie à deux corps U_2 : un potentiel de paire à courte portée décrit selon Équation (A.2),

$$U_2(r, Z) = \varepsilon \left[\left(\frac{B}{r} \right)^4 - \exp(-\beta \times Z^2) \right] \times \exp\left(\frac{\sigma}{r - a - a' \times Z} \right) \quad (A.2)$$

Le terme exponentiel en $-\beta \times Z^2$ décrit l'ordre des liaisons, les paramètres ε , B , β , σ , a et a' sont des constantes utilisées pour les interactions à deux corps, sachant que pour $r > a + a'Z$ le terme U_2 est nul.

L'énergie à trois corps U_3 contient des facteurs radiaux et angulaires (Équation (A.3)),

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}, Z_i) = \lambda(Z_i) \times g(r_{ij}, Z_i) \times g(r_{ik}, Z_i) \times h(\theta_{ijk}, Z_i) \quad (A.3)$$

Pour les distances r_{ij} et r_{ik} inférieures au seuil d'interaction. Les trois composantes de U_3 sont définies par les équations suivantes.

$$\lambda(Z) = \lambda_0 \exp[-\lambda' (Z - Z_0)^2] \quad (A.4)$$

$$g(r, Z) = \exp[\gamma' (r - a - a'Z)] \quad (A.5)$$

$$h(\theta, Z) = 1 - \exp(-q[\cos\theta + \tau(Z)]^2) \quad (A.6)$$

$$\tau(Z) = 1 - \frac{Z}{12} \tanh[t_1 (Z - t_2)] \quad (A.7)$$

$\lambda(Z)$, $g(r, Z)$ et $h(\theta, Z)$ sont des fonctions qui contrôlent respectivement la force des interactions à trois corps, une fonction radiale et une fonction angulaire dépendant de la coordonnée. $g(r, Z)$ est aussi nulle pour $r > a + a'Z$. λ_0 , λ' , Z_0 , γ , q , t_1 et t_2 sont des constantes (voir Tableau A.1).

$\tau(Z)$ est une fonction qui contrôle l'angle d'équilibre.

La **coordination** pour chaque atome est donnée par Équation (A.8),

$$Z_i = z_i + \pi_3(z_i) \times X_i^{\text{dih}} + \pi_3(z_i) \times X_i^{\text{rep3}} + \pi_2(z_i) \times X_i^{\text{rep2}} \quad (\text{A.8})$$

Avec,

$$z_i = \sum_{j \neq i} f(r_{ij}) \quad (\text{A.9})$$

$f(r_{ij})$ est une fonction de cut-off qui mesure la contribution du voisin j à la coordination de l'atome i par rapport à la séparation r_{ij} . Cette fonction est unitaire pour $r \leq f_{\text{low}}$ et décroît doucement vers 0 quand r_{ij} augmente et vaut 0 pour $r_{ij} \geq f_{\text{high}}$:

$$f(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{si } r_{ij} \leq f_{\text{low}} \\ \exp\left(\frac{\alpha}{1-\rho^3}\right) & \text{si } f_{\text{low}} < r_{ij} < f_{\text{high}} \\ 0 & \text{si } r_{ij} \geq f_{\text{high}} \end{cases} \quad \text{où } \rho = \frac{f_{\text{high}} - f_{\text{low}}}{r_{ij} - f_{\text{low}}} \quad (\text{A.10})$$

Cette fonction permet de considérer un voisin de l'atome i situé à une distance $r_{ij} < f_{\text{low}}$ entièrement voisin, alors que les autres voisins situés à une distance comprise entre f_{low} et f_{high} ne contribuent que partiellement à la coordinnence. Les voisins situés loin d'une distance de f_{high} ne seront pas considérés dans le calcul de $f(r_{ij})$.

où π_2 et π_3 sont des fonctions de commutation identifiant deux et trois atomes coordonnés, et X_i décrit la rotation dièdre (X_i^{dih}), la répulsion sur un site triple (X_i^{rep2}) et la répulsion sur un site double (X_i^{rep3}). Les produits vectoriels qui capturent les symétries appropriées sont présentés par les équations suivantes (Équations A.11, A.12, A.13) :,

$$X_i^{\text{dih}} = Z_{\text{dih}} \sum \pi_3(z_j) (\hat{\mathbf{R}}_{jm} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ik} \times \hat{\mathbf{R}}_{il})^2 C_{ijklm}^{\text{dih}} \quad (\text{A.11})$$

$$X_i^{\text{rep3}} = Z_{\text{rep}} \sum \pi(z_j) (\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ik} \times \hat{\mathbf{R}}_{il})^2 C_{ijkl}^{\text{rep3}} \quad (\text{A.12})$$

$$X_i^{\text{rep2}} = Z_{\text{rep}} \sum \pi(z_j) [1 - (\hat{\mathbf{R}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{R}}_{ik})^2] C_{ijk}^{\text{rep2}} \quad (\text{A.13})$$

où j, k, l réfèrent aux voisins de i , m est un voisin de j et les fonctions de coupures π sont

définies comme :

$$\pi_{\xi}(z) = \begin{cases} [(z - \xi)^2 - 1] & \text{si } |z - \xi| < 1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

$$\pi(z) = \begin{cases} \pi_3(z) & \text{si } z > 3 \\ 1 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

Les fonctions de coupure C sont présentées dans les équations suivantes :

$$C_{ijklm}^{\text{dih}} = p(R_{ij}) p(R_{ik}) p(R_{il}) p(R_{jm}) \quad (\text{A.16})$$

$$C_{ijkl}^{\text{rep3}} = (R_{ij} - c_0)^2 [1 - p(R_{ij})] p(R_{ik}) p(R_{il}) \quad (\text{A.17})$$

$$C_{ijk}^{\text{rep2}} = (R_{ij} - c_0)^2 [1 - p(R_{ij})] p(R_{ik}) \quad (\text{A.18})$$

La fonction $p(R)$ est la même que la fonction $f(r)$ donnée à l'Équation (A.10), mais f_{low} et f_{high} sont remplacés par p_{low} et p_{high} .

Les paramètres $f_{\text{low}}, f_{\text{high}}, p_{\text{low}}, p_{\text{high}}, c_0, \alpha, Z_{\text{dih}}, Z_{\text{rep}}$ sont des constantes (Tableau A.1).

Deux corps	$\epsilon = 20.09 \text{ eV}$ $\sigma = 1.257 \text{ \AA}$	$B = 0.9538 \text{ \AA}$ $a = 1.892 \text{ \AA}$	$\beta = 0.0490$ $a' = 0.170 \text{ \AA}$
Trois corps	$Z_0 = 3.615$ $\gamma = 1.354 \text{ \AA}$	$\lambda_0 = 19.86 \text{ eV}$ $q = 3.5$	$\lambda' = 0.30$
Coordination	$f_{\text{low}} = 1.547 \text{ \AA}$ $p_{\text{low}} = 1.481 \text{ \AA}$ $Z_{\text{dih}} = 0.30 \text{ eV}$	$f_{\text{high}} = 2.27 \text{ \AA}$ $p_{\text{high}} = 2.0 \text{ \AA}$ $Z_{\text{rep}} = 0.06 \text{ eV}$	$\alpha = 1.544$ $c_0 = 3.2 \text{ \AA}$

TABLEAU A.1 – Paramètres du potentiel EDIP adaptés aux données ab initio [MARKS, 2000, 2002].

Erhart-Albe

Le potentiel Erhart-Albe s'est basé sur le formalisme de Tersoff-Albe. Les équations suivantes résumement brièvement la forme fonctionnelle du potentiel Erhart-Albe, l'énergie totale est écrite comme

une somme sur les énergies de liaison individuelles :

$$U = \sum_{i>j} f_{ij}^c(r_{ij}) \left[V_{ij}^R - b_{ij} V_{ij}^A(r_{ij}) \right] \quad (\text{A.19})$$

avec V^R , V^A , f^c et b sont respectivement le potentiel répulsive (Équation (A.20)), le potentiel attractive (Équation (A.21)), la fonction cut-off (Équation (A.24)) et le paramètre d'ordre de liaison (Équation (A.22)).

$$V^R(r_{ij}) = \frac{D_0}{S-1} \exp \left[-\beta \sqrt{2S}(r_{ij} - r_0) \right] \quad (\text{A.20})$$

$$V^A(r_{ij}) = \frac{SD_0}{S-1} \exp \left[-\beta \sqrt{2S}(r_{ij} - r_0) \right] \quad (\text{A.21})$$

D_0 et r_0 sont l'énergie et la distance de liaison du dimère, respectivement, S est un paramètre d'ajustement et β est un paramètre de la fréquence d'oscillation du dimère à l'état fondamental.

Le paramètre d'ordre des liaisons b_{ij} comprend les contributions à trois corps et l'angularité s'écrit par la relation suivante,

$$b_{ij} = (1 + \chi_{ij})^{-1/2} \quad (\text{A.22})$$

Avec

$$\chi_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_{ik}^c(r_{ik}) g_{ik}(\theta_{ijk}) \omega_{ijk} \exp [\alpha_{ijk}(r_{ij} - r_{ik})] \quad (\text{A.23})$$

$f^c(r)$ est la fonction de coupure (Équation (A.24)), D et R sont des paramètres d'ajustement.

$$f^c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} \leq R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin \left(\frac{\pi}{2} (r_{ij} - R)/D \right) & |R - r_{ij}| \leq D \\ 0 & r_{ij} \geq R + D \end{cases} \quad (\text{A.24})$$

avec $g(\theta)$, la fonction angulaire (Équation (A.25)), ω_{ijk} est l'angle de liaison formé par les liaisons ij et ik et α_{ijk} est l'ordre de liaison.

$$g(\theta_{ijk}) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h + \cos(\theta_{ijk}))^2} \right) \quad (\text{A.25})$$

c , d et h sont des constantes présentées dans le Tableau A.2.

Paramètres	C-C	H-C	C-H	H-H
D_0 eV	6.0	3.642	3.6422	4.7509
r_0 Å	1.39	1.1199	1.1199	0.74144
β Å ⁻¹	2.1	1.958	1.958.3	1.9436
S	1.22	1.69077	1.69077	2.3432
γ	2.0813×10^{-4}	12.33	2.0813×10^{-4}	12.33
c	330.0	0.0	330.0	0.0
d	3.5	1.0	3.5	1.0
h	1.0	1.0	1.0	1.0
R Å	1.85	1.55	1.55	1.40
D Å	0.15	0.25	0.25	0.30

TABLEAU A.2 – Paramètre du potentiel Erhart-Albe pour le système C-H [JUSLIN et collab., 2005], avec $\omega_{(CCH)} = 0.339$, $\omega_{(CHC)} = 2.945$, $\omega_{(HHC)} = 4.544$, $\omega_{(HCH)} = 0.220$ et tous les autres = 1.0, pour $\alpha = 4.0$ pour tous les hydrocarbures, sauf $\alpha_{(CCC)} = 0$.

Annexe B

Adsorption du CO₂ dans des carbones nanoporeux

B.1 Adsorption sur des supports carbonés sans mobilité électrique

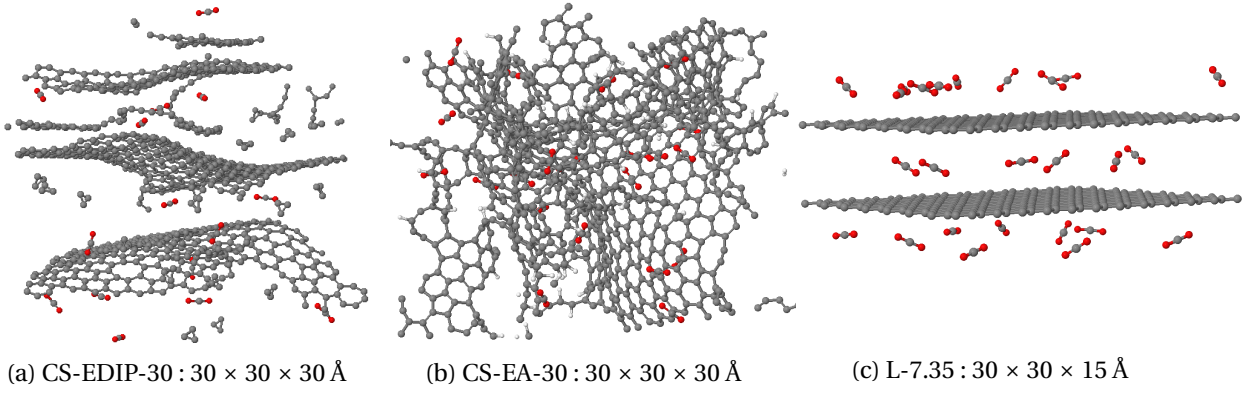
Dans cette partie, nous avons choisi d'étudier le comportement d'adsorption d'une molécule quadripolaire dans une faible pression, pour quantifier le comportement des premières molécules adsorbées, les paramètres d'entrées utilisés sont présentés dans le Tableau [B.1](#).

Température	Potentiel chimique	Nombre d'itérations
298.15 K	-73.13 kJ/mol	3.36×10^8

TABLEAU B.1 – Adsorption de CO₂ : paramètres de simulation.

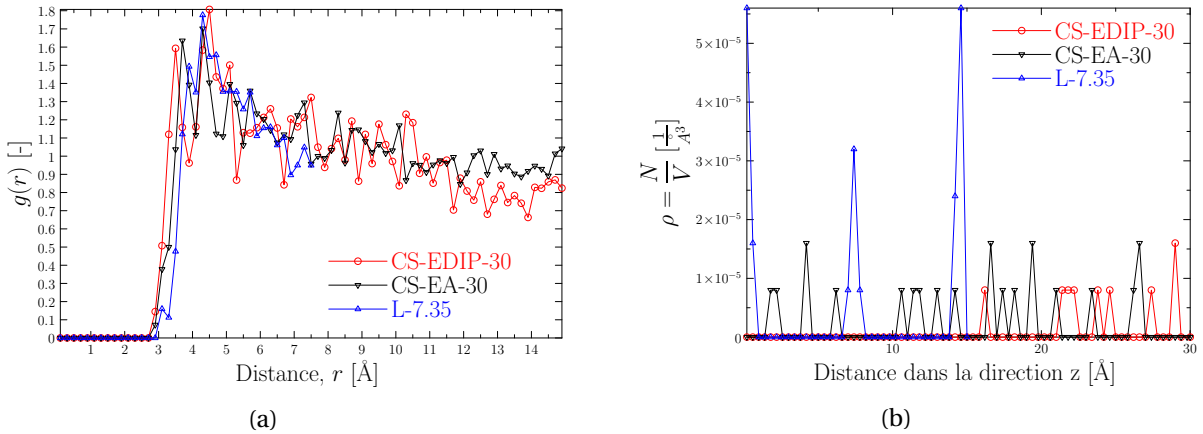
Les snapshots d'adsorption présentés dans Figure [B.1](#) montrent que le CO₂ s'adsorbe dans les bord de la boîte de simulation dans le cas des géométries des pores désordonnés (CS-EDIP-30 et CS-EA-30). Pour L-7.35, l'adsorption n'est pas homogène entre les empilements de carbone lamellaire, d'après la périodicité le nombre de molécules de CO₂ adsorbé entre deux empilement lamellaire successives est différent (plus de molécules adsorbées dans l'un des deux pores) qui peut être due à l'adsorption de CO₂ dans une couche par deux à faible pression.

La distance minimale entre le carbone de la molécule CO₂ et le carbone adsorbant des trois différentes structures est donnée par la courbe de distribution de paires (Figure [B.2a](#)). Nous pouvons trouver les distances minimales de 2.9 Å, 2.9 Å et 3.1 Å entre le carbone adsorbat et le car-


 FIGURE B.1 – Snapshots d'adsorption de CO_2 .

bone adsorbant CS-EDIP-30, CS-EA-30 et L-7.35, respectivement. La géométrie du carbone adsorbant influence donc la distance minimale adsorbat-adsorbant. Dans notre cas, c'est les structures désordonnées qui donnent la distance minimale.

Les profils de densité selon l'axe z présentés dans la Figure B.2b, montrent pour la structure lamellaire une adsorption monocouche entre les empilements de carbone lamellaire d'une manière non homogène (au niveau des quantités adsorbées dans chaque couche) et une adsorption moins régulière pour les structures désordonnées.


 FIGURE B.2 – a) Fonction de distribution de paires multi-composant (entre le carbone d'adsorbat et le carbone d'adsorbant) et b) profil de densité dans la direction z .

Quantitativement la densité de CO_2 adsorbés dans la L-7.35 qui possède une surface spécifique quatre fois plus petite que les structures désordonnées (CS-EDIP-30 et CS-EA-30), est plus élevée (Annexe B.1), ainsi l'énergie est la chaleur isostérique correspondante à l'adsorption est plus élevée dans la structure lamellaire. Ce qui montre que pour certain adsorbat, la géométrie des pores in-

fluence plus l'adsorption que la distribution de taille des pores.

Structure	CS-EDIP-30	CS-EA-30	L-7.35
Surface spécifique m ² /g	2173	2445	520
<E> kJ/mol	-17.4	-18.7	-25.3
<N>	14.3	15.7	23.5
Densité kg/m ³	39.9	43.7	132.9
<Chaleur isostérique> kJ/mol	19.6	20.8	32.3

TABLEAU B.2 – Adsorption GCMC de CO₂ (molécule polaire).

Les charges partielles portées par l'adsorbat représentent la polarité de la molécule, pour voir l'effet de la polarité de la molécule de CO₂ sur la quantité de molécules adsorbées, nous avons comparé les résultats d'adsorption sans prise en compte de l'énergie Coulombienne entre les adsorbats, c'est à dire seulement avec l'énergie de van der Waals modélisée par le potentiel de Lennard Jones.

Structure	CS-EDIP-30	CS-EA-30	L-7.35
surface spécifique m ² /g	2173	2445	520
<E> kJ/mol	-16.9	-18.5	-24.25
<N>	19.9	24.9	56.2
<Densité> kg/m ³	54.1	67.6	317.3
<Chaleur isostérique> kJ/mol	19.2	20.6	28.4

TABLEAU B.3 – Simulations de l'adsorption de CO₂ (molécule apolaire).

Pour la molécule CO₂, la prise en compte de la polarité diminue le nombre de molécules adsorbées dans le cas de notre étude (Tableau B.3). L'influence de ce paramètre dépend fortement de la géométrie considérée. La structure L-7.35 est la plus influencée. Dans un pore de 7.5 Å le CO₂ s'adsorbe en monocouche, ce qui augmente la répulsion entre les adsorbats.

Bibliographie

- JUSLIN, N., P. ERHART, P. TRÄSKELIN, J. NORD, K. O. E. HENRIKSSON, K. NORDLUND, E. SALONEN et K. ALBE. 2005, «Analytical interatomic potential for modeling nonequilibrium processes in the W–C–H system», *Journal of Applied Physics*, vol. 98, n° 12, doi:10.1063/1.2149492, p. 123 520. URL <https://doi.org/10.1063/1.2149492>. 202
- LUCAS, G. 2006, *Etude théorique à l'échelle nanométrique du carbure de silicium sous irradiation : modélisation classique et ab initio*, thèse de doctorat, Université de Poitiers. URL <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00127786>. 197

MARKS, N. 2000, «Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon», *Physical Review B*, vol. 63, n° 3, doi :10.1103/PhysRevB.63.035401, p. 035 401. URL <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.63.035401>. 200

MARKS, N. 2002, «Modelling diamond-like carbon with the environment-dependent interaction potential», *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, n° 11, doi :10.1088/0953-8984/14/11/308, p. 2901. URL <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/14/11/308/meta>. 200

Zineb EL OUFIR

Adsorption de phénol en milieu aqueux sur carbone adsorbant nanoporeux : approche expérimentale et simulation numérique

Résumé :

L'adsorption sur carbones nanoporeux désordonné (carbones adsorbants) est l'une des techniques les plus performantes pour la dépollution des eaux. La complexité du processus d'adsorption en milieu aqueux est due aux nombreux paramètres qui gouvernent les interactions adsorbant-adsorbat et adsorbat-adsorbat. Une étude combinant l'approche expérimentale et numérique est proposée pour mettre en évidence le rôle de paramètres comme la mobilité électronique de la surface du carbone, la morphologie et la topologie du réseau poreux, la présence des groupements de surface ainsi que la sélectivité en milieu aqueux. L'étude cible l'adsorption du phénol en solution aqueuse sur un tissu activé nanoporeux. Les propriétés adsorbantes du tissu vis-à-vis du phénol ont d'abord été étudiées expérimentalement en traçant les isothermes d'adsorption (spectroscopie UV) et en caractérisant la composition chimique (analyse CHONS et thermodesorption programmée), la structure atomique (diffraction des RX) et la texture microporeuse (adsorption N_2/CO_2 et SAXS). Une étude comparative a été menée sur l'adsorption de la caféine, afin de mettre en évidence le rôle de la taille et des fonctions chimiques de l'adsorbat. L'approche numérique a d'abord consisté à générer différentes structures atomiques de l'adsorbant carboné à partir de la méthode HRMC en s'appuyant sur les données expérimentales (analyse élémentaire, facteur de structure/fonction de corrélation de paires et texture poreuse). Deux champs de force ont été comparés : EDIP et Erhard-Albe. Les structures obtenues ont été caractérisées numériquement (surface spécifique, distribution de taille des pores, distribution du nombre d'atomes par cycle, facteur de structure, fonction de distribution radiale) et comparées avec les grandeurs expérimentales. La structure atomique a ensuite servi de réseau hôte pour simuler l'adsorption de la molécule de phénol par la méthode Grand Canonique Monte Carlo (GCMC). Afin de réduire les temps de calcul, un code parallèle a été développé et implémenté sous MPI C++. L'originalité de la méthode réside également dans la prise en compte de la mobilité électronique du support carboné en s'appuyant sur la méthode CSM (Charge Simulation Method). Les résultats des simulations numériques sont discutés et comparés aux données expérimentales.

Mots clés : Adsorption, carbone nanoporeux, mobilité électronique, HRMC, MPI C++, SAXS/WAXS

Adsorption of phenol in aqueous medium on adsorbent carbon nanoporous : experimental approach and numerical simulation

Abstract :

Adsorption of disordered nanoporous carbons is known as the most interesting techniques in dealing with water treatment. The complexity of the adsorption process in an aqueous medium is due to the many parameters which govern the adsorbent-adsorbate and adsorbate-adsorbate interactions. A study combining the experiments and molecular simulations is proposed to study the role of parameters like the conductivity of carbon surface, morphology, and topology of the porous network, presence of surface groups, and selectivity in an aqueous medium. The study targets the adsorption of phenol in aqueous solution on an activated carbon cloth. The adsorption properties of phenol on the activated carbon have been studied experimentally by tracing the adsorption isotherms (UV spectroscopy) and characterizing the chemical composition (CHONS analysis and programmed thermoresorption), atomic structure (X-ray diffraction) and microporous texture (N_2/CO_2 adsorption and SAXS). A comparative study has been conducted on the adsorption of caffeine, to highlight the role of the size and chemical functions of the adsorbate. By using HRMC, different atomic structures of activated carbon have been constructed based on experimental data (analysis elementary, structure factor/radial distribution function, and pore volume data). Two force fields have been applied and compared, i.e. EDIP and Erhart-Albe. The constructed models have been numerically characterized (specific surface, pore size distribution, number of rings per atom histogram, structure factor, radial distribution function), and compared to the experiments. The atomic structure has been applied as an adsorbent to simulate the adsorption of phenol/water binary mixture by the Grand Canonique Monte Carlo method (GCMC). To reduce calculation times, parallel codes have been developed and implemented using MPI C++. The originality of the method also lies in taking into account the carbon surface conductivity using the CSM method (Charge Simulation Method). The results of numerical simulations are discussed and compared to experimental data.

Keywords : Adsorption, nanoporous carbon, electron mobility, HRMC, MPI C ++, SAXS/WAXS