

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications

ÉTUDE THÉORIQUE DES COMPOSÉS MÉTALLO-ORGANIQUES ET DES CATALYSEURS POUR LA RÉDUCTION DE L'OXYGÈNE DANS LES PILES À COMBUSTIBLE

Par

Mohamed Chérif

Thèse présentée pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en sciences de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Président et examinateur interne	Sergei Manzhos INRS-EMT
Examineur externe	Gilles Peshherbe Université Concordia
Examineur externe	Gabriel Antonius Université du Québec à Trois-Rivières
Directeur de recherche	François Vidal INRS-EMT

RÉSUMÉ

L'énergie a été une préoccupation de toutes les sociétés à travers les âges. Au milieu du développement technologique dont le monde a été témoin depuis le début du 20^{ème} siècle, le besoin et la demande d'énergie à l'échelle mondiale ont augmenté. Cette forte demande au fil des ans a conduit à une diminution marquée des réserves énergétiques mondiales, en plus d'une augmentation du niveau de pollution, qui est l'une des principales causes du réchauffement climatique, de la désertification et d'autres changements environnementaux qui pourraient menacer la vie sur notre planète. A cette échelle, l'utilisation de sources d'énergie alternatives aux énergies fossiles est devenue impérative. Pour cette raison, les chercheurs se sont concentrés sur ce sujet au cours des deux dernières décennies. Il a été prouvé que les piles à combustible peuvent être une solution efficace, car elles représentent une source d'énergie propre et renouvelable, ce qui en fait un bon candidat pour remplacer les sources d'énergie habituelles. Comme on le sait, ces piles dépendent d'un ensemble de réactions par lesquelles l'énergie est produite. Elles contiennent des composants essentiels, les catalyseurs, qui permettent aux réactions de se dérouler plus rapidement. Le platine est le meilleur catalyseur connu, mais au vu de sa rareté et de son prix élevé, il est devenu nécessaire de lui trouver un substitut. Cela est devenu possible surtout après avoir découvert qu'un catalyseur pouvait être fabriqué à base de carbone, d'azote et de fer avec des propriétés similaires à celles du platine, mais dont les performances diminuent rapidement avec le temps pour des raisons non encore parfaitement claires.

Dans ce travail, je m'intéresse aux catalyseurs pour la réaction de réduction de l'oxygène (RRO) dans les piles à combustible à hydrogène. Il s'agit d'une étude théorique, dans laquelle j'utilise une approche quantique, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), ainsi qu'une approche de dynamique moléculaire, pour étudier différents aspects des catalyseurs fabriqués au moyen de matériaux communs. Plus spécifiquement, je m'intéresse successivement aux composés métallo-organiques (MOFs) qui servent à fabriquer ces catalyseurs, au processus de pyrolyse des MOFs en présence de molécules similaires à la ferroïne, $\text{Fe}(\text{phén})_3$, qui permet de synthétiser les catalyseurs, et aux performances de ces catalyseurs pour la RRO en milieux acide et alcalin.

Cette thèse est composée de quatre parties.

Dans la première partie, j'effectue une étude des MOFs de type zéolithe imidazole (ZIF) qui sont utilisés pour fabriquer des catalyseurs efficaces pour la RRO. Le défi était ici de comprendre la séquence de formation des ZIFs synthétisés par mécano-chimie dans les laboratoires de nos

collaborateurs de l'Université McGill. Les expériences ont montré que trois topologies de ZIFs successives et distinctes étaient générées par mécanochemie pour chaque ligand dénommés HMeIm et HEtIm en présence de ZnO. Cependant, d'un point de vue théorique chacune des 6 topologies de ZIF observées peut exister avec les deux ligands. Pour distinguer les ZIFs observés dans les expériences de ceux qui ne le sont pas, j'ai procédé à des calculs de DFT et de dynamique moléculaire qui ont permis de dégager un critère simple. Ce critère repose sur la stabilité des ZIFs sous l'effet de la pression exercée par les billes qui sont agitées dans l'enceinte du réacteur où sont synthétisés les ZIFs. Les conclusions de ce travail peuvent en principe être appliquées facilement à d'autres ligands pour prévoir les topologies de ZIFs qui pourraient être synthétisées par mécanochemie.

Dans la deuxième partie, j'effectue une étude de la pyrolyse à 1300 K de ZIFs en présence de Cu(phén)₃ dans le cadre de la dynamique moléculaire réactive. Ce procédé, employé pour fabrication des catalyseurs particulièrement efficaces, a été mis au point dans les laboratoires de l'INRS. Le but de cette étude était de comprendre comment se forment les sites catalytiques actifs pour la RRO, qui sont supposément constitués de groupements FeN₄ imbriqués dans une matrice de carbone, dans le cadre de ce processus de pyrolyse. J'ai simulé la pyrolyse à 1300 K de deux ZIFs que j'ai étudiés dans la première partie de la thèse ainsi que celle de la molécule de ferroïne et de son équivalent à base de cuivre, Cu(phén)₃. Mes simulations tendent à confirmer que des structures planaires de MN₄, où M est l'atome métallique, imbriquées dans une matrice de carbone se forment bel et bien à l'issue du processus de pyrolyse, comme l'ont suggéré dans le passé des diagnostics expérimentaux.

Dans la troisième partie, j'effectue une étude des performances de plusieurs sites catalytiques en milieu acide, de type FeN_x imbriqués dans une matrice de carbone, en utilisant la DFT. Cette étude a été effectuée dans le contexte particulier où le catalyseur a été soumis à un traitement au fluor dans le but d'améliorer sa stabilité dans le temps. J'ai d'abord calculé l'énergie libre des différentes étapes du processus catalytique de la RRO pour plusieurs structures hypothétiques afin de caractériser leurs performances catalytiques. Ensuite j'ai étudié les conséquences de la fluoration sur ces catalyseurs. Les résultats des simulations sont en bon accord avec les mesures expérimentales. En particulier, il apparaît que le fluor a la capacité d'inhiber presque complètement le catalyseur en se fixant sur les sites de FeN_x. L'activité catalytique résiduelle est attribuée à certains sites normalement peu actifs, constitués d'un atome d'azote imbriqué dans la matrice de carbone, qui s'avèrent immunisés à la fluoration.

Dans la dernière partie, je m'intéresse à un type différent de catalyseur constitué d'une matrice de carbone dopée à la fois avec N et Si en milieu alcalin. Pour identifier les sites catalytiques les plus probables, j'ai créé six configurations de carbone dopé dont j'ai calculé les énergies de formation ainsi que les énergies libres des différentes étapes de la RRO en milieu alcalin. Ceci m'a permis d'identifier une configuration particulièrement favorable dont les propriétés sont en accord avec les mesures expérimentales, en particulier le déclenchement de l'activité catalytique pour un potentiel externe supérieur à 0.4 eV.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le Professeur François Vidal, pour les opportunités et la confiance qu'il m'a accordé au cours de ces cinq années. Sa grande culture scientifique et ses suggestions toujours très précieuses et pertinentes m'ont beaucoup apporté.

Je voudrais ensuite remercier nos collaborateurs de l'université McGill, le groupe du professeur Tomislav Frišćić. Ainsi qu'à l'INRS, le groupe du professeur Shuhui Sun pour leurs contributions marquantes dans ce travail.

Je souhaiterai également remercier le professeur Jean-Pol Dodelet ainsi que madame Gaixia Zhang pour leurs contributions dans ce travail. J'ai beaucoup appris de vos commentaires et je suis ravi d'avoir travaillé avec vous.

Je remercie ensuite chaleureusement la longue liste des étudiants de l'INRS que j'ai côtoyés pendant cinq ans. La liste est bien longue et je ne voudrais oublier personne, alors courage à tous pour la suite !

Je remercie particulièrement mes amis proches : Ahmed Mohamed, Mohamed Delfag, Ali Almesrati pour m'avoir supporté au quotidien.

Je remercie enfin les membres de ma famille, spécialement mes deux parents *Habib Cherif* et *Sihem Missaoui* et mes sœurs *Amira* et *Nestrine, Ibrahim*.

Et un grand merci à mon épouse *Malika Saadi* et ma princesse *Eya Cherif* .

Table des matières

RÉSUMÉ	i
Remerciements	iv
Table des matières	v
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xvii
Liste des abréviations	xviii
CHAPITRE 0	1
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
0.1 Introduction	1
0.2 Les composés métallo-organiques.....	3
0.2.1 Définition.....	3
0.2.2 Histoire des MOFs.....	4
0.2.3 Applications des MOFs	5
0.2.4 Synthèse des MOFs	5
0.2.5 Propriétés.....	8
0.3 Catalyseurs sans PGMs : une alternative du platine.....	9
0.4 L'utilité de la pyrolyse des MOFs dans la fabrication de catalyseurs efficaces pour la RRO	10
0.5 Composition de la thèse.....	11
Références	13
CHAPITRE 1	16
THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ	16
1.1 Introduction	16
1.2 Équation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer	16
1.3 Éléments de base et fondements de la DFT.....	17

1.3.1.	Approximation de Hatree-Fock.....	17
1.3.2.	Approximation de Thomas-fermi	19
1.3.3.	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	19
1.4	Les pseudo-potentiels	23
1.4.1	Pseudopotentiel à norme conservée.....	23
1.4.2	Génération des pseudo-potentiels atomiques.....	26
1.4.3	Pseudo-potentiel ultra-doux généré par la méthode PAW	27
1.5.	Description d'un cristal	28
1.5.1.	Théorème de Bloch.....	29
1.5.2.	Échantillonnage de la première zone de Brillouin.....	29
1.5.3.	Développement sur une base d'onde plane	30
1.5.4.	Équations de Khon-Sham dans une base d'ondes planes	31
1.5.5.	Les étapes du calcul auto-cohérent.....	31
1.6.	Détails techniques et méthode de travail	33
	Références	35
	CHAPITRE 2	36
	LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE	36
2.1.	Introduction	36
2.2.	Méthodologie de la dynamique moléculaire	37
2.2.1.	Principe fondamental.....	37
2.2.2.	Équation du mouvement.....	37
2.2.3.	Algorithme de Verlet.....	38
2.2.4.	Conditions aux limites périodiques	39
2.3.	Simulations de dynamique moléculaire.....	40
2.3.1.	Conditions initiales.....	40
2.3.2.	Choix du pas de temps.....	41

2.3.3.	Thermalisation du système	41
2.3.4.	Ensembles thermodynamiques	43
2.4.	Champ de force.....	45
2.4.1.	Définition.....	45
2.4.2.	Interaction ReaxFF	46
2.5.	Optimisation de la simulation.....	50
	Références	51
	CHAPITRE 3	82
	<i>PRÉDIRE L'OCCURRENCE SÉQUENTIELLE DES CADRES ZÉOLITIQUES IMIDAZOLE SYNTHÉTISÉES PAR MÉCANOCHIMIE</i>	82
3.1.	Introduction	83
3.2.	Computational methods.....	86
3.2.1.	ZIF atomic models.....	86
3.2.2.	DFT calculations with and without vdW interactions	87
3.2.3.	Molecular dynamic calculations.....	88
3.3.	Results and discussion.....	89
3.3.1.	DFT optimizations.....	89
3.3.2.	CMD calculations of the hydrostatic pressure at 300 K.....	93
3.4.	Conclusion.....	98
3.5.	Résumé	102
3.5.1.	Mise en contexte.....	102
3.5.2.	Méthodologie.....	102
3.5.3.	Résultats et discussion.....	103
3.5.4.	Conclusion.....	106
	Références	108
	CHAPITRE 4	82

<i>FORMATION DES SITES CATALYTIQUES MN_x/C PAR PYROLYSE</i>	82
4.1. Introduction	82
4.2. Méthode de calcul.....	83
4.2.1. Mise en contexte.....	83
4.2.2. Calcul de dynamique moléculaire quantique.....	84
4.2.3. Simulation de dynamique moléculaire classique.....	84
4.3. Résultats et discussion.....	85
4.3.1. Stabilité thermique des molécule Fe(phen) ₃ et Cu(phen) ₃ (calcul QMD)	85
4.3.2. Pyrolyse de Cu(phén) ₃ et de MOFs à 1300 K (calcul CMD).....	90
4.3.3. Mise en présence des produits de la pyrolyse du Cu(phén) ₃ et des MOFs.....	95
4.4. Conclusion.....	98
Références	100
<i>CHAPITRE 5</i>	101
<i>ELECTROCATALYSEURS NON PGM POUR PILES À COMBUSTIBLE PEM: UNE ÉTUDE DFT SUR LES EFFETS DE LA FLUORATION DES CATALYSEURS AU CARBONE DOPÉS PAR FeN_x ET DOPÉS PAR N</i>	101
5.1. Introduction	102
5.2. Computational methods and models	104
5.2.1. Calculations	104
5.2.2. Catalytic site models.....	107
5.3. Results and discussion.....	108
5.3.1. Fluorination of the FeN _x sites – single carbon layer.....	108
5.3.2. De-fluorination of the FeN _x sites.....	112
5.3.3. Fluorination of the FeN _x sites – double carbon layer	113
5.3.4. Fluorination of metal-free sites.....	115
5.4. Conclusions	117

5.5.	Résumé	119
5.5.1.	Mise en contexte.....	119
5.5.2.	Technique de modélisation.....	120
5.5.3.	Résultats et discussion.....	121
5.5.4.	Conclusion.....	124
	Références	126
	CHAPITRE 6	129
	CATALYSEURS DANS UN MILIEU ALCALIN	129
6.1.	Introduction	130
6.2.	Experimental	131
6.2.1.	Materials.....	131
6.2.2.	Preparation of porous Si-N-C catalysts	131
6.2.3.	Physical characterizations	131
6.2.4.	Electrochemical measurements	132
6.2.5.	Zn-air battery assembly and measurement:	133
6.2.6.	Density function theory (DFT) calculation	133
6.3.	Results and discussion.....	134
6.4.	Density functional theory (DFT) calculations	140
6.5.	Conclusion.....	143
6.6.	Résumé & Contribution.....	153
6.6.1.	Mise en contexte.....	153
6.6.2.	Création d'une supercellule.....	153
6.6.3.	Dopage unitaire	154
6.6.4.	Dopage binaire.....	155
6.6.5.	Mécanisme d'adsorption pour la RRO	157
6.6.6.	Conclusion.....	161

Références	162
CHAPITRE 7	165
CONCLUSIONS & PRESPECTIVES	165

Liste des figures

Figure 0.1.	Schéma représentatif d'une pile à combustible.	2
Figure 0.2.	Illustration schématique d'un MOF.....	4
Figure 0.3.	Cinq modèles de broyeurs utilisés dans la technique de fraisage mécanique (réaction de mécano-chimie) [23].	6
Figure 0.4.	Schéma d'un ligand 2-méthyleimidazole (HMeIm) permettant la création d'un ZIF lors d'un chauffage à 140°C.	7
Figure 0.5.	Représentation schématique de la MOF-5 ($Zn_4(O)(BDC)_3$), dont la maille élémentaire renferme une grande cavité, indiquée par une sphère jaune de diamètre 18,5 Å [17]......	9
Figure 1.1.	Comparaison de l'approximation LSDA (local spin density approximation) et GGA sur l'optimisation d'une structure de fer [10,11].....	22
Figure 1.2.	Potentiels et fonctions d'onde électroniques exacts (bleu) et pseudos (rouge) pour un atome isolé [16].	25
Figure 1.3.	Génération du pseudo potentiel.	26
Figure 1.4.	Diagramme de calcul d'énergie totale.	32
Figure 1.5.	Schéma numérique de l'optimisation.	33
Figure 2.1.	Conditions aux limites périodiques en deux dimensions pour une boîte carrée. La boîte de simulation de gauche est répétée un nombre infini de fois par ses images dans la figure de droite.	39
Figure 2.2.	Schéma illustrant le calcul des interactions dans la zone encerclée en bleu. Seules les particules dans le cercle interagissent avec la particule rouge.	40
Figure 2.3.	Fluctuations de l'énergie potentielle avant et après la thermalisation.[5].....	42
Figure 2.4.	Distribution Gaussienne de la vitesse d'un système à l'équilibre.....	43
Figure 2.5.	Déformations géométriques des molécules : (a) élongation, (b) distorsion d'un angle de valence, (c) distorsion d'un angle du dièdre, (d) distorsion d'un angle impropre.....	46
Figure 2.6.	Hierarchie du calcul quantique et position de ReaxFF [9].....	47
Figure 3.1.	(a) Representation of the 2-Imidazolate (HIm), 2-Methylimidazolate (HMeIm), 2-ethylimidazolate (HEtIm) ligands. (b) Illustration of the 9 topologies considered in this work with the ligand HMeIm.....	86

Figure 3.2.	Relative energies for S-DFT (black dots) and vdW-DF (red dots) at 0 K calculated using the BH functional [36]. (a) Topologies with the HMeIm ligand. (b) Topologies with the HETIm ligand. The dotted line segments connect the results of the S-DFT and vdW-DF calculations for the same ZIF structure. The green labels denote the structures synthesized experimentally.....	90
Figure 3.3.	CMD calculation of the variation of the volume, normalized with respect to the average volume at zero pressure, as a function of time and pressure for the indicated 9 ZIF topologies with the HMeIm ligand. Black: infinite structure, red: cluster	95
Figure 3.4.	Same as Fig. 3 but for the indicated 9 ZIF topologies with the HETIm ligand. ...	95
Figure 3.5.	SOD-Zn(HMeIm) ₂ atomic structure at different pressures.	96
Figure 3.6.	Structural transformations under the influence of the applied hydrostatic pressure of the experimentally observed structures in addition to SOD-Zn(HMeIm) ₂ (Fig. 3.5). (a) DIA-Zn(HMeIm) ₂ ; (b) KAT-Zn(HMeIm) ₂ ; (c) RHO-Zn(MEtIm) ₂ ; (d) ANA-Zn(MEtIm) ₂ ; (e) QTZ-Zn(MEtIm) ₂	98
Figure 3.7.	Relative energies for DFT (black dots) and vdW-DFT (coloured dots) calculations as a function of the packing index. (a) Topologies with the HMeIm ligand. (b) Topologies with the HETIm ligand. The dotted lines connect the results of DFT and vdW-DFT calculations for the same ZIF structure. The green labels denote the structures synthesized experimentally. The vdW-DF considered are DRSL [32], LMKLL [33], KBM [34], C09 [35], BH [36], and VV [37].....	100
Figure 3.A1.	Relative energies for DFT (black dots) and vdW-DFT (coloured dots) calculations as a function of the packing index. (a) Topologies with the HMeIm ligand. (b) Topologies with the HETIm ligand. The dotted lines connect the results of DFT and vdW-DFT calculations for the same ZIF structure. The green labels denote the structures synthesized experimentally. The vdW-DF considered are DRSL [32], LMKLL [33], KBM [34], C09 [35], BH [36], and VV [37].....	71
Figure 4.1.	Processus de réaction de pyrolyse pour un mélange de MOF et de molécules de ferroïne.....	83
Figure 4.2.	Illustration des molécules (a) de Fe(phén) ₃ et (b) de Cu(phén) ₃ . Orange: fer, jaune: cuivre, gris: carbone, blanc: hydrogène, bleu: azote.....	85
Figure 4.3.	Géométrie de la molécule Fe(phén) ₃ À différentes températures, (a) 300 K et 500 K; (b) 700 K, 900 K et 1100 K; (c) 1300 K, 1500 K et 2000 K, d) 3000 K.	88

Figure 4.4.	Stabilité thermique de la molécule Cu(phén) ₃ . (a) T: 300 K et 500 K; (b) T: 700 K, 900 K et 1100 K; (c) T: 1300 K; (d) T: 1500 K; (e) T: 2000 K et 3000 K.	89
Figure 4.5.	Géométrie de la molécule Cu(phén) ₃ à basse température. (a) 300 K; (b) 500 K, (c) 700 K.	91
Figure 4.6.	Géométrie de la molécule Cu(phén) ₃ à haute température. (a) 1100 K; (b) 1300 K, 1500 K.	92
Figure 4.7.	Dissociation de la molécule Cu(phén) ₃ à très haute température. a) 2000 K, b) 3000 K.	92
Figure 4.8.	Structures initiales des MOFs. (a) Structure SOD-Zn(HETIm) ₂ 3×3×2; (b) structure RHO-Zn(HMeIm) ₂ 2×2×2.	93
Figure 4.9.	Exemples de molécules et atomes formés par la pyrolyse de SOD et RHO à 1300 K durant 5 ns.	94
Figure 4.10.	Directions d'approche des fragments de carbone vers la molécule Cu(phén) ₂	95
Figure 4.11.	Étapes de fabrication des plan de carbone autour de la molécule Cu(phén) ₂ lors de la pyrolyse.	96
Figure 4.12.	Configurations obtenues suite à l'interaction de Cu(phén) ₂ avec des fragments de carbone à 1300 K. Voir la description dans le texte.	98
Figure 5.1.	DFT optimized configurations of FeN _x -doped carbon catalysts investigated in this work. Color code: grey is carbon, blue is nitrogen, orange is iron.	106
Figure 5.2.	DFT optimized configurations of metal-free catalysts investigated in this work. (a) Armchair configuration of N-doped carbon; (b) zigzag configuration of N-doped carbon.	107
Figure 5.3.	Adsorption of F ₂ and F on the Fe site for the basic structure of Fig. 1j. (a) Adsorption of F ₂ ; (b) and (c) adsorption of one F on Fe and one F on a nearby carbon site; (d) adsorption of two F on the Fe site on both sides of the carbon layer; (e) adsorption of a single F on Fe. Color code: grey is carbon, blue is nitrogen, orange is iron and green is fluorine.	108
Figure 5.4.	Relative free energy at zero potential for the six steps of the ORR reaction sequence (5.1) for the sites shown in Fig. 5.1 with (blue segments) and without (red segments) an F atom adsorbed on Fe involved in a FeN _x catalytic site located in the carbon layer. The labels (5.1) to (5.6) correspond to the steps of the reaction sequence (5.1).	111

Figure 5.5.	The first catalytic reaction steps between two carbon layers with an F atom adsorbed on Fe on the free side for the basic structure of Fig. 5.1j. (a) Adsorption of O ₂ on Fe; (b) result of the spontaneous dissociation of OOH into O on Fe and OH on the opposite carbon layer; (c) formation of OH adsorbed on Fe between the two layers. Color code: grey is carbon, blue is nitrogen, orange is iron, green is fluorine and red is oxygen. 113
Figure 5.6.	Relative free energy at zero potential for the six steps of the reaction sequence (1) for the ORR between two carbon layers for the structure of Fig. 5.3e. The notation H ₂ is used for 2(H ⁺⁺ e ⁻) for the sake of brevity. 114
Figure 5.7.	Adsorption of F ₂ and F on the Fe site between two carbon layers for the basic structure of Fig. 1j. (a) Adsorption F ₂ on Fe; (b) adsorption of F on Fe and F on a nearby carbon site (dissociated form of F ₂); (c) adsorption of F on Fe between two carbon layers. 115
Figure 5.8.	Relative free energy at zero potential of the ORR reaction sequence (1) for the structures shown in Figs. 2a and 2b with (blue segments) and without (red segments) an F atom adsorbed on the catalytic site. (a) Armchair configuration of N-doped carbon; (b) zigzag configuration of N-doped carbon. The red segments in (a) were obtained by considering that carbon #5 in Fig. 2a was ORR active. The red segments in (b) were obtained by considering that carbon #1 in Fig. 2b was ORR active. The blue segments in (a) were obtained by considering an F atom adsorbed on site #1 in Fig. 2a, while keeping carbon #5 as ORR active. The blue segments in (b) were obtained by considering an F atom adsorbed on site #1 in Fig. 2b, while carbon #6 is considered to be ORR active. The labels (1) to (6) correspond to the steps of the reaction sequence (1). 116
Figure 6.1.	(a) Schematic procedure for the fabrication of porous Si-N-C from reed waste; (b-c) TEM images of porous Si-N-C-6 min; (d) EDS spectrum of the area in Fig 6.1b. 134
Figure 6.2.	(a-b) N ₂ -adsorption/desorption isotherms of Si-N-C; (c) Surface area of Si-N-C-4 min, Si-N-C-6 min, and Si-N-C-8 min. 135
Figure 6.3.	(a) XPS survey spectra of Si-N-C-x min, (b) Element N and Si content in different Si-N-C-x min samples, (c-e) core level N 1s XPS spectrum of Si-N-C-x min, (f) content of different N configurations in Si-N-C-4min, Si-N-C- x min. 136
Figure 6.4.	(a) LSV curves, (b) comparison of the limiting current as a function of the half-wave potential for recently reported metal-free electrocatalysts in O ₂ -saturated 0.1

	M KOH at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ , rotation rate = 1600 rpm, (c) RDE polarization curves of the studied catalyst and Pt/C (inset Fig) before and after 5000 potential cycles in in O ₂ -saturated 0.1 M KOH, (d) discharge polarization curves and corresponding power density plots in a two-electrode rechargeable Zn-air battery, (e) galvanostatic discharge curves of Zn-air batteries at 20 mA cm ⁻² , (f) long-term galvanostatic discharge curves at 20 mA cm ⁻² of Zn-air batteries until complete consumption of the Zn anode. The specific capacity was normalized to the mass of consumed Zn.....	138
Figure 6.5.	(a) N K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES); (b) Si K-edge XANES; (c) the corresponding derivative of the Si K-edge XANES.	139
Figure 6.6.	(a) Si- and N-doped graphene structures considered in our calculations. Legend: C: gray, N: blue, Si: yellow. (b) Relative free energy of the catalytic reaction of the structure 4 for different potentials U. The first 6 reaction coordinates correspond to those of the catalytic sequence (6.3a-6.3e) while the last one is the result of the reaction (6.5) replacing the reaction (6.3e).....	141
Figure 6.S1.	TEM image of (a) porous Si-C from reed, (b) enlarged Si-N-C sample.....	144
Figure 6.S2.	Excitation emission matrix spectrum (EEMS) of Si-N-C-6 min.....	145
Figure 6.S3.	N ₂ -adsorption/desorption isotherms (a) of porous Si-C from reed, and its pore size distribution (b).....	145
Figure 6.S4.	The deconvoluted C 1s spectra of porous (a) Si-N-C-4 min, (b) Si-N-C-6 min, (c) Si-N-C-8 min.....	146
Figure 6.S5.	The deconvoluted N 1s spectra of porous N-C-6 min.....	146
Figure 6.S6.	Cyclic voltammograms of porous (a) Si-C, (b) Si-N-C-4 min, (c) Si-N-C-6 min, (d) Si-N-C-8 min,.....	147
Figure 6.S7.	LSV curves of Si-C before activation and Si-N-C-x min (x = 4, 6, 8) in O ₂ -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ , rotation rate = 1600 rpm.....	148
Figure 6.S8.	H ₂ O ₂ yield, of Si-C, Si-N-C-x min, Si-N-C-6 min-HF and commercial Pt/C in O ₂ -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ , rotation rate = 1600 rpm.....	148
Figure 6.S9.	Tafel plots of Si-N-C-6 min and Pt/C in O ₂ -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ , rotation rate = 1600 rpm.....	149

Figure 6.S10.	LSV comparison between using Pt as counter electrode and graphite rod as counter electrode in O ₂ -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s ⁻¹ , rotation rate = 1600 rpm.....	149
Figure 6.S11.	Relative free energy of the catalytic reaction of the 6 structures considered for different potentials U. The first 6 reaction coordinates correspond to those of the catalytic sequence (3a-3e) while the last one is the result of the reaction (5) replacing the reaction (3e).....	152
Figure 6.7.	Portion d'une feuille de graphène optimisée.	153
Figure 6.8.	Feuilles de graphène dopé. (a) Configuration A (dopage N); (b) configuration B (dopage Si).....	154
Figure 6.9.	Différents sites d'adsorption de O ₂ . (a) Configuration A. (b) Configuration B.	155
Figure 6.10.	Configurations avec dopage binaire. (a) Configuration 1; (b) configuration 2; (c) configuration 3.....	156
Figure 6.11.	Configurations avec dopage binaire. (a) configuration 4, (b) configuration 5, (c) configuration 6.....	157
Figure 6.12.	Sites possible d'adsorption de O ₂ pour les configurations 1 à 6 (respectivement a-f).....	158
Figure 6.13.	Adsorption de O ₂ de coté sur le silicium.	158
Figure 6.14.	Adsorption de HOO sur les configurations 1, 2, et 3 (respectivement a, b, c). .	160

Liste des tableaux

Tableau 3.1.	Volume of the cell in Å ³ for S-DFT and vdW-DF at 0 K and 300 K. The vdW-DF results were calculated using the BH functional [36]. The measured values are from [22]. Numbers in parentheses represent the relative deviation with respect measurements. Tableau 3.1. Volume of the cell in Å ³ for S-DFT and vdW-DF at 0 K and 300 K. The vdW-DF results were calculated using the BH functional [36]. The measured values are from [22]. Numbers in parentheses represent the relative deviation with respect measurements.	91
Tableau 3.2.	Lattice parameters a, b and c of the unit cell in Å (first three rows) and angles α, β and γ in degrees (fourth row). The vdW-DF was calculated using the BH functional [36]. The measured values are from [22].	100
Tableau 4.1.	Longueur de liaison caractéristique des deux molécules Fe(phen) ₃ & Cu(phen) ₃	85
Tableau 4.2.	Énergie de liaison des plans des molécules (calcul QMD).	86
Tableau 4.3.	Énergie de liaison en eV des plans de la molécule Cu(phen) ₃ (calcul CMD).	90
Tableau 5.1.	Binding energies of the fluorine adsorbates for the structures shown in Fig. 5.3.	109
Tableau 5.2.	Binding energies in eV for a single F adsorbed on Fe (Fe–F), for each F adsorbed on Fe on both sides of the carbon layer (F–Fe–F), and for O ₂ adsorbed on Fe (Fe–O ₂) for the structures shown in Fig. 5.1.	109
Tableau 6.S1.	N ₂ adsorption/desorption analysis of selected samples.	149
Tableau 6.S2.	Summary of element contents of the different Si-N-C catalysts.	150
Tableau 6.S3.	Summary of different N configuration contents of different Si-N-C catalysts.	150
Tableau 6.S4.	Calculated binding energy E _b of O ₂ on the Si atom, relative formation energy ΔE _f and threshold overpotential U ₀ producing a descending relative free energy, assuming the reaction (5), for the six structures considered.	151
Tableau 6.S5.	Electrochemical parameters for Si/N/C samples.	151

Liste des abréviations

MOF	<i>Metal Organic Framework</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
QMD	<i>Quantum Molecular Dynamics (français : Dynamique Moléculaire Quantique)</i>
CMD	<i>Classical Molecular Dynamics (français : Dynamique Moléculaire Classique)</i>
PGM	<i>Platinum Group Metals</i>
PEMFC	<i>Proton-exchange membrane fuel cells</i>
ROH	<i>Réaction d'oxydation d'hydrogène</i>
RRO	<i>Réaction de réduction de l'oxygène</i>
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
LAMMPS	<i>Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator</i>
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>

CHAPITRE 0

INTRODUCTION GÉNÉRALE

0.1. Introduction

Une pile à combustible est un appareil qui génère de l'électricité par réaction chimique. C'est l'une des meilleures sources d'énergie propre et alternative aux sources d'énergie polluantes. Les réactions chimiques ont lieu au niveau de deux électrodes appelées, respectivement, l'anode et la cathode. De plus, chaque pile à combustible contient un électrolyte, qui est un composant qui transporte les particules chargées (ions) d'une électrode à une autre et bloque les électrons. La pile contient également des catalyseurs capables d'accélérer les réactions au niveau des électrodes. Le fonctionnement de la pile à hydrogène repose sur les principales réactions suivantes : la réaction d'oxydation de l'hydrogène ROH (équation 0.1) et la réaction de réduction de l'oxygène RRO (équation 0.2). Cela permet de produire de l'électricité et de l'eau (équation 0.3).



Il existe plusieurs types de piles à combustible. Un exemple est la pile à combustible alcaline fonctionnant à l'hydrogène et à l'oxygène comprimé. Dans ce type de pile, une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) est utilisée dans l'eau comme solution électrolytique pour assurer le transport des ions OH⁻ en milieu alcalin. Ces batteries étaient utilisées dans des engins spatiaux (comme Apollo) pour fournir de l'électricité et de l'eau potable.

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont les plus connues et les plus utilisés. Ces cellules fonctionnent avec un électrolyte polymère sous la forme d'une fine plaque perméable. Elles peuvent fonctionner à basse température, ce qui rend leur utilisation générale possible, comme dans les maisons, les voitures, les bus, etc. Les PEMFC nécessitent un bon catalyseur pour pouvoir produire de l'électricité en continu pendant une période de temps considérable. Le platine est considéré jusqu'à présent comme le meilleur catalyseur au niveau des électrodes, mais ce matériau est cher et rare, ce qui rend la fabrication des piles à combustible très coûteuse. Plusieurs sortes de piles ont été inventées depuis la réalisation du premier modèle de

laboratoire en 1838 par William Grove et du premier modèle commercial développé par Francis Thomas Bacon en 1932.

Nous allons maintenant expliquer le fonctionnement de la pile à combustible selon la figure 0.1 en prenant compte des réactions (0.1), (0.2) et (0.3).

Dans un premier temps, l'hydrogène injecté atteint l'anode, où se déroule le processus d'oxydation, pour se débarrasser de ses électrons et se transformer en ion H^+ (anion) suivant la réaction (0.1). Les anions voyagent à travers l'électrolyte, tandis que les électrons empruntent le circuit extérieur pour sortir progressivement de l'anode. Dans un deuxième temps, les électrons et les anions atteignent l'autre côté de la pile où se trouve la cathode. À cet endroit pénètrent les molécules d'oxygène, qui interagissent avec les électrons jusqu'à la formation des cations O^{2-} selon la réaction (0.2). Ensuite, ces cations et les anions hydrogène se rencontrent et interagissent selon la réaction (0.3) pour former de l'eau H_2O . Une molécule d'oxygène O_2 peut donner deux molécules d'eau. Quatre ions hydrogène et quatre électrons sont nécessaires pour compléter la réaction. Il est à noter que ce que ce mécanisme s'applique aux milieux acides.

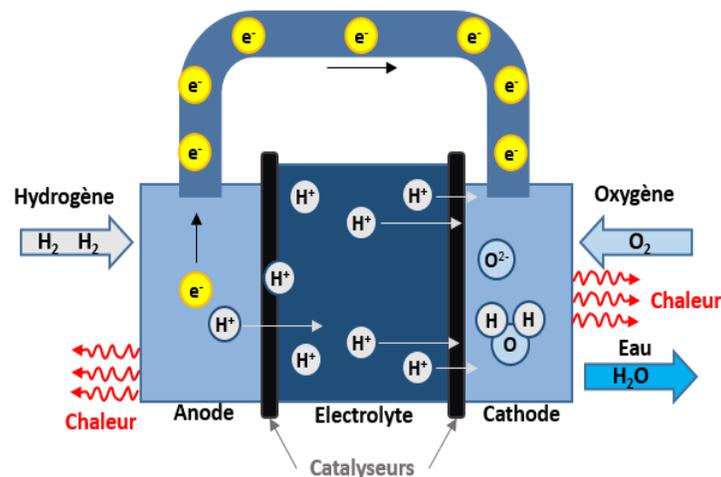


Figure 0.1. Schéma représentatif d'une pile à combustible.

Comme le montre la figure 0.1, ces réactions dépendent de la présence d'un catalyseur, car elles ne sont pas capables de fonctionner d'une manière spontanée (ou fonctionnent très lentement) à basse température. Il s'agit d'un composant plan qui se fixe sur l'anode et la cathode, et est capable de catalyser les réactions (0.1) et (0.3) sans affecter le déroulement du mécanisme de la pile. Le

catalyseur est donc essentiel pour générer de l'électricité à basse température. Dans cette gamme, le platine est un catalyseur de premier ordre, tant à l'anode qu'à la cathode, pour sa capacité à activer les mécanismes des piles à combustible. Cependant, son prix élevé, dû à sa rareté et à la difficulté de son extraction, rendent son utilisation généralisée difficile et coûteuse. Sur cette base, les chercheurs dans le domaine de l'énergie et des matériaux se concentrent sur la recherche de solutions alternatives, c'est-à-dire de trouver de nouveaux matériaux de faible coût et ayant une efficacité proche ou égale à celle du platine. Dans ce contexte, les recherches ont prouvé que des matériaux à base de carbone d'azote et de fer (dénnotés Fe/N/C) peuvent avoir une activité catalytique comparable à celles du platine et donc être potentiellement de bons candidats pour remplacer ce dernier pour la catalyse de la RRO [37,38]. À cet égard, certaines publications ont montré que des composés métallo-organiques peuvent être utilisés pour produire des catalyseurs du type Fe/N/C [38]. Mais d'un autre côté, la fabrication de ces catalyseurs reste un défi évident, car il est possible que le coût de fabrication des composés métallo-organiques soit encore trop élevé pour une utilisation généralisée.

De cette logique vient le contexte de ce travail dans lequel nous avons étudié les propriétés des composés métallo-organiques et leur synthèse par mécanochimie. Ensuite, nous discutons de leur rôle dans la fabrication de catalyseurs par l'intermédiaire d'un processus de pyrolyse en présence de molécules similaires à la ferroïne. Enfin, nous étudions les performances des sites catalytiques ainsi produits pour la RRO.

0.2. Les composés métallo-organiques

0.2.1. Définition

Les composés métallo-organiques, nommées en anglais *Metal Organic Frameworks* (MOFs), sont des matériaux poreux cristallins hybrides organiques et inorganiques. Ils consistent en un réseau régulier d'ions métalliques chargés positivement et entourés de molécules organiques [1]. Les ions métalliques forment des nœuds qui relient les bras de ces derniers entre eux (sous forme de ponts) pour former une structure répétitive en forme de cage (figure 0.2) [2]. En raison de cette structure creuse, les MOFs ont une surface interne particulièrement grande [2,3]. Certaines de ces structures possèdent une densité surfacique élevée, plus de 7000 mètres carrés par gramme [4]. Autrement dit, si nous déployions la surface du matériau contenu dans une cuillère à café (environ 1 gramme de solide), cela couvrirait un terrain de football entier.

Les MOFs offrent une diversité structurelle unique qui les distinguent d'autres matériaux poreux en cela qu'il s'agit de matériaux poreux cristallins qui sont constitués de composants organiques et inorganiques dans une structure en réseau périodique rigide. De plus, ils démontrent une grande diversité dans la topologie, la géométrie, la dimension et la fonctionnalité chimique du réseau. Cela permet de contrôler la topologie, la porosité et la fonctionnalité de la structure plus aisément que dans les matériaux poreux conventionnels tels que les zéolithes purement inorganiques.

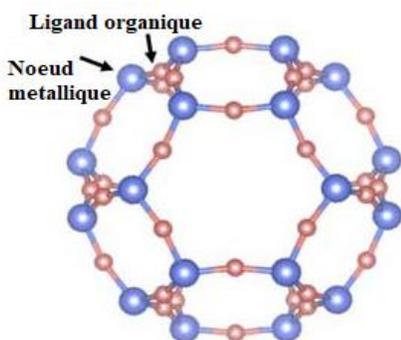


Figure 0.2. Illustration schématique d'un MOF.

Les concepts chimiques simples qui permettent la synthèse et l'utilisation des MOFs sont encore plus surprenants que leur large applicabilité. Nous allons expliquer dans ce chapitre les différents concepts et méthodes de synthèse des MOFs.

0.2.2.Histoire des MOFs

D'une manière générale, les propriétés physicochimiques des matériaux sont régies par les effets synergiques des structures et des compositions. Les MOFs sont des exemples fascinants de la façon dont des matériaux à structure creuse peuvent fournir une variété de caractéristiques avantageuses. Parmi ces dernières on compte, le grand rapport surface/volume et la faible densité.

Depuis longtemps les MOFs attirent l'attention des scientifiques, surtout les chimistes et les spécialistes des matériaux. La grande majorité des travaux concernent les façons de préparer ces matériaux. Cependant, la synthèse contrôlée de matériaux poreux ayant des structures creuses, et complexes continue de constituer un défi pour les scientifiques. Ce sujet est devenu un domaine de recherche en pleine expansion depuis la fin des années 1990, après le développement de ce type de

matériau par le groupe d'Omar Yaghi de l'UC Berkeley, dans leur travail de pionnier [17]. Depuis cette date, plus de 20,000 MOFs ont été synthétisés.

0.2.3.Applications des MOFs

Les MOFs ont été utilisées dans plusieurs champs d'applications, comme par exemple : la séparation des gaz [5-10], la filtration de l'eau [5-10], la fabrication de produits thérapeutiques [11], le recyclage du CO₂ [12-14], les cellules photovoltaïques [15], les électrodes au lithium-ion, et le stockage à haute capacité de l'hydrogène [16], du méthane [12], et du CO₂ [12-14].

En plus de ces applications directes, les MOFs ont été utilisés comme précurseurs pour la construction de matériaux fonctionnels organiques tels que les matériaux carbonés, ainsi que les composés inorganiques à base de métaux et leurs composites [18].

Actuellement, les matériaux carbonés suscitent beaucoup d'intérêt pour leurs nombreuses applications comprenant l'adsorption, la catalyse, les batteries, les piles à combustible, les super-condensateurs et l'imagerie médicale. Il existe une grande variété d'approches pour la préparation de ces matériaux carbonés. Parmi elles, la carbonisation directe à partir de précurseurs organiques. Il s'agit de la méthode la plus fréquemment utilisée pour préparer des carbones nano-poreux en raison de sa flexibilité et de sa simplicité [19]. En général, ces matériaux présentent cependant certains inconvénients, tels que de faibles surfaces, des structures désordonnées et des tailles non uniformes, ce qui limite considérablement leurs applications. Or les chercheurs ont découvert que les matériaux en carbone dérivés de MOFs pouvaient surmonter ces limitations [19,20].

0.2.4.Synthèse des MOFs

0.2.4.1. La technique du fraisage mécanique (mécanochimie)

La technique du fraisage mécanique, que nous appellerons mécanochimie par la suite, est l'une des méthodes les plus innovantes et performante pour la synthèse des MOFs [21]. Elle a été utilisée dans de nombreux travaux en partie parce qu'elle permet un coût de fabrication beaucoup moins élevé et constitue un procédé plus écologique que d'autres méthodes de synthèse. Nous expliquons dans ce paragraphe le concept fondamental de cette technique.

Il s'agit d'une technique qui est une descendante directe de la technique d'alliage mécanique, inventée à la fin des années 1960 par John Benjamin [22]. Cette technique implique le broyage à billes dans lequel un mélange de poudres placé dans un broyeur est soumis à des collisions à haute

énergie provenant de billes agitées dans le broyeur (figure 0.3). Le broyage à billes à haute énergie offre des conditions différentes de celles où les réactions chimiques ont généralement lieu, soit en modifiant la réactivité des solides broyés, soit en induisant des réactions chimiques au cours du broyage.

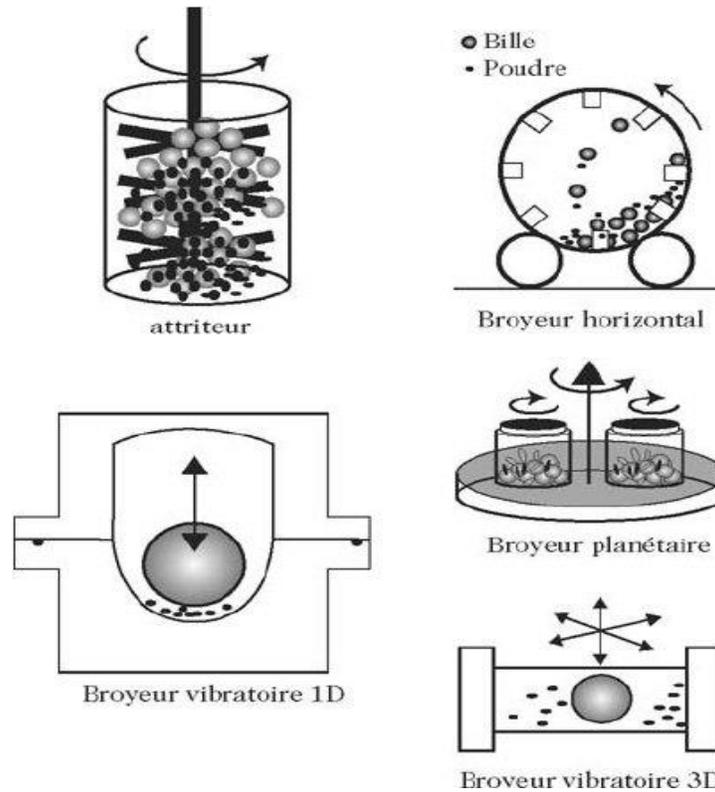


Figure 0.3. Cinq modèles de broyeurs utilisés dans la technique de fraisage mécanique (réaction de mécano-chimie) [23].

Dans la technique d'alliage mécanique, une réaction accompagne le processus pour synthétiser les nanoparticules de métal, d'oxyde ou de métal complexe voulus. Les composants de ce procédé comprennent les matériaux précurseurs, par exemple un métal, un alliage ou des mélanges de poudres (oxydes, carbonates, sulfates, chlorures, fluorures et hydroxydes), des réactifs appropriés pour aider ou compléter la réaction à l'état solide afin de générer la composition souhaitée du nanomatériau, des agents modifiant la surface (par exemple, un acide carboxylique ou d'autres acides), et des solutions de contrôle de processus telles que l'acide stéarique ou le toluène. Les produits finaux ont généralement une large distribution granulométrique et une forme variable, contiennent des impuretés et des défauts, et sont donc principalement utilisés pour les matériaux en vrac nano-grainés ou les nano-composites.

Le traitement mécanique peut être utilisé pour obtenir des phases cristallines métastables, c'est-à-dire des phases qui ne peuvent être atteintes à l'équilibre qu'en utilisant des températures et / ou des pressions élevées, ainsi que des phases amorphes à partir de phases cristallines stables à la température et à la pression ambiantes. Dans la (figure 0.3) nous montrons cinq modèles de broyeurs qui peuvent être utilisés dans cette technique.

La mécanochemie a été utilisée en particulier par le groupe du professeur Tomislav Friščić de l'Université McGill dans la majorité de leurs publications concernant la synthèse des MOFs. Ce groupe a collaboré avec l'INRS pour synthétiser des catalyseurs pour la RRO utilisant différents MOFs. Dans ce travail nous essayons de comprendre au moyen de modèles numériques les séquences de transformation des MOFs qui ont été synthétisés par mécanochemie dans les laboratoires de l'Université McGill (chapitre 3)

0.2.4.2. Technique de synthèse par réaction chimique spontanée

En plus de la technique de la mécanochemie, les MOFs peuvent être synthétisés par des techniques impliquant des réactions chimiques spontanées. Comme mentionné précédemment, les MOFs sont composés d'atomes métalliques et de ligands organiques qui forment une structure cristalline hautement poreuse et interconnectée. Pour synthétiser une structure aussi complexe et ordonnée, tout ce que nous devons faire est de jeter un sel métallique et un ligand organique dans un simple solvant organique, et d'attendre. Après séparation par centrifugation ou filtration, on se retrouve avec nos cristaux de MOFs.

À titre d'exemple, nous pourrions utiliser le nitrate de zinc et le 2-méthylimidazole (HmeIm) (figure 0.4), comme sel métallique et ligand organique, respectivement, le di-méthyl formamide (DMF) comme solvant organique et appliquer un chauffage à 140 °C pendant 24 heures. Cette procédure de synthèse particulière conduirait à la formation d'un cadre imidazole zéolitique (ZIF) [24].

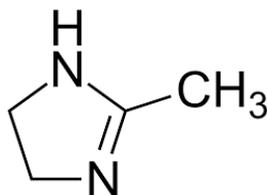


Figure 0.4. Schéma d'un ligand 2-méthylimidazole (HMeIm) permettant la création d'un ZIF lors d'un chauffage à 140°C.

Au fil du temps, cette méthode de synthèse, déjà simple, a été améliorée de sorte que les MOFs peuvent désormais être synthétisés sans solvant, à basses températures et durant des périodes de temps plus courtes, dans des solutions aqueuses. Malgré ces améliorations, cette technique reste limitée en termes d'efficacité de synthèse de divers MOFs et son coût reste relativement élevé.

0.2.5. Propriétés

La propriété la plus remarquable des MOFs est peut-être leur surface considérablement élevée, qui peut aller de 1500 à 7000 m²/g [4]. Par comparaison, le graphène admet une surface théorique de 2630 m²/g [25]. Cette surface élevée résulte de la distribution ordonnée de cavités de pores, la majorité des diamètres de pores étant inférieurs à 1 nm (figure 0.5). On peut donc facilement compter le nombre d'atomes qui pourraient entrer à l'intérieur de ces pores.

Une autre caractéristique des MOFs est leur haut degré d'adaptabilité [26]. Cette adaptabilité des propriétés (taille et distribution des pores, taille de la cavité, sélectivité d'adsorption) a permis à leur modèle de synthèse d'être appliqué à une grande variété de métaux, tels que le zirconium, l'aluminium, le zinc, le cuivre et même les MOFs à base de plusieurs métaux [27]. En effet, c'est souvent ainsi que de nouveaux MOFs sont découverts. C'est le cas par exemple des topologies ZIF-8 et RHO qui sont à base de zinc et qui partagent un lieu organique commun. Le changement du ligand peut également être utilisé pour modifier la distribution des pores, la taille des cavités, les propriétés mécaniques, etc.

Étant donné que de tels cadres métalliques organiques se forment par des interactions covalentes et dipolaires entre leurs nœuds métalliques et les lieux organiques, nous pouvons prévoir que ces structures sont assez stables chimiquement. En effet, il a été démontré que les MOFs ont une stabilité thermique et chimique élevée (bien que certaines modifications soient nécessaires pour les rendre stables en milieu humide) [28]. Cette stabilité est également liée à leur résistivité généralement élevée et à leur large bande interdite (> 5 eV), bien que la découverte de MOFs conducteurs soit un domaine de recherche en cours, particulièrement intéressant pour le photovoltaïque et les batteries.

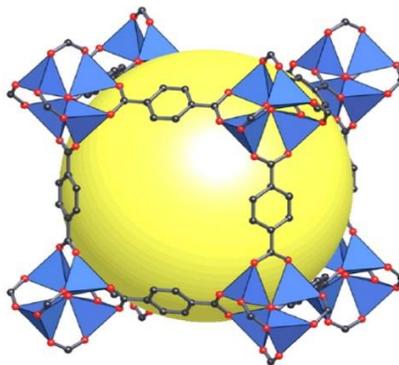


Figure 0.5. Représentation schématique de MOF-5 ($Zn_4(O)(BDC)_3$), dont la maille élémentaire renferme une grande cavité, indiquée par une sphère jaune de diamètre 18.5 Å [17].

0.3. Catalyseurs sans PGMs : une alternative du platine

Des catalyseurs sans métaux du groupe du platine (PGMs) comme alternative au Pt représenteraient une avancée fondamentale pour la commercialisation des dispositifs PEMFC. À cet égard, il faut considérer que la charge de Pt dans les PEMFC est généralement plus élevée sur la cathode que sur l'anode. En effet, dans l'environnement acide de la PEMFC, la cinétique de la ROH sur le Pt est beaucoup plus rapide que la RRO. Par conséquent, environ 5 à 10 fois plus de Pt est nécessaire à la cathode qu'à l'anode, et pour cette raison la recherche se concentre principalement sur les catalyseurs sans PGMs pour la RRO [29]. Parmi les différents types de catalyseurs sans PGMs pour la RRO, les plus prometteurs sont à base de carbone, il s'agit des matériaux contenant des fonctionnalités de métal de transition et de l'azote, ci-après dénommés M/N/C où M est un métal de transition (par exemple, Fe, Co, Mn). Les ensembles actifs présents sur ces catalyseurs sont indiqués par M/N_x/C, où x indique le nombre d'atomes de N coordonnant le métal. Par exemple x = 4 pour une coordination pyridinique dans un seul plan graphitique ou aux bords de deux plans graphitiques seulement reliés par l'atome métallique [30,31].

Les catalyseurs M/N/C attirent une attention croissante en raison de leur activité prometteuse pour la RRO, ainsi que de la disponibilité de précurseurs abondants et peu coûteux pour leur synthèse [32]. En 1964, il a été démontré que les molécules macrocycliques métallisées pouvaient agir comme électro-catalyseurs pour la RRO [33]. Cependant, leur stabilité en milieu acide est mauvaise en raison de leur décomposition dans ce milieu. Par la suite, il a été découvert que la soumission de ces molécules à un traitement thermique à haute température (700–1100 °C) en atmosphère inerte augmentait à la fois leur activité et leur stabilité en milieu acide [34].

Pendant le traitement thermique, une carbonisation a lieu. Avec l'incorporation simultanée de N et d'atomes métalliques dans la matrice carbonée, il est possible de former des groupements M/N_x/C actifs et plus stables [35]. Par la suite, il a été découvert qu'en raison de la modification de la structure survenant pendant la pyrolyse, l'utilisation des macrocycles métallisés n'était pas strictement requise. Les matières actives du point de vue catalytique peuvent être obtenues par pyrolyse d'une grande variété de précurseurs chimiques, à la condition que soient présents une source de carbone (support de carbone, molécule organique, polymère), une source d'azote (molécules organiques, polymère ou gaz réactif comme NH₃) et une source de métal de transition actif (par exemple un sel) [36].

0.4. L'utilité de la pyrolyse des MOFs dans la fabrication de catalyseurs efficaces pour la RRO

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les MOFs ont des caractéristiques qui favorisent leur utilisation dans de nombreux domaines, en particulier la fabrication de catalyseurs. Son utilisation dans cette industrie se généralise, d'autant plus que le coût de fabrication de cette structure est considéré comme peu onéreux, bien entendu si la méthode de la mécano-chimie est utilisée dans sa fabrication. Dans ce contexte de fabrication de catalyseurs en utilisant des MOFs, le groupe de Jean-Paul Dodelet de l'INRS est un pionnier, puisqu'il a été parmi les premiers à mettre en place cette technique. En effet, le groupe de l'INRS a, en 2009, réussi à produire des catalyseurs à base de carbone, avec des sites actifs contenant des cations de fer entourés par des fonctions azote pyridiniques dans les pores des plaques de graphite. Ils ont constaté que l'augmentation la plus importante de la densité des sites catalytiques était obtenue lorsqu'un mélange de support de carbone, de phénantroline et d'acétate de fer était broyé avec des billes, puis pyrolysé deux fois, d'abord dans l'argon, puis dans l'ammoniac [37].

Sur cette lancée, le même groupe est apparu avec une nouvelle idée deux ans plus tard. Elle a consisté à utiliser, pour la première fois, un MOF du type ZIF avec de l'acétate de fer et de la phénantroline pour produire un catalyseur contenant du carbone, de l'azote et du fer (Fe/N/C) [38]. Et ils ont prouvé que ce dernier présente une activité catalytique proche de celle du platine. Ces travaux ont été publiés en 2011 dans la revue *Nature Communication*. Et depuis ce temps, il a trouvé une popularité considérable puisqu'il a atteint à 899 citations à ce jour, ce qui indique l'intérêt de l'idée.

Dans cet article [38], il a été expliqué comment les MOFs sont utilisés comme hôte pour les précurseurs de fer et d'azote pour fabriquer des catalyseurs Fe/N/C. Le MOF utilisé dans cette étude a été spécifiquement le zéolithe imidazole ZIF-8. Ces structures ont la propriété d'avoir une grande surface Brunauer-Emmett-Teller (BET), en plus de la propriété d'isolation électrique avant traitement à haute température, ainsi qu'une température de décomposition d'environ 500 °C. Le choix s'est porté sur ce MOF en raison de sa forte teneur en azote, de sa porosité et donc de sa grande surface. Ces deux facteurs sont essentiels à l'activité des catalyseurs Fe/N/C pour la RRO.

Les catalyseurs à base de Fe pour les PEMFC que nous considérerons dans cette thèse ont été préparés à partir d'un mélange de ZIF sous forme de poudre, de 1.10-phénantroline et d'acétate de fer. Le mélange a été broyé au boulet, ensuite pyrolysé deux fois, d'abord dans de l'argon à 1050°C, puis dans l'ammoniac à 950°C. Les catalyseurs ainsi produits ont été introduits au niveau de la cathode ce qui a permis de produire une densité de puissance comparable à celle d'une cathode à base de platine. Son activité est plus élevée que celle des autres catalyseurs Fe/N/C fabriqués antérieurement pour la réduction de l'oxygène dans une PEMFC. Ce catalyseur possède une surface de micropore particulièrement grande, ce qui serait la cause de son rendement catalytique important. Aussi le procédé de fabrication de ce catalyseur contribuerait à ses bonnes performances.

Plusieurs recherches autant théoriques qu'expérimentales ont été effectuées depuis dans le but de comprendre le fonctionnement de ces catalyseurs à base de fer et de carbone pour les PEMFC [39].

0.5. Composition de la thèse

Cette thèse porte sur la modélisation de trois aspects des catalyseurs utilisés pour la RRO dans les piles à combustible : (1) la synthèse des MOFs par mécano-chimie, (2) la pyrolyse des MOFs en présence de précurseurs à base de fer et de cuivre pour la synthèse de catalyseurs pour la RRO, et (3) les performances des catalyseurs pour la RRO en milieux acide (fabriqués à partir de MOFs) et alcalin.

Dans la première partie de ce travail, nous présentons brièvement les techniques de calcul utilisées, à savoir la théorie de la fonctionnelle de densité, ou DFT (chapitre 1), et la dynamique moléculaire, ou DM (chapitre 2). La suite de la thèse porte sur les résultats originaux obtenus.

Premièrement (chapitre 3), nous nous intéressons aux MOFs synthétisés par mécano-chimie. Nous essayons de comprendre la séquence temporelle d'apparition d'une catégorie de MOFs, notamment

des ZIFs formés à partir de deux ligands, nommément le 2-méthyleimidazole (HMeIm) et le 2-ethylimidazole (HEtIm). Cette étude nous conduit à établir des critères qui pourront servir à la prévision des MOFs pouvant être synthétisés par mécanochemie. Ceci a été réalisé au moyen de calculs de DFT et de DM quantique et classique.

Ensuite (chapitre 4), nous mettons l'accent sur le rôle des ZIFs dans la fabrication des catalyseurs à base de carbone suite à une pyrolyse en présence de précurseurs organométalliques. Au moyen de la DM, nous simulons la réaction de pyrolyse pour deux ZIFs poreux, le SOD-HMeIm et le RHO-HEtIm, combinés avec un composant métallique, notamment la molécule de ferroïne $\text{Fe}(\text{phén})_3$ (plus spécifiquement $\text{Fe}^{2+} + 3 \times \text{orthophénantroline}$) et son équivalent à base de cuivre, le $\text{Cu}(\text{phén})_3$. Nous montrons que la réaction de pyrolyse permet de créer des catalyseurs à base de carbone dopé de type $\text{M}/\text{N}_x/\text{C}$, où M est l'atome métallique, que nous supposons être similaires à ceux qui sont synthétisés et utilisés au laboratoire.

Dans la dernière partie de la thèse (chapitres 5 et 6), nous nous intéressons aux catalyseurs pour la RRO tels que ceux synthétisés par la pyrolyse des MOFs en présence de précurseurs à base de fer. Nous calculons d'abord (chapitre 5) la viabilité de plusieurs configurations de catalyseurs de type $\text{Fe}/\text{N}_x/\text{C}$ et N_x/C , puis nous étudions l'influence de la fluoration sur ces catalyseurs dans le but de confronter notre représentation de la structure atomique des catalyseurs et des étapes du processus catalytique avec les résultats expérimentaux récents obtenus à l'INRS. Ces catalyseurs sont caractérisés par leur fonctionnement dans un milieu acide. Ensuite, nous nous intéressons à un type très différent de catalyseur fonctionnel dans un milieu alcalin (chapitre 6). Il s'agit d'un plan de graphène dopé avec l'azote et le silicium. Ce travail a fait l'objet d'une collaboration étroite expérience-modélisation.

Références

- [1] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *Pure and Applied Chemistry* 2013, **85**, 1715.
- [2] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2002, **295**, 469.
- [3] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2003, **300**, 1127.
- [4] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 15016.
- [5] S. Kaskel, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH, New York, 2002, vol. **2**, pp. 1190–1249.
- [6] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angewandte Chemie International Edition* 2004, **43**, 2334.
- [7] X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science* 2004, **306**, 1012.
- [8] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.* 2003, 2976.
- [9] C. Wang, P. Cheng, Y. Yao, Y. Yamauchi, X. Yan, J. Li, J. Na, *Journal of Hazardous Materials* 2020, **392**, 122164.
- [10] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 2005, **38**, 176.
- [11] C. Tamames-Tabar, A. García-Márquez, M. J. Blanco-Prieto, C. Serre, P. Horcajada, In *Bio- and Bioinspired Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2014, pp. 83–112.
- [12] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* 2010, **43**, 58.
- [13] T. L. Maesen. M., B. Marcus. In: *Introduction to Zeolite Science and Practice*. van Bekkum H., Flanigen E. M., Jacobs P. A., Jansen J. C., editors. Amsterdam: Elsevier; 2001. pp. 1–9.
- [14] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* 2006, **103**, 10186.
- [15] K. Sasitharan, D. G. Bossanyi, N. Vaenas, A. J. Parnell, J. Clark, A. Iraqi, D. G. Lidzey, J. A. Foster, *J. Mater. Chem. A* 2020, **8**, 6067.
- [16] R. Zhao, Z. Liang, R. Zou, Q. Xu, *Joule* 2018, **2**, 2235.

- [17] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* 1999, **402**, 276.
- [18] B. Y. Guan, Y. Lu, Y. Wang, M. Wu, X. W. (David) Lou, *Advanced Functional Materials* 2018, **28**, 1706738.
- [19] L. Oar-Arteta, T. Wezendonk, X. Sun, F. Kapteijn, J. Gascon, *Mater. Chem. Front.* 2017, **1**, 1709.
- [20] B. N. Bhadra, A. Vinu, C. Serre, S. H. Jhung, *Materials Today* 2019, **25**, 88.
- [21] J. L. Howard, Q. Cao, D. L. Browne, *Chem. Sci.* 2018, **9**, 3080.
- [22] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 2001, **46**, 1.
- [23] E. Gaffet, G. Le Caër, In *Nanomaterials and Nanochemistry* (Eds.: Bréchnignac, C.; Houduy, P.; Lahmani, M.), Springer, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 455–471.
- [24] C. Yang, *Metal Organic Frameworks — A Brief Introduction*, Jun 2018. https://medium.com/@charlesyang_32909/
- [25] S. Gadipelli, Z. X. Guo, *Progress in Materials Science* 2015, **69**, 1.
- [26] S. Hamad, N. C. Hernandez, A. Aziz, A. R. Ruiz-Salvador, S. Calero, R. Grau-Crespo, *J. Mater. Chem. A* 2015, **3**, 23458.
- [27] W. L. Queen, M. R. Hudson, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. I. Gonzalez, J. S. Lee, D. Gygi, J. D. Howe, K. Lee, T. A. Darwish, M. James, V. K. Peterson, S. J. Teat, B. Smit, J. B. Neaton, J. R. Long, C. M. Brown, *Chem. Sci.* 2014, **5**, 4569.
- [28] Y. Ming, J. Purewal, J. Yang, C. Xu, R. Soltis, J. Warner, M. Veenstra, M. Gaab, U. Müller, D. J. Siegel, *Langmuir* 2015, **31**, 4988.
- [29] L. Osmieri, *ChemEngineering* 2019, **3**, 16.
- [30] U. I. Kramm, M. Lefèvre, N. Larouche, D. Schmeisser, J.-P. Dodelet, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 978.
- [31] J. Li, F. Jaouen, *Current Opinion in Electrochemistry* 2018, **9**, 198.
- [32] Q. Jia, N. Ramaswamy, H. Hafiz, U. Tylus, K. Strickland, G. Wu, B. Barbiellini, A. Bansil, E. F. Holby, P. Zelenay, S. Mukerjee, *ACS Nano* 2015, **9**, 12496.
- [33] R. Jasinski, *Nature* 1964, **201**, 1212.
- [34] Y. Kiros, *Int. J. Electrochem. Sci.* 2007, **2**, 16.
- [35] L. Osmieri, A. Monteverde Videla, M. Armandi, S. Specchia, *International Journal of Hydrogen Energy* 2016, **41**.
- [36] Monteverde Videla, A.H.A.; Osmieri, L.; Specchia, S. Non-noble metal (NNM) catalysts for fuel cells: Tuning the activity by a rational step-by-step single variable evolution. In *Electrochemistry of N₄ Macrocyclic Metal Complexes: Volume 1: Energy*, 2nd ed
- [37] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* 2009, **324**, 71.

- [38] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, *Nature Communications* 2011, **2**, 416.
- [39] Y. Li, X. Liu, L. Zheng, J. Shang, X. Wan, R. Hu, X. Guo, S. Hong, J. Shui, *J. Mater. Chem. A* 2019, **7**, 26147.

CHAPITRE 1

THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

1.1. Introduction

En science des matériaux, nous pouvons utiliser des modèles théoriques pour étudier les propriétés des cristaux. Cette étude se réalise à partir d'un groupe d'atomes non équivalents et dont on peut décrire les différentes interactions possibles. Nous parlons dans ce cas d'une maille élémentaire contenant un maximum d'informations sur la symétrie du cristal.

Cette étude peut être basée sur deux approches :

- L'approche quantique : il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger aux valeurs propres pour les électrons et trouver l'état fondamental du système.
- L'approche classique : il s'agit de résoudre les équations du mouvement des atomes et minimiser les différentes forces qui s'exercent entre ces derniers afin d'établir l'équilibre du système (chapitre 2).

1.2. Équation de Schrödinger et approximation de Born-Oppenheimer

On considère un système constitué d'un ensemble de noyaux et d'électrons en interaction. Nous savons que tout état stationnaire d'un système quantique est décrit par une fonction d'onde Ψ , qui représente une fonction propre de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

où H représente l'hamiltonien du système composé de n noyaux et de N électrons :

$$H = T_e(\{p\}) + V_{ee}(\{r\}) + V_{en}(\{r\}, \{R\}) + T_n(\{P\}) + V_{nn}(\{R\}) \quad (1.2)$$

Les variables qui apparaissent dans cette expression sont définies comme suit :''

- T_e : énergie cinétique des électrons
- T_n : énergie cinétique nucléaire
- V_{ee} : interaction électrons-électrons
- V_{nn} : interaction noyaux-noyaux

- V_{en} : interaction électrons-noyaux
- $\{p\}$: impulsions des $3N$ électrons
- $\{r\}$: positions des $3N$ électrons
- $\{P\}$: impulsions des $3n$ noyaux
- $\{R\}$: positions des $3n$ noyaux

Il est entendu ici que p , r , P et R sont des quantités vectorielles. Sachant que la masse des électrons est beaucoup plus faible que la masse des noyaux (le rapport entre la masse de l'électron et du proton étant $m_e/m_p \approx 1/1830$), nous pouvons supposer que les électrons répondent instantanément au mouvement des noyaux. C'est l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer. La fonction d'onde peut s'écrire sous la forme suivante :

$$\Psi(\{r\}, \{R\}) = \chi(\{R\})\phi(\{r\}, \{R\}) \quad (1.3)$$

où $\chi(\{R\})$ est la fonction d'onde des noyaux et $\phi(\{r\}, \{R\})$ est la fonction d'onde des électrons pour des atomes fixés à la position $\{R\}$. L'équation de Schrödinger est alors résolue pour un ensemble de positions fixes des noyaux. Par conséquent, nous pouvons écrire le système d'équation suivant :

$$[T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}]\phi(\{r\}, \{R\}) = E(\{R\})\phi(\{r\}, \{R\}) \quad (1.4)$$

$$[T_n + E(\{R\})]\chi(\{R\}) = E'\chi(\{R\}) \quad (1.5)$$

où $E(\{R\})$ est une fonctionnelle d'énergie électronique qui définit la surface d'énergie potentielle des noyaux, dite de Born-Oppenheimer. Cette approximation adiabatique est une étape primordiale pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Nous allons utiliser dans ce qui suit le système d'unités atomiques $e = \hbar = m_e = 1$.

1.3. Éléments de base et fondements de la DFT

1.3.1. Approximation de Hatree-Fock

En se basant sur l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à l'échelle des électrons. Néanmoins le calcul reste toujours complexe, surtout pour un système à plusieurs électrons. Nous savons que l'équation de Schrödinger n'admet pas de solution analytique pour les systèmes comportant plusieurs électrons. En effet, la description des interactions entre les électrons rend la tâche difficile. Pour contourner ces difficultés, nous

pouvons nous placer dans un potentiel de champ moyen dans lequel chaque électron évolue dans un potentiel effectif généré par les noyaux et les autres électrons (théorie du champ moyen). On peut donc écrire la fonction d'onde totale comme le produit de fonctions d'onde à une seule particule. Hartree a été le premier à proposer une méthode [1] en 1928. Dans celle-ci, la fonction d'onde à N électrons $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ s'exprime comme le produit de fonctions d'onde à une particule (nous ne tenons pas compte du spin des électrons ici pour alléger la notation) :

$$\phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi(r_1)\phi(r_2) \dots \phi(r_N) \quad (1.6)$$

Alors chaque fonction d'onde est une solution de l'équation de Schrödinger pour l'électron i :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \varphi_i \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.7)$$

où V_{ext} est le potentiel créé par les noyaux et φ_i est un champ moyen représentant l'interaction coulombienne avec les autres électrons, qui est donné par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \varphi_i = 4\pi \sum_{j=1, j \neq i}^N |\phi_j|^2 \quad (1.8)$$

où $|\phi_j|^2$ est normalisé comme la densité de charge de l'électron j . Dans le cadre de la théorie de champ moyen, nous supposons que le mouvement des électrons est non corrélé. En 1930, Fock a souligné le fait que la fonction d'onde (1.6) viole le principe d'exclusion de Pauli puisqu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons quelconques [2]. Dans le but de corriger ce défaut, il a ajouté un terme supplémentaire non-local d'échange-corrélation qui, cependant, complique considérablement les calculs. En effet, la fonction d'onde $\phi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est remplacée par un déterminant de Slater des fonctions d'onde à un seul électron qui est antisymétrique vis-à-vis de l'échange. On obtient alors les équations de Hartree-Fock :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \varphi_i \right] \phi_i(r) + V_{exch} \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1.9)$$

où

$$V_{exch}(r) = - \sum_{j=1, j \neq i}^N \int dr' \frac{\phi_j(r') \phi_i(r')}{|r-r'|} \quad (1.10)$$

qui représente un terme d'échange non-local.

Nous pouvons résoudre le système d'équations (1.9) d'une manière auto-cohérente dans le cadre d'un potentiel moyen qui dépend de la fonction d'onde. De bons résultats ont été obtenus au moyen de l'approximation de Hartree-Fock, notamment en physique moléculaire. Cependant, un

déterminant de Slater ne peut pas complètement tenir compte des corrélations électroniques, ce qui fait que les énergies et la fonction d'onde diffèrent de la solution exacte. De plus, le traitement de systèmes plus larges comme les solides reste une tâche difficile. L'amélioration de cette approximation consiste à inclure les effets de corrélations. Nous obtenons en conséquence la fonction d'onde exacte, cette méthodologie reste extrêmement coûteuse à cause du nombre élevé d'électrons présents pour un système. Elle ne peut donc être utilisée que pour des systèmes de petites molécules.

1.3.2. Approximation de Thomas-fermi

Thomas [3] et Fermi [4] ont montré qu'il est possible de calculer l'énergie des électrons dans un atome en utilisant la densité volumique des électrons $\rho(r)$. En partant du fait que les électrons occupent des états distincts dans l'atome, il leur a été possible d'exprimer leur énergie cinétique comme une fonction de $\rho(r)$. L'énergie totale des électrons s'exprime alors comme :

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} \left(\frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \int [\rho(r)]^{5/3} dr + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr + \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (1.11)$$

où le premier terme correspond à l'énergie cinétique, le second à l'énergie des électrons dans le potentiel coulombien des noyaux, et le dernier à l'énergie d'interaction coulombienne électron-électron. Cette équation montre que la densité d'électrons peut être utilisée à la place de la fonction d'onde pour calculer l'énergie du système. Cependant, ce résultat reste d'un intérêt limité en raison de l'estimation très approximative de l'énergie cinétique et de l'absence de l'énergie d'échange des électrons (voir la section suivante). Le terme d'échange proposé par Dirac [5] n'a pas amélioré significativement la précision des résultats du modèle de Thomas-Fermi. Néanmoins, ce modèle a inspiré l'élément fondamental de la théorie de la fonctionnelle de densité que nous allons présenter dans ce qui suit.

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

La DFT représente une théorie révolutionnaire du 20^{ème} siècle. Hohenberg et Khon [6] ont démontré en 1964 les deux théorèmes fondamentaux de cette théorie.

1.3.3.1. Premier théorème:

La densité électronique de l'état fondamental $\rho(r)$ d'un système d'électrons dans un potentiel externe V_{ext} détermine de façon unique ce potentiel à une constante près. Nous pouvons alors écrire l'énergie de l'état fondamental sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique.

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (1.12)$$

où $F[\rho(r)]$ est la somme de l'énergie cinétique totale des électrons et des interactions coulombiennes électron-électron, $F[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho]$.

1.3.3.2. Deuxième théorème (principe variationnel) :

La densité électronique de l'état fondamental correspond au minimum de la fonctionnelle d'énergie:

$$E_0 = \min_{\rho} E[\rho(r)] \quad (1.13)$$

Nous pouvons comprendre de ces deux théorèmes que l'état fondamental du système d'électrons est déterminé par sa fonctionnelle d'énergie (1.12) qui dépend de la fonctionnelle $F[\rho(r)]$. Les composantes de cette dernière peuvent être développées de la façon triviale suivante :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (1.14)$$

$$V_{ee}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{ee}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (1.15)$$

Le terme $T_s[\rho] = \sum_i f_i \int \phi_i(r) (\frac{1}{2} \nabla^2) \phi_i(r) dr$, où les f_i sont les nombre d'occupation des orbitales, correspond à l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons de densité uniforme et sans interactions, alors que

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.16)$$

est l'énergie d'interaction coulombienne d'une distribution classique de charges.

Nous obtenons à la fin

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (1.17)$$

où le terme d'échange-corrélation s'exprime

$$E_{xc}[\rho] = T_e[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - E_H[\rho] \quad (1.18)$$

L'énergie d'échange a pour origine le fait que la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons (fermions) doit être antisymétrique par rapport à l'échange de paires d'électrons quelconques. Ce terme est particulièrement difficile à calculer pour les systèmes complexes.

Nous pouvons déduire par la suite les équations des Khon et Sham

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (1.19)$$

permettant de résoudre le problème à N électrons et n noyaux en utilisant le potentiel effectif

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext} \quad (1.20)$$

où

$$V_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (1.21a)$$

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (1.21b)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i(r)|^2 \quad (1.21c)$$

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} (1.18) fait l'objet d'une approximation dans le cadre de cette théorie. Les deux approximations les plus couramment utilisées sont décrites ci-après.

1.3.3.3. Approximation de la densité locale (LDA)

En 1965 Khon et Sham ont proposé l'approximation de la densité locale (LDA) pour décrire la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Elle consiste à supposer que la densité électronique varie assez lentement avec la position dans le système pour qu'on puisse l'écrire comme suit :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) dr \quad (1.22)$$

où $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ est la densité d'énergie d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . D'autre part nous admettons que le système réel peut être remplacé par un gaz homogène de densité $\rho(r)$ à une position r donnée. Le terme d'échange d'un tel gaz est connu analytiquement alors que le terme de corrélation a été déterminé en utilisant la technique Monte-Carlo [7]. Des paramétrisations de $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho)$ ont été proposées dans de nombreux travaux.

1.3.3.4. Approximation du gradient généralisé (GGA)

Les travaux subséquents sur la DFT ont conduit à établir l'approximation de gradient généralisé qui permet dans de nombreux cas de mieux décrire les longueurs des liaisons ainsi que les géométries, ce qui donne de meilleurs résultats pour les énergies totales. Cette approximation permet de mieux tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique que LDA. L'énergie d'échange-corrélation dans ce cas s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r); |\nabla(\rho(r))|) dr \quad (1.23)$$

où f est une fonction de la densité locale et du gradient de la densité locale.

Il existe plusieurs paramétrisations de f dans la littérature. Dans la suite de ce travail, nous utilisons la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof [8]. Pour montrer la différence entre LDA et GGA, nous illustrons dans la figure 1.1 un exemple pratique réalisé sur deux structures de fer, l'une de symétrie bcc et l'autre de symétrie fcc. Le passage de LDA à GGA permet d'inverser la stabilité des phases pour le fer, ce qui coïncide avec les résultats expérimentaux. En effet, dans cet exemple la phase fcc est plus stable que la phase bcc selon LDA, ce qui est en contradiction avec l'expérience, alors que GGA prévoit le résultat correct.

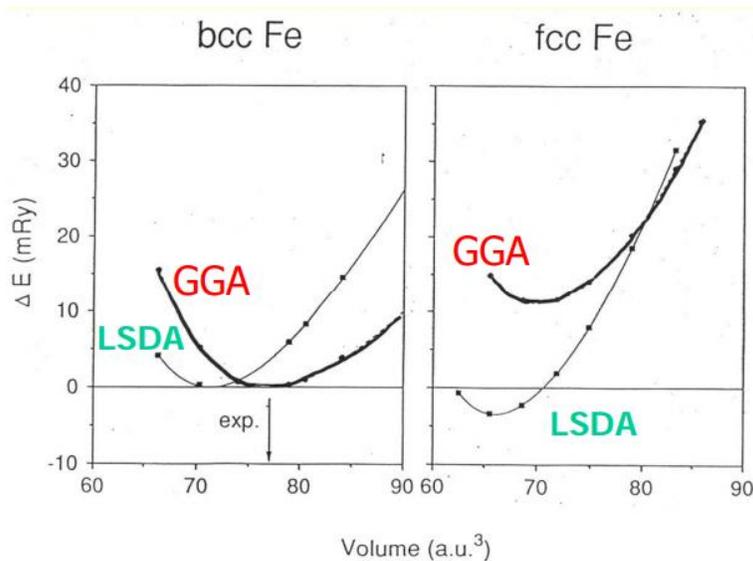


Figure 1.1. Comparaison de l'approximation LSDA (local spin density approximation) et GGA sur l'optimisation d'une structure de fer [9,10].

1.4. Les pseudo-potentiels

Dans un atome, nous pouvons distinguer les électrons de cœur et de valence. En effet, les électrons de cœur, localisés près du noyau, sont peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. À l'opposé, les orbitales de valence, sont peu localisées et sont responsables des liaisons chimiques.

Puisque les orbitales de valences sont celles qui déterminent les propriétés physico-chimiques, il devient possible de considérer les électrons de cœur comme un potentiel effectif qui se superpose au potentiel coulombien du noyau, ce qui simplifie considérablement les calculs. Par conséquent, notre système passe de noyau + électrons de cœur + électrons de valence, à ion + électron de valence. Ceci permet de remplacer le potentiel du noyau par un potentiel plus faible, un pseudo-potentiel, qui met en œuvre le recouvrement du noyau par les électrons de cœur.

Les pseudo-potentiels sont des potentiels qui permettent d'établir une configuration électronique aux valeurs propres exactes et aux fonctions d'onde exactes au-delà d'un rayon de coupure r_c choisi. La fonction d'onde des électrons de valence, appelée pseudo-fonction, possède les mêmes propriétés d'étalement hors de l'atome que la fonction d'onde réelle. Il est important que cette pseudo-fonction convienne d'une manière optimale à des environnements thermodynamiques différents.

Nous pouvons distinguer trois types principaux de pseudo-potentiels:

- Pseudo-potentiels à norme conservée élaborée par Hamman et al. [11].
- Pseudo-potentiels ultra-doux élaborés par Vanderbilt [12].
- Pseudo-potentiels double espace gaussien (*dual space Gaussian*) élaboré par Goedecker [13,14]

Dans ce travail nous utilisons le pseudo-potentiel à norme conservée en raison de sa simplicité et sa disponibilité. Nous utilisons aussi le pseudo-potentiel ultra-doux généré par la méthode PAW (Projector Augmented Wave).

1.4.1. Pseudopotentiel à norme conservée

Par simplicité, nous considérons un formalisme sans spin. Alors chaque état propre de l'équation de Schrödinger atomique est défini par les trois nombres quantiques habituels (n, l, m). Nous pouvons écrire la fonction d'onde sous la forme suivante :

$$\phi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (1.24)$$

où $R_{n,l}(r)$ est la partie radiale et $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ est l'harmonique sphérique qui représente la partie angulaire. Nous allons nous concentrer sur l'équation de Schrödinger radiale pour $R_{n,l}(r)$.

Quatre critères sont respectés par la famille des pseudo-potentiels à norme conservée.

1. Les pseudo-valeurs propres PS sont égales aux valeurs propres réelles AE pour une configuration donnée :

$$\varepsilon_{n,l}^{AE} = \varepsilon_{n,l}^{PS} \quad (1.25)$$

2. Les fonctions d'onde pseudo et réelles sont égales pour un rayon supérieur au rayon de coupure r_c

$$R_{n,l}^{AE} = R_{n,l}^{PS} \quad \text{pour } r > r_c \quad (1.26)$$

3. Une pseudo-fonction d'onde ne possède pas de nœuds.
4. Pour chaque état de valence, les intégrales de densité de charge s'accordent pour $r < r_c$

$$\int_0^{r_c} |R_{n,l}^{AE}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}^{PS}(r)|^2 r^2 dr \quad (1.27)$$

Nous montrons un exemple dans la figure 1.2 de fonctions d'onde électroniques exacte et pseudo pour un atome isolé.

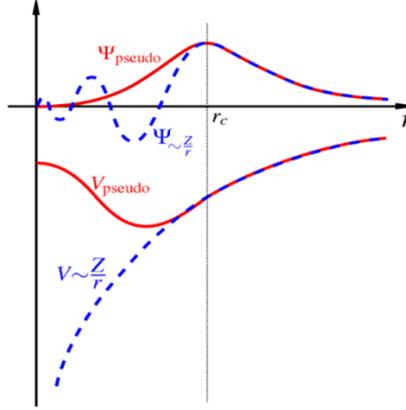


Figure 1.2. Potentiels et fonctions d'onde électroniques exacts (bleu) et pseudos (rouge) pour un atome isolé [15].

Dès qu'on obtient la pseudo-fonction d'onde, il est possible de déterminer le pseudo-potential $V_{scr,l}^{PS}$ (avec le suffixe *scr* pour *screened*) emboîté par les électrons de valence en inversant l'équation de Schrödinger radiale. On se base sur la non-singularité du pseudo-potential pour l'inversion de l'équation de Schrödinger.

$$V_{scr,n,l}^{PS} = \varepsilon_{n,l} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{n,l}^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{n,l}^{PS}(r)] \quad (1.28)$$

Dans ce qui suit nous considérons seulement l'indice n qui correspond à l'état fondamental en raison de l'absence de nœuds dans $R_{n,l}^{PS}(r)$. En enlevant l'écrantage des électrons de valence, on obtient le pseudo-potential ionique $V_{ion,l}^{PS}$. Cela se fait par une soustraction du potentiel de Hartree V_H^{PS} et d'échange-corrélation V_{xc}^{PS} calculés à partir des pseudo-fonctions d'onde :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{scr,l}^{PS}(r) - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (1.29)$$

Ainsi, chaque composante de moment angulaire de la fonction d'onde va voir un potentiel $V_{ion,l}^{PS}$ différent dans la région du cœur. Le pseudo-potential peut s'exprimer comme la somme d'une partie locale $V_{ion,local}^{PS}$ indépendante de l et d'une partie non-locale qui dépend de l :

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,local}^{PS}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (1.30)$$

où $V_{nonlocal,l}^{PS}(r)$ représente le potentiel non local pour la composante du moment angulaire l . L'opérateur \hat{P}_l effectue une projection sur la $l^{ième}$ composante du moment angulaire. Le potentiel local $V_{ion,local}^{PS}(r)$ est choisi arbitrairement et il doit remplacer le potentiel externe $V_{ext}(r)$ dans (1.20) pour résoudre l'équation de Khon-Sham (1.19).

Kleinman et Bylander [16] ont remplacé le potentiel $V_{nonlocal,l}^{PS}(r)$ par l'expression suivante, afin de d'alléger le calcul :

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nonlocal,l}^{PS}(r)\phi_l^{PS,0}\rangle\langle\phi_l^{PS,0}|V_{nonlocal,l}^{PS}(r)|}{\langle\phi_l^{PS,0}|V_{nonlocal,l}^{PS}(r)|\phi_l^{PS,0}\rangle} \quad (1.31)$$

où $\phi_l^{PS,0}$ est la fonction d'onde dite de référence. Il s'agit de la pseudo fonction propre pour laquelle le potentiel $V_{scr,n,l}^{PS}$ a été calculé [16]. Cette méthode permet de réduire considérablement le coût du calcul mais elle possède quelques faiblesses. En effet, elle génère des bandes qui n'ont pas de signification physique et dont l'énergie est souvent proche de l'énergie de Fermi. Il existe plusieurs paramétrisations du pseudo-potential à norme conservée qui diffèrent en précision. Dans ce travail nous avons considéré le potentiel de Troullier-Martins [17].

1.4.2. Génération des pseudo-potentiels atomiques

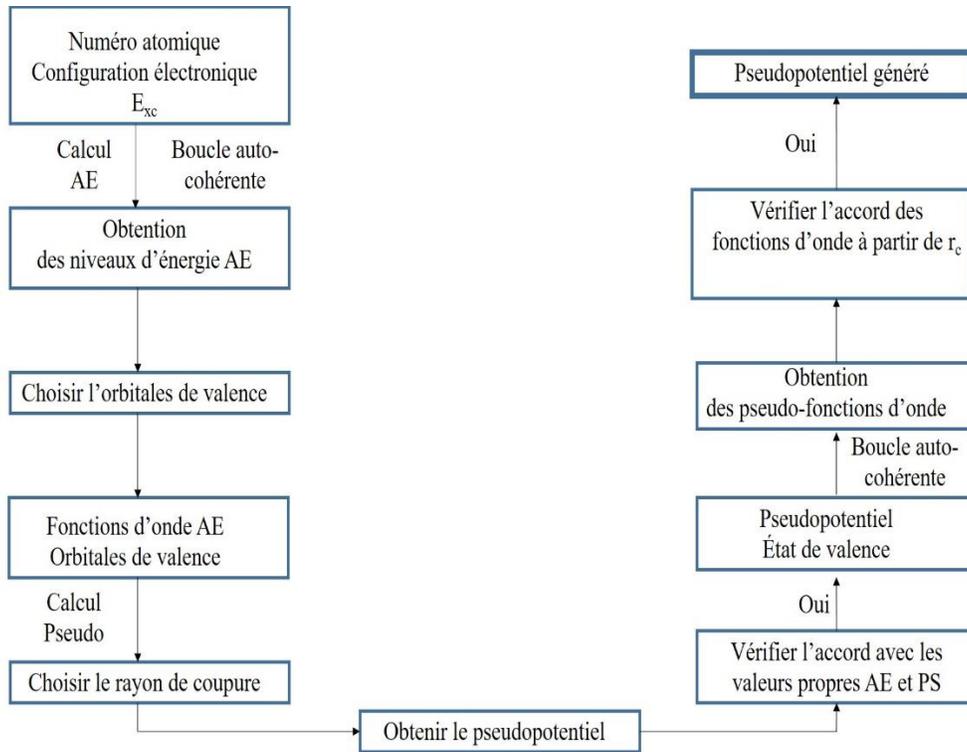


Figure 1.3. Génération du pseudo potentiel.

Dans la figure 1.3 nous décrivons la procédure de génération d'un pseudo-potential atomique. À partir du numéro atomique et la configuration électronique de l'élément, ainsi que d'une forme donnée de la fonctionnelle d'échange- corrélation, il est possible de calculer les fonctions d'onde

et les niveaux d'énergie d'une façon auto cohérente. On obtient alors les valeurs propres AE de chaque orbitale atomique, ceci va permettre de choisir les orbitales de valence. Le rayon de coupure du pseudo-potentiel est ensuite choisi. Finalement, il est nécessaire de vérifier l'écart entre les pseudo-fonctions d'onde des orbitales de valence et les fonctions d'onde AE au-delà du rayon de coupure.

1.4.3 Pseudo-potentiel ultra-doux généré par la méthode PAW

Il existe plusieurs formalismes de génération de pseudopotentiels qui se différencient par leur conservation ou non de la charge dans la région de cœur. Les pseudopotentiels ultra-doux élaboré par Vanderbilt [12] sont caractérisés par la non-conservation de la charge dans cette région. Ces potentiels possèdent des avantages par rapport à ceux à norme conservée puisqu'ils permettent une convergence plus rapide vers l'énergie fondamentale avec un nombre d'ondes planes inférieur et donc une énergie de coupure également inférieure. Cependant, la construction de ces pseudopotentiels est une tâche complexe qui nécessite des coûts de calcul plus élevé que la méthode pseudopotentielle. Une autre méthode pour traiter les électrons du noyau est la méthode LAPW (*Linear Augmented Plane Wave*) [D.J. Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second Edi, Springer US, 2006. doi:10.1007/978-0-387-29684-5]. L'idée principale de cette méthode est que deux ondes partielles, qui peuvent être utilisées pour décrire les fonctions d'onde de tous les électrons, sont jointes au rayon du noyau et adaptées à la solution de tous les électrons. Ainsi, le principal avantage est que les fonctions d'onde de base peuvent être récupérées, mais cette méthode a également un coût de calcul plus élevé que la méthode pseudopotentielle. Une description plus complète des méthodes pseudopotentielles et LAPW peut être trouvée dans [3]. En revanche, en 1994 Blöchl [23] a élaboré la méthode d'onde augmentée par projecteur, ou en anglais *Projector Augmented Wave* (PAW). La base de la méthode PAW est la combinaison de fonctions d'ondes partielles de l'atome isolé avec des pseudo ondes partielles à travers des fonctions de projecteur qui sont construites pour correspondre à la solution de tous les électrons. Dans la méthode PAW, des ensembles de données PAW sont générés qui peuvent récupérer toutes les fonctions d'onde électronique du cœur, comme la méthode LAPW, mais à un coût inférieur à la méthode LAPW, plus proche du coût de calcul des pseudopotentiels. Cette méthode permet de générer des pseudopotentiels ultra-doux pour lesquels la grille utilisée pour reconstruire la densité autour de chaque atome est radiale. Il a été prouvé que les pseudopotentiels PAW sont plus performant que les pseudopotentiels ultra-doux standard, notamment pour les systèmes magnétiques [24]. Cette efficacité remarquable provient de l'exactitude de la fonction d'onde de valence reconstruite, avec tous les nœuds dans la région de cœur, pour des rayons de

coupure inferieurs. En effet, plus le rayon de coupure est petit, plus l'intervalle d'harmonie entre le pseudopotentiel et le potentiel réel est grand et plus le nombre d'ondes planes nécessaires est important. Le fait de choisir un rayon de coupure faible va permettre l'augmentation de la transférabilité du pseudopotentiel, c'est-à-dire sa capacité à rester le plus efficace possible dans un large domaine d'applications.

1.5. Description d'un cristal

Nous avons décrit jusqu'à présent la DFT pour un atome. Nous avons écrit les équations de Khon-Sham de type Schrödinger pour une orbitale électronique i , qui se résout d'une façon auto cohérente :

$$H_{eff} \phi_i(\mathbf{r}) = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right) \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.32)$$

où $V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{pseudo}(\rho(\mathbf{r})) + V_H(\rho(\mathbf{r})) + V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$.

Dans un cristal les électrons de valence sont soumis au potentiel créé par le réseau périodique des noyaux et par les autres électrons. Il est donc nécessaire de décrire une infinité d'électrons dans le potentiel d'une infinité de noyaux. Pour réaliser cette tâche il est nécessaire de se servir de la symétrie du cristal.

Par définition un cristal est caractérisé par sa maille élémentaire, qui contient toutes les symétries du cristal. Soient les trois vecteurs (a_1, a_2, a_3) qui définissent le réseau de Bravais du cristal. Alors nous étudions un système d'ions et d'électrons contenu dans une cellule de forme parallélépipédique dont les côtés sont $a_1, a_2,$ et a_3 . Le potentiel admet une symétrie de translation du réseau :

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (1.33)$$

où \mathbf{R} est un vecteur primitif du réseau :

$$\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (1.34)$$

La densité et le potentiel effectif de Khon-Sham auront la même symétrie de translation :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \quad (1.35)$$

$$V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r}) \quad (1.36)$$

1.5.1. Théorème de Bloch

Félix Bloch en 1929 avait étudié l'effet de la symétrie du cristal sur la fonction d'onde [18]. Selon le théorème de Bloch, dans un solide périodique la fonction d'onde s'écrit sous la forme du produit d'une onde plane $\exp(ik \cdot r)$ et d'une fonction $f_i(r)$ ayant la périodicité du réseau de Bravais $f_i(r) = f_i(r + R)$.

$$\phi_i(k; r) = \exp(ik \cdot r) f_i(r) \quad (1.37)$$

Le vecteur k est appelé vecteur de Bloch. Il joue le rôle d'un nombre quantique de translation qui caractérise la fonction d'onde à un électron ϕ_i et la valeur propre correspondante ϵ_i . Il s'agit d'un vecteur du réseau réciproque confiné dans la première zone de Brillouin (BZ) qui, quant à elle, représente la plus petite unité du réseau réciproque à partir de laquelle nous pouvons reconstruire le réseau par symétrie. Ainsi, grâce à la symétrie le problème se réduit à l'étude d'une maille élémentaire d'un cristal infini puisque

$$\phi_i(k; r + R) = \exp(ik \cdot R) \phi_i(k; r) \quad (1.38)$$

Par conséquent, l'équation (1.32) s'écrit comme suit :

$$H_{eff} \phi_i(k; r) = \epsilon_i(k) \phi_i(k; r) \quad (1.39)$$

1.5.2. Échantillonnage de la première zone de Brillouin

Pour chaque vecteur k de la première zone de Brillouin, nous pouvons résoudre l'équation (1.39) et déterminer les valeurs propres indexées par i . Ces valeurs propres $\epsilon_i(k)$ permettent de décrire le système en termes de bandes d'énergie. La densité totale s'exprime par la somme sur les densités pour chaque bande i et chaque vecteur k :

$$\rho(r) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} dk \sum_i f_{ik} |\phi_i(k; r)|^2 \quad (1.40)$$

où Ω est le volume de la maille élémentaire (voir (1.44)). Dans la pratique nous pouvons échantillonner la zone de Brillouin par un certain nombre de points k et nous pouvons remplacer l'intégrale par une somme dans l'équation (1.40). Le calcul auto-cohérent des bandes d'énergie devient plus précis quand on résout l'équation (1.39) avec un grand nombre de points k . Néanmoins, dans le cas du traitement des isolants ou des semi-conducteurs, l'utilisation d'un petit nombre de points k permet d'obtenir quand même une énergie totale précise. Pour les métaux, il est fortement recommandé d'utiliser un grand nombre de points k pour bien décrire la surface de

Fermi. Par conséquent, il est nécessaire de trouver le bon compromis entre la précision et le temps du calcul.

1.5.3. Développement sur une base d'onde plane

À partir des vecteurs a_i ($i = 1, 2, 3$) qui définissent le réseau de Bravais, il est possible d'obtenir les vecteurs b_i ($i = 1, 2, 3$) de l'espace réciproque. Ils sont reliés par de la manière suivante :

$$b_1 = \frac{2\pi(a_2 \times a_3)}{\Omega} \quad (1.41)$$

$$b_2 = \frac{2\pi(a_3 \times a_1)}{\Omega} \quad (1.42)$$

$$b_3 = \frac{2\pi(a_1 \times a_2)}{\Omega} \quad (1.43)$$

où Ω est le volume de la maille élémentaire dans l'espace réel :

$$\Omega = a_1 \cdot (a_2 \times a_3) = a_2 \cdot (a_3 \times a_1) = a_3 \cdot (a_1 \times a_2) \quad (1.44)$$

Ces relations font en sorte que

$$a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.45)$$

où δ_{ij} est la fonction de Kronecker définie comme

$$\delta_{ij} = 0 \text{ pour } i \neq j \quad (1.46)$$

$$\delta_{ij} = 1 \text{ pour } i = j \quad (1.47)$$

Bien évidemment, tout vecteur de l'espace réciproque peut s'écrire sous la forme suivante, en fonction des coefficients (n_1, n_2, n_3) :

$$G = n_1 b_1 + n_2 b_2 + n_3 b_3 \quad (1.48)$$

Nous pouvons développer la fonction d'onde $f_i(r)$ de (1.37) sur une base d'ondes planes dont les vecteurs d'onde G sont définis dans réseau réciproque:

$$f_i(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_i(G) \exp(iG \cdot r) \quad (1.49)$$

La fonction d'onde complète (1.37) s'écrit donc :

$$\phi_i(k; r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G c_i^k(G) \exp\{i(k + G) \cdot r\} \quad (1.50)$$

où l'indice i désigne l'indice de la bande.

Dans ce cas il est encore possible d'effectuer la résolution de l'équation Kohn-Sham par des techniques itératives, cependant la prise en compte de l'indice k entraîne un système matriciel plus touffu. Il est nécessaire de limiter la dimension de la base d'ondes planes au moyen d'une énergie de coupure E_{cut} de telle sorte que :

$$|k + G|^2 \leq E_{cut} \quad (1.51)$$

Si l'énergie de coupure est trop faible, le nombre d'ondes planes ne sera pas suffisant pour représenter correctement les fonctions d'onde et la densité de charge. En revanche, l'augmentation de E_{cut} augmente le temps de calcul. Il est donc important de déterminer l'énergie de coupure qui permet d'obtenir la précision requise tout en minimisant le temps de calcul.

1.5.4. Équations de Kohn-Sham dans une base d'ondes planes

La fonctionnelle d'énergie peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E = T_s + E_{PS} + E_H + E_{xc} + E_{ion} \quad (1.52)$$

En substituant (1.50) dans l'équation de Kohn-Sham (1.39) et en intégrant sur r , on obtient :

$$\sum_{G'} [|k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{ion}(G - G') + V_H(G - G') + V_{xc}(G - G')] c_i^k(G') = \epsilon_i c_i^k(G') \quad (1.53)$$

Dans cette expression, le terme d'énergie cinétique est diagonal et les potentiels sont calculés dans l'espace de Fourier. Les solutions de l'équation (1.53) sont obtenues par diagonalisation de l'hamiltonien dont les éléments de matrice sont donnés entre crochets. Nous déterminons la taille de la matrice en fonction du choix de E_{cut} .

Développer des fonctions d'onde sur une base de fonctions d'ondes planes présente plusieurs avantages. En effet cela permet de limiter les erreurs dues à une base de fonctions trop limitée simplement par l'augmentation de E_{cut} .

1.5.5. Les étapes du calcul auto-cohérent

Nous commençons par créer la densité de charge électronique initiale à partir de laquelle nous calculons le potentiel de Hartree ainsi que le potentiel d'échange-corrélation selon l'approximation choisie. Pour chaque point k nous construisons la matrice de l'hamiltonien. Comme dans l'équation (1.53), puis nous la diagonalisons afin de pouvoir obtenir les états propres de Kohn-Sham. À partir de ces valeurs propres, on génère une densité de charge différente à celle du départ. Une nouvelle matrice de l'hamiltonien est créée à partir des nouveaux potentiels électroniques. Ensuite, de

nouveaux états propres sont calculés. Nous continuons ce processus jusqu'à atteindre l'auto-cohérence.

Dans la pratique nous commençons par un potentiel arbitraire $V_{eff}^0(r)$. À la $n^{\text{ième}}$ itération nous résolvons l'équation de Kohn-Sham (voir (1.17)) :

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{n-1}(r)\right)\phi_i^n(r) = \epsilon_i\phi_i^n(r) \quad (1.55)$$

où la densité de charge électronique est donnée par

$$\rho^n(r) = \sum_{i=1}^N f_i |\phi_i^n|^2 \quad (1.56)$$

Le potentiel corrigé est donc :

$$V_{eff}^n(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho^n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(\rho^n(r)) \quad (1.57)$$

Nous pouvons ainsi obtenir un nouveau potentiel itérativement jusqu'à ce que $|V_{eff}^n(r) - V_{eff}^{n-1}(r)| \leq \eta$ où η est le critère de convergence choisi

Nous présentons dans la figure suivante le diagramme de calcul de l'énergie totale.

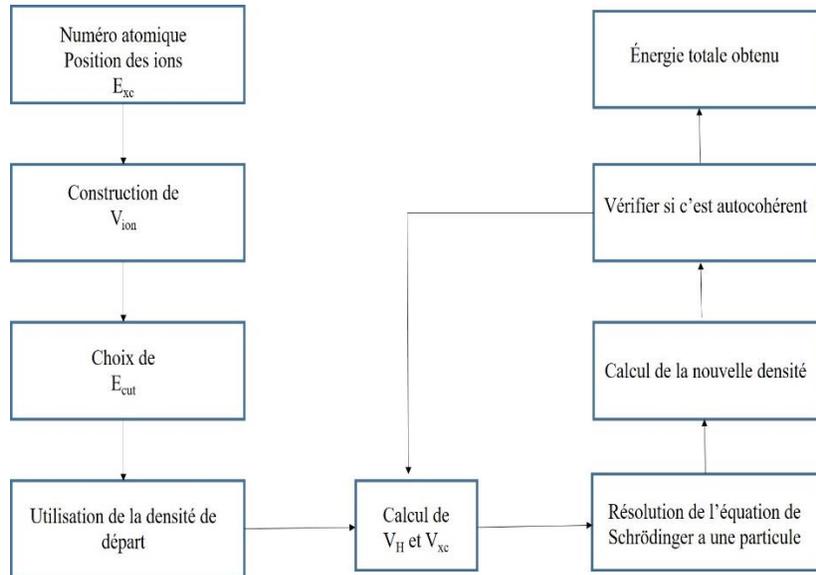


Figure 1.4. Diagramme de calcul de l'énergie totale.

1.6. Détails techniques et méthode de travail

Dans ce travail nous effectuons principalement des optimisations de la géométrie de chaque structure étudiée. En effet, optimiser une structure revient à trouver son état d'équilibre et à déterminer l'énergie de l'état fondamental. Dans la maille élémentaire, des forces sont exercées sur les atomes. L'équilibre est atteint si, et seulement si, la somme de ces forces est nulle ou négligeable. La configuration obtenue est considérée comme la géométrie à l'équilibre et elle admet la valeur de l'énergie de l'état fondamental. Pour réaliser cette optimisation nous avons besoin de suivre les étapes décrites précédemment après un choix des paramètres initiaux comme le pseudo-potential, l'approximation du terme d'échange-corrélation, le nombre de points k, etc. Ceci permet de déterminer la configuration électronique et de résoudre les équations de Khon-Sham de façon auto-cohérente dans la première zone de Brillouin selon une grille de points k et une énergie de coupure prédéfinie. Nous aboutissons à la fin à l'énergie de l'état fondamental après avoir validé les critères de convergence. Nous détaillons cette démarche dans la figure 1.5.

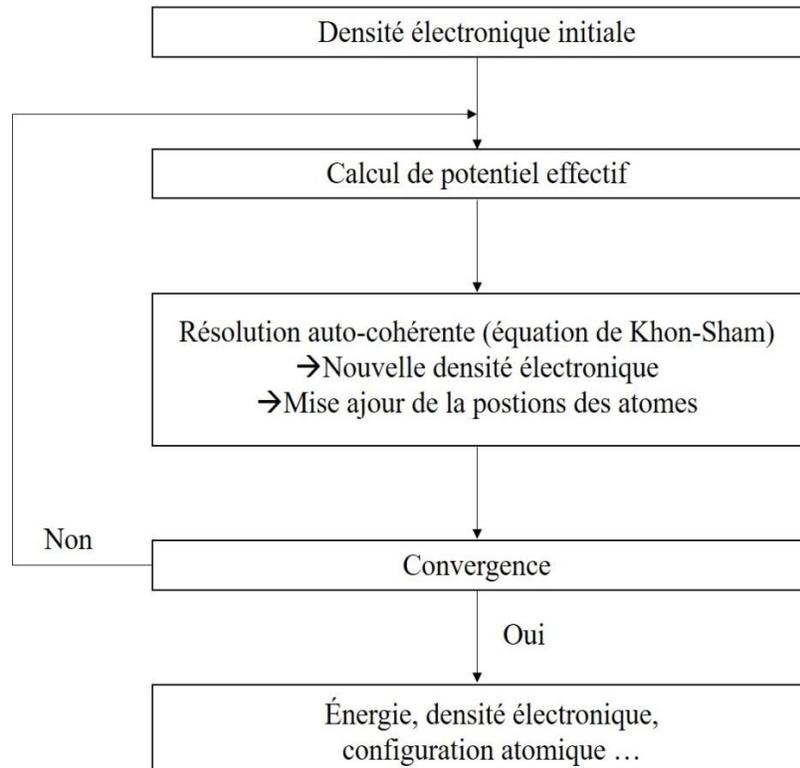


Figure 1.5. Schéma numérique de l'optimisation.

Une vaste gamme de programmes existe pour effectuer des calculs DFT. Nous utilisons dans ce travail deux programmes DFT dont nous avons accès sur Calcul Canada [19]. Il s'agit premièrement du *Vienna Ab initio Software Package* (VASP) [20,21]. Nous avons choisi VASP à cause de sa performance dans la description des différentes interactions atomiques. Il possède une base de données de pseudo-potentiels très développée pour les différentes approximations de la DFT et pour toutes les entités chimiques. Il est capable de tenir compte des conditions de bord et par conséquent de réaliser des calculs sur des structures périodiques. Il permet aussi le contrôle de plusieurs paramètres reliés à la méthode de calcul numérique, les fonctionnelles, les énergies de coupure, les critères de convergence, etc. Le choix de ce programme vient aussi de sa popularité qui se manifeste par le nombre de travaux réalisés avec ce dernier. Malheureusement VASP possède un inconvénient pour ce projet. En effet il est communément admis que le nombre maximum d'atomes que le programme est capable de traiter pour donner de bons résultats se limite à 200. Ceci nous a empêchés de l'utiliser pour étudier de grandes structures comme les MOFs.

Pour cette raison nous avons utilisé un deuxième programme, SIESTA [22], qui possède les mêmes fonctionnalités que VASP mais avec quelques limites surtout au niveau des approximations et les interactions atomiques.

Compte tenu de la multitude des calculs effectués dans ce travail de thèse, nous avons voulu accélérer les calculs en négligeant les états de spin des atomes dans nos systèmes.

Références

- [1] D. R. Hartree, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 1928, **24**, 89.
- [2] V. Fock, *Zeits. f. Physik* 1930, **63**, 855
- [3] L. H. Thomas, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 1927, **23**, 542.
- [4] F. Enrico *Rend. Accad. Naz. Lincei.*1927, **6**, 602.
- [5] P. A. M. Dirac, R. H. Fowler, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 1926, **112**, 661.
- [6] P. Hohenberg et W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, 1964, **136**, pp. B864 B871, 1964.
- [7] Nicholas Metropolis, « The Beginning of the Monte Carlo Method », Los Alamos Science, no 15, 1987, p. 125-130
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865.
- [9] Junquera, J. Fundamentals: the quantum-mechanical many-electron problem and the Density Functional Theory approach. 56.
- [10] P. Söderlind, Theoretical studies of elastic, thermal and structural properties of metals. PhD dissertation, Acta Universitatis Upsaliensis: Uppsala, 1994..
- [11] D.R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43(20):1494, 1979. D.R. Hamann. Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 1989, **40(5)**, 2980.
- [12] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 1990, **41**, 7892.
- [13] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 1996, **54**, 1703.
- [14] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, *Phys. Rev. B* 1998, **58**, 3641.
- [15] M. Meier, *Influence de la liaison chimique sur la structure des surfaces d'alliages métalliques complexes*, **2015**.
- [16] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 1982, **48**, 1425.
- [17] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 1991, **43**, 1993.
- [18] F. Bloch, *Z. Physik* 1929, **52**, 555.
- [19] Compute Canada - Calcul Canada. *Compute Canada - Calcul Canada*
<https://www.computecanada.ca>.
- [20] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 1996, **54**, 11169.
- [21] G. Kresse, J. Furthmüller, *Computational Materials Science* **1996**, 6, 15.

- [22] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, **14**, 2745.
- [23] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 1994, **50**, 17953.
- [24] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 1999, **59**, 1758

CHAPITRE 2

LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

2.1. Introduction

La dynamique moléculaire (DM) est une technique qui permet de simuler l'évolution d'un système de particules au cours du temps. Comme un grand nombre de particules sont généralement impliquées dans ces simulations, l'évolution de cette technique a été étroitement liée à celle des ordinateurs. L'évolution de la technologie informatique n'a jamais cessé depuis l'apparition du premier ordinateur en 1938. Par conséquent cette évolution a toujours eu un impact positif sur la progression de la recherche scientifique en matière de simulation. Cependant, la première simulation de DM n'a été réalisée qu'en 1964 par Rahman [1] pour décrire un milieu d'argon liquide composé de 864 particules. Depuis cette date, la puissance des ordinateurs (nombre de Flops) s'est multipliée par $\sim 10^{10}$. Plus précisément, le nombre d'opérations en virgule flottante par seconde effectuée par un ordinateur est multiplié approximativement par 540 tous les 15 ans (de 10^7 Flops en 1965 à 10^{17} Flops en 2020). D'autre part, l'efficacité des algorithmes de calcul sur les ordinateurs a également suivi une progression ascendante.

Les simulations de DM permettent d'étudier les systèmes physiques aux échelles macroscopiques (notre monde quotidien), mésoscopiques (échelle nano-micro) et microscopiques (échelle atomique). La DFT dont on a parlé au premier chapitre permet d'étudier les propriétés des matériaux à l'échelle microscopique à partir d'une description électronique. Cette description peut également être appliquée à la simulation du mouvement des atomes dans le cadre de la méthode de DM. Cependant, pour des raisons de temps de calcul, la grande majorité des simulations de DM utilisent des potentiels interatomiques dont la forme la plus simple est le potentiel de Lenard-Jones, qui implique une force attractive de longue portée et une force répulsive de courte portée. Nous introduisons dans ce chapitre la méthode de la DM utilisée dans une partie de ce projet de thèse. Cette méthode permet de modéliser un système de N particules en interaction et permet de suivre l'évolution temporelle de ce système en fonction des conditions réelles de l'expérience.

2.2. Méthodologie de la dynamique moléculaire

2.2.1. Principe fondamental

Nous considérons une boîte de simulation contenant N atomes caractérisés par l'indice i . Ce système possède $6N$ degrés de liberté, soit $3N$ degrés de liberté en position et $3N$ en impulsion. L'espace en $6N$ dimensions est appelé l'espace des phases. Toute propriété physique M dans cet espace (comme la température et la pression) est une fonction du temps $M(t)$. Une fois le système équilibré, toutes ses propriétés deviennent stationnaires et leurs valeurs moyennes est donnée par

$$\langle M \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t-t_0} \int_{t_0}^t M(\tau) d\tau \quad (2.1)$$

où t_0 est choisi suffisamment grand.

2.2.2. Équation du mouvement

L'étude de l'évolution d'un système de N particules en interaction dans le cadre de la DM consiste à résoudre l'équation du mouvement pour chaque particule selon les lois de la mécanique classique. Alors pour une particule i de masse m_i nous définissons sa position par un vecteur r_i et son impulsion par

$$p_i = m_i \dot{r}_i = m_i \frac{dr_i}{dt} \quad (2.2)$$

L'hamiltonien du système s'écrit donc sous la forme suivante :

$$H(r_1, r_2, \dots, r_N; p_1, p_2, \dots, p_N) = \frac{1}{2} \sum_i^N \frac{p_i^2}{m_i} + U(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2.3)$$

Il contient un terme d'énergie cinétique dépendant du mouvement des particules ainsi qu'un terme d'énergie potentielle U que nous supposons dépendre seulement de la position des particules. On considère que notre système est isolé de telle sorte que l'hamiltonien soit indépendant du temps. On note que les équations du mouvement sous la forme de Newton peuvent être immédiatement obtenues des équations d'Hamilton

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2.4)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (2.5)$$

En effet, en considérant les q_i comme équivalents aux coordonnées cartésiennes r_i on obtient :

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i} \quad (2.6)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i \quad (2.7)$$

où la force qui s'exerce sur chaque particule i s'exprime comme:

$$F_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = -\nabla_i U \quad (2.8)$$

Cette relation montre la relation entre la force et l'énergie potentielle lorsque l'énergie potentielle dépend uniquement de la position des particules.

2.2.3. Algorithme de Verlet

Pour intégrer l'équation (2.7) l'algorithme de Verlet s'avère être particulièrement efficace. Ce dernier permet de calculer la position r_i en $t + \delta t$ à partir des positions en t et $t - \delta t$. Il s'agit d'écrire le développement limité à l'ordre 3 aux temps $t + \delta t$ et $t - \delta t$. Nous obtenons alors

$$r_i(t \pm \delta t) = r_i(t) \pm \frac{dr_i(t)}{dt} \delta t + \frac{1}{2!} \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \delta t^2 \pm \frac{1}{3!} \frac{d^3 r_i(t)}{dt^3} \delta t^3 + O(\delta t^4) \quad (2.9)$$

En utilisant (2.8), la position de la particule i au temps $t + \delta t$ est alors donnée par :

$$r_i(t + \delta t) = r_i(t - \delta t) + 2r_i(t) + \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} \delta t^2 + O(\delta t^4) \quad (2.10)$$

Il apparaît qu'il n'est pas nécessaire de calculer la vitesse pour déterminer les nouvelles positions. Néanmoins, nous avons besoin de cette grandeur pour calculer l'énergie cinétique et la température par exemple. La vitesse de la particule i au temps t est simplement donnée par :

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+\delta t) - r_i(t-\delta t)}{2\delta t} + O(\delta t^2) \quad (2.11)$$

La position d'une particule déterminée par l'algorithme de Verlet est obtenue avec une erreur de $O(\delta t^4)$. Par contre la vitesse est déterminée avec une précision plus faible de $O(\delta t^2)$. Cette erreur entraîne une déviation dans les trajectoires. En effet, cet algorithme produit une déviation dans l'énergie cinétique du système à long terme qui dépend principalement du pas de temps δt choisi.

Pour obtenir la vitesse au même temps $t + \delta t$ que la nouvelle position, une variante de l'algorithme de Verlet [2] de vitesse, connue sous le nom de *velocity Verlet*, s'exprime comme

suit :

$$v_i(t + \delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2m_i}(F_i(t) + F_i(t + \delta t))\delta t + O(\delta t^2) \quad (2.12)$$

Nous adoptons dans ce travail l'algorithme de Verlet pour l'intégration des équations du mouvement. Cet algorithme est caractérisé par une bonne stabilité numérique ainsi qu'une bonne précision lorsque le pas de temps est suffisamment court. Seules les positions et vitesses initiales doivent être spécifiées pour déterminer l'état futur du système.

2.2.4. Conditions aux limites périodiques

Dans la majorité des cas, une simulation de la dynamique moléculaire se réalise en plaçant N particule dans une boîte parallélépipédique rectangle. Il est possible d'adopter d'autres formes géométriques pour la boîte, mais il convient généralement de la considérer de cette forme ou cubique. La taille de la boîte de simulation est fonction de la taille de la structure étudiée et la densité volumique de particules dans la boîte. En général la taille ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres.

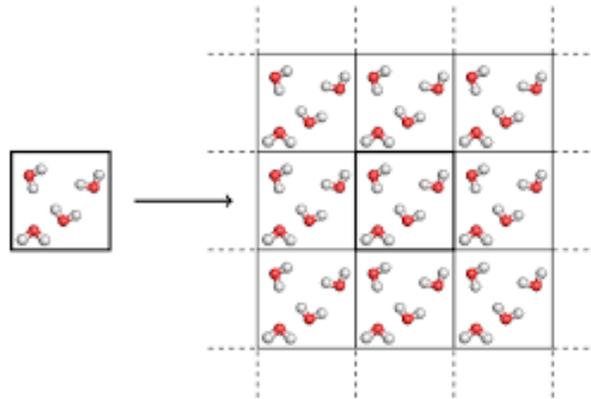


Figure 2.1. Conditions aux limites périodiques en deux dimensions pour une boîte carrée. La boîte de simulation de gauche est répétée un nombre infini de fois par ses images dans la figure de droite.

La figure 2.1 montre une boîte répétée plusieurs fois dans l'espace en deux dimensions. N'importe quelle particule de la boîte principale admet une image par translation dans les autres boîtes. Par conséquent, n'importe quel mouvement de cette dernière correspond exactement au même mouvement de son image dans une autre boîte. Alors, une fois qu'une particule arrive à la surface et sorte de la boîte, son image entre dans la boîte par la face opposée. Nous pouvons de cette manière

conserver la quantité de masse ainsi que l'énergie et la quantité de mouvement au cours de la simulation.

L'une des difficultés des conditions aux limites périodiques est la double interaction, c'est-à-dire l'interaction de la particule avec son image simultanée. En 1953 Metropolis et al. [3] ont introduit la convention dite de l'image minimale qui consiste à limiter les interactions d'une particule avec ses voisines situées dans une zone sphérique dont la particule occupe le centre. La figure 2.2 illustre l'emploi d'un rayon de coupure pour le calcul des interactions. Cependant, la taille de la boîte de simulation doit être au moins deux fois plus large que la portée des interactions pour éviter de compter deux fois la même force.

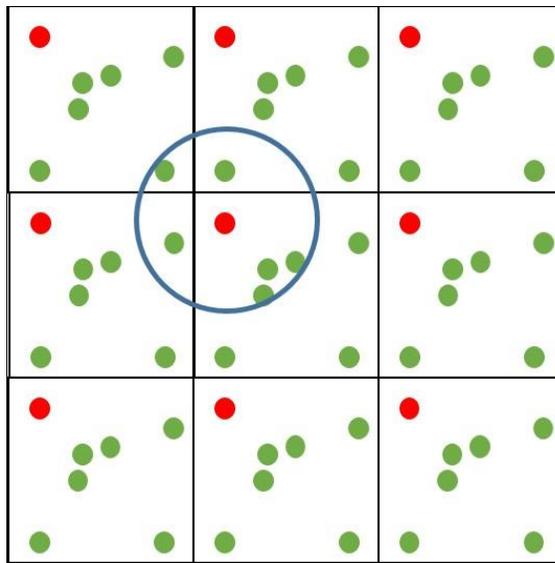


Figure 2.2. Schéma illustrant le calcul des interactions dans la zone encerclée en bleu. Seules les particules dans le cercle interagissent avec la particule rouge.

2.3. Simulations de dynamique moléculaire

2.3.1. Conditions initiales

Initialement, les atomes doivent être disposés dans l'espace selon le système considéré (atomes ou molécules disposés aléatoirement, molécule isolée, cristal périodique, etc.). Il est possible par exemple d'utiliser des structures cristallines caractérisées au laboratoire ou bien des structures provenant d'une simulation DFT. La vitesse initiale des particules est générée d'une façon aléatoire

selon la distribution choisie. Un choix raisonnable est la distribution de vitesse de Maxwell-Boltzmann pour une température T prédéfinie [4] :

$$f(v_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \quad (2.13)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

2.3.2. Choix du pas de temps

Le pas de temps est l'un des paramètres les plus importants dans une simulation de DM. Sa valeur influe directement sur la durée de la simulation ainsi que sur la précision du calcul. Idéalement, un grand pas de temps implique un calcul plus rapide pour une même durée de simulation, mais la précision du résultat requiert un petit pas de temps. Ainsi, le pas de temps doit être le résultat d'un bon compromis entre le temps de calcul et la précision des résultats. Un petit pas de temps est requis pour la précision des résultats pour deux raisons. Premièrement, la méthode des différences finies de Verlet requiert un pas de temps assez faible pour respecter les hypothèses du développement en série de Taylor. Deuxièmement, il faut qu'à l'intérieur d'un pas de temps le déplacement des atomes soit suffisamment court pour pouvoir capturer les phénomènes correctement comme les mouvements de vibration des atomes. Par ailleurs, lorsque cette condition n'est pas respectée, le schéma numérique risque de devenir instable et produire des résultats absurdes. Dans la majorité des cas un bon compromis consiste à choisir un pas de temps compris entre 0.1 fs et 1 fs.

2.3.3. Thermalisation du système

L'imposition des conditions initiales met généralement le système dans une situation hors équilibre. Alors la thermalisation conduit irréversiblement vers l'équilibre statistique. La figure 2.3 illustre la variation de l'énergie potentielle d'un système quelconque E_{pot} lors de la thermalisation. Nous pouvons constater que les deux premières étapes de la simulation (préparation et thermalisation) sont caractérisées par une grande variation de l'énergie potentielle.

Les étapes d'une simulation

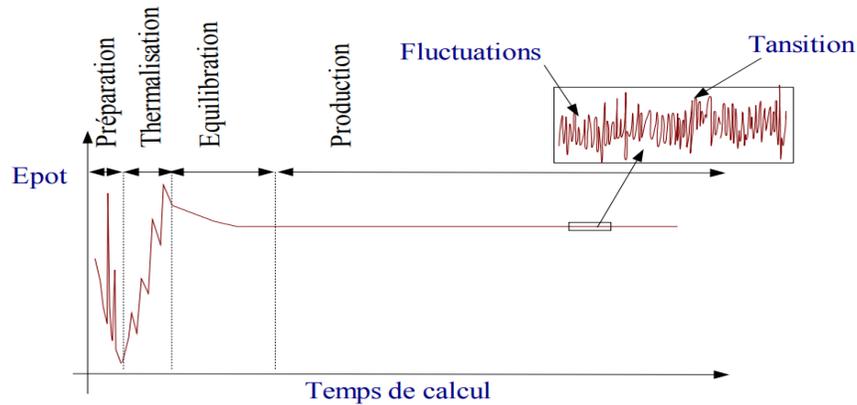


Figure 2.3. Fluctuations de l'énergie potentielle avant et après la thermalisation.[5]

Ceci montre que le système est fortement hors équilibre pour cette durée de simulation. Ensuite, un intervalle de temps est nécessaire pour que le système atteigne l'équilibre lors de l'étape de l'équilibration. Enfin, à l'étape dite de production, l'énergie potentielle fluctue autour d'une valeur moyenne. À ce stade, nous pouvons dire qu'elle s'est stabilisée et que l'équilibre est atteint. Toutefois, la stabilité dans le temps de l'énergie potentielle n'est pas un critère suffisant pour garantir l'équilibre [5]. Il est en effet nécessaire de vérifier plusieurs autres conditions :

- Un système dans un même état thermodynamiquement stable doit atteindre les mêmes valeurs des quantités physiques indépendamment des conditions initiales.
- Toutes les grandeurs physiques doivent être stationnaires et fluctuer autour d'une valeur moyenne.
- Les valeurs moyennes des propriétés physiques ne doivent pas dépendre des perturbations que le système peut subir dans son évolution vers l'équilibre.
- Chaque composante cartésienne de vitesse est décrite par une distribution de Maxwell.
- Les fluctuations de toute grandeur physique doivent être décrites par une distribution gaussienne centrée autour de la valeur moyenne. Sur la figure 2.4 nous prenons l'exemple de la distribution des vitesses pour un système de particules libres. À l'équilibre toutes les valeurs probables de la vitesse doivent être centrées autour de la vitesse moyenne V_0 .

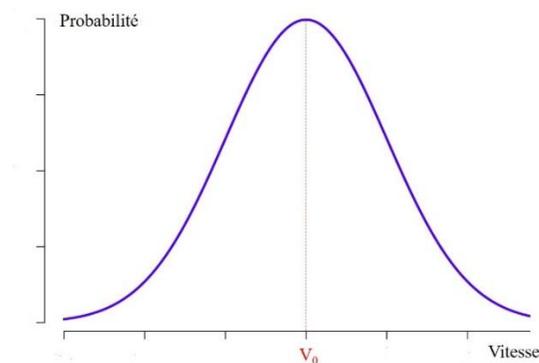


Figure 2.4. Distribution Gaussienne de la vitesse d'un système à l'équilibre.

2.3.4. Ensembles thermodynamiques

De nombreux ensembles de variables thermodynamiques peuvent être employés en DM. Le choix dépend de la grandeur thermodynamique qui est fixée au cours de la simulation. Dans l'ensemble canonique NVT (nombre de particules, volume, température) nous pouvons fixer le nombre de particules, le volume du système ainsi que la température. Nous pouvons aussi utiliser l'ensemble isotherme-isobare NPT pour fixer à la fois le nombre de particules, la pression et la température. Nous avons utilisé ces deux ensembles dans ce travail.

Il convient de mentionner que de nombreux autres ensembles peuvent être utilisés tels que NVE qui permet le contrôle de l'énergie, ou NVH qui permet le contrôle de l'enthalpie. Il est également possible de fixer les paramètres thermodynamiques à des quantités précises. Dans ce cas, aucune fluctuation autour de la valeur moyenne n'est permise. On parle alors du contrôle différentiel. Nous pouvons aussi effectuer un contrôle proportionnel qui consiste à contrôler des paramètres thermodynamiques à partir des quantités calculées directement comme la vitesse et la position. Ces paramètres sont corrigés pour chaque étape du calcul par l'intermédiaire d'une constante de couplage appliquée à ces derniers. La constante peut être déterminée pour chaque itération en calculant l'écart entre les valeurs instantanées de chaque paramètre (vitesse, position) et la valeur ciblée [6] (voir le paragraphe suivant pour l'exemple de la température). Nous pouvons aussi utiliser le contrôle intégral qui consiste à étendre l'hamiltonien du système en introduisant de nouvelles variables dynamiques représentant l'influence du milieu extérieur sur le système (volume, température). Nous pouvons par conséquent déterminer l'évolution temporelle à partir des équations du mouvement de l'hamiltonien étendu. Il y a aussi le contrôle stochastique qui est l'une des méthodes de contrôle les plus communément utilisées. En effet, une propriété

thermodynamique quelconque possède des variables qui seront modifiées d'une façon aléatoire dans une simulation. Nous pouvons par exemple contrôler la température d'un système périodique par la détermination d'une distribution gaussienne aléatoire des vitesses des particules autour de la valeur désignée. Ceci permet de simuler un processus de collisions aléatoires entre les atomes du système et le thermostat.

2.3.4.1. Contrôle de la température

Afin de pouvoir fixer la température, le système a besoin d'être couplé à un thermostat. La méthode proposée par Hoover [7] est fondée sur les travaux de Nosé [8]. Il s'agit d'ajouter un degré de liberté supplémentaire, associé à un réservoir de chaleur, qui évolue au cours du temps afin de permettre l'échange de chaleur avec le système. Pour prendre l'exemple d'un gaz parfait, ce degré de liberté est couplé à l'énergie cinétique du système qui, de son côté, est liée directement à la température instantanée $T(t)$ du système par la relation suivante :

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (2.14)$$

Cette technique revient à thermaliser les atomes à travers leur impulsion en introduisant un terme de friction γ de façon que les équations du mouvement deviennent :

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial r_i} - p_i \gamma \quad (2.15)$$

où le facteur γ est défini comme :

$$\gamma = \frac{3Nk_B(T(t)-T_0)}{Q} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{3}{2} N k_B T_0 \right) \quad (2.16)$$

Dans cette expression, T_0 est la température ciblée et Q est un paramètre d'inertie thermique qui contrôle les fluctuations thermiques et qu'on appelle *masse du bain thermostatique*. Il apparaît que le facteur d'amortissement γ tend vers zéro lorsque la température du système approche T_0 .

2.3.4.2. Contrôle de la pression

Une pression fixe est obtenue par une variation du volume total. Cette tâche s'effectue à travers un barostat couplé au système. La variation du volume peut être isotrope, de sorte que l'espace volumique varie d'une façon uniforme dans les trois directions de l'espace, ou anisotrope de sorte que l'espace volumique évolue librement dans chaque direction de l'espace. Dans cette thèse nous adoptons la méthode de la variation isotrope afin de pouvoir appliquer une pression particulière sur nos structures et nous avons donc adopté l'ensemble NPT pour réaliser cet effet.

2.4. Champ de force

2.4.1. Définitions

En DM, les interactions interatomiques sont généralement modélisées empiriquement par un potentiel qui vise à reproduire le mieux possible les interactions intramoléculaire et intermoléculaire telles que calculées par la mécanique quantique *ab initio*. L'énergie potentielle de la molécule dépend de plusieurs paramètres comme les positions et les charges atomiques. Le potentiel d'interaction dépend de la forme analytique de l'énergie en fonction de la position des atomes ainsi que d'un certain nombre de paramètres ajustables. Il est primordial d'ajuster les paramètres des forces d'interaction afin d'obtenir une image la plus fidèle possible de la réalité.

Nous pouvons décomposer l'énergie potentielle en deux termes principaux :

$$U_{tot} = U_{liant} + U_{non-liant} \quad (2.17)$$

Le premier terme U_{liant} désigne les interactions de nature covalentes qui sont responsables des divers modes de vibration et de rotation des molécules. Il est composé de quatre termes (2.18) :

$$U_{liant} = U_{élong} + U_{flex} + U_{tors} + U_{imp} \quad (2.18)$$

qui sont définis comme suit :

- Un terme d'élongation $U_{élong}$ qui décrit l'étirement ou la tension des liaisons (figure 2.5a).
- Un terme de flexion U_{flex} qui représente l'ouverture des angles (figure 2.5b).
- Un terme de torsion ou déformation des dièdres U_{tors} qui concerne trois liaisons et donc quatre atomes consécutifs que nous allons noter A, B, C et D. L'angle dièdre correspond à l'angle entre les liaisons AB et CD, donc à la rotation autour de la liaison BC (figure 2.5c).
- Un terme de torsion diédrale impropre qui concerne aussi trois liaisons. L'angle dièdre impropre correspond à l'angle AD et le plan formé par les atomes A, B et C (figure 2.5d). Un type d'angles dièdres est utilisé pour forcer les atomes à rester dans un plan ou pour empêcher une configuration de chiralité opposée.

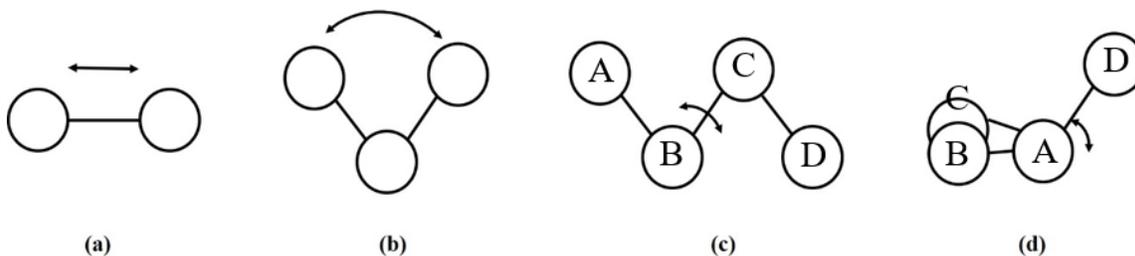


Figure 2.5. Déformations géométriques des molécules : (a) élongation, (b) distorsion d'un angle de valence, (c) distorsion d'un angle du dièdre, (d) distorsion d'un angle impropre.

Le deuxième terme $U_{non-liant}$ correspond aux interactions dites non liantes. Il est composé de deux termes :

$$U_{non-liant} = U_{van\ der\ Waals} + U_{elect} \quad (2.19)$$

qui sont définis comme suit :

- $U_{van\ der\ Waals}$ correspond aux interactions de van der Waals entre atomes non liés par des liaisons covalentes. Il est exprimé en général sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones.
- U_{elect} correspond aux interactions électrostatiques entre atomes non liés par des liaisons covalentes. Il est exprimé en utilisant un potentiel Coulombien. Ce terme augmente avec la polarité des liaisons chimiques et peut être particulièrement important, par exemple dans le cas de molécules qui contiennent des hétéroatomes.

2.4.2. Interaction ReaxFF

Il existe plusieurs méthodes de calcul chimique comme nous le montrons sur la figure 2.6. Le choix de la méthode dépend considérablement de la taille du système étudié. Par exemple nous pouvons utiliser l'approche quantique pour étudier des phénomènes à l'échelle des électrons, ou bien la dynamique moléculaire basée sur les champs de force pour l'échelle des atomes et des molécules, ou encore l'approche mésoscopique (MESO) pour une échelle entre micro et macroscopique. Il est possible aussi d'utiliser l'approche des éléments finis (FEA) pour étudier des phénomènes à l'échelle macroscopique.

L'interaction ReaxFF a été développée pour combler l'écart entre les méthodes chimiques de calcul basées sur la chimie quantique (CQ) et les champs de forces empiriques (CFE). Bien que les méthodes de CQ soient généralement applicables à tous les systèmes chimiques, quelle que soit

leur connectivité, la complexité de leur calcul les rendent inapplicables aux grands systèmes de plus de 100 atomes, par exemple.

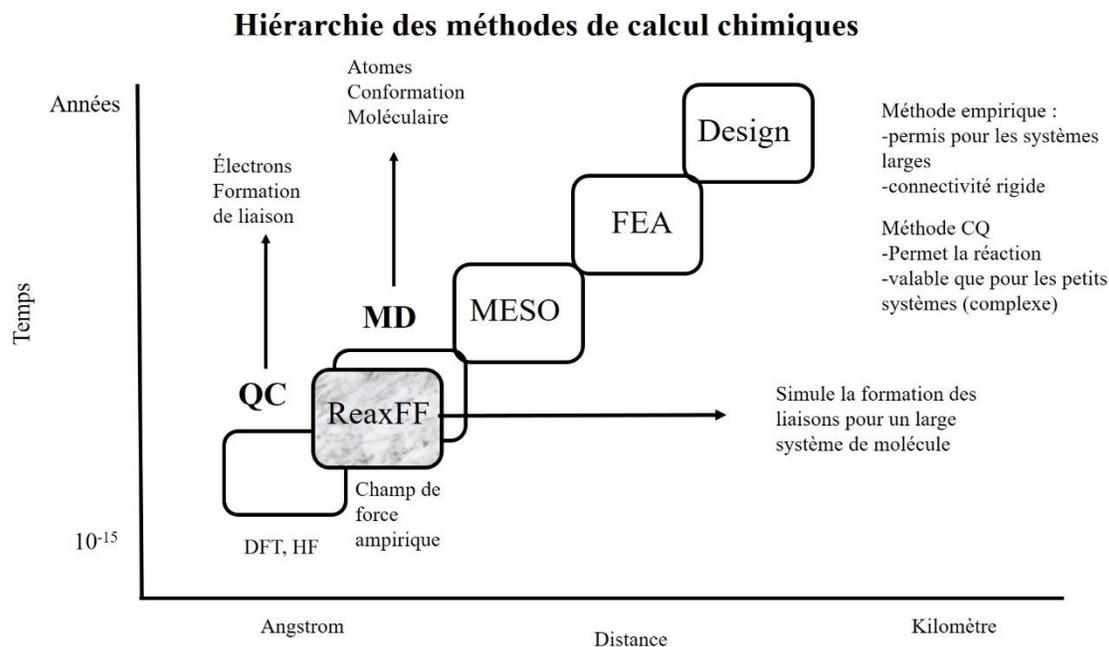


Figure 2.6. Hierarchie des méthodes de calcul de DM et position de ReaxFF [9].

Les méthodes CFE décrivent la relation entre énergie et géométrie avec un ensemble de fonctions potentielles relativement simples. Dans leur forme la plus simplifiée, les méthodes CFE modélisent les systèmes de phases moléculaires ou condensées au moyen d'équations simples décrivant les oscillations harmoniques des longueurs et des angles des liaisons. Des potentiels de van der Waals et de Coulomb sont ajoutés pour décrire les interactions non-liantes. Leur simplicité relative permet de les appliquer à des systèmes beaucoup plus grands qu'en CQ (milliers d'atomes sur un seul processeur, millions d'atomes sur plusieurs processeurs). Les méthodes CFE ont très bien décrit les interactions physiques entre les molécules et les atomes. Elles ont été développées pour une grande variété d'environnements chimiques, y compris les hydrocarbures [10], les protéines [11] et de nombreux systèmes inorganiques [12]. Cependant, les méthodes CFE sont principalement applicables aux systèmes dont la configuration est proche de l'équilibre. En raison de leur nature empirique, les méthodes CFE exigent que les paramètres utilisés dans leurs fonctions potentielles soient ajustés en fonction des données provenant des travaux expérimentaux et / ou de calculs quantiques. La qualité et la diversité de l'ensemble de formation, c'est-à-dire des données qui ont servi à valider le potentiel, définissent sa transférabilité à divers environnements chimiques. À

quelques exceptions près, les méthodes actuelles de CFE ne sont valides que pour des systèmes dans lesquels les liaisons restent à environ 75% de leur valeur d'équilibre. Pour cette raison, ces méthodes ne peuvent pas décrire les systèmes réactifs et, dans la plupart des cas, la forme des fonctions potentielles utilisées dans ces méthodes rendrait impossible la recherche de valeurs de paramètres permettant de décrire l'énergie de liaison à la limite de la dissociation.

Le concept de la relation entre l'ordre de liaison et l'énergie de liaison, tel que formulé pour la première fois par Tersoff [13,14], permet la construction de méthodes CFE pouvant en principe gérer les changements de connectivité. Brenner [15] a utilisé ce concept pour construire le potentiel REBO, une méthode CFE pour modéliser les systèmes d'hydrocarbures, permettant pour la première fois des simulations dynamiques des réactions dans des systèmes de grande taille (> 100 atomes). Le REBO a connu une application généralisée au fil des années, mais sa transférabilité est limitée parce qu'il repose sur un ensemble de formation relativement petit et parce qu'il ne tient pas compte des interactions non-liantes.

La méthode ReaxFF est venue pour surmonter ces difficultés et améliorer la description des interactions atomiques, surtout pour des systèmes loin de l'équilibre. Comme pour le potentiel de Brenner [16], une relation entre l'ordre de liaison et l'énergie de liaison se situe au cœur du potentiel ReaxFF. Les ordres de liaison sont obtenus à partir des distances interatomiques et sont mis à jour à chaque itération de DM ou de la minimisation de l'énergie, permettant ainsi des changements de connectivité. Ces ordres de liaison sont incorporés dans tous les termes de valence (c'est-à-dire les contributions énergétiques dépendant de la connectivité, telles que l'angle de valence et l'énergie de torsion), garantissant que les énergies et les forces associées à ces termes disparaissent à la dissociation. De plus, ReaxFF décrit les interactions non-liantes entre tous les atomes, quelle que soit leur connectivité.

ReaxFF vise à fournir un potentiel transférable à un large éventail d'environnements chimiques. Pour assurer sa transférabilité, le potentiel développé doit absolument obéir aux règles suivantes :

- Pas de discontinuités d'énergie ou de forces, même pendant les réactions.
- Chaque élément chimique est décrit par un seul type de champ de force. Par exemple, le potentiel ReaxFF de l'oxygène dans un métal oxydé est décrit par les mêmes paramètres que le potentiel ReaxFF de l'oxygène dans les molécules organiques. De plus ReaxFF ne possède pas d'atomes de type sp^2 et sp^3 distincts pour le carbone puisque la méthode détermine l'hybridation des atomes à partir de son environnement chimique.

- Aucune prédéfinition des sites réactifs n'est nécessaire avec ReaxFF. Bien qu'il soit possible de provoquer des réactions à l'aide de contraintes, cela n'est pas obligatoire. Les réactions se produiront spontanément dépendamment de la température et de l'environnement chimique.

2.4.2.1. Caractéristiques de ReaxFF

Nous illustrons dans cette partie les différentes caractéristiques de ReaxFF.

- Dans un potentiel ReaxFF, les interactions électrostatiques entre chaque paire d'atomes prennent en considération les effets d'attractions à grandes distances et la répulsion à courte distance. De plus, les paramètres de charge sont optimisés afin de pouvoir s'approcher du modèle quantique. Par conséquent, le transfert de distribution de charge d'un atome à l'autre est réalisé en réponse à l'environnement chimique local de cet atome. Ceci assure que la charge atomique est variable en fonction de l'environnement chimique.
- Le potentiel ReaxFF, contient une dépendance entre les termes de valence (liaisons, angles, torsions) et l'ordre de liaison. Ceci permet au système d'avoir une évolution chimique progressive. Les distances interatomiques sont importantes pour la détermination des ordres des liaisons, ce qui permet au potentiel de gérer et définir les changements de connectivité au courant de la réaction.
- Comme pour les interactions de Coulomb, les interactions de van der Waals (non liantes) tiennent en compte les attractions à grandes distances et la répulsion à faible distance des atomes indépendamment de leur connectivité.
- Une continuité des paramètres d'énergie et de force même pendant la réaction.
- Optimisation rapide et minimisation de l'énergie utilisant la méthode du gradient conjugué.
- Optimisation numérique des paramètres de la cellule. Le réglage par défaut concerne l'optimisation cubique, mais les paramètres de maille peuvent être optimisés séparément.
- ReaxFF contient un module d'optimisation du champ de forces. Cette opération peut être effectuée en utilisant un programme spécifique pour améliorer la performance de l'interaction ReaxFF.
- ReaxFF a été développé autour de la méthode de dérivation de charge EEM [17], permettant de calculer les distributions de charge en fonction de la géométrie. Par défaut, ReaxFF équilibre les charges sur l'ensemble des systèmes, mais il peut également équilibrer les charges au sein de chaque molécule ou fonctionner avec des charges fixes.

2.4.2.2. Performances

La vitesse de calcul de ReaxFF dépend grandement de la connectivité des atomes. Les temps de calcul les plus longs sont obtenus pour les systèmes cristallins de haute densité nécessitant un angle de valence et des potentiels de torsion (un diamant par exemple). Des simulations effectuées avec ReaxFF permettent de traiter des systèmes de plus 5000 atomes [18]. Les développements futurs dans la paramétrisation de ReaxFF devraient considérablement augmenter la taille des systèmes réalisables.

À des températures basses et moyennes (0-1500 K), ReaxFF peut fonctionner avec des pas de temps allant jusqu'à 0.5 femtoseconde et conserver raisonnablement bien l'énergie. À des températures plus élevées, des délais plus courts sont nécessaires pour la bonne conservation de l'énergie.

2.5. Optimisation de la simulation

Nos simulations de DM ont été réalisées au moyen de LAMMPS [19] qui est un programme développé au laboratoire SANDIA. Il s'agit d'un programme *open source* qui est continuellement maintenu et amélioré par les développeurs. Il présente l'avantage d'intégrer les formats de données de nombreux logiciels de visualisation et d'analyse. De plus, il est parallélisé et disponible sur les super ordinateurs de Calcul Canada, ce qui permet d'effectuer des simulations comportant un grand nombre d'atomes dans des délais raisonnables. Par ailleurs, LAMMPS permet l'utilisation d'une grande variété de potentiels interatomiques, comme ReaxFF dont nous nous sommes servis dans ce travail de thèse. Tous les champs de forces ReaxFF de ce travail ont été développés par van Duin et al. [20,21].

Références

- [1] A. Rahman, *Phys. Rev.* 1964, **136**, A405.
- [2] L. Verlet, *Phys. Rev.* 1967, **159**, 98.
- [3] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* 1953, **21**, 1087.
- [4] Taylor & Francis, The London, Edinburgh and Dublin philosophical magazine and journal of science. 1860, **19**, 1–500.
- [5] J.-P. Duneau, (2004), Simulation de dynamique moléculaire. Université Aix-Marseille, Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Macromoléculaires. https://lism.cnrs-mrs.fr/JS_files/Page_JP/Biomolec/DM5DynTheo.pdf
- [6] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* 1982, **76**, 637.
- [7] W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* 1986, **34**, 2499.
- [8] S. Nosé, *J. Chem. Phys.* 1984, **81**, 511.
- [9] A. van Duin, W. Deng, H.-J. Lee, K. Nielson, J. Oxgaard and W.. Application of the ReaxFF reactive force fields to nanotechnology. <https://slideplayer.com/slide/6397422/>
- [10] I. Demachy, J.-P. Piquemal, *L'Actualité Chimique* 2014, **37**, 388–389.
- [11] wj. Champs de force, énergie potentielle et autres joyusetés en modélisation moléculaire. *blog bioinformatique communautaire scientifique* (2016) <https://bioinfo-fr.net/champs-de-force-energie-potentielle-et-autres-joyusetes-en-modelisation-moleculaire>.
- [12] Chambaud, Gilberte. « Chapitre 11. La modélisation en chimie : des atomes aux systèmes complexes [1] », Franck Varenne éd., *Modéliser & simuler – Tome 2. Epistémologies et pratiques de la modélisation et de la simulation*. Éditions Matériologiques, 2014, pp. 359-424.
- [13] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 1988, **38**, 9902.
- [14] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* 1989, **39**, 5566.
- [15] D. W. Brenner, O. A. Shenderova, J. A. Harrison, S. J. Stuart, B. Ni, S. B. Sinnott, *Journal of Physics Condensed Matter* 2002, **14**, 783.
- [16] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* 1984, **81**, 3684.
- [17] Mortier, W. J., Ghosh, S. K. & Shankar, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 4315
- [18] ReaxFF user manual 2002 , <https://www.scm.com/wp-content/uploads/ReaxFF-users-manual-2002.pdf>
- [19] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* 1995, **117**, 1.

- [20] P. G. Boyd, S. M. Moosavi, M. Witman, B. Smit, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 357.
- [21] S. S. Han, S.-H. Choi, A. C. T. van Duin, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 5713.

CHAPITRE 3

PRÉDIRE L'OCCURRENCE SÉQUENTIELLE DES CADRES ZÉOLITIQUES IMIDAZOLE SYNTHÉTISÉES PAR MÉCANOCHEMIE

Predicting the sequential occurrence of zeolitic imidazolate frameworks synthesized by mechanochemistry

Mohamed Cherif *, Shuhui Sun, and François Vidal

Institut national de la recherche scientifique, centre Énergie, Matériaux, Télécommunication, 1650 boulevard Lionel-Boulet, Varennes, Québec J3X 1S2 Canada

*E-mail: mohamed.cherif@emt.inrs.ca

En cours de finalisation

Abstract

We use material calculation methods to predict the sequential occurrence of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) generated in the mechanochemical conversion process. We consider 9 ZIF topologies, namely RHO, ANA, QTZ, SOD, KAT, DIA, NEB, CAG, and GIS combined with the two imidazolate ligands 2-methylimidazolate and 2-ethylimidazolate. Among the 18 combinations obtained, only 6 (3 for each ligand) were observed in the laboratory through the mechanochemistry process. Energy calculations based on zero-Kelvin density functional theory (even including van der Waals interactions) prove to be not sufficient to distinguish the observed ZIFs from the unobserved ones. All structures proved to be stable at ambient temperature and pressure. However, the use of a criterion based on their stability upon application of a hydrostatic pressure up to 1 GPa at room temperature showed that only the ZIFs with the highest pressure breakpoints (typically > 0.3 GPa) were observed in the laboratory. With the requirement that successive ZIFs are generated with decreasing porosity or energy (no distinction could be made here), it becomes possible to predict the observed ZIF sequences in mechanochemistry for the two ligands considered.

3.1. Introduction

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) represent a subclass of metal-organic frameworks (MOFs) [1]. ZIFs are composed of four imidazolate groups linked to zinc to form a porous and isomorphous crystalline solid [2]. They share resemblance with tetrahedral SiO₂ materials [3] since the Zn²⁺ ion plays the role of Si and the imidazolate group plays the role of a bridge connecting zincs in a similar way as O₂ in SiO₂ [4]. Among MOFs, ZIFs are particularly interesting due to their high porosity [5,6], surface functionality [7,8], geometric flexibility [9,10], and chemical, mechanical and thermal stability [11,12]. Because of their wide field of applications, including catalysis [13], petrochemical cracking [14], softening [15], CO₂ capture [16,17,18], and separation of fluids [19], MOFs in general and ZIFs in particular attracted much attention from scientists [20]. More than 218 ZIF topologies [21,22] have been synthesized so far, and few hundreds hypothetical structures can be found in the Cambridge crystallographic data center (CCDC) database [23]. Among the techniques available to synthesize ZIFs [24,25], mechanochemistry reactions by grinding have emerged as efficient, rapid and cleaner alternatives to regular chemical synthesis in several domains, from nanomaterials and alloys to pharmaceuticals and MOFs [26]. Grinding consists in a synthesis from elementary constituents through the impact of metallic balls in a recipient. These balls typically have a mass on the order of 1 g and a diameter of few mm [27]. It was reported that, under liquid-assisted grinding, the reaction between ZnO and the ligands 2-methylimidazolate (HMeIm) or 2-ethylimidazolate (HEtIm) yield to the generation of ZIF polymorphs incorporating the corresponding ligand [28]:



During continuous grinding, different ZIF topologies are generated one after the other. These transformations are believed to depend on the plastic deformation, the defaults in crystal, and the flexibility of the clusters [29]. For the HMeIm ligand, the mechanosynthesis process was shown to first yield SOD (ZIF-8), followed by an amorphous phase, then KAT (katsenite), and DIA (diamondoid) topologies,



while the HEtIm ligand produced sequentially the RHO (zeolite- ρ), ANA (ZIF-14), and QTZ (β -quartz) topologies,



It was observed that the ZIFs generated in these mechanochemical processes undergo a series of transformations into lower energy and more compact phases [28]. The amorphous phase following SOD-Zn(HMeIm)₂ has not been characterized to the best of our knowledge. Reactions (2) and (3) are generally achieved in liquid-assisted grinding. The experimental data reported in [28] regarding the transformation enthalpies for the HMeIm and HETIm sequences (2) and (3), respectively, were supported by density functional theory (DFT) calculations including van der Waals (vdW) interactions.

A question that arises naturally is: why certain ZIF topologies are observed with one ligand and not with the other ligand in the mechanochemistry synthesis process? In other words, why for instance RHO-Zn(HMeIm)₂ and SOD-Zn(HETIm)₂ have not been observed in the laboratory? The aim of this work is to answer this question and thus to provide guidelines for predicting the sequential occurrence of the ZIF phases in the mechanochemical process for any ligands. To do this, we modelled the 12 ZIFs resulting from the combination of the 6 topologies RHO, ANA, QTZ, SOD, KAT and DIA of the sequences (2) and (3) with the two ligands HMeIm and HETIm using DFT (with and without vdW interactions) and classical molecular dynamics (CMD) and sought criteria for distinguishing the ZIF topologies observed experimentally from the hypothetical ones for each of the two ligands considered. In addition to these 12 ZIFs, we considered 6 hypothetical ZIFs formed by the three topologies NEB, CAG (ZIF-4), and GIS (ZIF-6) with the same two ligands. In fact, the last three topologies have been actually synthesized with the 2-imidazolate (HIm) ligand and they have been studied numerically in [30]. These 6 additional ZIFs aim to strengthen our conclusions. The ligands and topologies discussed in this work are illustrated in Fig. 3.1.

Mechanochemistry involves high pressures due to impacts of balls on the processed material stuck on the walls of the recipient. Assuming that the ball loses most of its kinetic energy after impacting a chunk of material, the pressure can be estimated as the loss of kinetic energy by length d and area S

$$P \sim \frac{1}{2} m v^2 V^{-1} \quad (3.4)$$

where m is the mass of the ball, and v is its velocity. Realistic values for these parameters ($m \approx 1$ g [27], $v \approx 10$ m/s [31], $d < 1$ mm, $S < 1$ mm²) easily lead to a pressure several orders of magnitude greater than atmospheric pressure. It is therefore reasonable to assume that predicting which polymorphs are observed in the laboratory comes down to a problem of stability of the material under high pressure. According to this hypothesis, the structures observed would be those which

have the longest life in the reactor. Since ball likely have a wide velocity distribution, most if not all structures are ultimately destroyed by high velocity but infrequent impacts.

Several works have been devoted to the theoretical investigation of MOF stability. Using CMD, Bouëssel du Bourg *et al.* found that the local minimum of the energy surface of some hypothetical ZIFs at zero Kelvin no longer exist at room temperature [32]. In the same work, upon increase of a hydrostatic pressure by stages of 0.1 GPa, the pressure breakpoint of the ZIFs was identified as an abrupt change in one of the lattice parameters of the crystal. For the experimentally observed SOD-Zn(HIm)₂ and CAG-Zn(HIm)₂, the breakpoints were calculated to be 0.4 and 0.05 GPa, respectively. These values are in fair agreements with the measured pressures of 0.35 GPa for the amorphisation of SOD-Zn(HIm)₂ [5] and 0.12 GPa for the phase transition of CAG-Zn(HIm)₂ into a phase called ZIF-4-I [33]. In the case of SOD-Zn(HIm)₂ the shear elastic constant C_{44} was found to decrease with the applied external pressure, an effect called “shear mode softening”, which was linked to the observed amorphisation of SOD-Zn(HIm)₂ [34]. However, it should be noted that simulations using periodic boundary conditions cannot by definition produce amorphous phases, and simulating the transformation of one crystalline phase into another is a difficult task from a computational point of view since the numbers of atoms in the initial and final unit cells are generally not the same.

In this work, we first characterize the DFT energies, and the crystalline porosity of the 18 ZIF considered (with and without vdW interactions) to show that predicting the observed ZIFs cannot be done by considering only the energy of the structures. Then we calculate the hydrostatic pressure breakpoint using CMD for both infinite crystals and clusters of a few cells. We identify this pressure breakpoint by an abrupt change in the cell volume. Although the pressure exerted by the impact of a ball is not hydrostatic, it turns out that the material’s rupture happens in the direction where the crystal resistance is the weakest [32]. In addition, the hydrostatic condition is advantageous from a computational point of view since all spatial directions are considered at the same time. We show that the combination of a minimum pressure that the crystal must withstand P_{min} with the requirement that the energy and crystal porosity decrease for each new ZIF generated, provides a means of predicting the sequence of ZIFs produced by mechanochemistry.

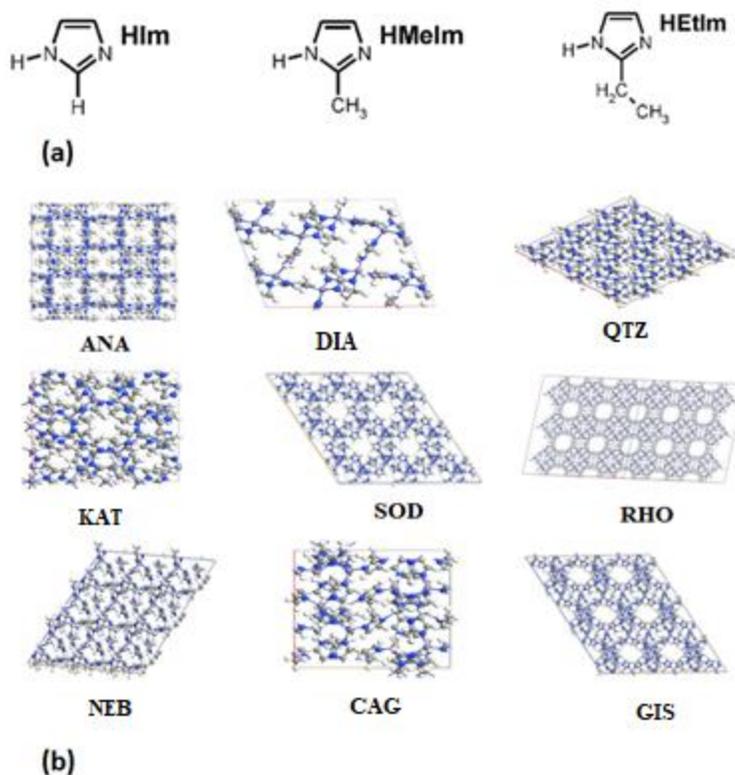


Figure 3.1. (a) Representation of the 2-Imidazolate (HIm), 2-Methylimidazolate (HMeIm), 2-ethylimidazolate (HEtIm) ligands. (b) Illustration of the 9 topologies considered in this work with the ligand HMeIm.

3.2. Computational methods

3.2.1. ZIF atomic models

We combined the 6 basic topologies of the reaction sequences (2) and (3), namely SOD, KAT, DIA, RHO, ANA, QTZ, with the two ligands HMeIm and HEtIm to produce 12 ZIFs. We used the topologies of the CCDC database which, however, are generally available with different ligands. The CCDC names of our starting structures are: ZIF-8 or OFERUNO3 (SOD), OFERUNO8 (KAT), OFERUN01 (DIA), MECWOH (RHO), MECWIB (ANA), and EHETER (QTZ). The two ligands HEtIm and HMeIm were incorporated in those structures using the Quantum ATK software [35]. For the 6 ZIFs actually observed in the mechanosynthesis process, the geometric structures so obtained are in agreement with those described in [36]. However, contrary to [28,36], we did

not simplify the atomic arrangements by using symmetry considerations. The data for the GIS, CAG, and NEB topologies were taken from [30] in which the HIm ligand was replaced by HETIm and HMeIm to produce 6 additional ZIFs. We have selected the three latter topologies from consideration of their small number of atoms in the cell (to speed up calculations), and their experimentally verified stability at room temperature with the HIm ligand.

3.2.2. DFT calculations with and without vdW interactions

For the 18 ZIFs considered, we performed zero-Kelvin DFT energy minimization calculations to determine the equilibrium geometries and the corresponding total energies and porosities. We used the DFT code SIESTA since it allows to handle efficiently structures containing several hundreds of atoms and it comes with a flexible set of validated potentials for hybrid materials [37]. Periodic DFT calculations were carried out using the PBE exchange-correlation functional within the generalized gradient approximation (GGA) [38]. No symmetry was imposed on the structure in the calculation so that the cell may relax to alternative Bravais lattice types. Double- ζ polarisation basis sets were used throughout. The orbitals can be radially confined in a balanced manner across all element types by specifying the allowed energy increase by means of the parameter ENERGYSHIFT. By adjusting this energy shift, an appropriate compromise between convergence to the unconfined results and computational speed can be achieved. The accuracy of the energy calculations was systematically improved by varying the energy shift. Pseudopotentials and basis functions for Zn, C, N, and H were taken from the SIESTA database [39]. In each case, the geometry was relaxed until the residual forces were smaller than 0.03 eV \AA^{-1} , with a stress tolerance less than 0.2 GPa. The Hartree and exchange-correlation potentials were evaluated using a real space mesh with a kinetic energy cut-off of 250 Ry, while the Brillouin zone was sampled only at the Γ point $1 \times 1 \times 1$ which is reasonable given that the considered materials are insulators [40]. Baburin *et al.* also used SIESTA with similar settings to calculate the energy of a large variety of ZIFs with the HIm ligand [30]. We checked that the energies we calculated for a few ZIFs with the HIm ligand agree to within 1% with their results.

It has been demonstrated that vdW interactions play important role in the energetics of MOFs [41,42,43,44,45]. We thus carried out DFT optimizations including these forces in the so-called vdW density functional (vdW-DF) framework and we compared the results with those obtained using the PBE functional. The same calculation settings were used with and without vdW forces. All functionals taking into account vdW interactions currently implemented in SIESTA were tested, namely DRSLL [46], LMKLL [47], KBM [48], C09 [49], BH [50], and VV [51]. Hereafter, we

will denote calculations done with and without vdW interactions as vdW-DF and S-DFT (standard DFT), respectively.

3.2.3. Molecular dynamic calculations

We have done quantum molecular dynamic (QMD) calculations using SIESTA at 300 K and ambient pressure for the 6 observed ZIFs of the sequences (2) and (3) to evaluate the effect of temperature on the cell volume as compared to zero-Kelvin calculations. We started from an optimized structure with zero-Kelvin DFT calculation. At first, the structures were equilibrated in the isothermal-isobaric canonical ensemble (NPT). The temperature was controlled at 300 K using a Nosé-Hoover thermostat with a 0.1 ps temperature damping parameter. This parameter corresponds approximately to the frequency of vibration of the crystal during thermalization [30]. On the other hand, pressure was constrained at 0 Gpa employing a Parrinello-Rahman barostat with a pressure damping parameter of 1 ps. All QMD simulations were run over 500 ps with a time step of 1 fs. The volume and energy of the structures at 300 K were taken as the average over the last 100 ps of the simulation.

However, for the hydrostatic pressure breakpoint calculations, QMD was not an option due to the large computer time it requires. Instead, we performed classical molecular (CMD) calculations [32,52] which run much faster than QMD but likely at the cost of less accuracy. Our CMD calculations were performed using the LAMMPS software [53] and atomic interactions between Zn, C, N, and H were modelled using the reactive force field ReaxFF [54]. We note that ReaxFF has been used to model ZIF-4 and ZIF-62 transformation at high temperatures [55]. The advantage of ReaxFF over nonreactive valence bond potential is its ability to describe chemical reactions involving bond breaking and formation.

Packing index

A convenient way to quantify the porosity of materials is the Kitaigorodskii packing index, which is defined as the volume of the molecules in the cell divided by the cell volume of the crystal. This index was calculated for the optimized 18 ZIFs structures considered in this work using the PLATON software [57].

3.3. Results and discussion

3.3.1. DFT optimizations

Figure 3.2 shows the calculated total energies of the 18 ZIFs as a function of their packing index for the HMeIm (Fig. 3.2a) and HEtIm (Fig. 3.2b) sequences, (3.2) and (3.3), respectively. The energy for each structure was normalized to the number of Zn atoms per cell and plotted compared to that of the lowest energy polymorph for each ligand, namely DIA and QTZ for the ligands HMeIm and HEtIm, respectively. Two types of calculations are shown in this figure: S-DFT with the PBE functional and vdW-DF with the BH functional. The results for the same structure are connected by a line segment. The BH functional was selected in Fig. 3.2 and for the following discussion because it provides the overall smallest error on the cell volumes as compared to the experimental values (see Table 3.1). The results for the 6 vdW-DF mentioned above are represented altogether, along with the S-DFT results, in Fig. 3.A1 of the Appendix. One observes in Fig. 3.A1 that the trends are very similar for the 6 vdW-DF considered.

One first observes in Fig. 3.2 the overall trend that the more porous structures have the highest relative energy. This trend is more pronounced for the vdW-DF. One also observes that vdW interactions increase the packing index as compared to S-DFT. This effect was expected since vdW interactions exert a long range attraction and thus bring the atoms closer together. The relative energies obtained here between the phases observed experimentally are greater than those deduced in [28]. However, the energy ordering of the experimentally observed ZIFs is the same as in [28] for both S-DFT and vdW-DF, namely

$$\text{HMeIm: } E[\text{SOD}] > E[\text{KAT}] > E[\text{DIA}] \quad (3.5a)$$

$$\text{HEtIm: } E[\text{RHO}] > E[\text{ANA}] > E[\text{QTZ}] \quad (3.5b)$$

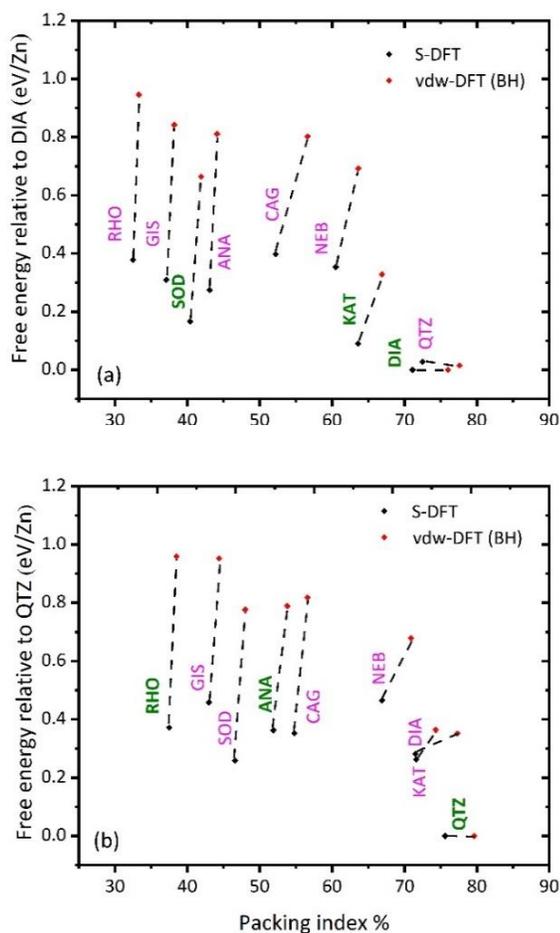


Figure 3.2. Relative energies for S-DFT (black dots) and vdW-DF (red dots) at 0 K calculated using the BH functional [50]. (a) Topologies with the HMeIm ligand. (b) Topologies with the HEtIm ligand. The dotted line segments connect the results of the S-DFT and vdW-DF calculations for the same ZIF structure. The green labels denote the structures synthesized experimentally.

Table 3.1. aims to support the accuracy of our calculations by comparing the cell volumes obtained from S-DFT and vdW-DF with the functional BH, at 0 K and 300 K, and those measured experimentally for the ZIFs of the HMeIm and HEtIm sequences (2) and (3), respectively [28]. Calculations done at 300 K were performed by QMD as explained in the previous section. One observes that the vdW-DF calculations at 300 K are within 1% of relative error with respect to measurements, and in better agreement with measurements than S-DFT, with the exception of QTZ for yet unclear reasons. For the sake of comparison, the deviation of the CMD volumes at 300 K with respect to measurements range between 3.2% and 4.6% (not shown). The S-DFT and vdW-

DF volumes at 300 K are systematically larger than those at 0 K, indicating that the thermal expansion coefficient is positive. We checked on the same 6 structures that this trend is also verified at 10 K. The vdW-DF volumes at 300 K are closer to measurements, except for QTZ, which is consistent with the fact that measurements were taken in normal temperature conditions. Table A1 of the appendix shows that the calculated lattice parameters a , b , and c , and angles $\alpha = (b, c)$, $\beta = (c, a)$ and $\gamma = (a, b)$ for S-DFT and vdW-DF with the BH functional at 0 K are also consistent with the experimental results [46,23]. We have checked that the free energies at 300 K are practically the same than those at 0 K shown in Fig. 3.2.

Tableau 3.1. Volume of the cell in Å³ for S-DFT and vdW-DF at 0 K and 300 K. The vdW-DF results were calculated using the BH functional [50]. The measured values are from [28]. Numbers in parentheses represent the relative deviation with respect measurements.

	S-DFT 0K	S-DFT 300 K	vdW-DF 0 K	vdW-DF 300 K	Measured
HMeIm sequence					
SOD	5083.36 (3.6%)	5108.36 (4.1%)	4792.24 (-2.3%)	4900.73 (-0.13%)	4907.124
KAT	4329.03 (1.8%)	4339.20 (2.0%)	4251.09 (0.0%)	4279.14 (0.7%)	4251.100
DIA	1908.97 (-0.4%)	1912.31 (-0.2%)	1914.38 (-0.1%)	1915.72 (0.0%)	1916.300
HEtIm sequence					
RHO	25547.22 (2.0%)	25575.87 (2.1%)	24720.69 (-1.3%)	24990.42 (-0.2%)	25046.300
ANA	19103.62 (2.3%)	19202.95 (2.8%)	18273.15 (-2.2%)	18592.93 (-0.4%)	18674.800
QTZ	817.55 (2.1%)	819.34 (2.3%)	769.65 (-3.9%)	788.75 (-1.5%)	800.860

Mechanochemical structural transformations, in which the energy of successive structures decreases as they become more compact, have been linked to the Ostwald rule of stages (ORS) [28]. According to the ORS transformation pathway, ZIFs would first appear in the upper left corner of Figure 3.2a or 3.2b and undergo a series of transformations, each time to the next polymorph

located at a lower energy and a higher packing index. Therefore, according to Fig. 2a, the ZIFs of the HMeIm sequence would be expected to be generated sequentially as HMeIm:



for both S-DFT and vdW-DF. However, observation of the first two phases, RHO and GIS, has not been reported in the HMeIm sequence. On the basis of these calculations, there is a priori no reason to discard RHO and GIS from the HMeIm sequence. If these two topologies could not be observed in the laboratory for some reasons, then the whole observed HMeIm sequence would be predicted by our calculations. One notes however that the QTZ and DIA phases have very close positions in Fig. 3.2a.

Indeed, from our calculations, DIA has an energy and a packing index that are only 20 meV and 1.4%, respectively, lower than that of QTZ. Although DIA is less compact than QTZ, DIA has a lower energy and was included in the sequence (3.6) instead of QTZ for that reason.

The calculated HEtIm sequence shown in Fig. 3.2b is more involved than the HMeIm one. Still according to the ORS pathway, the mechanochemical reaction of ZnO and HEtIm is, according to the S-DFT calculations, predicted to yield the sequence of phases



One notes that the experimentally observed ANA is not included in this transformation sequence since its energy is around 100 meV above that of SOD. For the vdW-DF calculations, all ZIFs considered except CAG and possibly ANA can be part of the transformation sequence



One notes, that the BH functional predicts the energy of the ANA phase to be only 10 meV higher than that of SOD while the 5 other vdW-DFs predict the energy of the ANA phase to be lower than that of SOD, as can be seen in Fig. A1b. For that reason, we included ANA in parentheses in the sequence (3.8).

Under the assumed ORS pathway, these calculations indicate that the HMeIm and HEtIm transformation sequences would involve many phases which have not been noticed in the laboratory and which cannot be discarded without additional criteria. In the following, we

determine the pressure breakpoint using CMD to identify the observed phases from the unobserved ones and thus determine the transformation sequence observed in the mechanosynthesis process.

3.3.2. CMD calculations of the hydrostatic pressure at 300 K

To determine the hydrostatic pressure breakpoint at 300 K of the 18 ZIFs considered in this work, we applied a hydrostatic pressure increasing by steps of 0.1 GPa between 0 and 0.4 Gpa, and then applied a pressure of 1 GPa. For each of the 6 pressure steps, the CMD simulations were run over 1 ns [32]. The stepwise compression was achieved using a Nosé-Hoover thermostat with a damping parameter of 0.1 ps. The time step was fixed to 0.1 fs.

We considered two kinds of crystalline structures. The first one is an infinite crystal made of a unit cell with periodic boundary conditions. For that purpose, the LAMPPS simulation box was made to fit the geometry of the basic cell. The second crystalline structure is made of a threefold repetition of the basic cell in each direction of space. The clusters were placed in a rectangular box with periodic boundary conditions. In the latter case, the system was first relaxed in NPT conditions for 50 ps at 300 K and low pressure in order to let the cluster and the simulation box to adjust to each other. For structures with angles α , β and γ of 90° , the results of the two crystalline structures are quite similar if not identical. However, they differ in the other cases although the pressure breakpoint obtained was nearly the same. This can be seen in Figs. 3.3 and 3.4 showing the results of the CMD calculations for the evolution in time and in pressure of the 9 topologies considered in this work with the HMeIm and HEtIm ligands, respectively. Except in the cases of DIA-Zn(HMeIm)₂ and RHO-Zn(HEtIm)₂, the volume of all structures decreases with the pressure. In most cases, the structure undergoes a sudden collapse at some pressure value.

Examination of Figs. 3.3 and 3.4 reveals that the three structures for each ligand that withstand the highest pressures with minimal volume change are precisely those that have been observed experimentally, namely SOD, KAT and DIA for the HMeIm ligand (Fig. 3.3), and RHO, ANA and QTZ for the HEtIm ligand (Fig. 3.4).

In the absence of a clear criterion for the threshold pressure that a structure must withstand to be observed in the particular experimental conditions (reactor size, shaking frequency, ball masses), we take as a reference SOD-Zn(HMeIm)₂ which, among the observed structures, is the one with the lowest breakpoint pressure. Figure 3.5 shows different aspects of SOD-Zn(HMeIm)₂ for a few pressures, P . For $P \leq 0.2$ Gpa, there is no apparent change

in the atomic arrangement. The symmetry and the bond lengths are preserved. As the pressure increases to 0.3 GPa, the volume decreases by about 5% (Fig. 3.3). A compression in the horizontal direction can be noticed although the atomic patterns are preserved overall and there is no apparent bond breaking. When the pressure reaches 0.4 GPa, the volume has decreased by 10% and the geometric patterns are very distorted. Many atomic bond breaks can be observed. When the pressure reaches 1 GPa, the volume has decreased by 21%, and the structure is clearly destroyed. In this case the pressure breakpoint is around 0.4 GPa. It is worth noting that this value is close to those reported from experiments [41] and other simulations [10] for SOD, but with the HIm ligand. However, SOD becomes more fragile with the more complex HEtIm ligand, since the breakpoint is lower than 0.2 GPa, as can be seen in Fig. 4. It thus seems reasonable to adopt the value $P_{min} = 0.3$ GPa as the lowest pressure value that the structures considered here must withstand to be observed in experiments.

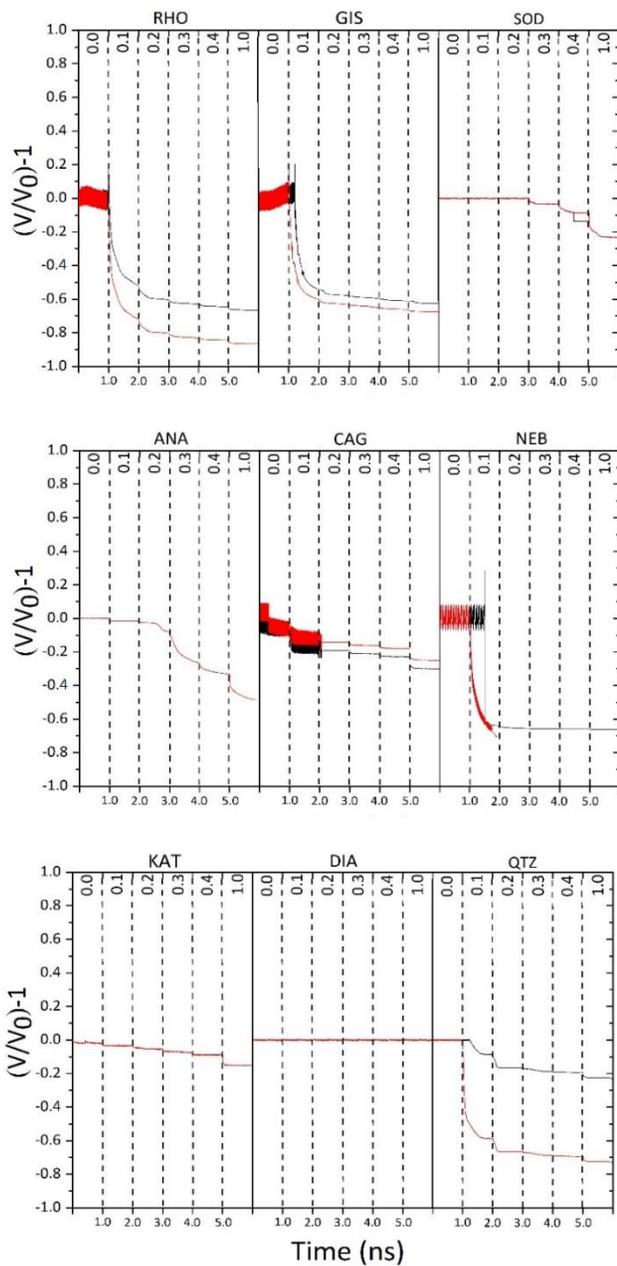


Figure 3.3. CMD calculation of the variation of the volume, normalized with respect to the average volume at zero pressure, as a function of time and pressure for the indicated 9 ZIF topologies with the HMeIm ligand. Black: infinite structure, red: cluster.

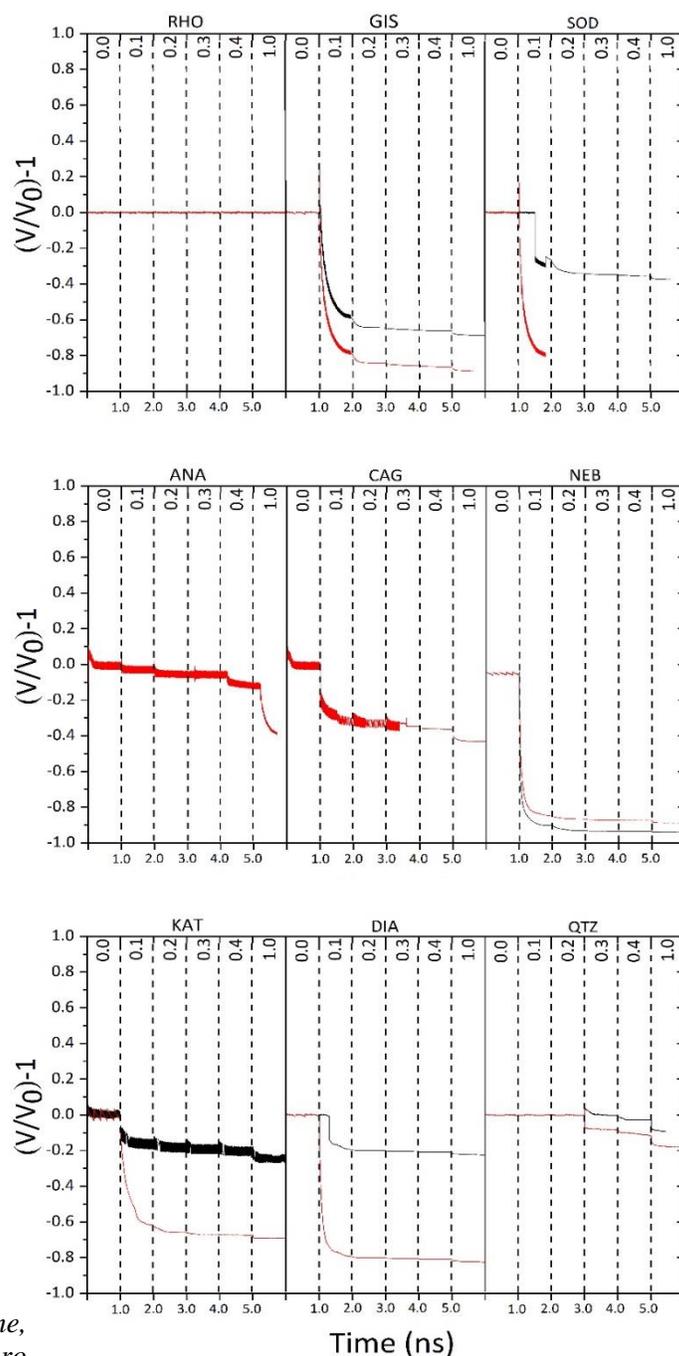


Figure 3.4. Same as Fig. 3 but for the indicated 9 ZIF topologies with the HETIm ligand.

According to Fig. 3.3, only SOD, KAT, and DIA undergo a sudden volume change for $P > P_{min}$, while according to Fig. 3.4, this condition is met only for RHO, ANA, and QTZ (infinite crystal only). The remaining 12 structures undergo a significant volume decrease at a pressure lower than P_{min} . When this happens, the structures are destroyed to the example of SOD-Zn(HMeIm)₂ for $P > P_{min}$ in Fig. 5. However, the 6 structures withstanding the pressure P_{min} do not behave the same way as the pressure increases. Indeed, the volume of DIA-Zn(HMeIm)₂ and RHO-Zn(HEtIm)₂ are unaffected up to 1 GPa; that of SOD-Zn(HMeIm)₂ remains constant up to 0.2 GPa and then decreases by steps; the volume of KAT-Zn(HMeIm)₂ and of ANA-Zn(HEtIm)₂ decrease by small steps; and the volume of the infinite crystal of QTZ-Zn(HEtIm)₂ remains constant up to 0.2 GPa and then undergoes fluctuations past that point but no collapse before 1 GPa.

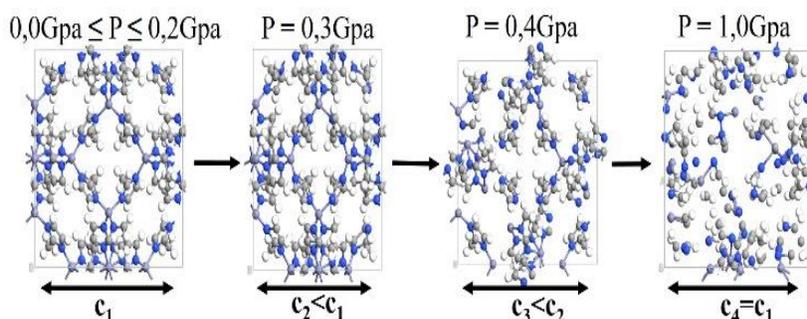


Figure 3.5. SOD-Zn(HMeIm)₂ atomic structure at different pressures.

The geometrical aspect of the last 5 structures are illustrated in Fig. 3.6 for pressures of 0, 0.3, and 1 GPa. One can hardly see differences between 0 and 0.3 GPa for all 5 structures. However, only RHO-Zn(HEtIm)₂ and DIA-Zn(HMeIm)₂ remain intact at 1 GPa.

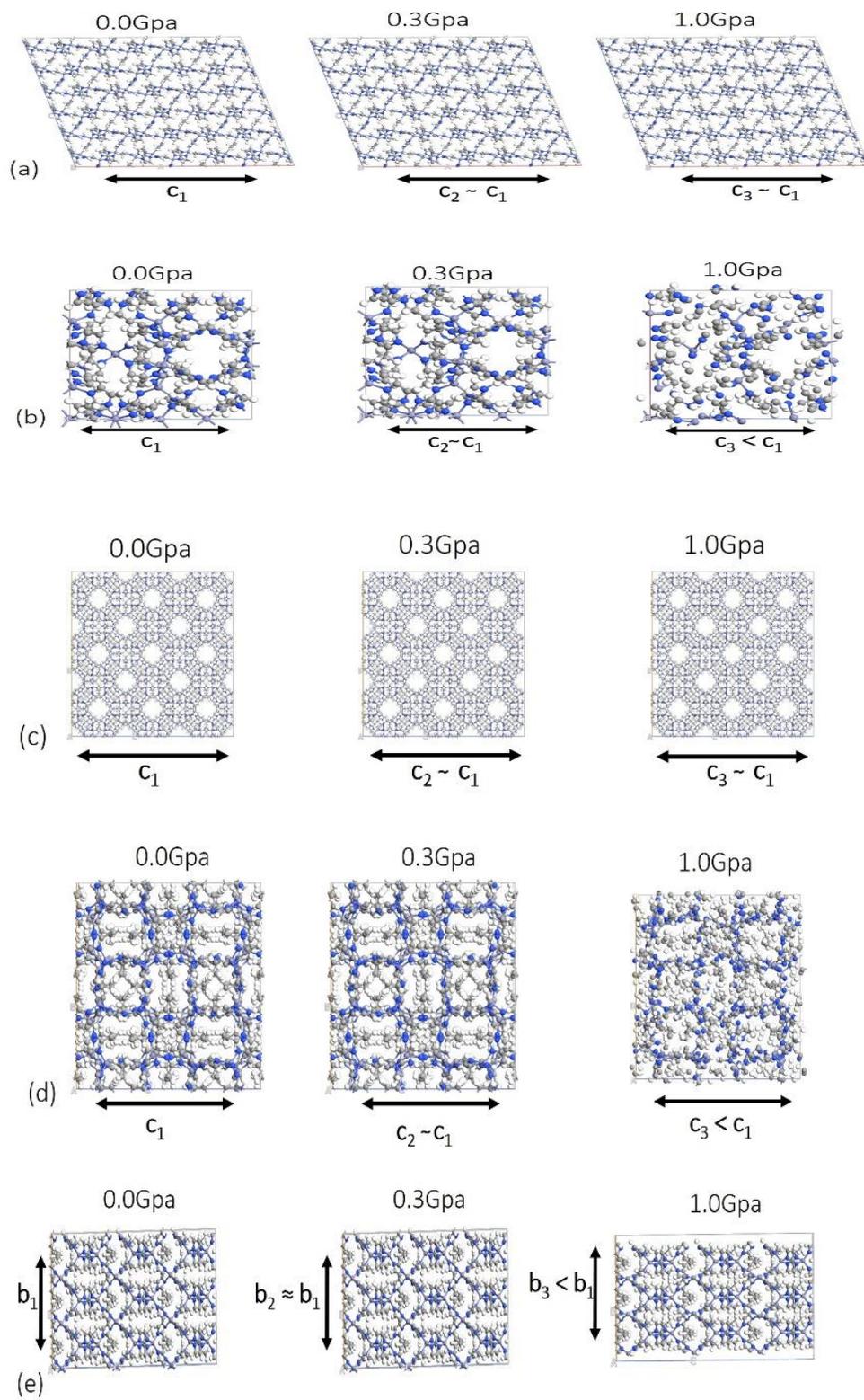


Figure 3.6. Structural transformations under the influence of the applied hydrostatic pressure of the experimentally observed structures in addition to SOD-Zn(HMeIm)₂ (Fig. 3.5). (a) DIA-Zn(HMeIm)₂; (b) KAT-Zn(HMeIm)₂; (c) RHO-Zn(MEtlm)₂; (d) ANA-Zn(MEtlm)₂; (e) QTZ-Zn(MEtlm)₂.

3.4. Conclusion

The goal of this work was to identify criteria allowing to predict the sequential occurrence of ZIF synthesized by mechanochemistry. For this, we considered 9 ZIF topologies combined with HMeIm and HEtlm ligands for a total of 18 phases. For each ligand, only 3 topologies have been observed experimentally. As a working hypothesis, we first assumed that the ZIF phases undergo transformations towards lower energy and lower porosity, as in the Ostwald stage rule (ORS). Using zero Kelvin DFT calculations, with or without van der Waals interactions, we concluded that it was not possible to account for the observations since several unobserved phases should have been included in the ZIF transformation sequences for both ligands. Then, starting from the fact that mechanochemistry involves impacts of metal bullets on the material stuck on the side of the reactor, which in turn generate high pressures locally, we turned to the study of the stability of ZIF structures during the application of hydrostatic pressure. Using CMD, we found that mechanochemically generated ZIFs undergo structural changes at higher pressures than the other (hypothetical) ZIFs considered.

The relationship between the robustness of the crystalline phases during the application of pressure and their experimental observation is likely that there are much less high-velocity impacts on the processed material (tail of the velocity distribution function) than impacts at low speed. Thus, the less robust crystalline phases will appear but will undergo rapid transformations, so that they can hardly be observed, while the more robust will last long enough in the reactor to be observed. According to this picture, several crystalline phases would coexist in the reactor at all times but with a small amount of the less robust phases. The minimum pressure P_{\min} to which a crystalline phase must withstand in order to be observed very probably depends on the operating parameters of the reactor and is therefore difficult to know a priori. In this work, we determined P_{\min} using SOD with the HMeIm ligand which was found to withstand pressure no greater than $P_{\min} = 0.3$ GPa.

As it was not possible to directly observe the phase transformations from one crystal phase to another in our CMD simulations, we have to assume that a significant distortion of the crystal phases when applying pressure would cause their transformation into an amorphous phase or another crystalline phase with lower energy and porosity, following the ORS.

Thus by combining the ORS with the pressure P_{min} that the crystalline phases must withstand to be observed experimentally, it has become possible to understand the sequential occurrence of the ZIFs observed in the laboratory for the two ligands HMeIm and HEtIm.

In order for this rule to be useful for predicting the generation of ZIFs with various ligands, it would be necessary to calculate the porosity and the breakpoint pressures for a large set of topologies, for a given ligand. Fortunately, CMD calculations are relatively fast and thus large databases could be generated using supercomputers.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada. We acknowledge early stimulating discussions with Prof. Tomislav Friscic who pointed out the question which is the object of this article.

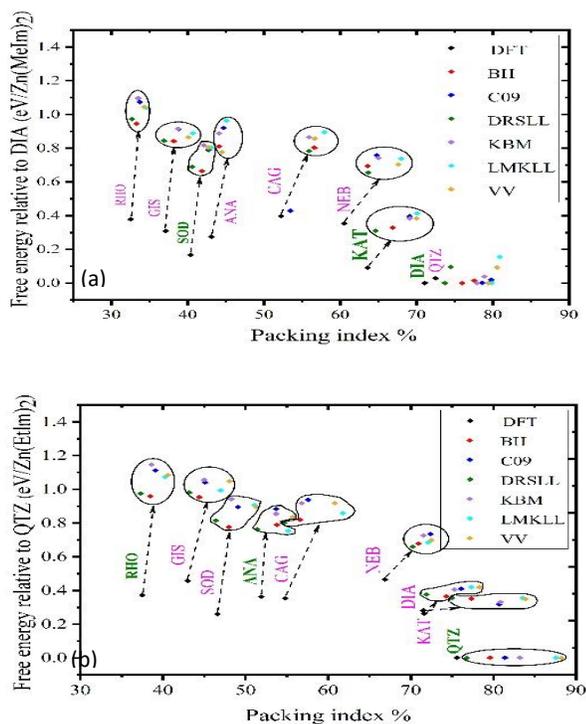


Figure 3.A1. Relative energies for DFT (black dots) and vdW-DFT (coloured dots) calculations as a function of the packing index. (a) Topologies with the HMeIm ligand. (b) Topologies with the HEtIm ligand. The dotted lines connect the results of DFT and vdW-DFT calculations for the same ZIF structure. The green labels denote the structures synthesized experimentally. The vdW-DF considered are DRSSL [46], LMKLL [47], KBM [48], C09 [49], BH [50], and VV [51].

Appendix 1: Free energy vs packing index for DFT and all vdW-DF functionals

Figure A1 is analogous to Fig. 2 but show the results for all vdW-DFs implemented in the DFT code SIESTA.

Appendix 2: Lattice parameters and angles

Tableau 3.1. Lattice parameters a , b and c of the unit cell in Å (first three rows) and angles α , β and γ in degrees (fourth row). The vdW-DF was calculated using the BH functional [50]. The measured values are from [28].

	S-DFT	vdW-DF	Measured
HMeIm sequence			
SOD	17.194265	16.859558	16.99322
	17.194265	16.859558	16.99322
	17.194265	16.859558	16.99322
	90.0, 90.0, 90.0	90.0, 90.0, 90.0	90.0, 90.0, 90.0
KAT	16.041400	16.199900	16.1391
	16.012600	16.198600	16.1391 16.3210
	16.853400	16.199900	90.0, 90.0, 90.0
	89.9, 90.1, 90.2	89.9, 90.2, 90.4	
DIA	17.712000	17.790001	17.5480
	7.681000	7.634100	7.7307
	14.650000	14.664000	14.8036
	89.9, 106.7, 90.0	89.9, 106.0, 90.0	90.0, 107.4, 90.0
HEtIm sequence			
RHO	29.451983	29.130874	29.2582
	29.451983	29.130874	29.2582
	29.451983	29.130874	29.2582
	90.0, 90.0, 90.0	90.0, 90.0, 90.00	90.0, 90.0, 90.0
ANA	26.729087	26.336863	26.531
	26.739550	26.351486	26.531
	26.728713	26.329800	26.531
	89.9, 90.0, 89.9	89.8, 90.0, 89.8	90.0, 90.0, 90.0
QTZ	8.420000	8.100000	8.4788
	8.357000	8.083000	8.47881
	13.470000	13.560000	12.8634
	89.9, 90.0, 120.4	89.9, 90.0, 119.9	90.0, 90.0, 120.0

3.5. Résumé

3.5.1. Mise en contexte

L'objectif de ce travail est de distinguer au moyen de simulations numériques les MOFs observés au laboratoire des MOFs hypothétiques. Au moyen de calculs de DFT, avec et sans interactions de van der Waals, nous caractérisons d'abord les énergies, et la porosité cristalline de 18 ZIFs (9 topologies combinées à 2 ligands) pour montrer que la prédiction des ZIFs observés ne peut se faire en considérant uniquement l'énergie des structures. Ensuite, nous calculons le point de rupture de la pression hydrostatique en utilisant un calcul de DM classique (CMD), c'est-à-dire en utilisant des potentiels d'interaction, pour des cristaux infinis et des agrégats de quelques cellules élémentaires. Nous identifions ce point de rupture de pression par un changement brusque du volume cellulaire. Bien que la pression exercée par le choc d'une bille métallique ne soit pas hydrostatique, il s'avère que la rupture du matériau se produit dans le sens où la résistance cristalline est la plus faible [41]. De plus, la condition hydrostatique est avantageuse d'un point de vue calcul puisque toutes les directions spatiales sont prises en compte. Nous montrons que la combinaison d'une pression minimale à laquelle le cristal doit résister P_{min} avec l'exigence que l'énergie et la porosité du cristal diminuent pour chaque nouveau ZIF généré, fournit un moyen de prédire la séquence des ZIFs produits par mécano-chimie. Il convient de préciser que j'ai effectué la totalité des calculs de ce travail.

3.5.2. Méthodologie

D'abord, pour les 18 ZIF considérés, nous avons effectué des calculs de minimisation d'énergie DFT à zéro Kelvin pour déterminer les géométries d'équilibre, les énergies totales ainsi que les porosités correspondantes. Nous avons utilisé le code DFT SIESTA car il permet de manipuler efficacement des structures contenant plusieurs centaines d'atomes et il bénéficie d'un ensemble flexible de potentiels validés pour les matériaux hybrides [37]. Il a été démontré que les interactions de van der Waals (vdW) jouent un rôle important dans le calcul d'énergétique des MOFs [41,42,43,44,45]. Nous avons ainsi réalisé des optimisations DFT intégrant ces forces dans le cadre de la fonctionnelle de densité vdW-DF et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus en utilisant la fonctionnelle PBE pour la DFT sans les interactions de vdW.

Ensuite, nous avons effectué des calculs de dynamique moléculaire quantique (QMD) en utilisant SIESTA à 300 K et à la pression ambiante pour les 6 ZIFs observés des séquences (3.2) et (3.3) pour évaluer l'effet de la température sur le volume cellulaire par rapport aux calculs à zéro Kelvin.

Nous sommes partis d'une structure optimisée avec un calcul DFT à zéro Kelvin. Dans un premier temps, les structures ont été équilibrées dans l'ensemble canonique NPT. Toutes les simulations QMD ont été exécutées sur 500 ps avec un pas de temps de 1 fs. Le volume et l'énergie des structures à 300 K ont été calculés en prenant la moyenne dans le temps sur les fluctuations autour des valeurs d'équilibre.

Cependant, pour les calculs du point de rupture de pression hydrostatique, la QMD n'était pas une option en raison des temps de calcul importants qu'elle nécessite. Au lieu de cela, nous avons effectué des calculs de CMD [32,52] qui tournent beaucoup plus rapidement que la QMD mais qui sont probablement moins précis. Nos calculs de CMD ont été effectués à l'aide du logiciel LAMMPS [53] et les interactions atomiques entre Zn, C, N et H ont été modélisées à l'aide des champs de force réactifs de ReaxFF [54].

Enfin, nous avons calculé l'indice de compactage de Kitaigorodskii pour les 18 structures ZIF optimisées à l'aide du logiciel PLATON [57].

3.5.3. Résultats et discussion

3.5.3.1. Optimisation DFT

La figure 3.2 montre les énergies totales calculées pour les 18 ZIFs en fonction de leur indice de compactage pour les séquences HMeIm (Fig. 3.2a) et HETIm (Fig. 3.2b), données par (3.2) et (3.3), respectivement. L'énergie de chaque structure a été normalisée au nombre d'atomes de Zn par cellule et tracée par rapport à celle du polymorphe d'énergie la plus basse pour chaque ligand, à savoir DIA et QTZ pour les ligands HMeIm et HETIm, respectivement. Deux types de calculs sont représentés sur cette figure : S-DFT (DFT standard) avec la fonctionnelle PBE et vdW-DF avec la fonctionnelle BH. La fonctionnelle BH a été sélectionnée sur la figure 3.2 et pour la discussion suivante car elle fournit la plus petite erreur globale sur les volumes des cellules par rapport aux valeurs expérimentales (voir le tableau 3.1).

On note sur la figure 3.2 la tendance générale selon laquelle les structures les plus poreuses ont l'énergie relative la plus élevée. Cette tendance est plus prononcée pour vdW-DF. On observe également que les interactions vdW augmentent l'indice de compactage par rapport à S-DFT. Cet effet était attendu car les interactions vdW exercent une attraction à longue distance et rapprochent ainsi les atomes. Les énergies relatives obtenues ici entre les phases observées expérimentalement sont supérieures à celles déduites dans [28] à partir des mesures. Cependant,

l'ordre des énergies des ZIFs observé expérimentalement (ces derniers étant identifiés en vert sur les figures 3.2a et 3.2b) est le même que dans [28] pour S-DFT et vdW-DF.

Les transformations structurelles mécano-chimiques, dans lesquelles l'énergie des structures successives diminue à mesure qu'elles deviennent plus compactes, ont été liées à la règle des étapes d'Ostwald (ORS) [28]. Selon cette règle, les ZIFs apparaissent d'abord dans le coin supérieur gauche de la figure 3.2a ou 3.2b et subissent une série de transformations, chaque fois vers le polymorphe suivant situé à une énergie inférieure et un indice de compactage plus élevé. Par conséquent, selon la figure 3.2a, les ZIFs de la séquence HMeIm devraient être générés séquentiellement pour S-DFT et vdW-DF comme indiqué dans l'équation (3.6). Cependant, l'observation des deux premières phases, RHO et GIS, n'a pas été rapportée dans la séquence HMeIm. Sur la base de ces calculs, il n'y a a priori aucune raison de supprimer RHO et GIS de la séquence HMeIm. Si ces deux topologies ne pouvaient pas être observées en laboratoire pour certaines raisons, alors l'ensemble de la séquence HMeIm observée serait prédite par nos calculs.

La séquence HEtIm calculée et représentée sur la figure 3.2b est plus compliquée que celle de HMeIm. Toujours selon la ORS, la réaction mécano-chimique de ZnO et HEtIm, d'après les calculs S-DFT, prédit la séquence des phases (3.7).

On note que l'ANA observé expérimentalement n'est pas inclus dans cette séquence de transformation puisque son énergie est d'environ 100 meV supérieure à celle de SOD. Pour les calculs vdW-DF, tous les ZIF considérés sauf CAG et éventuellement ANA peuvent faire partie de la séquence de transformation, comme indiqué en (3.8).

On note aussi que la fonctionnelle BH prédit que l'énergie de la phase ANA ne sera que 10 meV plus élevée que celle de SOD tandis que les 5 autres vdW-DF prédisent que l'énergie de la phase ANA sera inférieure à celle de SOD, comme on peut le voir sur la figure A1. Pour cette raison, nous avons inclus ANA entre parenthèses dans la séquence (3.8).

Ces calculs indiquent que les séquences de transformation HMeIm et HEtIm calculées par la DFT impliqueraient de nombreuses phases qui n'ont pas été observées au laboratoire et qui ne peuvent être écartées sans critères supplémentaires. Dans ce qui suit, nous déterminons le point de rupture de pression à l'aide de la CMD pour identifier les phases observées.

Le calcul du point de rupture est motivé par le fait que lors de la synthèse des MOFs par mécano-chimie, les impacts des billes sur les composés chimiques collés aux parois du réacteur causent des pressions très élevées. On s'attend donc à ce que seules les structures les plus résistantes

à la pression soient observées au laboratoire, les structures les plus fragiles étant plus rapidement détruites par les impacts.

3.5.3.2. Calculs de CMD de la pression hydrostatique à 300 K

Pour déterminer le point de rupture de la pression hydrostatique à 300 K pour les 18 ZIF considérés dans ce travail, nous avons appliqué une pression hydrostatique augmentant par pas de 0.1 GPa entre 0 et 0.4 GPa, puis appliqué une pression de 1 GPa. Pour chacune des 6 étapes de pression, les simulations de CMD ont été effectuées sur 1 ns [32].

Nous avons considéré deux types de structures cristallines. Le premier est un cristal infini constitué d'une cellule unitaire avec des conditions aux limites périodiques. Pour cela, la boîte de simulation de LAMPPS a été conçue pour s'adapter à la géométrie de la cellule de base. La seconde structure cristalline est constituée d'un cluster constitué d'une triple répétition de la cellule élémentaire dans chaque direction de l'espace. Les nanoparticules ont été placées dans une boîte rectangulaire avec des conditions aux limites périodiques. Dans ce dernier cas, le système a d'abord été relâché dans des conditions NPT durant 50 ps à 300 K et basse pression afin de permettre au cluster et à la boîte de simulation de s'adapter l'un à l'autre. Pour les structures parallélépipédiques, les résultats des deux structures cristallines sont assez similaires voire identiques. Cependant, ils diffèrent dans les autres cas bien que le point de rupture de pression obtenu soit à peu près le même. Nous présentons les résultats dans les figures 3.3 et 3.4 qui montrent l'évolution en temps et en pression des 9 topologies considérées pour les ligands HMeIm et HETIm, respectivement. Sauf dans les cas de DIA-Zn(HMeIm)₂ et RHO-Zn(HETIm)₂, le volume de toutes les structures diminue avec la pression. Dans la plupart des cas, la structure subit un effondrement soudain à une certaine valeur de pression.

Les figures 3.3 et 3.4 révèlent que les trois structures pour chaque ligand qui résistent aux pressions les plus élevées avec un changement de volume minimal sont précisément celles qui ont été observées expérimentalement, à savoir SOD, KAT et DIA pour le ligand HMeIm (figure 3.3), et RHO, ANA et QTZ pour le ligand HETIm (figure 3.4).

Ne connaissant pas le seuil de pression à laquelle une structure doit résister pour être observée dans les conditions expérimentales utilisées, nous prenons comme référence la structure SOD-Zn(HMeIm)₂ qui possède la pression de rupture la plus basse parmi les structures observées. La figure 3.5 montre différents aspects de SOD-Zn(HMeIm)₂ pour quelques valeurs de pression. Pour $P \leq 0.2$ GPa, il n'y a pas de changement apparent dans l'arrangement atomique. La symétrie et les

longueurs de liaison sont conservées. Lorsque la pression augmente jusqu'à 0.3 GPa, le volume diminue d'environ 5% (figure 3.3). Une compression dans le sens horizontal peut être observée bien que les motifs atomiques soient globalement préservés et qu'il n'y ait pas de rupture de liaison apparente. Lorsque la pression atteint 0.4 GPa, le volume a diminué de 10% et les motifs géométriques sont très déformés. De nombreuses ruptures de liaisons atomiques peuvent être observées. Lorsque la pression atteint 1 GPa, le volume a diminué de 21% et la structure est clairement détruite. Dans ce cas, le point de rupture de pression est d'environ 0.4 GPa. Il est à noter que cette valeur est proche de celles rapportées dans les expériences [41] et dans d'autres simulations [10] pour SOD, mais avec le ligand HIm. Cependant, SOD devient plus fragile avec le ligand HETIm, plus complexe, puisque le point de rupture est inférieur à 0.2 GPa, comme on peut le voir sur la figure 3.4. Il semble donc raisonnable d'adopter la valeur $P_{min} = 0.3$ GPa comme valeur de la pression la plus basse que les structures doivent supporter pour être observées expérimentalement.

Selon la figure 3.3, seuls SOD, KAT et DIA subissent un changement de volume soudain pour $P > P_{min}$, tandis que selon la figure 3.4, cette condition n'est remplie que pour RHO, ANA et QTZ (cristal infini uniquement dans ce dernier cas). Les 12 structures restantes subissent une diminution de volume significative à une pression inférieure à P_{min} . Lorsque cela se produit, les structures sont détruites. Cependant, les 6 structures supportant la pression P_{min} ne réagissent pas de la même manière à l'augmentation de pression. En effet, les volumes de DIA-Z(HMeIm)₂ et RHO-Z(HETIm)₂ ne sont pas affectés jusqu'à 1 GPa; celui de SOD-Zn(HMeIm)₂ reste constant jusqu'à 0.2 GPa puis décroît par paliers; le volume de KAT-Zn(HMeIm)₂ et d'ANA-Z(HETIm)₂ décroît par petits pas; et le volume du cristal infini de QTZ-Zn(HETIm)₂ reste constant jusqu'à 0.2 GPa, puis subit des fluctuations au-delà de ce point mais pas d'effondrement avant 1 GPa.

3.5.4. Conclusion

Le but de ce travail était d'identifier des critères permettant de prédire l'apparition séquentielle des ZIFs synthétisé par mécano-chimie. Pour cela, nous avons considéré 9 topologies de ZIFs combinées avec les ligands HMeIm et HETIm pour un total de 18 phases. Pour chaque ligand, seules 3 topologies ont été observées expérimentalement. Comme hypothèse de travail, nous avons d'abord supposé que les phases ZIF subissent des transformations vers une énergie et une porosité plus faible, comme dans la règle des étapes d'Ostwald (ORS). À la suite de calculs de DFT à zéro Kelvin, avec ou sans interactions de van der Waals, nous avons conclu qu'il n'était pas possible de rendre compte des observations puisque plusieurs phases non observées auraient dû être incluses dans les

séquences de transformation des ZIFs pour les deux ligands. Puis, partant du fait que la mécano-chimie implique des impacts de billes rigides sur le matériau collé sur les parois du réacteur, qui génèrent localement des pressions élevées, nous nous sommes tournés vers l'étude de la stabilité des structures ZIF lors de l'application d'une pression hydrostatique. En utilisant la CMD, nous avons constaté que les ZIFs générés par mécano-chimie subissent des changements structurels à des pressions plus élevées que les autres ZIFs (hypothétiques) considérés.

La relation entre la robustesse des phases cristallines lors de l'application de la pression et leur observation expérimentale est vraisemblablement qu'il y a beaucoup moins d'impacts à haute vitesse sur le matériau traité (queue de la fonction de distribution de la vitesse des billes) que d'impacts à faible vitesse. Ainsi, les phases cristallines les moins robustes apparaîtront mais subiront des transformations rapides, de sorte qu'elles pourront difficilement être observées, tandis que les plus robustes dureront assez longtemps dans le réacteur pour être observées. Selon cette image, plusieurs phases cristallines coexisteraient à tout moment dans le réacteur mais les phases les moins robustes restent minoritaires. La pression minimale P_{min} à laquelle une phase cristalline doit résister pour être observée dépend très probablement des paramètres de fonctionnement du réacteur et est donc difficile à déterminer a priori. Dans ce travail, nous avons déterminé P_{min} en utilisant SOD avec le ligand HMeIm qui s'est avéré résister à une pression d'au moins $P_{min} = 0.3$ GPa.

Comme il n'était pas possible d'observer directement les transformations de phase d'une phase cristalline à une autre dans nos simulations de CMD, nous devons supposer qu'une distorsion significative des structures cristallines lors de l'application de la pression entraîne leur transformation en une phase amorphe ou une autre phase cristalline avec une énergie et une porosité inférieures.

Ainsi en combinant la ORS et la pression P_{min} que doivent supporter les phases cristallines pour être observées expérimentalement, il est devenu possible de comprendre l'occurrence séquentielle des ZIFs observés au laboratoire pour les deux ligands HMeIm et HEtIm.

Pour que cette règle soit utile pour prédire la génération des ZIFs avec différents ligands, il serait nécessaire de calculer la porosité et les pressions de point de rupture pour un grand ensemble de topologies, pour un ligand donné. Heureusement, les calculs de CMD sont relativement rapides et donc de grandes bases de données pourraient être générées à l'aide de superordinateurs.

Références

- [1] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nature Chemistry* 2009, **1**, 695.
- [2] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.* 2009, **38**, 1257.
- [3] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2002, **295**, 469.
- [4] C. V. McGuire, R. S. Forgan, *Chem. Commun.* 2015, **51**, 5199.
- [5] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs, F.-X. Coudert, *J Phys Chem Lett* 2013, **4**, 1861.
- [6] O’Keeffe, Michael. “NEW MICROPOROUS CRYSTALLINE MATERIALS: MOFS, COFS, AND ZIFS,” n.d., 11.
- [7] J. Yu, L.-H. Xie, J.-R. Li, Y. Ma, J. M. Seminario, P. B. Balbuena, *Chem. Rev.* 2017, **117**, 9674.
- [8] S. Hamad, S. R. G. Balestra, R. Bueno-Perez, S. Calero, A. R. Ruiz-Salvador, *Journal of Solid State Chemistry* 2015, **223**, 144.
- [9] Y. Liu, D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, J. Mi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, **49**, 2902.
- [10] S. R. G. Balestra, J. J. Gutiérrez-Sevillano, P. J. Merkling, D. Dubbeldam, S. Calero, *J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 11592.
- [11] D. K. Kumar, A. Das, P. Dastidar, *Crystal Growth & Design* 2007, **7**, 205.
- [12] W. Morris, C. J. Stevens, R. E. Taylor, C. Dybowski, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J. Phys. Chem. C* 2012, **116**, 13307.
- [13] P. García-García, M. Müller, A. Corma, *Chem. Sci.* 2014, **5**, 2979.
- [14] J. M. Roberts, B. M. Fini, A. A. Sarjeant, O. K. Farha, J. T. Hupp, K. A. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, **134**, 3334.
- [15] P. Deria, D. A. Gómez-Gualdrón, I. Hod, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 14449.
- [16] J. Y. Lee, J. M. Roberts, O. K. Farha, A. A. Sarjeant, K. A. Scheidt, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* 2009, **48**, 9971.
- [17] W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O. K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, **132**, 11006.
- [18] A. U. Ortiz, A. Boutin, F.-X. Coudert, *Chem. Commun.* 2014, **50**, 5867.
- [19] J. J. Spivey, G. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* 2014, **43**, 792.
- [20] J.-P. Zhang, Y.-B. Zhang, J.-B. Lin, X.-M. Chen, *Chem. Rev.* 2012, **112**, 1001.
- [21] L. Sarkisov, R. L. Martin, M. Haranczyk, B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, **136**, 2228.

- [22] J. C. Tan, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *PNAS* 2010, **107**, 9938.
- [23] D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm* 2009, **11**, 2272.
- [24] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* 2012, **112**, 933.
- [25] “Home - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).” Accessed February 5, 2020. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
- [26] K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *PNAS* 2006, **103**, 10186.
- [27] A. A. L. Michalchuk, I. A. Tumanov, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm* 2019, **21**, 2174.
- [28] Z. Akimbekov, A. D. Katsenis, G. P. Nagabhushana, G. Ayoub, M. Arhangelskis, A. J. Morris, T. Frišćić, A. Navrotsky, *J. Am. Chem. Soc.* 2017, **139**, 7952.
- [29] T. Stolar and K. Užarević, *CrystEngComm* 2020, **22**, 4511.
- [30] I. A. Baburin, S. Leoni, G. Seifert, *J. Phys. Chem. B* 2008, **112**, 9437.
- [31] E. Colacino, M. Carta, G. Pia, A. Porcheddu, P. C. Ricci, F. Delogu, *ACS Omega* 2018, **3**, 9196.
- [32] L. Bouëssel du Bourg, A. U. Ortiz, A. Boutin, F.-X. Coudert, *APL Materials* 2014, **2**, 124110.
- [33] T. D. Bennett, P. Simoncic, S. A. Moggach, F. Gozzo, P. Macchi, D. A. Keen, J.-C. Tan, and A. K. Cheetham, *Chemical Communications* 2011, **47**, 7983.
- [34] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs, F.-X. Coudert, *J Phys Chem Lett* 2013, **4**, 1861.
- [35] S. Smidstrup et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *32*, 015901. QuantumATK, version P-2016.03. <https://www.synopsys.com/silicon/quantumatk.html>
- [36] Z. Akimbekov, A. D. Katsenis, G. Nagabhushana, G. Ayoub, M. Arhangelskis, A. J. Morris, T. Frišćić, and A. Navrotsky, *Supplementary Information*, 14 (n.d.).
- [37] García, A. *et al. J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 204108.
- [38] J. N. Harvey, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 2006, **102**, 203.
- [39] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, **14**, 2745.
- [40] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865.
- [41] B. K. Chang, N. C. Bristowe, P. D. Bristowe, A. K. Cheetham, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 7059.
- [42] O. A. Vydrov, T. Van Voorhis, *J. Chem. Phys.* 2010, **133**, 244103.
- [43] N. Nijem, P. Canepa, L. Kong, H. Wu, J. Li, T. Thonhauser, Y. J. Chabal, *J. Phys.: Condens. Matter* 2012, **24**, 424203.

- [44] C. A. Schröder, I. A. Baburin, L. van Wüllen, M. Wiebcke, S. Leoni, *CrystEngComm* 2013, **15**, 4036.
- [45] T. Mueller, G. Ceder, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 17974.
- [46] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* 2004, **92**, 246401.
- [47] G. Román-Pérez, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* 2009, **103**, 096102.
- [48] K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* 2010, **82**, 081101.
- [49] J. Klimeš, D. R. Bowler, A. Michaelides, *J. Phys.: Condens. Matter* 2009, **22**, 022201.
- [50] V. R. Cooper, *Phys. Rev. B* 2010, **81**, 161104.
- [51] K. Berland, P. Hyldgaard, *Phys. Rev. B* 2014, **89**, 035412.
- [52] F.-X. Coudert, *Chem. Mater.* 2015, **27**, 1905.
- [53] J. A. Gee, D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 20636.
- [54] P. G. Boyd, S. M. Moosavi, M. Witman, B. Smit, *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, **8**, 357.
- [55] S. S. Han, S.-H. Choi, A. C. T. van Duin, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 5713.
- [56] L. J. Barbour, *Chem. Commun.* 2006, 1163.
- [57] A. L. Spek, *J Appl Cryst* 2003, **36**, 7.
- [58] A. D. Katsenis, A. Puškarić, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, K. Užarević, M.-H. Pham, T.-O. Do, S. A. J. Kimber, P. Lazić, O. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, I. Halasz, T. Frišćić, *Nature Communications* 2015, **6**, 6662.
- [59] B. Pj, F. L, S. Rs, T. A, C. Ak, F. T, *Angew Chem Int Ed Engl* 2010, **49**, 9640.
- [60] J. A. Gee and D. S. Sholl, *J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 20636.

CHAPITRE 4

FORMATION DES SITES CATALYTIQUES MN_x/C PAR PYROLYSE

4.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous simulons le processus de pyrolyse à 1300 K qui permet la fabrication de catalyseurs comportant des sites FeN_x dans une matrice de carbone (catalyseurs $Fe/N_x/C$) qui ont été identifiés comme les sites catalytiques actifs pour la RRO (voir le chapitre suivant). Il s'agit d'une simulation des réactions qui se produisent lors de la pyrolyse d'un mélange constitué d'un MOF poreux, comme SOD-HMeIm (ZIF-8) ou RHO-HEtIm, et de molécules composées d'un métal M lié à de la phénantroline, $M(\text{phen})_x$. Nous illustrons dans la figure 4.1 le principe de la réaction de pyrolyse que nous étudions. En somme, il s'agit de commencer avec le mélange d'un MOF et le $M(\text{phen})_x$ (ferroïne dans ce cas). Par la suite, une augmentation brutale de la température (pyrolyse) à 1300 K va permettre la décomposition du MOF et la formation de portions de plans de carbone dopés avec de l'azote et du fer ($Fe/N_x/C$). Nous essayons alors de comprendre le déroulement de la réaction jusqu'à la création des sites catalytiques et de prévoir quelles structures atomiques sont susceptibles d'apparaître lors de ce processus. Il est à noter que le concept de l'expérience a été de mélanger du ZIF-8 avec de la phénantroline et de l'acétate de fer, puis d'effectuer une pyrolyse à 1300 K pour produire des catalyseurs $Fe/N_x/C$ [1]. Bien que cela n'ait pas été clairement démontré expérimentalement, nos collègues expérimentateurs croient que l'acétate de fer interagit avec la phénantroline pour donner la ferroïne $Fe(\text{phén})_3$ que nous utilisons dans nos simulations.

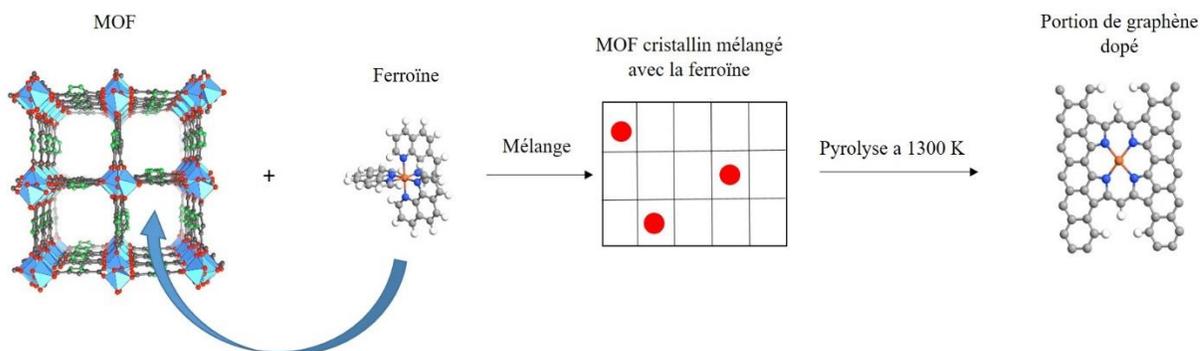


Figure 4.1. *Processus de réaction de pyrolyse pour un mélange de MOF et de molécules de ferroïne*

4.2. Méthode de calcul

4.2.1. Mise en contexte

Pour effectuer ces simulations nous utilisons la CMD au moyen du programme LAMPPS et des potentiels ReaxFF, et à partir de la trajectoire des atomes et des fragments nous pouvons suivre le déroulement de la réaction de pyrolyse. Nous avons ainsi réalisé des simulations impliquant environ 2000 atomes. Utiliser un programme de DFT, comme SIESTA, n'était pas une option en raison des longs temps de calcul et de la grande quantité de mémoire qui seraient requis pour ces simulations.

Comme mentionné plus haut, la simulation implique un MOF (SOD ou RHO) et la molécule de ferroïne (figure 4.1). Par conséquent, la simulation contient les éléments chimiques suivants : carbone, azote, zinc, hydrogène et fer. Pour ces simulations nous avons besoin de la meilleure description disponible des interactions entre ces différents atomes, c'est-à-dire que nous devons utiliser un potentiel ReaxFF capable de décrire correctement ces interactions. Malheureusement, les données de ReaxFF sont disponibles pour tous les éléments chimiques dont nous avons besoin pour notre simulation sauf pour le fer. Ceci a créé un obstacle qui nous a obligés à chercher un métal alternatif. Nous avons fait le choix de remplacer l'atome de fer par le métal de transition le plus proche du fer dont les données pour ReaxFF étaient disponibles, c'est-à-dire le cuivre, dont les caractéristiques électroniques sont relativement proches de celles du fer. En effet, le cuivre possède la configuration électronique suivante $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ avec deux états d'oxydation Cu^+ et Cu^{2+} possibles. D'autre part le fer admet la configuration électronique ci-après $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ et les 4 états d'oxydation possible +2, +3, +4 et +6. Le plus commun est le Fe^{2+} qui est en mesure de former des liaisons avec la phénantroline et produire un composé comme la ferroïne. En se basant sur l'état d'oxydation, il paraît possible que le Cu sera en mesure de créer la même molécule tout en se combinant avec la phénantroline. Sur la base de cette hypothèse nous avons décidé de remplacer le fer par le cuivre.

Voici un résumé de notre méthodologie. En premier lieu, nous avons vérifié qu'il existait bien des molécules de $\text{Cu}(\text{phén})_3$ [2] présentant les mêmes caractéristiques géométriques que celles de la ferroïne $\text{Fe}(\text{phén})_3$ (voir la figure 4.2) à la différence que le $\text{Cu}(\text{phén})_3$ semble avoir besoin d'un assemblage particulier pour former un composé stable. Nous avons ensuite effectué des calculs de DFT à 0 K afin de déterminer les longueurs de liaison ainsi que les énergies de liaison des plans de

phénantroline lorsque ceux-ci sont retirés un à un pour les deux molécules. Le but de ces calculs était de comparer les géométries des deux molécules et obtenir une idée de leur robustesse face à l'élévation de la température. Ensuite, nous avons évalué leur stabilité thermique à différentes températures dans le but de comparer leur comportement. Pour ce faire, nous avons réalisé des simulations de QMD à des températures variant de 300 K à 3000 K. Enfin, après avoir confirmé la ressemblance entre les deux molécules, nous avons effectué les simulations de pyrolyse en utilisant la molécule Cu(phén)₃ dans le cadre de la CMD.

4.2.2. Calcul de dynamique moléculaire quantique

Les simulations de QMD ont été réalisées à l'aide du programme SIESTA [3] à partir d'une structure optimisée avec un calcul DFT à 0 K. Les deux molécules ont ensuite été calculées dans l'ensemble canonique NPT à 300 K, à l'aide d'un thermostat Nosé-Hoover, avec un paramètre d'amortissement de température de 0.1 ps, et à une pression de 0 Gpa, en utilisant un barostat Parrinello-Rahman avec un paramètre d'amortissement de pression de 1 ps. Par la suite, les molécules ont été soumises à différentes températures entre 300 K et 3000 K sur une durée de 500 ps, avec un pas de temps de 1 fs, afin de vérifier la stabilité et la sensibilité de chaque molécule à la variation de la température. Nous avons placé chaque molécule (d'un diamètre d'environ 12 Å) dans le centre d'une boîte de dimension 20 Å × 20 Å × 20 Å, ce qui implique que chaque molécule n'interagissait pas avec ses images. L'augmentation de la température a été effectuée progressivement et par palier afin d'éviter la destruction brutale des molécules.

4.2.3. Simulation de dynamique moléculaire classique

Trois systèmes ont été construits pour cette simulation. Premièrement, le système à molécule unique pure Cu(phén)₃. Deuxièmement, nous avons construit des nanoparticules de SOD-HMeIm et de RHO-HEtIm par répétition de chaque maille élémentaire 3×3×2 et 2×2×2, respectivement de manière à avoir approximativement le même nombre d'atomes de carbone dans les deux cas. Troisièmement, nous avons combiné les produits de la pyrolyse obtenus dans les deux premières simulations. Nous arrangeons les longueurs de chaque boîte de manière à ce que la densité soit de 0.1 g/cm³. L'ensemble des structures a été construit en utilisant le logiciel Quantum ATK [4].

Comme pour les simulations à 0 K mentionnées ci-dessus, le système simulé a été contrôlé à l'aide du thermostat Nosé-Hoover avec une constante d'amortissement de 0.1 ps, et le pas de temps d'intégration a été réglé à 0.1 fs pour garantir la qualité de la simulation à des températures élevées.

Toutes les simulations de CMD ont été réalisées à l'aide du programme LAMMPS [5] (version 4 sept. 2015, page d'accueil <http://lammps.sandia.gov>), et en utilisant le champ de force ReaxFF implémenté dans LAMMPS. Les paramètres ReaxFF des atomes de C, H, Cu, N et Zn adoptés dans les simulations sont donnés dans les références [6] et [7].

4.3. Résultats et discussion

4.3.1. Stabilité thermique des molécule Fe(phen)₃ et Cu(phen)₃ (calcul QMD)

4.3.1.1. Énergies de liaison

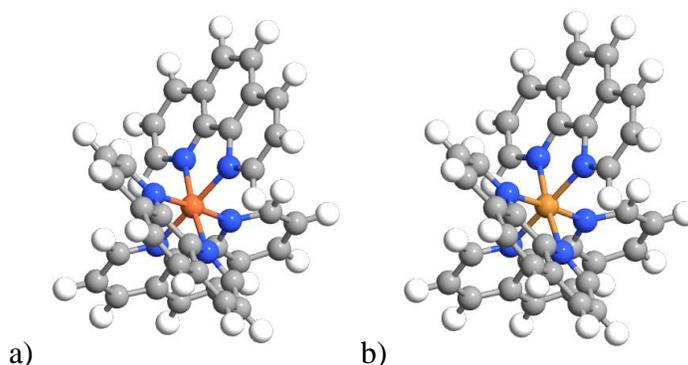


Figure 4.2. Illustration des molécules (a) de Fe(phen)₃ et (b) de Cu(phen)₃ optimisées par DFT à 0 Kelvin. Orange: fer, jaune: cuivre, gris: carbone, blanc: hydrogène, bleu: azote.

Une optimisation DFT a été initialement réalisée sur les deux molécules Fe(phen)₃ et Cu(phen)₃. La figure 4.2 illustre la configuration géométrique des deux molécules après optimisation à 0 K. On note que ces molécules sont constituées de trois plans orthogonaux de phénantroline reliés à l'atome métallique central. Les géométries des deux molécules sont quasiment identiques. Dans les deux cas il s'agit de trois plans de phénantroline parfaitement perpendiculaires, reliés par un atome de fer pour le Fe(phen)₃ et un cuivre pour Cu(phen)₃. Ce calcul a permis de déterminer les longueurs des liaisons caractéristiques Fe-N et Cu-N.

Tableau 4.1. Longueur de liaison caractéristique des deux molécules Fe(phen)₃ & Cu(phen)₃.

Paire d'atomes	Fe(phen) ₃ Calculé	Cu(phen) ₃ Calculé	Fe(phen) ₃ Mesurée
C-C	1.38-1.44	1.39-1.45	1.40
C-H	1.09-1.10	1.10	0.95

C-N	1.35-1.38	1.33-1.37	1.36
Fe-N	1.95-1.99	–	1.97
Cu-N	–	2.11-2.27	–

Dans le tableau 4.1, nous présentons les longueurs calculées ainsi que les longueurs mesurées pour la molécule Fe(phén)₃. La comparaison des valeurs théoriques et expérimentales montre un bon accord entre notre modèle théorique et la géométrie réelle de la molécule. On constate que les longueurs des liaisons dans les molécules Fe(phén)₃ et Cu(phén)₃ sont identiques à ±6% près.

Nous avons ensuite calculé les énergies de dissociation de chaque plan des molécules en utilisant les expressions suivantes :

$$E_1 = E(\text{Molécule}(3\text{plans})) - (E(\text{Molécule}(2\text{plans})) + E(1.10 \text{ phénantroline})) \quad (4.2)$$

$$E_2 = E(\text{Molécule}(2\text{plans})) - (E(\text{Molécule}(1\text{plan})) + 2E(1.10 \text{ phénantroline})) \quad (4.3)$$

où $E(1.10 \text{ phénantroline})$ représente l'énergie d'un plan de phénantroline isolé.

Dans l'équation (4.2), nous calculons l'énergie de dissociation d'un plan de phénantroline à partir d'une molécule contenant 3 plans alors que dans l'équation (4.3) nous calculons l'énergie nécessaire pour détacher un 2^e plan à la molécule. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2. Énergie de liaison des plans des molécules (calcul QMD).

Nombre de plans détachés	Fe(phén) ₃	Cu(phén) ₃
1 plan	-3.17	-1.30
2 plans	-5.06	-2.45

Pour la molécule Fe(phén)₃, le calcul indique que nous avons besoin de fournir 3.17 eV pour détacher un plan de la molécule. Par contre, nous avons besoin de 5.06 eV pour détacher le deuxième plan. C'est pratiquement le double de l'énergie nécessaire requise pour la dissociation du premier plan.

Pour la molécule de Cu(phén)₃, il faut fournir 1.30 eV pour détacher un plan et 2.45 eV pour détacher le second plan. Comme pour la première molécule, nous remarquons que nous avons besoin de deux fois plus d'énergie pour détacher le deuxième plan.

La molécule Fe(phén)₃ est donc plus stable que Cu(phén)₃, ce qui signifie que la dissociation de ce dernier se produira à une température inférieure lors d'une réaction de pyrolyse. Nous pouvons conclure que nous avons deux molécules presque identiques du point de vue géométrique à 0 K, dont l'énergie nécessaire pour détacher le deuxième plan est presque le double de celle du premier plan, mais qui ne se détache probablement pas à la même température.

4.3.1.2. Pyrolyse de Fe(phen)₃ et Cu(phen)₃ (calcul QMD)

4.3.1.2.1. Fe(phen)₃

Sur la figure 4.3, nous représentons la géométrie de la molécule de Fe(phén)₃ pour plusieurs températures après une durée de 500 ps à la même température. Pour les températures de 300 K et 500 K (figure 4.3a), aucune modification n'est constatée dans la géométrie. Les trois plans restent perpendiculaires les uns par rapport aux autres et il n'y a aucun changement au niveau des longueurs de liaison. Il faut préciser que les molécules vibrent. Ces vibrations sont caractérisées par une faible amplitude à basse température. En revanche, l'augmentation de la température amplifie les vibrations, ce qui aboutit éventuellement à briser les liaisons Fe-N ou Cu-N et détacher les plans de phénantroline de la molécule. Il est à noter que les figures représentant la géométrie des molécules à différentes températures sont prélevées à la fin de la simulation, soit à $t = 500$ ps pour QMD et $t = 5$ ns pour CMD. Les géométries à des temps différents montreraient quelques différences en raison des vibrations thermiques.

Dans la figure 4.3b, nous représentons la géométrie de Fe(phén)₃ pour les températures 700 K, 900 K et 1100 K. La géométrie est similaire mais moins symétrique que celle obtenue pour les températures plus basses en raison des vibrations. Nous pouvons observer l'inclinaison de l'un des plans de sorte que les longueurs des liaisons Fe-N augmentent d'environ 10%.

Pour la température de 1300 K (figure 4.3c), nous observons la séparation d'un plan de phénantroline et la formation d'une molécule de Fe(phén)₂. De plus nous avons un début de détachement des atomes d'hydrogène. Ceci paraît logique car, comme l'indique le Tableau 4.1, la liaison C-H est la plus faible et par conséquent la plus sensible à l'augmentation de la température. Il est probable que si nous prolongions la simulation sur une durée beaucoup plus longue que 500 ps à la même température, nous verrions le détachement de tous les atomes d'hydrogène. Les mêmes effets sont observés pour les températures plus élevées de 1500 K et 2000 K.

La simulation effectuée à 3000 K (figure 4.3d) montre la rupture de plusieurs liaisons dans la molécule de Fe(phén)₂. En fait, l'augmentation de la température a accéléré le processus de

dissociation de la molécule initiée vers 1300 K (figure 4.3c). L'augmentation de la température est une technique couramment utilisée dans ce type de simulation pour accélérer les processus qu'on désire observer.

De ces simulations nous pouvons conclure que lorsque la température atteint 1300 K, la molécule Fe(phén)₃ se transforme en Fe(phén)₂ en perdant un plan de phénantroline, et les liaisons hydrogène se brisent.

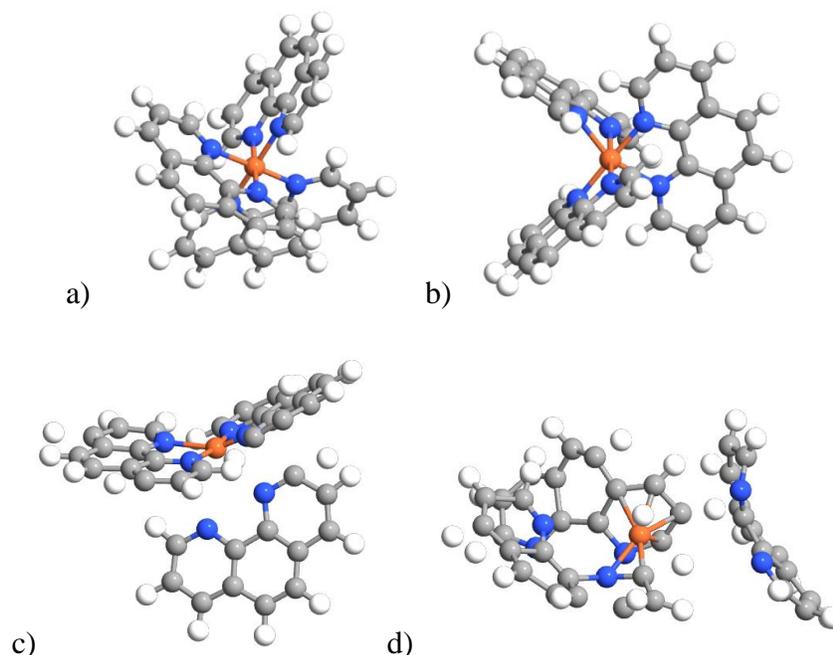


Figure 4.3. Géométrie de la molécule Fe(phén)₃ À différentes températures, (a) 300 K et 500 K; (b) 700 K, 900 K et 1100 K; (c) 1300 K, 1500 K et 2000 K, d) 3000 K.

4.3.1.2.2. Cu(phén)₃

Nous avons effectué les mêmes types de calcul sur la molécule Cu(phén)₃ que ceux de la section précédente sur la molécule Fe(phén)₃. Les résultats sont illustrés dans la figure 4.4. On constate qu'à 300 K et 500 K la molécule ne subit aucun changement dans sa géométrie (figure 4.4a). Ce comportement coïncide avec celui de Fe(phén)₃ dans les mêmes conditions. Pour les températures plus élevées de 700 K, 900 K et 1100 K (figure 4.4b), l'un des plans de phénantroline se détache de la molécule et s'éloigne pour se placer parallèlement aux deux autres plans qui ont pris une configuration coplanaires tout en restant reliés par l'atome de cuivre. Le même comportement est remarqué à 1300 K (figure 4.4c), mais cette fois-ci un début de détachement des atomes

d'hydrogène est remarqué. Encore une fois le comportement de la molécule de Cu(phén)₃ est proche de celui de Fe(phén)₃ pour la même température, sauf que le détachement d'un plan de phénantroline se produit à une température inférieure. A partir de 1500 K (figure 4.4d) le plan parallèle s'éloigne davantage de la molécule Cu(phén)₂. La raison de cet éloignement est probablement une collision entre les deux molécules dues aux fortes oscillations de Cu(phén)₂. Pour les températures plus élevées de 2000 K et 3000 K (figure 4.4e), on assiste à une dissociation avancée de la molécule, c'est-à-dire que de nombreuses liaisons autour de l'atome de cuivre se rompent, ce qui conduit à la formation de plusieurs fragments.

Nous voyons donc que le seuil de dissociation de Cu(phén)₃ pour former le Cu(phén)₂ se situe autour de 700 K et que son seuil de rupture complète est d'environ 1500 K. Cependant, à 1300 K la molécule planaire de Cu(phén)₂ reste stable bien qu'elle ait perdu ses hydrogènes. En somme, les processus de dissociation de Cu(phén)₃ se produisent à des températures plus faibles que Fe(phén)₃, ce qui était prévisible en regard des énergies de détachement des plans de phénantroline présentées dans le Tableau 4.2.

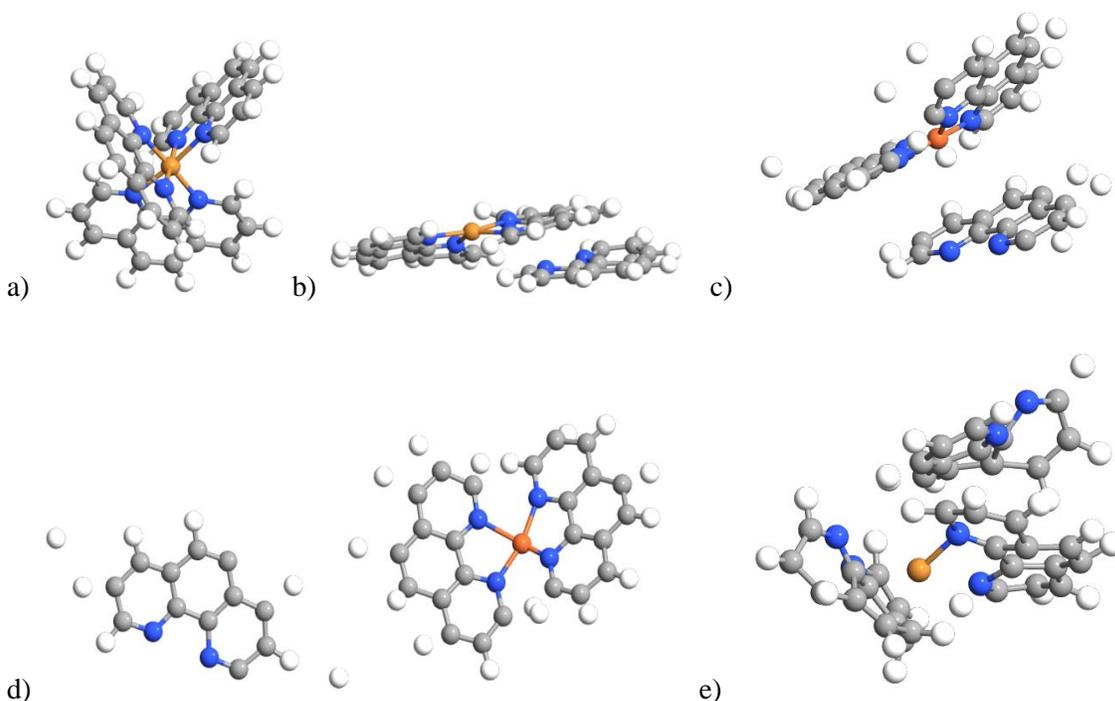


Figure 4.4. Stabilité thermique de la molécule Cu(phén)₃. (a) T: 300 K et 500 K; (b) T: 700 K, 900 K et 1100 K; (c) T: 1300 K; (d) T: 1500 K; (e) T: 2000 K et 3000 K.

Néanmoins, nous pouvons remarquer plusieurs points d'analogie dans le comportement des deux molécules Fe(phén)₃ et Cu(phén)₃ face à l'élévation de la température. D'abord, le rapport entre les énergies requises pour détacher un plan et deux plans. Ensuite, la stabilité des deux molécules à la température ambiante et même à 500 K. Cependant, Cu(phén)₃ perd l'un de ses plans de phénantroline vers 700 K alors que ce phénomène se produit vers 1300 K pour Fe(phen)₃. Néanmoins nous jugeons que leur comportement est suffisamment similaire pour que nous puissions utiliser Cu(phen)₃ comme modèle en remplacement du Fe(phen)₃ pour comprendre la formation des sites catalytiques lors de la pyrolyse des MOFs en présence de ferroïne.

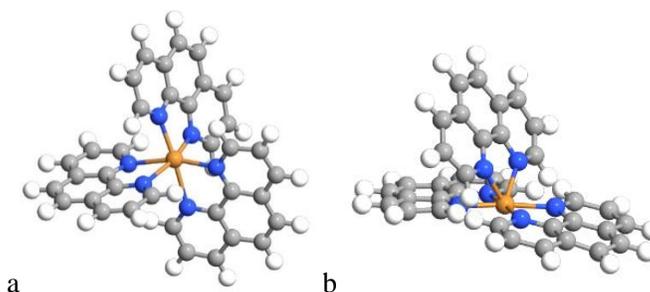
4.3.2. Pyrolyse de Cu(phén)₃ et de MOFs à 1300 K (calcul CMD)

4.3.2.1. Pyrolyse d'une molécule de Cu(phén)₃

Dans cette section nous comparons les résultats de la QMD avec ceux de la CMD pour la molécule Cu(phén)₃. Le temps de simulation ici est 10 fois plus long que dans le calcul QMD de la section précédente, soit 5 ns, ce qui ajoute un élément de réalisme aux simulations que les calculs de QMD n'avaient pas. Nous avons considéré une molécule de Cu(phen)₃ isolée dans une boîte de dimension 20 Å × 20 Å × 20 Å. Nous avons d'abord calculé l'énergie de liaison de chaque plan en utilisant les équations (4.2) et (4.3). Comme on peut le constater en comparant les Tableaux 4.2 et 4.3, les résultats de CMD sont comparables aux résultats de QMD surtout pour le détachement du premier plan. Pour le deuxième plan, nous avons une différence de 0.57 eV, un écart quand même appréciable.

Tableau 4.3. *Énergie de liaison en eV des plans de la molécule Cu(phen)₃ (calcul CMD).*

Nombre de plans détachés	Cu(phen) ₃
1 plan	-1.55
2 plans	-3.02



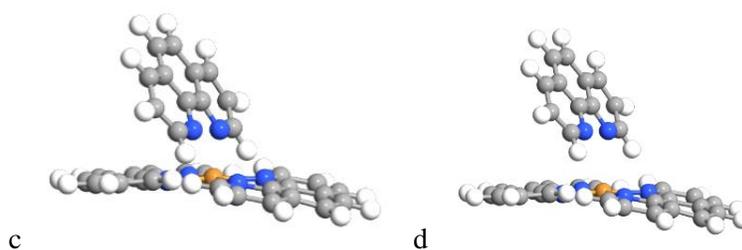


Figure 4.5. Géométrie de la molécule Cu(phén)₃ à basse température. (a) 10 K; (b) 300 K; (c) 500 K, (d) 700 K.

Les géométries de la molécule aux températures 10 K, 300 K, 500 K et 700 K sont représentées dans la figure 4.5. À 10 K (figure 4.5a), la géométrie de la molécule Cu(phén)₃ est très similaire à celle du calcul DFT à 0 K (figure 4.2b). Le tableau 4.4 montre les longueurs des liaisons obtenues des deux calculs. On constate un très bon accord entre les deux calculs, ce qui indique la bonne précision de ReaxFF.

Tableau 4.4. Longueurs des liaisons obtenues pour Cu(phén)₃ par la DFT à 0 K et la CMD avec ReaxFF à 10 K.

Liaison	DFT (0 K)	ReaxFF (10 K) (longueur moyenne)
Cu-N	2.11-2.27	2.20-2.32
C-N	1.33-1.37	1.36-1.37
C-C	1.39-1.45	1.38-1.47
C-H	1.10	1.10-1.11

À la température ambiante (figure 4.5b), nous voyons que la symétrie de la molécule n'est pas la même qu'à 10 K (figure 4.5a). En effet, les trois plans de phénantroline ne sont pas orthogonaux. La molécule se présente sous la forme de deux plans de phénantroline quasi-coplanaires avec le troisième plan faisant un angle d'environ 50° par rapport aux deux autres. Ceci diffère du calcul QMD de la figure 4.4a. Nous attribuons la raison de cette différence au court temps du calcul QMD (500 ps) qui n'a peut-être pas été suffisant pour modifier la géométrie de la molécule pour les basses températures 300-500 K. À la différence du calcul de QMD, le plan incliné commence à se détacher de la molécule à 500 K (figure 4.5c), mais reste faiblement lié. À 700 K (figure 4.5d), le plan est complètement détaché comme dans le calcul QMD (figure 4.4b). Nous avons à la fin une molécule Cu(phén)₂ stable.

En augmentant la température davantage, on observe que Cu(phén)₂ reste stable au moins jusqu'à 1500 K (figure 4.6). Jusqu'à 1100 K (figure 4.6a), les fragments sont similaires ceux de la figure

4.5d. Aux températures de 1300 K et 1500 K (figure 4.6b), le principal changement observé est le détachement des atomes d'hydrogène qui commence vers 1300 K, soit la même température que dans le calcul de QMD des figures 4.3c et 4.4.d. Au final, à 1300-1500 K, nous obtenons deux fragments principaux : le premier consiste en une structure planaire composée de deux plans de phénantroline sans les hydrogènes, reliés à l'atome de cuivre, et le second est un plan de phénantroline libre sans les hydrogènes. On remarque que certains atomes d'hydrogène ont formé des molécules de dihydrogène.

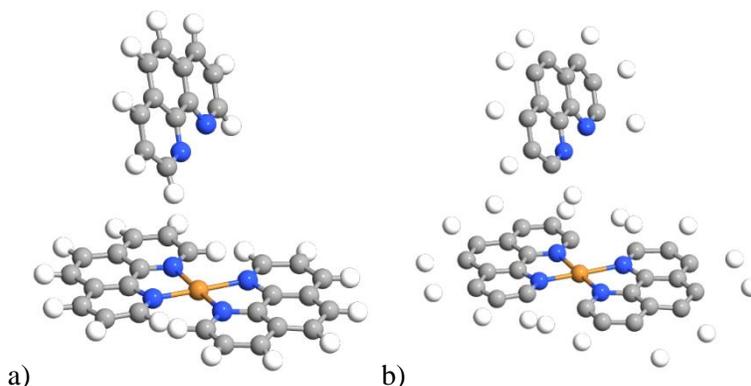


Figure 4.6. Géométrie de la molécule $\text{Cu}(\text{phén})_3$ à haute température. (a) 1100 K; (b) 1300 K, 1500 K.

Pour les températures encore plus élevées de 2000 K et 3000 K (figure 4.7), on constate une dissociation avancée où l'atome de cuivre n'est plus lié à quatre azotes et où même les liaisons entre les atomes de carbone sont brisées.

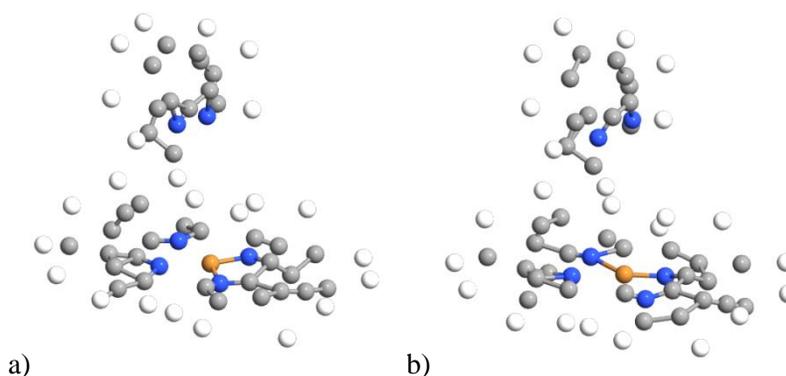


Figure 4.7. Dissociation de la molécule $\text{Cu}(\text{phén})_3$ à très haute température. a) 2000 K, b) 3000 K.

4.3.2.2. Pyrolyse d'amas de SOD et de RHO

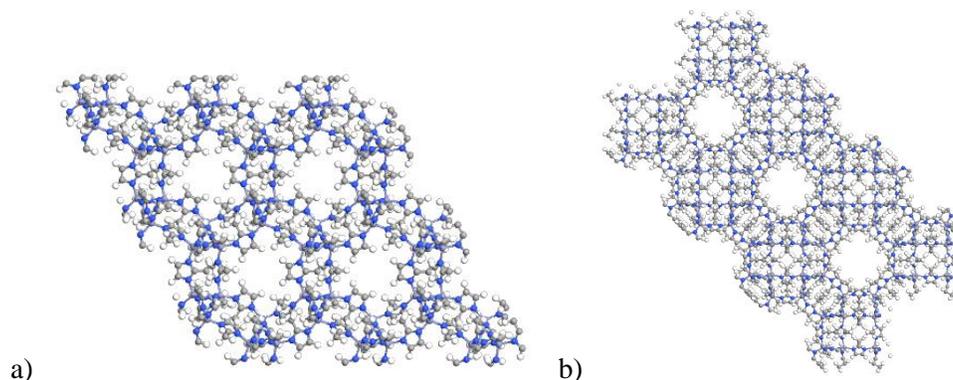


Figure 4.8. Structures initiales des MOFs. (a) Structure SOD-Zn(HEtIm)₂ 3×3×2; (b) structure RHO-Zn(HMeIm)₂ 2×2×2.

Dans cette section, nous avons considéré deux nanoparticules construites par la répétition de cellules élémentaires 3×3×2 et 2×2×2 de SOD-Zn(HEtIm)₂ et de RHO-Zn(HMeIm)₂ respectivement, de manière à obtenir un nombre similaire d'atomes de carbone pour les deux structures et de pouvoir comparer les produits de leur pyrolyse. Nous avons alors 1728 atomes de carbone pour le SOD et 1920 pour le RHO. Les dimensions de chaque boîte de simulation ont été optimisées pour obtenir une densité de 0.1 g/cm³. Nous avons laissé relaxer les deux clusters à 300 K durant 20 ps, puis nous avons soumis ces clusters relaxés à une température de 1300 K comme dans les expériences du groupe de J. P. Dodelet [1]. Cependant nos simulations de pyrolyse n'ont duré que 5 ns à la différence des expériences qui se déroulent sur plusieurs minutes et sur des amas de MOFs beaucoup plus grands.

Sur la figure 4.8 nous représentons les deux structures initiales relaxées à 300 K. Les deux structures ne montrent pas de changements apparents par rapport aux calculs de DFT réalisés auparavant. Nous avons ensuite augmenté brusquement (fonction de Heaviside) la température à 1300 K sur un intervalle de temps de 5 ns.

Les nanoparticules construites par répétition des mailles élémentaires contiennent des liaisons manquantes à leur surface. Après la première nanoseconde, nous avons observé un détachement des atomes de surface. Il s'agit principalement des atomes d'hydrogène, d'azote et de zinc. Cependant les liaisons C-C sont restées intactes en surface. Subséquemment, nous avons observé une dégradation graduelle de chaque structure de la surface vers le cœur. Tous les zincs présents

dans le SOD et le RHO se sont détachés sous la forme d'atomes libres, ce qui est aussi observé dans les expériences en raison de l'absence totale de zinc dans le catalyseur final. Les atomes d'azote libérés se combinent avec les hydrogènes libres pour former des molécules de NH₃ et les hydrogènes se combinent entre eux pour former des H₂. Les atomes de carbone finissent par se détacher les uns des autres pour former de nouveaux groupements planaires composés de plusieurs cycles.

Au bout des 5 ns de la simulation, mis à part les petites molécules et atomes isolés mentionnés ci-dessus, il ne reste que des structures de carbone, parfois intégrant un atome d'azote. Il apparaît que la transformation des deux MOFs se déroule d'une manière très similaire. La présence de grandes quantités de carbone à faible densité a permis l'agglomération d'atomes de carbone sous la forme de cycles hexagonaux. L'agitation thermique et le déplacement des cycles de carbone ont permis d'augmenter la probabilité de création de plus grandes structures et, petit à petit, le système a fini par construire des plans de carbone de 6 à 8 cycles. La figure 4.9 montre des échantillons des structures obtenues à proximité d'un plan de coupe passant par le milieu de la boîte de simulation.

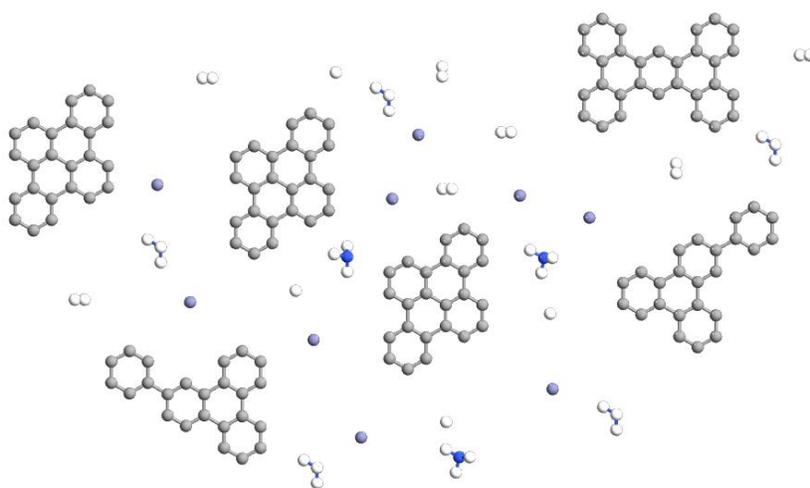


Figure 4.9. Exemples de molécules et atomes formés par la pyrolyse de SOD et RHO à 1300 K durant 5 ns.

Les fragments de carbone planaires obtenus ne contiennent pas de liaisons hydrogène. Ceci est cohérent avec les simulations réalisées avec le Cu(phén)₃ et le Fe(phén)₃ à 1300 K dont nous avons discuté plus haut. La formation de plans de carbone a aussi été observée lors de la simulation d'un gaz de molécules de méthane à haute température [8]. Dans ce travail, il a été montré que le carbone provenant de la dissociation du méthane arrive à former des plans de graphène comportant de nombreux cycles. Il est très probable que si nous avons poursuivi nos simulations à haute

température plus longtemps, des fragments de carbone se seraient associés pour former de plus grandes structures.

4.3.3. Mise en présence des produits de la pyrolyse du Cu(phén)₃ et des MOFs

Dans cette section, nous nous intéressons aux structures formées par la pyrolyse des MOFs en présence de Cu(phén)₃. Nous avons réalisé que de nombreuses simulations d'envergure comprenant à la fois des clusters de MOFs et des molécules de Cu(phén)₃ auraient été nécessaires pour pouvoir observer suffisamment de configurations finales intéressantes. Nous avons donc choisi d'utiliser les résultats précédents pour simuler la combinaison de la molécule Cu(phén)₂ sans hydrogène obtenue suite à la pyrolyse de Cu(phén)₃ à 1300 K avec des fragments de carbone obtenus après la pyrolyse des deux MOFs également à 1300 K, comme ceux illustrés sur la figure 4.9, et de provoquer leur réaction en les approchant depuis différentes directions.

Sur la figure 4.10 nous représentons la molécule de Cu(phén)₂ sans hydrogène où nous avons indiqué quatre directions d'approche des fragments de carbone. Nous supposons ici que le Cu(phén)₂ sans hydrogène et les fragments de carbone entrent en collision suite à l'énergie cinétique gagnée par l'agitation thermique, tout comme les atomes de carbone qui ont formé les structures à plusieurs cycles à la figure 4.9. Le but de cette stratégie est d'identifier les structures qui sont les plus susceptibles de se former avec le minimum de temps de calcul. Le Cu(phén)₂ et les fragments de carbone ont été mis en place avec une distance relative initiale de l'ordre de 1 Å. Comme nous le verrons, dans tous les cas, des liaisons se sont formées entre les deux groupes d'atomes. Pour chaque cas examiné, nous suivons l'évolution de la structure à 1300 K.

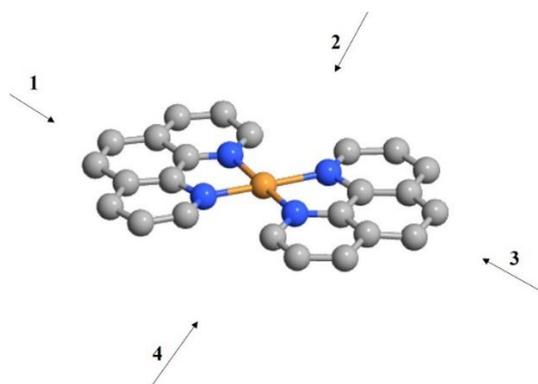


Figure 4.10. Directions d'approche des fragments de carbone vers la molécule Cu(phén)₂.

Nous avons examiné 8 cas en tout.

1. Pour commencer, nous avons approché un fragment de carbone à 6 cycles de carbone depuis la direction 1 à une distance de 1 Å de la molécule de Cu(phén)₂ sans hydrogène. Après 5 ns, le fragment de carbone s'est fixé au plan de carbone le plus rapproché de Cu(phén)₂ pour former un plus grand plan de carbone, comme illustré à la figure 4.11. Comme on peut le voir sur cette figure, si on approche un autre fragment de carbone du même côté, celui-ci va s'agglomérer à la molécule pour former un plan encore plus grand. On remarque qu'à chaque ajout d'un fragment de carbone, les carbones sur le bord s'arrangent pour former des cycles de benzène et par conséquent un plan continu de carbone. Nous appelons cette nouvelle structure C-Cu-N₄. Nous pouvons présumer que la taille du plan de carbone va continuer de croître tant que des fragments de carbone viendront s'ajouter du même côté.

2. Nous sommes partis de la structure finale obtenue à l'étape précédente (figure 4.12a) et nous avons approché un autre fragment de carbone depuis la direction 3 à une distance de 1 Å du C-Cu-N₄. Après 5 ns, la structure obtenue était composée de deux plans de carbone reliés par un pont constitué du groupe CuN₄ (figure 4.12b). La structure finale n'est pas plane, probablement en raison des vibrations thermiques, car les deux plans de carbone forment un angle d'environ 30° sur la figure 4.12b. Malgré cela, les longueurs des liaisons Cu-N n'ont pas été affectées car elles restent inchangées à ±0.001 Å près. Nous appelons la configuration obtenue C-CuN₄-C.

3. Nous avons introduit un autre fragment de carbone, cette fois perpendiculairement au plan formé par CuN₄ de la configuration C-CuN₄-C obtenue à l'étape précédente (figure 4.12b). Dans ce cas, le fragment de carbone s'est placé parallèlement à l'un des plans de carbone de C-CuN₄-C, à une distance de 3.5 Å, soit une distance similaire à celle des plans dans le graphite (figure 4.12c).

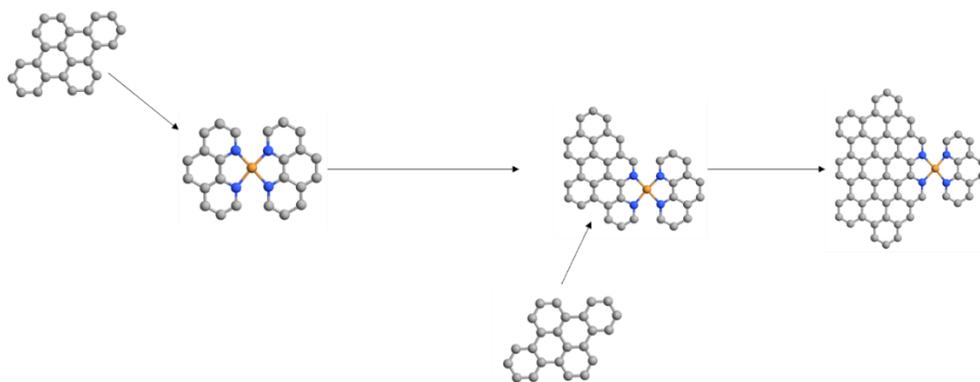


Figure 4.11. Étapes de fabrication des plan de carbone autour de la molécule Cu(phén)₂ lors de la pyrolyse.

4. Nous avons approché un fragment de carbone de la configuration C-CuN₄-C (figure 4.12b) depuis la direction 4 à une distance de 1 Å de la molécule de Cu(phén)₂. Comme le montre la figure 4.12d, le fragment de carbone s'attache aux atomes d'azote et de carbone pour former une structure planaire. Nous appelons cette structure C-Cu-N₄-Port.

5. En partant de C-Cu-N₄-Port (figure 4.12d), nous avons introduit des fragments de carbone depuis les directions 1 et 3. Après 5 ns, nous avons constaté que les carbones se sont fortement réarrangés. En particulier, ceux faisant initialement partie des cycles phénantroline du côté libre (haut de la figure 4.12d) se détachent pour prolonger latéralement le plan de carbone de la partie inférieure, comme on peut le voir sur la figure 4.12e. Cette configuration sera appelée C-Cu-N₄-Bord.

6. En partant de la structure C-Cu-N₄-Bord obtenue à l'étape précédente (figure 4.12e), nous avons approché un nouveau fragment de carbone depuis la direction 2 à une distance de 1 Å. Nous pouvons constater à la figure 4.12f que ce fragment se connecte à la structure pour englober le groupe CuN₄ dans une matrice de carbone.

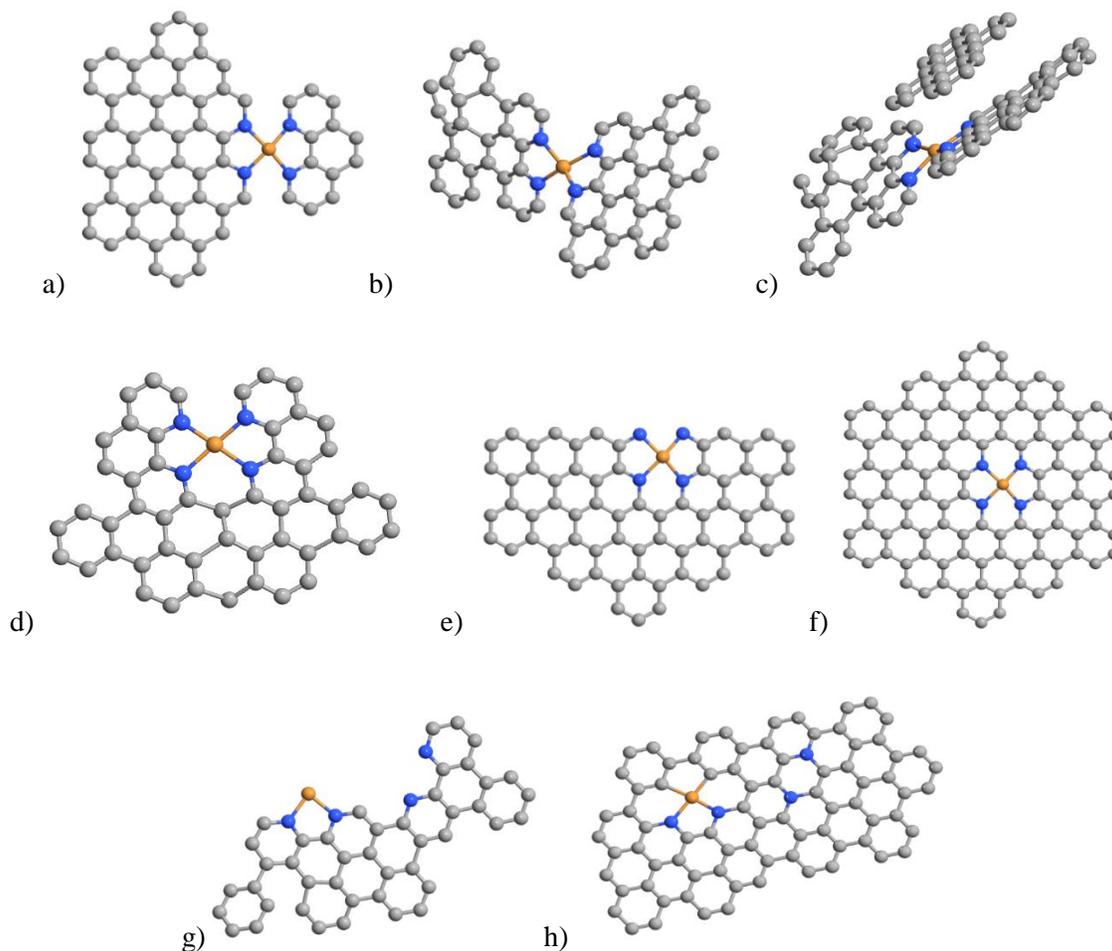


Figure 4.12. Configurations obtenues suite à l'interaction de Cu(phén)₂ avec des fragments de carbone à 1300 K. Voir la description dans le texte.

7. Nous reprenons la structure C-Cu-N₄ (figure 4.12a) et nous approchons un fragment de carbone depuis la direction 4 à une distance de 1 Å. Après 5 ns le fragment de carbone s'est lié à la structure et une profonde restructuration de cette dernière s'est produite. En particulier, le groupe phénantroline non lié au plus grand plan de carbone se détache du groupe CuN₄ et pivote pour aller se lier à ce plan. Ceci est suivi d'un réarrangement des atomes de carbone. On observe que l'atome de cuivre a perdu deux azotes et que ces derniers font partie de cycles hexagonaux de carbone. La structure résultante est représentée sur la figure 4.12g. Nous appelons cette structure C-CuN₂.

8. Finalement nous sommes partis de la structure C-CuN₂ (figure 4.12g) et nous avons approché un autre fragment de carbone depuis la direction 2 toujours à la même distance de 1 Å. Au bout de la simulation de 5 ns, le nouveau fragment de carbone a formé des liaisons avec l'atome de cuivre, les atomes d'azote et d'autres atomes de carbone. Comme on peut le voir à la figure 4.12h, on obtient alors un plan de carbone contenant le groupement CuN₂ et deux atomes d'azote éloignés du groupe fonctionnel CuN₂ et incorporés dans le plan de carbone.

4.4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons voulu examiner le processus de pyrolyse à 1300 K de MOFs en présence de ferroïne Fe(phén)₃ qui sont les deux principaux ingrédients pour la synthèse de catalyseurs actifs pour la RRO, tels que préparés à l'INRS [1]. En raison de l'absence de données pour le fer dans le potentiel ReaxFF, nous avons choisi de nous tourner vers un autre métal de transition, le cuivre, en remplacement du fer pour mener nos simulations de CMD. Nous avons d'abord tenté de justifier ce choix au moyen de simulations de QMD avec le programme SIESTA pour les molécules Fe(phén)₃ et Cu(phén)₃ à différentes températures. La géométrie des deux structures s'avère être très similaire à basse température, cependant les énergies de liaison des plans de phénantroline sont plus faibles dans Cu(phén)₃ que dans Fe(phén)₃. Ceci s'est traduit par le détachement d'un plan de phénantroline à une température plus faible (700 K) dans Cu(phén)₃ que dans Fe(phén)₃ (1300 K). Néanmoins, la molécule planaire Cu(phén)₂ formée à 700 K reste stable pour des températures supérieures à 1300 K, à la différence qu'elle perd ses atomes d'hydrogène. Les analogies entre les deux molécules nous ont paru suffisantes pour entreprendre des simulations de CMD avec la molécule de Cu(phén)₃. Les calculs de CMD du Cu(phén)₃ à très basses

température se sont avérées être en excellent accord avec les calculs de DFT à 0 K. Cependant des différences dans la géométrie de la structure apparaissent entre la CMD et la QMD vers 300 K que nous attribuons aux courts temps de calculs de QMD. Les deux types de calculs sont cependant en bon accord à 700 K et plus où la molécule de Cu(phén)₃ perd un plan de phénantroline et la molécule de Cu(phén)₂ reste stable au moins jusqu'à 1500 K.

Pour les MOFs, nous avons choisi des clusters de SOD-Zn(HETIm)₂ de RHO-Zn(HMeIm)₂ formés par la répétition de quelques cellules unitaires pour obtenir un nombre comparable d'atomes dans les deux cas. Les simulations de CMD de la pyrolyse de ces clusters à 1300 K a conduit à la dégradation complète de ces structures pour libérer les atomes de zinc et former de l'hydrogène atomique et moléculaire, des molécules de NH₃, et surtout des fragments de carbone planaires comportant de 6 à 8 cycles hexagonaux.

Ensuite, pour identifier les produits de la réaction à 1300 K entre la molécule de Cu(phén)₂ et les fragments de carbone produits par la pyrolyse des MOFs, nous avons approché les fragments de carbone de la molécule depuis différentes directions de l'espace. Plusieurs scénarios ont été étudiés et il est apparu que le résultat dépend fortement de la direction d'approche des fragments de carbone. Lorsque les fragments de carbone étaient approchés dans le même plan que la molécule planaire de Cu(phén)₂ ces derniers se liaient aux carbones de la phénantroline pour former de plus grands plans de carbone attachés à la molécule. Selon les circonstances, le groupe fonctionnel CuN₄ peut soit former un pont entre deux plans de carbone, soit se retrouver sur le bord d'un plan de carbone, soit se retrouver intégré dans une matrice de carbone, ou soit être dissocié pour former un groupe CuN₂C₂ relié à un plan de carbone.

L'un des résultats les plus intéressants de ces simulations est que nous avons pu assister à la formation de structures planaires du groupe CuN₄ et CuN₂C₂ dans un plan de graphène, ce qui coïncide avec la représentation que nous avons des sites actifs des catalyseurs préparés à l'INRS par pyrolyse de MOFs accompagnés de ferroïne. Les propriétés catalytiques pour la RRO des différentes configurations du groupe FeN_x ($x = 1-4$) dans des matrices de carbone sera examinée dans le prochain chapitre dans le contexte de l'empoisonnement des catalyseurs par le fluor.

Références

- [1] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, *Nature Communications* 2011, **2**, 416.
- [2] D. Choquesillo-Lazarte, M. J. Sánchez-Moreno, E. Bugella-Altamirano, M. J. Moyano-Gallego, J. D. Martín-Ramos, J. M. González-Pérez, R. Carballo, J. Niclós-Gutiérrez, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 2003, **629**, 291.
- [3] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, **14**, 2745.
- [4] S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P. A. Khomyakov, U. G. Vej-Hansen, M.-E. Lee, S. T. Chill, F. Rasmussen, G. Penazzi, F. Corsetti, A. Ojanperä, K. Jensen, M. L. N. Palsgaard, U. Martinez, A. Blom, M. Brandbyge, K. Stokbro, *J. Phys.: Condens. Matter* 2020, **32**, 015901.
- [5] S. Plimpton, *Journal of Computational Physics* 1995, **117**, 1.
- [6] Boyd, Peter G., Seyed Mohamad Moosavi, Matthew Witman, and Berend Smit. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8, no. 2 2017, **357**, 63.
- [7] S. S. Han, S.-H. Choi, A. C. T. van Duin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5713.
- [8] Xue, X., Meng, L., Ma, Y. & Zhang, C. Molecular Reactive Force-Field Simulations on the Carbon Nanocavities from Methane Pyrolysis. *J. Phys. Chem. C* **121**, 7502–7513 (2017).

***ELECTROCATALYSEURS NON PGM POUR PILES À
COMBUSTIBLE PEM: UNE ÉTUDE DFT SUR LES EFFETS DE
LA FLUORATION DES CATALYSEURS AU CARBONE DOPÉS
PAR FeN_x ET DOPÉS PAR N***

Non-PGM electrocatalysts for PEM fuel cells: a DFT study on the effects of fluorination of FeN_x-doped and N-doped carbon catalysts

M. Cherif, J.-P. Dodelet, G. Zhang, M. Dubois, V. Glibin, S. Sun, F. Vidal

RSC Advances

Article soumis

Septembre 2020

Abstract

Fluorination was considered as a means of reducing the degradation of Fe/N/C, a highly active FeN_x-doped disorganized carbon catalyst for the oxygen reduction reaction in PEM fuel cells. Our recent experiments have however revealed that fluorination poisons the FeN_x moiety of the Fe/N/C catalytic site, considerably reducing the activity of the resulting catalyst to that of a carbon only doped with nitrogen [G. Zhang *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **12**, 3015 (2019)]. Using the functional density theory (DFT), we clarify in this work the mechanisms by which fluorine interacts with the catalyst. We studied several possible FeN_x site configurations as well as metal-free sites in the absence or presence of fluorine molecules and atoms. When the FeN_x moiety is located on a single graphene layer accessible on both sides, we found that fluorine binds strongly to Fe but that two F atoms, one on each side of the FeN_x plane are necessary to completely inhibit the catalytic activity of the FeN_x sites. When considering the more realistic model of a double graphene layer, only one F atom is needed to poison the FeN_x moiety, thus providing a better agreement with experimental results. Finally, it was also found that metal-free catalytic sites appear to be immune to poisoning by fluorination. This research helps to clarify the role of metallic sites compared to non-metallic ones in FeN_x-doped disorganized carbon catalysts.

CHAPITRE 6

CATALYSEURS DANS UN MILIEU ALCALIN

Transforming reed waste into a highly active metal-free catalyst for oxygen reduction reaction

Qiliang Wei,^a Mohamed Cherif,^a Gaixia Zhang,^{a,*} Ali Almesrati,^a Jiatang Chen,^{b,a} Mingjie Wu,^a
Yongfeng Hu,^c Tom Regier,^c Tsun-Kong Sham,^b François Vidal,^{a,*} Shuhui Sun^{a,*}

^a*Énergie, Matériaux et Télécommunications, Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), 1650 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X 1S2, Canada*

^b*Department of Chemistry, University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B7, Canada*

^c*Canadian Light Source (CLS), 44 Innovation Boulevard, Saskatoon, SK, S7N 2V3, Canada.*

*E-mails: gaixia.zhang@emt.inrs.ca (G.Z); vidal@emt.inrs.ca (F. V); shuhui@emt.inrs.ca (S.S)

Nano Energy

Article journal

Aout 2019

Abstract: The utilization of bio-mass waste as valuable materials is of strategic importance to our future. Here, a simple and inexpensive metal-free catalyst was synthesised by employing the bio-waste reed as the single precursor for both carbon (C) and silicon (Si). Interestingly, after the treatment with NH₃, the Si element in reed became very active for oxygen reduction reaction (ORR) in alkaline media. The degree of NH₃-treatment has a big effect on its ORR performance. Impressively, the onset potential of the optimized sample reaches up to ~1.00 V (vs. reversible hydrogen electrode), the half-wave potential is 0.89 V, and it also shows longer term stability for ORR as compared to commercial Pt/C. Moreover, this reed waste derived Si-N-C metal-free catalyst exhibits excellent performance as an air cathode for a Zn-air battery device. The coexistence of Si and N is essential for the high ORR activity. DFT calculation corroborated this conclusion by indicating that the Si-N structure is essential for the high activity. These new findings will not only open an avenue for the rational design of highly active ORR electrocatalysts, but also symbolize an exciting area for sustainable and low-cost materials for advanced clean energy applications.

Keywords: Oxygen reduction reaction; Metal-free Si/N/C catalysts; Zinc-air battery; Density functional theory; Active sites

6.1. Introduction

Oxygen reduction reaction (ORR) is one of the most extensively studied electrochemical processes occurring at the cathode of fuel cells and metal-air batteries [1-4]. Traditionally, platinum (Pt) has been regarded as the best ORR catalyst, however, as one of the scarcest noble metals on the Earth, its availability has become a major concern for all these electrochemical energy storage and conversion (EESC) applications. In addition, Pt-based electrocatalysts are prone to agglomeration, which reduces their long-term ORR performance. Alternatively, low-cost electrocatalysts with comparable catalytic activities and stabilities to replace Pt is of prime importance for ORR, yet is still challenging. Nitrogen-doped carbon (NDC) materials have been of particular interest as metal-free electrocatalysts for ORR, due to the enhanced electric conductivity and electron-donor tendency [5-10]. Moreover, further improvement in the ORR activity was also demonstrated by the synergistic effect arising from the co-doping of a second heteroatom, such as S, P, B, F, Cl, Si, etc. [11-22]. Among the second heteroatoms, S, P, and B are the most frequently studied doping elements, which could further break the electroneutrality of adjacent C atoms and create more charged sites favorable for O₂ adsorption and reduction. Recently, Si doping has also been proposed to improve the ORR activity of the carbon-based catalyst [18,23,24], however, the performance of these reported metal-free catalysts are still far inferior to Pt/C and non-precious-metal catalysts (such as Fe/N/C). Moreover, the active sites are not reliable or clear yet, due to the relative poor ORR activity. Additionally, bio-mass-derived carbon materials have aroused researchers' attention, from the point of view of economic processing and environmental concern. Therefore, finding new economical and renewable sources with simple and straightforward route to fabricate high performance metal-free catalysts to replace Pt/C for the ORR, as well as recognizing the active sites for ORR are still urgently required.

Reed (*Phragmites australis*), a typical member of the Poaceae family, is widely distributed worldwide [25] and outcompetes most of the other plants in its environment. So the overgrowth of reed lowers the local plant biodiversity and causes serious problems for many other hydrophyte wetland plants [26,27]. Hence, improved utilization for this potentially harmful resources is consistent with the global paradigm shifting towards green and sustainable development. It is known that Si exists in reed in a very favorable nanoscale arrangement. This sustainable Si source

has been exploited for energy storage devices, such as lithium ion batteries [28] and supercapacitors [29]. Herein, we adopted waste reed stalk as C and Si precursor, after doping with N by an NH₃ treatment, the Si-N-C material exhibited excellent catalytic activity for ORR in 0.1 M KOH solution (it reaches a half-wave potential of 0.89 V vs. RHE), and excellent performance as an air electrode in a Zn-air battery. It can be rated as one of the best metal-free catalysts for ORR. First-principle calculations were performed to explain the high catalytic capability of the Si-N-C catalyst. This may open a new path for rationally designing highly active ORR electrocatalysts from widely available natural waste.

6.2. Experimental

6.2.1. Materials

Hydrochloric acid (HCl, 32% in H₂O), hydrofluoric acid (HF, 48-50%) and potassium hydroxide (KOH, 87.2%), were bought from Fisher Scientific; Reed stalk was obtained from a local farmland in Varennes (Quebec). All chemicals were used as received and solutions were prepared with deionized water (Millipore Milli-Q, 18.2 MΩ cm).

6.2.2. Preparation of porous Si-N-C catalysts

The procedure of the preparation of porous Si-N-C catalysts from reed is summarized in Fig. 6.1a. Before carbonization, the reed was carefully cut into small pieces, washed with DI-water, and dried in oven at 80 °C for 2 days. The dry samples were pre-carbonized in a combustion boat at 800 °C for 1 h under Ar flow. Afterwards, the pre-carbonized materials were mixed with KOH sufficiently and heated in a homemade copper boat under Ar flow at 700 °C for 1 h (to obtain porous Si-C sample), followed by pyrolysis under ammonia atmosphere at 950 °C with different extent (in this work, we use 70 mg of each Si-C sample to undergo the NH₃ pyrolysis with 4 min, 6 min, and 8 min respectively, the samples are denoted as Si-N-C-*x* min, *x* = 4, 6, 8.). To investigate the role of Si, the Si-N-C sample was washed by HF (to remove the Si atoms), denoted as N-C-*x* min-HF.

6.2.3. Physical characterizations

The morphological structures of the catalysts were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HRTEM) (JEOL JEM-2100F, operated at 200 kV). The surface properties were analysed by X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS, VG ESCALAB 220i-XL) equipped with a hemispherical analyser. A twin anode X-ray source (Al Kα, 1846.6 eV)

was used in this work. The C 1s peak (BE = 284.6 eV) was used as the reference line to accurately determine the positions of other spectral lines. The fine structure of the photoelectron lines was treated using Casa XPS software (2.3.15 Version). The surface areas of the catalysts were measured through N₂ sorption isotherms that were collected using Quantachrome Instruments Autosorb-1 at liquid nitrogen temperature (77.3 K). The surface areas were estimated from the Brunauer-Emmett-Teller (BET) equation and from the fitting of the N₂-adsorption isotherms, with the Quenched solid density functional theory (QSDFT) available in the AS1WIN software. QSDFT is the most advanced DFT method developed from 2006 for the pore size analysis of geometrically and chemically disordered micro-mesoporous carbons, which allows the calculation of pore size distributions from ca. 0.6 nm up to ca. 40 nm.

The X-ray absorption near edge structure (XANES) measurements were performed at the Canadian Light Source (CLS) located at the University of Saskatchewan. The Si K-edge XANES were obtained at the soft X-ray micro characterization beamline (SXRMB). It can provide 10¹¹ photons/s at 100 mA with a resolution higher than 10000 ($E/\Delta E$). The N-K-edge XANES and emission line of excitation emission matrix spectrum were obtained at the spherical grating monochromator (SGM) beamline 11ID-1.

6.2.4. Electrochemical measurements

All electrochemical measurements were carried out in a 3-electrode cell using a rotating ring disk electrode (RRDE, PINE Research Instrumentation) with a workstation at room temperature. A Pt wire and a Hg/HgO were used as the counter and reference electrodes, respectively. All potentials in this study refer to reversible hydrogen electrode (RHE). A rotating ring-disk electrode (RRDE) with a Pt ring and a GC disk (5.61 mm diameter) were used as the substrate for the working electrodes. Before use, the GC electrodes in RRDE were polished using aqueous alumina suspension on felt polishing pads.

The catalyst suspension was prepared as the following recipe: 10 mg of catalyst was mixed with 95 μ l of 5 wt% Nafion solution and 350 μ l of ethanol, followed by sonication and agitation for 1 h. Then 9 μ l of the catalyst suspension was dropped onto the GC electrode surface. For comparison, the 20 wt% Pt/C catalyst was prepared through the same procedure with a loading amount of 100 μ g/cm². Before testing, N₂ (or O₂) was bubbled through the electrolyte for 30 min and the N₂- (or O₂) was kept bubbling during the measurements, to keep the gas-saturated in the solution. The linear sweep voltammograms (LSV) were recorded at 10 mV s⁻¹, between 0-1.2 V (vs. RHE). For

calculating peroxide formed at the disc electrode, the potential of the Pt ring was set at 1.3 V (vs. RHE) and the voltammograms were recorded at a rotation speed of 1600 rpm. The collection efficiency N of the RRDE was 0.37. The peroxide yield and the electron transfer number (n) were calculated as follows:

$$\text{H}_2\text{O}_2\% = 200 \times (I_r/N)/(I_d+I_r/N)$$

$$n = 4 \times I_d / (I_d + I_r/N)$$

Where I_d is the disk current and I_r is the ring current.

The stability test was performed by comparing the LSV curves in O_2 saturated electrolytes before and after 5000 cycles at 1600 rpm. During the cycling test, O_2 flow was kept going through the electrolyte to keep the O_2 -saturated solution.

6.2.5.Zn-air battery assembly and measurement:

The Zn-air batteries were tested in home-built electrochemical cells, the electrolyte used was 6 M KOH solution. To prepare the air electrode, homogeneous catalyst ink consisting of Si-N-C catalyst, Nafion solution (5 wt%) and isopropanol was dropped onto a gas diffusion layer (GDL) with a catalyst loading of 0.9 mg cm^{-2} , a polished zinc foil was used as the anode.

6.2.6.Density function theory (DFT) calculation

All atomic configurations were fully optimized, without symmetry restrictions, using the Vienna ab initio simulation package (VASP) code. For these calculations, we used the parametrization of Perdew-Burke-Ernzerhof15 of the exchange-correlation functional within the generalized gradient approximation (GGA) formalism. The energy cut off was set to 400 eV, the Brillouin zone was sampled on $(4 \times 4 \times 4)$ Gamma-Pack k-point grid, while the total energy convergence criterion was set to 10^{-4} eV.

6.3. Results and discussion

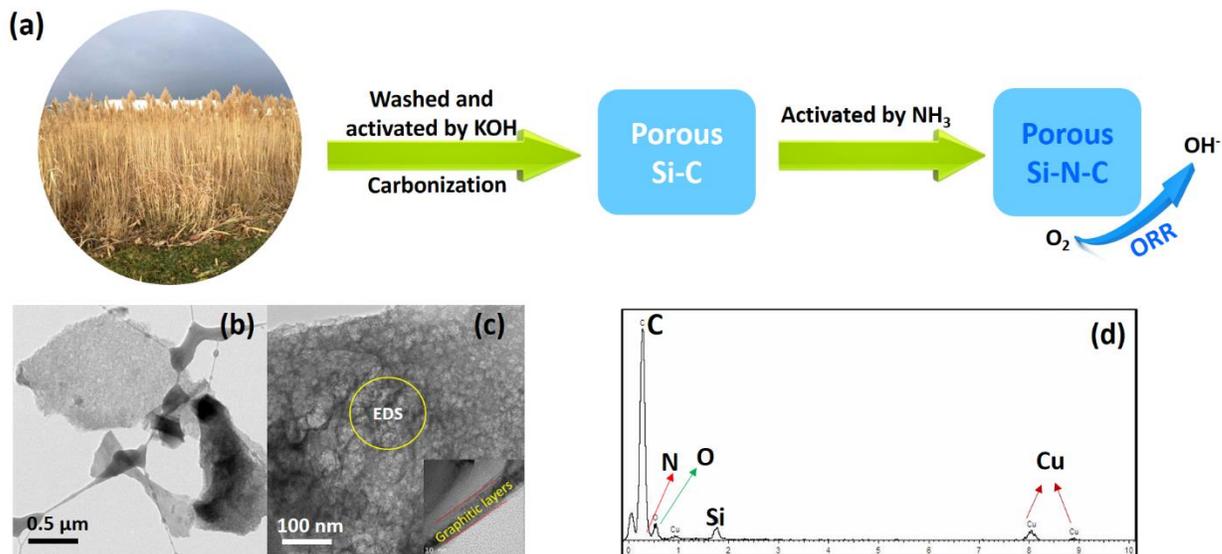


Figure 6.1. (a) Schematic procedure for the fabrication of porous Si-N-C from reed waste; (b-c) TEM images of porous Si-N-C-6 min; (d) EDS spectrum of the area in Fig 6.1b.

The as-prepared (see Fig. 6.1a and the section Materials in the SI) porous Si-C (before the NH_3 treatment) and porous Si-N-C catalysts were first investigated by transmission electron microscopy (TEM). The highly porous structure can be clearly observed for the Si-C sample from reed stalk after KOH-activation (Fig. 6.S1). The specimens of Si-N-C show a laminar structure consisting of thin cross-linked carbon nanosheets (Fig. 6.1b), the high resolution TEM micrographs show the primarily defective microporous morphology with clear graphitic layers on the edge (inset of Fig. 6.1c), the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) pattern indicates the existence of Si and C (Fig. 6.1d), where the N peak is covered by C, but the existence of N can be confirmed by the blue emission line of excitation emission matrix spectrum (EEMS) shown in Fig. 6.S2 (carbon $\text{K}\alpha$ emission is at ~ 280 eV and nitrogen $\text{K}\alpha$ at ~ 390 eV). By investigating the BET surface area of activated porous Si-C and Si-N-C- x min samples, it can be seen that they all present a sharp uptake at low pressure and a smooth plateau at middle-to-high pressure, which is characteristic of micropore-dominated materials (Fig. 6.2a and Fig. 6.S3a). The surface area of Si-N-C- x min (Fig. 6.2c, ~ 1200 m^2 g^{-1}) is a little lower than that of the porous Si-C sample before the NH_3 treatment (~ 1800 m^2 g^{-1}) (Fig. 6.S3). This is caused by the removal of disordered carbon through the reaction between NH_3 and the carbon matrix under high temperature [30]. Moreover, the duration of the NH_3 treatment has little influence on the surface area of the Si-N-C samples, but longer treatment

time leads to somewhat larger pore width, indicating that NH_3 activation transforms part of the micropores into mesopores (Fig. 6.2b and Table 6.S1).

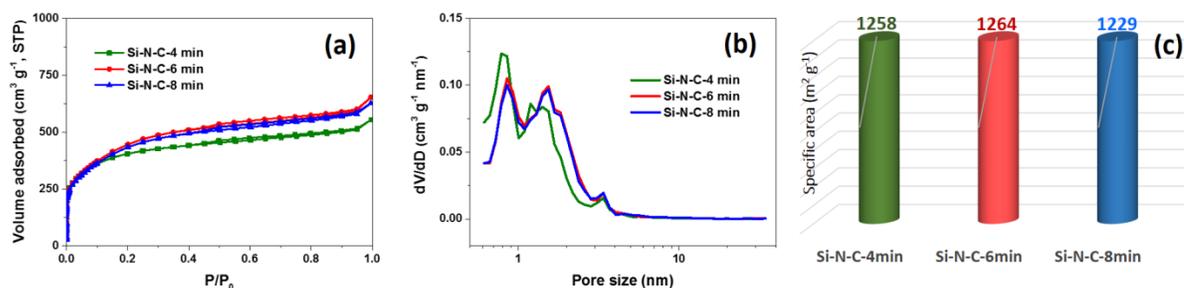


Figure 6.2. (a-b) N_2 -adsorption/desorption isotherms of Si-N-C; (c) Surface area of Si-N-C-4 min, Si-N-C-6 min, and Si-N-C-8 min.

XPS analysis was carried out to investigate the elemental composition and chemical status evolution. The typical XPS survey spectrum (Fig. 6.3a) indicates the existence of C, O, and Si in the Si-C samples derived from the natural reed stalks before the NH_3 treatment. The appearance of the N peak around 400 eV in other Si-N-C-x min samples further confirms that nitrogen doping was successful. After an HF treatment, the Si element was removed successfully (see the N-C-6 min curve in Fig. 6.3a). The high resolution C 1s XPS of Si-N-C sample (Fig. S4) shows main peaks corresponding to the C–C and C=C bonds in the carbon basal plane, and strong C–O and C=O bonds resulting from carboxylic groups in the reed-based porous carbon samples. In addition, the C-N bond introduced by NH_3 can be observed in the XPS spectra of the Si-N-C samples. According to the deconvoluted XPS spectra of N 1s shown in Fig. 3c-e and Fig. S5, it can be seen that: (i) the oxygen content decreased with the longer NH_3 activation time; (ii) the Si content doesn't change much during the NH_3 activation; (iii) the nitrogen content first increased (from 4.04% for Si-N-C-4 min to 6.95% for Si-N-C-6 min) then decreased to 5.41% for Si-N-C-8 min; (iv) without Si, the graphitic N configuration decreased obviously (Fig. S5). These observations indicate that during the NH_3 activation process, with the doping of N into the carbon matrix, the NH_3 was reacting with the oxygen species and Si all the time, meanwhile, also eliminating nitrogen moieties after a certain time [31]. The N functionalities and their distribution were identified by the curve-fitting procedures, and the results are summarized in Fig. 6.3f and Table S3. The N contents in pyridine, pyrrolic, and graphitic-N show slight changes, with higher graphitic-N for Si-N-C-6 min. These trends indicate that the types of N in the carbon network of graphene sheets can be slightly tuned by the NH_3 activation treatment degree, but the N content reached a peak value after around 6 min treatment; and Si in the carbon structure promotes more graphitic N formed.

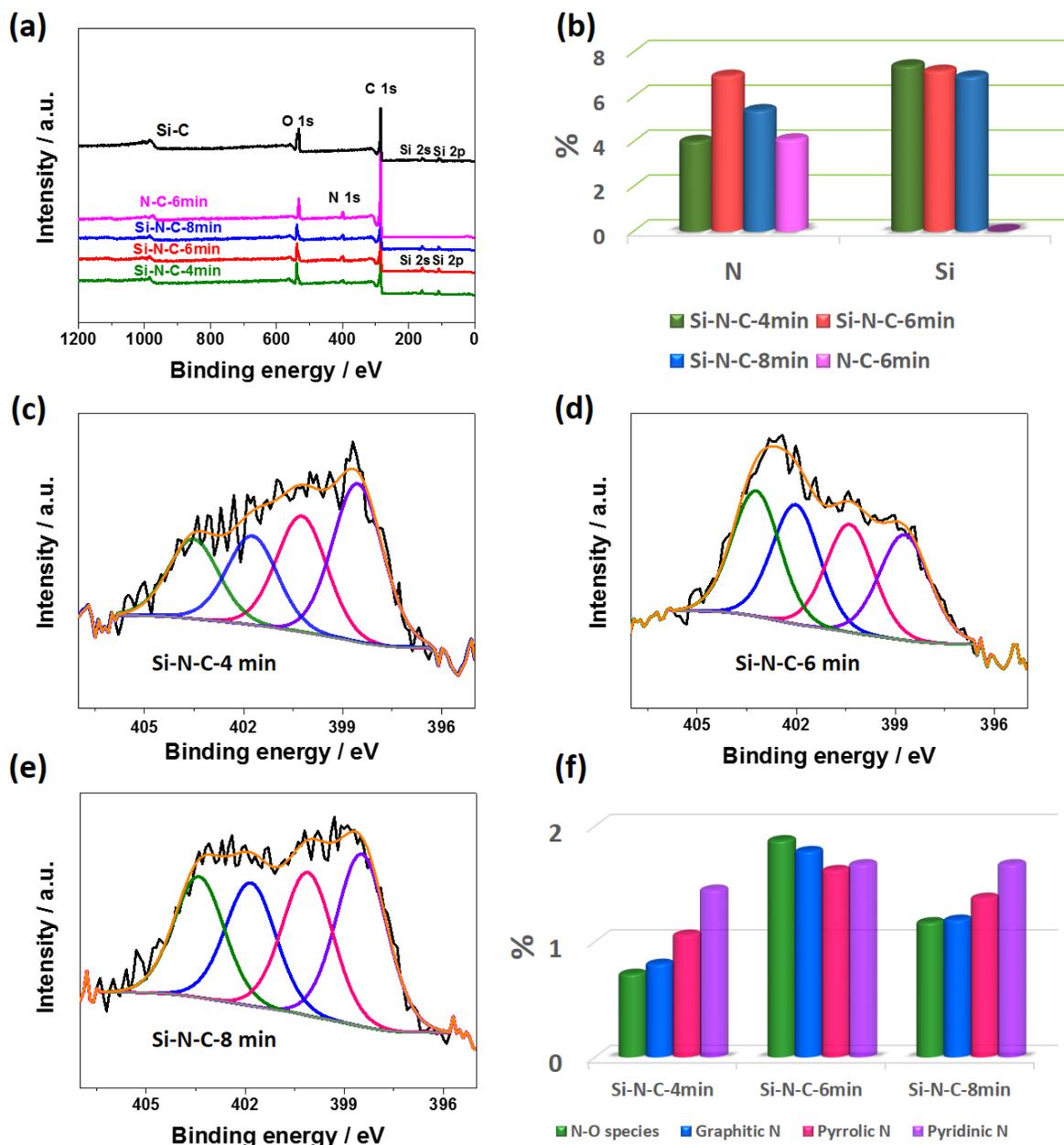


Figure 6.3. (a) XPS survey spectra of Si-N-C-x min, (b) Element N and Si content in different Si-N-C-x min samples, (c-e) core level N 1s XPS spectrum of Si-N-C-x min, (f) content of different N configurations in Si-N-C-4min, Si-N-C- x min.

To gain insight into the ORR activity, we examined the electrocatalytic properties of Si-N-C-x min and commercial Pt/C by employing cyclic voltammetry (CV) and rotation ring-disk electrode (RRDE) technique in a N₂- and O₂-saturated 0.1 M aqueous KOH electrolyte solution. As shown in Fig. 6.S6, the double layer capacitance of Si-C is higher than that of the Si-N-C-x min, which is

consistent with the N_2 adsorption/desorption results (Fig. 6.2). Under O_2 flow, well-defined characteristic ORR peaks can be observed for all Si-N-C- x min samples, among which, Si-N-C-6 min has more positive peak potential than the other samples, indicating a superior ORR activity. Fig. 6.4a and Fig. 6.S7 is the LSV curves of these samples, it can be seen that the onset potential (here E_{onset} is defined as the potential when catalytic current density reaches -0.20 mA cm^{-2}) for Si-N-C-4 min, Si-N-C-6 min, Si-N-C-8 min and Pt/C was 0.93, 1.00, 0.92 and 0.96 V versus RHE, respectively; furthermore, since Si-N-C-6 min had a more positive half potential ($E_{1/2}$) of 0.89 V, which was $\sim 40 \text{ mV}$ more positive than that of Pt/C, the ORR activity of the as-synthesized Si-N-C-6 min is superior to the other metal-free catalysts (Fig. 6.4b). The high ORR activity of Si-N-C-6 min is also supported by the Tafel plot as shown in Fig. 6.S9. The Si-C (without NH_3 treatment) and N-C-6 min show inferior activity ($E_{onset} = 0.82 \text{ V}$ for Si-C, and 0.91 V for N-C-6min), indicating that both N and Si play important roles for ORR. To disclose the reaction pathways of the as-prepared catalysts, the formed peroxide intermediate during the ORR process was calculated, as shown in Fig. 6.S8. The Si-N-C-6-min catalyst had a peroxide yield below 7.5% over the potential range of 0.1-0.8 V, suggesting its high efficiency to convert to OH^- . Taking the porous structures and surface properties of prepared catalysts into consideration, such outstanding activity for Si-N-C-6-min is most probably related to the high content of N and the Si-N-C configuration, because other samples also possess large surface area and similar element composition. As the most active catalyst, Si-N-C-6-min was then subjected to accelerated durability test (ADT) to reveal its stability. After 5000 continuous cycles, $E_{1/2}$ of Si-N-C-6-min exhibits a slightly negative shift (Fig. 6.4c), which outperforms the commercial Pt/C catalysts (33 mV, inset image of Fig. 6.4c). These results suggest that the Si-N-C-6 min catalyst also has significantly better stability than Pt/C. To explore the potential application of Si-N-C-6 min catalyst for real energy devices, a Zn-air battery was assembled using Si-N-C-6 min as the air cathode and a polished zinc plate as the anode filled with the 6 M KOH electrolyte, Fig. 6.4d depicts the polarization curves and corresponding power density plots of a single Zn-air battery constructed with Si-N-C-6 min. One observes a maximum power density of $\sim 100 \text{ mW cm}^{-2}$ which is comparable to many recently reported excellent catalysts [15,32-35]. The galvanostatic discharge at 20 mA cm^{-2} reveals that the voltage delivered by the Zn-air batteries using the Si-N-C-6 min catalyst is 1.24 V (comparable with Pt/C, Fig. 6.4e), while the specific capacity of the Si-N-C-6 min-based ZAB normalized to the mass of consumed Zn was estimated to be $\sim 800 \text{ mAh g}^{-1}$, corresponding to a gravimetric energy density of $\sim 990 \text{ Wh kg}_{Zn}^{-1}$ at the discharge density of 20 mA cm^{-2} (Fig. 6.4f). These results reveal that the reed waste derived Si-N-C-6 min catalyst has potential in metal-air batteries field.

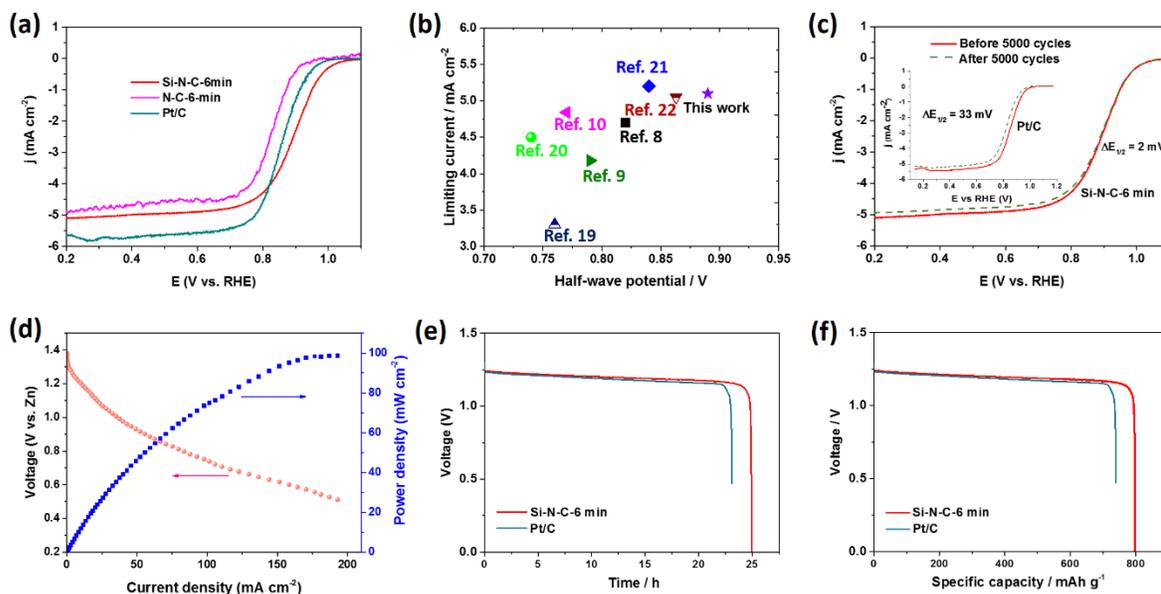


Figure 6.4. (a) LSV curves, (b) comparison of the limiting current as a function of the half-wave potential for recently reported metal-free electrocatalysts in O_2 -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s⁻¹, rotation rate = 1600 rpm, (c) RDE polarization curves of the studied catalyst and Pt/C (inset Fig) before and after 5000 potential cycles in O_2 -saturated 0.1 M KOH, (d) discharge polarization curves and corresponding power density plots in a two-electrode rechargeable Zn-air battery, (e) galvanostatic discharge curves of Zn-air batteries at 20 mA cm⁻², (f) long-term galvanostatic discharge curves at 20 mA cm⁻² of Zn-air batteries until complete consumption of the Zn anode. The specific capacity was normalized to the mass of consumed Zn.

To explain the excellent catalytic activity of Si-N-C-6 min, more analysis on N and Si was performed by X-ray adsorption near edge structure (XANES) spectroscopy at SGM and SXRMB beamlines (Canadian Light Sources) [36-38]. As shown in Fig. 6.5a, three obvious peaks are exhibited in all Si-N-C samples in the N K-edge XANES spectroscopy, among of which, the pyridinic-N, pyrrolic-N, and graphitic-N species derived from the three π^* resonances are consistent with high-resolution N 1s XPS results. (Fig. 6.3) [39]. Moreover, the fingerprint between pyridinic-N and pyrrolic-N's resonance in Si-N-C samples can be attributed to the electron donor properties of N species bonded with available Si atoms (noted as Si-N in Fig. 6.3) [40]. Notably, the graphitic-N component in N-C sample (without Si) is much weaker than the other Si-containing samples. This feature indicates that due to the existence of Si, more graphitic-N tends to form in the Si-N-C samples. Among the Si-containing samples, it can be seen a higher content of graphitic-N for Si-N-C-6 min sample (from both XPS Fig. 6.3 and XANES Fig. 6.5a), indicating a more favorable coordination of graphitic-N with Si in the same carbon ring. XANES was also used to

probe the chemical state of Si for the samples, measured in the TEY mode [41]. From Fig. 6.5b, all samples exhibit a high white line peak in the range of 1848~1850 eV. By comparing with the standard SiC, Si₃N₄, and Si NWs samples, such wide peak is mostly ascribed to the convolution of Si-C and Si-O resonances [42], while the Si-N resonance is more located at a lower energy. The first derivative spectra, defined as the inflection point of the XANES, was performed to determine if there is some chemical shifts of the absorption edge. The derivative of normalized TEY in Fig. 6.5c indicates that there is a slight shift towards lower photon energy with longer treatment under ammonia, the shift to lower energy means Si is more reduced, and this is caused by the interaction between Si and N, when compared to Si-O interaction. Apparently, with the treatment time of NH₃, the shoulder of Si-N-C configuration peak becomes prominent [42]. Combining the ORR activity and XPS/XAS results, it is clear that both Si and N are indispensable for the ORR activity; this can be supported by the density functional theory (DFT) calculation as following.

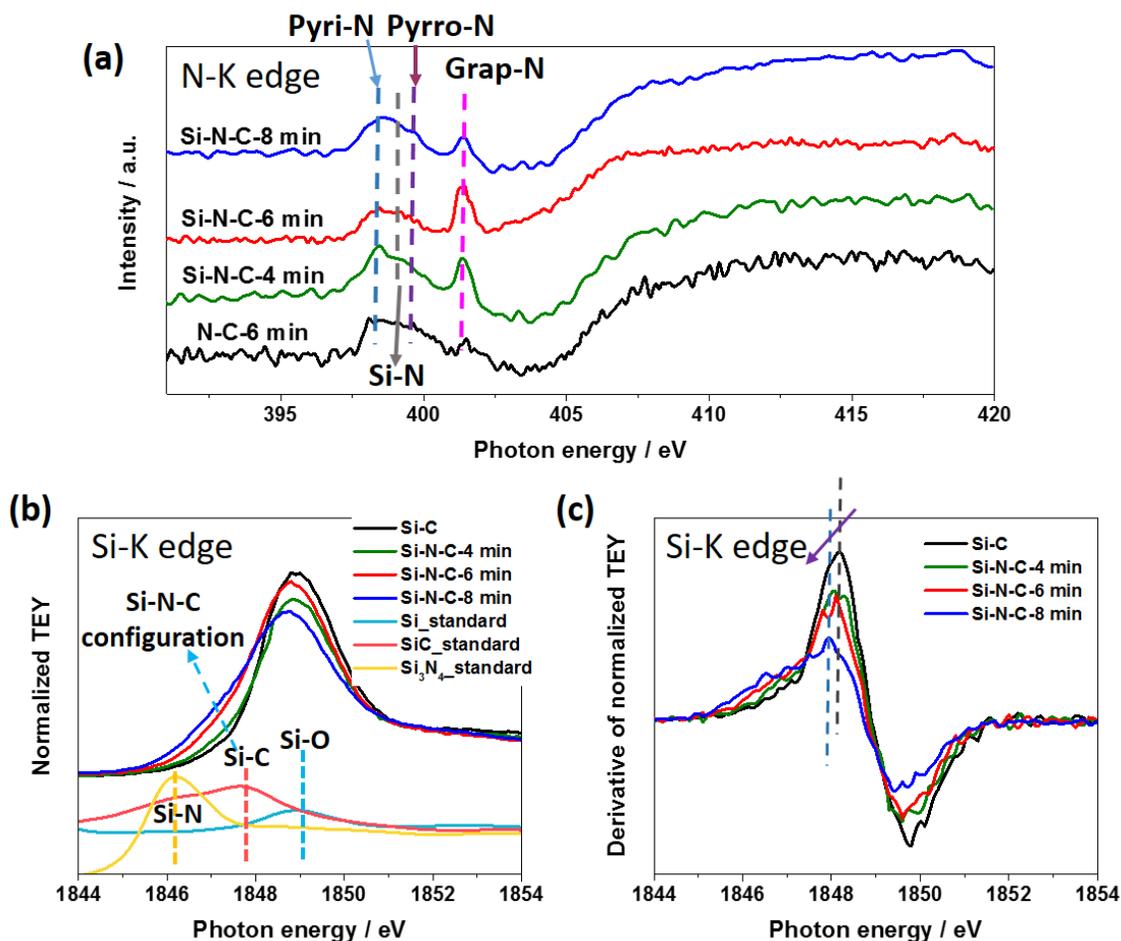


Figure 6.5. (a) N K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES); (b) Si K-edge XANES; (c) the corresponding derivative of the Si K-edge XANES.

6.4. Density functional theory (DFT) calculations

We performed DFT calculations to (1) identify the catalytic sites in a graphene matrix doped with Si and/or N, and (2) understand the activity of such catalysts in alkaline media. The model structure is made of graphene sheet in which two carbon atoms were replaced with Si and N atoms (Fig. 6.6a). The first step of our calculations consisted in identifying the sites where O₂ would adsorb since this is the first step of the catalytic process. For doing so, we placed an O₂ molecule at different locations on the structures (on the top of C, Si and N atoms, between the bonds, and inside the cycles) and used DFT to optimize the atomic arrangement corresponding to the minimum energy of the system. We found (1) that the energy is always minimized when O₂ is on the top of the Si atom in the side-on position (parallel to the plane), and (2) that O₂ would not adsorb anywhere on the structure when Si and N are not in the same hexagonal cycle. Therefore, no adsorption occurs in absence of Si and/or N in the graphene structure or when Si and N are far apart. We identified adsorption of O₂ when its binding energy

$$E_b = E_{Si/N/graph + O_2} - E_{Si/N/graph} - E_{O_2} \quad (6.1)$$

is negative. In this expression $E_{Si/N/graph}$ is the energy of the catalyst, E_{O_2} is the energy of the isolated O₂ molecule, while $E_{Si/N/graph + O_2}$ is the energy of the catalyst including the O₂ molecule on its surface. The fact that $E_b > 0$ in N-doped graphene (no Si) is in agreement with other calculations done in the same conditions (in aqueous environment, the binding energy of O₂ becomes slightly negative) [43]. We have thus selected the 6 different C-N-Si arrangements shown in Fig. 6.6a where O₂ would adsorb on the Si atom. The first 3 structures are periodic in the x-y plane while the 3 last structures are periodic only along the x direction. As seen in Table 6.S4, the binding energies of O₂ ranges between -1.3 eV (structure 4) to -3.3 eV (structure 5).

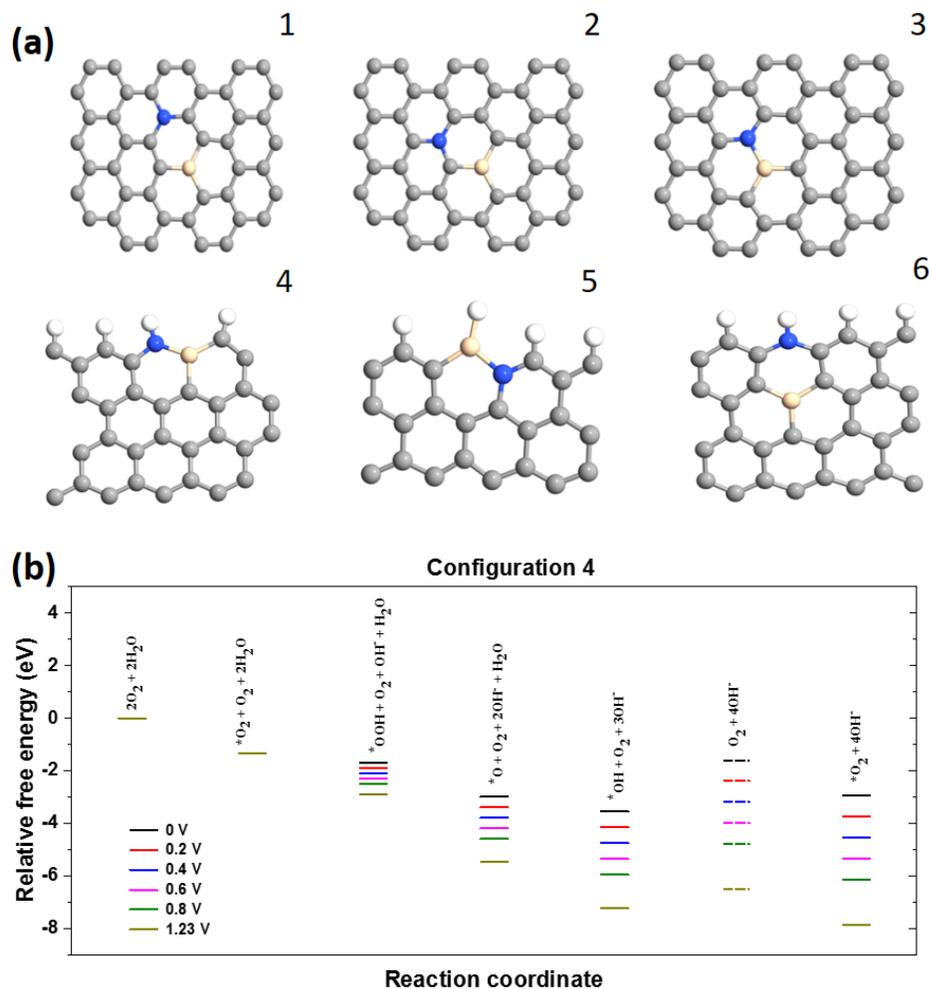


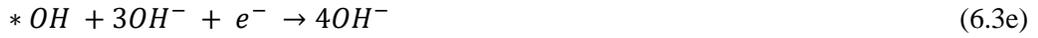
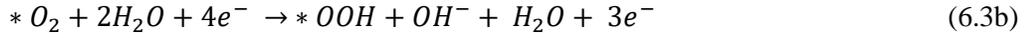
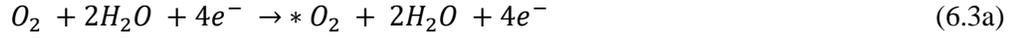
Figure 6.6. (a) Si- and N-doped graphene structures considered in our calculations. Legend: C: gray, N: blue, Si: yellow. (b) Relative free energy of the catalytic reaction of the structure 4 for different potentials U . The first 6 reaction coordinates correspond to those of the catalytic sequence (6.3a-6.3e) while the last one is the result of the reaction (6.5) replacing the reaction (6.3e).

We have calculated the relative formation energy of each structure to provide hints on the structures which are more likely to be found in the actual catalyst, by using the expression

$$\Delta E_f = E_{\text{Si/N/graph}} + 2E_C - (E_{\text{graph}} + E_N + E_{\text{Si}}) \quad (6.2)$$

where E_{graph} is the energy of the pristine graphene structure, E_C is the average energy of a carbon atom in the pristine graphene structure, while E_{Si} and E_N are the energy of an isolated Si and N atom, respectively. The relative formation energies for the 6 structures considered are shown in Tableau 6.S4. One observes that the structures with a Si-N bond have the lowest formation energies

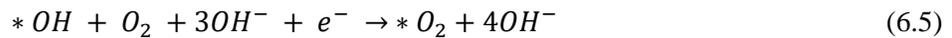
in the two groups formed by the structures 1, 2, 3 and 4, 5, 6, respectively, and that the structure 4 has the lowest relative formation energy. The second step of our calculations consisted in estimating the relative free energies of the 4 electron catalytic reaction steps, assumed to be in alkaline media [41]:



where the prefix * denotes adsorption of the species on the Si atom inside the graphene structure. The relative free energy for each reaction step is defined as

$$\Delta G = \Delta E + nU + \Delta E_{water} + \Delta ZPE - T\Delta S \quad (6.4)$$

In this expression, E is the total energy of the system, n is the number of OH^- ions, U is the external potential, E_{water} is the solvation energy, ZPE is the zero point energy, and TS is the entropy term. The energy of all neutral atomic structures was calculated through DFT while the energy of the OH^- ion is obtained from the thermodynamic balance of the whole catalytic process: $E_{O_2} + 2E_{H_2O} - 4E_{OH^-} = 1.6$ eV. To keep the calculations tractable, we assumed as in a previous work that the three last terms of Equation (6.3) nearly cancel each other [44]. The relative free energy as a function of the reaction step for different potentials behaves qualitatively the same way for all structures considered. It is illustrated in Fig. 6.6b for the structure 4, which has the lowest relative formation energy (Table 6.S4). The reaction sequence (3a-3e) leads to the result that $*OH$ will poison the Si catalytic sites since the last step $*OH + 3OH^- + e^- \rightarrow 4OH^-$ is uphill for $U < 1.9$ eV. This result is similar to that of Yu et al. for N-doped graphene where the poison was rather $*O$ [41]. They assumed that O_2 would somehow adsorb on a catalytic site by removing an $*O$. In our case, the reaction



is exothermic for $U \geq U_0 \sim 0.6$ V, as can be seen in Fig 6.6b, and the relative free energy becomes descending all the way, making the catalytic reaction thermodynamically possible. The results for all the 6 structures are shown in Fig 6.S10 for comparison. The values of U_0 , where the relative free

energy becomes descending for the 6 structures considered, are displayed in Table 6.S4. One observes that $U_0 \sim 0.4$ V for structures 3 and 5 is in fair agreement with the experiments since one can see in Fig 6.4a that the limiting current being reached when E (V vs RHE) < 0.8 V, meaning an overpotential $U > 1.23 - 0.8 = 0.423$ V is needed to drive the reaction. In the case of structure 5, the reaction (5) is exothermic at $U_0 = 0$, but the relative free energy is uphill for the reaction $3b$ $*O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow *OOH + OH^- + H_2O + 3e^-$ when $U < 0.4$ V. In the case of the structure 6, the binding energy of $*OH$ is very high and this structure seems to remain inactive for any useful potentials. In summary, these theoretically calculated results explain the most possible active sites and clarify the high ORR activity in the Si-N-C catalyst in this work.

6.5. Conclusion

In summary, a high-activity metal-free catalyst for ORR was developed by using the waste reed stalk as the Si and C source, after the treatment with NH_3 , the Si element in reed was demonstrated very active for ORR in alkaline media. The optimized Si-N-C sample shows an E_{onset} of ~ 1.00 V and $E_{1/2}$ of 0.89 V (vs. RHE), which is one of the best among reported metal-free ORR catalysts. It also displays better stability for ORR than commercial Pt/C in a half-cell environment. Moreover, this reed waste derived Si-N-C metal-free catalyst exhibits excellent performance as an air cathode for a Zn-air battery device. DFT calculation indicates that the Si and N sites (graphitic-N) in the carbon framework could promote the higher ORR activity. We believe that our work will provide more insights to the design of more efficient catalysts for the clean energy related devices and of great significance to the sustainable development of energy.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies (FRQNT), Canada Foundation for Innovation (CFI), Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels (CQMF), and Institut National de la Recherche Scientifique (INRS). S. S. acknowledges the support from ECS Toyota Young Investigator Fellowship. Synchrotron research described in this paper was performed at the Canadian Light Source, which is supported by the CFI, the NSERC, the University of Saskatchewan, the Government of Saskatchewan, Western Economic Diversification Canada, the National Research Council Canada, and the Canadian Institutes of Health Research.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

For:

Transforming reed waste into a highly active metal-free catalyst for oxygen reduction reaction

Qiliang Wei,^a Mohamed Cherif,^a Gaixia Zhang,^{a,*} Ali Almesrati,^a Jiatang Chen,^{b,a} Mingjie Wu,^a Nathanael Komba,^a Yongfeng Hu,^c Tom Regier,^c Tsun-Kong Sham,^b François Vidal,^{a,*} Shuhui Sun^{a,*}

^a*Énergie, Matériaux et Télécommunications, Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), 1650 Boul. Lionel-Boulet, Varennes, Quebec J3X 1S2, Canada*

^b*Department of Chemistry, University of Western Ontario, London, Ontario N6A 5B7, Canada*

^c*Canadian Light Source (CLS), 44 Innovation Boulevard, Saskatoon, SK, S7N 2V3, Canada.*

Figures:

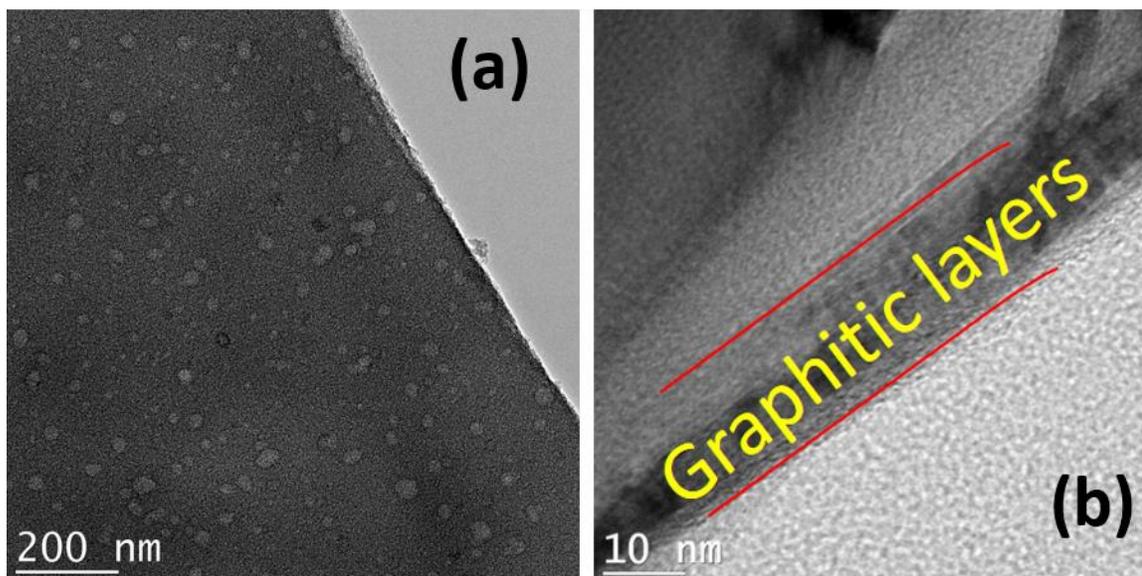


Figure 6.S3. TEM image of (a) porous Si-C from reed, (b) enlarged Si-N-C sample.

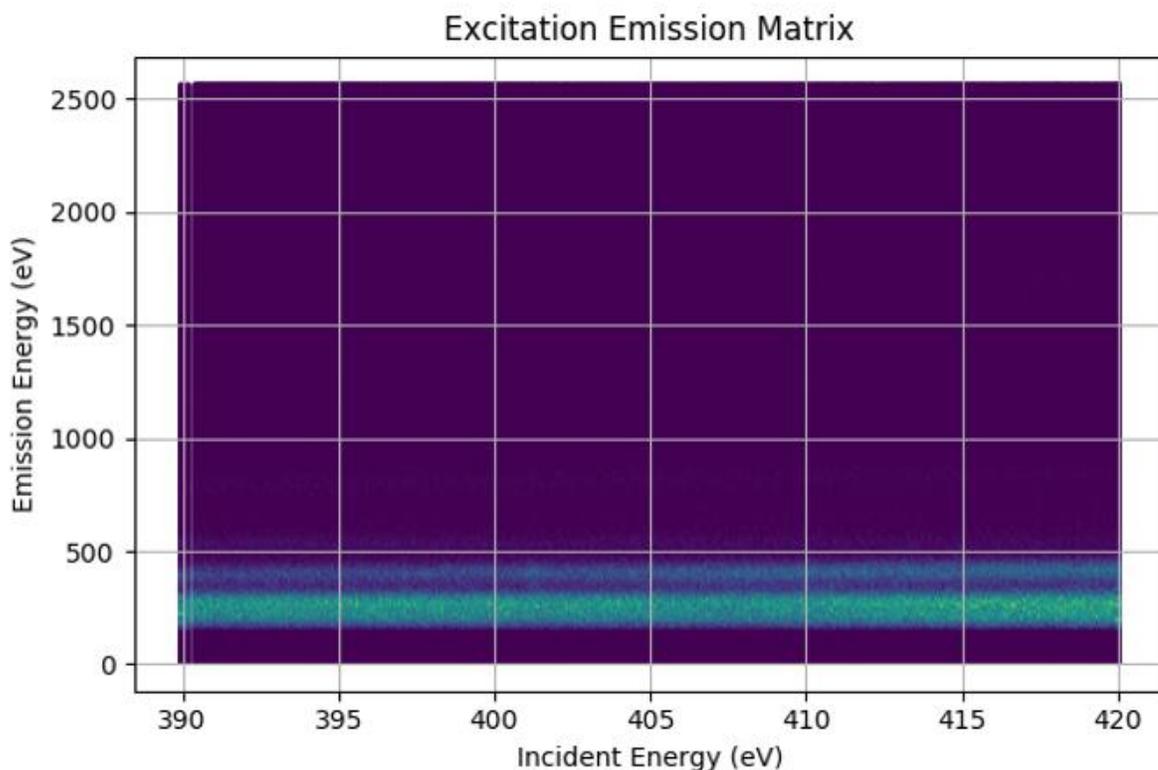


Figure 6.S4. Excitation emission matrix spectrum (EEMS) of Si-N-C-6 min.

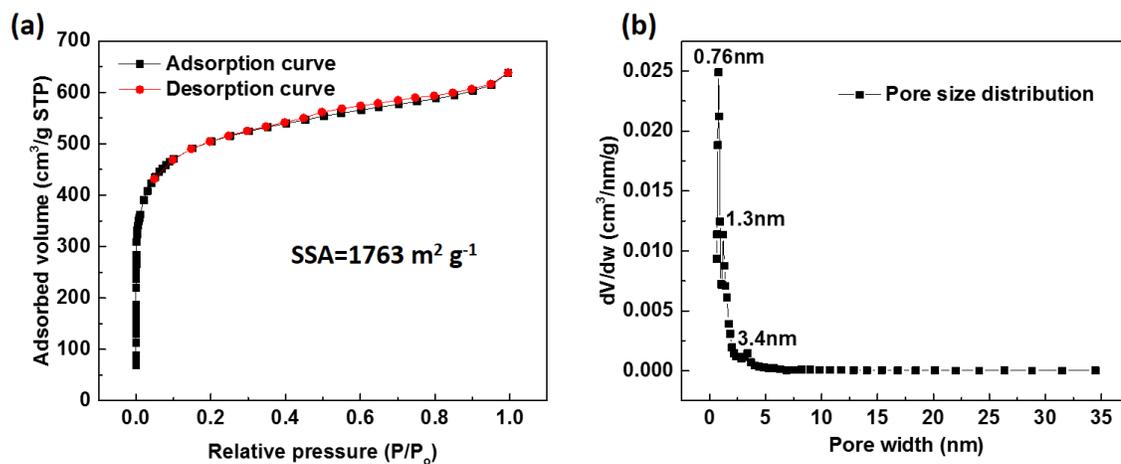


Figure 6.S3. N_2 -adsorption/desorption isotherms (a) of porous Si-C from reed, and its pore size distribution (b).

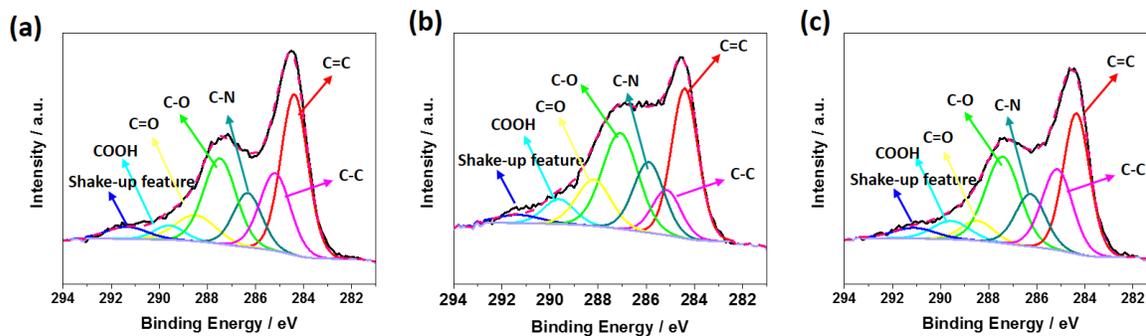


Figure 6.S4. The deconvoluted C 1s spectra of porous (a) Si-N-C-4 min, (b) Si-N-C-6 min, (c) Si-N-C-8 min.

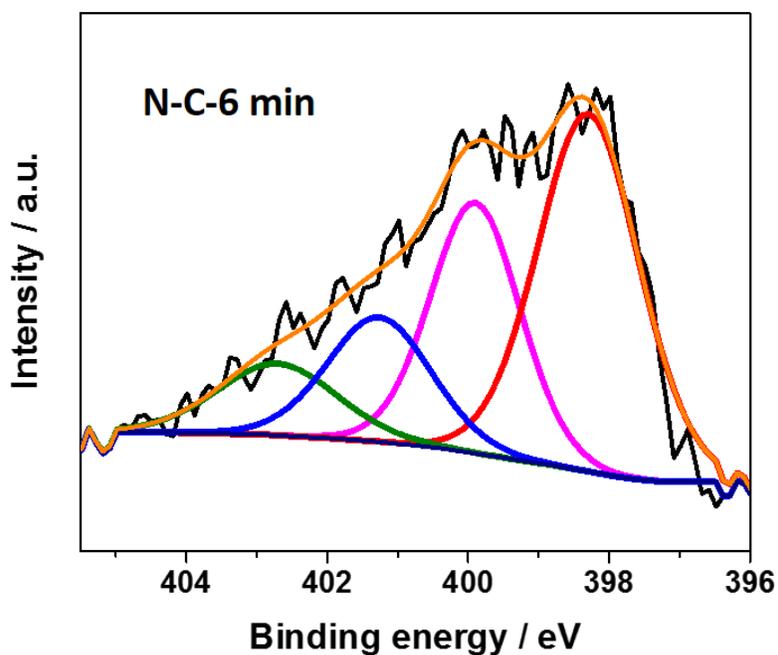


Figure 6.S5. The deconvoluted N 1s spectra of porous N-C-6 min.

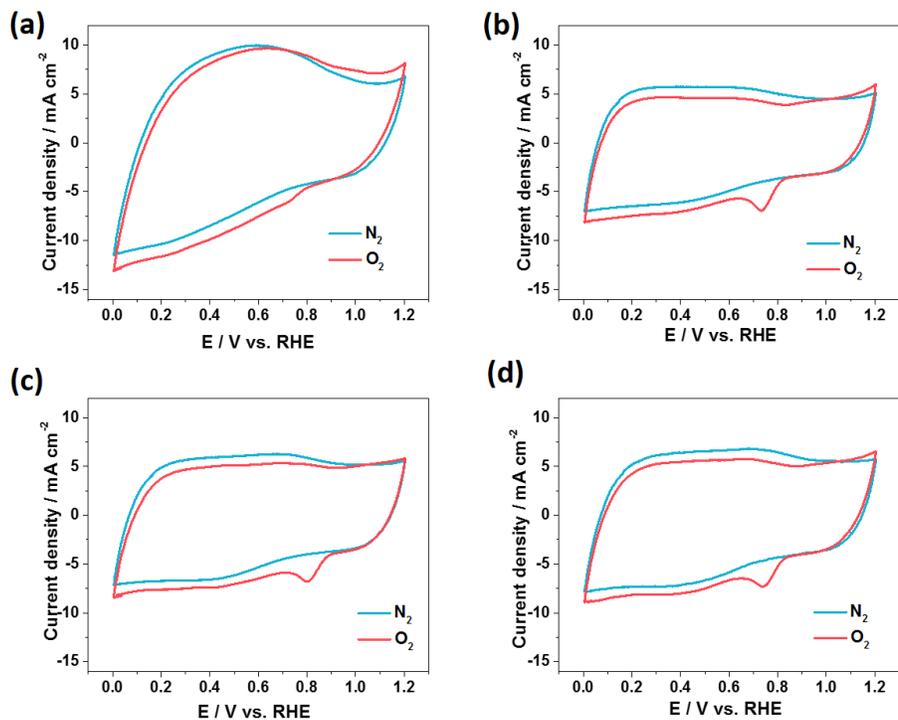


Figure 6.S6. Cyclic voltammograms of porous (a) Si-C, (b) Si-N-C-4 min, (c) Si-N-C-6 min, (d) Si-N-C-8 min,.

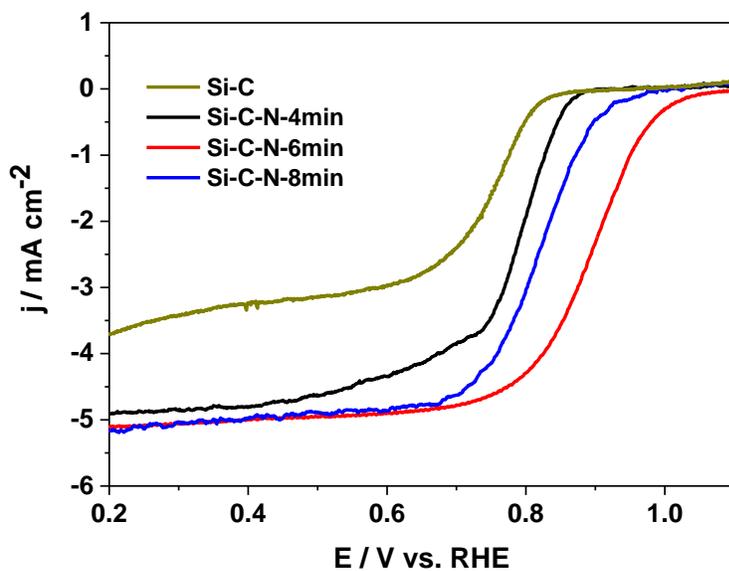


Figure 6.S7. LSV curves of Si-C before activation and Si-N-C- x min ($x = 4, 6, 8$) in O_2 -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} , rotation rate = 1600 rpm.

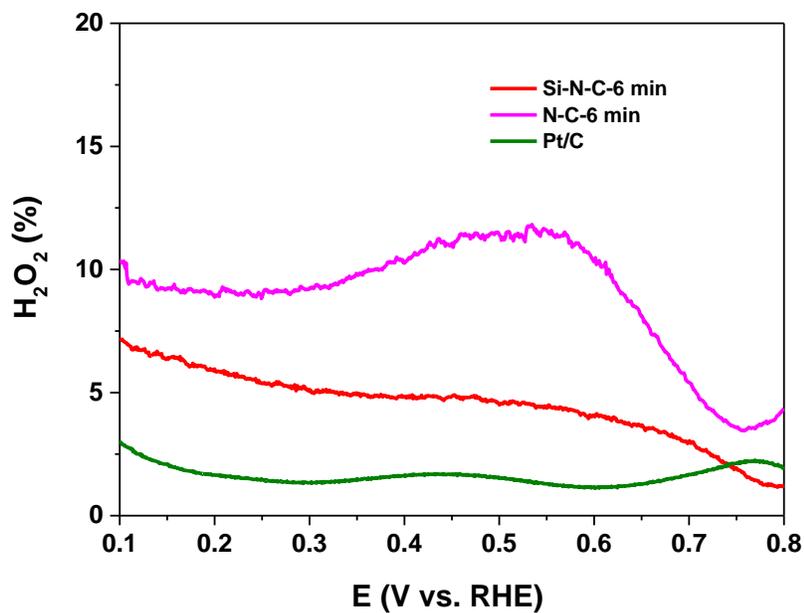


Figure 6.S8. H_2O_2 yield, of Si-C, Si-N-C- x min, Si-N-C-6 min-HF and commercial Pt/C in O_2 -saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1} , rotation rate = 1600 rpm.

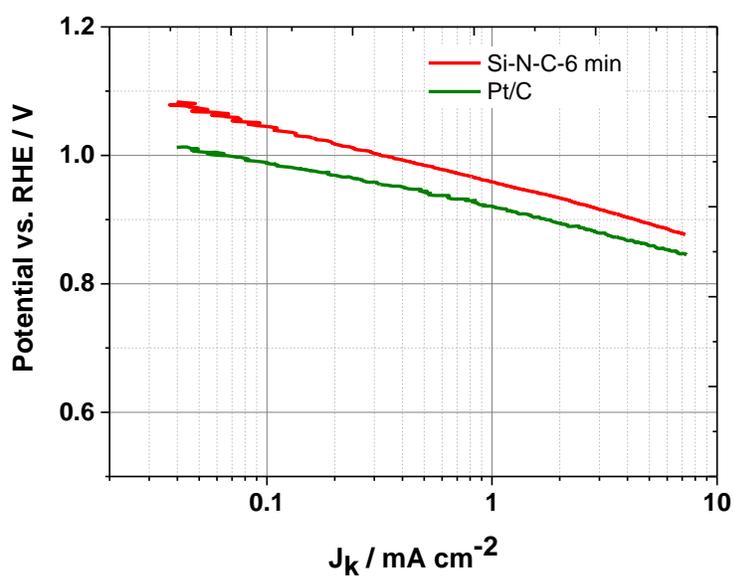


Figure 6.S9. Tafel plots of Si-N-C-6 min and Pt/C in O₂-saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s⁻¹, rotation rate = 1600 rpm.

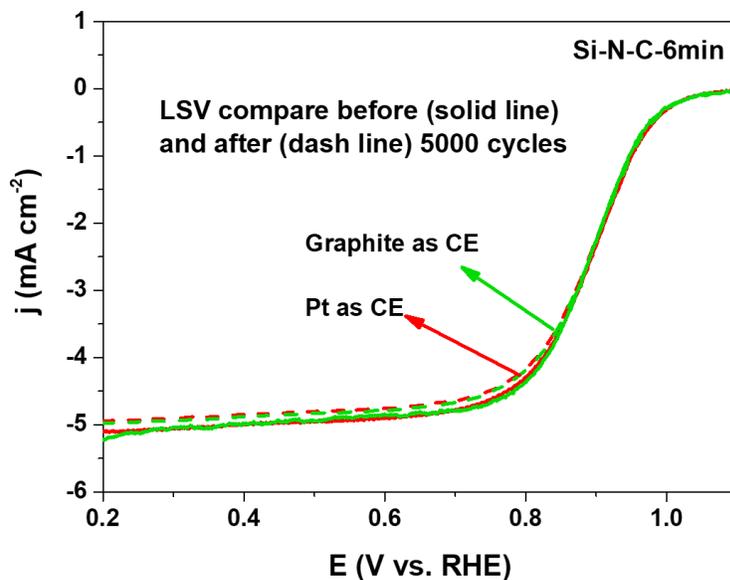


Figure 6.S10. LSV comparison between using Pt as counter electrode and graphite rod as counter electrode in O₂-saturated 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s⁻¹, rotation rate = 1600 rpm.

Tableau 6.S1. N₂ adsorption/desorption analysis of selected samples

Samples	Surface area (m ² /g)	Surface area of micropore (m ² /g)	Surface area of mesopore (m ² /g)	Main pore width (nm)	Percentage of mesopores
Porous Si-C before NH ₃ activation	1763	1674	89	0.76, 1.3	5.0%
Si-N-C-4 min	1258	1164	94	0.80, 1.4	7.5%
Si-N-C-6 min	1264	1105	159	0.85, 1.5	12.6%
Si-N-C-8 min	1229	1075	154	0.85, 1.5	12.5%

Tableau 6.S2. Summary of element contents of the different Si-N-C catalysts

Samples	Elements content (at. %)			
	C	N	O	Si
Si-C	73.05	-	21.23	5.72
Si-N-C-4min	73.65	4.04	14.90	7.41
Si-N-C-6min	73.9	6.95	11.97	7.17
Si-N-C-8min	76.12	5.41	11.55	6.92
N-C-6min	89.21	4.11	6.68	-

Tableau 6.S3. Summary of different N configuration contents of different Si-N-C catalysts

Samples	Different N configuration content			
	Pyridinic N	Pyrrolic N	Graphitic N	Pyridinic N ⁺ -O ⁻
Si-N-C-4min	35.90	26.24	20.00	17.86
Si-N-C-6min	24.00	23.29	25.67	27.03
Si-N-C-8min	30.84	25.58	21.99	21.59
N-C-6min	31.89	46.35	8.08	13.68

DFT Calculations

All DFT calculations were performed without symmetry restrictions, using the Vienna ab initio simulation package (VASP) code^{S1, S2}. For these calculations, we used the parametrization of Perdew-Burke-Ernzerhof15 of the exchange-correlation functional^{S3} within the generalized gradient approximation (GGA) formalism. The energy cut off was set to 400 eV, the Brillouin zone was sampled on (4×4×4) Gamma-Pack k-point grid, while the total energy convergence criterion was set to 10⁻⁶ eV.

Tableau 6.S4. Calculated binding energy E_b of O_2 on the Si atom, relative formation energy ΔE_f and threshold overpotential U_0 producing a descending relative free energy, assuming the reaction (5), for the six structures considered.

Structure	E_b (eV)	ΔE_f (eV)	U_0 (V)
1	-2.77	11.14	0.6
2	-2.73	11.12	0.8
3	-3.30	9.94	0.4
4	-1.33	6.72	0.6
5	-3.35	7.60	0.4
6	-2.47	8.75	∞

Tableau 6.S5. Electrochemical parameters for Si/N/C samples.

Samples	Potential values		
	Onset potential ^a	Half-wave potential	Current density at 0.8 V
Si-N-C-4min	0.86 V	0.78 V	2.0 mA cm ⁻²
Si-N-C-6min	1.00 V	0.89 V	4.3 mA cm ⁻²
Si-N-C-8min	0.93 V	0.83 V	3.1 mA cm ⁻²

^awe define the potential at -0.2 mA cm⁻² as onset potential

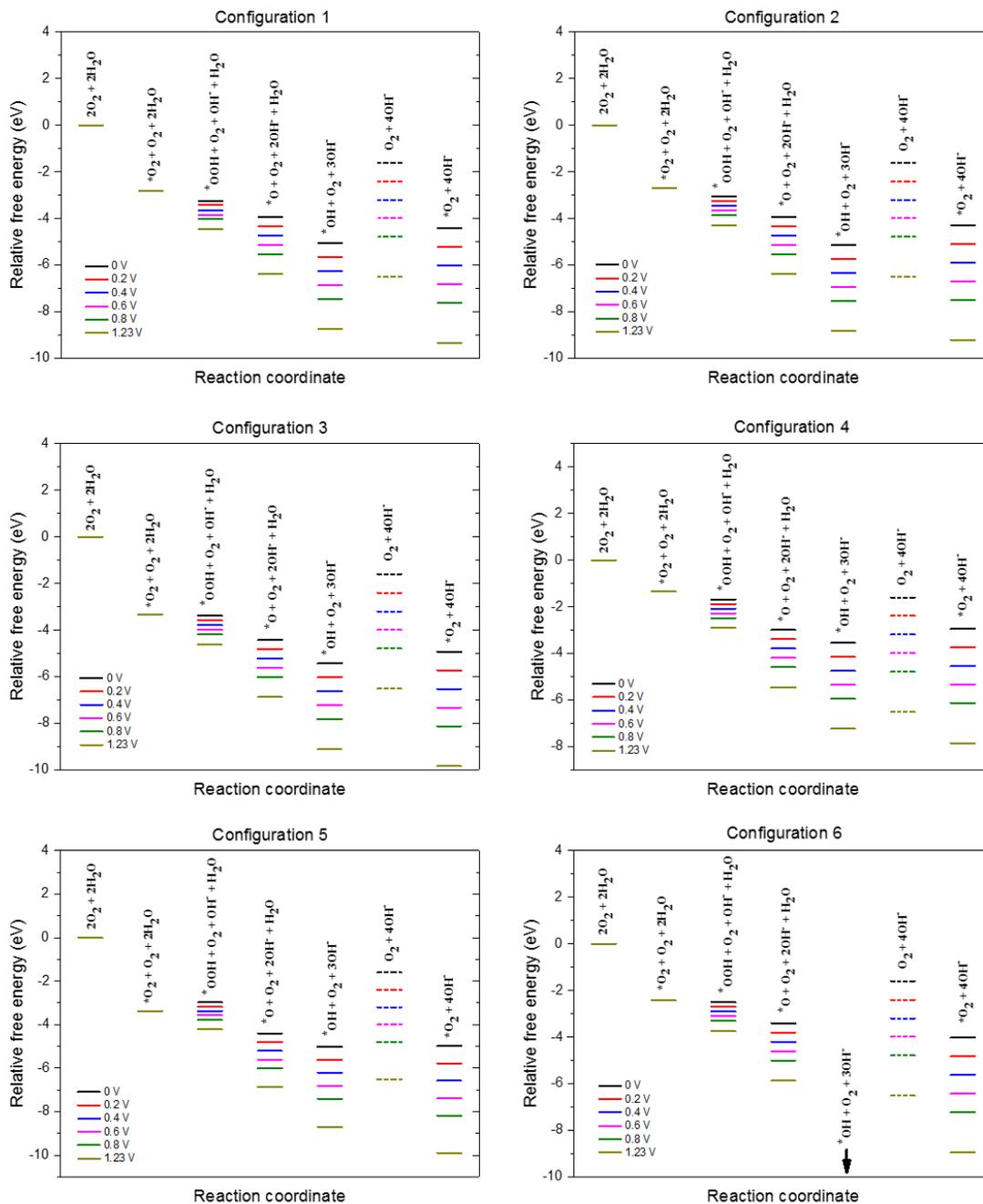


Figure 6.S11. Relative free energy of the catalytic reaction of the 6 structures considered for different potentials U . The first 6 reaction coordinates correspond to those of the catalytic sequence (3a-3e) while the last one is the result of the reaction (5) replacing the reaction (3e).

6.6. Résumé & Contribution

6.6.1. Mise en contexte

Ma contribution à ce travail a consisté essentiellement à effectuer des simulations de DFT afin de mieux comprendre les propriétés du nouveau catalyseur pour la RRO, à base de carbone dopé avec N et Si, étudié dans la partie expérimentale. Dans ce qui suit, je donne une description détaillée des calculs effectués concernant la géométrie des catalyseurs et leur performance pour la RRO en milieu alcalin.

6.6.2. Création d'une supercellule

Un plan de graphène est formé par la connexion de plusieurs cycles de benzène, chaque cycle étant constitué de 6 atomes de carbone. La longueur de la liaison C-C est d'environ 1.42 Å en tenant en compte de l'alternance des doubles et des simples liaisons. Nous avons construit une portion de feuille de graphène à partir d'une maille élémentaire contenant 4 atomes de carbone tout en respectant la symétrie bidimensionnelle.

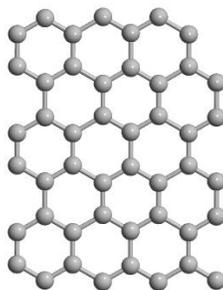


Figure 6.7. Portion d'une feuille de graphène optimisée.

Nous avons répété la maille élémentaire dans les deux directions de l'espace $3 \times 3 \times 1$ pour former une portion de feuille de graphène (figure 6.7). Cette supercellule contient 15 cycles de benzène. Par périodicité, cette structure forme un plan infini. Cette configuration constitue le substrat dans lequel seront substitués les atomes de dopage. Nous estimons qu'elle est assez grande pour minimiser les interactions entre les atomes de dopage dans les images périodiques, puisque les atomes de dopages sont séparés par au moins 6 Å.

6.6.3. Dopage unitaire

6.6.3.1. Optimisation de la super-cellule dopée

Nous avons effectué un dopage par substitution. Il s'agit de remplacer un ou deux atomes de carbone par un N ou un Si. Dans ce cas, nous obtenons une structure ayant 2.12% d'impureté et 97.88% de carbone. Comme tous les atomes de carbone sont équivalents, nous pouvons effectuer la substitution aléatoirement d'un atome de carbone par un N ou un Si.

Nous avons commencé par substituer un seul N ou un seul Si dans la structure de la figure 6.7, comme illustré dans la figure 6.8. Chaque configuration dopée a été optimisée et nous avons calculé les énergies de l'état fondamental pour chaque cas. La configuration A correspond au dopage avec N et la configuration B au dopage avec Si.

L'optimisation de la configuration A a donné un plan identique à celui du graphène mais avec un léger raccourcissement des longueurs des liaisons C-C les plus proches du N, qui deviennent environ 1.40 Å, tandis que la liaison C-N est d'environ 1.45 Å.

Pour la configuration B, nous avons obtenu une structure plane avec des longueurs de liaison C-C proches du Si de 1.40 Å et de 1.67 Å pour les liaisons C-Si. Les longueurs de liaison C-C loin des atomes de dopage restent inchangées.

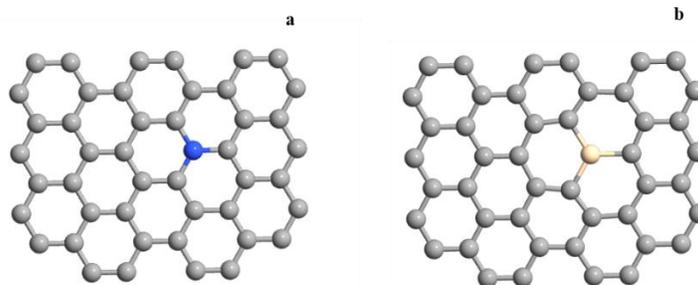


Figure 6.8. Feuilles de graphène dopées. (a) Configuration A (dopage N); (b) configuration B (dopage Si).

6.6.3.2. Adsorption de O₂

Comme illustré à la figure 6.9, pour chaque configuration A et B, nous avons identifié trois différents sites susceptibles d'adsorber la molécule O₂. La position (1) correspond à l'adsorption au-dessus du N ou du Si, la position (2) sur le carbone le plus proche du N ou du Si (les trois carbones reliés à l'impureté sont équivalents), et la position (3) correspond au centre du cycle

contenant du carbone et l'impureté. Pour chaque cas, O_2 a été introduit de front (perpendiculairement au plan) ou de côté (parallèlement au plan).

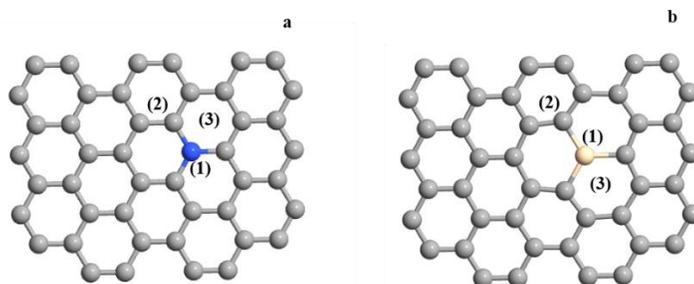


Figure 6.9. Différents sites d'adsorption de O_2 . (a) Configuration A. (b) Configuration B.

Le calcul de l'adsorption de O_2 a été effectué en approchant la molécule très près de la surface du plan. Les calculs effectués dans la configuration A dans les orientations de front où de côté ont montré une répulsion et un éloignement de O_2 du plan de graphène, ce qui indique l'impossibilité de l'adsorption de O_2 dans ce cas. L'adsorption de O_2 sur la configuration B est plus complexe. Nous avons observé la formation d'une liaison Si- O_2 où la molécule O_2 prenait une orientation de côté, même dans le cas où elle était introduite de front. Dans ce cas, nous avons observé que le Si se décollait du plan de graphène et que l'énergie de liaison de O_2 ne prenait pas une valeur négative. Nous interprétons ce résultat comme un minimum local, thermodynamiquement improbable, de la surface d'énergie du système.

De ces calculs, nous concluons que l'adsorption de O_2 sur une structure de graphène dopé avec N ou Si est improbable, voire impossible, ce qui n'est pas une circonstance favorable à la catalyse de la RRO, comme discuté au chapitre précédent dans le contexte des catalyseurs dopés avec N.

6.6.4. Dopage binaire

6.6.4.1. Optimisation de la super-cellule dopée

Nous avons utilisé la même maille élémentaire de 15 cycles de benzène (figure 6.7) où nous avons substitué deux atomes de carbones appartenant au même cycle par un N et un Si, comme illustré à la figure 6.10. Nous avons alors 4.25% d'impureté et 95.75% de carbone.

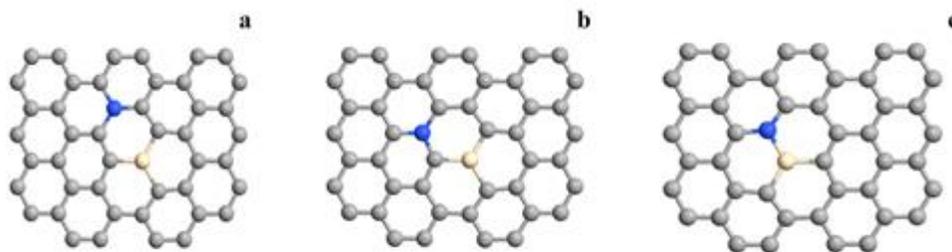


Figure 6.10. Configurations avec dopage binaire. (a) Configuration 1; (b) configuration 2; (c) configuration 3.

L'optimisation de ces structures a donné des configurations planes comme le plan de graphène de départ. L'azote a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$. Il admet donc trois électrons de valence qui peuvent être partagés pour créer des liaisons du type covalent avec les carbones voisins. Le silicium de son côté possède la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ correspondant à quatre électrons libres dans la couche de valence tout comme le carbone. Dans un même cycle de carbone incluant les dopants N et Si, les échanges électroniques se font de telle sorte que N crée trois liaisons simples et Si crée deux liaisons simples et une double. Cette configuration engendre une stabilité semblable à celle du graphène. Les liaisons Si-C, N-C et Si-N entraînent une légère modification de la géométrie du cycle composé de C, N et Si, comparativement aux autres cycles uniquement composés de carbone.

L'emplacement des impuretés est un élément important qui définit l'efficacité du catalyseur. Au chapitre précédent nous avons démontré les bonnes performances de plusieurs catalyseurs, en particulier ceux dont le groupement FeN_x était placé près d'un côté libre du plan de graphène (e.g. figures 5.1g, 5.1i, 5.1j). Ce détail nous a inspiré pour essayer des configurations de ce type pour notre catalyseur dopé avec N et Si. D'autre part, du point de vue de l'énergie de formation, il est certainement plus facile de substituer des atomes sur les côtés du plan de graphène plutôt qu'à l'intérieur du plan lui-même, étant donné que les liaisons sont plus faibles sur les côtés. En outre, les liaisons sur les côtés sont souvent de type C-H. Donc le fait de substituer un carbone par un azote ou un silicium sur le côté revient à briser deux liaisons de carbone au lieu de trois comme à l'intérieur du plan. Trois autres configurations, illustrées à la figure 6.11, composées d'un demi-plan de graphène ont été conçues. Chaque maille unitaire contient neuf cycles de carbone. Ce dopage a permis d'obtenir des azotes du type pyridinique (figure 6.5a et c) et graphitique (figure 6.5c). Les liaisons manquantes sur les côtés sont complétées par des atomes d'hydrogène afin de garder la neutralité de la structure. Après optimisation, la géométrie plane est conservée. Nous

désignons les configurations des figures 6.10a, b et c, respectivement par 1, 2, et 3, et les configurations des figures 6.11a, b et c, respectivement par 4, 5 et 6.

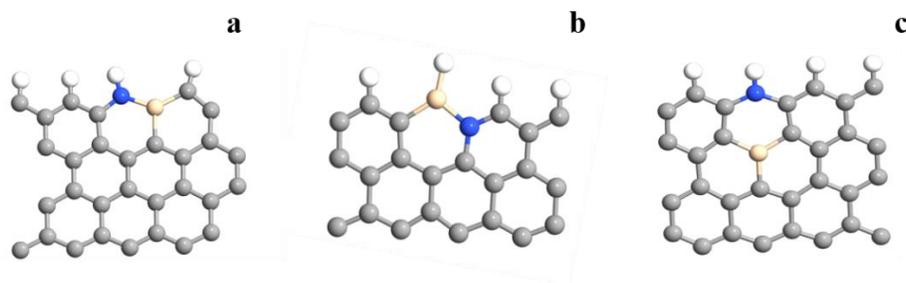


Figure 6.11. Configurations avec dopage binaire. (a) configuration 4, (b) configuration 5, (c) configuration 6.

6.6.4.2. Énergies de formation

L'énergie de formation des 6 configurations dopées avec N et Si a été calculée au moyen de l'équation (6.1) et les résultats sont donnés dans le Tableau 6.S4.

Nous constatons que la configuration 4 possède l'énergie de formation la plus faible, ce qui suggère qu'elle se formera plus facilement que les autres et donc qu'elle sera plus abondante. Le fait que les énergies de formation soient positives indique que le dopage d'une feuille de graphène n'est pas une réaction spontanée. Cependant, un protocole chimique particulier permet de les synthétiser.

6.6.5. Mécanisme d'adsorption pour la RRO

6.6.5.1. Identification des sites catalytiques actifs pour l'adsorption de O_2

Comme nous l'avons fait pour les configurations A et B de la figure 6.9, nous cherchons ici les sites où le O_2 peut s'adsorber pour les configurations 1 à 6. Pour chacune des 6 configurations, nous avons approché la molécule de O_2 des emplacements qui sont numérotés sur la figure 6.12.

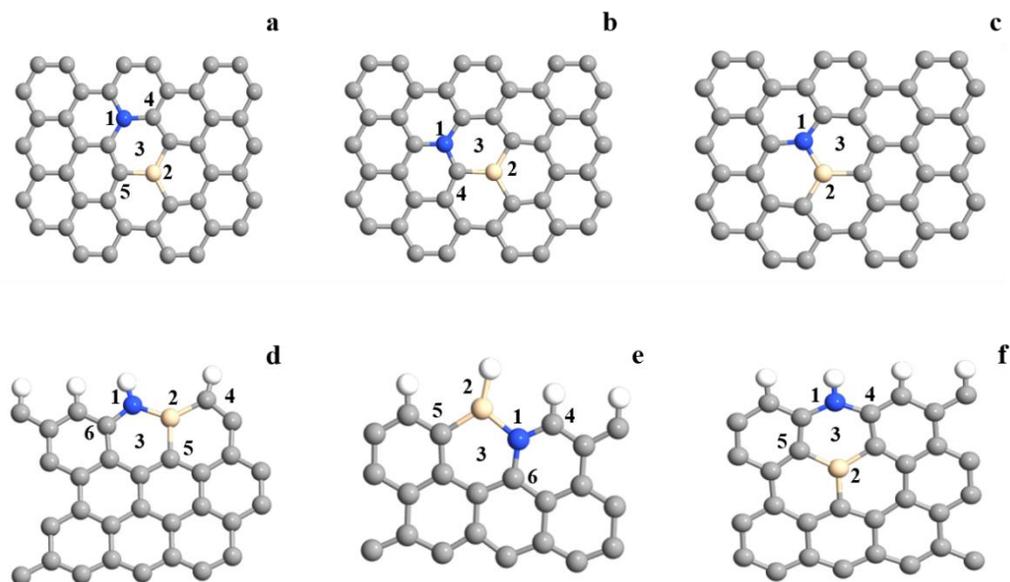


Figure 6.12. Sites possible d'adsorption de O_2 pour les configurations 1 à 6 (respectivement a-f).

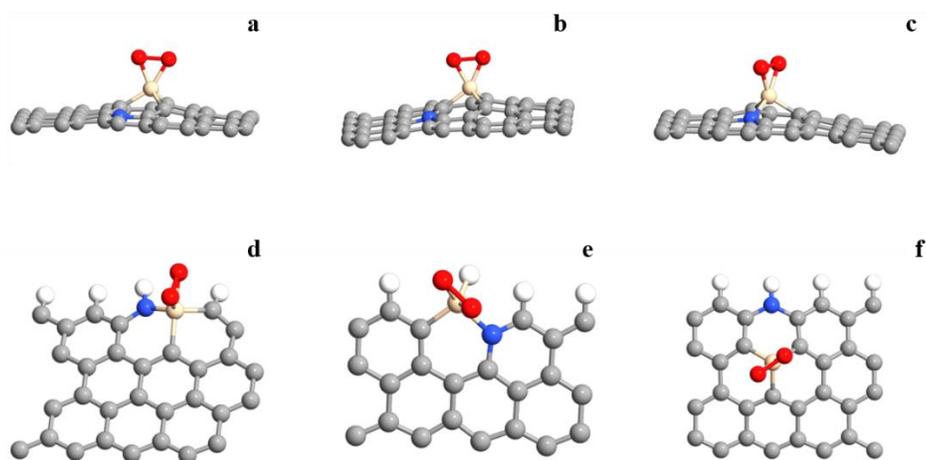


Figure 6.13. Adsorption de O_2 de côté sur le silicium.

Nos calculs permettent de conclure que l'adsorption de O_2 s'effectue toujours avec l'orientation de côté sur Si, indépendamment de son orientation initiale. Comme remarqué lors de l'étude de la configuration B, l'atome de Si sort du plan de carbone lorsqu'il se lie avec O_2 . Ceci entraîne une légère déformation du plan de carbone, comme on peut le voir particulièrement bien sur les figures 6.13a, b et c.

Les énergies de liaison de O_2 sont données dans le Tableau 6.S4. On constate que la configuration 2 permet l'énergie de liaison la plus forte alors que la configuration 4 permet la plus faible. Nous

verrons que cette caractéristique de la configuration 4 lui confère un avantage pour la catalyse de la RRO.

6.6.5.2. Mécanisme de la RRO dans un milieu alcalin, calcul de l'énergie libre

6.6.5.2.1. Différentes étapes de la RRO

Dans un milieu alcalin les étapes de la réaction sont décrites par les équations 6.3a à 6.3d et 6.5 (au lieu de 6.3e). Le système est initialement composé d'une structure de carbone dopée avec N et Si, de deux molécules O₂ libres et de deux molécules H₂O libres. La première étape consiste en l'adsorption d'une molécule O₂ sur la surface du catalyseur. Cette étape est suivie d'une décomposition de la molécule d'eau au niveau de l'anode pour créer un ion OH⁻ suivant l'équation suivante :



L'ensemble de la réaction se produit sur l'atome Si. Arrivé à l'étape de la formation du *OH, nous avons supposé qu'une molécule O₂ peut arriver sur Si pour déloger *OH et prendre sa place (équation 6.5 au lieu de 6.3e). Au final, il y a production de 4OH⁻ et de quatre électrons qui empruntent le circuit extérieur de la batterie. L'étape représentée par l'équation 6.5 s'est présentée comme un mécanisme possible pour expliquer les résultats expérimentaux.

6.6.5.2.2. Calcul de l'énergie libre

Sur la figure 6.S11, nous avons représenté les énergies libres pour les configurations de 1 à 6 correspondant à différents potentiels externes U . Dans cette figure, les 6 premières coordonnées de réaction correspondent aux équations 6.3a à 6.3e alors que la 7^e correspond à l'équation 6.5 en remplacement de 6.3e. Pour le potentiel $U = 0$ eV on remarque que les catalyseurs ne sont pas parfaitement fonctionnels. En effet, l'état énergétique de *OH est critique vu qu'il est plus bas que le dernier état (7^e coordonnée de réaction). L'ajout du potentiel externe permet d'obtenir une énergie libre qui descend uniformément et donc de catalyser la RRO.

Plusieurs potentiels ont été testés sur un intervalle de 0.2 eV à 1.23 eV. Le meilleur catalyseur est la configuration 4 qui permet de catalyser la RRO pour un potentiel $U \geq 0.4$ eV. Pour ces valeurs de potentiel, la réaction est exothermique et thermodynamiquement possible. De plus le site catalytique actif ne sera pas empoisonné par OH. Ce résultat est conforme avec l'expérience. En effet il a été mesuré que le catalyseur fonctionne dans le milieu alcalin sous un potentiel $U \geq 0.4$ eV.

La configuration 6 montre une inefficacité totale, peu importe le potentiel. La configuration 5 possède une séquence favorable pour un potentiel $U \geq 0.5$ eV. Les configurations 1, 2 et 3 sont fonctionnelles pour des potentiels légèrement plus élevés que 0.4 eV ou même à 0.6 eV.

6.6.5.2.3. Formation du peroxyde HOOH

L'un des produits de réaction possibles de la RRO est la production de peroxyde. Nous examinons ici cette possibilité sur les configurations 1, 2 et 3 que nous avons étudiées dans ce chapitre. Dans les figures suivantes nous illustrons ce qui se produit lorsqu'une molécule de HOOH est approchée de l'atome de Si.

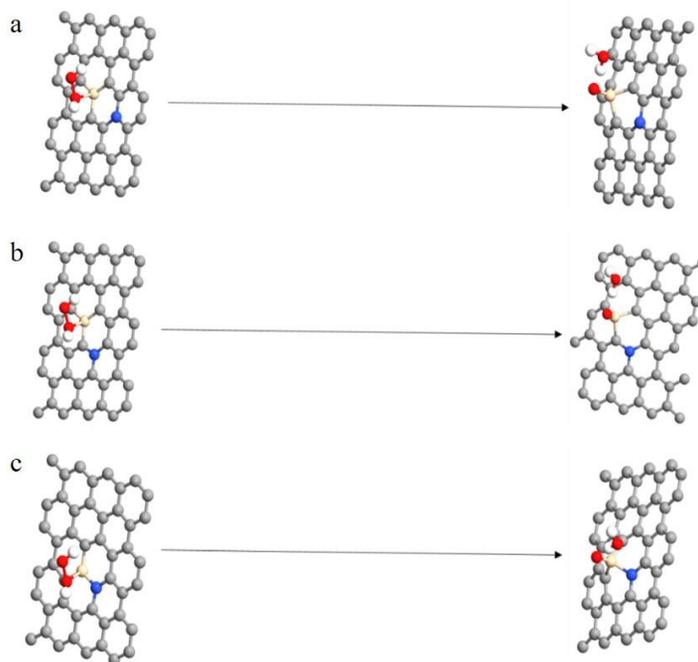


Figure 6.14. Adsorption de HOO sur les configurations 1, 2, et 3 (respectivement a, b, c).

Nous pouvons constater que pour les trois configurations le HOOH se dissocie spontanément en un atome d'oxygène *O adsorbé sur le site catalytique actif Si et une molécule d'eau. Nous nous retrouvons par conséquent à l'intérieur de la séquence habituelle avec *O, puis *OH à l'étape suivante.

6.6.6. Conclusion

Nous pouvons conclure de cette étude que les structures de graphène dopé avec N et Si imaginées dans ce travail sont susceptibles de produire des catalyseurs performants pour la réaction RRO dans un milieu alcalin pourvu que le potentiel externe dépasse une certaine valeur autour de 0.4 eV, en accord avec les mesures.

Références

- [1] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen and J.-P. Dodelet, *Science*, 2009, **324**, 71.
- [2] B. Wang, X. Wang, J. Zou, Y. Yan, S. Xie, G. Hu, Y. Li and A. Dong, *Nano Lett.*, 2009, **17**, 2003.
- [3] H. Pang, P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao and H. Xue, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 7651.
- [4] Q. Wei, Y. Fu, G. Zhang and S. Sun, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2017, **4**, 45.
- [5] D. Guo, R. Shibuya, C. Akiba, S. Saji, T. Kondo and J. Nakamura, *Science*, 2016, **351**, 361.
- [6] P. Chen, L.-K. Wang, G. Wang, M.-R. Gao, J. Ge, W.-J. Yuan, Y.-H. Shen, A.-J. Xie and S.-H. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 4095.
- [7] Q. Wei, X. Tong, G. Zhang, J. Qiao, Q. Gong and S. Sun, *Catalysts*, 2015, **5**, 1574.
- [8] X. Li, Y. Fang, S. Zhao, J. Wu, F. Li, M. Tian, X. Long, J. Jin and J. Ma, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 13133.
- [9] L. Qin, R. Ding, H. Wang, J. Wu, C. Wang, C. Zhang, Y. Xu, L. Wang and B. Lv, *Nano Res.*, 2017, **10**, 305.
- [10] B. Men, Y. Sun, M. Li, C. Hu, M. Zhang, L. Wang, Y. Tang, Y. Chen, P. Wan and J. Pan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 1415.
- [11] S. Gao, H. Liu, K. Geng and X. Wei, *Nano Energy*, 2015, **12**, 785.
- [12] Z. Liu, H. Nie, Z. Yang, J. Zhang, Z. Jin, Y. Lu, Z. Xiao and S. Huang, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3283.
- [13] X. Wang, J. Wang, D. Wang, S. Dou, Z. Ma, J. Wu, L. Tao, A. Shen, C. Ouyang and Q. Liu, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 4839.
- [14] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian and Z. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1201.
- [15] Y. Su, Z. Yao, F. Zhang, H. Wang, Z. Mics, E. Cánovas, M. Bonn, X. Zhuang and X. Feng, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 5893.
- [16] C. Deng, H. Zhong, X. Li, L. Yao and H. Zhang, *Nanoscale*, 2016, **8**, 1580.
- [17] Z. Liu, M. Li, F. Wang and Q.-D. Wang, *J. Power Sources*, 2016, **306**, 535.
- [18] Z. Liu, X. Fu, M. Li, F. Wang, Q. Wang, G. Kang and F. Peng, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 3289.
- [19] A. Mulyadi, Z. Zhang, M. Dutzer, W. Liu and Y. Deng, *Nano Energy*, 2017, **32**, 336.
- [20] S. Zhang, Y. Cai, H. He, Y. Zhang, R. Liu, H. Cao, M. Wang, J. Liu, G. Zhang and Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 4738.

- [21] Y. Lv, L. Yang and D. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 32859.
- [22] L. Zhao, X.-L. Sui, Q.-Y. Zhou, J.-Z. Li, J.-J. Zhang, G.-S. Huang and Z.-B. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 6212.
- [23] S. K. Ramasahayam and T. Viswanathan, *ChemistrySelect*, 2016, **1**, 3527.
- [24] S. C. Abbas, K. Ding, Q. Liu, Y. Huang, Y. Bu, J. Wu, J. Lv, M. A. Ghausi and Y. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 7924.
- [25] E. Epstein, *Ann. Appl. Biol.*, 2009, **155**, 155.
- [26] K. Saltonstall, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002, **99**, 2445.
- [27] Wikipedia, (<https://en.wikipedia.org/wiki/Phragmites>, <https://en.wikipedia.org/wiki/Phragmites>).
- [28] J. Liu, P. Kopold, P. A. van Aken, J. Maier and Y. Yu, *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 9768.
- [29] J. Zhao, Y. Zhang, T. Wang, P. Li, C. Wei and H. Pang, *Adv. Mater. Interfaces*, 2015, **2**, 1400377.
- [30] F. Jaouen and J.-P. Dodelet, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 5963.
- [31] H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng and K. Müllen, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4973.
- [32] P. Chen, T. Zhou, L. Xing, K. Xu, Y. Tong, H. Xie, L. Zhang, W. Yan, W. Chu and C. Wu, *Angew. Chem.*, 2017, **56**, 610.
- [33] J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia and L. Dai, *Nat. Nanotech.*, 2015, **10**, 444.
- [34] L. Wang, C. Yang, S. Dou, S. Wang, J. Zhang, X. Gao, J. Ma and Y. Yu, *Electrochim. Acta*, 2016, **219**, 592.
- [35] M. G. Park, D. U. Lee, M. H. Seo, Z. P. Cano and Z. Chen, *Small*, 2016, **12**, 2707.
- [36] D. Geng, S. Yang, Y. Zhang, J. Yang, J. Liu, R. Li, T.K. Sham, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 9193.
- [37] A. Kirkey, J. Li, T.K. Sham, *Surf. Sci.*, 2019, **680**, 68.
- [38] Y. Fu, Q. Wei, G. Zhang, X. Wang, J. Zhang, Y. Hu, D. Wang, L. Zuin, T. Zhou, Y. Wu, S. Sun. *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1801445.
- [39] M. Zeng, Y. Liu, F. Zhao, K. Nie, N. Han, X. Wang, W. Huang, X. Song, J. Zhong, Y. Li, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 4397.
- [40] Y. Yang, K. Mao, S. Gao, H. Huang, G. Xia, Z. Lin, P. Jiang, C. Wang, H. Wang, and Q. Chen. *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1801732.
- [41] M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell and K. H. Tan, *Appl. Surf. Sci.*, 1996, **99**, 303.
- [42] Y. F. Hu, H. Piao, J. Fronheiser and K. Matocha, *J. Electron Spectrosc.*, 2011, **184**, 245.
- [43] L. Yu, X. Pan, X. Cao, P. Hu and X. Bao, *J. Catal.*, 2011, **282**, 183.

- [44] C. E. Szakacs, M. Lefèvre, U. I. Kramm, J.-P. Dodelet and F. Vidal, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 13654.
- S1. G. Kresse and J. Hafner, *Physical Review B*, 1993, **47**, 558.
- S2. G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational materials science*, 1996, **6**, 15-50.
- S3. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, 1996, **77**, 3865-3868.

CHAPITRE 7

CONCLUSIONS & PRESPECTIVES

Dans ce travail, nous avons traité plusieurs sujets connexes concernant les catalyseurs constitués de matériaux communs pour la RRO. Notre premier objectif a été de prévoir quels MOFs, qui servent à la fabrication des catalyseurs du type Fe/N/C, peuvent être synthétisés par mécanochemie pour un ligand donné. Ensuite nous nous sommes intéressés à la formation des sites catalytiques du type FeN_x dans une matrice de carbone par la pyrolyse de ZIFs en présence d'un composé formée de trois plans de phénantroline reliés à un atome métallique central. Finalement, nous avons abordé l'efficacité de ces sites catalytiques pour la RRO, ainsi que l'effet de la fluoration sur leurs performances. Nous avons également étudié un catalyseur à base de carbone dopé avec de l'azote et du silicium en milieu alcalin pour la réaction RRO. Dans ce qui suit, nous résumons les travaux décrits dans cette thèse ainsi que les principales conclusions.

Dans la première partie de cette thèse, nous nous sommes fixés pour objectif de prédire l'occurrence séquentielle des ZIFs synthétisées par mécanochemie. Nous avons commencé par une étude de DFT, avec et sans les forces de van der Waals, de 18 topologies de ZIFs, pour lesquelles nous avons calculé l'énergie ainsi que la porosité. L'hypothèse de départ était que la règle des étapes d'Ostwald (ORS), selon laquelle chaque nouvelle structure est générée avec une énergie et une porosité plus faibles que la structure précédente, permettrait de distinguer les ZIFs observés des ZIFs hypothétiques pour un ligand donné. Sur la base de nos calculs, nous avons conclu qu'il n'était pas possible d'expliquer les observations expérimentales suivant ce principe seul, puisque qu'il ne permettait d'exclure plusieurs phases hypothétiques dans nos séquences calculées. Considérant que, lors des réactions mécanochemiques, les ZIFs formés dans le réacteur sont soumis à des pressions élevées venant des impacts des billes, nous avons alors étudié l'effet de la pression sur les 18 structures au moyen de calculs de CMD. Nous avons démontré que les ZIFs observés dans les deux séquences générées au laboratoire, pour les deux ligands HetIm et HMeIm, subissent moins de changements géométriques à des pressions élevées que les ZIFs hypothétiques. De ceci nous concluons que les ZIFs les plus robustes possèdent une durée de vie assez longue dans le réacteur pour être observées par comparaison aux ZIFs moins robustes. Ces derniers peuvent coexister dans le réacteur, mais en minorité en raison de leur transformation de phase rapide, ce qui les rend difficiles à observer. En utilisant la structure SOD-HMeIm (observée au laboratoire), nous avons conclu que $P_{min} = 0.3$ Gpa correspond à la pression minimale qui permet aux ZIFs d'être

observés pour les paramètres spécifiques de l'expérience, comme la taille et la masse des billes, la taille et la fréquence de vibrations du réacteur, la nature des parois et des billes, etc. Au final, en utilisant la ORS et la pression P_{min} nous avons pu comprendre l'occurrence séquentielle des ZIFs telle qu'elle est observée au laboratoire avec les deux ligands.

Comme perspective à ce travail, nous pourrions utiliser ces principes pour prédire la génération des ZIFs, ou même d'autres types de MOFs, avec différents ligands en calculant la porosité et les pressions de rupture au moyen de la MDC. Ces calculs pourraient nous fournir une base de données qui nous permettrait de prévoir quels ZIFs pourraient être synthétisés au laboratoire par mécanochimie pour un ligand donné.

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous sommes basés sur les travaux du groupe de J. P. Dodelet de l'INRS concernant la fabrication de catalyseurs du type Fe/N/C. Ces collègues ont montré qu'en pyrolysant du ZIF-8 combiné avec la phénantroline et le fer à 1300 K, il était possible d'obtenir des catalyseurs dont l'efficacité pour la RRO se comparait à celle du platine. Plusieurs évidences expérimentales ont indiqué que les sites actifs étaient constitués de groupes FeN_4 imbriqués dans une matrice de carbone. Nous nous sommes fixés pour objectif de démontrer la formation de ces sites actifs au moyen de la CMD avec les potentiels réactifs ReaxFF. Pour notre étude, nous avons utilisé le SOD-HMeIm (ZIF-8) et le RHO-HEtIm qui sont les deux ZIFs les plus poreux pour leur ligand respectif. Nos simulations de la pyrolyse de petits amas composés de ces deux MOFs à 1300 K montrent leur désagrégation depuis leur surface vers le cœur. Initialement, les zincs et les hydrogènes sont libérés sous l'effet de la température. Ensuite, quelques groupements NH_3 se forment. L'observation la plus intéressante que nous avons faite est la formation de portions de graphène composées de 6 à 8 cycles hexagonaux. Pour introduire le fer et la phénantroline dans notre simulation, nous avons considéré la phénantroline de fer $Fe(phen)_3$. Cependant, comme les potentiels de l'atome de fer ne sont pas disponibles dans ReaxFF, nous avons principalement travaillé avec la molécule $Cu(phen)_3$. Des simulations de la pyrolyse du $Fe(phen)_3$ ont été effectuées par QMD via le programme SIESTA. Des optimisations faites au moyen de SIESTA $Fe(phen)_3$ et $Cu(phen)_3$ ont montré que ces molécules ont des caractéristiques géométriques similaires et qu'elles se transforment d'une manière similaire face à l'augmentation de la température. Lorsque la température s'élève, ces molécules perdent d'abord l'un de leurs trois plans de phénantroline pour prendre une forme planaire où deux plans de phénantroline sont reliés par l'atome métallique. Autrement dit, elles sont composées de deux portions de graphène reliées par un groupement FeN_4 ou CuN_4 selon le cas. Ces simulations de QMD sont globalement en bon accord avec les

simulations de CMD menées avec ReaxFF pour la molécule de $\text{Cu}(\text{phen})_3$, considérant les temps des simulations très différents (500 ps pour la QMD vs 5 ns pour la CMD) pour chaque température.

Puis nous avons utilisé ces résultats pour simuler la formation de groupes CuN_x dans une matrice de carbone à 1300 K. Pour ce faire, nous avons approché de la molécule planaire $\text{Cu}(\text{phen})_2$ les fragments de graphène obtenus de la pyrolyse des ZIFs suivant différentes directions. Nous avons observé que les fragments de carbone se combinaient facilement aux plans de phénantroline du $\text{Cu}(\text{phen})_2$ (qui a perdu ses hydrogènes à 1300 K) pour former de plus grands plans de carbone. Nos simulations indiquent qu'en ajoutant successivement des fragments de carbone suivant différentes directions, il est possible d'obtenir des groupes CuN_4 imbriqués dans de grands plans de carbone. Nous avons aussi observé que le groupe CuN_4 pouvait se scinder pour former un groupe CuN_2C_2 . Ces simulations sont en bon accord avec les évidences expérimentales concernant les sites catalytiques pour la RRO synthétisés à l'INRS.

Dans la troisième partie de cette thèse, nous sommes intéressés aux performances des catalyseurs Fe/N/C, qui fonctionnent normalement dans un milieu acide, et de catalyseurs fonctionnant dans un milieu alcalin, composés d'une matrice de carbone dopée avec du N et du Si. Nous avons d'abord étudié les performances de 9 configurations de catalyseurs Fe/N/C dont les sites actifs sont de la forme FeN_x avec x entre 1 et 4. Pour ce faire, nous avons calculé l'énergie libre pour chaque étape de la RRO. Plusieurs configurations se sont avérées être des catalyseurs potentiellement efficaces en raison de la décroissance de l'énergie libre à chaque étape de la réaction. Ensuite nous nous sommes intéressés à la fluoration de ces catalyseurs afin d'interpréter les résultats expérimentaux de nos collaborateurs de l'INRS. Nous avons démontré que la molécule F_2 qui s'adsorbe sur le fer est instable car son énergie de liaison est inférieure à sa forme dissociée où un fluor est adsorbé sur le fer et l'autre fluor est adsorbé sur un carbone de la matrice. Même si un fluor est adsorbé sur le fer, la RRO peut se produire sur le site du fer de l'autre côté du plan de carbone. Qui plus est, nous avons constaté que la présence du fluor améliore les performances catalytiques de certaines configurations. Cependant, lorsque deux atomes de fluor occupent le site du fer, un de chaque côté du plan de carbone, le site catalytique est totalement empoisonné en raison de la forte énergie de liaison des atomes de fluor sur le fer en comparaison de celle de O_2 . Nous avons aussi vérifié si la RRO pouvait avoir lieu sur le site du fer entre deux plans de carbone. Nous avons trouvé que l'adsorption de O_2 dans ce cas n'est pas exothermique, ce qui rend son adsorption improbable. Tel n'est pas le cas cependant du fluor qui peut s'adsorber sur le site du fer entre les plans sans dépenser d'énergie. De ces calculs de DFT, nous concluons que, lors d'une fluoration

extensive du catalyseur, ce dernier sera complètement empoisonné par le fluor, ce qui a été effectivement observé dans les expériences.

Les expériences ont cependant noté une activité catalytique résiduelle similaire à celle de catalyseurs synthétisés sans fer. Pour cette raison, nous avons évalué les performances du catalyseur à base de carbone et d'azote en présence de fluor. En l'absence de fer, le site catalytique est un atome de carbone proche d'un atome d'azote. Une différence importante de la RRO dans ce cas, par rapport aux sites FeN_x , est l'absence ou la faible adsorption de O_2 sur le site de carbone. Nous avons montré que ces sites ne sont pas empoisonnés par le fluor, ce qui est, encore une fois, en accord avec les mesures expérimentales. Il est important de préciser que les conclusions de ce travail reposent seulement sur le calcul de l'énergie libre des différentes étapes de la RRO. Des conclusions plus précises quant aux performances des catalyseurs nécessiteraient le calcul des énergies d'activation entre chaque étape de la RRO. Ce genre de calcul, plutôt laborieux, est réservé pour un travail futur.

Pour terminer cette troisième partie de la thèse, nous avons étudié un type de catalyseur différent, fonctionnant dans un milieu alcalin. Ce catalyseur est composé de carbone dopé avec N et Si. Ce travail a été effectué en étroite collaboration avec nos collègues expérimentateurs. Nous avons conclu que la configuration la plus efficace pour ce type de catalyseur consiste en un groupement Si-N, avec une liaison entre Si et N, sur le côté d'une feuille de graphène. Dans ce cas, le site catalytique est l'atome de Si. Cette configuration s'est avérée capable de catalyser la RRO pour un faible potentiel externe de 0.4 eV, une valeur en parfait accord avec l'expérience. Pour obtenir ce résultat nous avons dû postuler une séquence catalytique dans laquelle O_2 venait se substituer à OH adsorbé, qui a tendance à occuper tous les sites de Si.

Les catalyseurs à base de matériaux communs pour la RRO sont un sujet de recherche à la fois fascinants par leur complexité et éminemment importants en raison des impacts gigantesques qu'ils pourraient avoir sur l'avenir énergétique de l'humanité. Des progrès importants ont permis d'obtenir de tels catalyseurs ayant des performances comparables à celles du platine. Cependant, leur manque de stabilité empêche encore leur mise en application. Il y a donc des défis d'envergure à relever dans ce domaine. Il faut espérer que la compréhension que nous acquérons petit à petit par des efforts expérimentaux et théoriques menés en symbiose, permettra de faire émerger de nouvelles idées et finalement de conduire à des progrès décisifs.

En terminant, on peut dire que les catalyseurs à base de carbone sont l'avenir de la pile à combustible PEMFC, car la possibilité de les utiliser comme alternative au platine est devenue

particulièrement évidente. Malgré que leur coût de fabrication pourrait être élevé en raison de l'utilisation des MOFs, il sera toujours possible de les fabriquer car ils sont constitués de matériaux communs, à l'inverse du platine qui est un matériau rare. Mais la question demeure, est-il possible de fabriquer un catalyseur à base de carbone qui dure aussi longtemps que le platine ? Et sera-t-il possible de l'utiliser à grande échelle ?

On continuera toujours à croire à ces paroles :

Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent, utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir .

Jules Verne, L'Île mystérieuse (1874)