

Titre: Détermination de sites actifs et de la capacité d'adsorption du CO₂
Title: dans des réseaux organométalliques à l'aide de la théorie de la
fonctionnelle de la densité

Auteur: Dylan Tassé
Author:

Date: 2024

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Tassé, D. (2024). Détermination de sites actifs et de la capacité d'adsorption du
Citation: CO₂ dans des réseaux organométalliques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle
de la densité [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/59458/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie:
PolyPublie URL: <https://publications.polymtl.ca/59458/>

Directeurs de
recherche: Alain Rochefort
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Détermination de sites actifs et de la capacité d'adsorption du CO₂ dans des réseaux organométalliques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité

DYLAN TASSÉ

Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie physique

Septembre 2024

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Détermination de sites actifs et de la capacité d'adsorption du CO₂ dans des réseaux organométalliques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité

présenté par **Dylan TASSÉ**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Clara SANTATO, présidente

Alain ROCHEFORT, membre et directeur de recherche

Gregory PATIENCE, membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier spécialement mon directeur de recherche Alain Rochefort pour son aide et son support tout au long de ma maîtrise. Je suis énormément reconnaissant de l'opportunité que tu m'as donnée. Un très grand merci à mes collègues du laboratoire de Nanostructure pour leurs conseils et leur soutien constant. Je tiens à remercier spécialement Elie Haddad pour son aide technique et morale durant la dernière année. Merci à Simon Sprocq pour toutes ces discussions expérimentales passionnantes qui m'ont permis d'apprendre énormément. Je suis également très reconnaissant de l'aide apportée par le soutien de Alliance Canada. Je remercie évidemment ma famille et mes amis qui m'ont toujours épaulé. Je tiens à exprimer ma gratitude envers Hydro-Québec pour leur précieux soutien financier.

RÉSUMÉ

La transition vers l'énergie durable entraine une demande accrue de carburants et de produits chimiques neutres en carbone. La capture et l'utilisation du carbone (CCU) émergent comme des solutions technologiques prometteuses pour les systèmes énergétiques modernes. Une approche clé de la capture du carbone implique l'utilisation de matériaux solides pour l'adsorption du CO_2 , dont les réseaux organométalliques (MOFs). Les MOFs sont des matériaux constitués de noyaux métalliques inter-reliés par des ligands organiques pour créer une structure poreuse. Ils ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leurs propriétés d'adsorption exceptionnelles et ont trouvé des applications dans des secteurs tels que le stockage du gaz, la séparation et la catalyse. Plus récemment, les MOFs ont été explorés en tant que matériaux à double fonction pour capturer le CO_2 et le convertir en méthane à l'aide de catalyseurs insérés dans le réseau poreux. Les caractéristiques qui rendent des structures de MOFs intéressantes sont la simplicité de la synthèse, ainsi que la grande stabilité chimique et thermique. Ces qualités permettent au MOF-808, NU-1000 et RE-CU-10 (RE = Y, Gd, Yb) d'être des candidats de choix pour la capture et l'utilisation de CO_2 .

Cette étude vise à identifier et caractériser les sites actifs du CO_2 dans les MOFs évoqués, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche *ab initio* permet de simuler efficacement des systèmes complexes pour étudier les transferts de charges, les interactions physico-chimiques et les énergies d'adsorption. Les propriétés locales sont évaluées à l'aide de modèles périodiques et tronqués. Une attention particulière est accordée à l'activation du CO_2 sur les nanoparticules de ruthénium (RuNPs), ou des calculs DFT de spectres infrarouges sont déployés pour évaluer les sites d'ancrage et le transfert de charge. Ensuite, des simulations Monte-Carlo en ensemble grand canonique (GCMC) sont réalisées pour analyser la capacité d'adsorption du CO_2 .

Les résultats numériques montrent que les interactions entre les MOFs et le CO_2 sont relativement faibles correspondant à de la physisorption, ce qui est intéressant, car pour que le CO_2 puisse être converti en méthane, il doit pouvoir diffuser facilement pour interagir avec les catalyseurs qui pourraient se trouver dans les pores. Une analyse multi-échelle du MOF-808 montre que le modèle tronqué suffit à évaluer complètement les propriétés d'adsorption. Les énergies d'adsorption et les transferts de charge sont relativement équivalents pour tous les réseaux étudiés, avec le Gd-CU-10 ayant la plus forte interaction avec le CO_2 .

Les isothermes d'adsorption de 0 à 15 bars montrent une grande capacité d'adsorption pour chacun des MOFs. Les réseaux organométalliques de la série RE-CU-10 se montrent parti-

culièrement prometteurs en raison de leur forte capacité d'adsorption à basse pression. De plus, tous les MOFs étudiés semblent bien adaptés à la méthanisation du CO_2 , comme le confirment les isothermes et les enthalpies d'adsorption calculées. Ces résultats se concordent bien entre GCMC et DFT.

Finalement, l'étude de l'adsorption de nanoparticules de ruthénium de différentes tailles (4, 13 et 55 atomes) sur le MOF-808 et la série RE-CU-10 révèle que le modèle tronqué du MOF-808 est insuffisant pour une analyse complète de l'adhésion des nanoparticules. Le Gd-CU-10 présente la plus grande énergie d'adsorption parmi les MOFs étudiés. Nos résultats pointent particulièrement à la nanoparticule de 13 atomes de Ru (Ru_{13}) comme étant la plus prometteuse pour la méthanisation du CO_2 en raison de sa taille adaptée aux pores des MOFs. L'analyse de l'adsorption du CO_2 sur Ru_{13} révèle des changements structuraux et électroniques significatifs, marquant une étape importante vers la méthanisation du CO_2 .

En résumé, les résultats produits offrent des pistes aux expérimentateurs pour la production d'un matériau à double fonction utile pour la capture et l'utilisation du CO_2 . En effet, ces résultats servent comme comparaison directe avec les expérimentations et démontrent du grand intérêt de ces réseaux organométalliques comme support pour la méthanisation du CO_2 .

ABSTRACT

The transition to sustainable energy is driving increased demand for carbon-neutral fuels and chemicals. Carbon capture and utilization (CCU) is emerging as a promising technological solution for modern energy systems. A key approach to carbon capture involves the use of solid materials for CO₂ adsorption, including metal-organic frameworks (MOFs). MOFs are materials made up of metal cores interconnected by organic ligands to create a porous structure. They have received particular attention for their outstanding adsorption properties, and have found applications in sectors such as gas storage, separation and catalysis. Recently, MOFs have been studied as dual-functional materials for CO₂ capture and methane conversion using catalysts inserted into the porous network. The features that make MOF structures interesting are simplicity of synthesis, as well as high chemical and thermal stability. These qualities make MOF-808, NU-1000 and RE-CU-10 (RE = Y, Gd, Yb) prime candidates for CO₂ capture and utilization.

This study aims to identify and characterize the CO₂ active sites in the MOFs mentioned, using density functional theory (DFT). This ab initio approach enables the efficient simulation of complex systems to study charge transfer, physico-chemical interactions and adsorption energies. Local properties are evaluated using periodic and truncated models. Particular attention is paid to CO₂ interaction with ruthenium nanoparticles (RuNPs), where DFT calculations of infrared spectra are deployed to assess anchoring sites and charge transfer. Grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations are carried out to analyze the adsorption capacity of CO₂.

The results indicate that interactions between MOFs and CO₂ are relatively weak, corresponding to physisorption. This is advantageous because, for CO₂ to be converted to methane, it must diffuse easily to interact with potential catalysts in the pores. A multiscale analysis of MOF-808 demonstrates that the truncated model is sufficient to fully evaluate adsorption properties. Adsorption energies and charge transfers are similar for all the networks examined, with Gd-CU-10 showing the strongest interaction with CO₂.

Adsorption isotherms, measured from 0 to 15 bar, reveal a high adsorption capacity for all the MOFs studied. The organometallic networks in the RE-CU-10 series stand out for their particularly high adsorption capacity at low pressures. Furthermore, isotherm and adsorption enthalpy results confirm that these MOFs are well suited to CO₂ methanation. Data from GCMC simulations and DFT calculations are in perfect agreement, validating these observations.

The study of adsorption of ruthenium nanoparticles of various sizes (4, 13 and 55 atoms) on MOF-808 and the RE-CU-10 series demonstrates that the truncated model of MOF-808 does not allow a comprehensive assessment of nanoparticle adhesion. Among the MOFs examined, Gd-CU-10 stands out for having the highest adsorption energy. Our results highlight the 13-atom Ru nanoparticle (Ru_{13}) as the most promising for CO_2 methanation, due to its size adapted to the pores of MOFs. Analysis of CO_2 adsorption on Ru13 reveals notable structural and electronic changes, constituting a significant advance towards CO_2 methanation.

In summary, the results we've obtained provide the experimentalists with leads for the production of a dual-functionnal material useful for the capture and utilization of CO_2 . In fact, these results serve as a direct comparison with experiments and demonstrate the great interest of these organometallic networks as a support for CO_2 methanation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vi
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES TABLEAUX	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xiii
LISTE DES ANNEXES	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Objectifs et approche de recherche	3
1.3 Plan du mémoire	4
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	5
2.1 Réseaux organométalliques (<i>Metal-Organic Frameworks</i>)	5
2.1.1 Synthèse et compositions	5
2.1.2 Propriétés géométriques et électroniques	10
2.1.3 Applications	11
2.2 Adsorption de CO ₂	13
2.2.1 Rôle des MOFs dans le mécanisme d'adsorption	13
2.2.2 Conversion en méthane	16
2.2.3 Inclusion de nanoparticules métalliques	19
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE	22
3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	22
3.1.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
3.1.2 Équations de Kohn-Sham et résolutions	24
3.2 Implémentation de la DFT - Programme SIESTA	27

3.2.1	Initialisation du programme	29
3.2.2	Détails de la simulation	30
3.2.3	Traitement ultérieur	31
3.2.4	Modélisation des MOFs	34
3.3	Simulation Monte-Carlo grand canonique (GCMC) - RASPA 2.0	37
3.3.1	Formulation	37
3.3.2	Champs de force et définitions - Programme RASPA	39
3.3.3	Modélisation et capacité des modèles	40
CHAPITRE 4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	43
4.1	Caractérisation des sites actifs des MOFs étudiés	43
4.1.1	MOF-808	44
4.1.2	NU-1000	48
4.1.3	RE-CU-10	49
4.2	Capacité d'adsorption de CO ₂	52
4.2.1	Isotherme d'adsorption	53
4.2.2	Analyse de la concentration de CO ₂ dans un pore du Y-CU-10	57
4.3	Adsorption de nanoparticules de ruthénium	59
4.3.1	Étude sur les MOFs : effets de taille	60
4.3.2	Sites d'adsorption du CO ₂ sur les nanoparticules de Ru	65
CHAPITRE 5	CONCLUSION	71
5.1	Synthèse des travaux	71
5.2	Limitations de la solution proposée	73
5.3	Perspectives	73
RÉFÉRENCES	75
ANNEXES	85

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Paramètres de Lennard-Jones pour différents éléments utilisés dans les simulations dans les champs de force DREIDING, UFF et TraPPE	42
Tableau 4.1	Énergie d'adsorption (E_{ads}), charges de Bader (Q_B), et propriétés structurales du CO ₂ sur les sites actifs des MOFs	44
Tableau 4.2	Comparaison de l'énergie d'adsorption (E_{ads} [eV]) et des charges de Bader calculées du CO ₂ adsorbé sur le site <i>Core</i> pour différentes fonctionnelles dans les modèles du MOF-808	45
Tableau 4.3	Énergies DFT totales des MOFs Y-CU-10, Gd-CU-10 et Yb-CU-10 avec et sans polarisation en spin	50
Tableau 4.4	Énergie d'adsorption (E_{ads}) et charges de BADER (Q_B) des nanoparticules de Ru adsorbées sur les sites du MOF-808-node1	61
Tableau 4.5	Énergie d'adsorption (E_{ads}), distance d'équilibre (entre parenthèses) et charges de BADER (Q_B) des nanoparticules de Ru adsorbées sur les sites des RE-CU-10	65
Tableau 4.6	Propriétés d'adsorption du CO ₂ sur différents sites de la nanoparticule Ru ₁₃	67

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Réprésentation schématique d'un réseau organométallique	2
Figure 2.1	Nombre de structures MOFs dans la Cambridge Structural Database (CSD) et MOFs signalés trouvés dans Web of Science, de 1976 à 2019.	6
Figure 2.2	Structure du MOF-808 après la synthèse	8
Figure 2.3	Structure du NU-1000 après la synthèse	9
Figure 2.4	Structure du RE-CU-10	10
Figure 2.5	Exemple d'activation d'un site métallique ouvert (OMS) pour l'adsorption de gaz.	14
Figure 2.6	Représentation schématique de la méthanisation du CO ₂ par voie associative et dissociative.	18
Figure 2.7	(A) Synthèse du RE-CU-10. (B) Synthèse du RE-CU-10 encapsulé de nanoparticules de ruthénium par l'approche <i>Top-Down</i> . (C) Synthèse du RE-CU-10 encapsulé de nanoparticules de ruthénium par l'approche <i>Bottom-up</i> . Figure réalisée et reproduit avec la permission de Ashlee Howarth.	21
Figure 3.1	Organigramme de l'algorithme général de SIESTA	28
Figure 3.2	Structure du MOF-808 utilisé pour les simulations DFT (a) MOF-808-node1 (b) Ligand organique BTC ³⁻ (c) Cellule périodique du MOF-808 (d) Noyau de Zr lié par des ligands formiates (e) MOF-808-node2	36
Figure 3.3	Différents modèles de nanoparticules de Ru modélisées et relaxées	37
Figure 4.1	Comparaison entre les PDOS du CO ₂ adsorbé sur le site <i>Core</i> sur les différents modèles de MOF-808 et du CO ₂ à l'état gazeux	46
Figure 4.2	Distribution de la densité de CO ₂ dans une maille du MOF-808 à 1 et 10 bar à 298K où l'on identifie les sites actifs correspondants	47
Figure 4.3	Distribution de la densité de CO ₂ dans NU-1000 à 1 bar à 298K et les sites actifs correspondants	49
Figure 4.4	Isosurface (en rouge = 0.05) et plan de réseau (en orange = de 0 à 0.05 et z = 0.5) du potentiel électrostatique pour la série RE-CU-10	51
Figure 4.5	Distribution de la densité de CO ₂ dans le Y-CU-10 à 1 bar et 10 bars à 298K et les sites actifs correspondants	52
Figure 4.6	Comparaison des isothermes d'adsorption de N ₂ à 77K obtenus par simulations GCMC (à gauche) dans ce travail et expérimentales (à droite) pour le MOF-808 (en haut) et le NU-1000 (en bas).	54

Figure 4.7	Comparaison des isothermes d'adsorption de N_2 à 77K obtenus par simulations GCMC dans ce travail et expérimentalement pour les MOFs RE-CU-10 (RE = Y, Gd, Yb).	54
Figure 4.8	a) Isotherme de CO_2 en donnée volumétrique (cm^3/cm^3) de 0 à 15 bars @298K (agrandissement sur la portion de 0 à 1 bar). b) Enthalpie d'adsorption de 0 à 15 bars @298K pour chaque MOFs étudiés	55
Figure 4.9	Énergie d'adsorption en fonction de la capacité d'adsorption de CO_2 dans un pore du Y-CU-10 par calculs DFT.	58
Figure 4.10	Structure optimisée et relaxée des nanoparticules de Ru sur les sites <i>Core</i> et <i>Interface</i> du MOF-808-node1	60
Figure 4.11	PDOS du Ru_4 sur le site <i>Core</i> et du Ru_{13} sur le site <i>Interface</i>	62
Figure 4.12	Optimisation de la position d'équilibre des agrégats de Ru_4 et Ru_{13} sur les sites <i>Hole</i> (en haut) et <i>Peak</i> (en bas) du Y-CU-10 avec un lissage de Morse (en bleu).	63
Figure 4.13	Optimisation de la position d'équilibre des agrégats de Ru_4 et Ru_{13} sur les sites <i>Hole</i> (en haut) et <i>Peak</i> (en bas) du Gd-CU-10 avec un lissage de Morse (en bleu).	64
Figure 4.14	Optimisation de la position d'équilibre des agrégats de Ru_4 et Ru_{13} sur les sites <i>Hole</i> (en haut) et <i>Peak</i> (en bas) du Yb-CU-10 avec un lissage de Morse (en bleu).	64
Figure 4.15	Comparaison entre les sites d'adsorption de la molécule de CO_2 sur les agrégats Ru_4 , Ru_{13} et Ru_{55}	66
Figure 4.16	Sites d'adsorption de la molécule de CO_2 sur le Ru_{13} et les projections de densité d'états du CO_2 correspondantes	68
Figure 4.17	Spectre IR du CO_2 dans le vide, ainsi qu'adsorbé sur le Ru_{13} sur les sites linéaire, ponté et triple	69
Figure A.1	Distribution de la densité de CO_2 dans le Gd-CU-10 et le Yb-CU-10 à 1 bar à 298K et les sites actifs correspondants.	85
Figure B.1	Agrégat de 55 atomes de Ru dans le centre du pore <i>Hole</i> du Y-CU-10	86
Figure C.1	Spectre IR de la molécule de H_2O obtenu par simulations DFT. . . .	87
Figure C.2	Spectre IR de la molécule de CO obtenu par simulations DFT. . . .	88
Figure C.3	Spectre IR de la molécule de CH_4 obtenu par simulations DFT. . . .	89

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

2-CEES	Sulfure de 2-chloroéthyle et d'éthyle
BTC ³⁻	1,3,5-benzenetricarboxylic
CCU	<i>Carbon capture and utilization</i> (Capture et utilisation du CO ₂)
C ₅ H ₁₁ NO	N,N-diethylformamide
CHO	Formyle
CH ₄	Méthane
COOH	Formiate
CO ₂	Dioxyde de carbone
CSD	<i>Cambridge structural database</i>
DFMs	Matériaux à double fonctions
DFT	<i>Density Functionnal Theory</i>
DEF	Diéthylformamide
DM	Matrice de densité
DOS	Densité d'état
DZP	<i>Double-zeta polarized</i>
FDF	<i>Flexible data format</i>
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier in situ
GCMC	Monte-Carlo grand canonique
GES	Gaz à effet de serre
GGA	Approximation du gradient généralisé
H ₂	Hydrogène
H ₄ TBAPy	1,3,6,8-tetrakis(<i>p</i> -benzoic acid)pyrene
LBS	Site basique de Lewis
LAS	Site acide de Lewis
LCAO	Combinaison linéaire d'orbitales atomiques
LDA	Approximation de la densité locale
LMKLL	Lee-Murray-Kong-Lundqvist-Langreth
MOFs	<i>Metal-Organic Frameworks</i> (Réseau organométallique)
NPs	Nanoparticules métalliques
O ₂	Dioxygène
OMS	Sites métalliques ouverts
P2X	<i>Power-to-gas</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof

PDOS	Densité d'état projetée
RE	<i>Rare earth</i> (Terre rare)
RH	Taux relatif d'humidité
RuNPs	Nanoparticules métalliques de ruthénium
SBU	<i>Secondary-Building Unit</i>
SIESTA	<i>Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms</i>
TraPPE	<i>The transferable potentials for phase equilibria</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>
vdW	Van der Waals

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Distribution de la densité de CO ₂ pour les MOFs Gd-CU-10 et Yb-CU-10	85
Annexe B	Agrégat de 55 atomes de Ru	86
Annexe C	Intermédiaires réactionnelles de la méthanisation	87

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Depuis quelques années, plusieurs efforts ont été mis en place afin d’atteindre la neutralité carbone à l’échelle mondiale [1,2]. La conversion catalytique du dioxyde de carbone (CO_2) en carburants de transport et en produits chimiques de base permettrait non seulement l’atteinte de cet objectif, mais aussi de remplacer les combustibles fossiles [3]. En effet, l’utilisation de sources de carbone et d’hydrogène (H_2) renouvelables permettrait de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) en plus de fermer les boucles de matériaux, ce qui est un impératif clé dans la transition vers une économie circulaire [4–6]. Dans un tel contexte, la capture et l’utilisation du CO_2 (CCU) a gagné un grand intérêt comme solution technologique prometteuse pour les systèmes énergétiques présents et futurs [7,8]. En utilisant de l’hydrogène produit de manière écoresponsable, à l’aide de l’électrolyse de l’eau par exemple, et le CO_2 capturé, plusieurs produits tels que le méthane (CH_4) ou autres produits chimiques à valeur ajoutée pourraient être synthétisés [9]. Le produit pourrait alors être entreposé dans des infrastructures déjà existantes et utilisé dans une multitude de secteurs déjà en vigueur tels que le chauffage, le transport et autres processus industriels. La capture et la conversion catalytique du CO_2 restent cependant des étapes assez difficiles sur le plan technique. Ainsi, plusieurs recherches sont effectuées dans ce domaine ; l’évaluation des sources de CO_2 , le développement de matériaux et de catalyseurs pour la CCU et la conception de réacteurs chimiques pour l’intensification du processus. Les efforts de ce travail porteront sur le deuxième aspect.

Pour la capture du CO_2 , plusieurs technologies ont été explorées, telles que l’absorption du CO_2 à l’aide de sorbants à base d’amines aqueux [10,11] et l’adsorption de ce dernier à l’aide de matériaux solides tels que des oxydes métalliques cristallins [12], de réseaux organométalliques (MOFs) [13] ou d’autres [14]. Cependant, la régénération des sorbants nécessite un coût important en énergie. Récemment, plusieurs efforts ont été mis en place pour regrouper la capture et l’utilisation de CO_2 au sein du même système en utilisant des matériaux à double fonction (DFMs) basés sur des oxydes de métaux alcalins dopés au nickel (Ni) et au ruthénium (Ru) [15,16]. Un type de matériau intéressant pour un tel rôle sont les réseaux organométalliques ou *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) [17].

Les MOFs sont des matériaux composés de noyaux métalliques interconnectés à des ligands organiques pour former une structure périodique munie d’une grande porosité. Une représentation schématique d’un tel matériau est montrée à la Figure 1.1. Ce type de matériaux comportent plusieurs pores et ont une surface spécifique relativement importante, ce qui est

très avantageux pour la capture, par adsorption, de CO_2 ou autres molécules d'intérêt. Il est possible d'ajuster la taille, la forme et la composition chimique des pores pour faciliter les interactions avec des molécules spécifiques afin d'obtenir une grande sélectivité. Les MOFs ont donc été utilisés dans une multitude d'applications industrielles grâce à leurs propriétés électroniques et structurales, telles que le stockage de gaz, la séparation de gaz, la purification de gaz et pour des processus catalytiques [18–21]. Certaines recherches se servent des MOFs pour la méthanisation du CO_2 . Cependant, ces études sont limitées et elles n'examinent pas comment le CO_2 interagit avec le MOF et les nanoparticules. De plus, le mécanisme de la réaction de méthanisation n'est pas investigué. Il est nécessaire de bien comprendre ces éléments clés pour concevoir de bons DFM efficaces. Il est supposé que le CO_2 s'adsorbe sur le MOF (l'adsorbant) et que la méthanisation se produit sur des nanoparticules métalliques (NPs) présent dans le MOF.

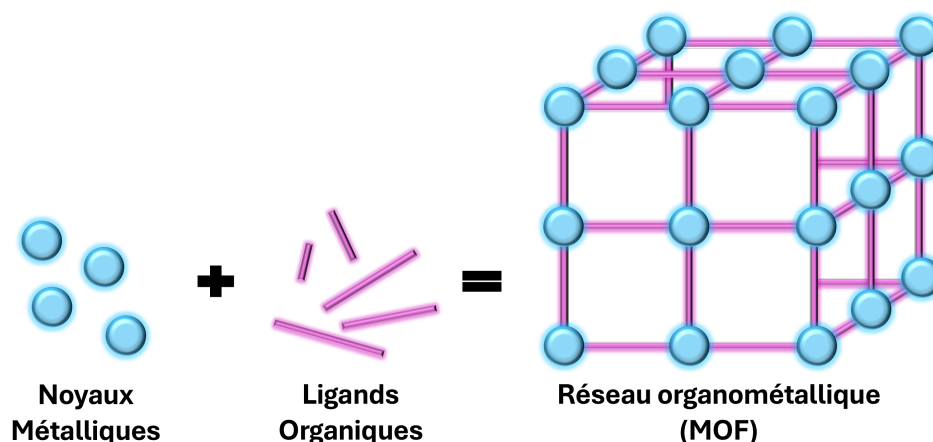


FIGURE 1.1 Représentation schématique d'un réseau organométallique

L'adsorption de CO_2 dans les MOFs se fait à des endroits spécifiques appelés sites actifs. Ces sites vont se saturer en fonction de la pression et de la température, et ainsi il est possible de modifier la capacité d'adsorption en variant ces paramètres. La caractérisation de ces sites actifs est primordiale afin de déterminer le type d'interaction entre la molécule et l'adsorbant pour une éventuelle méthanisation. Bien qu'il soit assumé que les nanoparticules métalliques vont être les sites catalytiques, les sites d'adsorption du CO_2 peuvent donner des informations importantes sur l'activation du CO_2 et sur sa réactivité. Il est possible de déterminer ces sites actifs expérimentalement, mais des outils de calcul, tels que des simulations utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou des simulations Monte Carlo, s'avèrent très efficaces pour bien les déterminer et les caractériser de manière beaucoup plus simple et rapide. De plus, l'identification des sites d'ancrages est importante pour une fonctionna-

lisation ultérieure par des NPs. En somme, les MOFs semblent être des candidats idéaux pour la capture et l'utilisation du CO_2 grâce à leur grande porosité, mais aussi, car certains d'entre-eux offrent une stabilité chimique et thermique, ce qui est primordial pour favoriser les réactions catalytiques.

1.2 Objectifs et approche de recherche

L'objectif de ce projet de recherche est de déterminer et caractériser les sites actifs de la molécule de CO_2 dans des MOFs d'intérêt. Ces MOFs sont ; MOF-808, NU-1000 et RE-CU-10 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}$) et seront décrits ultérieurement. Plus particulièrement, une analyse des propriétés électroniques et structurales des systèmes est effectuée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette approche de calcul *ab initio* permet d'effectuer des simulations de systèmes comprenant plusieurs centaines d'atomes dans un temps relativement acceptable. De cette manière, la DFT est utilisée pour caractériser les transferts de charges, étudier les interactions, calculer les énergies d'adsorption et déterminer la distribution de charge des sites d'intérêt. Des modèles périodiques et finis sont créés et comparés afin de déterminer les propriétés locales et d'évaluer le choix du modèle pour l'adsorption de CO_2 . Cette évaluation multi-échelle a été réalisée avec le MOF-808. Une fois que l'identification et la caractérisation sont effectuées, ces derniers sont sondés avec des nanoparticules de Ru (RuNPs) pour déterminer les interactions entre ces derniers et les adsorbants.

Un autre objectif est l'étude de la capacité d'adsorption de CO_2 afin de déterminer les capacités maximales et de suivre l'évolution de la saturation des sites actif. Cette étude est effectuée à l'aide de simulations Monte-Carlo Grand Canonique (GCMC) afin de produire des isothermes d'adsorption qui pourront être directement comparées avec les données expérimentales obtenues par des collaborateurs de l'Université de Concordia. De plus, une étude DFT est menée sur le Y-CU-10 afin de suivre pas-à-pas l'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction de la concentration de CO_2 dans un seul pore pour comprendre les éléments importants du processus d'adsorption.

L'activation du CO_2 étant une étape très importante dans le processus de méthanisation, une attention particulière sera portée à l'évaluation des sites d'adsorption sur les RuNPs en analysant l'adsorption du CO_2 à l'aide des outils DFT. Ainsi, des spectres infrarouges seront calculés sur les différents sites pour déterminer s'il y a transfert de charge et activation. De plus, ces spectres vibrationnels s'avèrent être d'excellents outils de comparaison pour soutenir des résultats expérimentaux.

1.3 Plan du mémoire

La structure du présent mémoire est organisée comme suit :

Tout d’abord, une revue de littérature exhaustive est présentée au chapitre 2 afin de bien décrire le contexte de ce travail. Une description des réseaux organométalliques est décrite en expliquant tout d’abord la composition et la synthèse des MOFs de manière générale. Les propriétés et les applications de ces matériaux sont décrites afin de mettre en lumière leur pertinence et leurs intérêts. Ensuite, l’adsorption du CO_2 est présentée en illustrant le rôle des MOFs, les mécanismes d’adsorption et la conversion du CO_2 en méthane. Pour finir, une explication du rôle des inclusions de nanoparticules métalliques dans le mécanisme de méthanisation est effectuée.

La méthodologie employée est décrite au chapitre 3. Une revue de la théorie de la fonctionnelle de la densité est premièrement explicitée. Ensuite, l’implémentation de cette dernière par le logiciel Siesta est détaillée en plus d’exposer les principaux traitements ultérieurs qui sont effectués. Pour finir, une formulation mathématique des simulations Monte-Carlo grand canonique à l’aide du logiciel RASPA 2.0 est exposée pour donner des détails sur les modèles de MOF et les champs de force utilisés.

Le chapitre 4 met en lumière les différents résultats, ainsi qu’une discussion approfondie de ces derniers. D’abord, la structure des MOFs ; MOF-808, NU-1000 et RE-CU-10 et une caractérisation des sites actifs y est effectuée, suivie d’une évaluation des capacités d’adsorption de CO_2 dans les différents réseaux. Ensuite, l’adsorption des RuNPs dans les différents MOFs est analysée en portant une attention sur les effets de taille et les sites d’adsorption du CO_2 sur ce dernier.

La conclusion du mémoire se trouve au chapitre 5. Une synthèse des travaux, suivie des limitations de la solution proposée et des perspectives sont mises en évidence afin de clore ce travail et de proposer des questions essentielles pour la suite des travaux à effectuer dans le domaine.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre vise à dresser l'état de l'art sur les réseaux organométalliques, en abordant leur synthèse, leur composition, ainsi qu'en explorant en profondeur leurs propriétés géométriques et électroniques. De plus, une analyse détaillée de leurs applications industrielles actuelles et futures est également entreprise. Ensuite, une description de leur rôle dans l'adsorption du CO_2 ainsi que les mécanismes d'adsorption et de méthanisation sont décrits. Pour finir, le rôle des inclusions métalliques et comment ces dernières peuvent être introduites dans les réseaux organométalliques y est explicité.

2.1 Réseaux organométalliques (*Metal-Organic Frameworks*)

Cette section explore la synthèse et la composition des MOFs ainsi que leurs propriétés électroniques et géométriques afin de porter une vue d'ensemble sur leurs applications.

2.1.1 Synthèse et compositions

Le développement de matériaux poreux est essentiel dans une multitude d'applications, telles que des filtres, des éponges, des catalyseurs, etc. Une caractéristique des matériaux poreux est qu'ils sont constitués d'une grande proportion de vide, ce qui fait d'eux des matériaux avec des densités très faibles. Un premier matériau cristallin ayant des propriétés de porosité et de répétition dans l'espace sont les zéolites [22]. Cependant, malgré que ces matériaux ont été grandement étudiés depuis les années 1940, les dimensions des pores les constituants n'atteignaient que rarement des diamètres de 1 ou 2 nm [23]. En 1995, un nouveau type de matériau poreux ; les réseaux organométalliques (*Metal-Organic Frameworks*), a été synthétisé par Yaghi [24]. Les réseaux organométalliques sont une classe de polymères très poreux constitués de noyaux métalliques interconnectés avec des ligands organiques pour former une structure plus ou moins complexe qui peut être en 1D, 2D ou 3D. Les noyaux métalliques sont aussi référencés comme *Secondary-building unit* (SBU) [25]. Le choix du noyau métallique et des ligands organiques pour la composition d'un MOF est primordial, car c'est ce qui va définir la structure et les propriétés de ces derniers. Plusieurs types de SBU peuvent être conçus, c'est pourquoi une nomenclature a été développée pour permettre de les classer. La manière dont les matériaux sont nommés est souvent basée sur une description géométrique de façon à définir les arrangements structuraux des noeuds et des ligands qui les composent. Par exemple, pour le MOF-808, la topologie du noyau est dite spn [26] qui consiste à une

disposition spécifique de nœuds et de connecteurs, formant des motifs répétitifs similaires à ceux du spinelle. La synthèse de ce type de matériau cristallin a eu un impact majeur dans le développement et l'application de structures poreuses. Au cours des dernières décennies, des centaines de milliers de MOFs ont été signalés dans la *Cambridge Structural Database* (CSD) et font l'attention de recherche sérieuse et ambitieuse. L'évolution des MOFs signalée depuis 1995 est montrée à la Figure 2.1.

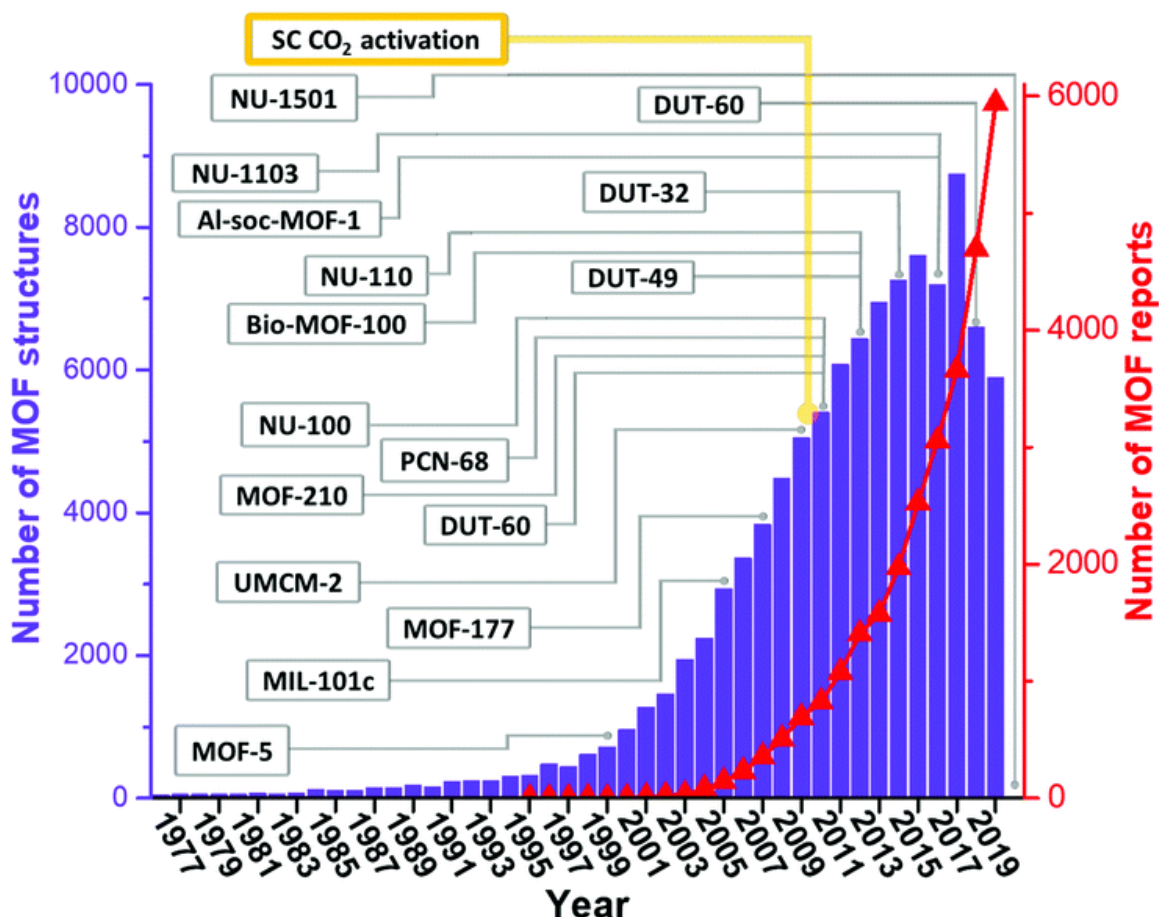


FIGURE 2.1 Nombre de structures MOFs dans la *Cambridge Structural Database* (CSD) et MOFs signalés trouvés dans *Web of Science*, de 1976 à 2019. La première utilisation du séchage au CO_2 supercritique pour activer les MOFs est indiquée en jaune. Reproduit de [27] avec la permission de Royal Society of Chemistry.

Pour continuer, le but ici est de décrire le principe général de la synthèse de ce type de matériaux. Évidemment, il existe une multitude de méthodes pour synthétiser des MOFs [28], mais l'accent sera mis sur les aspects généraux de la synthèse des MOFs étudiés dans le présent travail ; MOF-808 [29], NU-1000 [30] et RE-CU-10 [31, 32].

La synthèse des MOFs est influencée par de multiples facteurs, notamment le temps et la

température de réaction, le choix du solvant, la nature des ions métalliques et des ligands organiques, ainsi que la taille et les caractéristiques structurales des noeuds. La présence de contre-ions et la cinétique de la cristallisation sont également des aspects essentiels, car ils favorisent la nucléation et la croissance des cristaux. Habituellement, la synthèse des MOFs se déroule en phase liquide, où des solutions contenant les ligands et les sels métalliques sont mélangées [28]. Le choix du solvant repose sur plusieurs critères tels que la réactivité, la solubilité et le potentiel d'oxydo-réduction, tout en influençant la thermodynamique et l'énergie d'activation des réactions. Cependant, des solvants tels que l'eau ou le N,N-diéthylformamide ($C_5H_{11}NO$) sont les plus couramment utilisés [28]. L'évaporation lente des solutions réactionnelles est souvent employée pour favoriser la croissance des cristaux de MOFs. De manière générale, les MOFs sont synthétisés dans des conditions solvo(hydro)thermiques, impliquant des températures et des pressions élevées. Toutefois, ces dernières années, d'autres méthodes alternatives telles que les méthodes thermomécaniques, électrochimiques, à micro-ondes et sonochimiques ont été développées [28].

Un processus extrêmement important dans la synthèse des MOFs est la modification post-synthétique [33, 34]. Cette modification permet aux MOFs d'accroître leurs fonctionnalités en permettant l'échange des ligands organiques, des métaux du noyau et même de permettre l'ouverture de sites de coordination. Cela reste assez difficile à faire lors de la synthèse initiale, même en changeant le choix de solvant ou autre, car la sensibilité thermique et chimique ainsi que la réactivité forte des matériaux de réaction rendent difficile la formation du MOF recherché.

Pour commencer, le MOF-808 est un réseau organométallique à base de zirconium (Zr), c'est-à-dire qu'il est composé d'un noyau de Zr ayant la formule chimique $Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_6$, connecté avec six ligands d'acide 1,3,5-benzenetricarboxylic (BTC^{-3}) [29]. Les six autres sites de coordination autour du noyau de Zr sont liés par six ligands formiate ($COOH$). Le MOF-808 est un réseau organométallique très étudié et présente une structure tridimensionnelle caractérisée par une topologie spn dominante, comme mentionné plutôt. Il présente deux types de pores distincts, un de 4.8 Å (présent entre quatre noyaux) et un autre de 18.4 Å. Aussi, il possède une surface totale de 1538.4 m²/g et une très grande porosité, en plus d'être chimiquement et thermiquement stable [35]. Ces caractéristiques font de ce MOF un bon candidat pour la capture et l'utilisation du CO₂. Comme une grande variété de MOFs à base de zirconium, ce MOF a une très grande stabilité dans l'eau [29] et il a grandement été étudié pour une multitude d'applications, mais curieusement, il n'y a qu'assez peu de résultats qui ont été rapportés dans les domaines de capture et de séparation du CO₂ pour ce MOF. Aussi, aucune modélisation multi-échelle n'a été réalisée sur ce MOF pour investiguer sur les limites des modèles dans les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité. Il a été

synthétisé pour la première fois en 2014 par le groupe de Furukawa [29]. La synthèse de ce MOF se fait dans des conditions solvothermiques en chauffant une solution contenant des sels de zirconium, la forme acide du ligand organique BTC et de l'acide formique qui agit comme agent modulateur. La figure 2.2 illustre la structure du MOF après la synthèse achevée.

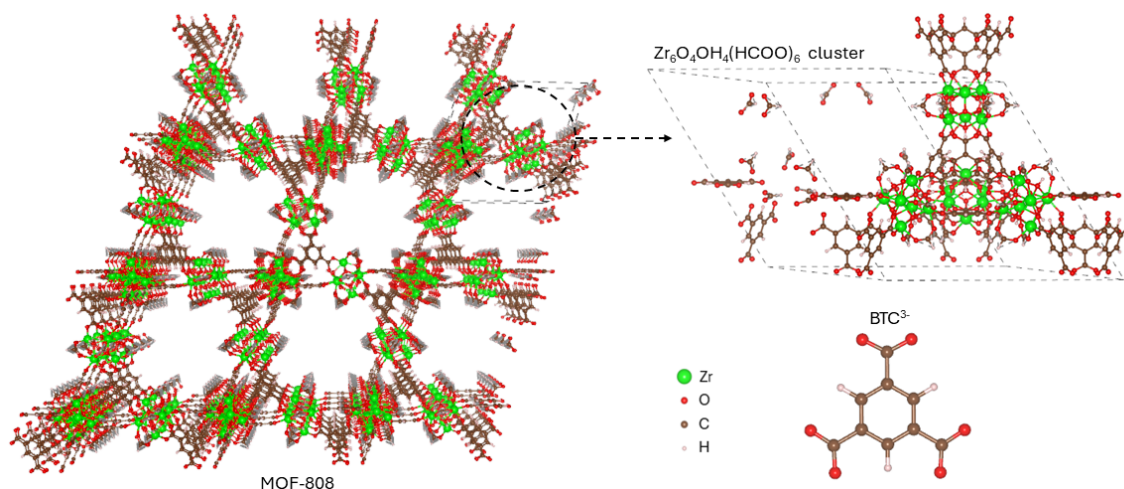


FIGURE 2.2 Structure du MOF-808 après la synthèse [29]

Ensuite, le NU-1000 est aussi un réseau organométallique à base de zirconium qui est très connu dans la littérature [30] et présente une topologie csq. Cette topologie est caractérisée par des noeuds connectés de manière à former un réseau en grille carrée, où chaque noeud se lie à quatre voisins. Ce MOF est composé d'un noyau de zirconium ($[\text{Zr}_6\text{O}_{16}\text{H}_{16}]^{8+}$) connecté avec huit ligands organiques 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene (H_4TBAPy). Les huit autres sites de coordinations autour du Zr sont liés par huit ligands -OH. Il est possible, à l'aide de processus catalytiques, de déloger les ligands -OH pour rendre les sites métalliques plus accessibles. Il présente deux types de pores de 12 Å (micropore) et 30 Å (mésopore). Il possède une surface totale de 2320 m²/g [36] en plus d'une très grande stabilité chimique et thermique [37]. Le NU-1000 est un adsorbant idéal pour de futures améliorations, élargissant ses applications à l'adsorption du CO₂, à la catalyse et au nettoyage des matériaux toxiques grâce à ses sites inoccupés sur les noyaux métalliques de Zr₆. Parmi de nombreux MOFs, le NU-1000 se distingue par sa stabilité dans l'eau, son respect de l'environnement et sa biocompatibilité, ce qui le rend adapté à une large gamme d'applications énergétiques [37]. Il a fait l'étude de la capacité d'adsorption de CO₂ avec des calculs de Monte Carlo Grand Canonique [38]. Néanmoins, ses sites actifs préférentiels n'ont pas été sondés et caractérisés à l'aide de la DFT dans le passé pour le CO₂. Il a été synthétisé pour la première fois en 2013 par le groupe de Mondloch [30]. Le groupe à l'origine de sa synthèse a utilisé une réaction solvothermique d'un mélange de ZrCl₄, du ligand organique et d'acide benzoïque dans un

solvent de diéthylformamide (DEF) pour produire les cristaux. La figure 2.3 présente la structure du MOF après que la synthèse soit terminée.

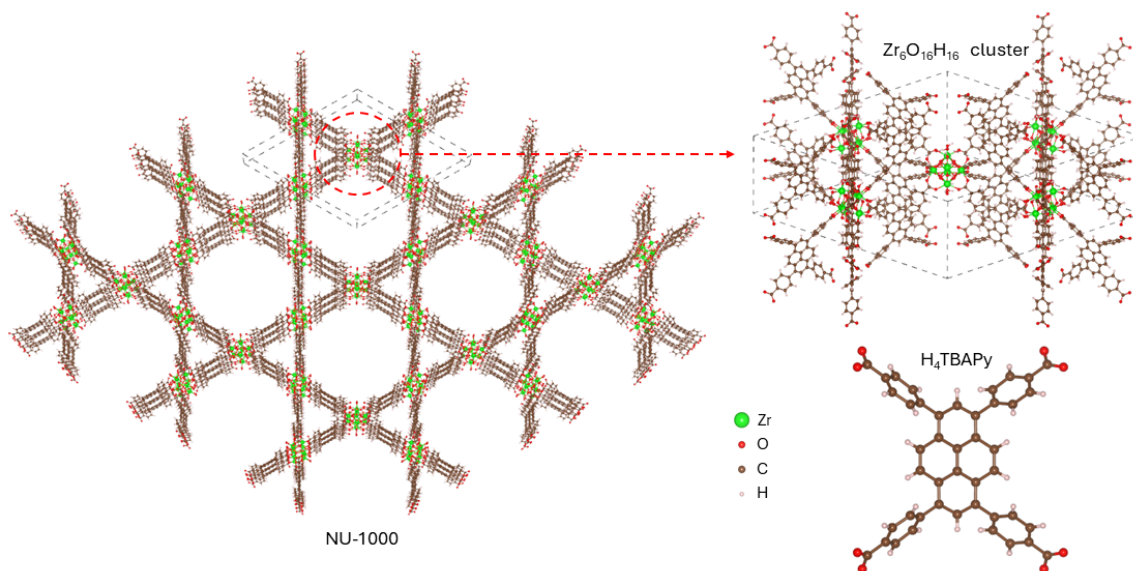


FIGURE 2.3 Structure du NU-1000 après la synthèse [30]

Le RE-CU-10 est un MOF qui a été synthétisé dans le groupe de Howarth à l'Université Concordia en 2021 [31]. RE désigne *rare earth*, car le noyau utilise des ions de terre rare, donc Sc(III), Y(III), mais aussi les 15 lanthanoides. Jusqu'à présent, le groupe a synthétisé une multitude de RE-CU-10 (RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) et présente un caractère topologique shp. Cette topologie se réfère à des structures en forme de cage. Les noyaux métalliques sont composés de 9 atomes (ou 11 pour le Yb et Lu) interconnectés par 12 ligands organiques 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoic acid)pyrene (H_4TBAPy) comme le NU-1000. Le noyau est aussi lié, sur le dessus et en dessous, par des *capping* ligands d'acide acétique, bien qu'il soit difficile de bien caractériser ce ligand expérimentalement. Ce dernier est présent en raison des différents solvants présents lors de la synthèse. Ainsi, ce ligand pourrait être différent d'un endroit à l'autre dans le réseau. La synthèse de ces MOFs change en terme de concentration de réactifs, mais ils ont été obtenus solvothermiquement avec un mélange du ligand organique, du nitrate métallique correspondant, d'eau et d'acide 2-fluorobenzoïque. Il est composé de micropores de 11 Å de diamètre et dispose d'une grande porosité. Il a été utilisé dans la recherche du groupe de Howarth pour l'oxydation photocatalytique et la détoxification d'un émule de moutarde au soufre, le sulfure de 2-chloroéthyle et d'éthyle (2-CEES). Ainsi, il a démontré une grande performance sous oxygène (O_2) et dans l'air, ce qui le compare directement aux meilleurs catalyseurs MOF rapportés pour ce type d'application. De plus, il comporte une surface de $1800\text{m}^2/\text{g}$ et six sites métalliques ouverts (OMS). Une

description sur les OMS est effectuée dans la prochaine section. Ce MOF n'a fait l'étude d'aucune application dans la capture et la valorisation du CO_2 pour le moment, notamment puisque sa synthèse est assez récente. La figure 2.4 montre la structure du MOF une fois la synthèse est complétée.

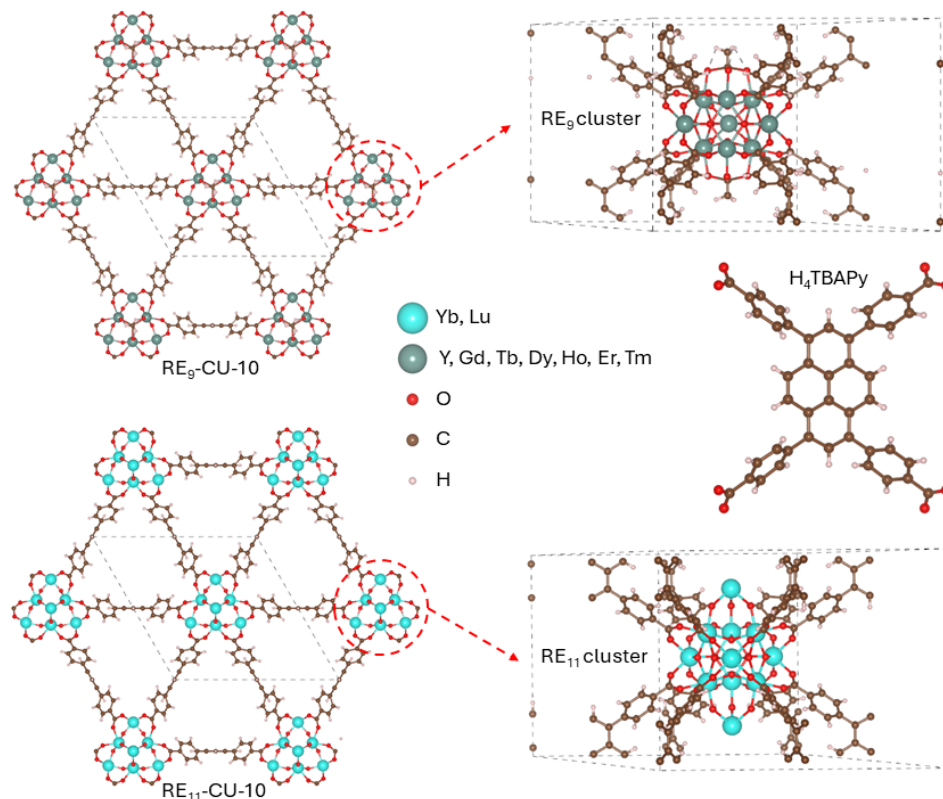


FIGURE 2.4 Structure du RE-CU-10 [31]

2.1.2 Propriétés géométriques et électroniques

Les réseaux organométalliques sont intéressants d'un point de vue géométrique et électronique. En effet, la modification post-synthétique permet la formation de certains sites en modifiant les propriétés géométriques et électroniques des MOFs. Les propriétés recherchées chez un MOF vont évidemment dépendre du contexte d'utilisation, mais les chercheurs seront intéressés par des propriétés géométriques telles que la surface disponible, le volume des pores, le diamètre limite des pores, la densité, la fraction de vide, ainsi que des informations sur la chimie de surface. À l'aide de ces informations, il est possible de tenter de synthétiser (ou par modification post-synthétique) des MOFs en augmentant ou réduisant le diamètre des pores, par exemple. Ces caractéristiques vont modifier la stabilité thermique et mécanique des MOFs ce qui peut être utile pour une variété d'applications.

De plus, les propriétés électroniques des MOFs sont très intéressantes en raison de leur structure modulaire et de la diversité des composants organiques et inorganiques qui peuvent les composer. Les MOFs peuvent exhiber une gamme de comportements électroniques, allant de l'isolant au semi-conducteur, en fonction des ions métalliques et des ligands organiques utilisés. Par exemple, les modifications des ligands organiques (par modification post-synthétique) peuvent ajuster les bandes d'énergie, influençant ainsi la conductivité électronique du matériau [39, 40].

La présence de métaux de transition dans les MOFs peut également introduire des propriétés magnétiques intéressantes, qui sont cruciales pour des applications en stockage d'énergie et en catalyse. La flexibilité structurale des MOFs permet l'incorporation de divers dopants ou l'adsorption de molécules spécifiques, ce qui peut encore moduler leurs propriétés électroniques [17, 41].

Enfin, les propriétés électroniques des MOFs sont fortement influencées par l'environnement chimique dans leurs pores. En effet, l'adsorption de gaz ou de solvants dans les pores du MOF peut altérer la distribution électronique et les propriétés conductrices du matériau, ouvrant la voie à des applications potentielles dans les capteurs chimiques et les dispositifs électroniques.

La plupart des propriétés géométriques et électroniques, telles que la bande interdite, le transport électronique ou les différentes propriétés géométriques évoquées, peuvent être déterminées de manière expérimentale, mais en pratique, ils seront souvent déterminés à l'aide de calculs faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité.

2.1.3 Applications

Comme il a été mentionné, les réseaux organométalliques ont énormément de propriétés intéressantes, ce qui les rend utiles pour une multitude d'applications très variées. En effet, bien que les applications usuelles des MOFs soient pour la capture et la séparation de gaz, il est possible de les utiliser dans des domaines comme la collecte d'eau dans des régions présentant des taux d'humidité très faibles, la catalyse, des applications biomédicales, comme senseurs chimiques et même comme conducteur électronique ou ionique [42].

Aujourd'hui, le principal défi des combustibles gazeux réside dans leur transport, leur stockage et leur conversion, qui demandent souvent des conditions d'exploitation complexes et un coût énergétique élevé. Le développement de matériaux poreux pour les systèmes de stockage de gaz par adsorption dans des conditions modérées représente une alternative prometteuse. Grâce à leur grande porosité, stabilité et dimension de pore ajustable, les MOFs

représentent le meilleur candidat pour ce type d'application. La première approche pour l'adsorption sélective de molécules de gaz spécifiques à partir d'un mélange consiste à modifier la composition du réseau et, par conséquent, la porosité des MOFs. Cependant, les molécules gazeuses ont souvent des formes et des tailles très similaires, rendant cette tâche difficile. Par conséquent, d'autres modifications des MOFs, comme l'ajustement des ligands, sont nécessaires pour améliorer l'affinité pour un adsorbant particulier. De plus, les noeuds métalliques peuvent jouer un rôle crucial dans la sélectivité de l'adsorption de différents gaz. Un avantage de cette grande sensibilité et sélectivité, c'est l'utilisation des MOFs comme senseurs chimiques. Leur nature poreuse, leur grande surface interne et leurs pores adaptables, leur permettent une absorption élevée, même à de faibles concentrations, ce qui se traduit par une réponse rapide et prononcée du capteur.

Les MOFs sont aussi utilisés pour la collecte d'eau dans des zones géographiques avec des taux relatifs d'humidité (RH) très faibles tout en libérant les molécules d'eau avec une énergie très faible. Le MOF-808, par exemple, a été initialement étudié pour ce type d'application et il a été possible d'obtenir 8.66 litre d'eau par kilogramme de MOFs par jour dans des régions relativement humides ($P/P_0 = 0.36$) [29]. Certains MOFs ont des capacités d'adsorption relativement élevées même avec des taux d'humidité d'environ 10% ce qui fait de ces matériaux des candidats de choix pour la collecte d'eau dans des régions désertiques.

Aussi, les MOFs sont couramment utilisés comme catalyseurs hétérogènes, soit sous forme de solides vierges (ou dit *pristine*), soit après modification post-synthétique. La méthode la plus simple consiste à exploiter les noeuds métalliques des MOFs, lorsque des sites de coordination ouverts sont disponibles autour de ce dernier. Les ligands organiques peuvent également servir de sites catalytiques. En plus de leur activité catalytique intrinsèque, les MOFs sont largement utilisés comme matrices pour l'encapsulation de sites catalytiques supplémentaires, tels que des nanoparticules métalliques ou des enzymes, grâce à la conception flexible de leurs pores.

En plus de toutes ces applications, les MOFs ont été utilisés dans des applications biomédicales telles l'administration de médicaments, l'imagerie, des applications de photothérapie et de radiothérapie [43–45].

Finalement, ces réseaux semblent être de très bons candidats dans les domaines de transport électroniques et ioniques. En effet, plusieurs paramètres vont faire en sorte de modifier la conductivité d'un MOF, tels que le choix des ligands, des métaux et la porosité. Il est donc possible d'utiliser les MOFs comme composantes dans les batteries [46], les supercondensateurs [47], les piles à combustibles [48] ou autres types de dispositifs [49, 50] électroniques.

2.2 Adsorption de CO₂

Cette section examine en détail l'adsorption spécifique du CO₂ dans les MOFs, en expliquant le rôle des réseaux organométalliques et les mécanismes d'adsorption impliqués. Elle présente également un aperçu de la conversion du CO₂ en méthane, ainsi que l'introduction de nanoparticules métalliques dans les réseaux pour favoriser cette réaction.

2.2.1 Rôle des MOFs dans le mécanisme d'adsorption

Comme il a été discuté, les réseaux organométalliques sont de très bons candidats pour la capture et l'utilisation de gaz. La capture du CO₂ a fait l'objet d'énormément de recherches au cours des dernières années, car il s'agit d'une étape cruciale pour se diriger vers une économie circulaire. Les MOFs jouent un rôle très important dans l'adsorption du CO₂ grâce à leurs nombreuses propriétés. Tout d'abord, le CO₂ peut se lier à de nombreux sites de plusieurs façons différentes dans des matériaux poreux. Les interactions entre le MOF et le CO₂ sont souvent qualifiées d'interactions faibles. Autrement dit, le CO₂ va plutôt s'adsorber par des processus de physisorption à la surface des MOFs dû aux interactions de type van der Waals. Les MOFs se démarquent notamment pour leur grande capacité d'adsorption à faible pression. Par exemple, HKUST-1 est un MOF à base de cuivre synthétisé par le laboratoire de Chong Chen [51] qui donne de relativement grandes adsorptions de dioxyde de carbone de 4.16 mmol/g à température pièce à 1 bar [52]. De plus, un avantage qu'ont les réseaux organométalliques est qu'il est possible de les concevoir avec des caractéristiques spécifiques telles que des sites métalliques ouverts (ou *Open Metal Site*), des sites basiques de Lewis (LBS) et/ou des ligands avec des groupes fonctionnels polaires. L'interaction de la molécule avec ces différents sites augmente rapidement les capacités d'adsorption d'un MOF et la sélectivité de ce dernier vis-à-vis d'autres molécules, telles que le diazote (N₂) ou l'eau (H₂O).

Un site métallique ouvert (*Open Metal Site* ou OMS) dans un MOF est un site de coordination métallique qui n'est pas entièrement saturé par les ligands. En d'autres termes, il s'agit d'un ion métallique au sein du réseau MOF qui possède des sites de coordination disponibles pour interagir avec d'autres molécules ou ions. Ces sites ouverts se forment généralement après la synthèse du MOF, souvent par l'élimination de molécules de solvant ou de ligands de coordination faibles qui occupaient initialement ces positions. Les OMS sont particulièrement importants, car ils peuvent interagir fortement avec les molécules adsorbées, comme le CO₂, augmentant ainsi la capacité d'adsorption et la sélectivité du MOF. Cependant, il est important de mentionner que généralement, les gaz très polaires comme l'eau (H₂O) auront

une plus grande affinité que le CO_2 pour ces sites. Les OMS peuvent également servir de sites catalytiques, facilitant diverses réactions chimiques grâce à leur capacité à lier et activer les molécules réactives. La présence de ces sites ouverts peut ainsi grandement améliorer les performances des MOFs dans des applications telles que la capture de gaz, la séparation de mélanges gazeux et la catalyse hétérogène. Ce type de site est souvent utile comme site d'acide de Lewis (LAS) qui coordonnent avec le CO_2 augmentant ainsi son affinité, notamment à basse pression. Pour comprendre le mécanisme d'adsorption de CO_2 sur ce type de site, des simulations DFT, des expériences de diffraction neutronique sur poudre et de résonance magnétique nucléaire ont été réalisées [53–55]. Avec ces études, il a été possible de comprendre qu'en général, les molécules de dioxyde de carbone interagissent avec les OMS de manière linéaire ou frontale, par le biais d'un don de paires d'électrons solitaires [53]. Malgré que ces interactions soient assez fortes d'un point de vue énergétique, les angles intramoléculaires du CO_2 ne sont que faiblement modifiés, ainsi la molécule ne perd pas son caractère linéaire. Les simulations DFT indiquent que l'adsorption du CO_2 sur les sites métalliques ouverts reste principalement de nature physisorptive [54]. Cela diminue la pénalité énergétique liée à la régénération de l'adsorbant qui est un aspect crucial dans la capture du CO_2 et améliore également la cinétique d'adsorption dans les MOFs. Un exemple visuel de la formation d'un site OMS est montré à la Figure 2.5.

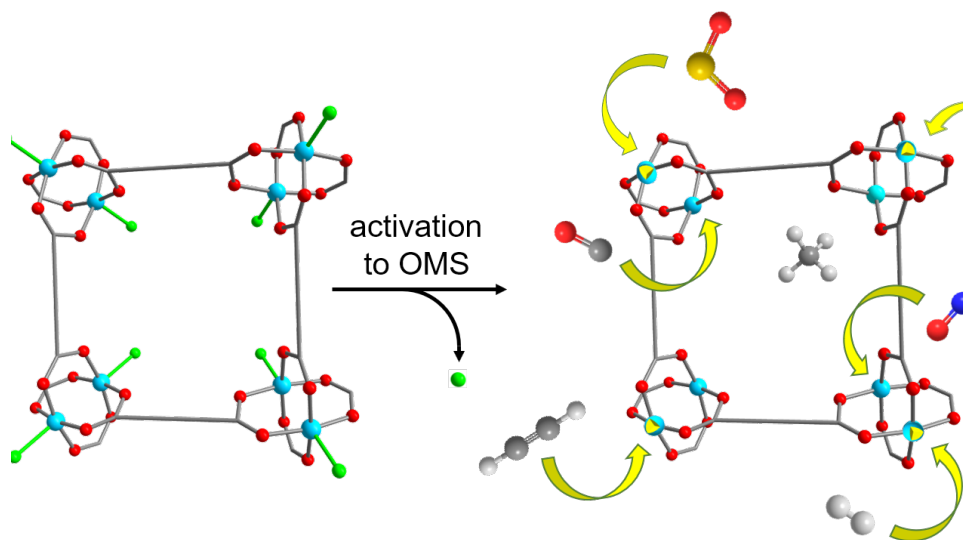


FIGURE 2.5 Exemple d'activation d'un site métallique ouvert (OMS) pour l'adsorption de gaz. Reproduit de [56] avec la permission de Royal Society of Chemistry.

Si l'utilisation de sites métalliques ouverts (OMS) basés sur des unités de construction secondaires (SBU) a montré des résultats prometteurs en termes de capacité d'adsorption et de sélectivité pour la capture du CO_2 , les ligands organiques, un autre composant crucial

des MOFs, peuvent également renforcer ces propriétés. Par exemple, l'intégration de ligands organiques contenant des sites basiques de Lewis (LBS) dans les MOFs a démontré une amélioration significative de leur affinité de liaison pour le CO_2 . L'idée est l'ajout de ligands organiques contenant des sites LBS, tel que l'incorporation d'amines sur ces derniers, par exemple. Bien que l'incorporation de sites basiques de Lewis dans les MOFs soit une stratégie efficace, les interactions entre les MOFs et le CO_2 restent principalement de nature mono-site, ce qui peut entraîner une affinité relativement faible du réseau pour le CO_2 et une réversibilité limitée [57]. Une approche alternative consiste à concevoir des MOFs avec des pores contenant de multiples LBS. La synergie entre ces sites basiques peut doter les MOFs résultants d'une affinité de liaison élevée, d'une sélectivité accrue et d'une adsorption réversible du CO_2 .

Pour les MOFs synthétisés sans sites basiques de Lewis (LBS), l'ajout d'autres groupes fonctionnels polaires tels que $-\text{Cl}$, $-\text{F}$, $-\text{OH}$, SO_3 ou $-\text{COOH}$, par exemple, sur les liaisons organiques peut également améliorer leur capacité de capture du CO_2 . Cette amélioration repose sur les interactions entre le dipôle du groupe fonctionnel polaire et le quadrupôle du CO_2 [58]. Généralement, deux méthodes sont utilisées pour synthétiser ces MOFs portant des groupes fonctionnels polaires. La première méthode consiste en la synthèse directe des MOFs en utilisant des agents de liaison fonctionnalisés [59,60]. Une autre stratégie consiste à dévier de la chimie métal-carboxylate traditionnellement utilisée dans la synthèse des MOFs pour introduire des groupes fonctionnels polaires dans les pores des MOFs. Cette stratégie permet une grande capacité d'adsorption du CO_2 dans les MOFs en plus d'assurer une grande sélectivité vis-à-vis du N_2 , par exemple [61].

En plus de toutes ces modifications qui peuvent être apportées, directement lors de la synthèse ou par modification post-synthèse, la propriété des réseaux organométalliques d'avoir des dimensions de pores contrôlables et un réseau flexible aide grandement pour l'adsorption de CO_2 . En raison du diamètre cinétique relativement petit du CO_2 (3.3 Å), les micropores sont généralement plus efficaces que les mésopores ou les macropores pour améliorer la capacité d'absorption et la sélectivité du CO_2 . Cela est dû aux augmentations des interactions entre la molécule et les parois du pore et au confinement du CO_2 qui peut conduire à un environnement thermodynamique plus favorable à l'adsorption de ce dernier. Autrement dit, l'énergie d'interaction accrue dans les micropores peut rendre l'adsorption plus favorable d'un point de vue énergétique par rapport aux pores plus larges où ces interactions sont plus faibles et moins fréquentes. Lors de l'application des MOFs à la capture du CO_2 , une sélection minutieuse des sels métalliques et des liaisons organiques permet la formation d'une large gamme de tailles de pores adaptées à l'optimisation de l'adsorption du CO_2 . Pour donner un exemple, un MOF avec des ultra-micropores de 3.5 et 4.8 Å nommé $\text{Ni}-(4\text{-pyridylcarboxylate})_4$ a été reporté,

car il offre une très grande capacité d'adsorption [62]. En effet, des simulations Monte-Carlo Grand Canonique ont été réalisées sur ce dernier pour obtenir les isothermes d'adsorption. Ceux-ci ont prédit une capacité de 8.2 mmol/g à 10 bars et 298 K qui correspond avec leurs valeurs expérimentales. En plus de garantir une grande capacité, ce dernier est très sélectif par rapport au H_2 , même que ça soit à basse ou à haute pression. Aussi, comme mentionné plus haut, les réseaux ont une structure flexible. En effet, des propriétés environnementales, telles que la pression ou la température, permettent aux MOFs d'effectuer des transformations structurales qui peuvent conduire à l'adsorption du CO_2 . Ce phénomène peut ainsi se traduire par une augmentation significative de la capacité d'adsorption du CO_2 . Ce comportement dicté par la flexibilité des MOFs, qui est associé à la souplesse des critaux poreux, présente un "effet de respiration" [63,64]. La flexibilité structurale des MOF peut également résulter de l'inclusion d'éléments de liaison organiques qui réagissent à des stimuli externes, tels que la lumière [65,66].

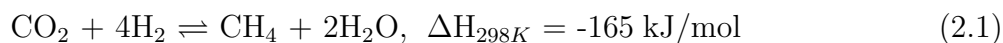
En somme, les réseaux organométalliques peuvent être utilisés de plusieurs manières afin de favoriser l'adsorption de CO_2 pour une variété d'applications telles que la capture, la séparation ou encore la catalyse. Celle qui nous intéresse est la conversion de ce dernier en méthane et il s'agit du sujet de la prochaine sous-section. Les sites d'adsorption du CO_2 sur les MOFs sont variés et ne se limitent pas seulement à ceux évoqués, mais ces derniers sont ceux les mieux répertoriés pour favoriser l'adsorption de ce gaz. Il est important de rappeler que le processus d'adsorption du CO_2 sur les réseaux poreux est la physisorption et que les interactions impliquées sont des interactions de type van der Waals. Évidemment, la molécule peut s'adsorber sur des sites non spécifiques du réseau par condensation dépendant des échanges de charge et des interactions du site.

2.2.2 Conversion en méthane

La conversion du CO_2 en méthane a fait l'objet de beaucoup de recherches au cours des dernières années [9]. Les demandes en énergie augmentent d'année en année et l'utilisation d'énergie renouvelable sans relâchement de gaz à effet de serre est aujourd'hui une priorité mondiale. Dans ce sens, l'utilisation de technologies, telles que Power-to-gas (P2X) [67] qui convertit l'électricité excédentaire en méthane pour le stockage de l'énergie par la réaction de Sabatier ($4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$) [68] s'avère très intéressante. Les matières premières du processus de méthanisation comprennent l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau à partir de cellules d'électrolyse à oxyde solide, par exemple, et le CO_2 capturé à partir des gaz de combustion, de la biomasse ou d'autres ressources contenant du carbone. La production d'électricité à partir de gaz, associée à la technologie de capture du carbone, constitue donc

une solution prometteuse pour lutter contre le changement climatique dû aux émissions de gaz à effet de serre. Ainsi, il est important de comprendre le processus de conversion du CO_2 en méthane pour une éventuelle méthanisation en utilisant des réseaux poreux tels que les MOFs.

La méthanisation du CO_2 consiste en l'hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone en méthane. Cette conversion a été grandement étudiée et plusieurs questions ont été relevées concernant le mécanisme de conversion : Quels sont les intermédiaires réactionnels ? Quelles sont les étapes limitantes et élémentaires de la réaction ? Le problème de cette réaction, c'est qu'elle est très exothermique et donc limitée par la thermodynamique. Pour pallier cette problématique, l'utilisation d'un catalyseur est cruciale pour le processus de méthanisation. En effet, la réaction va être grandement influencée par ce dernier, en plus de permettre une sélectivité. Les catalyseurs les plus couramment utilisés pour la méthanisation du CO_2 sont les catalyseurs Ni [69–72], Co [73] et Ru [74–76], les catalyseurs Ru étant les plus actifs [77,78]. En plus du métal actif, le support pour la méthanisation est très important. Un support assez commun est l'utilisation des oxydes métalliques [79] ayant de très grandes surfaces accessibles, tels que l'alumine (Al_2O_3) ou la silice (SiO_2) [80]. Aussi, l'étude de l'hydrogénation du CO_2 dans des matériaux poreux [81,82], tels que les zeolites, même si l'hydrogénation du CO a été beaucoup plus examinée que la méthanisation du CO_2 [83,84].



Tout d'abord, il y a deux catégories de chemins possibles pour la réaction de méthanisation. La première est la voie d'accès associative et la deuxième est la voie d'accès dissociative. L'équation 2.1 est l'équation de Sabatier et décrit la réaction exothermique et réversible de la méthanisation. Le processus associatif suggère que le CO_2 s'adsorbe de façon associative avec un atome d'hydrogène en formant des intermédiaires oxygénés qui sont par la suite hydrogénés pour former du CH_4 . L'autre mécanisme implique d'abord une dissociation du CO_2 en CO et O suivie d'une hydrogénation en CH_4 . Une représentation schématique de ces deux processus est montrée à la Figure 2.6

Pour ce qui est du processus associatif, des techniques expérimentales et théoriques telles que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier in situ (FTIR) ou encore la DFT ont été utilisées pour supporter ce mécanisme. Pour donner un exemple, dans leur étude computationnelle, le groupe de Pan et *al.* ont utilisé la DFT pour calculer l'énergie d'activation pour les voies associative (intermédiaire formate) et dissociative (intermédiaire carbonyle) de la méthanisation du CO_2 sur un catalyseur Ni-alumine [86]. Ils ont découvert que la présence d'hydroxyles en surface favorisait la voie dissociative. En l'absence d'hydroxyles, l'intermé-

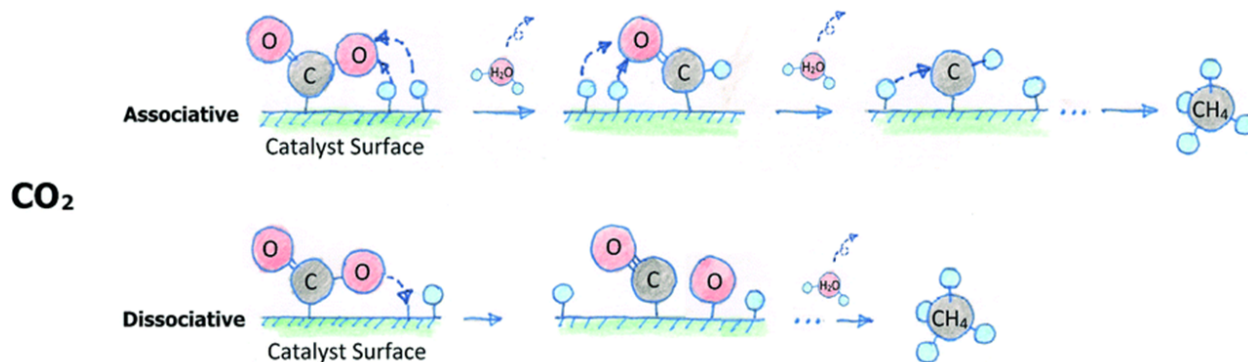


FIGURE 2.6 Représentation schématique de la méthanisation du CO₂ par voie associative et dissociative. Reproduit de [85] avec la permission de Royal Society of Chemistry.

diaire formiate est devenu prédominant pour la production de méthane, avec une énergie d'activation plus élevée. Aussi, le groupe d'Akamaru et *al.* a étudié, à l'aide de calcul DFT, la méthanisation du CO₂ sur une surface de Ru-TiO₂ dans un processus dissociatif [87]. Ils ont ainsi constaté que le CO₂ adsorbé se dissocie initialement en CO et en oxygène sur la surface. Ce résultat est cohérent, car des observations expérimentales isotopiques et infrarouges les confirment [88]. La méthanisation ultérieure de l'intermédiaire carbonyle se déroule par une voie assistée par l'hydrogène, impliquant l'intermédiaire formyle (CHO). Ainsi, beaucoup d'efforts sont mis de l'avant afin de déterminer les intermédiaires de réactions pour ainsi déterminer les processus limitant des mécanismes et ainsi favoriser la production de méthane.

Pour revenir au rôle des MOFs dans ce contexte, l'utilisation de catalyseurs est toujours nécessaire pour le processus de méthanisation, mais l'idée serait d'utiliser les MOFs comme matériaux à double fonction pour la capture et la valorisation du CO₂ sur des sites actifs spécifiques par l'introduction de nanoparticules métalliques. En effet, comme il a été discuté plus haut, les réseaux organométalliques sont très utiles pour l'adsorption de CO₂ et la catalyse. Malgré cela, la recherche sur les MOFs pour la méthanisation du CO₂ est assez limitée. Le UiO-66 est un MOF à base de zirconium [89], comme le MOF-808 et le NU-1000, et a été utilisé pour ce type d'application. En effet, le groupe de Lippi et *al.* a dopé ce MOF avec des nanoparticules de Ru afin de le transformer en un catalyseur très actif pour la méthanisation [90]. Les approches d'inclusion de nanoparticules métalliques dans les MOFs seront discutées dans la prochaine sous-section. Ce nouveau catalyseur a pu atteindre une conversion de CO₂ de 96% et une sélectivité de CH₄ de 99%. Des simulations DFT ont permis d'évaluer l'interaction entre l'atome de Ru et le noyau (SBU) du UiO-66 pour déterminer que le catalyseur final était constitué d'un mélange de nanoparticules de Ru supportées par des nanoparticules de ZrO₂ à la fois monocliniques et tétragonales.

Aussi, certaines études théoriques ont tenté de déterminer les étapes de méthanisation au sein des MOFs en introduisant un deuxième atome de métal pour former un nouveau site métallique autour des noyaux SBU de certains d'entre-eux, comme le MOF-808 [91]. Le groupe de Liu et *al.* a effectué une étude théorique des mécanismes et de la cinétique de l'hydrogénation du CO₂ sur une série de catalyseurs métalliques à atome unique encapsulés dans le MOF-808. Les modèles que le groupe a utilisés, sont désignés comme M^{II}-MOF-808 (où M^{II} = Cu^{II}, Fe^{II}, Pt^{II}, Ni^{II} et Pd^{II}), ont été analysés à l'aide de calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ainsi, à la lumière de leurs résultats, leur travail présente une nouvelle perspective de conception de catalyseurs métalliques à atome unique encapsulés dans ce MOF. Ils ont pu montrer une activité et une stabilité élevées pour l'hydrogénation du CO₂ en méthane. Cependant, l'implémentation d'atome métallique unique reste, en pratique, une tâche complexe spécialement en caractérisation. C'est pourquoi une approche utilisant des agrégats (*cluster*) de métaux semble plus réaliste et représentative.

2.2.3 Inclusion de nanoparticules métalliques

Les catalyseurs et les supports sont essentiels pour la méthanisation du CO₂. L'introduction de nanoparticules métalliques à l'intérieur de complexes organométalliques reste une tâche assez difficile expérimentalement, mais pas impossible. Les simulations DFT par exemple, permettent d'étudier le système directement. Cependant, il est important de comprendre comment les inclusions peuvent se réaliser et comment les nanoparticules s'agglomèrent entre elles pour être en mesure de produire des modèles simulés cohérents.

Expérimentalement, deux approches sont possibles; *Top-Down* et *Bottom-Up* [92]. L'approche *Top-Down* ou post-synthèse consiste tout d'abord à synthétiser le MOF comme il le serait initialement. Ensuite, les nanoparticules précurseurs synthétisées séparément peuvent être encapsulées à l'intérieur des pores du MOF par réduction et diffusion. Par la suite, à l'intérieur des pores, les nanoparticules métalliques peuvent interagir entre elles pour former des agrégats (*cluster*) de plus grande taille. La taille des nanoparticules ainsi formée, va grandement être limitée par la dimension des pores du MOF. Ainsi, les agrégats métalliques seront composés, tout au plus, d'une dizaine d'atomes. L'approche *Bottom-up* ou présynthèse, pour sa part, consiste à former les agrégats de nanoparticules de taille choisie en premier, et puis à former le MOF autour de ces agrégats de nanoparticules métalliques. Cette approche permet un meilleur contrôle de la taille et de la forme des nanoparticules, en plus de permettre de contrôler la construction de l'interface métal-support. Cependant, l'encapsulation de nanoparticules par cette méthode entraîne un certain risque, car il est presque assuré que le MOF synthétisé comportera des défauts. Certains défauts peuvent au final s'avérer avantageux

pour la capture et la méthanisation éventuelle du CO_2 , mais il est important de prendre en compte que la stabilité des MOFs peut être grandement affectée. Il y a donc un compromis entre le nombre de défauts et la stabilité des MOFs. Les deux approches sont montrées à la Figure 2.7 pour l'exemple du RE-CU-10 qui a été décrit à la section 2.1.1.

En somme, l'encapsulation de nanoparticules métalliques à l'intérieur de réseaux organo-métalliques n'est pas une tâche simple, mais essentielle pour la méthanisation du CO_2 . Les résultats expérimentaux peuvent donner des informations sur la structure et comment les agrégats vont se former à l'intérieur des parois du MOF. Ainsi, avec des calculs utilisant la DFT, il est possible d'explorer les interactions entre ces agrégats et le réseau. Ensuite, l'interaction entre le CO_2 et ces nanoparticules à l'intérieur du support peut être élucidée pour déterminer les étapes limitantes de la conversion du CO_2 en méthane. Actuellement, aucune étude d'adsorption de CO_2 utilisant la DFT n'a été réalisée sur le NU-1000 ni sur la série RE-CU-10 en vue d'une éventuelle méthanisation. De plus, aucune modélisation multi-échelle ni caractérisation complète des sites d'adsorption n'a été effectuée pour le MOF-808. Tous ces MOFs sont connus pour leur grande stabilité chimique et thermique, des propriétés essentielles pour une méthanisation future du CO_2 . Dans cette optique, le présent mémoire vise à mettre en lumière les caractéristiques et le rôle des adsorbants en déterminant et en caractérisant les sites actifs de la molécule de CO_2 dans ces matériaux. Les avancements réalisés dans cette étude s'inscrivent dans l'objectif à long terme de développer une voie alternative efficace et rentable pour valoriser le CO_2 .

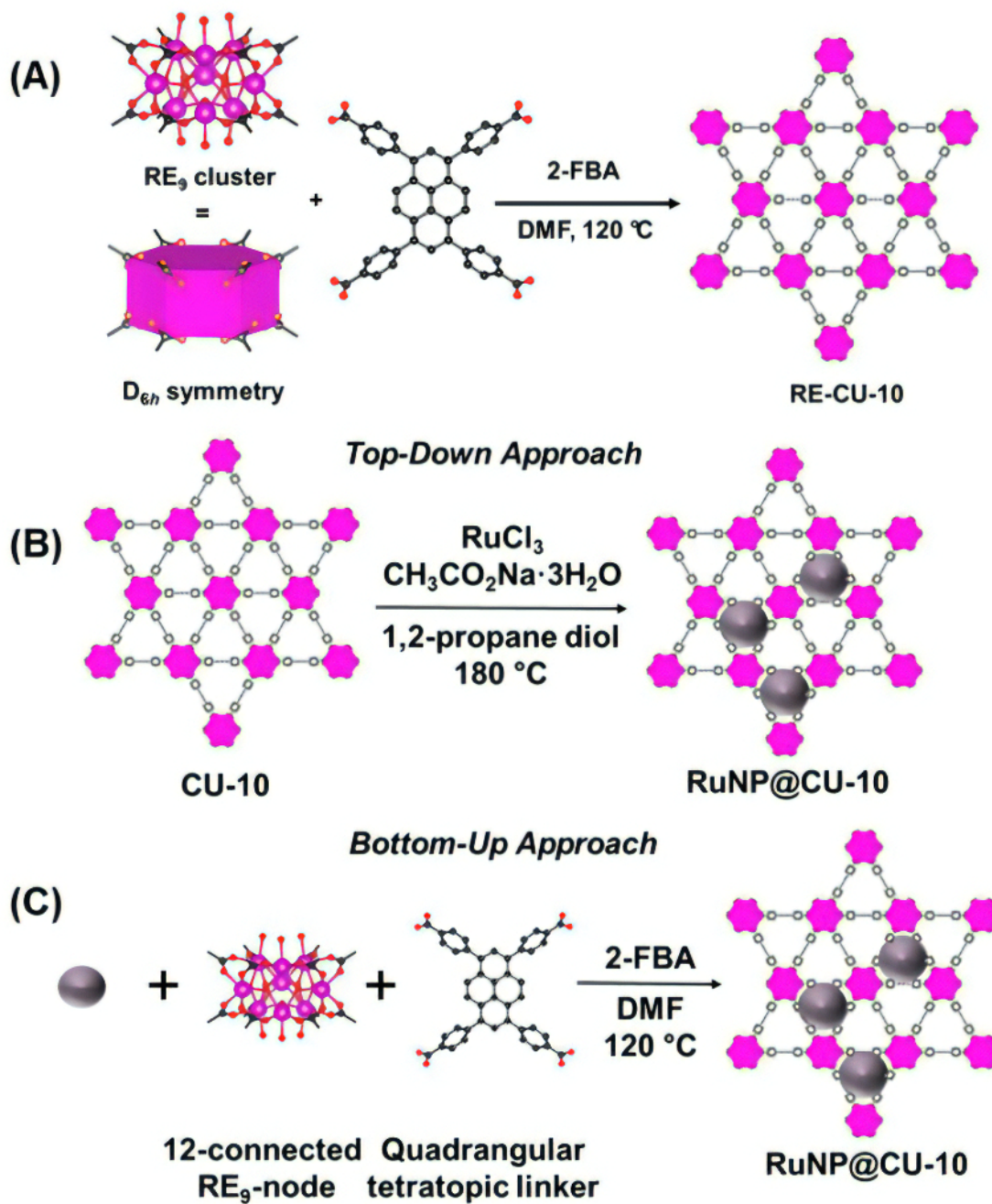


FIGURE 2.7 (A) Synthèse du RE-CU-10. (B) Synthèse du RE-CU-10 encapsulé de nanoparticules de ruthénium par l'approche *Top-Down*. (C) Synthèse du RE-CU-10 encapsulé de nanoparticules de ruthénium par l'approche *Bottom-up*. Figure réalisée et reproduit avec la permission de Ashlee Howarth.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

Le présent chapitre vise à définir les outils de calcul qui ont été utilisés pour produire les résultats présentés dans ce mémoire. D’abord, une revue de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est détaillée. La description de l’implantation de la DFT dans le programme Siesta est ensuite abordée pour détailler la méthodologie utilisée, les traitements ultérieurs effectués, ainsi que la construction des modèles de MOFs. Ensuite, une description théorique des simulations Monte Carlo en ensemble grand canonique est présentée, incluant les modèles de MOFs utilisés, les champs de force exploités, et la définition des adsorbants.

3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Cette section a pour but de décrire le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode de modélisation est grandement utilisée en science des matériaux afin d’étudier la structure électronique de grands systèmes d’atomes dans des temps tout à fait acceptables. Les méthodes Thomas-Fermi [93] et Hartree-Fock-Slater [94] peuvent être considérées comme les précurseurs de la théorie de la fonctionnelle de la densité moderne. Alors que ces approches antérieures sont intrinsèquement approximatives, la DFT moderne est, en principe, exacte. La théorie de la fonctionnelle de la densité trouve son origine dans un article fondateur de P. Hohenberg et W. Kohn, publié en 1964 [95], qui démontrait que l’énergie totale d’un système peut être représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$, notée $E=E[n(\mathbf{r})]$. Bien que la forme exacte de $E[n(\mathbf{r})]$ reste inconnue, Kohn et Sham ont ensuite développé une méthode pour résoudre ce problème en construisant une équation de type Schrödinger qui concerne un seul électron dans un cadre de champ moyen. À partir de la structure électronique des matériaux, plusieurs propriétés peuvent être calculées, telles que des propriétés optiques, structurales, mécaniques, etc. Ainsi, cette section explore les théorèmes de Hohenberg et Kohn et pose ensuite les équations de Kohn-Sham.

3.1.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

L’élément clé de tous systèmes quantiques est la formulation de l’Hamiltonien afin de résoudre l’équation de Schrödinger 3.1. La solution de cette équation peut ensuite être utilisée pour déterminer des observables. Cependant, la résolution de l’équation de Schrödinger est relativement complexe à résoudre, même pour des atomes uniques de plusieurs électrons, car la fonction d’onde contient $3N$ variables (N = nombre d’électrons) en trois dimensions. Ainsi,

la quantité de stockage de données pour des systèmes de plusieurs centaines d'atomes est tout simplement impensable.

$$\hat{H}\Psi = (\hat{T}_e + \hat{T}_{ions} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-ions} + \hat{V}_{ions-ions}) \Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

T_e est l'énergie cinétique des électrons, T_{ions} est l'énergie cinétique des noyaux, $V_{e-ions}(\mathbf{r})$ est le potentiel exercé sur les électrons par les noyaux, V_{e-e} est le potentiel d'interaction entre les électrons et $V_{ions-ions}$ est le potentiel d'interaction entre les noyaux. Il est possible de définir plus clairement une formulation non relativiste de l'Hamiltonien d'un matériau à plusieurs électrons dans lequel les noyaux sont approximés comme étant fixes à leur position, car leur mouvement est négligeable par rapport à celui des électrons (approximation de Born-Oppenheimer), qui peut être décrite à partir de l'équation 3.2. Cette approximation enlève le terme d'énergie cinétique des noyaux de l'équation et mène à une constante pour le terme du potentiel d'interaction entre les noyaux. En effet, la masse des noyaux étant de trois ordres de grandeur plus grande que celle des électrons, de la perspective des électrons, les noyaux sont statiques, et de la perspective des noyaux, la position des électrons change instantanément. Ce constat permet d'appliquer l'approximation de Born-Oppenheimer sans faire d'erreur.

$$\hat{H} = - \sum_i \frac{\hbar}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i \sum_{k>i} \frac{Z_i Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (3.2)$$

Le premier terme de l'Hamiltonien représente l'énergie cinétique des électrons (T_e), le deuxième le potentiel de répulsion électrons-électrons (V_{e-e}) et le troisième terme le potentiel d'attraction électrons-noyaux $V_{e-ions}(\mathbf{r})$. Ce terme étant, en d'autres mots, défini par le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ agissant sur un seul électron pour chaque électron. Le dernier terme représente le potentiel de répulsion ions-ions $V_{ions-ions}$ qui reste constant avec l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans cette équation, m_e est la masse des électrons, \hbar est la constante de Planck réduite, Z est le numéro atomique, \mathbf{R} est le vecteur de position d'un ion k , \mathbf{r} est le vecteur de position d'un électron i et $\nabla_{r_i}^2$ est l'opérateur Laplacien.

Ainsi, la solution de cette équation requière des approximations et, historiquement, l'approximation de Hartree ou de Hartree-Fock ont été utilisées. La DFT choisit une approche nouvelle pour l'époque pour aborder la résolution de cette équation sans effectuer d'approximation. En effet, elle se base sur la densité électronique $n(\mathbf{r})$ qui est seulement une fonction de trois variables au lieu de la fonction d'onde qui est une fonction de $3N$ variables.

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Les piliers fondateurs de la DFT reposent sur deux théorèmes ; les théorèmes de Hohenberg et Kohn [95]. Le premier théorème stipule que pour tout système de particules soumis à un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, ce potentiel est déterminé de manière unique, à une constante près, par la densité de particules à l'état fondamental $n(\mathbf{r})$. Autrement dit, le premier théorème implique qu'en principe, la densité de l'état fondamental suffit à déterminer l'ensemble du système. En effet, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ fixe le Hamiltonien, qui à son tour détermine la fonction d'onde.

Pour sa part, le deuxième théorème nous dit qu'une fonctionnelle universelle pour l'énergie en terme de densité $E[n(\mathbf{r})]$ peut être définie pour tout potentiel externe. De ce fait, l'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale globale de cette fonctionnelle et la densité qui minimise l'énergie totale est la densité exacte de l'état fondamental. Ce théorème permet alors de résoudre le problème en utilisant une densité électronique d'essai et en itérant de manière auto-cohérente pour faire converger l'énergie vers une valeur minimale. La fonctionnelle décrite par ce théorème est la fonction d'énergie totale définie par :

$$E[n(\mathbf{r})] = \hat{T}[n(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-e}[n(\mathbf{r})] + \hat{V}_{e-ions}[n(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ions-ions} \quad (3.4)$$

3.1.2 Équations de Kohn-Sham et résolutions

Maintenant que les théorèmes sont posés, il est possible de trouver une solution en pratique. Bien que les théorèmes de Hohenberg-Kohn définissent une fonctionnelle pour l'énergie totale qui dépend uniquement de la densité électronique, la forme exacte de cette fonctionnelle n'est pas connue sans impliquer explicitement la fonction d'onde à plusieurs corps. Pour résoudre ce problème, Kohn et Sham ont proposé une approche qui remplace le problème complexe des nombreux corps par un problème de particules indépendantes qui produit la même densité de l'état fondamental. De cette façon, la construction du système sans interaction dépend de deux hypothèses : l'existence d'un système sans interaction qui a le même état fondamental que l'état fondamental du problème à plusieurs corps qui nous intéresse. Deuxièmement, l'Hamiltonien du système sans interaction doit avoir l'opérateur de quantité de mouvement de particule indépendant usuel et les électrons doivent être soumis à un potentiel effectif V_{eff} . De cette façon, il s'agit de résoudre une équation de Schrodinger d'un système non interactif de la forme suivante :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Ainsi, la fonctionnelle d'énergie totale peut être définie comme suit :

$$E[\psi_i] = \sum_i \int \psi_i^* \nabla^2 \psi_i d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{ions}(R_{ions}) + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.6)$$

Dans cette formulation, ψ_i sont les fonctions d'onde du système, \mathbf{r} est la position de l'électron, $V_{ext}(\mathbf{r})$ est le potentiel externe provenant de l'interaction électron-ion, E_{ions} est l'énergie de l'interaction ions-ions, \mathbf{R}_{ions} est le vecteur de position des ions et E_{XC} est la fonctionnelle de corrélation d'échange. Cette dernière inclut toutes les interactions entre les nombreuses particules du système.

Le premier terme de l'équation 3.6 représente l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham ($T_{KS}[n(\mathbf{r})]$), le deuxième représente le potentiel d'interaction électron-électron qui est défini comme l'énergie de Hartree (E_H) et le troisième le potentiel d'interaction électron-ion. Dès lors, l'équation 3.6 peut être réécrite de la façon suivante :

$$E_{KS}[\psi_i] = T_{KS}[n(\mathbf{r})] + E_H[n(\mathbf{r})] + \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r + E_{ions} + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.7)$$

En réalité, toutes ces valeurs peuvent être connues exactement, sauf pour E_{XC} dont l'on ignore la valeur exacte. Si cette fonctionnelle avait été connue, la minimisation de l'équation aurait donné l'énergie et la densité exactes de l'état fondamental du problème à plusieurs corps à l'aide des équations de Kohn-Sham qui sont définies comme suit :

$$\left(-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H + V_{XC}\right)\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

Avec V_H et V_{XC} défini de la façon suivante :

$$V_H = \frac{\delta E_H}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.9)$$

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.10)$$

Ainsi, les équations 3.3, 3.7 et 3.8 permettent l'implantation et la formulation d'une méthode

auto-cohérente qui utilise une approximation de l'énergie d'échange-corrélation. En effet, l'idée est tout d'abord de poser un $n(\mathbf{r})$ initial pour ainsi calculer le potentiel effectif et résoudre les équations de Kohn-Sham (équation 3.8) afin d'obtenir les orbitales Kohn-Sham. De cette manière, il est possible de calculer un nouveau $n(\mathbf{r})$ à partir des fonctions d'ondes ainsi obtenues et, si ce dernier n'est pas auto-cohérent, on recalcule le potentiel effectif à partir de ce dernier et ainsi de suite. En d'autres termes, ce nouveau $n(\mathbf{r})$ est comparé au premier et s'ils sont suffisamment proches, la procédure est considérée comme ayant convergée.

Comme mentionné, la difficulté du problème vient à définir la bonne fonctionnelle d'échange-corrélation. En effet, il n'existe pas de forme analytique pour cette fonctionnelle, donc des approximations doivent être effectuées. L'approximation la plus simple de cette dernière est l'approximation de la densité locale (LDA) [95]. Dans la LDA, l'énergie d'échange-corrélation est approximée par celle d'un gaz d'électrons homogène où la densité du gaz d'électrons est considérée comme étant la même que la densité locale d'électrons. Elle a été introduite en 1965 par Kohn et Sham [95]. La fonctionnelle d'énergie est exprimée de la façon suivante (pour un système en spin non polarisé) :

$$E_{XC}^{LDA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Avec $n(\mathbf{r})$ la densité électronique et ϵ_{XC} l'énergie d'échange-corrélation par particule du gaz d'électron homogène de densité électronique $n(\mathbf{r})$. Cette dernière peut être divisée en la somme de l'énergie d'échange ϵ_x et de l'énergie de corrélation ϵ_c . Dans le cas simple d'un gaz d'électron homogène, l'expression analytique de ϵ_x est connue. Cependant, l'expression d'énergie de corrélation ne l'est pas. Pour déterminer les valeurs de l'énergie de corrélation, des calculs numériques employant des méthodes de Monte Carlo quantique ont été réalisés. Cette approche permet de déterminer avec une grande précision les énergies de corrélation.

Malgré que l'approximation LDA donne de relativement bons résultats, elle a quelques lacunes, notamment, car elle assume que la densité électronique est la même partout. Afin de corriger cela, le terme d'énergie d'échange-corrélation a été développé en terme de gradient de la densité, en tenant compte de la non-homogénéité de la densité électronique réelle. Cela permet donc de corriger les termes d'énergies qui sont basés sur les changements de densité électroniques à partir des coordonnées du système. Cette nouvelle approximation plus précise porte le nom d'approximation du gradient généralisé (GGA). La fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation prend la forme suivante (pour un système en spin non polarisé) :

$$E_{XC}^{GGA}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.12)$$

Il existe plusieurs fonctionnelles de type GGA et l’une des plus connues et utilisée dans la littérature est celle développée par Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [96]. Cette dernière est celle utilisée pour produire les résultats de ce mémoire.

Dans le cadre de simulation d’adsorption de CO_2 dans des MOFs, il est très important de prendre en compte les interactions de type van der Waals. Bien que les fonctionnelles LDA et GGA donnent de très bons résultats, elles ne tiennent pas totalement compte des interactions van der Waals non-locales qui peuvent grandement affecter les résultats. Ainsi, il est possible d’appliquer des corrections empiriques à l’énergie en ajoutant une énergie de dispersion qui prend en compte les interactions à longue portée, comme la correction DFT+D3 développée par Grimme [97]. Cette correction ne modifie pas directement l’énergie d’échange-corrélation, mais s’ajoute à l’énergie de Kohn-Sham. Cette méthode présente l’avantage d’être à la fois rapide et précise. Autrement, certaines fonctionnelles d’énergie d’échange-corrélation vont directement être modifiées pour tenir compte de ces interactions. C’est le cas de la fonctionnelle vdW-DF2 développée par Lee-Murray-Kong-Lundqvist-Langreth (LMKLL) [98] qui ajoute un terme non-local à la fonctionnelle d’énergie de corrélation. Ce terme d’énergie est de la forme suivante :

$$E_C^{nl}[n(\mathbf{r})] = \int \int \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (3.13)$$

Avec ϕ une fonction qui dépend de $Rf(n(\mathbf{r}))$ et $Rf(n(\mathbf{r}'))$, avec $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ et $f(\mathbf{r})$ une fonction de $n(\mathbf{r})$ et de sa dérivé $\nabla n(\mathbf{r})$. Bien que cette fonctionnelle donne des résultats très précis, la convergence prend beaucoup plus de temps.

La correction Grimme et la fonctionnelle développée par LMKLL ont toutes deux été utilisées et comparées dans le chapitre suivant dans le contexte de la modélisation multi-échelle du MOF-808.

3.2 Implémentation de la DFT - Programme SIESTA

Aujourd’hui, plusieurs logiciels libres de DFT sont disponibles pour effectuer des simulations en science des matériaux comme Quantum Espresso [99] et NWChem [100], en plus de certains logiciels commerciaux comme VASP [101] et Gaussian 98 et beaucoup d’autre. Dans le cadre de ce travail, le logiciel SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) est celui qui a été utilisé [102]. Ce logiciel de calcul *ab initio* a plusieurs caractéristiques qui le rendent intéressant pour de grands systèmes, comme des MOFs. Il utilise la méthode standard de la fonctionnelle de la densité auto-cohérente de Kohn-Sham, en employant soit l’approximation de densité locale (LDA), soit l’approximation du gradient

généralisé (GGA). De plus, les dernières versions incluent également une fonctionnelle capable de décrire les interactions de van der Waals (vdW-DF2). Le but de cette section est de mettre en lumière les différentes étapes de simulations qui ont été effectuées pour produire les résultats de ce mémoire ; Initialisation des simulations, algorithme d'auto-cohérence et optimisation de géométrie. Ensuite, une revue des traitements ultérieurs est présentée, suivie d'une description de la modélisation des réseaux organométalliques pour ce type de simulations. Un organigramme de l'algorithme est montré à la figure 3.1.

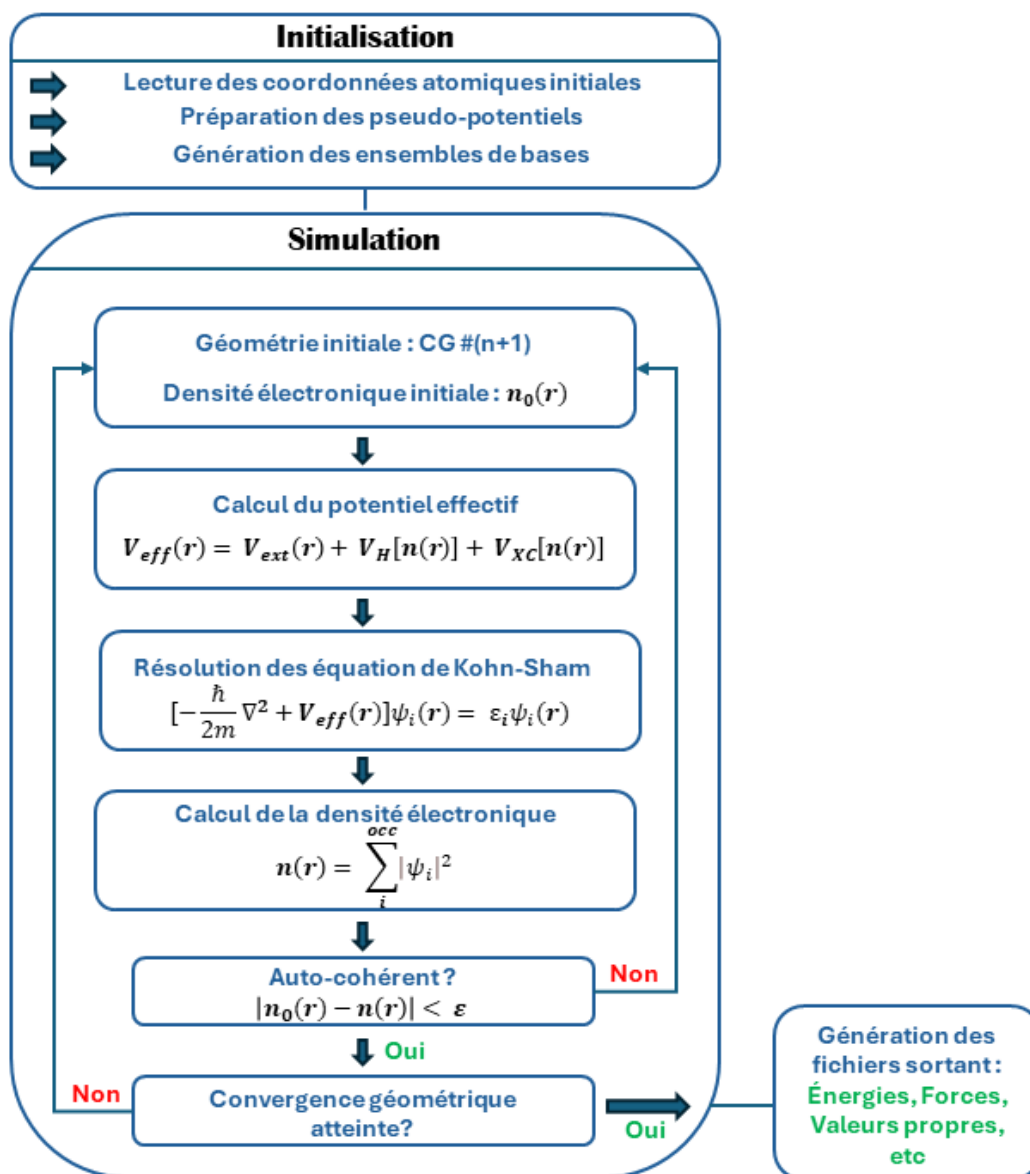


FIGURE 3.1 Organigramme de l'algorithme général de SIESTA

3.2.1 Initialisation du programme

Pour commencer avec l'initialisation d'une simulation, cette dernière est séparée en trois parties. Tout d'abord, le programme va faire la lecture d'un fichier *flexible data format* (FDF) qui comporte toutes les informations sur les atomes du système ainsi que les coordonnées de ces derniers et la taille de la cellule unitaire qui est périodique dans l'espace. Toutes les informations sur les conditions de convergence et de calculs sont dans ce fichier. De plus, il dicte quel pseudo-potentiel (à l'aide de fichier externe PSF) utiliser et génère les ensembles de bases.

Il existe plusieurs types de pseudo-potentiels et l'idée est qu'ils permettent de simplifier les calculs en remplaçant les électrons de coeur par un potentiel effectif qui agit sur les électrons de valence. En effet, les électrons de coeur sont fortement liés au noyau et ne jouent pas un rôle significatif dans les liaisons chimiques. À contrepartie, les électrons de valences sont ceux qui interagissent avec les autres atomes pour former des liaisons. Ainsi, les pseudo-potentiels sont conçus pour reproduire avec précision les propriétés de diffusion et les niveaux d'énergie des électrons de valence en présence du noyau atomique. En ignorant les électrons de coeur et en ne considérant que les électrons de valence, les pseudo-potentiels réduisent considérablement le nombre d'électrons et la complexité des fonctions d'onde à traiter, ce qui permet d'accélérer les calculs sans affecter grandement les résultats. Dans le programme SIESTA, les pseudo-potentiels utilisés sont faits à partir de la paramétrisation de Troullier-Martins qui préserve la norme [103].

La génération de bases d'orbitales atomiques est cruciale pour bien représenter les fonctions d'onde électroniques. La méthode employée par SIESTA est la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Comme son nom l'indique, elle représente les fonctions d'onde électroniques en terme de combinaison linéaire d'orbitales atomiques centrées sur les atomes du système :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} \phi_{\mu}(\mathbf{r}) c_{\mu i} \quad (3.14)$$

Avec ϕ_{μ} les fonctions de base et c_{μ} des coefficients qui déterminent la contribution de chaque fonction de base. Cette approche a l'avantage d'être efficace et très adaptée aux grands systèmes. Ainsi, la combinaison de plusieurs fonctions permet une meilleure représentation et précision sur la fonction d'onde pour une orbitale atomique donnée. Le nombre d'ensembles de base utilisé pour représenter chaque orbitale atomique est désigné par le zeta (ζ) (Exemple : *Single-Zeta*, *Double-Zeta*, etc). Des fonctions supplémentaires peuvent être ajoutées pour tenir compte des effets de polarisation. Les fonctions de base sont des orbitales atomiques

généralement représentées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques :

$$\phi_\mu = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.15)$$

Avec r , θ , ϕ , les coordonnées sphériques centrées sur l'atome, R_{nl} la partie radiale qui est obtenue numériquement en résolvant l'équation de Schrödinger pour l'atome isolé et qui peut aussi être approximée en sommant plusieurs fonctions de type gaussienne. Y_{lm} sont les harmoniques sphériques reproduisant les orbitales atomiques (s avec $l = 0$, p avec $l = 1$, d avec $l = 2$, f avec $l = 3$).

Ainsi, l'étape d'initialisation permet de générer les bases d'orbitales atomiques à l'aide des pseudo-potentiels qui ont été définis préalablement comme mentionné. Cette étape est cruciale pour le bon déroulement de la simulation. En effet, le choix des bases et du pseudo-potentiel doit être fait de manière minutieuse pour s'assurer d'une bonne qualité des résultats. Dans le cadre de ce mémoire, un choix de base *Double-Zeta Polarized* (DZP) a été effectué. À partir de ces informations, une densité électronique initiale peut être approximée en superposant la densité électronique des atomiques individuels selon leur position dans le système.

3.2.2 Détails de la simulation

Pour continuer avec les détails de la simulation, lorsque l'initialisation est complétée, un algorithme auto-cohérent et une optimisation de la géométrie du système doivent être effectués. Pour ce faire, à partir de la densité électronique initiale, l'algorithme va calculer le potentiel effectif pour ainsi évaluer le Hamiltonien de l'équation 3.8. Puisque SIESTA utilise une approximation de pseudo-potentiel non-local, le potentiel externe est défini comme étant la somme des potentiels locaux et non-locaux de l'atome, selon la forme Kleinman-Bylander [104] :

$$V_{ext} = \sum_i V_I^{local}(\mathbf{r}) + \sum_i V_I^{KB}(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

La partie locale va directement dépendre de la distance entre les électrons et le noyau, alors que la partie non-locale tient compte de la dépendance du moment angulaire des interactions électron-noyaux. Avec cette formulation prise en compte, les équations de Kohn-Sham peuvent être résolues pour déterminer les orbitales et les valeurs propres de Kohn-Sham. Par la suite, la densité électronique est calculée comme il a été déterminé plutôt. Pour s'assurer de la convergence, une certaine tolérance devra être atteinte pour la matrice de densité (DM).

Ainsi, l'auto-cohérence sera atteinte lorsque la différence maximale entre la sortie et l'entrée de chaque élément de la matrice de densité dans un cycle d'auto-cohérence est inférieure à la tolérance choisie. Dans le cas de ce mémoire, la tolérance choisie est de 0.0001, ce qui est largement acceptable. De plus, le fait qu'un calcul atteigne l'auto-cohérence en un nombre modéré d'étapes dépend fortement des paramètres de mélange utilisés. En effet, la DM de sortie n'est pas directement prise comme entrée dans l'itération suivante du cycle. Pour accélérer le processus de convergence, un mélange de Broyden est choisi. Ce dernier est une méthode de mélange qui s'appuie sur les N étapes précédentes de la simulation pour calculer une entrée optimale $n_i^{n+1}(\mathbf{r})$ pour l'itération suivante. Ainsi, le choix de garder en mémoire les trois dernières étapes est fait pour accélérer la convergence. Un certain poids appelé le *Mixing weight* est utilisé pour le mélange. Ainsi, une valeur élevée conserve une grande partie de la solution, alors qu'une valeur faible n'utilise qu'une très petite partie de la solution. L'utilisation d'un poids de 0.01 est utilisée pour s'assurer d'une convergence.

Lorsque l'auto-cohérence est atteinte, les forces peuvent être dérivées de l'énergie de Kohn-Sham calculée pour ajuster la position des atomes du système à l'aide d'une méthode d'optimisation de géométrie appelée : Optimisation des gradients conjugués (CG). Pour atteindre la convergence, une tolérance est appliquée aux forces. Si la valeur calculée est plus grande que cette tolérance, la position des atomes du système est ajustée avec un déplacement maximal de 0.01 Å. Ensuite, un autre cycle d'auto-cohérence commence et ainsi de suite jusqu'à ce que la tolérance de 0.02 eV/Å soit atteinte.

3.2.3 Traitement ultérieur

Lorsque la simulation est complétée, SIESTA va produire plusieurs fichiers de sortie qui peuvent être traités pour aider à l'analyse des résultats. Ainsi, plusieurs outils ont été nécessaires pour produire les résultats présentés dans le prochain chapitre de ce mémoire. Cette sous-section traite de ces différents outils.

Densité d'états :

Tout d'abord, la densité d'états (DOS) peut s'avérer être un outil très utile. La DOS d'un système décrit le nombre d'états disponibles par intervalle de niveau d'énergie. Mathématiquement, elle est donnée par :

$$DOS(E) = g(E) = \sum_i \delta(E - \epsilon_i^{KS}) \quad (3.17)$$

Avec ϵ_i^{KS} les valeurs propres d'énergie de Kohn-Sham de l'Hamiltonien. Puisque le domaine de simulation est discret, la DOS sera convoluée par une fonction d'élargissement gaussien pour produire une courbe d'allure continue. Cette convolution permet ainsi de rendre la DOS (et la PDOS) visuellement interprétable et donne une approximation du delta de Dirac :

$$\delta(E - \epsilon_i^{KS}) \rightarrow \frac{1}{\sigma\sqrt{\pi}} \exp - \frac{(E - \epsilon_i^{KS})^2}{\sigma^2} \quad (3.18)$$

σ représente le paramètre d'élargissement. Un σ de 0.15 a été utilisé pour ce mémoire.

Aussi, la densité d'état totale peut être déterminée par la somme de la densité d'état projetée (PDOS). Cette dernière est très utile, car elle permet de connaître la projection d'une orbitale particulière ou d'un atome particulier sur la densité d'état, permettant une analyse plus détaillée de la contribution de chaque type d'atome ou d'orbitale aux propriétés électroniques du matériau. Ainsi, la densité d'état projetée sur l'orbitale μ est donnée par la relation suivante :

$$PDOS(E) = g_\nu(E) = \sum_i \sum_\nu c_{i\nu} c_{i\mu} \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \delta(E - \epsilon_i^{KS}) \quad (3.19)$$

Cette relation est vraie lorsque la base est orthogonale. Autrement, la somme sur les μ et un facteur de recouvrement sont nécessaires.

Analyse de charge BADER :

Ensuite, un autre outil très utile pour l'analyse de résultat est l'analyse de charge BADER. Il s'agit d'une méthode d'analyse de la distribution de la densité électronique dans les solides. En effet, la méthode permet d'attribuer des charges aux atomes du système pour refléter la distribution de la densité électronique avec une très bonne précision. Pour ce faire, Bader a proposé d'utiliser la densité de charge pour diviser l'espace à l'intérieur des systèmes en volume atomique (appelé volume de Bader). Chaque volume de Bader renferme un unique maximum de densité de charge et est délimité par des surfaces où la densité de charge atteint un minimum perpendiculaire à ces surfaces. Il existe plusieurs codes qui permettent de calculer les volumes de Bader, mais dans le cadre de ce mémoire, le code Bader développé par le groupe de Henkelman [105] est celui utilisé. Le temps de calcul ne dépend que de la taille de la grille 3D utilisée pour représenter la densité électronique, et s'échelonne linéairement avec le nombre total de points de la grille. Lors de l'étude de la distribution de charge, la charge se trouvant dans le volume de Bader est utilisée comme une bonne approximation de

la charge de l'atome. L'analyse Bader est effectuée dans l'état d'énergie minimale, donc après la simulation DFT. Le gain ou la perte de charge de chaque atome est déterminé en retirant la charge de valence à la charge totale calculée par l'algorithme :

$$Z = Z_{total} - Z_{val} \quad (3.20)$$

Avec cette formulation, un Z positif indique une perte d'électrons au profit des atomes environnants et un Z négatif indique un gain d'électrons.

Spectre IR :

De plus, des analyses de spectres infrarouges peuvent être utiles pour évaluer l'adsorption de CO_2 sur les nanoparticules de ruthénium. Le nombre de modes de vibration pour une molécule linéaire (comme le CO_2) est de $3N-5$ modes (N = nombre d'atome). Ces différents modes de vibrations peuvent être déterminés expérimentalement, mais aussi à l'aide d'outils tels que la DFT. Pour ce faire, SIESTA permet la construction d'une matrice contenant les forces constantes entre tous les atomes de la cellule unitaire en appliquant un déplacement sur les atomes. Le fichier contenant cette matrice peut ensuite être traité pour déterminer les fréquences associées aux modes de vibrations. Les forces sont obtenues de la façon suivante :

$$F_{i,j} = \frac{\partial E}{\partial \mu_i \partial \mu_j} \quad (3.21)$$

Avec μ_i et μ_j les déplacements atomiques et E l'énergie. Cette matrice est parfois appelée : matrice de Hessian. Par la suite, l'utilitaire Vibra de SIESTA permet de déterminer les modes de vibrations en résolvant l'équation de valeurs propres suivante :

$$F_{i,j} \mathbf{q} = \lambda \mathbf{q} \quad (3.22)$$

Avec \mathbf{q} les vecteurs propres et λ les valeurs propres associées qui sont directement liées aux fréquences de vibration des modes :

$$\omega = \sqrt{\frac{\lambda}{M}} \quad (3.23)$$

Avec M , la masse atomique. De plus, Vibra permet de calculer les intensités associées aux modes de vibrations. En effet, si le mode est actif en infrarouge, l'évaluation de l'intensité d'adsorption infrarouge est effectuée en calculant la dérivée de la polarisation macroscopique

par rapport aux déplacements atomiques [106] :

$$I_{IR}^m \propto \left(\frac{\partial P}{\partial Q_m} \right)^2 \quad (3.24)$$

Avec I_{IR}^m l'intensité IR du m-ième mode, P la polarisabilité et Q_m la coordonnée normale de la vibration. Tous les calculs ont été réalisés au point Γ et le déplacement atomique est fixé à 0.01 Bohr pour tous les calculs de matrice. Il est important de mentionner que les valeurs des intensités calculées ne sont pas représentatives de l'absorbance qui pourrait être déterminée expérimentalement. Pour éviter toute confusion, la normalisation des intensités a été effectuée avec une valeur maximale de 1.

3.2.4 Modélisation des MOFs

L'utilisation de calcul DFT est une étape cruciale pour comprendre et prédire les propriétés structurales, électroniques, chimiques et d'adsorption des MOFs. Ces structures relativement complexes nécessitent des approches de modélisation adaptées. Dans cette sous-section, les différents paramètres de calcul y sont présentés. Ces paramètres font suite aux concepts élaborés dans les sections précédentes. Ensuite, les modèles utilisés pour représenter les MOFs y sont décrits.

Détails de calcul :

Les calculs de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été effectués à $T = 0$ K avec la version 4.1.5 de SIESTA. Des conditions aux limites périodiques ont été utilisées pour tous les modèles avec la fonctionnelle d'échange-corrélation conçue par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) dans l'approximation du gradient généralisé (GGA). Les corrections semi-classiques de van der Waals développées par Grimme ont été utilisées dans toutes les simulations. Les calculs DFT+D3 ont utilisé des pseudopotentiels de Trouillier-Martins avec conservation de la norme ainsi que des ensembles de bases atomiques polarisées à double ζ . Les calculs DFT ont utilisé une coupure de maille de 300 Ry (MeshCutOff) pour construire la grille de l'espace réel. La relaxation structurelle et l'optimisation de la géométrie ont été effectuées à l'aide de la méthode du gradient conjugué jusqu'à ce que les forces et la variation de l'énergie totale soient toutes deux inférieures à 0,01 eV/Å et 0,0001 eV, respectivement. La cellule unitaire primitive a été utilisée pour tous les modèles de MOF, à l'exception du MOF-808 qui, à la suite d'une modélisation multi-échelle, n'a utilisé que le modèle à un seul noyau pour les calculs d'adsorption de CO₂. Des simulations polarisées en spin ont été

réalisées pour tenir compte du magnétisme des différents MOFs. Le CO₂ adsorbé a été entièrement optimisé, tandis que les MOFs ont été fixés à leur géométrie optimisée. Toutes les optimisations ont été effectuées au point Γ à l'aide d'une maille 'k' de $1 \times 1 \times 1$, et toutes les propriétés ont été obtenues à l'aide d'une maille 'k' de $1 \times 1 \times 1$. Les spectres vibrationnels ont été obtenus en utilisant une maille 'k' de $21 \times 21 \times 21$. L'analyse de la charge de Bader a été réalisée à l'aide du code Bader développé par le groupe Henkelman. L'énergie d'adsorption du CO₂ a été calculée comme suit :

$$E_{ads} = E_{MOF} + E_{CO_2} - E_{CO_2/MOF} \quad (3.25)$$

où $E_{CO_2/MOF}$, E_{MOF} et E_{CO_2} représentent respectivement les énergies totales du système MOF+CO₂, des structures MOF seules optimisées et du CO₂ dans le vide. Une valeur plus grande de E_{ads} indique une liaison plus forte du CO₂ aux structures MOFs.

Modèles des MOFs :

Le MOF-808 est le seul des différents réseaux organométalliques étudiés dans ce mémoire qui a fait l'étude d'une modélisation multi-échelle. Trois modèles ont été testés pour ce MOF ; le modèle périodique, le modèle tronqué comportant seulement un noyau et le modèle tronqué comportant deux noyaux. Comme mentionné, les simulations sont effectuées avec des conditions frontières périodiques, donc pour les modèles tronqués, des mailles cubiques suffisamment grandes de $30 \times 30 \times 30 \text{ \AA}^3$ et de $50 \times 50 \times 50 \text{ \AA}^3$ ont été utilisées pour les modèles à un noyau et à deux noyaux respectivement. L'idée est que le modèle doit être suffisamment isolé pour ne pas interagir avec son image dans les cellules adjacentes. Pour le modèle périodique, une maille triclinique avec $a=25.001 \text{ \AA}$, $b=25.000 \text{ \AA}$ et $c=24.997 \text{ \AA}$, $\alpha = 59.700^\circ$, $\beta = 59.720^\circ$ et $\gamma = 59.770^\circ$ est utilisée. La Figure 3.2 montre le modèle périodique, ainsi que les modèles tronqués utilisés pour les simulations.

Le modèle utilisé pour le NU-1000 est la structure périodique optimisée. Deux modèles différents ont été testés, l'un sans ligands -OH sur le noyau et l'autre avec ligands -OH sur ce dernier. La cellule périodique est triclinique avec $a=39.268 \text{ \AA}$, $b=39.268 \text{ \AA}$ et $c=16.567 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Le modèle périodique utilisé est montré à la Figure 2.3.

Finalement, pour le RE-CU-10 (RE = Y, Yb, Gd) la structure périodique correspond directement à un noyau, donc c'est ce modèle qui a été choisi. Les modèles ont été pris dans la base de données structurales de Cambridge (CSD) [107] qui sont les structures récoltées à partir de mesures cristallographiques. Ainsi, les modèles ont été mis en ordre pour être utilisables, car ces fichiers sont initialement en désordre. Ensuite, les structures ont été opti-

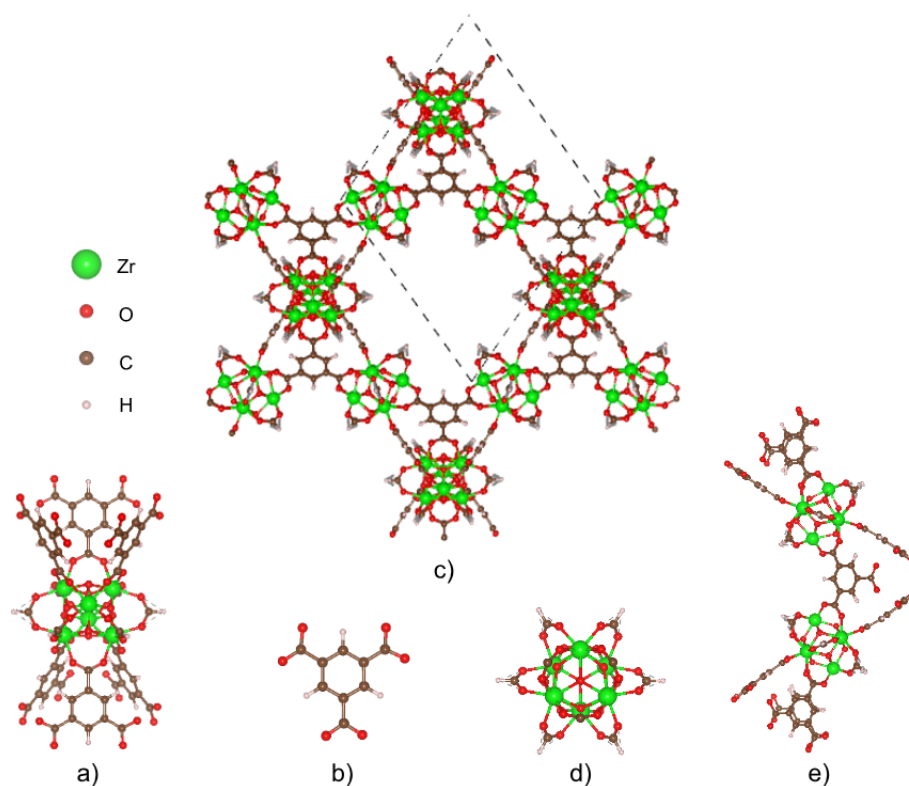


FIGURE 3.2 Structure du MOF-808 utilisé pour les simulations DFT [29] (a) MOF-808-node1 (b) Ligand organique BTC^{3-} (c) Cellule périodique du MOF-808 (d) Noyau de Zr lié par des ligands formiates (e) MOF-808-node2

misées et les paramètres de la maille triclinique sont les suivants pour le Y-CU-10, Gd-CU-10 et Yb-CU-10 respectivement ; $a=25.157\text{\AA}$, $b=25.157\text{\AA}$ et $c=16.370\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ / $a=22.042\text{\AA}$, $b=22.042\text{\AA}$ et $c=16.913\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$ / $a=21.917\text{\AA}$, $b=21.917\text{\AA}$ et $c=16.549\text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Les modèles périodiques utilisés pour ces réseaux organométalliques sont montrés à la Figure 2.4.

Modèle des adsorbats :

Les adsorbats dans ce mémoire sont le CO_2 et les nanoparticules de ruthénium. Pour le dioxyde de carbone, une position d'équilibre de 1.177\AA entre le carbone et les oxygènes fut calculées, ce qui est très près de la valeur expérimentale de 1.163\AA [108]. Comme pour les modèles tronqués du MOF-808, le CO_2 optimisé seul a une maille unitaire de $30 \times 30 \times 30$ pour s'assurer qu'aucune interaction n'a lieu avec les cellules adjacentes. Pour le calcul de spectre vibrationnel, une supercellule a été utilisée, ainsi qu'une grille ' k ' très fine de $21 \times 21 \times 21$. Les modèles de nanoparticules de Ru utilisés dans ce mémoire contiennent 1, 4, 13, et 55 atomes.

La figure 3.3 montre les différents modèles testés. La maille cubique unitaire des agrégats seul fait $30 \times 30 \times 30$ Å et il s'agit de modèles de type icosaèdre.

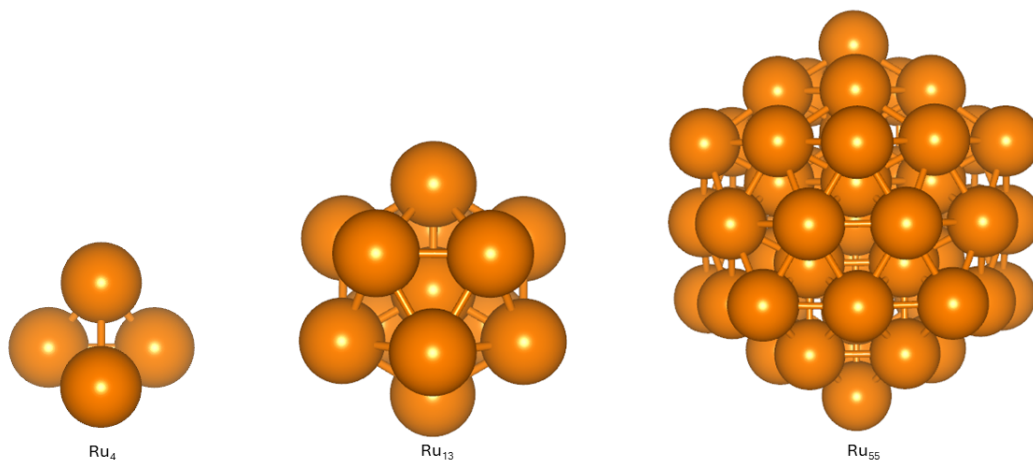


FIGURE 3.3 Différents modèles de nanoparticules de Ru modélisées et relaxées

3.3 Simulation Monte-Carlo grand canonique (GCMC) - RASPA 2.0

La présente section a pour but de décrire la formulation des simulations Monte-Carlo en Grand Canonique (GCMC). Sommairement, une simulation Monte-Carlo (MC) est un modèle qui est utilisé pour prédire le comportement d'un système, donc la probabilité de différents résultats, de façon statistique par l'intervention de différentes variables aléatoires. Puisqu'il s'agit de nombres aléatoires, les résultats d'une deuxième simulation ne donneront pas exactement les mêmes résultats que la première, mais vont produire des valeurs qui sont en accord tout de même avec une certaine erreur statistique. Plusieurs problèmes peuvent être résolus à l'aide de simulation MC, notamment pour déterminer la quantité de CO_2 adsorbé dans un MOF. Pour ce faire, des simulations MC dans un ensemble grand canonique sont grandement utilisées. Cette méthode a été proposée par Adams [109] en 1974 et est aujourd'hui très utile pour le type de problème auquel il est question dans ce mémoire : calculer la quantité de CO_2 adsorbé dans les MOFs à température constante pour une certaine pression voulue.

3.3.1 Formulation

L'ensemble grand canonique impose un potentiel chimique μ , une température T et un volume fini V qui est délimité par la cellule du MOF dans le cas présent. En laboratoire, l'adsorbant est en contact direct avec un réservoir de gaz avec lequel il peut échanger des particules et il s'agit exactement du type d'équilibre décrit par les simulations GCMC. En effet, une

simulation GCMC fixe le nombre d'atomes de l'adsorbant et le volume, en ajoutant un réservoir imaginaire pour les molécules adsorbées avec un μ et une température fixe. De ce fait, le choix de cet ensemble pour simuler des isothermes d'adsorption a l'avantage d'avoir un parallèle étroit avec l'expérimentation. La fonction de partition grand canonique prend la forme suivante :

$$Y(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N e^{\left(\frac{\mu N}{k_B T}\right)}}{\Lambda^{3N} N!} \int e^{\frac{-U(\mathbf{s}^N)}{k_B T}} d\mathbf{s}^N \quad (3.26)$$

Avec \mathbf{s} les coordonnées à l'échelle des particules, V le volume, μ le potentiel chimique, k_B la constante de Boltzman, N le nombre de particules, T la température, U le potentiel (de Lennard-Jones dans le cas présent) et Λ la longueur d'onde thermique de de Broglie ($\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$). La densité de probabilité correspondante est donnée par :

$$P(\mathbf{s}^N, N) \propto \frac{V^N e^{-\frac{[U(\mathbf{s}^N) - \mu N]}{k_B T}}}{N! \Lambda^3} \quad (3.27)$$

La pression du réservoir est étroitement liée au potentiel chimique avec la formule suivante :

$$\frac{\mu}{k_B T} = \ln(\Lambda^3) + \ln\left(\frac{f}{k_B T}\right) \quad (3.28)$$

Avec f , la fugacité qui est donnée par $f = \phi P$. Ainsi, la fugacité et la pression sont reliées de très près par une constante ϕ . Cette dernière est déterminée par la différence entre l'exponentielle d'énergie libre de Gibbs et celle du gaz idéal du système, divisée par RT . De cette manière, pour un gaz idéal $P = f$. La fugacité est donc étroitement associée à l'activité thermodynamique du système.

En plus des mouvements d'essai qui déplacent les particules aléatoirement, des mouvements d'essai pour l'insertion ou le retrait de particules du réservoir sont également introduits dans les simulations. Le déplacement, l'insertion et la suppression d'une particule à une position $s_N + 1$ choisie au hasard sont données par les probabilités suivantes, respectivement :

$$W_{0 \rightarrow n} = e^{-\frac{[U_n(\mathbf{s}^N) - U_0(\mathbf{s}^N)]}{k_B T}} \quad (3.29)$$

$$W(N \rightarrow N + 1) = \min \left(1, \frac{V f}{k_B T (N + 1)} e^{-\frac{[U(\mathbf{s}^{N+1}) - U(\mathbf{s}^N)]}{k_B T}} \right) \quad (3.30)$$

$$W(N \rightarrow N - 1) = \min \left(1, \frac{k_B T N}{V f} e^{-\frac{[U(\mathbf{s}^{N-1}) - U(\mathbf{s}^N)]}{k_B T}} \right) \quad (3.31)$$

De cette manière, il est possible d'effectuer une simulation qui prend en entrée un potentiel chimique, une température et un volume initial. Ensuite, un nombre initial de molécules est ajouté au système et se déplace selon la probabilité de l'équation 3.29. De manière aléatoire, des molécules vont intégrer et quitter le système selon l'espace disponible en respectant les probabilités 3.30 et 3.31. Et ainsi de suite, pour un nombre I d'itérations prédéfini pour atteindre une valeur acceptable et représentative de la réalité.

3.3.2 Champs de force et définitions - Programme RASPA

Dans ce mémoire, le choix du logiciel RASPA a été effectué [110]. Ce logiciel a grandement été utilisé pour l'adsorption de molécules dans les MOFs et zéolites. Il comporte des champs de forces et des définitions pour les molécules adsorbées qui sont très adaptés pour effectuer des simulations d'isothermes d'adsorption de CO₂ dans des systèmes poreux.

De manière générale, le champ de force est décrit par l'équation d'énergie moléculaire suivante :

$$\begin{aligned} U = & \sum_{\text{bonds}} U_r(r) + \sum_{\text{bends}} U_\theta(\theta) + \sum_{\text{torsions}} U_\phi(\phi) + \sum_{\text{out-of-plane bends}} U_\chi(\chi) + \sum_{\text{non-bonded}} U_{nb}(r) \\ & + \sum_{\text{bond-bond}} U_{bb'}(r, r') + \sum_{\text{bond-bend}} U_{b\theta'}(r, \theta) + \sum_{\text{bend-bend}} U_{\theta\theta'}(\theta, \theta') \\ & + \sum_{\text{bond-torsion}} U_{r\phi}(r, \phi, r') + \sum_{\text{bend-torsion}} U_{\theta\phi}(\theta, \phi, \theta') + \dots \end{aligned} \quad (3.32)$$

L'optimisation des différents paramètres des fonctions de l'équation 3.32 est une tâche difficile qui nécessite des méthodes de mécanique quantiques adaptées et l'expérimentation. Au cours des années, plusieurs champs de force génériques ont vu le jour avec de plus en plus de paramètres pris en compte pour donner des résultats qui décrivent relativement bien un phénomène donné. Parmi ces champs de force, DREIDING [111] et UFF (*Universal Force Field*) [112] sont toutes deux très populaires et sont utilisées dans le cadre de ce mémoire.

DREIDING, pour sa part, utilise une paramétrisation basée sur le type d'atome et l'état d'hybridation. Il a été créé pour modéliser des modèles organiques et inorganiques. Les étirements de liaison et les flexions sont représentés par des potentiels harmoniques :

$$U_r = \frac{k_r}{2} (r - r_{eq})^2 \quad (3.33)$$

$$U_\theta = \frac{k_\theta}{2} (\theta - \theta_{eq})^2 \quad (3.34)$$

Avec θ_{eq} l'angle d'équilibre de la liaison, r_{eq} la distance d'équilibre, k_r et k_θ des constantes de force. Pour leur part, les torsions sont modélisés par des séries de cosinus. Les interaction non-liées incluent les potentiels de Lennard-Jones pour les interactions de van der Waals et les termes Coulombiens pour les interactions électrostatique :

$$U_{nb} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.35)$$

Avec q_i et q_j les charges partielles des atomes i et j , ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_{ij} la profondeur du puits de potentiel, σ_{ij} la distance à laquelle le potentiel est nul et r_{ij} la distance entre les atomes.

UFF fournit des paramètres pour tout le tableau périodique et est basé sur des paramètres dérivés de calculs de premier principe. UFF prend en compte les mêmes termes d'énergie que le champ de force DREIDING. Cependant, la manière dont les paramètres sont déterminés est différente.

Aussi, pour décrire le CO_2 , le champ de force TraPPE (*the transferable potentials for phase equilibria*) [113] est un modèle très réputé, spécialement conçu pour prédire avec précision les propriétés thermophysiques. La paramétrisation de ce champ de force est effectuée avec des calculs précis de mécanique quantique, ainsi que de données expérimentales. Il prend en compte les interactions de Lennard-Jones de C-O et C-C en plus de prendre en compte les interactions électrostatiques avec les termes de Coulomb. Les autres termes d'énergie ont la même forme que ceux pour DREIDING.

3.3.3 Modélisation et capacité des modèles

Les simulations GCMC à l'aide du logiciel RASPA2.0 ont été effectuées à $T=298$ K. Pour produire les résultats d'isotherme d'adsorption et les images de densité de CO_2 adsorbée, une combinaison des champs de force DREIDING et UFF a été utilisée pour modéliser les réseaux organométalliques. Ces derniers ont été supposés rigides pour toutes les simulations et les modèles périodiques optimisés géométriquement à l'aide de la DFT ont été utilisés. Les paramètres de Lennard-Jones à l'équation 3.35 entre les différents types d'atome ont été

calculés à l'aide de la règle de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (3.36)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (3.37)$$

Les interactions de Lennard-Jones dans la simulation ont été déterminées en utilisant une coupure sphérique de 12Å, en incorporant des corrections à longue portée. Les interactions électrostatiques à longue portée ont été évaluées par la sommation d'Ewald [114]. Cette méthode est largement utilisée pour accélérer le calcul des interactions à longue distance en divisant les interactions électrostatiques en deux contributions : une contribution à courte distance calculée dans l'espace réel et une contribution à longue distance calculée dans l'espace de Fourier :

$$U = U^{\text{réel}} + U^{\text{réciproque}} \quad (3.38)$$

où

$$\begin{aligned} U^{\text{réel}} &= \sum_{i < j} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \\ U^{\text{réciproque}} &= \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{1}{k^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha^2}} \left(\left| \sum_{i=1}^N q_i \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 + \left| \sum_{i=1}^N q_i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) \right|^2 \right) - \sum_i \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} q_i^2 \end{aligned} \quad (3.39)$$

Avec q_i et q_j sont les charges des particules i et j , respectivement, \mathbf{r}_i la position de l'atome i , V le volume de la cellule, α un facteur d'amortissement, k la longueur d'onde, et 'erfc' la fonction d'erreur complémentaire. L'expression donne la solution *exacte* pour les charges dans un système périodique jusqu'à une précision arbitraire posée à 1E-06 dans le présent mémoire.

Pour la modélisation de la molécule de CO₂, cette dernière a été modélisée par le champ de force TraPPE avec des liens intramoléculaires rigides. Pour déterminer les charges partielles des atomes des différents MOFs, deux méthodes ont été testées. D'abord, la charge de BADER dérivée des calculs DFT a été utilisée et comparée à la méthode d'équilibrage de charge étendue qui est disponible avec RASPA [115, 116]. Cette deuxième méthode détermine les charges atomiques en minimisant l'énergie électrostatique. Ainsi, les charges sont ajustées de manière itérative jusqu'à ce que le système atteigne l'équilibre électrostatique. Puisque les deux méthodes donnaient des résultats très similaires, la deuxième option fut choisie, car

RASPA les calculs directement dans l’initialisation des simulations.

Afin de déterminer la capacité d’adsorption des MOFs, des simulations pour des pressions allant de 0 à 15 bars ont été réalisées. Il a été possible de comparer les valeurs simulées de 0 à 1 bar avec les données expérimentales d’une équipe de collaborateurs de l’Université Concordia. Pour chaque simulation, la convergence des isothermes d’adsorption a été obtenue par 75000 cycles GCMC, les 25000 cycles initiaux étant désignés pour l’équilibration et les 50000 cycles suivants pour les moyennes d’ensemble.

Un résumé des paramètres utilisés pour les différents atomes et la molécule de CO_2 est donné au tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 Paramètres de Lennard-Jones pour différents éléments utilisés dans les simulations dans les champs de force DREIDING, UFF et TraPPE

Élément	Énergie ϵ (kcal/mol)	Distance σ (Å)	Champ de force
O	48.1581	3.03315	DREIDING
C	47.8562	3.47299	DREIDING
H	7.64893	2.84642	DREIDING
Y	36.23182	2.98006	UFF
Gd	4.52898	3.00055	UFF
Yb	114.7341	2.98897	UFF
Zr	34.7221	2.78317	UFF
O _{co2}	85.671	3.017	TraPPE
C _{co2}	29.933	2.745	TraPPE

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les principaux résultats obtenus pour ce projet sont contenus dans ce chapitre. D’abord, une caractérisation complète des sites actifs de la molécule de CO_2 au sein des MOFs ; MOF-808, NU-1000 et RE-CU-10 ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Yb}$) est effectuée, ainsi qu’une analyse des propriétés électroniques et structurales pour ces MOFs. Ensuite, les capacités d’adsorption de la molécule sont présentées, en plus d’une analyse théorique de l’énergie d’adsorption en fonction de la concentration de CO_2 dans un pore du Y-CU-10. De plus, l’étude de l’adsorption de CO_2 sur plusieurs sites d’adsorption de nanoparticules de ruthénium (Ru) est amorcée en tenant compte de la taille des nanoparticules de Ru.

4.1 Caractérisation des sites actifs des MOFs étudiés

Pour l’adsorption de CO_2 , trois sites d’adsorption ont été caractérisés pour chacun des MOFs. Pour étudier l’adsorption, plusieurs analyses ont été réalisées. Tout d’abord, une analyse des densités d’état (DOS) du CO_2 adsorbé permet de détecter un éventuel mélange d’états entre la molécule et l’adsorbant, observable par un décalage et un étalement des DOS entre le CO_2 adsorbé et le CO_2 en phase gazeuse. De plus, une analyse BADER permet de quantifier ce transfert de charge. Les types d’interactions ont été déterminés à partir des calculs d’énergie d’adsorption. Une analyse multi-échelle spécifique au MOF-808 est présentée pour explorer les différences entre un modèle tronqué et un modèle périodique. Les autres MOFs ont été étudiés en utilisant la structure périodique standard.

Comme mentionné, plusieurs sites d’adsorption ont été identifiés et caractérisés pour différents MOFs, mais faire des calculs DFT pour l’ensemble des sites possibles n’est pas pratique. C’est pourquoi l’accent est mis sur les sites typiques de chaque MOF. Pour les MOFs à base de Zr comme le NU-1000 et le MOF-808, de nombreux sites ont déjà été étudiés par le passé, les plus significatifs étant situés autour du noeud Zr_6 dans le mésopore et le micropore. En revanche, pour le RE-CU-10, aucune étude DFT ou GCMC n’avait été effectuée auparavant. Pour combler cette lacune, une étude sur les MOFs de terres rares a été entreprise pour examiner l’adsorption du CO_2 sur des sites métalliques remarquables situés à l’intérieur des pores et sur les liaisons métalliques. Des calculs DFT sur le cristal pur de RE-CU-10 ont permis de caractériser les propriétés électroniques en analysant le potentiel électrostatique, la distribution de la densité électronique et la distribution des charges afin de localiser les sites d’adsorption pertinents. Les résultats de l’étude sur les différents réseaux organométalliques incluent l’énergie d’adsorption selon la définition 3.25, les charges de Bader et les propriétés

structurales de la molécule de CO₂ pour chaque site actif du MOF sont résumés au tableau 4.1. Tous les sites évoqués dans ce tableau sont montrés dans les prochaines sous-sections.

TABLEAU 4.1 Énergie d’adsorption (E_{ads}), charges de Bader (Q_B), et propriétés structurales du CO₂ sur les sites actifs des MOFs

MOF	Site d’adsorption	E_{ads} [eV]	$Q_B(\text{CO}_2)$ [e]	$\angle(\text{OCO})$ [°]	$d(\text{CO}_2\text{-MOF})$ [Å]
MOF-808	Core	0.95	−0.0121	178.6	2.75
	Minipore	1.36	−0.0165	179.5	2.70
	Interface	0.92	−0.0175	174.7	2.70
NU-1000	Site 1	1.06	−0.0299	179.4	3.02
	Site 4	1.07	−0.0100	178.0	3.15
	Site 5	1.10	−0.0010	178.5	2.90
Y-CU-10	Hole	0.91	−0.0150	178.1	3.82
	Peak	1.03	−0.0160	179.5	3.48
	Linker	0.76	−0.0310	179.5	3.03
Gd-CU-10	Hole	1.15	−0.0200	178.8	3.60
	Peak	1.23	−0.0160	179.1	3.33
	Linker	1.04	−0.0220	178.7	2.89
Yb-CU-10	Hole	0.98	−0.0190	180.0	3.40
	Peak	1.17	−0.0150	180.0	2.67
	Linker	0.78	−0.0310	179.5	3.10

4.1.1 MOF-808

Pour le MOF-808, la qualité des modèles tronqués est comparée à celle du cristal de MOF en fonction des propriétés électroniques et d’adsorption du CO₂. Les différents modèles étudiés sont présentés dans la figure 3.2 et sont : un noeud, deux noeuds et la structure périodique du MOF-808. Trois sites actifs différents ont été sondés avec le CO₂ : le *Core*, l’*Interface* et le *Minipore*. Le *Minipore* est le plus favorable selon l’énergie d’adsorption (Tableau 4.1), mais ce site est difficile d’accès en raison de l’espace restreint du micropore. Afin de comparer les différents modèles, le site du *Core* a été choisi pour être étudié avec tous les modèles, car ce site se trouve dans le mésopore et possède la plus grande énergie d’adsorption après le *Minipore*. Deux fonctionnelles d’échange-corrélation différentes sont comparées : PBE (PBE+D3 et PBE+D3+U) et vdW (LMKLL). Les résultats sont présentés dans le tableau 4.2. L’ad-

sorption de CO_2 dans le *Minipore* a tout de même été comparée entre le modèle tronqué comprenant un seul noeud et le modèle périodique dont les valeurs d'énergie d'adsorption sont 1.36 eV et 1.34 eV respectivement.

TABLEAU 4.2 Comparaison de l'énergie d'adsorption (E_{ads} [eV]) et des charges de Bader calculées du CO_2 adsorbé sur le site *Core* pour différentes fonctionnelles dans les modèles du MOF-808

Modèles	PBE	PBE+D3	PBE+D3+U*	vdW	$Q_B(\text{CO}_2) e $
MOF-808-node1	0.73	0.95	0.97	0.98	-0.0123
MOF-808-node2	0.74	0.96	0.97	0.98	-0.0085
MOF-808-Periodic	0.75	0.99	1.00	1.01	-0.0064

*U-J = 4 eV pour les atomes de Zr

D'après le tableau 4.2, il n'y a pas de grande différence en termes d'énergie d'adsorption entre la fonctionnelle PBE avec correction de la dispersion de van der Waals (D3) et la fonctionnelle vdW (LMKLL). De même, les différents modèles partagent approximativement la même énergie d'adsorption et ont une charge de Bader très similaire. La correction de Grimme (D3) montre clairement l'impact de la dispersion de van der Waals sur l'énergie d'adsorption en comparaison avec PBE sans correction. De plus, les valeurs se situent toutes autour de 1 eV, ce qui est caractéristique d'une interaction électrostatique relativement faible entre la molécule et le MOF. Ceci est appuyé par le faible transfert de charge entre le noeud du MOF et le CO_2 . Cela suggère que l'interaction est susceptible d'être principalement une adsorption physique où les interactions de van der Waals dominent plutôt qu'une liaison chimique forte. La charge de Bader indiquée au tableau 4.2 correspond à celle d'un calcul PBE+D3, mais il est important de noter que le transfert de charge calculé est le même pour la fonctionnelle vdW. Cette comparaison montre que le MOF-808-node1 peut être choisi pour une analyse plus approfondie en utilisant la DFT pour l'adsorption de CO_2 , car il n'y a pas d'impact sur les différentes propriétés en fonction de la taille du modèle utilisé. Cette ressemblance s'explique par le fait que l'adsorption est très localisée sur le MOF et donc que les effets de taille sont négligeables pour l'adsorption de cette molécule. Ainsi, les différentes propriétés indiquées au tableau 4.1 concernent le modèle MOF-808-node1. Finalement, la fonctionnelle DFT+U a été testée, il s'agit d'une extension à la DFT classique qui permet de corriger les défauts pour les systèmes avec des interactions électroniques locales importantes. Le terme U représente l'interaction coulombienne entre les électrons localisés sur des orbitales d et les

électrons de la bande de valence. Le paramètre J représente le terme d'échange d'électrons de même spin. Pour cette étude, une correction DFT+U avec une valeur $U-J$ de 4 eV appliquée à l'atome de métal Zr [117] ne provoque pas d'impact significatif.

Les densités d'états du CO_2 adsorbé sur le site *Core* comparées à celles du CO_2 en phase gazeuse sont montrées à la figure 4.1 pour chacun des modèles. Les PDOS sont très semblables pour chaque modèle, ce qui soutient que les différences d'une modélisation multi-échelle sont très faibles, car les impacts sont très locaux. Le léger décalage vers le niveau de Fermi ($E_F=0$) des PDOS suggère un transfert de charge entre le CO_2 et le MOF. Aussi, ce décalage suggère que le CO_2 adopte une conformation électronique différente de celle du CO_2 à l'état gazeux, influencé par l'environnement électronique du MOF. Ce type de décalage est visible pour tous les sites d'adsorption du MOF-808 (et les autres MOFs aussi). L'analyse BADER montre que le transfert de charge provient du noyau métallique du MOF vers le CO_2 . Les PDOS des autres sites d'adsorption (*Minipore* et *Interface*) suivent le même comportement que celui pour le *Core*. Ces PDOS ont été produits seulement pour le MOF-808-node1 puisqu'il a été montré que la taille du modèle n'influence pas les résultats des simulations.

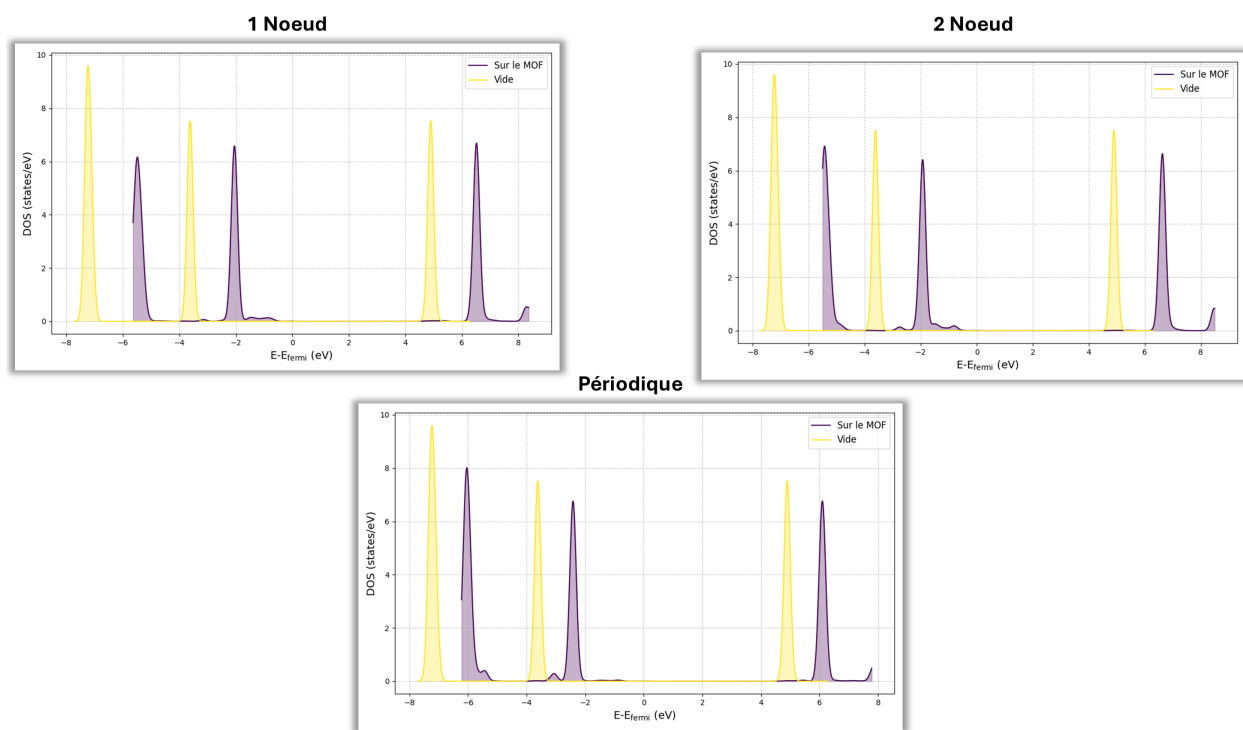


FIGURE 4.1 Comparaison entre les PDOS du CO_2 adsorbé sur le site *Core* sur les différents modèles de MOF-808 et du CO_2 à l'état gazeux

Une façon de s'assurer de la pertinence des résultats des calculs DFT sur une molécule unique

est d'effectuer des simulations GCMC pour visualiser la densité d'adsorption de CO_2 au sein du réseau organométallique. De cette manière, il est possible d'identifier les différents sites actifs, à des pressions spécifiques, et de s'assurer que l'on retrouve bel et bien les sites analysés avec les simulations DFT. De plus, ce type de simulations donne des indications importantes sur la saturation des sites actifs de la molécule. Ainsi, à l'aide de simulations GCMC, la distribution de la densité de CO_2 adsorbée sur le MOF-808 permet de montrer clairement les sites actifs identifiés pour le MOF-808 comme le démontre la Figure 4.2.

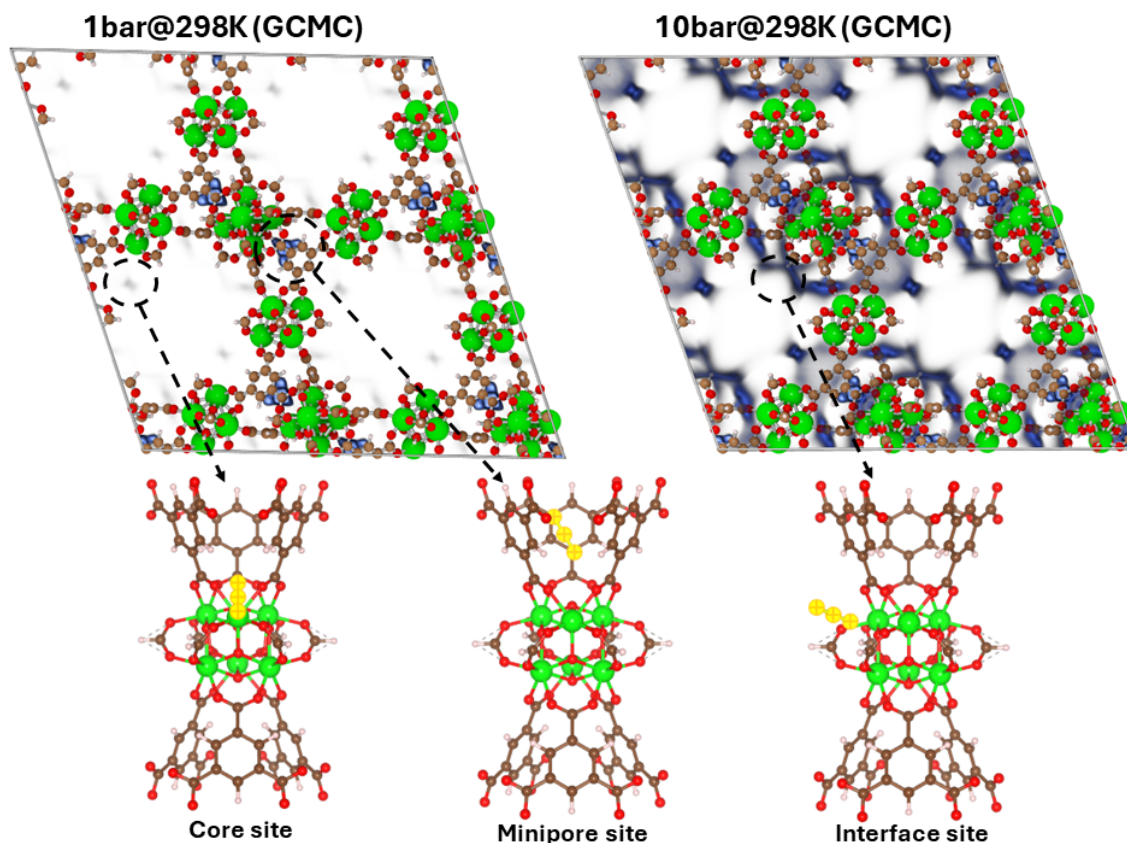


FIGURE 4.2 Distribution de la densité de CO_2 dans une maille du MOF-808 à 1 et 10 bar à 298K où l'on identifie les sites actifs correspondants

D'après cette figure, les résultats correspondent bien avec ceux des calculs DFT. En effet, les zones bleu foncé de la figure indiquent une région plus dense en CO_2 . À 1 bar, les sites *Core* et *Minipore* sont clairement identifiables. Au fur et à mesure que la pression augmente, les sites *Interface* deviennent plus proéminents, ce qui indique le début de la saturation des sites. En outre, à 10 bars, la distribution de la densité de CO_2 dans le *Minipore* reste inchangée, ce qui suggère que ce site est déjà saturé à 1 bar. Ces résultats montrent que les sites *Core* et *Minipore* sont les premiers occupés par les molécules de CO_2 à basse pression

plutôt que le site *Interface*. D’après le tableau 4.1, le site *Minipore* est le plus intéressant d’après l’énergie d’adsorption, mais le volume accessible dans le *Minipore* étant très limité, ce site d’adsorption ne devrait pas être si intéressant pour une éventuelle méthanisation du CO₂. L’intérêt de savoir quel site se sature en premier est très utile, car cela permet de déterminer que la présence de nanoparticules catalytiques sur ces sites garantit que le CO₂ devrait être présent pour les réactions de méthanisation, augmentant ainsi le taux potentiel d’une réaction.

4.1.2 NU-1000

Pour le NU-1000, trois sites différents ont été sondés avec le CO₂ et toutes les propriétés sont indiquées au tableau 4.1. Les différents sites testés ont été choisis à partir de résultats issus de la littérature pour l’adsorption de molécules telles que le CO ou le CH₄ [118, 119]. La figure 4.3 montre les différents sites actifs et la distribution de la densité de CO₂ calculée à l’aide de simulations GCMC. Comme pour le MOF-808, l’énergie d’adsorption suggère que les interactions sont principalement des interactions électrostatiques faibles entre le MOF et la molécule de CO₂. En outre, l’analyse structurale révèle que le CO₂ conserve sa forme linéaire, ce qui suggère un mécanisme d’adsorption physique. L’analyse de charge de Bader indique un gain de charge mineur (-0.03, -0.01 et -0.001 |e| respectivement) pour le CO₂ sur les sites 1, 4 et 5. Ce faible gain de charge négative est compatible avec un processus de physisorption réversible. Selon la figure 4.3, tous les sites actifs sont accessibles à basse pression et à température ambiante, ce qui est attendu en raison de la grande porosité de NU-1000. Ces sites actifs sont déjà saturés à 1 bar et il est possible de voir une distribution de haute densité de CO₂ dans le micropore à l’interface des ligands. Cette distribution de haute densité à l’interface du ligand est également visible pour le RE-CU-10, ce qui suggère une affinité entre le ligand H₄TBAPy et la molécule de CO₂. En effet, ce type de ligand agit comme site actif pour la molécule de CO₂, notamment grâce aux interactions $\pi - \pi$ avec cette molécule, la grande surface accessible que ce ligand dispose et la nature riche en électrons du pyrène (C₁₆H₁₀). Cette dernière propriété favorise une interaction avec les atomes de carbone déficients en électrons du CO₂. Ce mécanisme renforce l’adsorption grâce à des interactions acide-base de Lewis, améliorant ainsi l’efficacité du processus [36].

La structure la plus probable du NU-1000 est celle avec un noyau saturé en -OH, en -H₂O ou même un mélange des deux. Autrement dit, les atomes de Zr du noyau sont souvent liés, soit à des OH, soit à des H₂O. Pour les simulations, des tests avec et sans ligand -OH ont été effectués. L’idée est de tester si l’ouverture des sites métalliques (OMS) va grandement affecter l’adsorption de CO₂ autour du noyau. Ainsi, l’impact sur les énergies d’adsorption

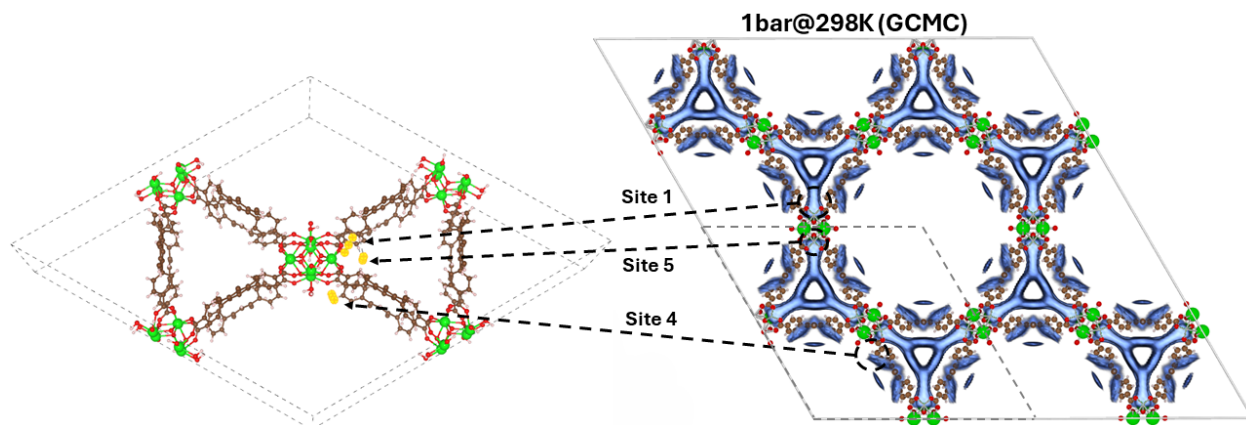


FIGURE 4.3 Distribution de la densité de CO_2 dans NU-1000 à 1 bar à 298K et les sites actifs correspondants

est négligeable pour les deux types de modèles. Cependant, la charge BADER calculée passe de $+0.062e$ pour le NU-1000 à $-0.010e$ pour le NU-1000-OH sur le site 4. Puisque la structure la plus probable directement après la synthèse est celle avec le ligand -OH, ces résultats sont ceux considérés et montrés au tableau 4.1.

4.1.3 RE-CU-10

Le MOF RE-CU-10 ($\text{RE(III)} = \text{Y, Gd, Yb}$) est un MOF qui n'a pas encore fait l'étude d'aucune simulation DFT ou GCMC pour l'adsorption du CO_2 . Comme mentionné, plusieurs MOFs de la série RE-CU-10 ont été synthétisés par le laboratoire de Howarth [31, 32], mais trois ont été choisis pour cette étude. En effet, il a été montré par Kopyscinski [79] que le Gd_2O_3 et le Y_2O_3 étaient de très bons supports pour une méthanisation, ainsi le Y-CU-10 et le Gd-CU-10 furent choisis pour cette raison. De plus, le Y-CU-10 est le plus simple et le moins cher à produire de manière expérimentale. La structure du Yb-CU-10 est différente des autres (à l'exception du Lu-CU-10) en raison des 2 atomes supplémentaires sur le noyau, donc ce dernier a également été testé. De plus, afin de tenir compte du magnétisme des éléments métalliques constituant les MOFs, des calculs en spin polarisé ont été effectués. En effet, il est montré dans le tableau 4.3 que l'impact sur l'énergie totale du système est grandement affecté par la polarisation en spin, notamment pour le gadolinium (en rouge) qui contient sept électrons non appariés dans les orbitales 4f. L'effet de la polarisation en spin pour les autres MOFs est beaucoup plus faible. Cette analyse a aussi été effectuée pour les deux MOFs à base de zirconium. Aucune différence entre l'énergie totale avec et sans polarisation en spin n'est remarquable.

TABLEAU 4.3 Énergies DFT totales des MOFs Y-CU-10, Gd-CU-10 et Yb-CU-10 avec et sans polarisation en spin

Polarisation en spin	$E_{\text{tot}}^{\text{Y-CU-10}}$ [eV]	$E_{\text{tot}}^{\text{Gd-CU-10}}$ [eV]	$E_{\text{tot}}^{\text{Yb-CU-10}}$ [eV]
Oui	-39 259.87	-46 101.75	-62 876.16
Non	-39 258.67	-46 000.63	-62 872.06

Les sites ont été déterminés en effectuant une analyse géométrique de la structure des MOFs. En effet, avec la symétrie du noyau métallique, il est possible de remarquer que ces MOFs disposent de deux sites métalliques ouverts qui sont accessibles autour de ce dernier. Pour déterminer si les sites sont intéressants pour l'adsorption du CO_2 , nous avons effectué une analyse du potentiel électrostatique autour du noyau pour chacune des structures de MOF vierge (ou *pristine*). À la lumière des résultats, il est possible de constater que le potentiel électrostatique autour du noyau est positif, mais très faible. Ainsi, dû à la présence d'un quadrupôle pour le CO_2 , l'adsorption de ce dernier est possible dû aux interactions entre le potentiel électrostatique positif et les charges partielles négatives ($-\delta$) des oxygènes aux extrémités de la molécule. Cependant, la figure 4.4 montre les isosurfaces des différents MOFs pour une valeur de 0.05, ce qui correspond à un potentiel électrostatique très faible. Cela indique que l'adsorption de CO_2 sera surtout régie par des interactions de type van der Waals. En effet, le potentiel électrostatique est plus fort très près des atomes métalliques, mais devient rapidement négligeable, lorsqu'on s'éloigne de ces derniers.

Ainsi, les trois MOFs ont été examinés en étudiant l'adsorption du CO_2 sur trois sites distincts identifiés autour du noeud métallique de la topologie shp; *Hole*, *Peak*, *Linker*. Les trois sites actifs identifiés et la distribution de la densité de CO_2 sont présentés dans la figure 4.5. Cette figure n'illustre que le Y-CU-10, mais les structures des autres RE-CU-10 sont très similaires, mais qui se distingue principalement par le noyau métallique et les atomes métalliques supplémentaires pour le Yb-CU-10. Les distributions de densité de CO_2 pour le Gd-CU-10 et le Yb-CU-10 sont données en Annexe A. Sur la base de l'énergie d'adsorption, le Gd-CU-10 est le MOF le plus efficace, démontrant une énergie d'adsorption relativement élevée de 1.23 eV sur le site *Peak*. Cela indique une interaction plus forte entre le CO_2 et le MOF sur ce site spécifique. Le site *Peak* apparaît comme le plus favorable pour les trois MOFs, tandis que le site *Linker* est le moins favorable. Globalement, d'après l'énergie d'adsorption et les charges de Bader, les interactions entre le CO_2 et ces différents MOFs sont des interactions électrostatiques relativement faibles.

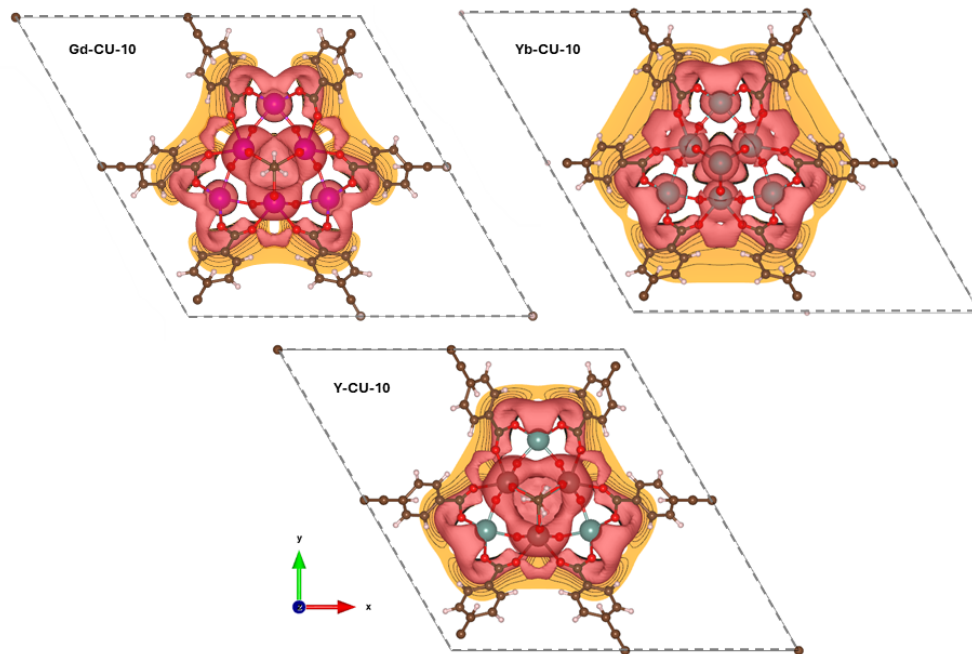


FIGURE 4.4 Isosurface (en rouge = 0.05) et plan de réseau (en orange = de 0 à 0.05 et $z = 0.5$) du potentiel électrostatique pour la série RE-CU-10

Une fois de plus, les résultats du GCMC sont en accord avec les résultats DFT. Les différents sites actifs qui ont été identifiés peuvent être vus en traçant la distribution de la densité de CO_2 dans les MOFs. À 1 bar, le site *Hole* et le site *Peak* sont tous deux visibles, bien que la distribution de la densité sur le site *Peak* soit moins prononcée à cette pression, ce qui suggère que ce site se sature plus lentement. À 10 bars, tous les sites identifiés sont visibles et représentés. Comme pour le NU-1000, il y a une distribution de densité élevée de CO_2 à l'interface du ligand, au centre des pores, ce qui renforce l'idée d'une bonne affinité entre le ligand H_4TBAPy et la molécule de CO_2 . Ce site a été testé avec des calculs DFT et correspond au site *Linker* du tableau 4.1 affichant la même énergie d'adsorption et les mêmes propriétés électroniques. Pour approfondir l'analyse et évaluer la capacité maximale de CO_2 , des calculs DFT ont été effectués en ajoutant graduellement du CO_2 dans le pore du site *Hole*. Cette approche nous permet d'évaluer l'énergie d'adsorption globale et d'observer comment les différents sites actifs deviennent saturés. Cette analyse est illustrée dans la section suivante. De plus, sur la figure 4.5, une grande densité de CO_2 est visible au dessus des atomes du site *Peak*. Puisque le ligand *capping* n'est pas très bien caractérisé et qu'il peut changer d'un endroit à l'autre dans le MOF, ce site a été ignoré. De plus, l'espace disponible est très limité

comparativement aux autres sites qui se trouvent dans le pore du RE-CU-10, donc ce site, est moins intéressant pour cette raison.

En somme, les principaux (3) sites d'adsorption du CO_2 sur le MOF-808, le NU-1000 et les RE-CU-10 ont été caractérisés à l'aide de la DFT. Une modélisation multi-échelle du MOF-808 montre que l'utilisation d'un modèle à un noeud suffit pour capter l'ensemble des propriétés locales des sites d'adsorption. De plus, les calculs soutiennent des interactions de type van der Waals pour tous les MOFs avec des énergies d'adsorption autour de 1 eV. Des simulations GCMC mettent en évidence le lien entre les différents sites d'adsorption identifiés avec les simulations DFT. Il s'agit aussi d'un bon moyen pour suivre l'évolution de la saturation des différents sites actifs au sein des MOFs.

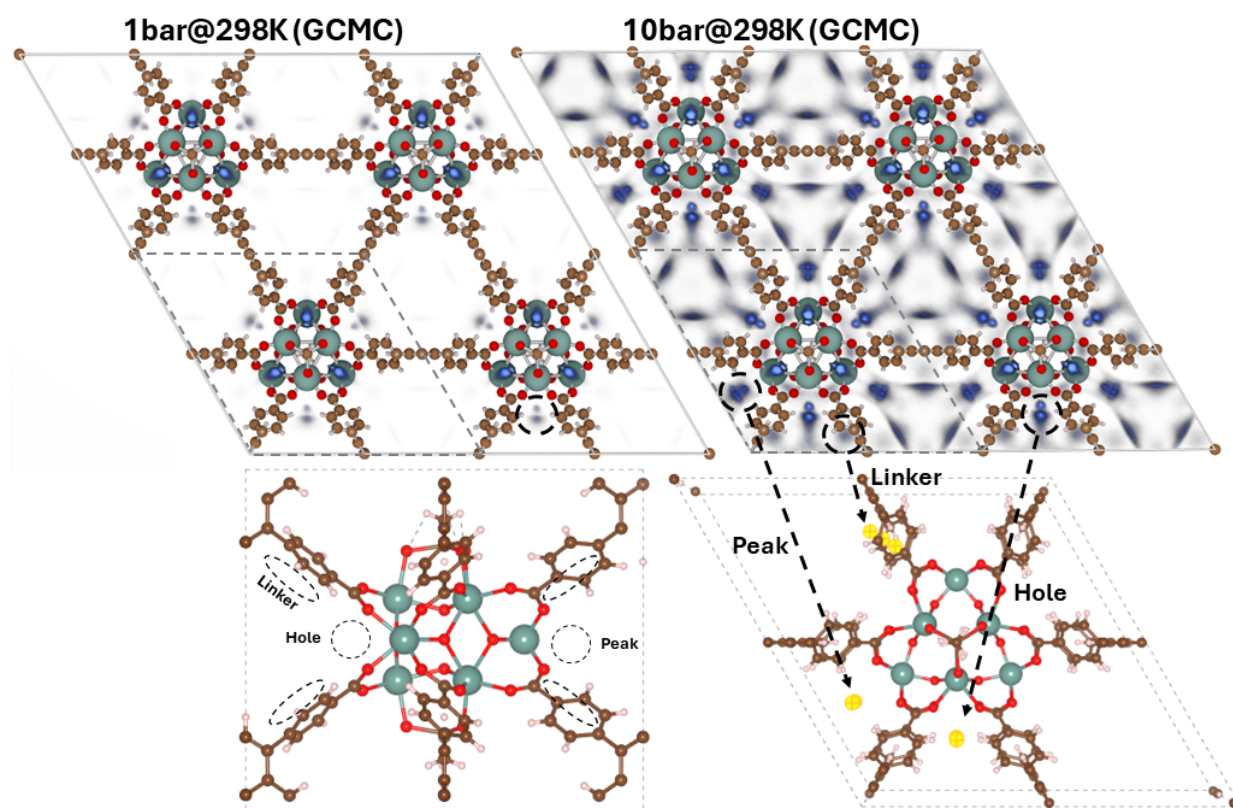


FIGURE 4.5 Distribution de la densité de CO_2 dans le Y-CU-10 à 1 bar et 10 bars à 298K et les sites actifs correspondants

4.2 Capacité d'adsorption de CO_2

Cette section présente la capacité d'adsorption de CO_2 pour chacun des MOFs de l'étude à l'aide de simulation GCMC. Dans un premier temps, nous avons étudié l'adsorption de N_2

dans les MOFs afin de les comparer avec les valeurs expérimentales qui sont bien connues pour s'assurer de la bonne fiabilité des résultats GCMC. Ensuite, la capacité d'adsorption de CO_2 est comparée pour chacun des MOFs afin de déterminer lequel possède la plus grande capacité entre 0 et 15 bars à température pièce (25°C). De plus, comme mentionné, une analyse systématique de la concentration de CO_2 dans un pore du Y-CU-10 est réalisée. Cette analyse permet d'étudier l'évolution de l'énergie d'adsorption à mesure que des molécules de CO_2 sont ajoutées une par une, permettant ainsi de déterminer la saturation des sites d'adsorption au sein d'un unique pore.

4.2.1 Isotherme d'adsorption

Tout d'abord, les isothermes d'adsorption du N_2 pour les différents MOFs ont été réalisés afin d'observer si les courbes simulées reproduisent les résultats expérimentaux. Évidemment, en simulation, il est assumé que le MOF soit 'parfait', c'est-à-dire, sans aucun défaut. Cependant, comme il a été mentionné dans la revue de littérature, certains défauts peuvent s'avérer utiles pour augmenter la capacité ou même pour la diminuer. En effet, les impuretés ou défauts locaux qui ne sont pas pris en compte dans les simulations pourraient conduire à des surestimations des courbes d'isothermes. De plus, les différents modèles de champs de force utilisés, bien que très précis, sont souvent basés sur des approximations. Les simulations d'isotherme d'adsorption de N_2 ont été effectuées à 77 K jusqu'à sa pression de saturation ($760 \text{ Torr} \approx 1 \text{ bar}$). Les différents isothermes d'adsorption simulés produits ainsi que leur comparaison théorique sont présentés aux figures 4.6 et 4.7. Les données expérimentales pour les MOFs RE-CU-10 proviennent du laboratoire Howard de l'Université Concordia.

L'allure des courbes des figures 4.6 et 4.7 est très similaire pour les résultats simulés et ceux obtenus expérimentalement. Une légère différence dans la capacité totale est notée, mais cette différence est très petite et expliquée par ce qui a été mentionné dans le paragraphe précédent. Ainsi, à la lumière des résultats, la paramétrisation des simulations GCMC permet de reproduire, assez fidèlement, la valeur maximale de capacité.

Par la suite, une analyse de l'adsorption de CO_2 est réalisée. Dans le cadre de ce travail, les différentes isothermes d'adsorption de CO_2 ont été réalisées à 298 K de 0 à 15 bars. L'allure générale des courbes produites reflètent un comportement de type Dubinin-Astakhov [121]. Ce type de courbe ne possède pas de plateau clair pour identifier la saturation de sites spécifiques. En effet, ce type d'isotherme montre une adsorption continue qui est expliquée par la diversité des sites d'adsorption dans les mésopores et les micropores. Ainsi, le plateau peut être observé seulement à des pressions très élevées, ce qui n'est pas très réaliste selon les contraintes physiques des réseaux organométalliques (dégradation des MOFs à trop grande

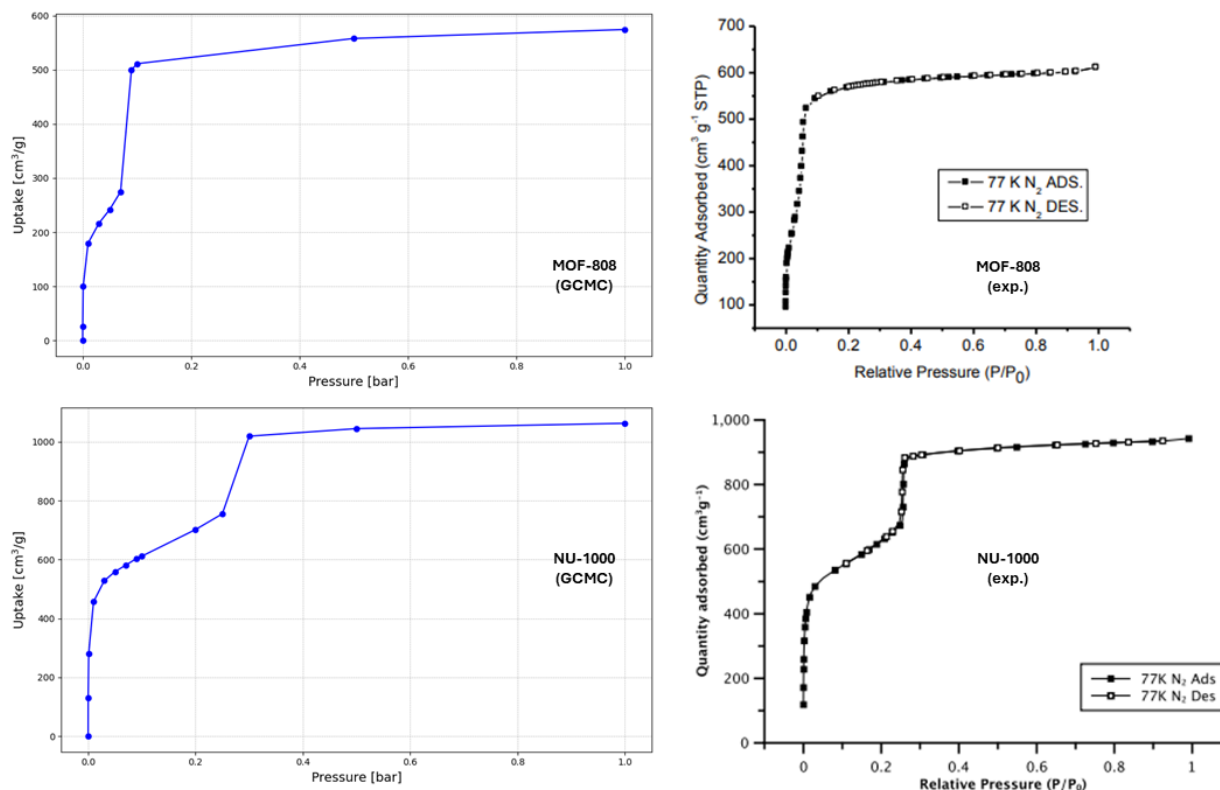


FIGURE 4.6 Comparaison des isothermes d'adsorption de N_2 à 77K obtenus par simulations GCMC (à gauche) dans ce travail et expérimentalement (à droite) pour le MOF-808 (en haut) et le NU-1000 (en bas). Reproduit de [120] avec la permission de Royal Society of Chemistry.

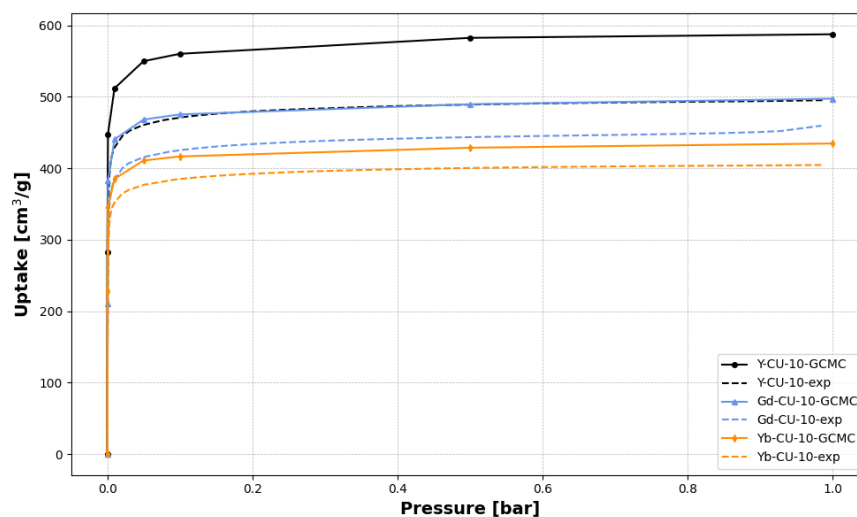


FIGURE 4.7 Comparaison des isothermes d'adsorption de N_2 à 77K obtenus par simulations GCMC dans ce travail et expérimentalement pour les MOFs RE-CU-10 (RE = Y, Gd, Yb).

pression). Il est possible de combiner l'analyse de ces courbes avec les images de densité d'adsorption présentées dans la section précédente pour déterminer quel site sera saturé le plus rapidement.

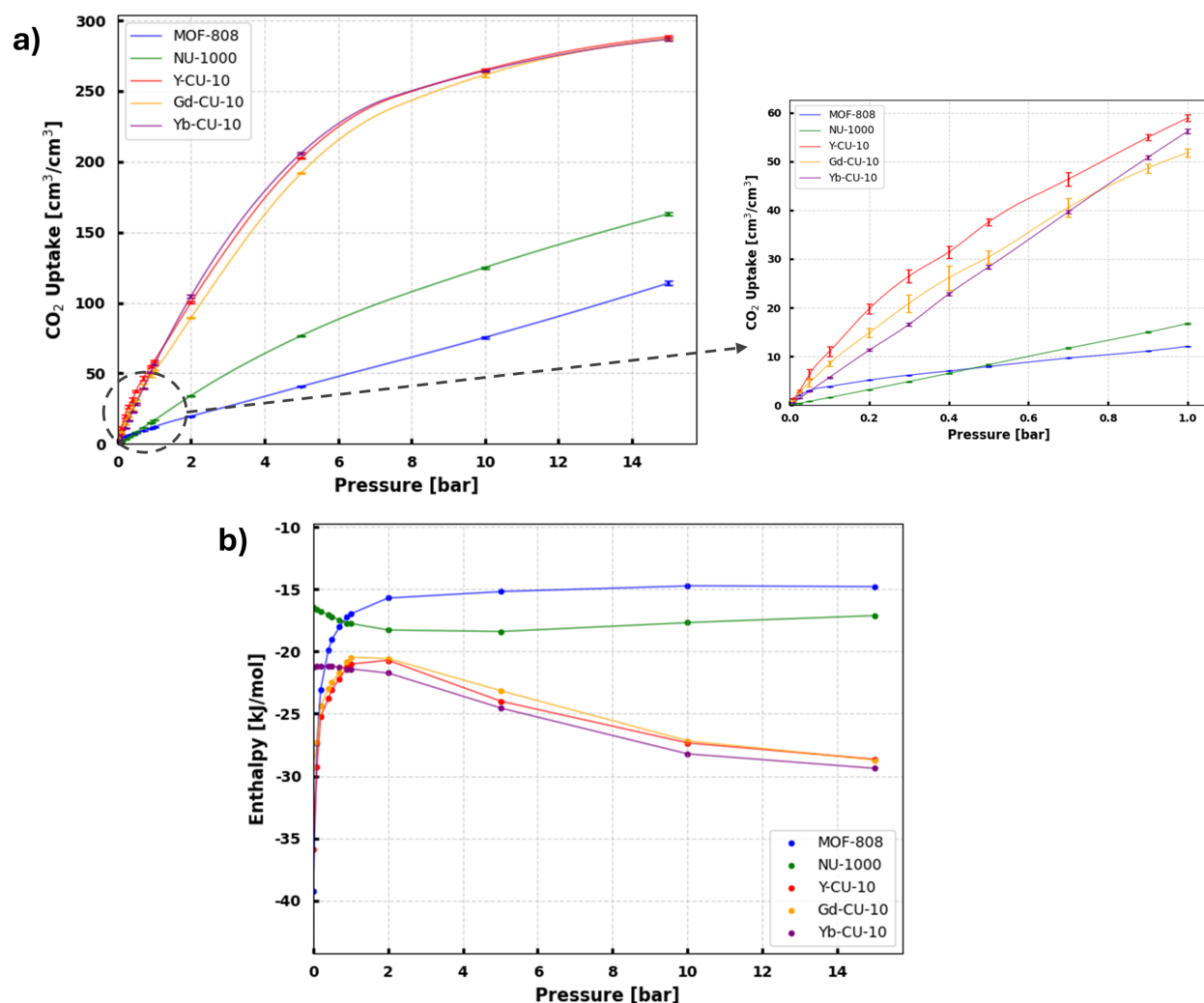


FIGURE 4.8 a) Isotherme de CO₂ en donnée volumétrique (cm³/cm³) de 0 à 15 bars @298K (agrandissement sur la portion de 0 à 1 bar). b) Enthalpie d'adsorption de 0 à 15 bars @298K pour chaque MOFs étudiés

La figure 4.8 regroupe les isothermes volumétriques (cm³/cm³) d'adsorption de CO₂, ainsi que les enthalpies d'adsorption obtenues à l'aide de simulation GCMC. Ce choix est nécessaire pour une éventuelle comparaison avec des données expérimentales, car les données gravimétriques (cm³/gr ou mmol/gr) dépendent de la masse de l'échantillon. Puisqu'en simulation on utilise quelques cellules unitaires du cristal, la comparaison est moins représentative de la réalité en utilisant ce type de données. Aussi, un agrandissement des courbes de 0 à 1 bar est montré, puisqu'expérimentalement, il est rare qu'on excède 1 bar pour l'adsorption de

CO₂ dans les MOFs. Effectivement, on recherche une bonne capacité à faible pression. Pour l'isotherme d'adsorption, les changements de pente des courbes donnent des informations sur la saturation pour certains MOFs. En effet, pour la série RE-CU-10, on remarque qu'à basse pression (0-6 bars) la courbe demeure linéaire, mais à des pressions plus élevées, on remarque l'apparition d'un début de plateau. Avec les images de densité de CO₂ adsorbé dans le Y-CU-10 (figure 4.5), on remarque qu'à 10 bars tous les sites semblent être occupés et qu'il ne reste plus énormément d'espace disponible, ce qui pourrait expliquer ce changement de courbe rapide et ce début de plateau. Pour le NU-1000 et le MOF-808, on remarque que la capacité d'adsorption est plus faible. Cela est en accord avec les données expérimentales disponibles dans la littérature [38, 122]. De fait, pour ces MOFs, les différents sites d'adsorption sont plus ou moins équivalents et les différents pores possèdent un plus grand volume disponible que pour la série RE-CU-10. Ainsi, la saturation arrive à une pression beaucoup plus élevée, non visible sur les graphiques. Il est intéressant de noter que si on augmentait la pression, on pourrait observer ce plateau, mais en réalité, il y a beaucoup de chances que les MOFs se dénaturent à des pressions aussi élevées. Ainsi, avec les premiers résultats simulés montrés, on remarque que la série RE-CU-10 est la plus intéressante d'un point de vue capacité d'adsorption de CO₂, avec un léger avantage pour le Y-CU-10.

L'enthalpie d'adsorption, à la Figure 4.8b, donne des informations importantes sur l'interaction entre le CO₂ et le réseau organométallique. On remarque que pour tous les MOFs, les valeurs d'enthalpie ne sont pas trop négatives, ce qui est nécessaire pour une éventuelle catalyse. En effet, les valeurs indiquent des interactions assez faibles correspondant à de la physisorption. Pour la méthanisation du CO₂, il est crucial que la molécule s'adsorbe suffisamment à la surface pour être immobilisée, mais pas trop fortement pour qu'elle puisse se désorber et se déplacer vers les particules catalyseur, où elle pourra réagir facilement avec d'autres espèces chimiques. On remarque que pour le Y-CU-10, le Gd-CU-10 et le MOF-808, l'enthalpie à basse pression est plus négative, ce qui est normal, car les sites qui sont le plus énergétiquement favorables sont ceux occupés en premier. Au fur et à mesure que la pression augmente, ces sites sont tous occupés et le CO₂ commence à s'adsorber sur des sites moins favorables, ce qui conduit à une enthalpie d'adsorption moins négative. On remarque que pour la série RE-CU-10, l'enthalpie devient plus négative à plus haute pression, ce qui est logique, car le site *Peak* se sature à plus haute pression selon les distributions de CO₂ adsorbés et l'énergie d'adsorption sur ce site est plus élevée. Pour le NU-1000 et le Yb-CU-10, on n'observe pas le même type de courbe que les autres MOFs, car l'enthalpie d'adsorption commence à des valeurs relativement modérées. Cela indique que les sites d'adsorption sont assez équivalents, ce qui a été montré pour le NU-1000. Pour le Yb-CU-10, les atomes de Yb additionnels sur le noyau métallique n'ont pas de ligand attaché dans les simulations, ce

qui pourrait expliquer un comportement différent à faible pression. De manière générale, les réseaux RE-CU-10 offrent une force d'interaction supérieure à faible et grande pression, ce qui est en accord avec les résultats DFT. La composition des noyaux, la taille des pores et la présence de sites métalliques ouverts peuvent expliquer ces différences avec le NU-1000 et le MOF-808. Cependant, les valeurs sont tout de même assez proches, indiquant que les différents MOFs étudiés sont être intéressants pour la capture et la conversion du CO₂.

4.2.2 Analyse de la concentration de CO₂ dans un pore du Y-CU-10

Nous avons effectué une étude DFT de l'adsorption systématique du CO₂ dans un pore du Y-CU-10. Ce MOF a été choisi, car il présente la plus grande capacité d'adsorption parmi tous les MOFs étudiés. L'ajout de CO₂ continu, une molécule à la fois, permet de bien voir les effets de la saturation des différents sites en étudiant l'énergie d'adsorption. De plus, en utilisant cette méthode, il est possible de déterminer à partir de combien de molécules de CO₂ tous les sites sont occupés. En effet, l'observation d'un plateau à une énergie spécifique permet de dire que les CO₂ ajoutés interagissent plutôt entre-eux qu'avec les sites du MOF. Ainsi, l'énergie d'adsorption a été calculée en commençant à saturer les sites du *Hole*, puisque le pore utilisé est celui contenant ce site. Ensuite, les sites du *Linker* ont été saturés et puis les CO₂ se sont agglomérés dans le centre du mésopore. Afin de calculer l'énergie d'adsorption, une variante de l'équation 3.25 a été utilisée :

$$E_{ads} = \frac{E_{MOF} + E_{CO_2}^{cluster} - E_{MOF/CO_2}}{N} \quad (4.1)$$

E_{MOF/CO_2} représente l'énergie du système avec le CO₂ adsorbé sur le MOF, tandis que E_{MOF} correspond à l'énergie du MOF seul, sans l'adsorbant. $E_{CO_2}^{cluster}$ désigne l'énergie de la configuration des molécules de CO₂ adsorbés sans le MOF. Enfin, N indique le nombre de molécules de CO₂ présentes dans la simulation. L'intérêt de cette formulation, c'est qu'elle permet de calculer l'énergie totale du système de CO₂ seul, au lieu de calculer l'énergie du CO₂ sous forme gazeuse multipliée par le nombre de molécules présentes. De cette manière, les interactions entre les CO₂ sont prises en compte dans le calcul de l'énergie d'adsorption. La figure 4.9 montre l'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction du nombre de CO₂ ajouté dans le pore. Chaque donnée est dépendante de la simulation précédente.

La figure 4.9 permet de mettre en évidence la saturation du site *Hole*, car les premières simulations n'ont qu'un et trois CO₂ qui se trouvent dans ces sites. C'est pourquoi les énergies d'adsorption sont de 0.92 eV comme montré dans le tableau 4.1. Ensuite, l'énergie d'adsorption diminue avec le nombre de CO₂, car chaque CO₂ ajouté occupe des sites de moins en

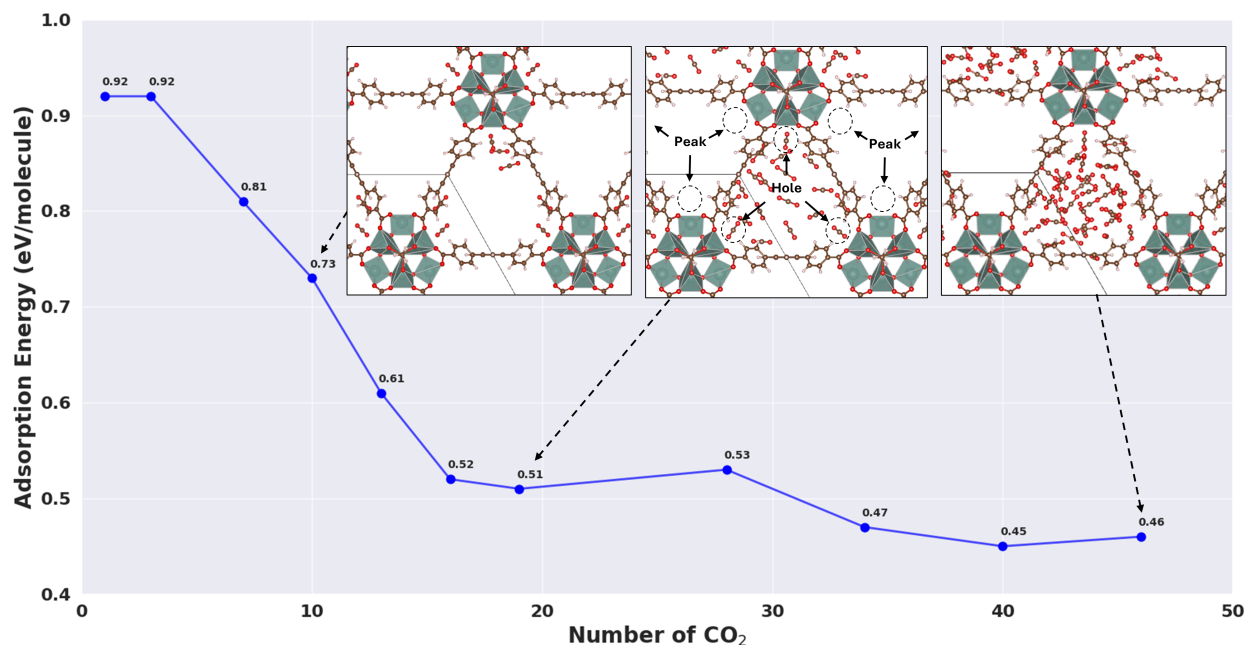


FIGURE 4.9 Énergie d'adsorption en fonction de la capacité d'adsorption de CO₂ dans un pore du Y-CU-10 par calculs DFT.

moins favorables. Lorsque le nombre de molécules arrive à $N=16$, l'énergie d'adsorption se stabilise, car il n'y a plus de sites d'adsorption disponibles au sein de ce pore. L'énergie fluctue tout de même dû aux interactions entre les CO₂ qui sont agglomérés dans le pore. À 27 molécules de CO₂, il est possible de remarquer une légère augmentation de l'énergie d'adsorption. Cela est causé par l'échappement de CO₂ du pore. Cet échappement réorganise les CO₂ dans le pore, ce qui suggère l'augmentation de l'énergie d'adsorption totale observée. Cependant, l'ajout de CO₂ ramène l'énergie d'adsorption autour de 0.45 eV. Pour déterminer l'asymptote du maximum de CO₂ qui peut entrer dans un tel pore avant condensation, un calcul du volume total du pore est nécessaire. Les simulations sont effectuées à 0 K, donc la condensation du CO₂ dans le pore indique que les molécules de CO₂ passent d'une phase adsorbée à une phase plus dense. Autrement dit, le CO₂ ajouté commence à occuper l'espace disponible dans une configuration plus compacte. Le volume du pore du Y-CU-10 a été estimé à environ 2144.66 Å³ en utilisant une approximation que l'espace occupé par le CO₂ est une sphère d'un rayon de 8 Å qui occupe le volume. Il est difficile de définir exactement ce volume et il risque d'être différent d'une valeur expérimentale à cause du *breathing effect* et des défauts structuraux. La structure cristalline du CO₂ compte 4 molécules pour un volume de 166.11 Å³ [123]. Ainsi, un nombre maximal théorique de 51 molécules peut s'insérer dans

un pore. Il est important de rappeler qu'il s'agit d'une valeur théorique maximale et que ceci donne seulement une idée du nombre maximum de CO_2 pouvant se trouver au sein d'un pore unique. Cette étude est intéressante, car elle permet de suivre la saturation des sites d'adsorption et montre que les sites actifs prédominants se saturent très rapidement dans un pore. Aussi, il est possible de constater que plusieurs CO_2 peuvent tout de même s'adsorber sur différents sites actifs "secondaires" du MOF avant d'atteindre le plateau. Il est important de rappeler que ces simulations sont des "clichés" des configurations possibles que les CO_2 pourraient adopter dans un pore, mais il est important de considérer qu'énormément de configurations sont possibles dans un tel système. De plus, chaque CO_2 a été ajouté manuellement pour les simulations suivantes.

En résumé, la capacité d'adsorption de CO_2 et l'enthalpie d'adsorption ont été déterminées à l'aide de simulations GCMC pour chacun des MOFs. Les réseaux organométalliques de la série RE-CU-10 sont ceux les plus intéressants, notamment grâce à leur grande capacité d'adsorption à basse pression. Aussi, selon les capacités et les enthalpies d'adsorption calculées, chacun des MOFs étudiés peuvent s'avérer de bons candidats pour une éventuelle méthanisation du CO_2 . De plus, les isothermes et les enthalpies d'adsorption produits sont en accord avec la caractérisation des sites actifs effectuée dans la section précédente. Ensuite, grâce à sa grande capacité d'adsorption, le Y-CU-10 a été choisi pour une analyse systématique de la concentration de CO_2 dans l'un de ses pores. Les résultats indiquent que l'énergie d'adsorption se stabilise une fois que tous les sites actifs sont saturés, laissant place à des interactions entre les molécules de CO_2 , ce qui n'entraîne qu'une légère modification de l'énergie totale d'adsorption. Une capacité totale de 51 molécules de CO_2 par pore a été estimée. Bien que ce nombre puisse varier en raison du *breathing effect* et des défauts structuraux du MOF, ceci demeure une quantité raisonnable.

4.3 Adsorption de nanoparticules de ruthénium

Cette section explore l'adsorption de nanoparticules de ruthénium sur le MOF-808 et le RE-CU-10. Différents agrégats métalliques sont considérés pour l'adsorption ; 4, 13 et 55 atomes de Ru. L'énergie d'adsorption, la distance d'équilibre, ainsi que la charge de BADER des agrégats de Ru ont été calculés pour déterminer quel site d'ancrage dans le MOF est le plus probable d'un point de vue énergétique. Ensuite, une comparaison entre la taille des agrégats est discutée. Aussi, l'adsorption de CO_2 sur les différentes nanoparticules est étudiée et les spectres infrarouge du CO_2 adsorbé sont produits. Il est opportun de mentionner qu'il s'agit de calculs préliminaires, mais les résultats donnent de bonnes idées sur le processus réactionnel.

4.3.1 Étude sur les MOFs : effets de taille

Pour commencer, l'adsorption d'agrégats de Ru dans le MOF-808 a été étudiée avec des calculs DFT. Le modèle utilisé pour effectuer les simulations est celui du MOF-808-node1 dans un premier temps. Ensuite, une simulation du site d'intérêt est effectuée sur un modèle périodique afin de déterminer les effets de tailles, car les agrégats de Ru plus gros, occupent un espace considérable par rapport à la taille du pore. Pour ce MOF, deux nanoparticules différentes sont testées, soit 4 et 13 atomes de Ru. Un agrégat de 55 atomes ne pourrait pas se former dans le mésopore en raison du petit volume disponible. En effet, après analyse de la structure périodique du MOF-808, il s'agit de la taille maximale des modèles pouvant être adsorbés sur ces sites. Aussi, il est très important de considérer l'orientation de la nanoparticule. Tous les résultats déterminés peuvent varier légèrement en terme d'énergie d'adsorption et de propriétés électroniques selon la position de la nanoparticule dans l'espace. Ainsi, pour être en mesure de bien comparer le modèle tronqué et le modèle périodique, l'orientation de l'agrégat fut conservée dans la même orientation. Deux sites du MOF-808 ont été testés ; *Core* et *Interface*. Le résumé des résultats est montré à la figure 4.10 et au tableau 4.4.

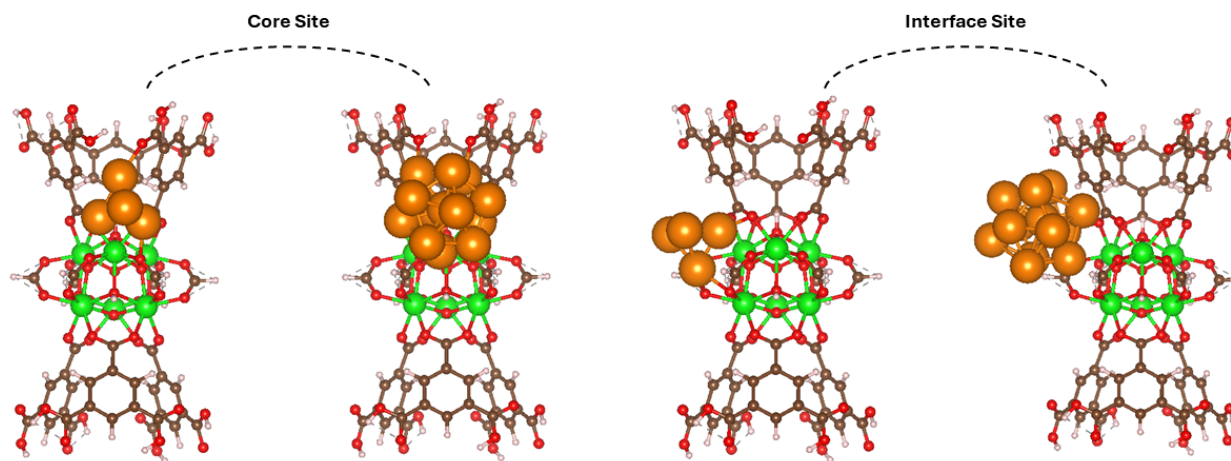


FIGURE 4.10 Structure optimisée et relaxée des nanoparticules de Ru sur les sites *Core* et *Interface* du MOF-808-node1

L'énergie d'adsorption avant relaxation est calculée en prenant l'énergie du système Ru+MOF, puis en soustrayant l'énergie du MOF seul et l'énergie de l'agrégat de Ru seul. L'énergie d'adsorption après relaxation ajuste cette valeur en soustrayant l'énergie de l'agrégat de Ru, optimisé dans sur le MOF, plutôt que dans sa forme cristalline isolée. La correction par relaxation permet d'obtenir une estimation plus fiable et réaliste de l'énergie d'adsorption, en tenant compte des ajustements géométriques qui se produisent dans le système adsorbé. Ainsi, les résultats du tableau 4.4 montrent que la relaxation structurale des agrégats de Ru

TABLEAU 4.4 Énergie d'adsorption (E_{ads}) et charges de BADER (Q_B) des nanoparticules de Ru adsorbées sur les sites du MOF-808-node1

	Ru ₄ Core	Ru ₁₃ Core	Ru ₄ Interface	Ru ₁₃ Interface
Énergie avant relaxation [eV]	6.24	6.86	5.19	7.90
Énergie après relaxation [eV]	5.59	6.79	5.00	7.90
Charge de BADER [e]	0.84	0.98	0.93	1.40

modifie grandement l'énergie d'adsorption lorsqu'on compare l'énergie avant et après relaxation. Aussi, le Ru₁₃ se lie plus fortement que le Ru₄, ce qui est logique, car la taille du Ru₁₃ assure un plus grand nombre de contacts Ru-MOF. On remarque que l'énergie d'adsorption du Ru₁₃ sur l'interface est la plus importante des sites considérés. Cela est causé par les multiples interactions avec le ligand BTC³⁻ et, est soutenu par la charge de BADER de +1.40 signifiant un transfert de charge, Ru vers MOF, plus important que les autres.

Les PDOS des sites mis en évidence au tableau 4.4 sont montrés à la figure 4.11. On remarque un étalement des états très prononcé indiquant une forte interaction électrostatique et une hybridation des états du Ru avec le MOF. Le site d'adsorption de l'*Interface* a aussi été testé dans le modèle périodique du MOF. Les résultats montrent que l'effet de taille a effectivement une importance, comme il a été supposé. De fait, l'énergie d'adsorption grimpe à 8.75 eV après (et avant) relaxation et la charge de BADER augmente à +1.68e pour l'agrégat. Cela indique que plusieurs interactions n'avaient pas été prises en compte avec le modèle tronqué, donc l'utilisation du modèle périodique est nécessaire pour capter tout l'environnement chimique et ne pas perdre d'informations sur les propriétés électroniques et énergétiques.

Ensuite, une étude de l'adsorption de Ru est réalisée sur la série RE-CU-10. Pour ces derniers, quelques modifications sont apportées. D'abord, dû à la présence de sites métalliques ouverts dans le MOF, les agrégats de Ru sont maintenus fixes pour les simulations afin qu'ils conservent leur forme. De plus, pour déterminer la position d'équilibre, qui est assumée centrée par symétrie, plusieurs calculs sont réalisés pour tracer la courbe de potentiel. Cette position correspond à l'endroit où la nanoparticule a la plus grande énergie d'adsorption. Ainsi, pour chaque modèle du RE-CU-10, les figures 4.12, 4.13 et 4.14 montrent les positions d'équilibre pour les agrégats de 4 et 13 atomes. Un sommaire des distances d'équilibre est montré au tableau 4.5 avec les valeurs de charge de BADER pour les agrégats de Ru. Le Ru₅₅ n'a pas pu être testé sur un site spécifique par contrainte d'espace dans le MOF, mais il a été possible d'effectuer une simulation avec cet agrégat au centre du pore. Les résultats de ces calculs sont reportés à l'Annexe B.

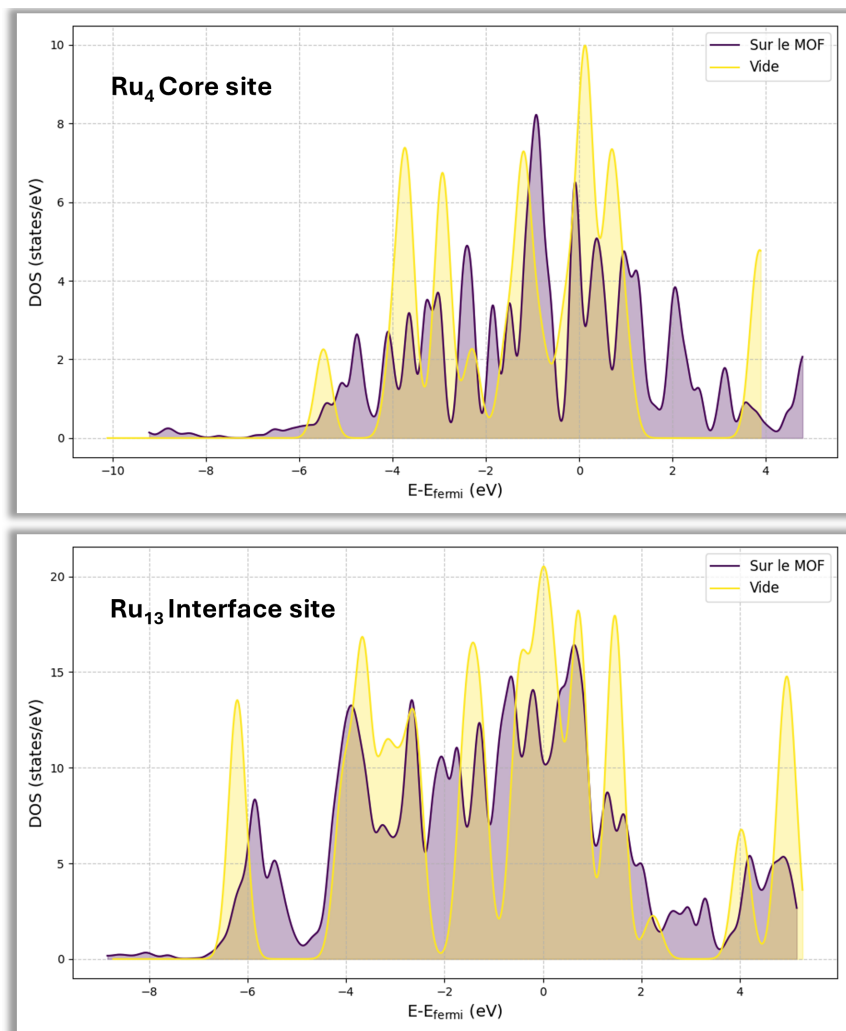


FIGURE 4.11 PDOS du Ru_4 sur le site *Core* et du Ru_{13} sur le site *Interface*.

Les figures 4.12, 4.13 et 4.14 montrent l'énergie d'adsorption du Ru_4 et Ru_{13} sur le MOF correspondant en fonction de la distance (en y) entre ce dernier et le noyau du MOF. Un lissage utilisant un potentiel de Morse fut réalisé avec les points produits pour montrer l'allure de la courbe. On remarque que pour la plupart des agrégats testés, les points suivent le lissage de Morse assez précisément. Certains modèles comme le Ru_4 adsorbé sur le site *Peak* du Y-CU-10 et le Ru_{13} adsorbé sur le site *Peak* du Yb-CU-10 ont des allures de courbes qui ne correspondent pas au lissage déterminé. Cela pourrait être dû au manque de points des courbes. En effectuant beaucoup plus de simulations, il serait possible de mieux déterminer les paramètres du lissage produit. Aussi, cela informe sur le fait que l'interaction n'est probablement pas uniquement linéaire. Ainsi, ces courbes risquent de varier énormément en bougeant les nanoparticules en x et z . Pour chacun des MOFs, le site *Hole* est le plus

énergiquement favorable. Cela est une bonne nouvelle, car ce site se sature en CO_2 à basse pression avant les autres selon les simulations GCMC montrées plus tôt. Les simulations DFT montrent que l'agrégat Ru_{13} perd beaucoup de densité de charge électronique, signe d'une interaction relativement forte entre ce dernier et le MOF. La charge perdue des agrégats est principalement distribuée au sein du noeud métallique des MOFs. Ce site semble plus énergiquement favorable grâce aux deux atomes métalliques à proximité de l'agrégat et au plus grande espace disponible autour de ce site. Les distances d'équilibre sont très semblables pour tous les modèles et, comme pour l'adsorption du CO_2 , le Gd-CU-10 est le MOF qui offre la plus grande énergie d'adsorption. Cette énergie élevée est due aux multiples interactions entre l'agrégat et l'environnement autour du site actif. Les simulations du Gd-CU-10 sont réalisées en spin-polarisé pour tenir compte de la couche f à moitié remplie de ce dernier. Des simulations avec et sans spin-polarisé n'ont montré aucune différence pour les deux autres réseaux organométalliques.

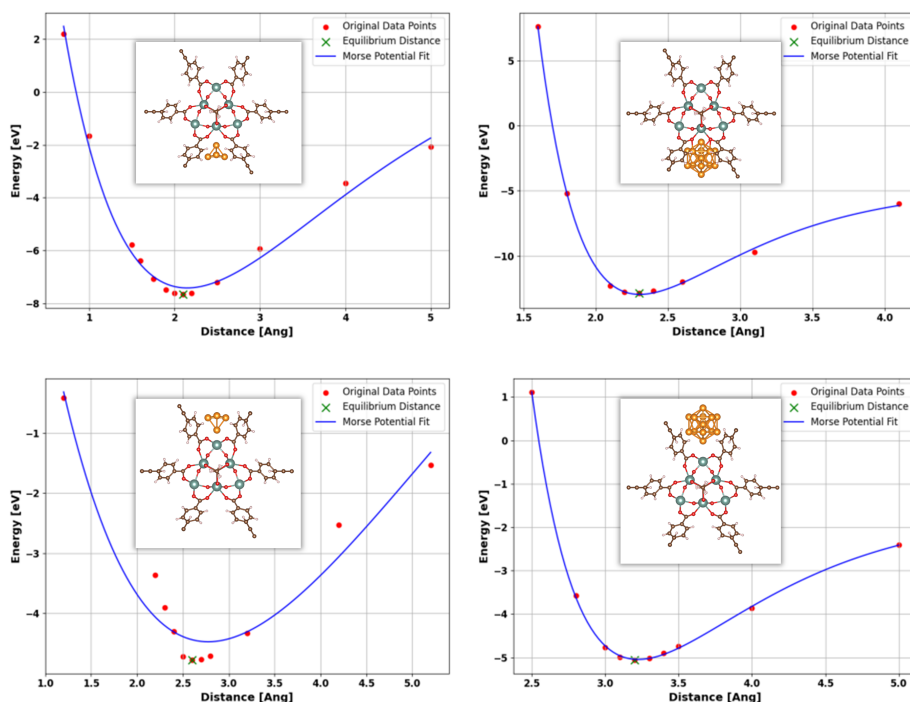


FIGURE 4.12 Optimisation de la position d'équilibre des agrégats de Ru_4 et Ru_{13} sur les sites *Hole* (en haut) et *Peak* (en bas) du Y-CU-10 avec un lissage de Morse (en bleu).

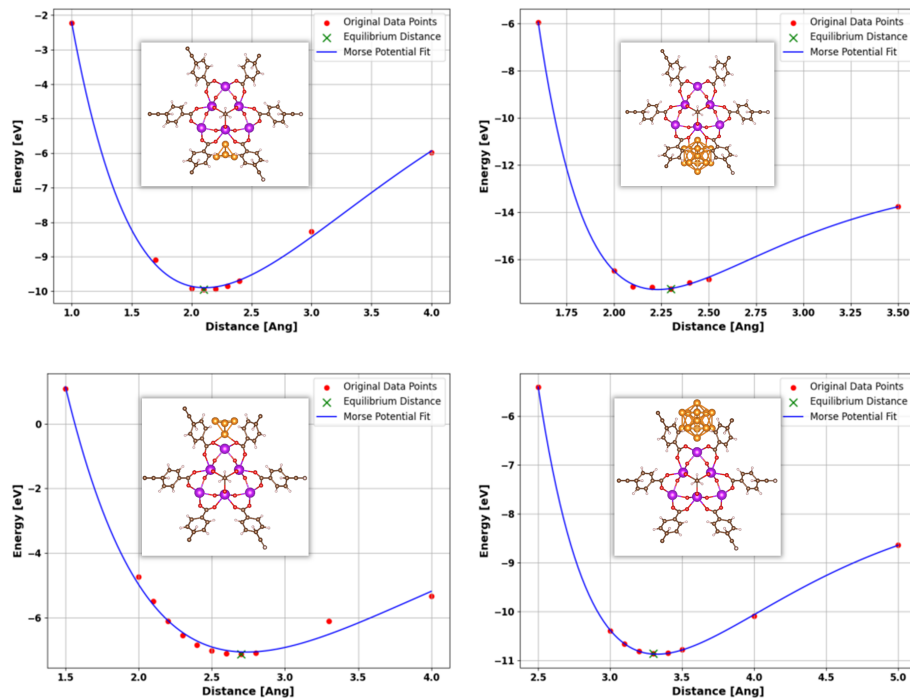


FIGURE 4.13 Optimisation de la position d'équilibre des agrégats de Ru_4 et Ru_{13} sur les sites *Hole* (en haut) et *Peak* (en bas) du Gd-CU-10 avec un lissage de Morse (en bleu).

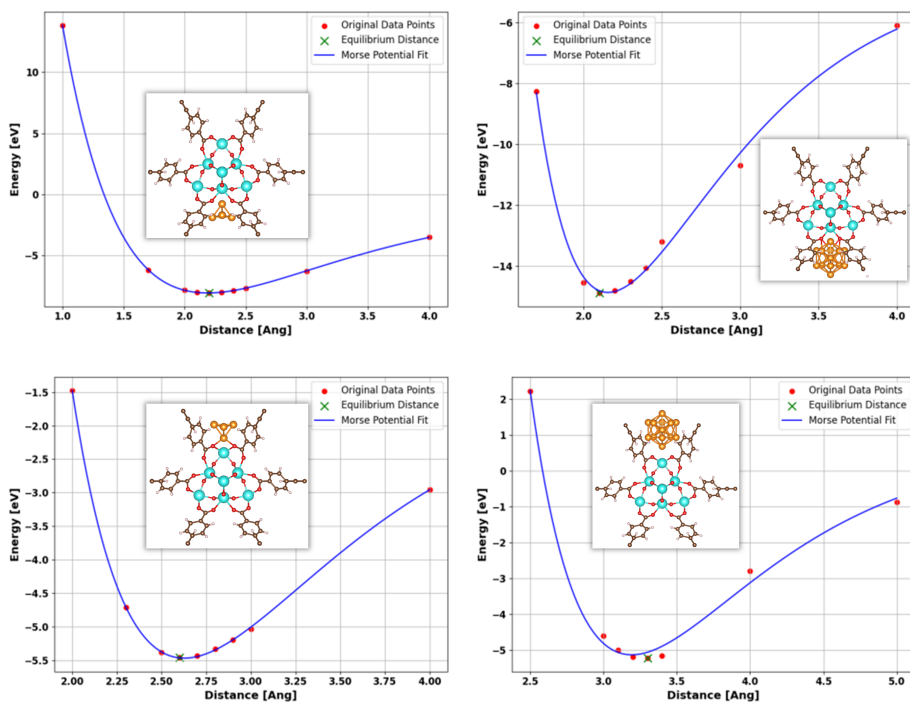


FIGURE 4.14 Optimisation de la position d'équilibre des agrégats de Ru_4 et Ru_{13} sur les sites *Hole* (en haut) et *Peak* (en bas) du Yb-CU-10 avec un lissage de Morse (en bleu).

TABLEAU 4.5 Énergie d'adsorption (E_{ads}), distance d'équilibre (entre parenthèses) et charges de BADER (Q_B) des nanoparticules de Ru adsorbées sur les sites des RE-CU-10

	Ru ₄ Hole [eV]	Ru ₁₃ Hole [eV]	Ru ₄ Peak [eV]	Ru ₁₃ Peak [eV]
Y-CU-10	7.68[2.1Å]	12.88[2.3Å]	4.79[2.6Å]	5.08[3.2Å]
Gd-CU-10	9.98[2.1Å]	17.26[2.3Å]	7.15[2.7Å]	10.87[3.3Å]
Yb-CU-10	8.09[2.2Å]	14.88[2.1Å]	5.47[2.6Å]	5.22[3.3Å]
$Q_B^{Y-CU-10} e $	1.14	2.47	0.90	1.29
$Q_B^{Gd-CU-10} e $	1.38	2.34	1.01	1.39
$Q_B^{Yb-CU-10} e $	1.35	2.59	1.08	1.28

4.3.2 Sites d'adsorption du CO₂ sur les nanoparticules de Ru

Les nanoparticules de Ru contiennent plusieurs sites actifs. Ainsi, afin d'évaluer une éventuelle méthanisation au coeur des réseaux organométalliques, il est important de bien caractériser ces sites. Pour ce faire, une étude de l'adsorption et des spectres IR est réalisée sur les principaux sites présents. Tout d'abord, l'interaction entre le CO₂ et les différents agrégats est évaluée ; Ru₄, Ru₁₃ et Ru₅₅. Ensuite, l'agrégat le plus intéressant et réaliste étant le Ru₁₃, selon les résultats montrés dans la sous-section précédente, une étude plus poussée sur ce dernier pour déterminer les spectres IR est effectuée.

Plusieurs sites d'adsorption sont possibles sur les nanoparticules de Ru, le CO₂ peut interagir avec un (*linéaire*), deux (*ponté*) ou trois (*triple*) atomes de surface. Ces sites sont identifiables et comparables pour chacun des agrégats. La figure 4.15 montre une comparaison des sites *linéaire* et *ponté* pour chacune des nanoparticules évoquées. Les charges de BADER attribuées aux atomes du CO₂ et du Ru sont présentées, ainsi que la distance mesurée entre la molécule de CO₂ et les agrégats de Ru. D'un point de vue énergétique, l'énergie d'adsorption est beaucoup plus élevée pour la molécule dans le site *ponté* et ce, pour tous les agrégats. En effet, il est possible de remarquer que la molécule de CO₂ perd sa linéarité et l'énergie d'adsorption suggère une chimisorption. Le site *linéaire*, pour sa part, on remarque que la molécule garde sa linéarité et que l'énergie d'adsorption est plus faible, on parle ici plutôt de physisorption. Pour chacun des modèles sur le site *linéaire*, un dipôle induit est produit au sein de la molécule de CO₂ et cette dernière accumule de la charge provenant de la nanoparticule de ruthénium. Les distances d'équilibre et le dipôle induit est relativement le même pour chacun des modèles. Il est intéressant de mentionner que, d'un point de vue énergétique, la molécule de CO₂ sur le site *ponté* de Ru₁₃ offre la plus grande énergie d'adsorption, notamment grâce aux multiples interactions et au grand transfert de charge des atomes de Ru vers le CO₂.

Bien qu'il soit possible de voir une ressemblance marquante en terme d'énergie d'adsorption et de transfert de charge pour les différents agrégats, la nanoparticule de 13 atomes de Ru est choisie pour une analyse plus poussée. De fait, elle est plus favorable à l'adsorption de CO_2 d'un point de vue énergétique et aussi, il s'agit du modèle le plus réaliste pour son insertion dans les réseaux organométalliques.

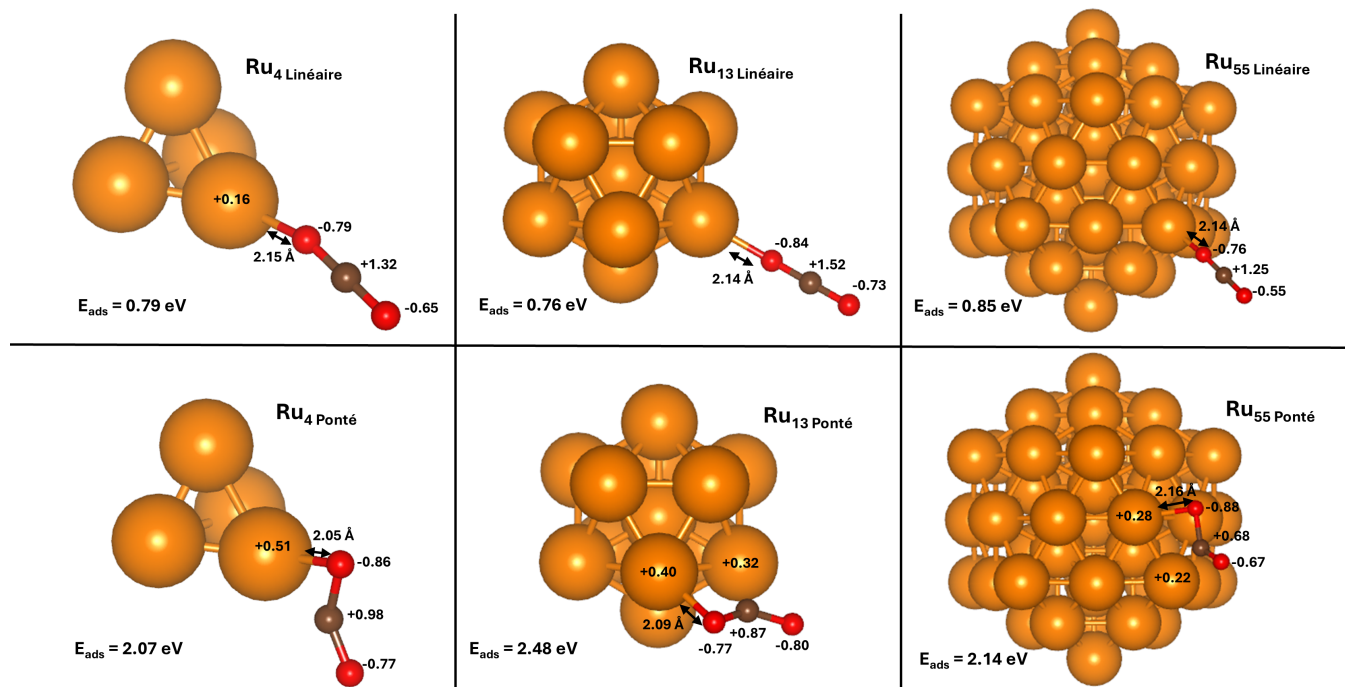


FIGURE 4.15 Comparaison entre les sites d'adsorption de la molécule de CO_2 sur les agrégats Ru_4 , Ru_{13} et Ru_{55}

Une comparaison des trois sites est réalisée pour l'agrégat de 13 atomes de Ru. Un sommaire des propriétés de la molécule de CO_2 adsorbée sur les différents sites est montré au tableau 4.6. On observe que le site *triple* est le site avec la plus grande énergie d'adsorption et, comme pour le site *ponté*, la molécule semble être chimisorbée sur ce dernier. On remarque que la molécule est très perturbée lorsqu'elle est adsorbée sur ces deux sites. On observe un grand changement structural, comme l'angle de liaison et la distance intermoléculaire. Ceci devrait faciliter une éventuelle méthanisation du CO_2 . La figure 4.16 montre les densités d'états des trois sites, ainsi que les modèles optimisés. On remarque clairement le grand mélange des états électroniques pour les sites *ponté* et *triple* signe d'une réorganisation électronique significative. De plus, cette hybridation soutient l'adsorption de cette molécule de type chimisorption plutôt que physisorption. De plus, la perte de la linéarité de la molécule, lorsqu'elle est adsorbée sur ces deux sites, en addition de l'important recouvrement entre les états électroniques,

suggère que le Ru_{13} pourrait modifier drastiquement les propriétés catalytiques du système en rendant la molécule plus réactive. Le site *linéaire* ne montre pas ce fort étalement des états électroniques, mais plutôt un déplacement global des états électroniques. Cela est dû aux interactions de type van der Waals du CO_2 sur l'agrégat de Ru_{13} qui produit un dipôle induit dans l'adsorption physique. Ce dipôle induit est une conséquence des interactions van der Waals et de la polarisation de la molécule par la surface du Ru_{13} . Ce type d'interaction électrostatique provoque une stabilisation des états électroniques observable à la figure 4.16.

Ces trois sites sont les plus probables lors de l'adsorption de CO_2 sur des agrégats de 13 atomes de Ru. Les sites *ponté* et *triple* sont les plus énergétiquement favorables, ce qui est une bonne nouvelle pour l'activation de la molécule pour une éventuelle méthanisation. Dans la revue de littérature, les différentes étapes de méthanisation ont été évoquées, ainsi que les espèces intermédiaires. Afin de suivre l'évolution des intermédiaires réactionnels de la réaction, la spectroscopie infrarouge est un bon moyen pour identifier ces espèces, et ainsi mieux comprendre le mécanisme réactionnel. Il est intéressant de noter que la molécule de CO_2 en phase gazeuse comporte quatre modes vibrationnelles, dont un dégénéré. Deux (trois, si on compte la dégénérescence) de ces modes sont actifs en IR ($\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 2349 \text{ cm}^{-1}$) et l'un inactif ($\nu_1 = 1342 \text{ cm}^{-1}$) [124]. Les modes du CO_2 à l'état gazeux, ainsi que ce dernier adsorbé sur le Ru_{13} sur les trois sites sont montrés à la figure 4.17. Les spectres IR des intermédiaires de la réaction de méthanisation obtenus expérimentalement issus de la base de donnée du NIST [125] sont très semblables aux spectres calculés. L'Annexe C montre les spectres calculés.

TABLEAU 4.6 Propriétés d'adsorption du CO_2 sur différents sites de la nanoparticule Ru_{13}

Site	E_{ads} [eV]	$d(\text{CO}_2\text{-Ru})$ [Å]	$\angle(\text{OCO})$ [°]	$Q_B(\text{CO}_2)$ e
Linéaire	0.76	2.1	179.9	-0.05
Ponté	2.48	2.1	137.1	-0.70
Triple	3.01	2.0	120.5	-1.03

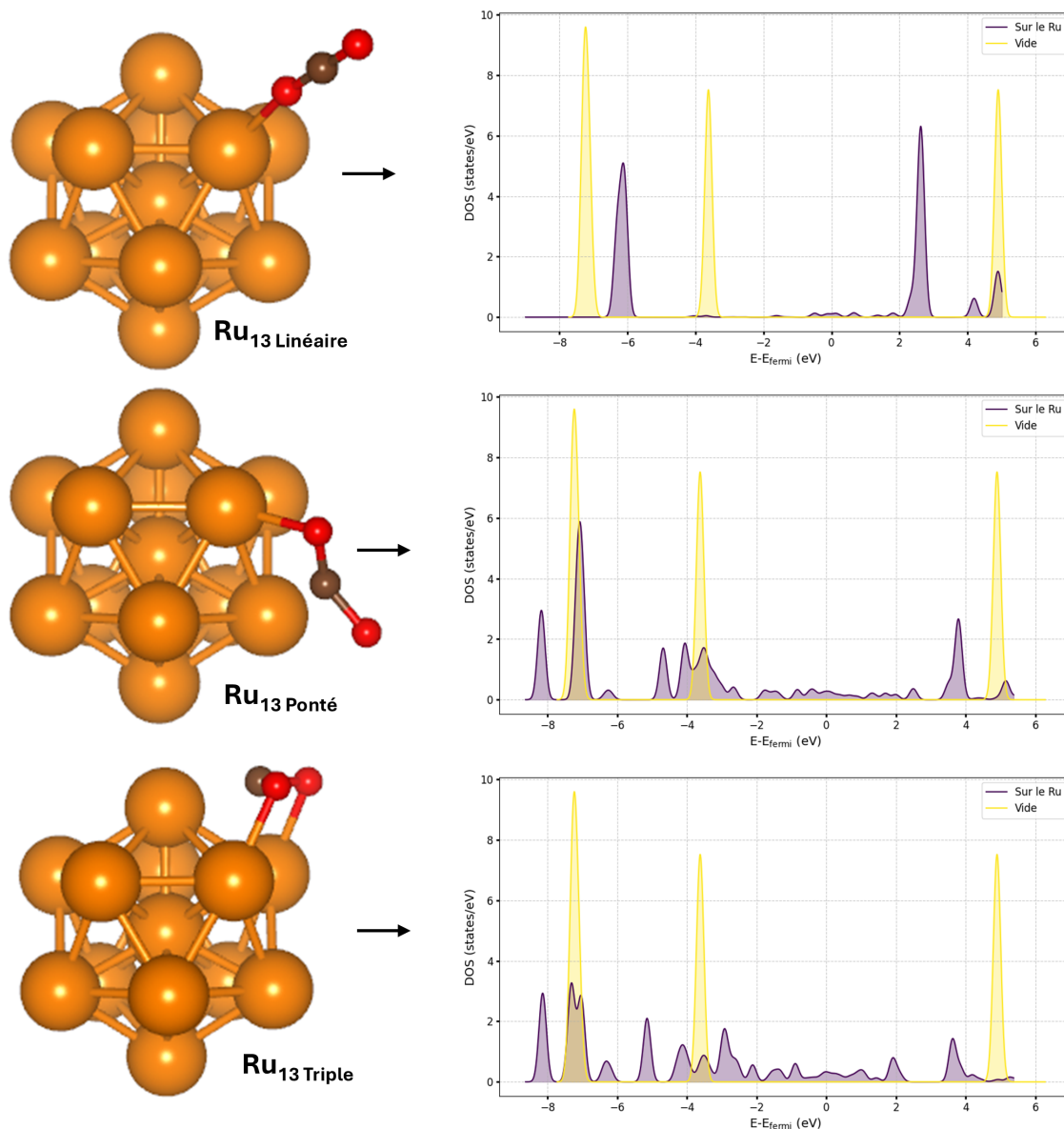


FIGURE 4.16 Sites d'adsorption de la molécule de CO₂ sur le Ru₁₃ et les projections de densité d'états du CO₂ correspondantes

À la figure 4.17, les intensités sont normalisées à 1, car seules les intensités relatives sont importantes. Les valeurs de fréquences calculées avec SIESTA sont très près des valeurs du CO₂ à l'état gazeux mentionnées plus haut. On remarque que le mode ν_1 (1342 cm⁻¹) est bel et bien inactif. Ce mode est inactif, car il ne produit pas un changement du moment dipolaire de la molécule. Cependant, il devient actif lorsqu'il interagit avec la nanoparticule dû au bris de symétrie. On constate que ce mode, autour de 1000-1200 cm⁻¹, est beaucoup plus intense pour les sites *ponté* et *triple* en plus d'observer un déplacement très important des bandes

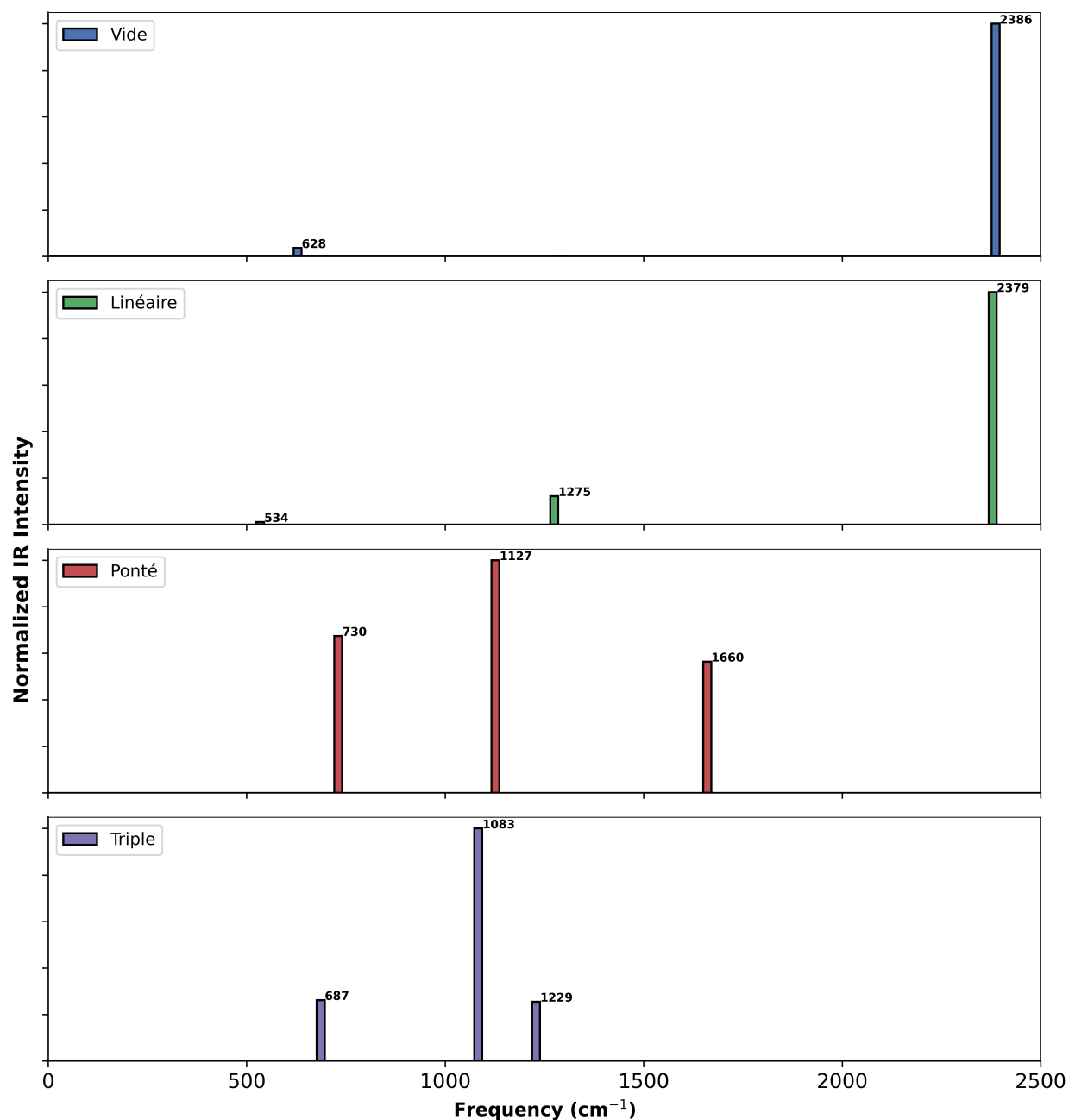


FIGURE 4.17 Spectre IR du CO₂ dans le vide, ainsi qu'adsorbé sur le Ru₁₃ sur les sites linéaire, ponté et triple

vers les faibles fréquences. Cela suggère qu'il y a une interaction plus forte et des changements significatifs dans l'environnement électronique de la molécule, en accord avec la figure 4.16. Aussi, la déformation du CO₂ modifie son moment dipolaire de manière plus important, ce qui entraîne une activité IR plus élevée. On ne remarque aucun changement pour le mode ν_3 (2349 cm⁻¹) pour le site *linéaire* suggérant que le mode d'étirement asymétrique

est moins affecté par une configuration d'adsorption linéaire. Par contre, une grande baisse de l'intensité et un déplacement vers des fréquences plus basses est remarquable lorsque le CO_2 est déformé. Ce déplacement est proportionnel à l'augmentation de la distance C-O et à la diminution de l'angle OCO. Les changements observés dans l'intensité et la fréquence du mode ν_3 mettent en évidence l'impact de la géométrie d'adsorption sur les propriétés vibrationnelles de la molécule, indiquant une activation et une interaction appréciable avec l'agrégat de Ru. De plus, les intensités, ainsi qu'un léger déplacement du mode ν_2 (667 cm^{-1}) vers une plus grande fréquence, sont visibles pour les molécules chimisorbées (*ponté* et *triple*). Ce déplacement indique une plus forte interaction entre la molécule et l'agrégat. Pour le site *linéaire*, la principale caractéristique observée est le dédoublement de la bande correspondant au mode ν_2 , indiquant que l'interaction avec le Ru_{13} lève partiellement la dégénérescence de ce mouvement (non montrée dans le graphique, car le dédoublement est pratiquement superposé). La présence de deux bandes peut être attribuée à l'interaction du CO_2 avec la surface.

En bref, l'étude de la taille des agrégats de Ru a été effectuée sur le MOF-808 et la série RE-CU-10. Il a été montré que Ru_{13} semble être la nanoparticule la plus intéressante d'un point de vue énergétique et en fonction de l'espace disponible dans les quatre MOFs. Pour le MOF-808, l'utilisation d'un modèle périodique est nécessaire afin de tenir compte de l'ensemble des interactions. Le site de l'interface est le seul qui a l'espace disponible pour accueillir une nanoparticule de 13 atomes. Pour le RE-CU-10, le site *Hole* est le plus énergétiquement intéressant, ce qui est une bonne nouvelle, car ce site est le premier saturé à basse pression selon les simulations GCMC. Ensuite, des simulations DFT ont été produites sur les sites préférentiels des agrégats de Ru pour l'adsorption de la molécule de CO_2 . Les résultats indiquent que, quelle que soit la taille de l'agrégat de Ru, les sites produisent des valeurs d'énergie d'adsorption très similaires. Une étude de l'adsorption de CO_2 sur le Ru_{13} révèle que la molécule de CO_2 semble être significativement plus réactive lorsqu'elle est chimisorbée sur les sites *ponté* et *triple* de l'agrégat. Ces résultats sont corroborés par une analyse détaillée des propriétés électroniques, structurales et énergétiques, ainsi que par l'évaluation des spectres infrarouges de la molécule adsorbée.

CHAPITRE 5 CONCLUSION

5.1 Synthèse des travaux

Dans ce mémoire, une revue de littérature exhaustive est effectuée qui établit l'état de l'art en matière de recherche sur les réseaux organométalliques, plus précisément dans le but de la capture et de la valorisation du CO_2 . À ce titre, nous avons étudié l'adsorption de CO_2 dans des réseaux organométalliques prometteurs ; MOF-808, NU-1000 et RE-CU-10 (RE = Y, Gd, Yb). Ces derniers sont par ailleurs connus pour offrir une grande stabilité thermique et chimique. Plus précisément, l'étude de l'adsorption du CO_2 dans les réseaux fut réalisée en utilisant des outils faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité, ainsi qu'à des simulations Monte-Carlo en grand canonique. De plus, nous avons abordé l'activation de la molécule CO_2 à l'aide de nanoparticules de ruthénium de différentes tailles dans la perspective d'une éventuelle méthanisation.

D'abord, avec l'aide de la DFT, des simulations de différents modèles de réseaux organométalliques ont été réalisées. Ces différents MOFs ont été examinés afin de déterminer les sites qui semblent les plus intéressants d'un point de vue adsorption de CO_2 . Par la suite, trois sites ont été choisis pour chacun des cinq réseaux afin d'évaluer les propriétés électroniques, énergétiques et structurales suite à l'adsorption de la molécule. Pour le MOF-808, une modélisation multi-échelle a montré que l'utilisation d'un modèle simple tronqué à un noeud pour représenter le MOF-808 est suffisant pour évaluer complètement les propriétés d'adsorption. Il a été montré que les sites *Core* et *Interface* sont très intéressants, car ils se trouvent tous deux à l'intérieur du mésopore. Le site *Minipore*, pour sa part, malgré qu'il montre une plus grande énergie d'adsorption (en raison du diamètre cinétique assez petit du CO_2) semble moins intéressant pour une éventuelle méthanisation, car aucunement accessible pour les particules de Ru. Pour le NU-1000, les différents sites testés, tous autour du noyau central, offrent des énergies d'adsorption relativement similaires entre 1.06 et 1.10 eV. Finalement, pour la série de RE-CU-10, le site *Peak* est le plus énergétiquement favorable, notamment grâce à son site métallique ouvert. Le Gd-CU-10 est celui qui montre la plus grande énergie d'adsorption sur ce site. Pour l'ensemble des modèles de réseaux organométalliques étudiés, un léger transfert de charge est observé du MOF vers la molécule de CO_2 . De plus, la structure géométrique des CO_2 adsorbés reste intacte, et les énergies d'adsorption calculées suggèrent fortement une physisorption, indiquant des interactions relativement faibles entre le CO_2 et le MOF. C'est une bonne nouvelle, car le CO_2 adsorbé doit pouvoir diffuser pour interagir avec des catalyseurs possiblement présents dans les pores, en vue d'une éventuelle méthanation.

Aussi, les simulations GCMC soutiennent l'identification de tous les sites d'adsorption pour tous les réseaux organométalliques.

Ensuite, la capacité d'adsorption des différents MOFs a été simulée de manière théorique à l'aide de simulation Monte Carlo en grand canonique. En premier lieu, une comparaison a été effectuée entre les résultats de simulations et les données expérimentales des isothermes de N_2 à 77 K pour chaque modèle. Cette comparaison montre que les simulations reproduisent fidèlement les profils des courbes et montrent des capacités qui sont très près des résultats expérimentaux. Par la suite, la capacité d'adsorption a été calculée entre 0 et 15 bars pour tous les MOFs. On remarque que les réseaux organométalliques de la série RE-CU-10 se révèlent particulièrement prometteurs, surtout en raison de leur capacité d'adsorption élevée à basse pression. En outre, tous les MOFs examinés semblent adaptés à une éventuelle méthanisation du CO_2 , comme le confirment les isothermes et les enthalpies d'adsorption calculées. En effet, les capacités d'adsorption sont significatives et les enthalpies ne sont ni trop grandes, ni trop basses. De plus, les graphiques obtenus corroborent les résultats DFT de la caractérisation des sites actifs présentés dans la première section du chapitre précédent. Puisque le Y-CU-10 est le MOF qui semble offrir la meilleure capacité d'adsorption, une analyse détaillée de la concentration de CO_2 dans un pore de ce MOF a été réalisée. Les résultats montrent que l'énergie d'adsorption se stabilise lorsque tous les sites actifs sont occupés, laissant place essentiellement à des interactions entre CO_2 . Une capacité totale de 51 molécules dans un pore a été calculée, tout en sachant que ce résultat peut varier en raison de l'expansion thermique du réseau et des défauts du MOF.

Finalement, une étude de l'adsorption de nanoparticules de ruthénium a été amorcée sur le MOF-808 et la série RE-CU-10. Pour le MOF-808, il est montré que l'utilisation d'un modèle à un seul noeud n'est plus suffisant pour obtenir toute l'information sur l'adhésion de nanoparticules. De plus, le site *Interface* est celui qui semble le plus énergiquement favorable pour stabiliser l'agrégat de Ru. On remarque un transfert de charge important et un mélange très significatif des états électroniques du Ru et du MOF. Pour la série RE-CU-10, le Gd-CU-10 est encore une fois le MOF qui offre la plus grande énergie d'adsorption. Les calculs DFT montrent que les ligands influencent l'adsorption, ce qui est reflété par les allures déformées des courbes de potentiel. Aussi, une évaluation des sites d'adsorption de la molécule de CO_2 sur les agrégats de Ru a été réalisée et ne montre aucune différence marquante entre les différents modèles d'agrégats considérés. La nanoparticule de 13 atomes de Ru semble être la plus intéressante et réaliste pour une méthanisation du CO_2 , car sa taille est compatible avec celle des pores des MOFs. Ainsi, une analyse plus détaillée de l'adsorption du CO_2 sur le Ru_{13} a montré que deux sites d'adsorption provoquent de grands changements structuraux et électroniques du CO_2 . Ces résultats abordent ainsi la première étape de réaction en vue

d'une éventuelle méthanisation du CO_2 .

5.2 Limitations de la solution proposée

Bien que la DFT soit un outil fiable et largement utilisé, le choix des fonctionnelles d'échange-corrélation et les limitations dans la description des interactions de van der Waals peuvent tout de même influencer les résultats sur l'adsorption. En effet, les systèmes étudiés dans ce mémoire comportent énormément d'atomes, il y a donc une limitation sur la fonctionnelle utilisée et la description des interactions. La taille des modèles est aussi une limitation en soi, car l'idéal est d'effectuer les simulations sur les cellules périodiques unitaires, mais le temps des simulations augmente grandement. Ce choix fut effectué pour ce mémoire malgré la contrainte de temps, car les résultats fournis sont plus représentatifs. Aussi, les différents modèles de MOFs sont à priori 'parfaits', donc aucun défaut n'est pris en compte. Il s'agit d'une grande limitation, car comme mentionné dans les chapitres précédents, les défauts au sein des MOFs sont assurés. De plus, pour les simulations GCMC, différentes conditions limites ont dû être prédéterminées, telles que les rayons de coupures de certaines interactions électrostatiques et le nombre de cellules unitaires à utiliser. Ces choix peuvent faire varier les résultats entendus provenant des simulations. En outre, les conditions de simulation idéalisent les systèmes, mais il est important de considérer qu'en réalité il y a de nombreuses différences structurelles et que les conditions d'application peuvent varier.

De plus, les différentes nanoparticules métalliques modélisées ont été maintenues fixes pour les calculs DFT sur la série de MOFs RE-CU-10. Ce choix était nécessaire pour maintenir la structure icosaèdre des agrégats, mais en réalité, les agrégats peuvent se déformer. Ces différences peuvent notamment amener des changements dans les résultats de l'activation du CO_2 , rendant les sites identifiés plus rares ou plus difficilement accessibles.

Pour finir, puisque la série RE-CU-10 est relativement nouvelle, il n'y a toujours pas de validation expérimentale autre que les isothermes de N_2 . Ces validations sont nécessaires afin de confirmer les prédictions théoriques évoquées concernant l'adsorption, par exemple.

5.3 Perspectives

À la lumière des résultats obtenus dans ce mémoire, plusieurs perspectives sont envisageables.

D'abord, les capacités d'adsorption de CO_2 des différents MOFs étant très prometteuses, des confirmations expérimentales devraient être nécessaires pour appuyer les résultats produits. En confirmant les isothermes produits, des efforts de modélisation plus importants pourront

être entrepris pour les MOFs les plus intéressants. Ces efforts concernent notamment les processus de méthanisation au sein des réseaux organométalliques.

La prochaine étape consisterait à mener une étude approfondie du processus de méthanisation sur des nanoparticules de ruthénium. Ensuite, une investigation sur l'adsorption de CO_2 dans les MOFs en présence d'agrégats de Ru serait pertinente, permettant ainsi de comparer les résultats obtenus pour les MOFs *pristine* avec ceux modifiés par l'ajout de ruthénium. Par la suite, l'étude de la co-adsorption de réactifs comme le H_2 et le H_2O dans les réseaux organométalliques pourrait offrir des informations sur les intermédiaires de surface impliqués dans la réaction. Les données issues de ces simulations pourraient être comparées à des résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) en réflectance diffuse (DRIFTS) pour valider la production de méthane. Bien que ce type de simulation DFT soit complexe et exigeant en ressources informatiques, il reste réalisable. Cependant, il est important de noter que dans ce type de simulations, une seule des nombreuses voies possibles pour la méthanisation est explorée, alors qu'en réalité, il existe des milliers de variantes du processus susceptibles d'influencer le résultat final.

Finalement, l'étude de d'autres types de nanoparticules métalliques, tels que le Ni pourrait être intéressante, car le coût de production serait plus faible. Ainsi, si les résultats produits sont comparables pour le Ru et le Ni, ce dernier pourrait être utilisé pour sauver des coûts de production. Ultimement, il serait intéressant d'évaluer la production de méthane produite par ce type de système afin de déterminer s'il s'agit d'une option viable pour le recyclage de la molécule de CO_2 .

RÉFÉRENCES

- [1] K. Bourzac, “We have the technology,” *Nature*, vol. 550, n°. 7675, p. S66–S69, 2017.
- [2] C. Hepburn *et al.*, “The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal,” *Nature*, vol. 575, n°. 7781, p. 87–97, 2019.
- [3] C. Azar *et al.*, “Carbon capture and storage from fossil fuels and biomass—costs and potential role in stabilizing the atmosphere,” *Climatic change*, vol. 74, n°. 1, p. 47–79, 2006.
- [4] I. Tebbiche *et al.*, “Circular economy and carbon capture, utilization, and storage,” dans *Biomass, Biofuels, Biochemicals*. Elsevier, 2021, p. 813–851.
- [5] A. Goeppert *et al.*, “Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products—closing the loop,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n°. 23, p. 7995–8048, 2014.
- [6] M. Bui *et al.*, “Carbon capture and storage (ccs) : the way forward,” *Energy & Environmental Science*, vol. 11, n°. 5, p. 1062–1176, 2018.
- [7] F. M. Baena-Moreno *et al.*, “Carbon capture and utilization technologies : a literature review and recent advances,” *Energy Sources, Part A : Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 41, n°. 12, p. 1403–1433, 2019.
- [8] A. Al-Mamoori *et al.*, “Carbon capture and utilization update,” *Energy Technology*, vol. 5, n°. 6, p. 834–849, 2017.
- [9] X. Cai et Y. H. Hu, “Advances in catalytic conversion of methane and carbon dioxide to highly valuable products,” *Energy Science & Engineering*, vol. 7, n°. 1, p. 4–29, 2019.
- [10] N. El Hadri *et al.*, “Aqueous amine solution characterization for post-combustion CO₂ capture process,” *Applied Energy*, vol. 185, p. 1433–1449, 2017.
- [11] X. Yang *et al.*, “Computational modeling and simulation of CO₂ capture by aqueous amines,” *Chemical reviews*, vol. 117, n°. 14, p. 9524–9593, 2017.
- [12] N. H. Khdayr *et al.*, “Metal oxides as catalyst/supporter for CO₂ capture and conversion, review,” *Catalysts*, vol. 12, n°. 3, p. 300, 2022.
- [13] Z. Hu *et al.*, “CO₂ capture in metal–organic framework adsorbents : an engineering perspective,” *Advanced Sustainable Systems*, vol. 3, n°. 1, p. 1800080, 2019.
- [14] B. Li *et al.*, “Advances in CO₂ capture technology : A patent review,” *Applied Energy*, vol. 102, p. 1439–1447, 2013.
- [15] S. Cimino, F. Boccia et L. Lisi, “Effect of alkali promoters (Li, Na, K) on the performance of Ru/Al₂O₃ catalysts for CO₂ capture and hydrogenation to methane,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 37, p. 195–203, 2020.

- [16] M. A. Arellano-Treviño *et al.*, “Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials : Limitations of ni-containing dfms for flue gas applications,” *Journal of CO₂ Utilization*, vol. 31, p. 143–151, 2019.
- [17] S. Kitagawa *et al.*, “Metal–organic frameworks (MOFs),” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, n^o. 16, p. 5415–5418, 2014.
- [18] M. Schröder, *Functional metal-organic frameworks : gas storage, separation and catalysis*. Springer, 2010, vol. 293.
- [19] H. Li *et al.*, “Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks,” *Materials Today*, vol. 21, n^o. 2, p. 108–121, 2018.
- [20] R.-B. Lin *et al.*, “Exploration of porous metal–organic frameworks for gas separation and purification,” *Coordination chemistry reviews*, vol. 378, p. 87–103, 2019.
- [21] D. Li *et al.*, “Metal-organic frameworks for catalysis : State of the art, challenges, and opportunities,” *EnergyChem*, vol. 1, n^o. 1, p. 100005, 2019.
- [22] S. M. Auerbach, K. A. Carrado et P. K. Dutta, *Handbook of zeolite science and technology*. CRC press, 2003.
- [23] M. Dusselier et M. E. Davis, “Small-pore zeolites : synthesis and catalysis,” *Chemical reviews*, vol. 118, n^o. 11, p. 5265–5329, 2018.
- [24] O. M. Yaghi *et al.*, “Reticular synthesis and the design of new materials,” *Nature*, vol. 423, n^o. 6941, p. 705–714, 2003.
- [25] D. J. Tranchemontagne *et al.*, “Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks,” *Chemical Society Reviews*, vol. 38, n^o. 5, p. 1257–1283, 2009.
- [26] D. Kim, X. Liu et M. S. Lah, “Topology analysis of metal–organic frameworks based on metal–organic polyhedra as secondary or tertiary building units,” *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 2, n^o. 4, p. 336–360, 2015.
- [27] X. Zhang *et al.*, “A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks,” *Chemical Society Reviews*, vol. 49, n^o. 20, p. 7406–7427, 2020.
- [28] N. Stock et S. Biswas, “Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) : routes to various mof topologies, morphologies, and composites,” *Chemical reviews*, vol. 112, n^o. 2, p. 933–969, 2012.
- [29] H. Furukawa *et al.*, “Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, n^o. 11, p. 4369–4381, 2014.

- [30] J. E. Mondloch *et al.*, “Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal–organic framework,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n°. 28, p. 10 294–10 297, 2013.
- [31] V. Quezada-Novoa *et al.*, “Building a shp : a rare-earth metal–organic framework and its application in a catalytic photooxidation reaction,” *Chemistry of Materials*, vol. 33, n°. 11, p. 4163–4169, 2021.
- [32] V. Quezada Novoa *et al.*, “The effect of linker-to-metal energy transfer on the photooxidation performance of an isostructural series of pyrene-based rare-earth metal–organic frameworks,” *Small*, vol. 19, n°. 36, p. 2302173, 2023.
- [33] S. Das, H. Kim et K. Kim, “Metathesis in single crystal : Complete and reversible exchange of metal ions constituting the frameworks of metal- organic frameworks,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, n°. 11, p. 3814–3815, 2009.
- [34] A. D. Burrows *et al.*, “Post-synthetic modification of tagged metal–organic frameworks,” *Angewandte Chemie*, vol. 120, n°. 44, p. 8610–8614, 2008.
- [35] M. Nakhaei, K. Akhbari et A. Davoodi, “Biocompatible MOF-808 as an iodophor antimicrobial agent with controlled and sustained release of iodine,” *CrystEngComm*, vol. 23, n°. 48, p. 8538–8545, 2021.
- [36] F. P. Kinik *et al.*, “Pyrene-based metal organic frameworks : from synthesis to applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 50, n°. 5, p. 3143–3177, 2021.
- [37] R. Abazari *et al.*, “Design and advanced manufacturing of NU-1000 metal–organic frameworks with future perspectives for environmental and renewable energy applications,” *Small*, vol. 20, n°. 15, p. 2306353, 2024.
- [38] P. Deria *et al.*, “Perfluoroalkane functionalization of NU-1000 via solvent-assisted ligand incorporation : synthesis and CO₂ adsorption studies,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n°. 45, p. 16 801–16 804, 2013.
- [39] A. Kuc, A. Enyashin et G. Seifert, “Metal- organic frameworks : structural, energetic, electronic, and mechanical properties,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n°. 28, p. 8179–8186, 2007.
- [40] J. L. Mancuso *et al.*, “Electronic structure modeling of metal–organic frameworks,” *Chemical reviews*, vol. 120, n°. 16, p. 8641–8715, 2020.
- [41] C. Wang, D. Liu et W. Lin, “Metal–organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, n°. 36, p. 13 222–13 234, 2013.
- [42] R. Freund *et al.*, “The current status of MOF and COF applications,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, n°. 45, p. 23 975–24 001, 2021.

- [43] J. Della Rocca et W. Lin, “Nanoscale metal–organic frameworks : magnetic resonance imaging contrast agents and beyond,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2010, n°. 24, p. 3725–3734, 2010.
- [44] M. Peller *et al.*, “Metal–organic framework nanoparticles for magnetic resonance imaging,” *Inorganic Chemistry Frontiers*, vol. 5, n°. 8, p. 1760–1779, 2018.
- [45] S. Beg *et al.*, “Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer–metal composites for drug delivery and biomedical applications,” *Drug Discovery Today*, vol. 22, n°. 4, p. 625–637, 2017.
- [46] R. Zhao *et al.*, “Metal-organic frameworks for batteries,” *Joule*, vol. 2, n°. 11, p. 2235–2259, 2018.
- [47] A. E. Baumann *et al.*, “Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices,” *Communications Chemistry*, vol. 2, n°. 1, p. 86, 2019.
- [48] H. Wang *et al.*, “Metal-organic frameworks for energy applications,” *Chem*, vol. 2, n°. 1, p. 52–80, 2017.
- [49] C. A. Downes et S. C. Marinescu, “Electrocatalytic metal–organic frameworks for energy applications,” *ChemSusChem*, vol. 10, n°. 22, p. 4374–4392, 2017.
- [50] M. G. Campbell et M. Dincă, “Metal–organic frameworks as active materials in electronic sensor devices,” *Sensors*, vol. 17, n°. 5, p. 1108, 2017.
- [51] C. Chen *et al.*, “Synthesis of hierarchically structured hybrid materials by controlled self-assembly of metal–organic framework with mesoporous silica for CO₂ adsorption,” *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, n°. 27, p. 23 060–23 071, 2017.
- [52] Z. Li *et al.*, “Porous metal–organic frameworks for carbon dioxide adsorption and separation at low pressure,” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, n°. 41, p. 15 378–15 404, 2020.
- [53] X. Kong *et al.*, “CO₂ dynamics in a metal–organic framework with open metal sites,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, n°. 35, p. 14 341–14 344, 2012.
- [54] W. L. Queen *et al.*, “Site-specific CO₂ adsorption and zero thermal expansion in an anisotropic pore network,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n°. 50, p. 24 915–24 919, 2011.
- [55] H. Wu *et al.*, “Adsorption sites and binding nature of CO₂ in prototypical metal- organic frameworks : a combined neutron diffraction and first-principles study,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n°. 13, p. 1946–1951, 2010.

- [56] Ü. Kökçam-Demir *et al.*, “Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks : design and applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 49, n°. 9, p. 2751–2798, 2020.
- [57] P.-Q. Liao *et al.*, “Strong and dynamic CO₂ sorption in a flexible porous framework possessing guest chelating claws,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, n°. 42, p. 17 380–17 383, 2012.
- [58] A. Buckingham et R.-L. Disch, “The quadrupole moment of the carbon dioxide molecule,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 273, n°. 1353, p. 275–289, 1963.
- [59] J. J. Gassensmith *et al.*, “Strong and reversible binding of carbon dioxide in a green metal–organic framework,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n°. 39, p. 15 312–15 315, 2011.
- [60] N. Mosca *et al.*, “Nitro-functionalized bis (pyrazolate) metal–organic frameworks as carbon dioxide capture materials under ambient conditions,” *Chemistry–A European Journal*, vol. 24, n°. 50, p. 13 170–13 180, 2018.
- [61] Z.-R. Jiang *et al.*, “Polar group and defect engineering in a metal–organic framework : synergistic promotion of carbon dioxide sorption and conversion,” *ChemSusChem*, vol. 8, n°. 5, p. 878–885, 2015.
- [62] S. Nandi *et al.*, “A single-ligand ultra-microporous mof for precombustion co2 capture and hydrogen purification,” *Science advances*, vol. 1, n°. 11, p. e1500421, 2015.
- [63] S. K. Elsaïdi *et al.*, “Flexibility in metal–organic frameworks : a fundamental understanding,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 358, p. 125–152, 2018.
- [64] F. Salles *et al.*, “Transport diffusivity of CO₂ in the highly flexible metal-organic framework MIL-53 (cr),” *Angew. Chem., Int. Ed*, vol. 48, n°. 44, p. 8335–8339, 2009.
- [65] R. Lyndon *et al.*, “Dynamic photo-switching in metal–organic frameworks as a route to low-energy carbon dioxide capture and release,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, n°. 13, p. 3695–3698, 2013.
- [66] J. Park *et al.*, “Reversible alteration of CO₂ adsorption upon photochemical or thermal treatment in a metal–organic framework,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, n°. 1, p. 99–102, 2012.
- [67] R. Daiyan, I. MacGill et R. Amal, “Opportunities and challenges for renewable power-to-X,” 2020.
- [68] J. Senderens et P. Sabatier, “Nouvelles synthèses du méthane,” *Comptes Rendus Acad. Sci*, vol. 82, p. 514–516, 1902.

- [69] D. Peebles, D. Goodman et J. White, "Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, n°. 22, p. 4378–4387, 1983.
- [70] J. Sehested *et al.*, "Methanation of CO over nickel : mechanism and kinetics at high H₂/CO ratios," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n°. 6, p. 2432–2438, 2005.
- [71] S.-i. Fujita *et al.*, "Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts," *Applied Catalysis A : General*, vol. 104, n°. 1, p. 87–100, 1993.
- [72] S.-I. Fujita et N. Takezawa, "Difference in the selectivity of CO and CO₂ methanation reactions," *Chemical Engineering Journal*, vol. 68, n°. 1, p. 63–68, 1997.
- [73] G. Zhou *et al.*, "Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of CO-based catalysts," *International journal of hydrogen energy*, vol. 38, n°. 24, p. 10012–10018, 2013.
- [74] G. D. Weatherbee et C. H. Bartholomew, "Hydrogenation of CO₂ on group viii metals : Iv. specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru," *Journal of Catalysis*, vol. 87, n°. 2, p. 352–362, 1984.
- [75] S. Sharma *et al.*, "CO₂ methanation on ru-doped ceria," *Journal of Catalysis*, vol. 278, n°. 2, p. 297–309, 2011.
- [76] E. Zağlı et J. L. Falconer, "Carbon dioxide adsorption and methanation on ruthenium," *Journal of Catalysis*, vol. 69, n°. 1, p. 1–8, 1981.
- [77] F. Fischer, H. Tropsch et P. Diltthey, "Reduction of carbon monoxide to methane in the presence of various metals," *Brennst. Chem*, vol. 6, p. 265–271, 1925.
- [78] S. Rönsch *et al.*, "Review on methanation—from fundamentals to current projects," *Fuel*, vol. 166, p. 276–296, 2016.
- [79] J. Ilseemann *et al.*, "On the support dependency of the CO₂ methanation–decoupling size and support effects," *Catalysis Science & Technology*, vol. 11, n°. 12, p. 4098–4114, 2021.
- [80] J. Gao *et al.*, "Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas," *Rsc Advances*, vol. 5, n°. 29, p. 22 759–22 776, 2015.
- [81] I. Graça *et al.*, "CO₂ hydrogenation into CH₄ on nihaussy zeolites," *Applied Catalysis B : Environmental*, vol. 147, p. 101–110, 2014.
- [82] S. Scirè *et al.*, "Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts : an FT-IR study," *Catalysis letters*, vol. 51, p. 41–45, 1998.

- [83] A. M. Abdel-Mageed *et al.*, “Selective CO methanation in CO₂-rich H₂ atmospheres over a Ru/zeolite catalyst : The influence of catalyst calcination,” *Journal of catalysis*, vol. 298, p. 148–160, 2013.
- [84] S. Eckle, Y. Denkwitz et R. J. Behm, “Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermediates/reaction side products in the selective methanation of CO in reformat gases on supported Ru catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 269, n^o. 2, p. 255–268, 2010.
- [85] B. Miao *et al.*, “Catalysis mechanisms of CO₂ and CO methanation,” *Catalysis Science & Technology*, vol. 6, n^o. 12, p. 4048–4058, 2016.
- [86] Y.-x. Pan, C.-j. Liu et Q. Ge, “Effect of surface hydroxyls on selective CO₂ hydrogenation over Ni₄/γ-Al₂O₃ : A density functional theory study,” *Journal of Catalysis*, vol. 272, n^o. 2, p. 227–234, 2010.
- [87] S. Akamaru *et al.*, “Density functional theory analysis of methanation reaction of co2 on ru nanoparticle supported on TiO₂ (1 0 1),” *Applied Catalysis A : General*, vol. 470, p. 405–411, 2014.
- [88] S. Eckle, H.-G. Anfang et R. J. Behm, “Reaction intermediates and side products in the methanation of CO and CO₂ over supported Ru catalysts in H₂-rich reformat gases,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n^o. 4, p. 1361–1367, 2011.
- [89] J. H. Cavka *et al.*, “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, n^o. 42, p. 13 850–13 851, 2008.
- [90] R. Lippi *et al.*, “Highly active catalyst for CO₂ methanation derived from a metal organic framework template,” *Journal of materials chemistry A*, vol. 5, n^o. 25, p. 12 990–12 997, 2017.
- [91] J. Liu *et al.*, “Theoretical study on the catalytic CO₂ hydrogenation over the MOF-808-encapsulated single-atom metal catalysts,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 127, n^o. 8, p. 4051–4062, 2023.
- [92] C. Gao, F. Lyu et Y. Yin, “Encapsulated metal nanoparticles for catalysis,” *Chemical Reviews*, vol. 121, n^o. 2, p. 834–881, 2020.
- [93] N. March, “The thomas-fermi approximation in quantum mechanics,” *Advances in Physics*, vol. 6, n^o. 21, p. 1–101, 1957.
- [94] J. C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method,” *Physical review*, vol. 81, n^o. 3, p. 385, 1951.
- [95] W. Kohn et L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Physical review*, vol. 140, n^o. 4A, p. A1133, 1965.

- [96] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, n°. 18, p. 3865, 1996.
- [97] S. Grimme *et al.*, “Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods,” *Chemical reviews*, vol. 116, n°. 9, p. 5105–5154, 2016.
- [98] K. Lee *et al.*, “Higher-accuracy van der waals density functional,” *Physical Review B*, vol. 82, n°. 8, p. 081101, 2010.
- [99] P. Giannozzi *et al.*, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum espresso,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 29, n°. 46, p. 465901, oct 2017.
- [100] M. Valiev *et al.*, “NWChem : A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations,” *Computer Physics Communications*, vol. 181, n°. 9, p. 1477–1489, 2010.
- [101] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using VASP : Density-functional theory and beyond,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, n°. 13, p. 2044–2078, 2008.
- [102] J. M. Soler *et al.*, “The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation,” *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 14, n°. 11, p. 2745, mar 2002.
- [103] N. Troullier et J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” *Physical review B*, vol. 43, n°. 3, p. 1993, 1991.
- [104] L. Kleinman et D. Bylander, “Efficacious form for model pseudopotentials,” *Physical Review Letters*, vol. 48, n°. 20, p. 1425, 1982.
- [105] E. Sanville *et al.*, “Improved grid-based algorithm for bader charge allocation,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, n°. 5, p. 899–908, 2007.
- [106] D. Fernández-Torre *et al.*, “First-principles infrared spectrum of nitric acid and nitric acid monohydrate crystals,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, n°. 47, p. 10 535–10 541, 2004.
- [107] F. H. Allen et R. Taylor, “Research applications of the cambridge structural database (CSD),” *Chemical Society Reviews*, vol. 33, n°. 8, p. 463–475, 2004.
- [108] G. Herzberg, *Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules*, 1966.
- [109] D. Adams, “Grand canonical ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones fluid,” *Molecular Physics*, vol. 29, n°. 1, p. 307–311, 1975.
- [110] D. E. E. David Dubbeldam, Sofía Calero et R. Q. Snurr, “RASPA : molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials,” *Molecular Simulation*, vol. 42, n°. 2, p. 81–101, 2016.
- [111] S. L. Mayo, B. D. Olafson et W. A. Goddard, “DREIDING : a generic force field for molecular simulations,” *Journal of Physical chemistry*, vol. 94, n°. 26, p. 8897–8909, 1990.

- [112] A. K. Rappé *et al.*, “UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations,” *Journal of the American chemical society*, vol. 114, n°. 25, p. 10 024–10 035, 1992.
- [113] M. G. Martin et J. I. Siepmann, “Transferable potentials for phase equilibria. 1. united-atom description of n-alkanes,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, n°. 14, p. 2569–2577, 1998.
- [114] A. Y. Toukmaji et J. A. Board Jr, “Ewald summation techniques in perspective : a survey,” *Computer physics communications*, vol. 95, n°. 2-3, p. 73–92, 1996.
- [115] D. Ongari *et al.*, “Evaluating charge equilibration methods to generate electrostatic fields in nanoporous materials,” *Journal of chemical theory and computation*, vol. 15, n°. 1, p. 382–401, 2018.
- [116] A. K. Rappe et W. A. Goddard III, “Charge equilibration for molecular dynamics simulations,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, n°. 8, p. 3358–3363, 1991.
- [117] S. Pandey *et al.*, “Electronic structures and magnetism of Zr-, Th-, and U-based metal-organic frameworks (MOFs) by density functional theory,” *Computational Materials Science*, vol. 184, p. 109903, 2020.
- [118] G. O. Vissers *et al.*, “Heats of adsorption of N₂, CO, Ar, and CH₄ versus coverage on the Zr-based MOF NU-1000 : measurements and dft calculations,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 123, n°. 11, p. 6586–6591, 2019.
- [119] W. Zhang *et al.*, “Energetics of van der waals adsorption on the metal–organic framework NU-1000 with Zr₆-oxo, hydroxo, and aqua nodes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, n°. 1, p. 328–338, 2018.
- [120] R. C. Klet *et al.*, “Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr-and Hf-based metal–organic frameworks using potentiometric acid–base titration,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, n°. 4, p. 1479–1485, 2016.
- [121] S. Chen et R. Yang, “Theoretical basis for the potential theory adsorption isotherms. the Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov equations,” *Langmuir*, vol. 10, n°. 11, p. 4244–4249, 1994.
- [122] J. M. Park, D. K. Yoo et S. H. Jung, “Selective CO₂ adsorption over functionalized Zr-based metal organic framework under atmospheric or lower pressure : Contribution of functional groups to adsorption,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 402, p. 126254, 2020.
- [123] R. T. Downs et M. Somayazulu, “Carbon dioxide at 1.0 gpa,” *Acta Crystallographica Section C : Crystal Structure Communications*, vol. 54, n°. 7, p. 897–898, 1998.

- [124] J. Taylor, W. Benedict et J. Strong, “Infrared spectra of H_2O and CO_2 at 500C,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 20, n°. 12, p. 1884–1898, 1952.
- [125] “NIST Chemistry WebBook,” 2024, accessed : 2024-08-08. [En ligne]. Disponible : <https://webbook.nist.gov/>

ANNEXE A DISTRIBUTION DE LA DENSITÉ DE CO₂ POUR LES MOFS GD-CU-10 ET YB-CU-10

Nous présentons ici la distribution de la densité de CO₂ à 1 bar pour les MOFs Gd-CU-10 et Yb-CU-10. La distribution est très semblable pour les deux MOFs que celle pour le Y-CU-10. Cependant, on remarque que le Yb-CU-10 présente une plus grande densité, notamment due aux atomes de métal supplémentaires dans le noyau. Il est fortement supposé par l'équipe de Howard (par des mesures cristallographiques) que les deux atomes métalliques ouverts supplémentaires sont saturés avec un ligand difficile à caractériser. Ainsi, avec ce ligand, la distribution de densité serait moins importante, comme pour les autres MOFs, autour du noyau à 1 bar.

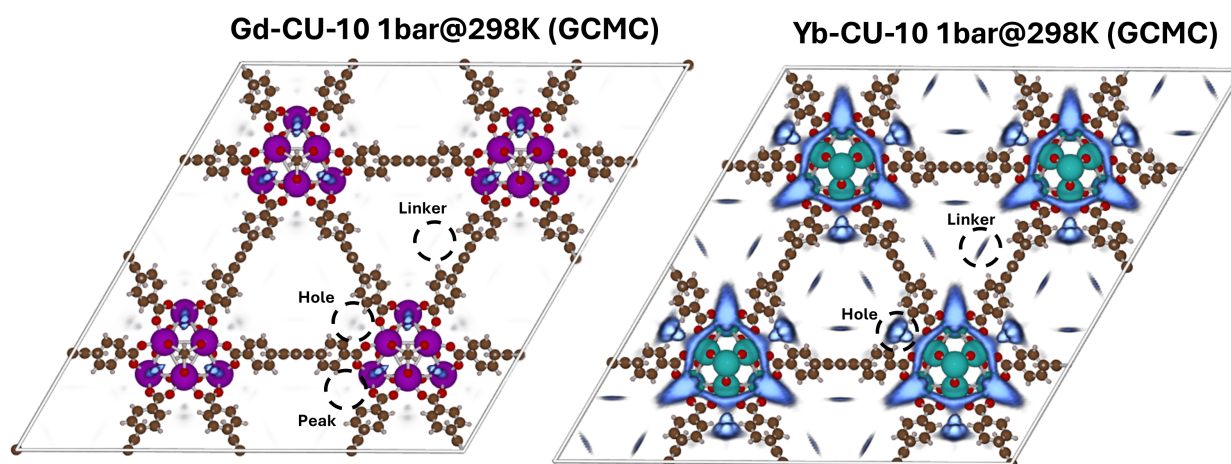


FIGURE A.1 Distribution de la densité de CO₂ dans le Gd-CU-10 et le Yb-CU-10 à 1 bar à 298K et les sites actifs correspondants.

ANNEXE B AGRÉGAT DE 55 ATOMES DE RU

L'agrégat de 55 atomes de Ru dans la série de MOF RE-CU-10 semble être beaucoup trop gros pour pouvoir se former réellement dans l'un des pores. C'est pourquoi peu d'efforts ont été effectués concernant ce dernier. Cependant, une simulation DFT a tout de même été réalisée dans le pore du *Hole* du Y-CU-10. Une énergie d'adsorption de 15.06 eV a été calculée. Cette énergie élevée est logique à cause des multiples interactions avec le ligand et de la proximité des atomes de Ru avec ces derniers. De plus, la structure du Ru₅₅ n'étant pas fixe, les déformations amènent des modifications additionnelles de l'énergie d'adsorption. Cette nanoparticule étant très grosse, elle n'occupe pas de sites spécifiques, mais plutôt plusieurs sites secondaires simultanément.

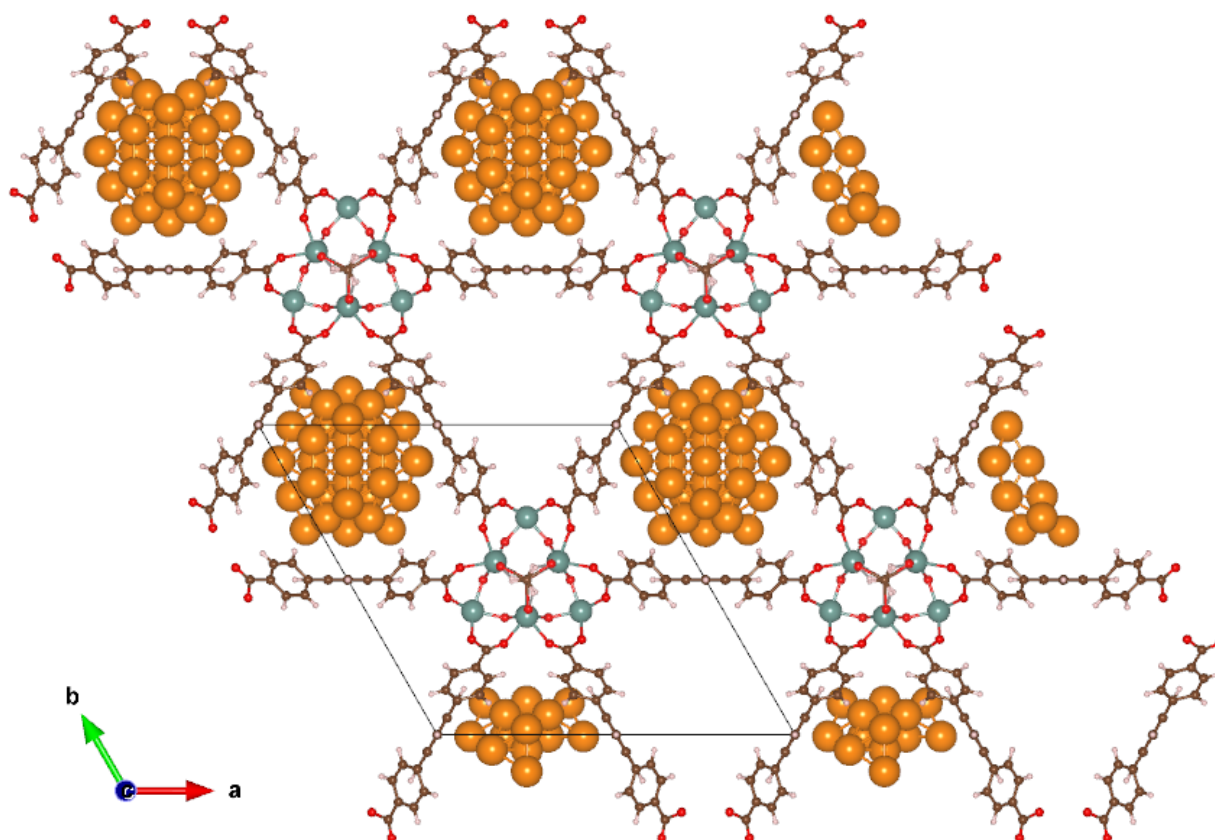


FIGURE B.1 Agrégat de 55 atomes de Ru dans le centre du pore *Hole* du Y-CU-10

ANNEXE C INTERMÉDIAIRES RÉACTIONNELLES DE LA MÉTHANISATION

La réaction de méthanisation a plusieurs intermédiaires réactionnels et ces derniers peuvent être identifiés pour suivre la réaction de manière expérimentale. Afin de s'assurer de bel et bien avec ces différentes espèces chimiques, des simulations DFT permettent d'obtenir les spectres IR de ces derniers pour effectuer une bonne comparaison. Ainsi, certaines molécules impliquées dans la réaction ont été simulées afin d'avoir les spectres infrarouges. Pour la molécule d'eau, les trois vibrations sont actives en IR. Les valeurs théoriques sont : $\nu_1 = 3759 \text{ cm}^{-1}$ et , $\nu_2 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_3 = 1595 \text{ cm}^{-1}$. Pour la molécule de CO, une seule vibration est permise et la valeur théorique est : $\nu_1 = 2143 \text{ cm}^{-1}$. Finalement, le CH_4 , l'espèce résultante de la réaction, comporte quatre modes, mais seulement deux visibles en IR. Les valeurs théoriques pour ces deux modes sont : $\nu_3 = 3104 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_4 = 1380 \text{ cm}^{-1}$. Comme montré dans les figures suivantes, les valeurs calculées sont très près de ces valeurs théoriques.

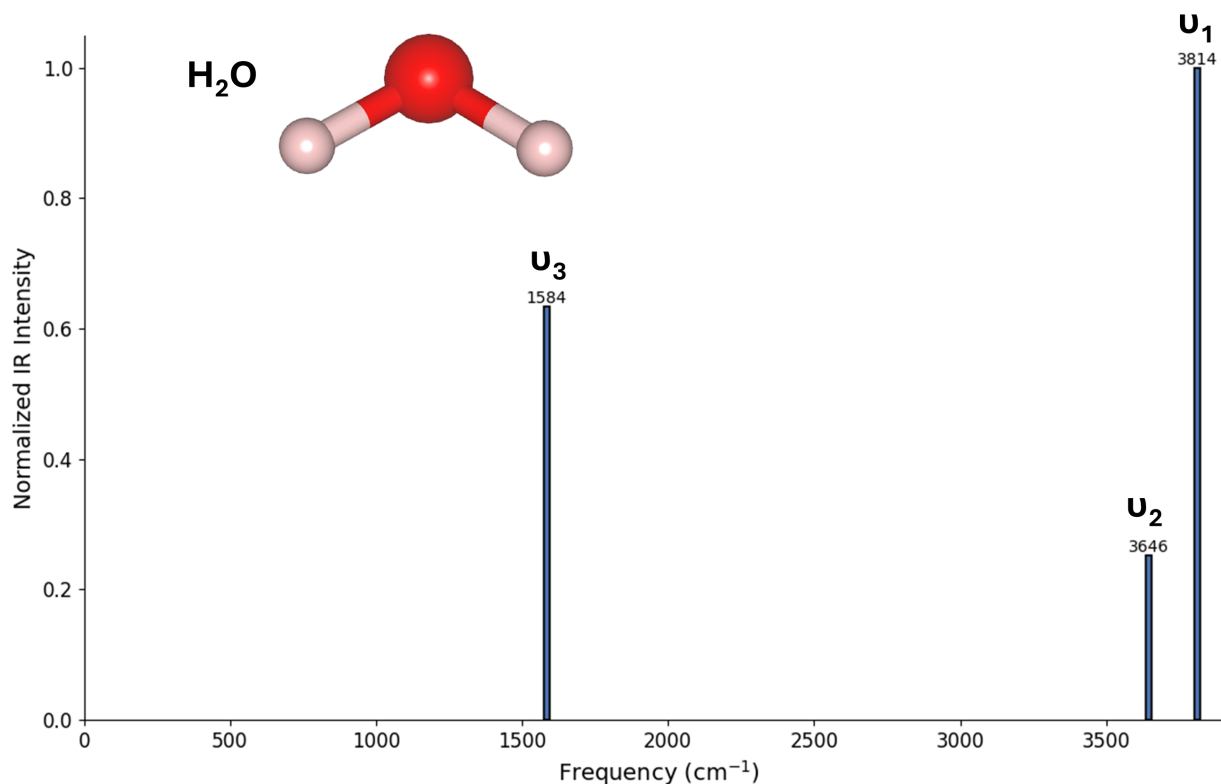


FIGURE C.1 Spectre IR de la molécule de H_2O obtenu par simulations DFT.

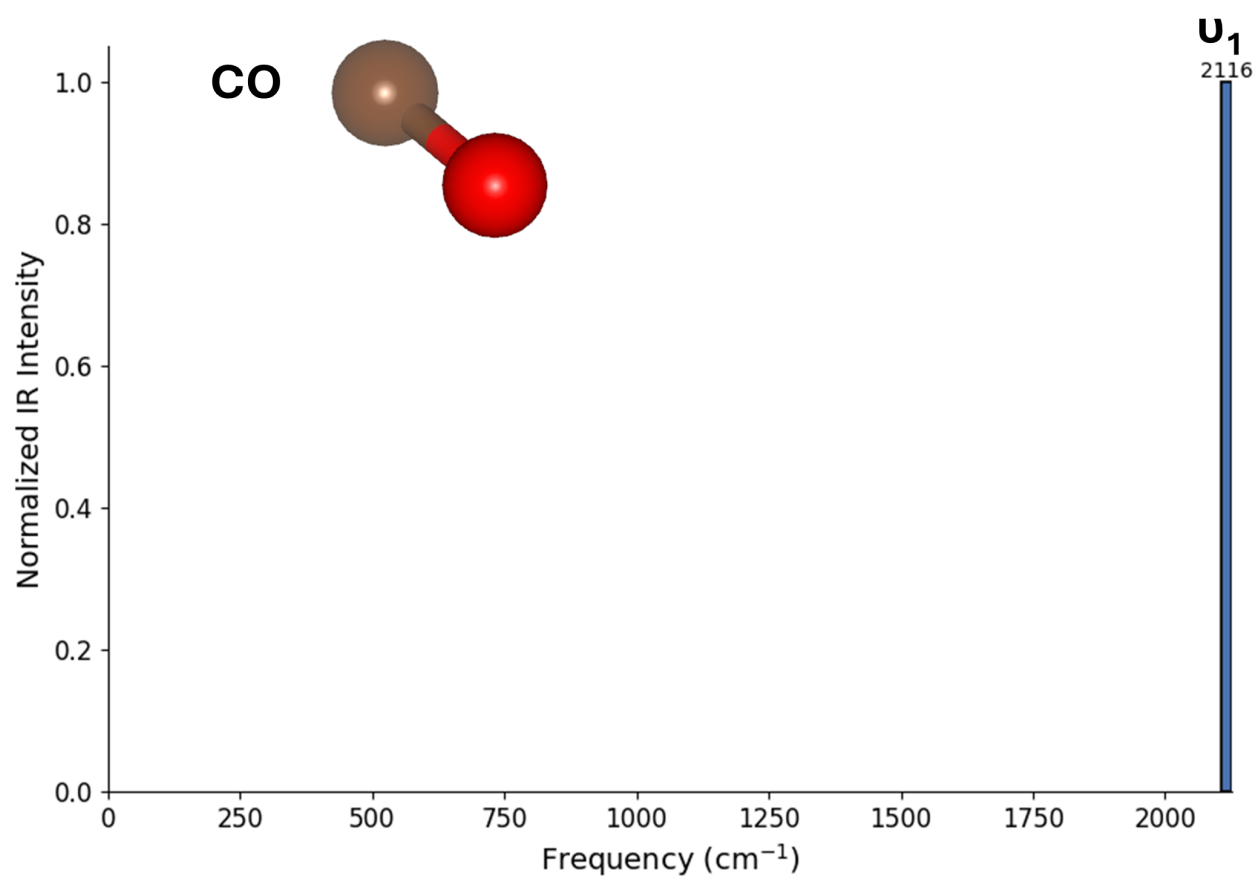


FIGURE C.2 Spectre IR de la molécule de CO obtenu par simulations DFT.

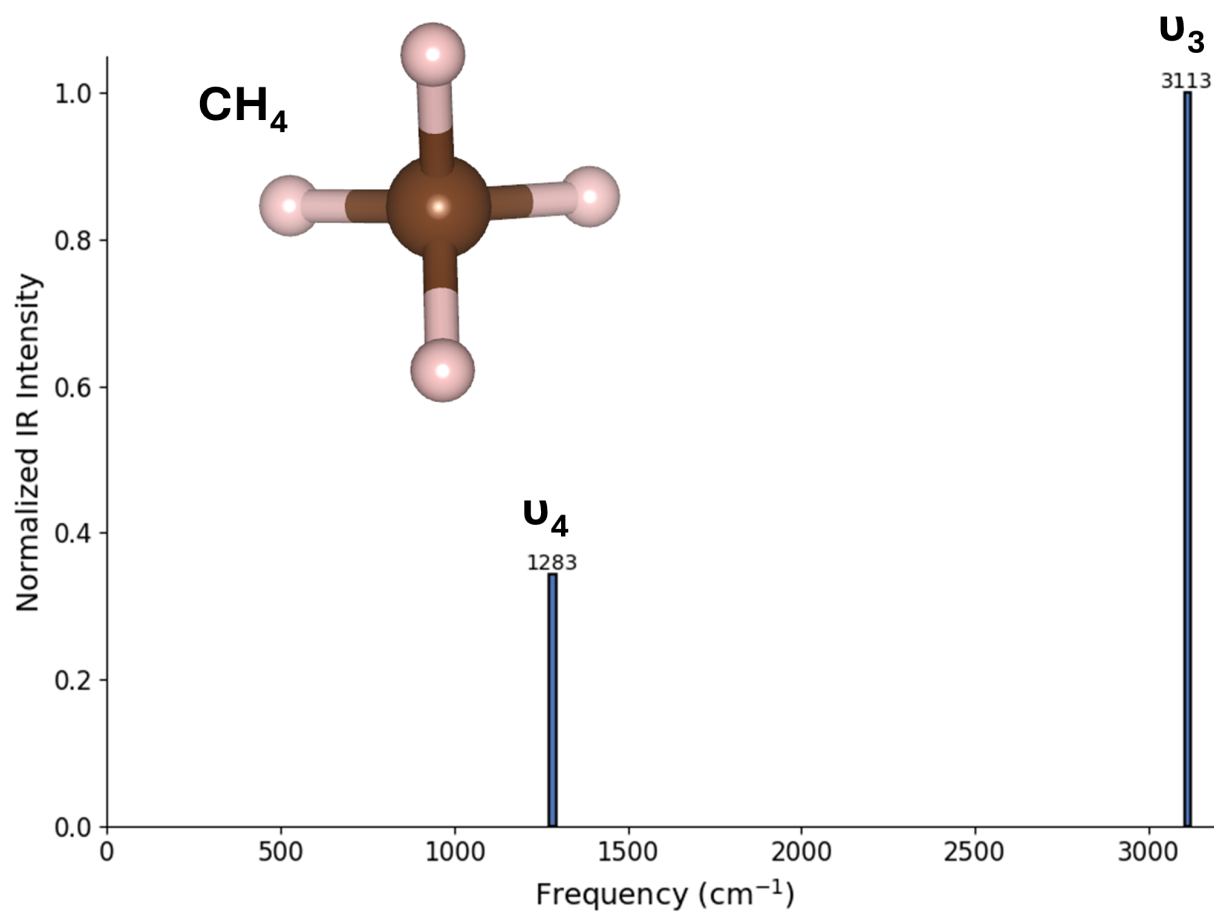


FIGURE C.3 Spectre IR de la molécule de CH_4 obtenu par simulations DFT.