

UNIVERSITÉ CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR



École Doctorale Physique, Chimie, Sciences de la Terre, de l'Univers et de
l'Ingenieur (ED-PCSTUI)

Faculté des Sciences et Techniques

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Année Académique : 2018-2019

N° d'ordre :

Presentée par Omar FAYE

Sur le sujet : Étude théorique sur l'élimination des gaz toxiques : le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3) par la méthode ab-initio

Soutenue le 06 Décembre 2019 devant le jury composé de :

Qualité	Prénom	Nom	Grade	Etablissement
Président	Bassirou	LO	Professeur Titulaire	Université Cheikh Anta Diop
Rapporteur	Diola	BAGAYOKO	Professeur Titulaire	Southern University and A&M College Baton Rouge, Louisiana/USA
Rapporteur	Modou	FALL	Professeur Titulaire	Université Cheikh Anta Diop
Examineur	Kharouna	TALLA	Maitre de Conférences	Université Cheikh Anta Diop
Directeur de Thèse	Aboubaker Chedikh	BEYE	Professeur Titulaire	Université Cheikh Anta Diop

Summary

The increasing concerns about the environment and people's wellbeing have prompted the scientific community to look for effective adsorbents to eliminate small toxic molecules such as ammonia (NH_3) and hydrogensulphide (H_2S) under ambient conditions (roomtemperature 25°C et atmospheric pressure). As claimed in the literature, the physical adsorption is not adequate in the presence of moisture. Therefore, in this work we have used graphene functionalized by sulfure(S), nitreneradical (NH) and zirconium (Zr) atom to explore the elimination of these two toxic gases by the reactive adsorption. For this, we used density functional theory (DFT) to understand the behavior of H_2S and NH_3 in the presence of graphene functionalized by S, NH Zr. The results of the ab initio calculation showed that the hydrogen sulphide decomposes on the functionalized graphene by S and NH group while the ammonia dissociates on the graphene functionalized by Zr to release H_2 as a reaction product. This study also allowed us to study the electronic structure of graphene functionalized by S, NH and Zr. The study developed in this thesis, can provide a fundamental understanding of the electronic and atomistic level the role of defect graphene surface and functionalized for the reactive adsorption of toxic gas molecules such as H_2S and NH_3

Keywords: DFT, H_2S , NH_3 , Sdoped graphene, graphene functionalized by zirconium atom

Résumé

Les préoccupations croissantes concernant l'environnement et le bien être des individus ont incité la communauté scientifique à trouver des moyens efficaces pour éliminer les petites molécules toxiques telles que l'ammoniac (NH_3) et le sulfure d'hydrogène (H_2S). Pour cela ; différents adsorbants ont été testés. Parmi lesquels ; le graphène par ses propriétés physiques et chimiques représente un adsorbant potentiel pour l'élimination de ces molécules. C est pourquoi dans cette thèse : nous avons utilisé le graphène fonctionnalisé par l'atome de soufre(S), la fonction amine NH et enfin l'atome de zirconium (Zr) pour explorer l'élimination de ces deux gaz toxiques par l'adsorption réactive. Pour cela nous avons utilisé la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour comprendre le comportement de H_2S and NH_3 en présence du graphène fonctionnalisé par S, NH, et Zr. Les résultats du calcul ab-initio montrent que le sulfure d'hydrogène se décompose sur le graphène fonctionnalisé par S et le groupement amine NH alors que l'ammoniac se dissocie sur le graphène fonctionnalisé par Zr pour libérer H_2 comme produit de réaction. Ces résultats montrent que le graphène dopé par le soufre ; le groupement NH et l'atome de zirconium peut être un moyen efficace pour l'élimination des H_2S et NH_3 . Cette étude développée dans cette thèse peut fournir aussi une compréhension fondamentale, au niveau électronique et atomistique, le rôle des défauts de surface et des fonctionnalités du graphène pour l'adsorption réactive des molécules de gaz toxiques (H_2S et NH_3).

Mot clés : DFT, H_2S , NH_3 graphène dopé par le soufre, graphène fonctionnalisé par zirconium atome.

Je dédie ce travail à :

- ✓ À ma maman *Aissatou Dione*,
- ✓ À mes frères et sœurs,
- ✓ À mon Epouse *Aissatou Faye*
- ✓ À la grande famille *Dione, Sene, Faye* et alliés,
- ✓ À mes amis et connaissances.
- ✓ À mon père feu *Ousmane* et à ma mère adoptive
Daba Dione et Teningue Diouf,
- ✓ À mes regrettées sœur, *Gnilane et Marieme
Faye*

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier du fond du cœur les **Professeurs Aboubaker Chedikh et professeur Abhijeet Raj** respectivement directeur et superviseur de cette thèse d'avoir suivi avec rigueur le déroulement de ces travaux. Je vous adresse toute ma sympathie, ma reconnaissance et ma gratitude. Ces années d'apprentissage à vos côtés me seront d'un grand apport pour la suite de ma carrière professionnelle.

Je remercie le Professeur Bassirou Lo **président du jury**. Vous avez été toujours disponible et m'avez prêté une oreille attentive. Vos remarques et commentaires m'ont permis de clarifier certains points de recherche. Je vous dis merci du fond du cœur d'avoir accepté de présider ce jury.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude au Professeur **Diola Bagayoko**. Merci pour votre courtoisie, votre simplicité et de l'honneur que vous me faites de participer à ce jury.

Professeur **Modou Fall**, mes sincères remerciements pour l'honneur que vous me faites d'être rapporteur de cette thèse.

Professeur **Kharouna Talla**, je vous remercie d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Professeur **Aboubaker Chedikh Beye**, je vous remercie pour votre humilité et votre simplicité dans nos relations professeur-étudiant. Merci pour vos conseils quotidiens dont les maîtres mots sont la patience et la persévérance.

Je voudrais remercier les chercheurs avec qui j'ai travaillé. Je veux citer les docteurs. J'ai beaucoup appris avec vous aussi bien sur le plan scientifique que relationnel.

J'exprime ma sincère gratitude à tous les doctorants de notre groupe et de LPA pour leur soutien moral, leurs conseils qu'ils soient scientifiques ou non.

Merci à tous les enseignants que j'ai rencontrés tout au long de mon cursus, qui n'ont jamais cessé de me transmettre leurs passions et leurs savoirs.

Merci **Maman** pour tout ton amour, ton soutien et les sacrifices consentis pour le bien être de tes enfants. Qu'Allah te donne la santé et t'accorde encore de belles années afin que tu jouisses davantage des fruits de ton labeur. Merci pour toutes les prières.

Merci à mes frères, cousins et sœurs (***Djibril Dione, Diogoye Sène, Ibrahima Dione, Malick Dione, Siga Faye***). Cette thèse est le fruit de vos sacrifices et privations. Soyez rassurés de ma profonde reconnaissance. Je ne cesserai de remercier Allah de vous avoir comme famille. Merci pour vos soutiens de tout temps.

À mon **épouse Aissatou Faye**, merci d'avoir cru en moi malgré tous les longs moments d'absence pendant ces cinq dernières années. Tes efforts consentis ne resteront guère vains. Trouve à travers ce travail, l'expression de mon amour. Tu as été présente à chaque instant de ce dur labeur qu'est la réalisation d'une thèse. Tu as partagé avec moi les moments de très grand stress et de doute.

Mention spéciale à la famille ***Dione et Sène*** à Fatick pour son hospitalité et son sens élevé de la famille.

Une mention particulière de remerciement et également adressée au Centre de Pétrole d'Abu Dhabi (Emirat) et à l'Université de Saskatchewan (Canada) pour leur appui constant et sans qui cette thèse n'aurait pas pu être menée à son terme.

Table Des Matières

Introduction Générale	18
Chapitre 1. Les graphene et ses applications.....	22
1.1 Stucture du graphène	22
1.2. Méthodes de fabrication	23
1.2.1 Clivage micromécanique	24
1.2.2 Liaison anodique :	24
1.2.3 Ablation laser et photo exfoliation	24
1.2.4 Exfoliation en phase liquide	24
1.2.5 Croissance sur le carbure de silicium	25
1.2.6 Croissance sur métaux par précipitation.....	25
1.2.7 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).....	25
1.2.8 Épitaxie par jet moléculaire.....	26
1.2.9 Synthèse chimique.....	26
1.3. Quelques applications du graphène	28
1.3.1 L'application du graphène dans le domaine de la conversion et le stockage d'énergie. 28	
1.3.2 Détecteurs et capteurs de gaz polluants /ou toxiques des industries	31
1.3.3 Le graphène comme support catalytique	32
1.4. Adsorption, diffusion, réaction et élimination de l'ammoniac (NH₃) et du sulfure d'hydrogène (H₂S)...	35
1.4.1. Introduction	35
1.4.2 Absorption	39
1.4.3 Adsorption	39

1.4.3 La séparation membranaire	39
1.4.4 La distillation cryogénique	39
References.....	41
Chapitre 2 Méthodes de calculs.....	46
2.1 Introduction.....	46
2.2 Notion de la DFT.....	46
2.2.1 Contexte du problème.....	47
2.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (BOA).....	49
2.2.3 La théorie fonctionnelle de la densité (DFT).....	50
2.2. 4 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	51
2.2.5 énoncé du premier théorème de Hohenberg-Kohn.....	51
2.2.6 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	53
2.2.7 Le Formalisme de Kohn-Sham.....	54
2.2.8 La corrélation d'échange fonctionnelle.....	57
2.2.9 Solution des équations de Kohn-Sham.....	59
2.3 Les équations de Kohn-Sham dans l'espace	
récioproque.....	59
2.3.1 Échantillonnage des K-points dans la zone de Brillouin.....	60
2.3.2 La densité des états	60
References.....	62
Chapitre 3 Adsorptions du Sulfure d'hydrogène sur le graphène à l'état pur et le graphène dopé par l'atome de sulfur.	64
3.1 Introduction.....	64
3.2. Méthode numérique.....	67
3.3 Résultats et discussion	68

3.3.1 Longueur de liaison, angle de liaison et l'énergie de cohésion	68
3.3.2 Addition du Soufre sur la feuille du graphène.....	69
3.3.3 Adsorption de H ₂ S sur le graphène à l'état pur.....	74
3.3.4 Adsorption de H ₂ S sur le graphène fonctionnalisé par le Soufre (S).....	77
3.3. 6 Adsorption de H ₂ S sur le graphène dopé par le Soufre (S).....	82
3.7 Conclusion	86
Références.....	88
Chapitre 4 L'étude théorique de l'adsorption et de la dissociation de H₂S sur le graphène dopé par le radical NH : par la méthode DFT.....	95
4.1 Introduction.....	95
4.2 Méthode numérique.....	97
4.3 Résultats et discussion	99
4.3.1 L'interaction de la molécule H ₂ S avec du graphène dopé par la fonction amine NH (GNH) complexe	99
4.4 Interaction de H₂S avec du graphène dopé par 2NH : (GN₂H₂) complexe.....	103
4.5 Dissociation de la molécule H₂S sur les complexes GNH et GN₂H₂.....	105
4.6 Conclusion partielle	109
Références.....	110
Chapitre 5 Adsorption et la dissociation de NH₃ sur le graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (Zr) par la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité.....	114

5.1 Introduction.....	114
5.2 Méthode numérique.....	115
5.3 Résultats et discussions.....	116
5.3.1 Adsorption de l'ammoniac par le graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium.	116
5.3.2 Adsorption et dissociation de la molécule NH ₃ sur la défautueux graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium.	117
5.4 Conclusion partielle	120
Conclusion Generale et Perspectives.....	121
Références.....	124

Liste des Figures

Figure 1 : Les différentes formes du carbone. Le graphène est un matériau à deux dimensions (2D) pour le matériau carbone de toutes les autres dimensions. Il peut être emballé dans des fullerènes (0D), roulé dans des nanotubes 1D ou empilé dans du graphite 3D : source ([7]).....16

Figure 2 : Illustration schématique des principales techniques de production de graphène. (a) clivage micromécanique. (b) liaison anodique. (c) Photo exfoliation. (d) phase liquide exfoliation. (e) Croissance sur SiC. Les sphères jaunes et grises représentent les atomes de Si et de C, respectivement. À température élevée, les atomes de Si s'évaporent (flèches), laissant une surface de carbone riche qui forme des feuilles de graphène. (f) Séparation / précipitation d'un substrat métallique contenant du carbone. (g) Dépôt chimique en phase vapeur. (h) moléculaire épitaxie par faisceau. (i) Synthèse chimique utilisant le benzène comme composant : référence [11]...17

Figure 3 : Illustration des différentes étapes pour la préparation de graphène à partir de l'oxyde de graphite : source (Fan et al, 2008)21

Figure 4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement dans le cas du dispositif super condensateur dans le plan utilisé pour l'évaluation des performances du graphène en tant qu'électrodes : Source ([41]).24

Figure 5 : Représente un bref sommaire sur les autres applications du graphène comme support catalytique [48].....2

Figure 6 : Les différents phénomènes qui produisent les pluies acides : Source ([50]).....27

Figure 7 : Capteurs portables à base de graphène pour l'homme et la robotique (a), Photographie du capteur portable à base de graphène (b) Signal de réponse provenant du capteur portable lors de la flexion des doigts. L'image montre les photographies des positions de flexion des doigts par rapport au signal correspondant. (c) Capteur portable à base de graphène (zone rouge) fixé au genou (d) Réponse du capteur portable attaché au genou sous différents mouvements de flexion / extension, marche, jogging, saut et accroupissement (e) Capteur portable (zone de la boîte rouge) attaché à la gorge. (f) Courbes sensibles du capteur portable fixé à la gorge après que le porteur du capteur a prononcé les mots «Bonjour», «Bonjour», «Capteur» et «Graphène» (g) Capteur portable (zone de la boîte rouge) attaché au poignet (h) Réponse du capteur portable attaché au poignet avant le port (sans charge) et battement de cœur dans des conditions normales et d'exercice (i) Capteur portable (zone de la boîte rouge) attaché à la poitrine (j) Réponse du capteur portable fixé sur la poitrine avant de porter, pendant relaxation et après l'exercice (k) Réponse du capteur portable attaché à la poitrine pendant le sommeil profond et le sommeil léger en se retournant et en tremblant. (l) Un robot portant des capteurs à base de fibres de graphène sur différentes articulations mobiles (marquées dans les cases rouges), notamment les coudes, les cuisses et les

genoux.(m) Réponse des capteurs portables du coude (ligne noire), de la taille (ligne rouge) et du genou (ligne bleue) lors de la danse du robot «Gangnam Style. Réimprimé avec la permission [51].30

Figure 8 : Les différentes méthodes d'élimination de H₂S et NH₃ les plus courantes. Source (Siepmann et al [85]).....35

Figure 3.1. Représente les structures optimisées et la densité électronique de la feuille de graphène fonctionnalisées par l'atome de S avec atome S au pont (B), top (T) et sites creux (H).....69

Figure 3.2 : Densité des états de l'atome S, du graphène intrinsèque et S-fonctionnalisé des feuilles de graphène avec atome S dans les sites B, T et H. 73

Figure 3.3 : Différentes orientations de H₂S 74

Figure 3.4 : Structures optimisées de H₂S adsorbées sur le graphène (les vues de dessus et de dessous sont représentées). Dans la nomenclature ci-dessous des structures, les lettres B, T et H, signifient les sites 75

Figure 3.5 : Densité électronique de deux complexes H₂S / graphène impliquant des énergies d'adsorption élevées. (A) Orientation planaire de H₂S au site B (B1). (B) Orientation.....76

Figure 3.6 : Structure optimisée des complexes de graphène fonctionnalisés H₂S / S. Dans la nomenclature, B, T et H sont les sites où l'atome S était présent sur le graphène et les nombres 1 à 5 indiquent cinq orientations différentes de H₂S au-dessus de l'atome S avant l'optimisation (1 : plane, 2 : inverse-V, 3 : V, 4: perpendiculaire et 5: perpendiculaire vers le bas). La distance entre les deux atomes S (dS-S) est fournie.78

Figure 3.7 : Placements de densité d'électrons pour l'adsorption de H₂S sur le graphène fonctionnalisé par S. (A) Formation de H₂SS lorsque l'atome de S est présent sur le site B sur le graphène, et H₂S s'approche de son orientation V. (B) physisorption H₂S lorsque S est présent sur le site T sur le graphène, et H₂S s'approche de son orientation perpendiculaire vers le bas....79

Figure3.8 : Densité des états pour l'atome S isolé, la molécule H₂S isolé, le graphène, le complexe H₂S / graphène (avec H₂S s'approchant du graphène par son orientation plane et adsorbant sur le site B), le graphène fonctionnalisé par S (avec l'atome S à la B Site) et le complexe H₂S et le graphène fonctionnalisé par S (avec l'atome S au site B et H₂S s'approchant de son orientation plane).81

Figure 3.10 : Placements de densité d'électrons pour la physisorption de H₂S sur le graphène dopé en S..... 83

Figure 3.11 : Représente la géométrie optimisée du complexe H₂S/ graphène dopé par S résultant de la chimisorption de H₂S sur le graphène dopé S. Certaines longueurs de liaison sont affichées.....85

Figure 3.12 : Représente la densité des états du complexe de graphène dopé par S et du complexe H ₂ S / graphène dopé par S (avec H ₂ S chimisorbe sur le graphène pour former HSSH). Le complexe de graphène dopé H ₂ S / S (avec H ₂ S physisorbe sur le graphène par son orientation plane) et le graphène dopé par S.....	86
Figure 4.1 : Représente les vues en haut et latérales des structures géométriques optimisées montrant l'interaction de la molécule H ₂ S sur GNH et le radical SH chimisorbé aux positions ortho (c), méta (d) et para (e). Les boules bleue, grise, jaune et blanche représentent respectivement les atomes N, C, S et H.	100
Figure 4.2 : Vue de dessus et de côté des structures géométriques optimisées pour l'adsorption et la dissociation de la molécule H ₂ S sur le graphène dopé par deux radicaux NH (GN ₂ H ₂). Les balles bleue, grise, jaune et blanche représentent respectivement les atomes N, C, S et H...	104
Figure 4.3 : Représente le profil énergétique des potentiels calculés (en eV) pour le premier transfert H de la molécule H ₂ S à l'ortho-position (a) et la position para (b) au complexe GNH à 3.76% en composition.....	106
Figure 4.4 : Schéma énergétique de la dissociation complète de H ₂ S à 7.25% en concentration sur le composite GN ₂ H ₂ avec les 'énergie calculée en (eV).....	107
Chapitre 5 Adsorption et la dissociation de NH ₃ sur le graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (Zr) par la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité.	114
Figure 5.1 : Vues de dessus et de côté des structures optimisées de l'adsorption de l'atome de zirconium cas (a) et l'adsorption de NH ₃ par le graphène dopé par l'atome de zirconium (Gr-Zr) cas(b).	117
Figure 5.2 : Montre la chemisorption de l'atome de zirconium sur le défectueux graphène cas(a) et l'adsorption de la molécule NH ₃ sur ce dernier cas(b).....	118
Figure 5.3 : Le chemin de la dissociation de la molécule NH ₃ sur le défectueux graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (Zr) avec leur énergie correspondante en (eV)....	119

Liste des Tableaux

Tableau 3.1. Fournit les valeurs de l'énergie d'addition (E_{ads} (eV)) et la distance entre l'atome de soufre et le plus proche atome de carbone du graphène pour les trois sites d'adsorption (B, T et H) considérées. Les valeurs de E_{ads} et d_{S-C} sont fournies.70

Tableau 3.2 : Energies d'adsorption dégagées lors de l'adsorption de H_2S sur le graphène pur à travers ses différentes orientations sur les sites B, T et H.78

Tableau 3.3 : Energies d'adsorption dégagées lors de l'adsorption de H_2S sur le graphène à l'état pur à travers ses différentes orientations sur les sites B, T et H.....82

Tableau 3.4 : Energies d'adsorption (E_{ads}) calculées lors de la physisorption de H_2S sur le graphène dopé par S pour différentes orientations de H_2S86

Tableau 4.1 : Regroupe l'énergie de liaison calculée (E_b) et les paramètres d'équilibre : d_{S-C} / Å et d_{H-N} / Å représentent la distance la plus courte entre l'atome C de la feuille de graphène et l'atome le plus proche de la molécule H_2S et la distance entre l'atome N et l'atome H le plus proche des espèces chimiques H_2S et SH respectivement.103

Tableau 4.2 : Énergie de liaison calculée (E_b) avec les paramètres d'équilibre pour l'adsorption et la dissociation de la molécule H_2S sur le composite GN_2H_2107

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

NH₃ : ammoniac

H₂S : sulfure d'hydrogène

H₂ : hydrogène

Zr : zirconium

S : soufre

LST : linéaire synchrone transit

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de Densité

CM : Clivage micromécanique

LPE : Exfoliation en phase liquide

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques

NG : nano-graphène

GO : oxyde de graphite

ITO : oxyde d'étain et d'indium

VPO : photovoltaïque organique

TC : conducteur transparent

NO₂ : dioxyde d'azote

O₃ : ozone

LMTO : méthode des orbitaux linéaires de Muffin-Tin

LAPW : méthode des ondes planes augmentées

PP : pseudo potentiel

LCAO : combinaison linéaire des orbitales atomiques

PAW : méthode des ondes planes augmentées

KER : méthode de Korringa-Kohn-Rostoker

HFA : approximation de Hatree-Fock

XC : échange de corrélation

LDA : Approximation de la Densité locale

LSDA : Approximation de la Densité Spin Locale

BOA : Approximation de Born-Oppenheimer

GGA : Approximation du gradient généralisé

SCF : champ de cohérence automatique

DOS : densité des 'états

PDOS : projetée de la densité des états

H : creux

B : pont

T : top

DNP : double ensemble de polarisation numérique

E_{ads} : l'énergie d'adsorption

E_{AB} : énergie du complexe formé

E_A : énergie de l'adsorbant

E_B : énergie de l'adsorbat

E_{coh} : énergie de cohésion

Introduction Générale

La **science des matériaux** repose sur l'étude de la relation entre la structure, la morphologie et les propriétés des matériaux pour conduire à la **technologie des matériaux** à travers leur mise en œuvre pour la réalisation des objets de nos besoins courants à partir notamment des métaux les et semiconducteurs et de leurs alliages et hétérostructures.

L'exploitation des propriétés physiques et chimiques des matériaux aussi bien de volume que de surface, massif qu'en couches minces atteignant des basses dimensionalités nanoscopiques, est à la base des grandes révolutions techniques tout particulièrement dans les industries de l'électronique [1-5] (ordinateurs, lecteurs de CD et DVD...), de l'aéronautique, des énergies renouvelables (panneaux solaires...), de l'automobile (moteurs, carrosserie, phares, etc.).

La connaissance et la maîtrise des phénomènes microscopiques (diffusion, arrangement des atomes, recristallisation, apparition de phases, etc.) confèrent aux scientifiques et aux industriels la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés et aux performances voulues.

Les liaisons chimiques à la base des différentes classes de matériaux, les structures amorphes ou cristallines, les défauts cristallins, les architectures moléculaires et les microstructures qu'elles engendrent ainsi que les mécanismes physico-chimiques/thermodynamiques sont à l'origine de la genèse des microstructures.

Les concepts de base de la cristallographie, de la thermodynamique et des diagrammes de phase ont conduit à des travaux expérimentaux et théoriques qui ont permis de comprendre les liens entre la structure des matériaux (atomique, moléculaire, microstructure) et leurs propriétés fonctionnelles (conductivité électrique et thermique, propriétés optiques, diélectriques, magnétiques, ...) et structurales (élasticité enthalpique et entropique, transition vitreuse, résistance, ductilité, ...)[6-10].

La prise en compte des échelles de temps, d'espace et de température, en termes d'ordre de grandeurs en jeu, a largement été mise à profit pour étudier les évolutions des propriétés structurales et

fonctionnelles des différentes classes de matériaux et déduire, à partir de ces propriétés et les grands domaines d'application de ces classes.

Parmi les nouvelles classes de matériaux, le carbone dans sa structure graphène, par ses propriétés de surface et d'interface dans le domaine de la nano-dimensionnalité constitue non seulement un champ nouveau d'investigation mais également conduit à toute une panoplie d'applications potentielles.

À cet égard, parallèlement aux études expérimentales qui sont menées par le monde, l'importance des études théoriques est plus qu'évidente car ces études devraient permettre de prédire les propriétés de ces matériaux mais également d'expliquer les résultats expérimentaux observés lors de la caractérisation de ces propriétés.

Le graphène, matériau bidimensionnel est une forme allotropique cristalline du carbone constituant l'élément structurel de base d'autres formes allotropiques, comme le graphite, les nanotubes de carbone (forme cylindrique) et les fullerènes (forme sphérique).

Un très grand nombre de travaux relatifs à la production et à la modification chimique du graphène ont vu le jour depuis sa découverte par Geim et al en 2004. L'amélioration des propriétés du graphène notamment par l'introduction de groupements fonctionnels à travers des modifications des propriétés de surface de monocouches et de bicouches de graphène a ouvert les voies pour des applications diverses. La détection et l'élimination des polluants notamment des gaz toxiques tels que l'ammoniac (NH_3) et du sulfure d'hydrogène (H_2S), constitue l'application principale de notre présente étude tandis que l'examen de l'adsorption et la désorption de l'hydrogène H_2 ouvrent les perspectives de stockage de l'hydrogène pour l'énergie.

Sous ce rapport, l'étude développée dans le cadre de la présente thèse s'intéresse à une compréhension des propriétés fondamentales d'adsorption réactive et de dissociation d'atomes, de radicaux et de molécules sur des substrats de solide bi-dimensionnel comme le graphène, au niveau électronique et atomistique, du rôle des défauts de surface et des fonctionnalités du graphène.

Malgré le besoin urgent ainsi que les essais expérimentaux de différents adsorbants pour l'élimination d'un bon nombre de gaz toxiques, une bonne compréhension du mécanisme d'élimination des gaz toxiques reste à acquérir.

Du point de vue théorique le problème vient par le fait que leur élimination est un processus lié à leur adsorption, leur diffusion et les réactions chimiques dans lesquelles ils sont mis en jeu, donc nécessite plusieurs échelles de modélisations.

Dans cette thèse, est étudié le graphène fonctionnalisé par l'atome de soufre(S), le groupement (NH) et l'atome de zirconium (Zr). Plusieurs techniques de modélisation ont été testées pour étudier le mécanisme fondamental de l'adsorption de NH_3 et de H_2S au niveau de l'adsorbant.

Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de la DFT à ondes planes à effet de spin avec la méthode de champ auto-cohérent implémentée dans le module Dmol3 [11] dans le logiciel matériel studio. Pour tenir compte des interactions faibles dans les systèmes neutres. La correction de dispersion dans la DFT proposée par Tkatchenko et Scheffler (appelée correction DFT-D en méthode TS) [12-14] a été utilisée. Pour déterminer l'énergie d'activation pour le chemin de réaction, un état de transition (TS) reliant deux structures stables à travers un chemin d'énergie minimum a été examiné en fonction de la méthode de transit synchrone linéaire (LST) et quadratique (QST) [15].

La thèse comprend une introduction, cinq chapitres et une conclusion générale.

Après une introduction générale sur la science, la technologie et l'ingénierie des matériaux centrées sur leurs propriétés structurales et fonctionnelles aussi bien de volume que de surface, le chapitre 1 résume les propriétés du graphène et passe en revue les caractéristiques, la détection et l'élimination des gaz toxiques en l'occurrence l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène ainsi que les matériaux utilisés dans cette étude théorique.

Le chapitre 2 aborde d'abord l'inadéquation de la méthode de Hartree-Fock pour les solides avec la présentation des méthodes de calculs dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), en anglais Density Functionnal Theory (DFT) dont le formalisme, appropriée au traitement des solides, est basé sur une description du système tout entier.

Le chapitre 3 traite de l'adsorption et de la dissociation de H_2S à la surface du graphène dopé ou non par l'atome de soufre, l'accent étant mis sur les résultats et les discussions sur la longueur de liaison, l'angle de liaison et l'énergie de cohésion du système avec ou sans désorption de l'atome de Soufre.

Le chapitre 4 décrit l'étude théorique de l'absorption et de la dissociation de H_2S sur le graphène dopé par le radical NH , les résultats et discussions portant sur l'interaction de H_2S avec du graphène fonctionnalisé respectivement par NH et 2NH ou N_2H_2 .

Le chapitre 5 à l'étude de l'adsorption et de la dissociation de NH_3 sur le graphène présentant ou non des défauts et fonctionnalisé avec l'atome de zirconium (Zr). Enfin la dernière partie comprend une conclusion générale suivie des perspectives.

Chapitre 1. Les graphène et ses applications

1.1 Structure du graphène :

Le graphène, matériau bidimensionnel est une forme allotropique cristalline du carbone constituant l'élément structurel de base d'autres formes allotropiques, comme le graphite, les nanotubes de carbone (forme cylindrique) et les fullerènes (forme sphérique).

Les nanomatériaux à base de carbone offrent des propriétés fascinantes du point de vue de fondamental et technologique du fait de leur non-toxicité, leur stabilité chimique et thermique mais aussi que leur robuste mécanique comme l'a rapporté Kumar et al. [16]. En plus ils ouvrent une nouvelle voie dans le domaine de la science de matériaux. Dans les dernières décennies les nanostructures à base de carbone en particulier le graphène comptent parmi les matériaux nanométriques qui offrent plus d'engouement dans le domaine de la recherche. Le graphène est une monocouche d'atomes de carbone organisés dans une structure cristalline en nid d'abeille qui peut être considérée comme une seule surface atomique extraite du graphite.

La **Figure 1.1** ci-après illustre les différentes structures du carbone : le fullerène (0D), les nanotubes (1D), le graphène (2D) et le graphite (3D).

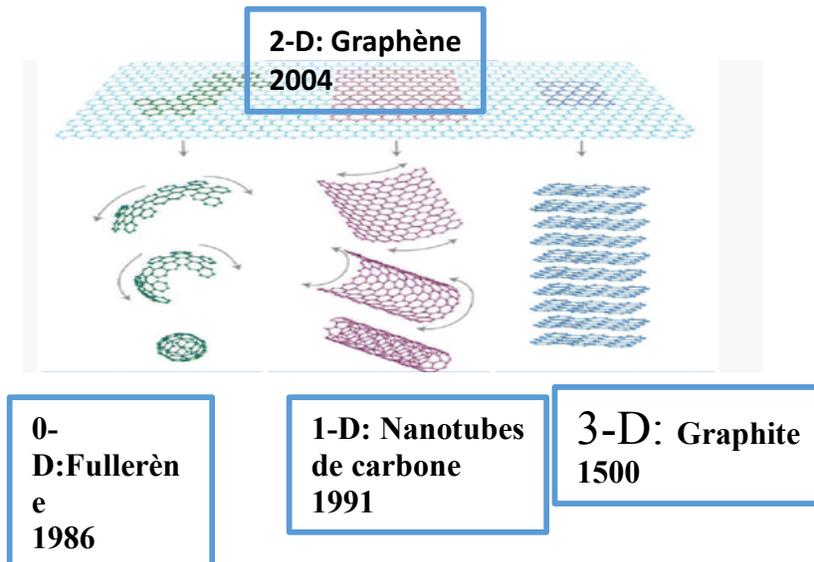


Figure 1.1 : Les différentes formes du carbone. Le graphène est un matériau a deux dimension (2D) pour le matériau carbone de toutes les autres dimensions. Il peut être emballé dans des fullerène (0D), roulé dans des nanotubes 1D ou empilé dans du graphite 3D : source ([17])

1.2. Méthodes de fabrication :

Le graphène comme l'un des allotropes de carbone a été expérimentalement découvert en 2004 pour la première fois par Novoselov et al [18]. Il est l'élément constitutif de base de tous les matériaux « graphitiques » tels que le fullerène (0D), nanotube de carbone (1D) et graphite (3D) [19]. Depuis son isolement en 2010 par Geim et Novoselov dans leur brillant travail [20], le graphène continue de susciter d'immense d'intérêt du point de vue de la recherche. La commercialisation du graphène réside dans sa méthode de production, qui en détermine essentiellement sa rentabilité. Cependant, il existe actuellement de nombreuses façons de produire du graphène comme le montre la **Figure 1.2**.

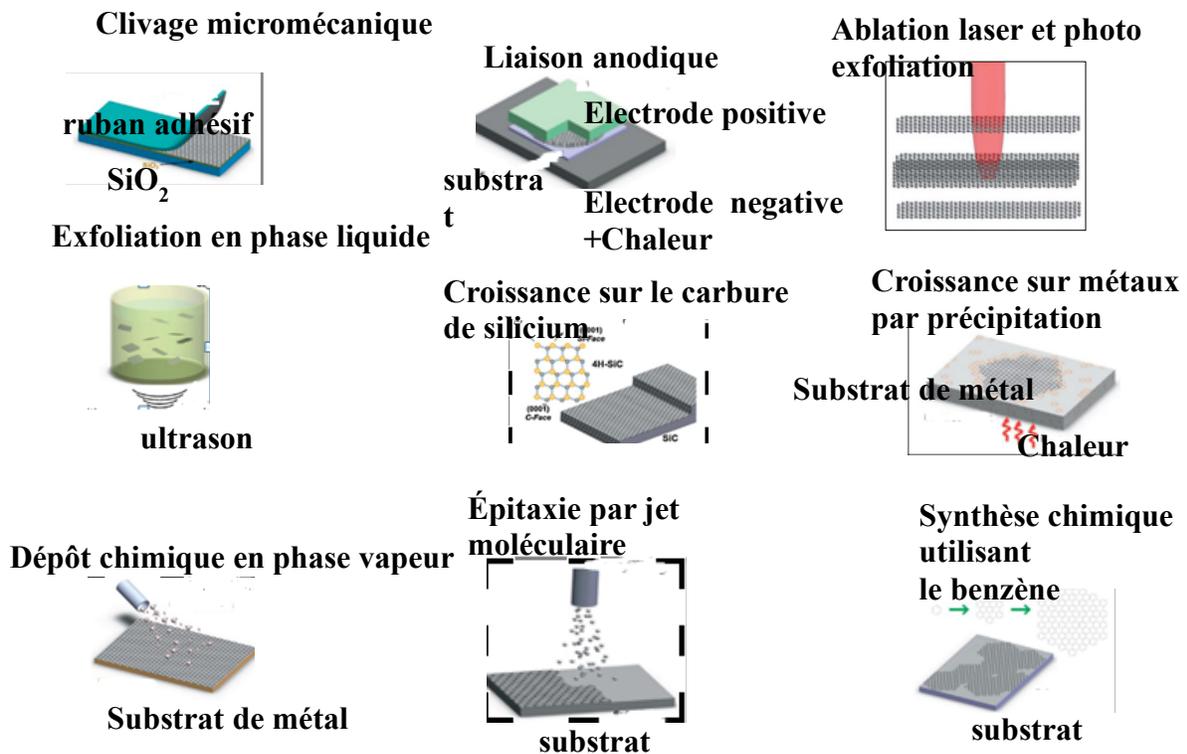


Figure 1.2 : Illustration schématique des principales techniques de production de graphène. (a) clivage micromécanique. (b) liaison anodique. (c) Photo exfoliation. (d) phase liquide exfoliation. (e) Croissance sur SiC. Les sphères jaune et grise représentent les atomes de Si et de C,

respectivement. À température élevée, les atomes de Si s'évaporent (flèches), laissant une surface de carbone riche qui forme des feuilles de graphène. (f) Séparation / précipitation d'un substrat métallique contenant du carbone. (g) Dépôt chimique en phase vapeur. (h) moléculaire épitaxie par faisceau. (i) Synthèse chimique utilisant le benzène comme composant (cf. référence [21]).

1.2.1 Clivage micromécanique :

Comme il a été rapporté par Schultz et al. [22], que le Clivage micromécanique (CM), également appelé Exfoliation Micromécanique a été utilisé pendant des décennies par les producteurs de cristaux et les chercheurs. Selon Lu et al. [23] ont rapporté que le clivage micromécanique est maintenant optimisé pour produire des couches de haute qualité, avec une taille limitée pour les grains monocristallins du graphite de départ, de l'ordre du millimètre. Bien que CM ne soit pas pratique pour les applications à grande échelle, il reste la méthode de choix pour les études fondamentales. En effet, la grande majorité des résultats de base et des prototypes d'appareils ont été obtenus à l'aide de flocons CM. Ainsi, CM reste idéal pour étudier à la fois la nouvelle physique et les nouveaux concepts de dispositifs.

1.2.2 Liaison anodique :

La liaison anodique est largement utilisée dans l'industrie microélectronique pour déposer le Si sur des plaquettes de verre [24] ainsi de les protéger de l'humidité ou des contaminations [25]. Shukla et al. [26] ont rapporté que la liaison anodique produisait des flocons atteignant environ un millimètre de largeur.

1.2.3 Ablation laser et photo exfoliation :

L'ablation au laser consiste à utiliser un faisceau laser pour pulvériser les matériaux d'une surface solide. Si l'irradiation entraîne le détachement d'une couche entière ou partielle, le processus s'appelle photo exfoliation [27]. Le procédé est mieux mis en œuvre dans des conditions inertes ou sous vide [28] car l'ablation à l'air tend à oxyder les couches de graphène. Des résultats prometteurs ont récemment également été obtenus dans les liquides [29,30].

1.2.4 Exfoliation en phase liquide :

Le graphite peut également être exfolié dans des environnements liquides en utilisant des ultrasons pour détacher des couches individuelles. Le procédé d'exfoliation en phase liquide (LPE) comprend généralement trois étapes : 1) la dispersion de graphite dans un solvant ; 2) l'exfoliation ; 3) la

purification. La troisième étape est nécessaire pour séparer les flocons exfoliés des flocons non exfoliés et est généralement réalisée par ultracentrifugation. Lotya et al. [31] ont démontré une méthode pour disperser et exfolier le graphite afin d'obtenir du graphène en suspension dans des solutions de tensioactifs.

1.2.5 Croissance sur le carbure de silicium:

La décomposition thermique du carbure de silicium a récemment fait l'objet d'études approfondies comme voie prometteuse pour l'obtention de graphène de grande surface hautement reproductible et homogène pour les applications électroniques par Heer et al. [32]. Le principal avantage de la décomposition thermique du SiC par rapport aux autres techniques classiques est que les couches de graphène peuvent être directement obtenues sur un substrat semi-conducteur ou semi-isolant disponible dans le commerce. Selon Seyller et al [33] aucun transfert n'est donc nécessaire avant le traitement de dispositifs électroniques. Dans ce procédé, un échantillon de SiC disponible dans le commerce est recuit à haute température (plus de 1400 ° C) sous vide ou dans des conditions de pression atmosphérique. La pression de vapeur du carbone étant négligeable comparée à celle du silicium, à haute température, les atomes de silicium s'évaporent et laissent des atomes de carbone à la surface [33].

1.2.6 Croissance sur métaux par précipitation :

La croissance sur des substrats en métal de transition devient une méthode de choix pour préparer des feuilles de graphène de grande surface. Dans le cas du nickel, où le carbone a une solubilité importante, un tel processus de croissance comprend au moins deux étapes élémentaires la dissolution du carbone dans le métal et la précipitation du graphène à la surface.

1.2.7 Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) :

Le dépôt chimique en phase vapeur comprend la réaction chimique au cours de laquelle les molécules de traitement sont chauffées et transformées en un état gazeux, appelé précurseur. Un substrat est diffusé à haute température sur des précurseurs à désintégration thermique. Il se dépose sur des couches minces, des précurseurs cristallins, solides, liquides ou gazeux à la surface du substrat. Le dépôt de graphène de haute qualité issu du procédé CVD est généralement effectué sur divers substrats en métal de transition, tels que le nickel (Ni) [34], le palladium (Pd) [35] et le cuivre (Cu) [36]. La croissance par dépôt chimique en phase vapeur du graphène a été principalement

réalisée sur le cuivre et des substrats de nickel [36]. Il existe de nombreux types de processus de CVD : thermique, plasma amélioré (PECVD), paroi froide, paroi chaude et réactif, etc. [36]. Ces processus ne seront pas discutés dans ce travail.

1.2.8 Épitaxie par jet moléculaire :

Une nouvelle méthode de croissance par épitaxie de jet moléculaire du carbone (CMBE) a été mise au point pour produire du graphène épitaxial de grande qualité et de grande surface. Cette méthode démontre une contrôlabilité nettement améliorée de la croissance du graphène.

Selon Garcia et al. [37] des films de graphène en couches peu nombreuses sont développés en utilisant une technique de dépôt par faisceau moléculaire (MBD) sous ultra-vide, par évaporation de carbone atomique et recuit ultérieur des échantillons à 800–900 ° C.

Ils ont développé des couches d'épaisseur graduée sont développées sur des substrats de silicium oxydé en forme de bande qui sont recouverts de films de nickel d'épaisseur 300 nm déposés par évaporation par faisceau d'électrons.

En modifiant l'épaisseur des couches de carbone déposées continuellement de 70 Å à moins de 4 Å. Garcia et al [37] ont trouvé que des bandes de phonons optiques relativement étroites dans la spectroscopie Raman révèlent que des films de graphène multicouches de bonne qualité se forment à la surface du substrat de Ni.

1.2.9 Synthèse chimique :

D'après Wu et al. [38], le graphène peut également être synthétisé par voie chimique en assemblant des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), par le biais de réactions à médiation de surface [34]. Deux approches peuvent être utilisées.

Le premier exploite un précurseur dendritique transformé par cyclodéshydrogénation [35]. Cela produit de petits domaines, appelés nano-graphène (NG) [35]. La seconde repose sur la pyrolyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) [36].

D'autres précurseurs à base de benzène, tels que le polyphénylènehyperramifiépoly-dispersé est aussi utilisé pour produire du graphène à grande échelle [37]. Fan et al. [39] proposent une nouvelle voie verte pour la synthèse du graphène transformable sur une grande échelle de production.

Ils ont remarqué qu'une suspension de graphène stable pouvait être rapidement préparée en chauffant simplement une suspension de de l'oxyde de graphite (GO) exfoliée dans des conditions fortement alcalines à des températures modérées (50-90 8C) comme le montre la **Figure 1.3**.



Figure 1.3 : Illustration des différentes étapes pour la préparation de graphène à partir de l'oxyde de graphite : source (Fan et al, 2008)

L'objectif initial de ces auteurs (**Figure 1.3a**) était d'introduire des groupements fonctionnels pour exfolier l'oxyde du graphène (GO) par addition de radicaux libres [39]. Ils remarquaient que, l'ajout de NaOH à la suspension de GO pour améliorer la solubilité de l'initiateur de radicaux libres alkyles, à terminaison carboxyle s'accompagnait d'un changement de couleur rapide et inattendu (du brun jaune au noir homogène).

Ils ont révélé que l'exfolié de GO pouvait subir une désoxygénation rapide dans des solutions fortement alcalines, ce qui entraîne une suspension aqueuse stable de graphène comme le montre **Figure 1.3b**. Ils ont utilisé 150 mL de suspension exfoliée de GO ($0.5-1 \text{ mL mg}^{-1}$) et 1-2 mL de solution de NaOH ou de KOH (8 M) chargés dans un récipient à double paroi, de l'eau chaude circulant dans la chambre externe [39]. La température de l'eau en circulation était constamment

régulée par un circulateur de température et le récipient entier était soumis à une douce sonication (25 W, 40 KHz). La couleur jaune-brun à suspension exfoliée de GO est devenue noire après avoir été maintenue à la température souhaitée (par exemple 80 ° C) pendant quelques minutes. Diverses morphologies de la feuille de graphène ont également été obtenues, y compris deux dimensions de la feuille de graphène, unidimensionnel nano rubans de graphène et zéro dimension points quantiques de graphène.

Les propriétés de deux dimensions de la feuille de graphène, et les zéro dimensions points quantiques de graphène peuvent être ajustées en fonction de leur taille et de leurs arêtes d'après Lindsay et al [40] mais aussi Wang et al [41].

Par exemple, les nanorubans de graphène (GNR) avec une largeur inférieure à 10 nm ont montré une caractéristique semi-conductrice, mais avec une largeur plus grande que 10 nm ont montré une très faible dépendance de la bande ouverte selon Jiao et son équipe [42]. D'après La concentration accrue d'un bord en zigzag a eu tendance à diminuer sa bande interdite.

Tous ces aspects rendent le graphène prometteur pour diverses applications, y compris la conversion d'énergie et stockage, électro catalyse, capteurs des gaz toxiques tels que H₂S, CO₂ et électronique tec.

Pour avoir une idée globale sur les applications du graphène nous allons discuter en première lieu l'application du graphène dans la conversion d'énergie et leur stockage. Enfin son implication dans le domaine de l'élimination des gaz toxiques et comme support catalytique.

1.3. Quelques applications du graphène :

1.3.1 L'application du graphène dans le domaine de la conversion et le stockage d'énergie :

En raison des propriétés très attractives du graphène mentionnées ci-dessus. Ces caractéristiques rendent le graphène particulièrement avantageux pour les applications dans les technologies énergétiques.

Le graphène s'est avéré être une alternative à l'oxyde d'étain et d'indium (ITO) dans les photovoltaïque organique (PVO) en raison de ses caractéristiques uniques : graphène monocouche transmet presque 98% du nombre total de la lumière d'incidents d'après Nair et al [43] tandis que chaque couche supplémentaire contribue environ 2.3% à l'opacité globale.

La résistance de la feuille d'un film est exprimée en nombre d'Ohms (Ω) de résistance par carré de matière. Selon Blake et al. [44] la résistance de la feuille de graphène utilisée dans différents appareils est de l'ordre de $6 \text{ K}\Omega/\text{sq}$, alors que l'ITO a une transmittance de 90% et une résistance de $\sim 20 \text{ }\Omega/\text{sq}$.

Ces résultats ont montré que le principal défi est d'obtenir des feuilles de graphène de haute qualité avec moins de défauts ou sans défauts afin de diminuer encore la résistance de la feuille de graphène.

Pour diminuer la résistance de la feuille du graphène, différentes approches ont été proposées dans la littérature : d'après Kalita et al. [45], la pyrolyse du camphre à $900 \text{ }^\circ\text{C}$ dans l'argon permet le détachement des carbones méthyliques de la structure chimique, laissant un film de carbone transparent structuré par du graphène avec différentes épaisseurs et avec une résistivité globale inférieure à celle de l'ITO. Wang et al [46] ont utilisé une méthode de filtration sous vide pour produire des films de graphène conducteur transparent (TC) à partir de colloïdes de graphène qui sont chimiquement réduits. Les films étaient transférés sur des substrats en quartz pour le recuit et la graphitisation à des températures élevées ($400 \text{ }^\circ\text{C}$ et $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivement). Ils ont trouvé une résistance de la feuille de graphène qui était inférieure à $2 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ et une transparence bien au-dessus 80% ont été obtenus avec une longueur d'onde typiquement de l'ordre de 550 nm .

D'autre part Liu et al [47] ont rapporté que le graphène pourrait être utilisé non seulement pour remplacer l'ITO mais aussi pour améliorer le transport des électrons et la dissociation des excitons dans l'hétérojonction d'une cellule solaire. Le graphène trouve également des applications dans les piles à combustible. L'un des principaux problèmes liés aux piles à combustible est la disponibilité limitée du platine (Pt), qui est un catalyseur potentiel pour les réactions pour les piles à combustible. Il y a aussi beaucoup de recherches sur l'utilisation du graphène comme anodes sans métal afin de surmonter la dépendance aux métaux nobles tels que Pt, comme le montre le premier travail sur les électrodes sans métal par Qu et al [48]. D'autre part Jafri et al [49] ont rapporté que le N-graphène peut également être utilisé avec Pt dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons pour augmenter la conductivité électrique et améliorer la liaison carbone-catalyseur. En plus Scrosati et al [50] ont montré que le graphène s'avère être un matériau extrêmement intéressant et innovant dans les dispositifs de stockage d'énergie portables. Les batteries lithium-ion classiques contiennent des anodes de graphite sous forme de microbilles de mésocarbène. En plus Shao et al.

[51] ont démontré l'utilisation de graphène et multicouche comme électrodes dans une géométrie de dispositif "dans le plan" à utiliser dans les super condensateurs comme le montre la **Figure 1.4** suivante.

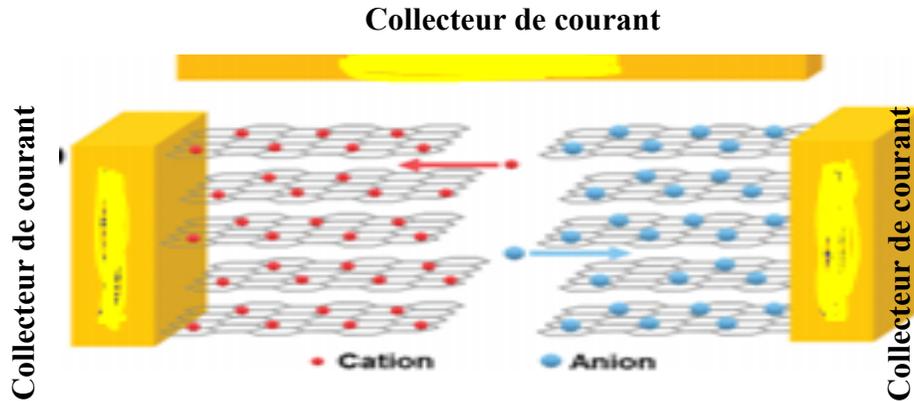


Figure 1.4 : Représentation schématique du principe de fonctionnement dans le cas du dispositif super condensateur dans le plan utilisé pour l'évaluation des performances du graphène en tant qu'électrodes : Source ([51]).

Récemment, plusieurs études que nous avons réalisées sur le graphène ont mis en évidence les potentialités de ce matériau pour le stockage de l'hydrogène. Nous avons montré que jusqu'à huit molécules H_2 pouvaient être adsorbées par le graphène fonctionnalisé par le Pd à avec une énergie de liaison moyenne comprise entre 1.315 et 0.567 eV avec une densité gravimétrique d'hydrogène de 3.622% si les deux côtés été dopées par Pd atome [52]. En fonctionnalisant le graphène par le Cuire nous avons aussi prédit qu'une gravimétrique densité en hydrogène de 4.231% en poids a été atteinte lorsque H_2 adsorbé sur du graphène fonctionnalisé en Cu sur les deux faces [53]. Par ailleurs, à une pression de charge de 50 bars, le graphène fonctionnalisé par le palladium à 1% de concentration pourrait produire une gravimétrique densité de 6.7% en poids [54]. Lorsque la pression augmentede 60 bars, la capacité d'adsorption d'hydrogène a atteint 8.67% en poids pour la même concentration de 1% de palladium fonctionnalisant le graphène et Ils ont observé une chute de la capacité d'adsorption d'hydrogène de 8.67% en poids à 7.16% en poids en augmentant la concentration du palladium de 1% à 5% [54]. Vue toutes les avantages que le graphène offre sur le domaine de la conversion et le stockage d'énergie. Le graphène offre d'immense application dans

le domaine des capteurs des gaz toxiques. Donc il est intéressant de faire une brève aperçue dans ce domaine.

1.3.2 Détecteurs et capteurs de gaz polluants /ou toxiques des industries :

Aujourd'hui avec l'expansion de la technologie, les émissions dans l'atmosphère de polluants toxiques tels que les produits de réaction de combustion chimique, les fuites de gaz industriels nuisibles, ainsi que l'émission d'agent chimique provenant des différentes guerres, constituent un risque mondial et attirent l'attention de toute la communauté scientifique. Pour parer à un tel fléau, l'assainissement de l'environnement à l'aide de nanomatériaux est récemment devenu l'un des défis les plus importants des applications des nanomatériaux sont envisagées dans les problèmes de décontamination de l'eau, de l'air et du sol. D'après Yang et al. [53] le graphène et d'autres matériaux composites à base de nanotubes de carbone ont été largement utilisés car ils ont démontré des capacités de sorption élevées dans les polluants organiques et inorganiques extraits de solutions aqueuses. Nupearachchi et al [54] ont prédit que le caractère hydrophobe du graphène limite l'utilisation dans le traitement de l'eau en raison d'un manque de dispersion.

Afin de surmonter le caractère hydrophobe du graphène, qui la limite dans une certaine mesure sa capacité d'élimination des ions de métaux lourds dans les eaux usées, une feuille de graphène stable et dispersable dans l'eau a été préparé par une voie en une étape selon Song et al. [55]. Dans cette méthode, les polyphénols de thé ont été utilisés en tant que réactif réducteur et de fonctionnalisation simultanés, et le polyphénols- graphène de thé obtenu a montré une efficacité d'absorption et une sélectivité supérieure pour Pb^{2+} en solution aqueuse.

Cependant, la sensibilité des capteurs de gaz peut être encore améliorée en modifiant le graphène avec des métaux catalytiques tels que Pt, Pd et Au, et de nombreuses plates-formes de détection de différents gaz toxiques ont été rapportées par cette méthode [55]. En plus l'oxyde de graphène réduit sont efficaces dans la purification de l'eau en raison de la présence de groupes fonctionnels de surface [53].

D'autres part la capture efficace de produits chimiques nocifs est d'une grande importance tant pour la protection de l'environnement que pour ceux qui sont exposés à de telles substances. De nombreux adsorbants et capteurs efficaces à base de graphène et de graphène fonctionnalisés ont été

conçus pour éliminer et détecter les polluants environnementaux en raison de leurs propriétés physicochimiques uniques [56,57].

Par exemple, Li et al [57] ont mis au point un dispositif à base de graphène permettant de détecter le NO par di- électrophorèse en courant alternatif. Dans cette même lancée, plusieurs gaz qui affectent considérablement l'environnement et la population humaine ont été identifiés : le dioxyde d'azote (NO₂), le sulfure d'hydrogène(H₂S) l'ammoniac (NH₃) et l'ozone (O₃) sont parmi les plus dangereux.

1.3.3 Le graphène comme support catalytique :

Grâce une sa grande surface te ses propriétés électroniques optique le graphene peut avoir un bon nombre d'application comme le montre la **Figure 1.5** ci-après :

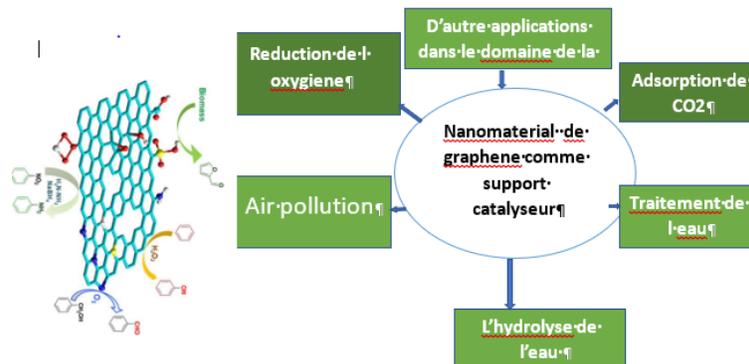


Figure 1.5 : Répresente un bref sommaire sur les autres applications du graphène comme support catalytique [58].

Cependant, le dioxyde d'azote, un produit chimique important dans l'industrie, réagit avec d'autres substances dans l'atmosphère pour former d'autres polluants nocifs tels que l'acide nitrique, un constituant responsable des pluies acides [59] comme le montre la **Figure 1.6**.



Figure 1.6 : Les différents phénomènes qui produisent les pluies acides : Source ([60])

Singh et al [61] ont montré que la sensibilité d'un capteur de gaz multicouches à base de graphène augmente avec une concentration de 25 à 200 ppm de NO_2 pour une exposition de 120 s aux gaz suivie d'une irradiation par les UV pendant 120s. Guo et al. [62] ont fabriqué un capteur de NO_2 à base de graphène avec succès par réduction d'interférence laser à deux faisceaux et nanostructuration du film et l'oxyde du graphène. En plus de NO_2 , l'ammoniac (NH_3) est aussi un gaz toxique dangereux pour la santé humaine ; par conséquent, son élimination par des capteurs est très importante. Schedin et al [63] ont détecté de H_2O , NO_2 , I_2 , NH_3 , CO et $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ jusqu'au niveau moléculaire avec le graphène. La feuille de graphène dopé par l'atome de fer (Fe) peut améliorer considérablement les interactions entre H_2S et le graphène, ainsi que le graphène dopé par Pt [64]. En plus de son utilisation pour les capteurs de gaz toxique, les fibres de graphène composites ont été testées pour l'homme et la robotique comme le montre la **Figure 1.7**. Les capteurs pourraient être utilisés pour détecter les contraintes de traction, la flexion et la torsion.

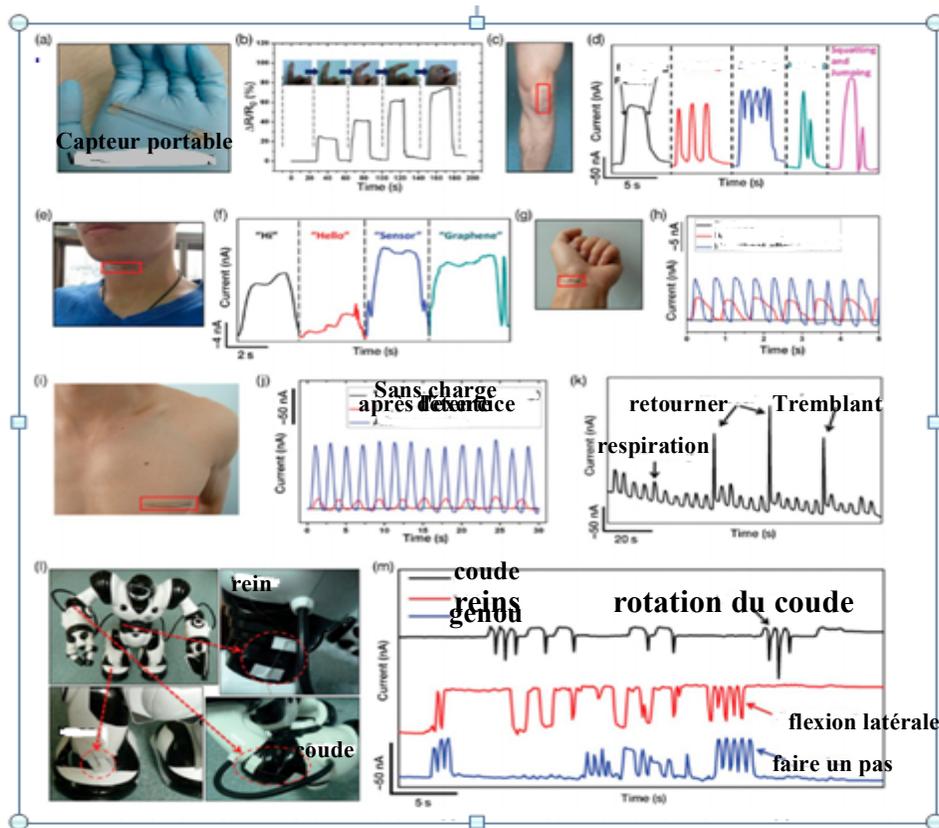


Figure 1.7 : Capteurs portables à base de graphène pour l'homme et la robotique (a), Photographie du capteur portable à base de graphène(b) Signal de réponse provenant du capteur portable lors de la flexion des doigts. L'image montre les photographies des positions de flexion des doigts par rapport au signal correspondant. (c)) Capteur portable à base de graphène (zone rouge) fixé au genou (d) Réponse du capteur portable attaché au genou sous différents mouvements de flexion / extension, marche, jogging, saut et accroupissement(e) Capteur portable (zone de la boîte rouge) attaché à la gorge.(f) Courbes sensibles du capteur portable fixé à la gorge après que le porteur du capteur a prononcé les mots «Bonjour», «Bonjour», «Capteur» et «Graphène»(g) Capteur portable (zone de la boîte rouge) attaché au poignet (h) Réponse du capteur portable attaché au poignet avant le port (sans charge) et battement de cœur dans des conditions normales et d'exercice (i) Capteur portable (zone de la boîte rouge) attaché à la poitrine (j) Réponse du capteur portable fixé sur la poitrine avant de porter, pendant relaxation et après l'exercice (k) Réponse du capteur portable attaché à la poitrine pendant le sommeil profond et le sommeil léger en se retournant et en tremblant.(l) Un robot portant des capteurs à base de fibres de graphène sur différentes articulations mobiles (marquées dans les cases rouges), notamment les coudes, les cuisses et les genoux.(m) Réponse des capteurs portables du coude (ligne noire), de la taille (ligne rouge) et du genou (ligne bleue) lors de la danse du robot «Gangnam Style. Réimprimé avec la permission [61].

1.4. Adsorption, diffusion, réaction et élimination de l'ammoniac (NH₃) et du sulfure d'hydrogène (H₂S) :

1.4.1. Introduction

Parmi ces gaz toxiques H₂S, NH₃ représentent une menace sérieuse pour le bien être de l'individu car ayant le potentiel de former un nuage et de se répandre sur de très grandes surfaces.

L'expansion de tels gaz toxiques pourrait avoir un impact négatif sur la vie voire sur la survie de l'humanité. De nombreux organismes de réglementation ont mis en œuvre des politiques préventives plus strictes relatives à l'émission des gaz toxiques [65-67]. La plupart des Départements de Sécurité de plusieurs pays estiment qu'un important déversement de chlorure de gaz dans une zone urbaine peut tuer des milliers de personnes [68]. D'autre part il est apparemment difficile voire impossible de prévenir les fuites de gaz toxiques. Le défi est comment pouvons-nous faire pour faire face en cas de fuites de gaz toxiques ou plus spécifiquement quel matériau utiliser pour éliminer efficacement ces gaz toxiques ou les transformer en gaz non-toxiques. Pour répondre à cette cruciale question, nous avons choisi dans ce travail d'étudier l'adsorption d'ammoniac (NH₃) et de sulfure d'hydrogène (H₂S) par le graphène fonctionnalisé par le soufre (S), le radicalamine (NH) et le zirconium (Zr). Cette étude peut nous aider à comprendre le mécanisme d'élimination des gaz toxiques et à obtenir des informations cruciales sur le matériau à utiliser pour absorber ces gaz toxiques.

L'ammoniac présente divers effets néfastes pour l'environnement. Il contribue par exemple à l'acidification de l'environnement après avoir subi une transformation en nitrates [68]. Les émissions acidifiantes perturbent la composition de l'air, des eaux de surface et du sol [69]. D'autre part, les émissions d'ammoniac participent à l'eutrophisation de l'environnement [70,71].

L'ammoniac provient essentiellement de certaines pratiques agricoles telles que le stockage et l'épandage des effluents d'élevage sous forme de lisiers et l'utilisation d'engrais azotés. Les émissions urbaines de NH₃ proviennent essentiellement du transport routier et de certains processus industriels. Les émissions par le transport sont dues à la circulation de voitures équipées de catalyseur. Ce dernier accentue les réactions chimiques qui tendent à transformer les constituants les plus toxiques des gaz d'échappement par exemple le monoxyde de carbone, les hydrocarbures non brûlés et les oxydes d'azotes pour les moteurs à essence (catalyseur à trois voies), le monoxyde

de carbone et les hydrocarbures non brûlés pour les moteurs au diesel (catalyseur à deux voies) en éléments moins toxiques (H_2O et CO_2).

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est aussi un polluant gazeux susceptible de se trouver dans certains milieux. Ce composé gazeux présente la caractéristique à faible concentration de provoquer des phénomènes de corrosion des matériaux utilisés dans les installations électriques [72,73]. A des concentrations élevées, le gaz peut être mortel [74,75]. Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un produit extrêmement toxique. Il provient naturellement du pétrole brut, du gaz naturel, des gaz volcaniques, et des sources géothermiques chaudes. Etant plus lourd que l'air, H_2S a tendance à s'accumuler au fond des espaces mal ventilés. Quand le sulfure d'hydrogène pénètre dans l'environnement, il reste dans l'atmosphère pendant environ 18 heures [76]. Bien que très piquant au début, il diminue rapidement le sens de l'odorat et les potentielles victimes peuvent ignorer sa présence jusqu'à ce qu'il soit trop tard. Le niveau acceptable pour le sulfure d'hydrogène est en général fixé à 20mg/L en volume dans le lieu de travail dans les normes de sécurité comme celles de l'administration du travail aux Etat-Unis [76] avec le respect des mesures suivantes :

- Elimination ou diminution à la source des dangers en ayant recours à des mesures d'ingénierie (la sécurité intégrée) ;
- Utilisation d'un équipement de protection individuel approuvé ;
- Elaboration et mise en œuvre des procédures sécuritaires de travail ;

Ces techniques de contrôle pourraient être insuffisantes si elles sont utilisées seules. Il peut donc s'avérer nécessaire de les jumeler à d'autres afin de garantir une protection maximale.

L'élimination de NH_3 et H_2S nécessite une compréhension des effets combinés de l'adsorption, la diffusion et les réactions chimiques. Dans un tel procédé, le gaz toxique est adsorbé en premier étape par un adsorbant. La réaction chimique se produit alors en transformant les composés toxiques en espèces non toxiques ou des espèces qui sont fortement adsorbées. La diffusion rapide des espèces qui ne sont pas directement impliquées dans l'adsorption ou la réaction est en faveur du processus d'élimination.

Cependant il est difficile d'éliminer l'ammoniac et le sulfure d'hydrogène dans les conditions ambiantes (ou la plupart des fuites se produisent) en raison des deux facteurs :

- Une adsorption physique faible à la température ambiante ;
- une compétition entre l'eau et le gaz toxique au niveau des sites d'adsorption des adsorbants [77].

De nombreux adsorbants ont été testé par la communauté scientifiques , parmi ces adsorbants il ya les matériaux carbonées[78,79], les zéolithes[80,81] silice[82-84], alumine[85-87] et les métallo-organique [88] pour éliminerl'ammoniac et le sulfure d'hydrogène. Les résultats ont montré que les performances des matériaux hydrophiles tels que les zéolites dans la silice et de l'alumine sont significativement affectée par la présence d'eau dans les conditions ambiantes. Les molécules d'eau interagissent très fortes avec les matériaux hydrophiles et peuvent facilement occuper les sites d'adoption. Pour cela un prétraitement est nécessaire pour éliminerl'eau, ce qui augmente le cout de l'application de ces matériaux pour l'élimination de NH_3 et H_2S . Les matières carbonées sont considères comme d'excellent adsorbants pour de nombreuses applications [89- 92].

Par leur nature, cependant, ils sont considérés comme des candidats potentiels pour l'élimination des gaz toxiques. Les carbones actifs présentent un avantage considérable du fait de leur large surface et du volume poreux, sont largement utilisé pour l'éliminations des gaz toxiques. Leur surface hydrophobe est constituée de couches de graphène orientées d'une manière aléatoire, et les propriétés de surface peuvent être modifiées par l'oxydation en introduisant l'azote, les halogènes or des impuretés avec des redox chimiques or métaux.

Cependant il est très difficile de produire des carbones actifs avec des propriétés homogènes en surface. En outre les carbones actifs ont des pores de taille moyenne qui varient entre 10 et 20 Å, lequel sont plus large que la taille des molécules de NH_3 ou H_2S , et ainsi que l'interaction physique entre les molécules toxiques et les carbones actifs sont faible et ne peuvent pas assez retenir les produits adsorbés dans les pores en particulier dans les conditions ambiantes. En fonction des conditions de fonctionnements les carbone actifs exhibaient une capacité d'adsorption de l'ordre de 10mg/g pour l'ammoniac [93] et le sulfure de l'hydrogène [94,95].

Comme on l'a mentionné en haut, il y a deux façons d'améliorer la performance des carbones actifs pour éliminer NH_3 ou H_2S pour cela on a besoin de modifier en premier lieu les propriétés de surface

par l'introduction des oxydants, c'est à dire l'ajout du groupement fonctionnels ou des défauts sur la surface de l'adsorbant afin d'améliorer la réaction d'adsorption.

Cependant la méthode présente des inconvénients que l'oxydation peut grandement réduire la résistance physique des charbons actifs, et par conséquent compromettre le potentiel d'application industrielle. La deuxième façon est de combiner les caractéristiques favorables des atomes actifs de carbone (par exemple grande surface) et d'autre adsorbants par exemple le domaine des organique métallique (MOF) qui présentent une forte interaction avec NH_3 et H_2S .

Ces techniques de contrôle pourraient être insuffisantes si elles sont utilisées seules. Il peut donc s'avérer nécessaire de les jumeler à d'autres méthodes afin de garantir une protection maximale. D'après Siepmann et co-auteurs [86] les principales méthodes d'élimination de H_2S peuvent être classées en quatre groupes : absorption, adsorption, membranes, et la distillation cryogénique comme le montre la Figure 8.

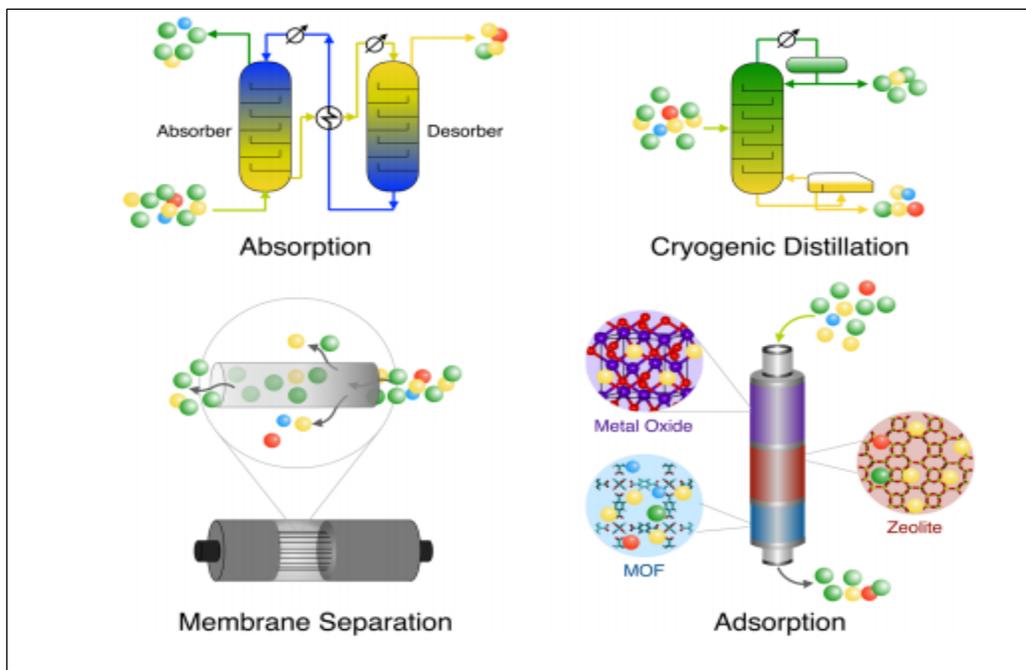


Figure 8 : Les différentes méthodes d'élimination de H_2S et NH_3 les plus courantes. Source (Siepmann et al [95])

1.4.2 Absorption

Dans l'absorption les structures ou la nature chimique des composés des solvants et soluté peuvent être modifiées. L'absorption se produit quand l'absorbant est incorporé dans la structure interne de l'absorbant. C'est la méthode la plus utilisée pour la purification des gaz naturels et la séparation des gaz toxiques. Une variété de solvants liquides a été pour choisir un absorbant de H₂S. Ces solvants peuvent être classés en deux groupes selon la nature des interactions de la molécule H₂S et l'absorbent choisi. Pour la chemisorption, la solubilité du gaz dans le solvant augmente légèrement a de faible pression et commence à saturer a des pressions élevées [96]. Cependant, dans le cas de la physisorption, il n'y'a pas un plateau de pression dans l'intervalle choisi et la solubilité augmente avec la pression.

1.4.3 Adsorption

L'adsorption est l'enrichissement ou l'appauvrissement d'un ou plusieurs constituants de la couche inter faciale. L'adsorption implique l'utilisation sélective des absorbants solides qui ont une affinité particulière à un ou plusieurs composés dans le mélange. De manière similaire, l'adsorption peut être classée en deux classes comme on l'a mentionné en haut : chemisorption et physisorption. Plusieurs classes de solides matériaux sont utilisées par exemple les oxydes métalliques, les carbones nanotubes et les zéolites. Le choix du substrat dépend de la capacité et la sélectivité d'élimination du gaz en question et la stabilité du matériau durant sa durée de vie.

1.4.3 La séparation membranaire

C'est une méthode basée sur l'utilisation de filtre pour la séparation des gaz et de l'eau. Des chercheurs comme Bhide et Stern utilisent la technologie membranaire de l'acétate de cellulose et de diéthanolamine pour montrer leur efficacité dans le processus de l'élimination de CO₂ [97]. Mais la fabrication de filtre coute cher et la méthode présente aussi des limitations à séparer totalement les gaz.

1.4.4 La distillation cryogénique

Pour plusieurs techniques de séparation chimique, la distillation est la méthode la plus directe et souvent la plus durable si un choix approprié de séparation n'existe pas. Il est intéressant de noter que le développement de la méthode de séparation utilisant la distillation cryogénique a atteint son

pic ces 10 dernières années. En générale, la distillation est un processus énergétique et nécessite le chauffage et la condensation pour la source de vapeur.

Parmi ces méthodes d'élimination des gaz H_2S et NH_3 la méthode d'adsorption solide est la méthode plus prometteuse d'après les résultats disponibles dans la littérature [98]. Ce qui nous amené a utilisé l'adsorption dans notre travail comme moyen d'élimination de H_2S et NH_3 .

Références

- [1] Lee JS, Lee S, Noh TW. Resistive switching phenomena: A review of statistical physics approaches. *Applied Physics Reviews*. 2015 Sep 31;2(3):031303.
- [2] Slesazeck S, Mähne H, Wylezich H, Wachowiak A, Radhakrishnan J, Ascoli A, Tetzlaff R, Mikolajick TJ. Physical model of threshold switching in NbO₂ based memristors. *RSC Advances*. 2015;5(124):102318-22.
- [3] Regoutz A, Gupta I, Serb A, Khiat A, Borgatti F, Lee TL, Schlueter C, Torelli P, Gobaut B, Light M, Carta D. Role and Optimization of the Active Oxide Layer in TiO₂- Based RRAM. *Advanced Functional Materials*. 2016 Jan;26(4):507-13.
- [4] Nketia- Yawson B, Noh YY. Recent Progress on High- Capacitance Polymer Gate Dielectrics for Flexible Low- Voltage Transistors. *Advanced Functional Materials*. 2018 Oct;28(42):1802201.
- [5] Xu R, Jang H, Lee MH, Amanov D, Cho Y, Kim H, Park S, Shin HJ, Ham D. Vertical MoS₂ double-layer memristor with electrochemical metallization as an atomic-scale synapse with switching thresholds approaching 100 mV. *Nano letters*. 2019 Mar 21;19(4):2411-7.
- [6] Hidayat T, Shishin D, Jak E, Dechterov SA. Thermodynamic reevaluation of the Fe–O system. *Calphad*. 2015 Mar 1;48:131-44.
- [7] Pelton AD, Eriksson G, Hack K, Bale CW. Thermodynamic calculation of aqueous phase diagrams. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2018 Feb 1;149(2):395-409
- [8] Prostavkova V, Shishin D, Shevchenko M, Jak E. Thermodynamic optimization of the Al₂O₃–FeO–Fe₂O₃–SiO₂ oxide system. *Calphad*. 2019 Dec 1;67:101680.
- [9] Shishin D, Hidayat T, Fallah-Mehrjardi A, Hayes PC, Dechterov SA, Jak E. Integrated Experimental and Thermodynamic Modeling Study of the Effects of Al₂O₃, CaO, and MgO on Slag–Matte Equilibria in the Cu-Fe-OS-Si-(Al, Ca, Mg) System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2019 Aug 15;40(4):445-61.
- [10] Dewan S, Tomar M, Tandon RP, Gupta V. Zn doping induced conductivity transformation in NiO films for realization of pn homo junction diode. *Journal of Applied Physics*. 2017 Jun 7;121(21):215307.
- [11] Delley, B. An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.* 1990,92, 508–517.
- [12] Delley B. From molecules to solids with the DMol 3 approach. *The Journal of chemical physics*. 2000 Nov 8;113(18):7756-64.
- [13] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics*. 2010, Apr, 21;132(15):154104

- [14] Grimme S. Density functional theory with London dispersion corrections. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science. 2011 Mar;1(2):211-28.
- [15] Peng C, Bernhard Schlegel H. Combining synchronous transit and quasi-Newton methods to find transition states. Israel Journal of Chemistry. 1993;33(4):449-54.
- [16] Kumar, P., et al., Graphene: synthesis, properties and application in transparent electronic devices. Rev Adv Sci Eng, 2013. **2**: p. 1-21.
- [17] Geim, A. K., and K. S. Novoselov. "The rise of graphene. naturematerials, 6: 183–191." (2007).
- [18] Novoselov, K.S., et al., Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 2004. **306**(5696): p. 666-669
- [19] Schedin, F., et al., Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. Nature materials, 2007. **6**(9): p. 652.
- [20] Novoselov, K.S., et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. nature, 2005. **438**(7065): p. 197
- [21] Bonaccorso, F., et al., *Production and processing of graphene and 2d crystals*. Materials today, 2012. **15**(12): p. 564-589.
- [22] Schultz, R.A., M.C. Jensen, and R.C. Bradt, *Single crystal cleavage of brittle materials*. International journal of fracture, 1994. **65**(4): p. 291-312.
- [23] Lu X, Yu M, Huang H, Ruoff RS. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. Nanotechnology. 1999 Sep;10(3):269.
- [24] Henmi, H., et al., *Vacuum packaging for microsensors by glass-silicon anodic bonding*. Sensors and Actuators A: Physical, 1994. **43**(1-3): p. 243-248.
- [25]Albaugh, K.B., *Electrode phenomena during anodic bonding of silicon to sodium borosilicate glass*. Journal of the Electrochemical Society, 1991. **138**(10): p. 3089-3094.
- [26] Shukla, A., et al., *Graphene made easy: High quality, large-area samples*. Solid State Communications, 2009. **149**(17-18): p. 718-721.
- [27] Miyamoto, Y., H. Zhang, and D. Tománek, *Photoexfoliation of graphene from graphite: an Ab initio study*. Physical review letters, 2010. **104**(20): p. 208302
- [28] Hernandez, Y., et al., High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature nanotechnology, 2008. **3**(9): p. 563.

- [29] Dhar, S., et al., *A new route to graphene layers by selective laser ablation*. Aip Advances, 2011. **1**(2): p. 022109.
- [30] Mortazavi, S.Z., P. Parvin, and A. Reyhani, Fabrication of graphene based on Q-switched Nd: YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen. Laser Physics Letters, 2012. **9**(7): p. 547
- [31] Lotya, M., et al., *Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(10): p. 3611-3620.
- [32] De Heer, W.A., et al., Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2011. **108**(41): p. 16900-16905.
- [33] Seyller, T., et al., *Epitaxial graphene: a new material*. physica status solidi (b), 2008. **245**(7): p. 1436-1446.
- [34] Kim, K.S., et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. nature, 2009. **457**(7230): p. 706.
- [35] Choucair, M., P. Thordarson, and J.A. Stride, *Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication*. Nature nanotechnology, 2009. **4**(1): p. 30.
- [36] Reina, A., et al., Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. Nano letters, 2008. **9**(1): p. 30-35.
- [37] Garcia, J.M., et al., *Multilayer graphene films grown by molecular beam deposition*. Solid State Communications, 2010. **150**(17-18): p. 809-811.
- [38] Wu, J., W. Pisula, and K. Müllen, *Graphenes as potential material for electronics*. Chemical reviews, 2007. **107**(3): p. 718-747.
- [39] Fan, X., et al., Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a *green route to graphene preparation*. Advanced Materials, 2008. **20**(23): p. 4490-4493.
- [39] Yan, X., et al., Large, solution-processable graphene quantum dots as light absorbers for photovoltaics. Nano letters, 2010. **10**(5): p. 1869-1873.
- [40] Lindsay, L., et al., Phonon thermal transport in strained and unstrained graphene from *first principles*. Physical Review B, 2014. **89**(15): p. 155426
- [41] Wang, H., T. Maiyalagan, and X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications. Acs Catalysis, 2012. **2**(5): p. 781-794.

- [42] Jiao, L., et al., Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *nature*, 2009. **458**(7240): p. 877
- [43]] Nair, R.R., et al., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *science*, 2008. **320**(5881): p. 1308-1308.
- [44] Blake, P., et al., *Graphene-based liquid crystal device*. *Nano letters*, 2008. **8**(6): p. 1704-1708
- [45] Kalita, G., et al., Graphene constructed carbon thin films as transparent electrodes for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(43): p. 9713-9717.
- [46] Wang, S.J., et al., Fabrication of highly conducting and transparent graphene films. *Carbon*, 2010. **48**(6): p. 1815-1823
- [47]] Liu, Z., et al., Improving photovoltaic properties by incorporating both SPFGraphene and functionalized multiwalled carbon nanotubes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010. **94**(12): p. 2148-2153.
- [48] Qu, L., et al., Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS nano*, 2010. **4**(3): p. 1321-1326.
- [49] Jafri, R.I., N. Rajalakshmi, and S. Ramaprabhu, Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. **20**(34): p. 7114-7117.
- [50] Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(9): p. 2419-2430.
- [51] Shao, Y., et al., Design and Mechanisms of Asymmetric Supercapacitors. *Chemical reviews*, 2018.
- [52] Zhou, C. and J.A. Szpunar, *Hydrogen storage performance in Pd/Graphene nanocomposites*. *ACS applied materials & interfaces*, 2016. **8**(39): p. 25933-25940
- [53] Yang, X., et al., Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for the removal of organic and inorganic pollutants. *Rsc Advances*, 2012. **2**(23): p. 8821-8826
- [54] Nupearachchi, C., K. Mahatantila, and M. Vithanage, *Application of graphene for decontamination of water; Implications for sorptive removal*. *Groundwater for Sustainable Development*, 2017. **5**: p. 206-215

- [55] Song, H., et al., Stable and Water- Dispersible Graphene Nanosheets: Sustainable Preparation, Functionalization, and High- Performance Adsorbents for Pb²⁺. *ChemPlusChem*, 2012. **77**(5): p. 379-386.
- [56]] Johnson, J.L., et al., Hydrogen Sensing Using Pd- Functionalized Multi- Layer Graphene Nanoribbon Networks. *Advanced Materials*, 2010. **22**(43): p. 4877-4880.
- [57] Li, W., et al., Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive nitric oxide detection. *ACS nano*, 2011. **5**(9): p. 6955-6961.
- [58] Hu, Maocong, Zhenhua Yao, and Xianqin Wang. "Graphene-based nanomaterials for catalysis." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.13 (2017): 3477-3502.
- [59] Navale, S., et al., *Room temperature NO₂ sensing properties of polythiophene films*. *Synthetic Metals*, 2014. **195**: p. 228-233
- [60] <https://www.quora.com/What-are-the-main-causes-of-acid-rain-1>
- [61] Singh, E., M. Meyyappan, and H.S. Nalwa, *Flexible graphene-based wearable gas and chemical sensors*. *ACS applied materials & interfaces*, 2017. **9**(40): p. 34544-34586.
- [62] Guo, L., et al., Improved NO₂ Gas Sensing Properties of Graphene Oxide Reduced by Two-beam-laser Interference. *Scientific reports*, 2018. **8**(1): p. 4918.
- [63] Schedin, F., et al., *Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene*. *Nature materials*, 2007. **6**(9): p. 652
- [64] Zhang, H.-p., et al., DFT study of adsorption and dissociation behavior of H₂S on Fe-doped graphene. *Applied Surface Science*, 2014. **317**: p. 511-516.
- [

Chapitre 2 Méthodes de calculs

2.1 Introduction

Dans le domaine de la physique de la matière condensée, les techniques permettant d'écrire des problèmes atomiques et moléculaire sont développés de façon à fournir un modèle de calcul avec un nombre réduit d'atomes non-équivalents tout en introduisant le plus grand nombre possible d'interaction. Un compromis pas toujours évident à résoudre du fait de sa dépendance en la nature des problèmes mis en jeu. Les méthodes utilisées pour la réalisation de ce type de calcul sont en générale regroupées en trois grandes catégories :

1) La première méthode constituée par les méthodes de premier-principe LMTO (méthode linéaire des orbitaux de Muffin-tin) et LAPW (méthode linéaire des ondes planes augmentées). Cette méthode a été développée par Andersen [1] et celle du pseudo potentiel (PP) de Phillips-Kleinman[2-4]. Ces méthodes débutant par zéro et ne nécessitant aucun usage de paramètres ajustables à partir de données expérimentales (moment magnétique et largeur de la bande).

2) La méthode empirique recourant à ce type de paramètres d'ajustement pour l'amélioration de leurs résultats avec ceux de l'expérimentale et celle de la liaison forte (ETB) [5-7]. Elle met en œuvre des orbitales construites à partir de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (LCAO) est l'une des méthodes empiriques les plus utilisées dans le traitement du magnétisme des systèmes métalliques à base d'éléments de métaux de transition [7].

3) La méthode semi-empiriques regroupant les méthodes PAW (méthode des ondes planes augmentées) et KER (méthode de Korringa-Kohn-Rostoker)

2.2 Notion de la DFT

Cette méthode est améliorée respectivement par Slater en 1937 [8] et Korringa-Kohn-Rostoker en 1954 [9,10]. La méthode ab-initio initiée dans le contexte du présent travail et visant le traitement des propriétés électroniques et magnétiques des systèmes multicouches et des alliages binaires de Ni et de Co sont fondamentalement basés sur l'utilisation à base des orbitales muffin-tin (MTOs) développée par Andersen en 1975 [1] et constituant une base minimale suffisante pour ce genre d'étude. Le choix de la base de MTOs est fondamentalement basé par les nombreux avantages tels que la caractérisation qui est basée sur les points suivants :

- Une base mono électronique centrée sur chacun des positions atomiques du réseau cristallin.
- Une base utilisant des orbitales à courtes distances
- Une base appropriée à des applications sur des massifs ainsi que des systèmes a faibles dimensions.
- Une base suffisamment réduite nécessitant un nombre réduit d'orbitale par atome qui varie entre neuf pour les cas spd et seize pour les cas de spdf.
- Une base permettant la dépendance en énergie nécessaire pour la construction des fonctions de Green, donnant lieu aux densités d'états
- Une base mettant en œuvre des développements a un-centre de leurs orbitales en fonction des ondes partielles radiales des harmoniques sphériques et des constantes de structure[11]

2.2.1 Contexte du problème

La solution des problèmes quantiques formes par les systèmes physique de différentes natures (atomes, molécules ou solides) est résolue par la physique de la matière condensée. Il est réalisé sur la base d'une application des notions de la mécanique quantique et d'un certain nombre d'approximations rigoureuses de façon à décrire des propriétés microscopiques et des phénomènes électroniques à l'état fondamental des complexes en question à travers leurs mouvements électroniques. Le problème majeur des systèmes quantiques réels est le plus souvent confronté au nombre important de variables (électroniques et nucléaires) les caractérisant et les rendant leurs résolutions exactes une tâche quasiment impossible à réaliser. L'une des techniques utilisées pour parer à ce genre de problèmes fondamentaux est le recours à des approximations des systèmes réels et complexes par des systèmes proches de moindre complexité. Des corrections sont par la suite apportées aux solutions approximatives résultantes de façon à mieux les ajuster avec les données expérimentales.

Le problème susceptible d'être avancé est celle liée au choix approprié des approximations à utiliser ainsi qu'à celui de la base des fonctions d'essai à mettre en œuvre. De ce fait le choix entièrement dépendant de la nature des problèmes résoudre.

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12-14] est utilisée comme un moyen mathématique pour la résolution des problèmes à plusieurs corps, par exemple comme ceux rencontrés dans les études des systèmes polyélectroniques corrélés et des systèmes cristallins. Contrairement à la théorie de Hartree-Fock [15] décrivant des électrons individuels en interaction avec le reste du nuage électronique et des noyaux du milieu. Cependant la théorie de la DFT est basée sur la description du système global de façon à constituer une meilleure approximation pour la résolution de ce genre de problèmes polyélectroniques [16]. Le concept de la DFT est une théorie basée sur deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de l'approximation de Hartree-Fock (HFA) en tenant compte des effets de corrélation dans les études des propriétés physiques à l'état fondamental des systèmes polyélectroniques corrélés. Des corrections sont introduites en terme d'échange de corrélation (XC) pour avoir de meilleures précisions dans le calcul des énergies des systèmes polyélectroniques.

Contrairement à la mécanique classique où l'évolution d'un système est régie par la relation fondamentale de la dynamique, dans le domaine de la mécanique quantique, l'évolution d'un tel système est décrite par l'équation de Schrödinger. Puisque nous nous intéressons seulement sur les interactions d'un tel système à l'état stationnaire cela revient à résoudre une équation de type Schrödinger indépendante du temps donnée par l'équation suivante.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

L'hamiltonien total correspondant à un tel système et décrivant l'ensemble des interactions s'y produisant est donné par l'équation suivante :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2)$$

Où les deux premiers termes représentent respectivement l'opérateur énergie cinétique des électrons et des noyaux. Les trois termes suivants correspondent respectivement les potentiels d'interaction entre électrons, entre électrons et noyaux et entre noyaux tels que :

$$T_e = \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i} \quad , \quad T_N = \sum_J -\frac{\hbar^2 \Delta_J}{M_J} \quad , \quad V_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.3)$$

$$V_{eN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{-Z_\mu}{|r_i - R_\mu|} \quad , \quad V_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mu \neq \beta} \frac{Z_\mu Z_\beta}{|R_\mu - R_\beta|} \quad (2.4)$$

Les grandeurs r_i et R_μ correspondent respectivement aux vecteurs de positions électroniques et nucléaires servant à la localisation de chacun des électrons i du système et de chacun de ses noyaux μ , centrés sur ses sites atomiques. Résoudre un tel problème revient à résoudre un système constitué de $(3N + 3n)$ degrés de liberté si on considère N atome et n électrons. Le traitement exact des interactions mises en jeu dans ce type de problème à plusieurs corps s'est révélé une tâche impossible à réaliser.

L'une des approches préconisées est le recours à des approximations adéquates et simplifiées, par exemple celle de la densité locale (Approximation locale de la densité, LDA) et de la densité de spine locale (Approximation locale de la densité de spine locale, LSDA) appliquées dans le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le concept fondamental de cette application du formalisme de la DFT-LDA (ou DFT-LSDA) est le passage du calcul de fonctions d'onde au calcul de densités de charge sur la base du théorème de Hohenberg-Kohn [17]. Les deux méthodes d'approximations fréquemment utilisés dans le traitement des problèmes à plusieurs corps par la théorie de la DFT sont l'approximation de Born-Oppenheimer (BOA) constituant la première approximation, suivie de l'approximation de la LDA (LSDA) en second lieu.

2.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer (BOA)

L'approximation de Born-Oppenheimer (BOA) [18] joue un rôle important dans la résolution des systèmes à plusieurs corps. Elle est basée sur la différence considérable de la masse du noyau comparée à celle de l'électron, entraînant une très grande mobilité de l'électron comparée au noyau. Cette très grande mobilité de l'électron nous amène à ignorer le mouvement du noyau sans commettre une grande erreur de calcul entraînant une interaction entre les noyaux constante V_{NN} car les positions des noyaux sont considérés fixes. Cette approximation s'applique de façon à réduire le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (poly électroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux, exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique, avec comme conséquence un second terme nul et un terme constant. Cette approximation conduit à une forme plus réduite l'équation (2.2) avec un seul terme celui de l'énergie cinétique électronique \widehat{T}_e et de l'interaction (électron-électron) \widehat{V}_{ee} et de l'interaction externe (électron-noyaux) \widehat{V}_{ext} , donc l'expression de l'hamiltonien devient :

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ext} \quad (2.5)$$

Cette équation traduit l'expression d'un hamiltonien servant à décrire des systèmes polyélectroniques en interaction mutuelle dans un potentiel externe \widehat{V}_{ext} produit par les noyaux. En utilisant le système d'unité atomique, prenant comme unité de longueur le rayon de Bohr ($a_0=0.529117 \text{ \AA}$) et comme unité d'énergie le Hartree ($1\text{Ha} = 2\text{Ryd} = 27.2116\text{eV}$) l'expression de l'énergie cinétique \widehat{T}_e , de l'interaction (électron-électron) \widehat{V}_{ee} et du potentiel externe des noyaux V_{ext} composants du système dans l'équation (2.5) sont respectivement exprimés sous la forme suivante:

$$T_e = \sum_i -\frac{\Delta_i}{2}, V_{ee} = \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \widehat{V}_{ext} = \sum_i v_{ext}(r_i) \quad \text{ou } v_{ext}(r_i) \text{ représentant le potentiel externe agissant sur chacun des électrons } i = 1 \text{ à } N \quad v_{ext}(r_i) = \sum_{\mu} \frac{-Z_{\mu}}{|r_i - R_{\mu}|}$$

2.2.3 La théorie fonctionnelle de la densité (DFT)

L'approximation de Born-Oppenheimer (BOA) a permis de réduire la complexité du problème initial en le réduisant à un problème d'électrons seule mais sans pour autant le résoudre complètement, l'équation (Eq. (2.5)) résultante de l'approximation de la BOA reste toujours difficile à résoudre et nécessitant des approximations supplémentaires. De manière générale, le calcul des systèmes polyélectroniques résultants de l'approximation de la BOA est réalisé sur la base d'une application de l'approximation de Hartree-Fock (HFA) ou du formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT). La première méthode donnant une bonne description des cas atomiques et moléculaires s'est révélée inappropriée à l'étude des solides. Cette dernière est ainsi changée par la négligence des effets de corrélations électroniques mises en évidence par la DFT. Au contraire la méthode de HFA décrivant l'interaction de chacun des électrons avec le champ moyen du reste des électrons et des noyaux du milieu, le formalisme de la DFT est basée sur une description du système tout entier. La méthode de la DFT est appropriée au traitement des solides. Elle est développée par Hohenberg-Kohn[17] et est basée sur l'énoncé de deux théorèmes reposant sur l'idée d'une description du potentiel externe des noyaux $v_{ext(r)} = v_{ext[\rho]}$ comme une fonctionnelle unique de la densité de charge ρ , une grandeur adoptée comme une variable de base de la DFT est déterminée à partir des solutions des équations Kohn-Sham [19] propres à chacun des électrons du système.

2.2. 4 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

De façon générale, la résolution des problèmes des systèmes quantiques polyélectroniques est basée sur une recherche des fonctions d'onde propres Ψ (solutions, états) et des énergies E (valeurs propres) de l'équation stationnaire aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger suivante :

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.6)$$

Ou $\langle r_1 \dots r_N | \Psi \rangle = \Psi_{(r_1 \dots r_N)}$ représentant la fonction d'onde totale de système (à N électrons) décrite dans la représentation $\{r_1 \dots r_N\}$. Cette fonction est développée dans l'approximation de Hartree Fock (HFA), sous la forme d'un déterminant de Slater des orbitales atomiques et des fonctions de spin sous la forme $\Psi_i^{\uparrow(\downarrow)}(r_j) = \phi_{i(r_j)} \times \sigma_j^{\uparrow(\downarrow)}$ ou $\phi_{i(r_j)}$ représente la fonction orbitale atomique et $\sigma_j^{\uparrow(\downarrow)}$ la fonction des spins. Dans cette représentation la fonction d'onde totale de HAF peut se mettre sous la forme suivante :

$$\Psi^{HAF}(r_1 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} = \begin{bmatrix} \psi_{1(r_1)}^{\uparrow} \psi_{1(r_1)}^{\downarrow} & \dots & \psi_{N(r_1)}^{\uparrow} \psi_{N(r_1)}^{\downarrow} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{1(r_N)}^{\uparrow} \psi_{1(r_N)}^{\downarrow} & \dots & \psi_{N(r_N)}^{\uparrow} \psi_{N(r_N)}^{\downarrow} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Cette représentation de la fonction d'onde totale sous la forme d'un déterminant de Slater facilite le calcul de la densité de charge qui a une importance capitale pour la détermination du nombre d'électrons et du potentiel externe. La connaissance du nombre d'électrons et le potentiel externe permettent d'obtenir des propriétés mesurables de tout système électronique. Dans la base des fonctions d'onde $|\Psi\rangle$, la densité de charge $\rho(r)$ peut s'écrire sous la forme :

$$\rho(r) = \langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{\sigma_1 \dots \sigma_N} \int \Psi_{(r_1, r_2, \dots, r_N)}^* \cdot \Psi_{(r_1, r_2, \dots, r_N)} dr_1 \dots dr_N \quad (2.8)$$

$$\text{Ou les occupations électroniques du système étant exprimées par : } N = \int \rho(r) dr \quad (2.9)$$

2.2.5 énoncé du premier théorème de Hohenberg-Kohn

Considérons un gaz d'électrons, le potentiel extrême agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Les quantités physiques liées à cet état comme l'énergie totale du système est fonctionnelle du potentiel extérieur. Cette idée a été démontré par Hohenberg-Kohn en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel extérieur V_{ext} et la densité de l'état fondamentale $\rho(r)$.

Ce qui implique que nous nous avons une relation d'équivalence entre le potentiel extérieur et la densité de l'état fondamental c'est-à-dire $\rho_{(r)} \Leftrightarrow V_{ext}$. Cette relation permet d'évaluer le premier comme étant une fonction de la deuxième grandeur. Selon Hohenberg et Kohn [20] l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique soit : $E = E[\rho_{(r)}]$. Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn. Ce théorème constitue la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité. A la différence de la méthode de Hartree – Fock dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans la théorie de la DFT comme étant une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental. Une conséquence de ce théorème est que la densité de façon unique l'opérateur hamiltonien. Ceci entraîne que pour chaque hamiltonien donné correspond un potentiel externe unique et un nombre d'électron total N qui peut être évalué en intégrant sur tout l'espace la densité électronique. Ce qui signifie la connaissance de la densité de charge permet de déterminer l'opérateur hamiltonien et la détermination de cet hamiltonien permet d'évaluer les propriétés de la molécule et du matériau en question. De manière générale la valeur de l'état fondamental de toute observable \hat{A} est une fonctionnelle électronique exacte de l'état fondamental $A = A[\rho_{(r)}]$. Contrairement à la méthode de Hartree Fock, ou la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est pas nécessaire pour déterminer les propriétés physiques et chimiques du système. Par opposition de la théorie de la DFT, les propriétés d'un système sont entièrement déterminées par la connaissance de $\rho_{(r)}$. Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn peut être étendu au système à polarisation de spin. L'énergie totale du système et toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelle de la densité de spin en haut et de la densité de spin en bas ce qui entraîne l'énergie totale du système a l'état fondamental s'écrit sous la forme $E = E[\rho_{\uparrow(r)}, \rho_{\downarrow(r)}]$. Cette dépendance de l'énergie totale du système à l'état fondamental de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'évaluer cette dépendance $E = E[\rho_{(r)}]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho_{(r)}] = F_{HK}[\rho_{(r)}] + \int V_{ext(r)}\rho_{(r)} dr \quad (2.10)$$

Dans cette relation $F_{HK}[\rho_{(r)}]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn et $V_{ext(r)}$ est le potentiel externe agissant sur les particules du système ce qui nous conduit à l'énoncé du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

2.2.6 Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le 2^{ème} théorème de Hohenberg et Kohn [16] est un principe variationnel similaire à celui proposé initialement de la méthode de Hartree Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde $\frac{\delta E[\Psi]}{\delta \Psi} = 0$.

Dans le cas de la théorie DFT, le principe variationnel s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0 \quad (2.11)$$

Où $\rho(r)$ est la densité électronique exacte du système à l'état fondamental.

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn peut s'énoncer de la manière suivante :

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N donné, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(r)$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

Selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de Schrödinger consiste

à la recherche d'un minimum de l'énergie totale $E[\rho(r)]$: $\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = 0$. En appliquant une contrainte

de conservation du nombre total de particules $N = \int \rho(r) dr$. Ce qui implique que

$\int \rho(r) dr - N = 0$ et en introduisant une fonction auxiliaire $G[\rho(r)]$ telle que : $G[\rho(r)] = E[\rho(r)] - \mu (\int \rho(r) dr - N)$ ou μ est un multiplicateur de Lagrange, le problème à résoudre devient :

$$\delta G[\rho(r)] = \int \frac{\delta G[\rho(r)]}{\delta \rho} \delta \rho dr = 0 \quad (2.12)$$

$$\text{Soit } \delta \{E[\rho(r)] - \mu (\int \rho(r) dr - N)\} = 0 \quad (2.13)$$

$$\frac{\delta G[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\delta}{\delta \rho(r)} \{E[\rho(r)] - \mu (\int \rho(r) dr - N)\} = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \frac{\delta}{\delta \rho(r)} [\int \rho(r) dr] = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \quad (2.14)$$

En remplaçant cette dernière expression dans l'expression $\delta G[\rho(r)]$, il devient :

$$\delta G[\rho(r)] = \int \left[\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} - \mu \right] \delta \rho dr = 0 \quad (2.15)$$

$$\int \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \delta \rho dr = \int \mu \delta \rho dr \quad (2.16)$$

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (2.17)$$

D'après l'équation (2.10), cette dérivée fonctionnelle devient alors :

$$\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.18)$$

En remplaçant l'expression de l'équation (2.17) dans l'équation (2.18), on obtient l'équation suivante : $\mu = \frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = V_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ (2.19)

La grandeur μ Représente le potentiel chimique électronique du système. Cette équation de type Euler-Lagrange, constitue l'équation fondamentale du formalisme de la DFT.

L'équation (2.19) a permis de souligner que la connaissance de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho(r)]$ suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle reste inconnue à l'heure actuelle de manière exacte.

Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour utiliser de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

2.2.7 Le Formalisme de Kohn-Sham

En 1965, W. Kohn et L. Sham ont utilisé une autre approche avec l'introduction des orbitales atomiques. Leur formalisme est à la base de l'application actuelle de DFT (Théorie fonctionnelle de la densité) dans la physique moderne computationnelle et dans le domaine de la chimie.

Il donne un moyen pratique de résoudre le problème complexe par l'utilisation des théorèmes de Hohenberg et Kohn pour un ensemble d'électrons interagissant, à partir d'un système virtuel d'électrons non interactifs ayant une densité d'état de masse globale égale à la densité du système réel.

Le principal problème posé par le formalisme initial du DFT était la difficulté de déterminer l'énergie cinétique du système étudié. L'approche de Kohn-Sham sépare l'énergie cinétique fonctionnelle en deux parties : une partie qui peut être calculée exactement et qui considère les électrons en tant que particules non interactives et un petit terme de correction électron-électron interaction.

Dans le formalisme de Kohn-Sham, la formulation de l'énergie électronique à l'état fondamental du système comprenant N électrons et N noyaux peuvent s'écrire :

$$E_{[\rho]} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi^*(r_1) \nabla_i^2 \psi_i(r_1) dr_1 + \sum_{x=1}^N \int \frac{Z_x}{r_{x_i}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E^{xc}[\rho]$$

(2.20)

Dans l'équation (2.20) $\psi_i (i = 1, 2 \dots \dots, n)$ sont les orbitales de Kohn-Sham, le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons non interactifs, le second terme l'interaction électron-électron, et le troisième terme correspond aux répulsions coulombiennes entre les distributions de charges totales à r_1 et r_2 . Le quatrième et dernier terme, connu sous le nom de terme d'échange de corrélation correspond à la correction de l'énergie cinétique provenant de l'interaction de la part des électrons, et toutes les corrections non classiques à l'électron-électron énergie de répulsion. Le principal problème de la DFT est de décrire l'énergie de répulsion électron-électron. La densité électronique $\rho(r)$ de l'état fondamental à un emplacement r peut être écrit comme résultant d'un ensemble d'orbitales à un électron (le Kohn-Sham Orbitales) et est donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi(r)|^2$$

(2.21)

Les orbitales de Kohn-Sham sont déterminées en résolvant les équations de Kohn-Sham.

Ceux-ci peuvent être dérivés en appliquant le principe variationnel à l'énergie d'électrons

$E[\rho]$, avec la densité de charge donnée par l'équation (2.21). L'équation de Schrödinger est donnée par l'équation suivante :

$$h_i \psi_i(r_1) = \epsilon_i \psi_i(r_1)$$

(2.22)

Où h_i représente le hamiltonien Kohn-Sham et ϵ_i est énergie associée à l'orbital Kohn-Sham.

L'hamiltonien de Kohn-Sham peut être écrit comme suivant :

$$h_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{x=1}^N \frac{Z_x}{r_{x_i}} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V^{xc}(r_1)$$

(2.23)

Où V^{xc} est la dérivée fonctionnelle de l'énergie de corrélation d'échange, donnée par :

$$V^{xc}[\rho] = \frac{\delta E^{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

(2.24)

Une fois que nous connaissons E^{xc} , V^{xc} peut être obtenu facilement. L'importance des orbitales de Kohn-Sham, c'est qu'elles permettent de calculer la densité à partir de l'équation (2.21). La résolution de l'équation de Kohn-Sham est traitée de manière itérative, commençant à partir de la densité de charge initiale $\rho_{(0)}$, qui, pour un peut être simplement le résultat de la superposition des densités atomiques des atomes constituants. Une forme approximative de la fonctionnelle (qui est fixée pendant toute itération) qui décrit la dépendance de E^{xc} , sur la densité électronique est utilisée pour calculer V^{xc} . Cette procédure permet aux équations de Kohn-Sham d'être résolues, et conduisant à un ensemble initial d'orbitales de Kohn-Sham. Cet ensemble d'orbitales est ensuite utilisé pour calculer une densité améliorée à partir de l'équation (8.1). L'ensemble du processus est répété jusqu'à ce que la densité et la corrélation d'échange énergie satisfaites à un certain critère de convergence, préalablement choisi. L'énergie électronique est calculée à ce point à partir de l'équation (8.1). Les orbitales de Kohn-Sham de chaque itération sont normalement exprimées en termes d'un ensemble de bases de fonctions. Dans cette procédure, résoudre les équations de Kohn-Sham correspond à déterminer les coefficients dans une combinaison linéaire de fonctions de base, d'une manière similaire à ce qui est fait dans les calculs de Hartree-Fock. La corrélation d'échange énergie E^{xc} est généralement divisé en deux termes distincts, un terme d'échange E^x et un terme de corrélation E^c . Le terme d'échange est normalement associé à l'interaction entre des électrons du même spin, tandis que le terme de corrélation représente essentiellement ceux entre électrons de spin opposé.

$$E^{xc}[\rho]=E^x[\rho]+ E^c[\rho] \tag{2.25}$$

Ces deux termes dans lesquels E^{xc} peuvent être décomposés (E^x et E^c) sont eux-mêmes

Également fonctionnels de la densité électronique. Les fonctions correspondantes sont

Connues respectivement comme fonctionnelles d'échange et fonctionnelles de corrélation. Ces deux composantes peuvent être de deux types distincts : fonctionnels locaux, en fonction seulement de la densité électronique ρ et son gradient $\nabla\rho$. Ceux-ci seront discutés dans la seconde partie. Il est important de garder à l'esprit que la principale source d'inexactitude dans les calculs DFT est normalement dûe à la nature approximative de la corrélation d'échange Fonctionnelle.

2.2.8 La corrélation d'échange fonctionnelle

Le principal problème avec la procédure de Kohn-Sham décrite ci-dessus est l'introduction d'inconnue de la corrélation d'échange fonctionnelle. Il est impossible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Cependant, Plusieurs approximations ont été conçues pour obtenir une forme explicite de cet fonctionnel. Les approximations les plus utilisées dans la physique des solides sont l'approximation de densité locale (LDA), l'approximation de gradient généralisée (GGA) et le fonctionnel hybride (BLYP). L'idée de l'approximation de la densité locale est de supposer que E^{xc} peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (2.26)$$

Où $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ est une fonction qui donne l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons d'une densité uniforme $\rho(r)$. À première vue, il semble que LDA n'est pas très précis puisque la densité de tout système réel est loin d'être d'homogène, mais en pratique, il semble fonctionner étonnamment bien. LDA peut être considérée comme l'approximation d'ordre zéro de la corrélation d'échange fonctionnel. Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) dr \quad (2.27)$$

Où α et β sont les spins des électrons.

La source d'erreur en LSDA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation quant à elle surestimée les énergies. Mais elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale et l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrite correctement. On fait recours à l'approximation du gradient généralisé (GGA), le gradient de la densité $\nabla\rho(r)$ est introduit afin de rendre compte de la non-homogénéité de la densité électronique réelle :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla\rho(r)|, \dots) dr \quad (2.28)$$

On obtient les approximations de gradient dites généralisées (GGA). Il y a beaucoup de fonctionnelles de corrélation d'échange différents du type GGA qui sont basés tant sur le plan de la physique (ab-initio) que sur les données empiriques.

En général, on peut dire que GGA donne des résultats meilleurs que LDA quand il s'agit de calculer les longueurs de liaison et énergies, mais pour certains systèmes où GGA échoue, LDA conduit à des résultats corrects en raison de certaines annulations d'erreurs. L'approximation GGA marche très bien dans de très nombreuses situations et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques.

Les systèmes avec des fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement. Récemment, des améliorations de la GGA ont été proposées afin de mieux décrire les interactions à longue distance. En méta-GGA, le second ordre du gradient de la densité électronique est également introduit en tant que paramètre d'entrée [21]. Enfin, en hyper-GGA, l'échange exact est introduit dans le but de permettre un traitement de la corrélation plus fin.

Le traitement de l'échange est exact dans la méthode de Hartree-Fock mais celui de la corrélation est partiellement omis. Si l'on introduit un terme de corrélation dans le calcul de l'énergie Hartree-Fock, les résultats obtenus sont légèrement améliorés qu'en GGA où aussi bien l'échange que la corrélation sont traités approximativement. Les fonctionnelles hybrides sont composés d'une somme de terme d'échange et de corrélation et contiennent des paramètres empiriques qui sont déterminés à partir de données expérimentales. La base de données la plus souvent utilisée pour optimiser les fonctionnelles est la base thermochimique G2 qui contient plus d'une cinquantaine d'énergies d'atomisation de petites molécules [22].

B3LYP est la fonctionnelle hybride la plus utilisée et a été proposée par Stephens [23].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_{xc}^{\lambda=0} + bE_x^{B88} + cE_c^{LYP} + (1-c) E_c^{LSDA} \quad (2.29)$$

Avec $a = 0,20$, $b = 0,72$ et $c = 0,81$. Le paramètre λ représente la « force du couplage » entre les électrons : $\lambda = 0$ pour un système sans interaction et $\lambda = 1$ pour le système réel. Les trois paramètres a , b et c ont été optimisés en fonction de données expérimentales de la base G2. La fonctionnelle hybride B3LYP est l'une des plus utilisées ces dernières années car elle donne de bons résultats aussi bien sur les énergies d'ionisations et de liaisons que sur les affinités électroniques [24].

2.2.9 Solution des équations de Kohn-Sham

En construisant l'équation de Kohn-Sham du système, nous devons savoir d'abord les fonctions d'onde qui ont formées la densité électronique $\rho(r)$. Ces fonctions d'onde sont les solutions de l'équation de Kohn-Sham, ce qui signifie que la solution estimée par l'équation de Kohn-Sham doit être connue avant qu'elle ne puisse être résolue. Le problème peut être résolu itérativement par plusieurs étapes. La densité électronique est construite à partir des fonctions d'onde. De l'équation de Kohn-Sham pour obtenir le potentiel de Coulomb électrostatique, nous devons construire et résoudre les problèmes de l'équation de Poisson. La diagonalisation implique un coefficient inconnu donné par :

$$(H - \epsilon S)c_{ij} = 0 \quad (2.30)$$

Qui est le résultat d'une valeur propre des particules avec leurs coefficients d'expansion correspondants C_{ij} . La fonction d'onde correspondante peut être développée comme suit : $\varphi_i(r) = \sum_j c_{ij} \omega_j(r)$, qui sont ensuite utilisées pour construire la densité électronique $\rho(r)$. Cette densité électronique construite s'appelle la densité électronique de sortie. Cela signifie que, en prenant comme entrée une densité initiale, une nouvelle densité est trouvée. Cette nouvelle densité est ensuite alimentée dans le système d'équations qui donne une densité de sortie et ainsi de suite. Ceci est répété de manière autonome jusqu'à ce que la densité de sortie soit la même que la densité d'entrée. Ceci est connu comme le cycle de champ de cohérence automatique (SCF). La densité résultante est utilisée pour calculer l'énergie totale du système $E[\rho(r)]$ et la force $F_r = -\frac{\partial E}{\partial r}$ agissant sur les atomes du système.

2.3 Les équations de Kohn-Sham dans l'espace réciproque

L'expansion des fonctions d'ondes électroniques en termes d'onde plane permettent de représenter les équations de Kohn-Sam dans l'espace réciproque. Ces fonctions d'ondes électroniques sont exprimées en termes d'ondes planes données par :

$$\varphi_i(r) = \sum_q c_{i,q+k} e^{i(k+q)r} \quad (2.31)$$

Les $c_{i,q+k}$ sont les coefficients pour l'onde plane qui doivent être résolus et dépendent de la bande limite de l'énergie cinétique. En remplaçant la fonction d'onde électronique dans l'équation de Kohn-Sham, par la fonction d'onde ci-dessus, nous obtenons l'expression suivante :

$$\sum_{q'} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{K} + \mathbf{q}|^2 \sigma_{qq'} + V_{ion}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + V_H(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + V_{ex}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \right] c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{q}'} = \varepsilon_i c_{i, \mathbf{k} + \mathbf{q}'} \quad (2.32)$$

Dans cette équation, l'énergie cinétique est diagonale et les potentielles énergies sont exprimées en termes de leurs composants de Fourier. La matrice hamiltonienne encadrée par les parenthèses de cette équation est diagonale. La taille de la matrice a été déterminée par la coupure d'énergie donnée par l'équation suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2 < E_{cutoff} \quad (2.33)$$

2.3.1 Échantillonnage des K-points dans la zone de Brillouin

La première zone de Brillouin peut être mappée par un ensemble continu de k-points dans toute la région de l'espace réciproque. Ces k-points localisent où l'état électronique peut être trouvé dans un système solide. Dans le calcul, l'ensemble de base est nécessaire pour représenter la fonction d'onde à un nombre fini de k-points, calculer les termes d'énergie nécessite d'intégrer des quantités sur l'ensemble de la première zone de Brillouin. En pratique, nous approximons ces intégrales par sommes sur un ensemble discret de k-points. L'erreur lors des calculs peut être réduite en choisissant un ensemble dense de k-points dans la zone de Brillouin. Par exemple dans un dense k-points métalliques sont nécessaires car il est très difficile de définir la surface de Fermi avec quelques k-points. Pour avoir des résultats simples et précis, il faut parfois considérer la méthode des k-points spéciaux pour choisir l'ensemble des points dans la zone de Brillouin [25-27]. Cette méthode est basée sur une fonction moyenne intégrée

Sur la zone de Brillouin est donnée par l'équation suivante :

$$F_{(r)} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} f(\mathbf{k}) d\mathbf{k}^3 \quad (2.34)$$

Où $f(\mathbf{k})$ est la transformation de Fourier de $F(\mathbf{r})$ et elle représente la symétrie complète de la maille, et Ω est le volume de la maille unitaire.

2.3.2 La densité des états

La solution de l'équation de Kohn-Sham utilisant un ensemble d'ondes planes nous donnera densité de charge.

A partir de cette densité de charge, nous pouvons déterminer l'énergie du système et d'autres quantités telles une densité d'états (DOS). Le nombre d'états n dans un intervalle d'énergie $[\varepsilon - \Delta\varepsilon, \Delta\varepsilon + \varepsilon]$ est donné par l'équation suivante :

$$n = \int_{\varepsilon - \Delta\varepsilon}^{\varepsilon + \Delta\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.35)$$

Où $g(\varepsilon)$ est la densité d'états. La densité d'état pour un électron libre est donnée par l'équation suivante :

$$g(\varepsilon) = \sum_i \delta(\varepsilon_i - \varepsilon) \quad (2.36)$$

Dans un système périodique, le nombre d'états par énergie est moyenné sur k et est donné par :

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \sum \int_{BZ} dk^3 \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon) \quad (2.37)$$

La densité d'état reflète la structure électronique d'un matériau. Le déséquilibre entre haut et bas de la densité d'état (DOS) montre la présence d'une magnétisation totale.

$$M_{tot} = \mu_B \int m(r) dr = -\mu_B (N_{up} - N_{down}) \quad (2.38)$$

Étant donné un ensemble d'orbitales atomiques ϕ_{lm}^n pour l'atome n (on suppose un seul état de valence pour un l et m donné) la projetée de la densité d'état (PDOS) est calculée comme suit :

$$g_{lm}^n(E) = \sum_i | \langle \phi_{lm}^n | \psi_i \rangle |^2 \delta(E - \varepsilon_i) \quad (2.39)$$

La densité d'état projetée (PDOS) nous indique quelles orbitales atomiques contribuent à quelle région d'énergie

Références

- [1]. Andersen, O., et al., Highlights of condensed matter theory, 1985, North-Holland, Amsterdam.
- [2]. Phillips, J.C. and L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules. *Physical Review*, 1959. **116**(2): p. 287.
- [3]. Pickett, W.E., Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 1989. **9**(3): p. 115-197.
- [4]. Singh, D., Plane waves, pseudopotential and the LAPW method. Boston, Dordrecht, 1994, London: Kluwer Academic Publishers.
- [5]. Horsfield, A. and A. Bratkovsky, Ab initio tight binding. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000. **12**(2): p. R1.
- [6]. Haydock, R., Solid state physics. Academic Press, New York, 1980. **35**: p. 216.
- [7]. Ziman, J.M., The physics of metals. Vol. 1. 1969: CUP Archive.
- [8]. Slater, J., Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 1937. **51**(10): p. 846.
- [9]. Kohn, W. and N. Rostoker, Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with an application to metallic lithium. *Physical Review*, 1954. **94**(5): p. 1111.
- [10]. Korringa, J., On the calculation of the energy of a Bloch wave in a metal. *Physica*, 1947. **13**(6-7): p. 392-400.
- [11]. Lambrecht, W.R. and O.K. Andersen, Minimal basis sets in the linear muffin-tin orbital method: Application to the diamond-structure crystals C, Si, and Ge. *Physical Review B*, 1986. **34**(4): p. 2439.
- [12]. Fiolhais, C., F. Nogueira, and M.A. Marques, A primer in density functional theory. Vol. 620. 2003: Springer Science & Business Media.
- [13]. Dreizler, R.M. and E.K. Gross, Density functional theory: an approach to the quantum many-body problem 2012: Springer Science & Business Media.
- [14]. Svane, A. and O. Gunnarsson, Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism. *Physical review letters*, 1990. **65**(9): p. 1148.

- [15]. Poilblanc, D. and T. Rice, Charged solitons in the Hartree-Fock approximation to the large-U Hubbard model. *Physical Review B*, 1989. **39**(13): p. 9749.
- [15]. Kohn, W., *Electronic structure of matter-wave functions and density functionals*. Nobel Lectures: Chemistry, 2003: p. 213.
- [16]. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 1964. **136**(3B): p. B864.
- [17]. Born, M. and R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 1927. **389**(20): p. 457-484.
- [18]. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 1965. **140**(4A): p. A1133.
- [19] Marsden, S.S. Antman, J.E., et al. *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer, 1993.
- [20]. Perdew, J.P., et al., Accurate density functional with correct formal properties: A step beyond the generalized gradient approximation. *Physical review letters*, 1999. **82**(12): p. 2544.
- [21]. Curtiss, L.A., et al., Gaussian-2 theory for molecular energies of first- and second-row compounds. *The Journal of chemical physics*, 1991. **94**(11): p. 7221-7230.
- [22]. Hertwig, R.H. and W. Koch, On the parameterization of the local correlation functional. What is Becke-3-LYP? *Chemical Physics Letters*, 1997. **268**(5): p. 345-351.
- [23]. Koch, W. and M.C. Holthausen, *Hydrogen bonds and weakly bound systems. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition*, 2001: p. 217-238.
- [24] Baldereschi, A. Mean-value point in the Brillouin zone *Physical Review B* 7 5212 (1973)
- [25] Chadi, D.J. and Cohen, M.L. Special points in the Brillouin zone *Physical Review B* 8 5747 (1973)
- [26] Monkhorst, H.J. and Pack, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations *Physical Review B* 13 5188-5192 (1976)
- [27] Chadi, D.J. Special points for Brillouin-zone integrations *Physical Review B* 16 1746 (1977)

Chapitre 3 : Adsorptions du Sulfure d'hydrogène sur le graphène à l'état pur et le graphène dopé par l'atome de sulfur.

3.1 Introduction

Le sulfure d'hydrogène (H_2S) est un gaz toxique et corrosif facilement trouvé dans le gaz naturel brut, dans les flux de gaz en raison de la présence du soufre dans le pétrole brut et dans les flux de déchets de gaz provenant des usines pétrochimiques mais aussi dans l'industrie papetière, gazéification de charbon et fermenteurs de biomasse [1].

Pour traiter le gaz naturel brut contenant une forte concentration de gaz acides (H_2S et CO_2), on utilise une unité édulcorante aminée, où le gaz naturel est séparé des gaz acides. Pour cela le processus de Claus est utilisé pour convertir H_2S en soufre élémentaire et de H_2O . Bien que le processus de Claus soit très efficace pour la récupération du soufre à partir de H_2S . Le flux de gaz d'échappement de celui-ci contient toujours des traces de H_2S qui peuvent être libères dans l'air ambiant. Pour parer à ses effets néfastes sur la santé humaine et de l'environnement des lois de régulations strictes sur l'émission de ces gaz ont été vote [2-4]. C'est pour cela, la combustion des produits de gaz contenant H_2S n'est pas autorisé à cause de la formation de produit hautement corrosifs et nocifs tels que SO_2 , SO_3 , CS_2 et H_2SO_4 [5].

Cependant, différentes solutions pour l'élimination de H_2S et NH_3 à partir du flux de gaz brut sont disponibles dans la littérature pour protéger la corrosion en aval des équipements et protéger la santé des individus et les risques environnementaux. Par exemple dans [6,7], la combustion catalytique de H_2S a été proposée pour produire de l'eau (H_2O) et du soufre (S).

D'autre part l'adsorption de H_2S en utilisant un solvant adéquat telle qu'une solution caustique [7] et des liquides ioniques ont été proposées [8,9]. Cependant, leurs coûts élevés et leur faible efficacité pour les flux de gaz avec une faible teneur en H_2S et à des températures élevées rendent ces solutions moins désirées [9-11].

La physisorption ou la chimisorption du H_2S sur les surfaces activées offrent une solution prometteuse pour la réduction de H_2S . Plusieurs articles scientifiques impliquant des études expérimentales et théoriques ont été concentrées sur la recherche d'adsorbants à haut rendement et sélectivité pour H_2S [12,13].

Dans de nombreuses études, les surfaces métalliques telles que Mo (111), Au (111), Cu (111) et Fe (110) [14,15], les oxydes de métaux de transition [16], les oxydes mixtes [17,18] et les cadres organiques métalliques [19] ont été proposés comme adsorbants et catalyseurs pour l'adsorption et oxydation subséquente de H₂S.

Dans les références [20,21] les auteurs ont proposé que les zéolites puissent être utilisées pour la capture de H₂S. Cependant, la présence de l'humidité dans le courant gazeux contenant de H₂S rend l'affinité des zéolites vis à vis de H₂S inefficace.

Récemment, les matériaux à base de carbone tels que les nanotubes [22], les carbones actifs [23-26] et le graphène [27-29], ont également prouvé leur pertinence comme adsorbants et comme assistant au catalyseur. Parmi ces derniers, le graphène a attiré beaucoup d'attention récemment comme adsorbant efficace pour H₂S à cause de l'amélioration des technologies pour produire du graphène en grande quantité [30-32], mais aussi de leurs propriétés chimiques. Il offre une sélectivité et des sites significativement élevés pour la rétention de H₂S. Le graphène peut également être utilisé dans les capteurs de H₂S [33-36].

D'autre part, la modification du graphène avec des métaux / non-métaux ou des groupes fonctionnels pertinents révèle aussi un procédé efficace pour l'amélioration de sa capacité d'adsorption [37-41, 33,42-44].

Qin et al [45] a rapporté que la modification du graphène par les atomes Ag et Si peuvent agir comme un nouveau capteur pour détecter le gaz H₂S. Zhang et al. [39] a constaté aussi la présence des atomes Ca, Co et le Fe sur graphène et défectueux graphène montrent une affinité beaucoup plus élevée pour H₂S comparé au graphène à l'état pur.

Dans l'étude de Ganji et al [40], il a été démontré que l'énergie de liaison de H₂S sur le graphène pourrait être améliorée en le dopant avec Pt.

Dans les références [46,47], Reshak et ses collaborateurs ont étudié l'adsorption de H₂S sur le simple et double layer de graphène et ont conclu que l'ajout de H₂S pouvait modifier considérablement la configuration électronique, la susceptibilité optique linéaires et non linéaires et propriétés thermoélectriques du graphène.

Dans la référence [48], on a observé que, à mesure que la température augmente. Ils ont aussi constaté que la conductivité électronique thermique du graphène augmente de façon exponentielle, tandis que la concentration des porteurs de charge et la conductivité électrique augmentent linéairement. Ainsi, l'effet de la température devrait également être pris en compte lors de l'étude des propriétés électroniques du graphène.

Dans la référence [49], l'effet de l'emplacement de l'addition de H₂S sur la feuille de graphène et les changements de ses propriétés électroniques a été déterminé. Ils ont constaté une forte hybridation entre le H₂S et le graphène a été trouvée dans leur étude. Dans les configurations de graphène (bateaux et chaises) [50], une forte hybridation entre les orbitales du C et de H qui confirme l'existence des liaisons covalentes a été observée.

De récentes recherches sur des capteurs de H₂S [39,51] montrent également que la capacité de détection du graphène peut être considérablement améliorée si elle est dopée avec Pt et plusieurs autres métaux. Dans la référence [43], il a été signalé que, lors de la chimisorption de H₂S sur un graphène défectueux, une liaison covalente est formée entre l'atome de S et les atomes de carbone entourant le site vacant. Ils ont montré qu'il y'a la formation de H₂ à la suite de cette chimisorption, alors que l'atome S reste sur la surface du défectueuse graphène [43].

En outre, dans le procédé de Claus, où H₂S est converti en soufre élémentaire, les gaz d'échappement contiennent une petite quantité de molécules de H₂S et d'atomes de S, qui sont transmises par adsorption. La présence d'atomes de S dans le flux gazeux passant par des adsorbants à base de graphène peut également contribuer à la concentration des atomes de S sur la surface du graphène ainsi que dans ses défauts.

Dans [52], la présence de l'atome S (avec les atomes B et N) dans les défauts du graphène a conduit à l'amélioration de la chimisorption de H₂CO dans les sites dopés. Cependant, à notre connaissance, le rôle que les atomes S attachés au graphène peuvent jouer dans l'adsorption de H₂S n'a pas été étudié jusqu'à présent.

Pour avoir une idée du processus d'adsorption continu de H₂S sur les adsorbants à base de graphène, Il est nécessaire d'étudier l'effet de l'atome de soufre sur l'adsorption de H₂S molécule. Par conséquent, dans ce travail, nous avons étudié l'effet de la présence d'atomes de S sur le graphène sur le procédé d'adsorption de H₂S.

A l'aide de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons étudié le processus de l'adsorption de H₂S sur le graphène à l'état pur, le graphène dopé par l'atome de soufre (S). La variation du mécanisme d'interaction basé sur différentes orientations de H₂S par rapport au graphène sur ses trois points de haute symétrie (creux(H), pont (B) et top (T)) sera discutée. Les changements dans la structure électronique de la feuille de graphène à l'état pur et le graphène modifié par S pour l'adsorption de H₂S seront aussi mis en évidence.

3.2. Méthode numérique

Les calculs théoriques ont été réalisés à l'aide de la DFT à ondes planes à effet de spin avec la méthode de champ auto-cohérente implémentée dans le module Dmol3 [53] dans le logiciel matériel studio. Pour tenir compte des effets de corrélation d'échange de l'interaction électron-électron, l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la fonctionnalité de Perdew-Burke-Ernzerhof a été utilisée [54]. Le pseudo potentiel semi-core a été sélectionné pour représenter les électrons de noyau en tant que potentiel effectif unique [55-57].

Nous avons utilisé le double ensemble de compensation numérique (DNP), ce qui est comparable à l'ensemble de 6-31G (d, p) dans le logiciel Gaussien, et a montré dans la littérature pour fournir des prédictions précises des énergies d'adsorption [58,59]. La polarisation spin a été appliquée dans tous les calculs.

Pour tenir compte des interactions faibles dans les systèmes neutres. La correction de dispersion dans la DFT proposée par Tkatchenko et Scheffler (appelée correction DFT-D en méthode TS) [60-62] a été utilisée. Ces auteurs calculent les forces agissant sur les atomes et le stress dans une cellule unitaire, et fournit des estimations raisonnables des structures moléculaires, des modules en vrac et des énergies cohésives de matériaux faiblement liés.

Les charges nettes sur les atomes et le transfert de charge ont été calculées à l'aide de l'analyse de la population de Mulliken. Dans les calculs, une coupure orbitale globale de 5 Å a été utilisée. Pour l'optimisation de la géométrie, les critères de convergence sur les forces, l'énergie et le déplacement ont été réglés sur 2×10^{-5} Ha, 0,002 Ha / Å et 0,001 Å, respectivement.

Pour modéliser la feuille de graphène, un 5 x 5 x 1 super cellule contenant 50 atomes de carbone avec des conditions de limites périodiques selon les axes x et y a été utilisée. Les paramètres de réseau de la super cellule étaient $a = b = 12,3$ Å et $c = 20$ Å (a et b sont les distances dans le plan

du graphène et c'est la distance entre deux feuilles de graphène adjacentes pour éviter toute interaction entre des images périodiques. Une mèche de 5 x5 x 1 k-points pour intégrer la zone Brillouin a été utilisée. La méthode DFT s'est avérée être l'une des méthodes les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides [63-66].

3.3 Résultats et discussion

Cette section fournit la validation de la théorie utilisée dans ce travail et la discussion sur les résultats obtenus à partir de l'adsorption de H₂S sur des feuilles de graphène et le graphène modifié par l'atome de soufre (S). Le graphène modifié par l'atome de soufre (S) (graphène fonctionnalisé par S contient l'atome S sur différents emplacements de la feuille du graphène, tandis que le graphène dopé par S contient l'atome S occupant le site vacant sur le graphène).

L'énergie d'adsorption, E_{ads} , libérée lors de l'addition de l'atome de S ou de la molécule de H₂S sur le graphène (pure, fonctionnalisé par et dope par S) a été calculée comme suit : $E_{ads} = (E_{AB} - E_A - E_B)$, où E_{AB} est l'énergie du complexe formé après l'adsorption (de S ou H₂S sur le graphène), E_A est l'énergie de l'adsorbant (graphène) et E_B est l'énergie de l'adsorbat (S ou H₂S).

3.3.1 Longueur de liaison, angle de liaison et l'énergie de cohésion

Les propriétés intrinsèques de H₂S et du graphène (longueur de liaison, angle de liaison et énergie de cohésion) ont été calculées et comparées aux valeurs expérimentales ou théoriques rapportées dans la littérature pour confirmer que le pseudo potentiel et le fonctionnel utilisé dans ce travail décrivent bien leurs propriétés intrinsèques.

Pour H₂S, la longueur de liaison H-S calculée est 1,356 Å et l'angle de liaison est de 91.44 ° C sont en bon accord avec les valeurs calculées dans [70] qui sont 1.345 Å et 91.60 °C. Pour le graphène, la longueur de liaison C-C calculée et l'angle de liaison étaient de 1.420 Å et 120 ° respectivement, qui correspondaient aux valeurs rapportées dans [71-73]. L'énergie de cohésion (E_{coh}) est un paramètre qui révèle la nature de la liaison chimique, la stabilité et la réactivité des solides. Il est défini comme suit :

$$E_{coh} = (E_{tot} - \sum_{i=1}^n E_i) \quad (3.1)$$

Où E_{tot} est l'énergie totale du système, l'indice i représente les différents atomes présents dans le système, E_i est l'énergie de chaque atome, et n est le nombre total d'atomes dans le système considéré.

Pour le graphène, E_{coh} par unité a été calculé en utilisant la formule $E_{coh} = E_{tot,cell} - 2E_C$, où $E_{tot,cell}$, est l'énergie totale obtenue après optimisation de la cellule primitive, E_C est l'énergie d'un atome C isolé dans une cellule cubique avec une longueur de 15 Å, et le facteur 2 est le nombre d'atomes de carbone dans une cellule unitaire.

Les valeurs calculées de E_{coh} pour H₂S et graphène étaient de 7.710 eV et -15.948 eV par unité respectivement, qui montrent un bon accord avec les valeurs de 7.605 eV [74] et 15.944 eV [75, 76] par unité, respectivement, obtenues à partir de la littérature.

3.3.2 Addition du Soufre sur la feuille du graphène.

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'effet de la présence de l'atome de soufre (S) sur le graphène sur l'adsorption de H₂S, la liaison de l'atome de S à trois points de symétrie du graphène, qui sont le site du pont (B) au-dessus du centre de la liaison C-C, le site supérieur (T) directement au-dessus d'un atome de carbone et le site central (H) au-dessus du centre d'un hexagone, comme indiqué sur la Figure 3.1, ont été étudiés pour déterminer les emplacements stables de l'atome de S sur le graphène.

L'énergie d'adsorption (E_{ads}) libérés lors de l'addition de l'atome de S sur le graphène ont été évalués en utilisant les énergies du graphène fonctionnalisé par S, du graphène pur et du graphène modifié par l'atome S. Une grande valeur de E_{ads} suggère une liaison plus forte entre la feuille de graphène et l'atome de S, et révèle d'une réaction favorable pour l'emplacement de l'atome du soufre (S) [77].

Avant l'optimisation, l'atome S a été maintenu près de la feuille de graphène à différents endroits et le système a pu atteindre une géométrie avec un minimum d'énergie. La feuilles de graphène fonctionnalisée par l'atome de S, représentées sur la Figure 3.1, sont leurs géométries optimisées des différentes structures considérées dans notre calcul.

Le Tableau 3.1 fournit les énergies d'adsorption pour l'atome S dans les sites B, T et H et la distance entre le S atome et l'atome C le plus proche sur le graphène (appelé d_{S-C}) dans des géométries optimisées. Le site B offre la plus grande valeur pour E_{ads} pour l'atome de S, et par conséquent c'est l'endroit le plus favorable pour l'addition de S sur le graphène.

La figure 3.1 représente les structures optimisées et densité électronique de la feuille de graphène fonctionnalisé par l'atome de soufre.

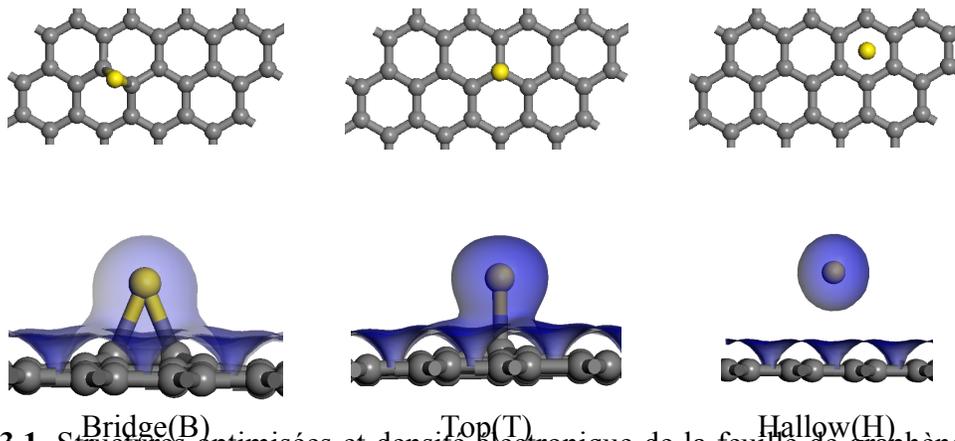


Figure 3.1. Structures optimisées et densité électronique de la feuille de graphène fonctionnalisé par l'atome de S avec atome S au pont (B), top (T) et sites creux (H).

Il a été constaté que les sites T et H présentent des énergies d'adsorption (E_{ads}) comparables. Le site H ayant une valeur légèrement supérieure à celle du site T, ceci montre que la différence d'énergie entre le site B et le site H représente l'énergie de diffusion de l'atome S sur le graphène. Les résultats présentés dans le Tableau 3.1 sont cohérents avec ceux rapportés et discutés dans la référence [77], où ils reportent que le site B est le plus favorable site d'adsorption de l'atome de S avec une $E_{ads} = -0.58\text{eV}$.

TABLEAU 3.1. FOURNIT LES VALEURS DE L'ENERGIE D'ADDITION ($E_{ADS}(EV)$) ET LA DISTANCE ENTRE L'ATOME DE SOUFRE ET LE PLUS PROCHE ATOME DE CARBONE DU GRAPHÈME POUR LES TROIS SITES D'ADSORPTION (B, T ET H) CONSIDEREES. LES VALEURS D'EADS ET d_{S-C} SONT FOURNIES.

Les sites Adsorption	E_{ads} (eV)	$d_{S-C}(\text{Å})$
Bridge (B)	-0.584	1.936
Top (T)	-0.450	1.951
Hollow (H)	-0.474	3.669

Étant donné que l'énergie d'adsorption (E_{ads}) pour les différents sites diffère seulement de 23%, cela montre que l'adsorption sur tous les sites peut être compétitive. La différence entre l'énergie d'adsorption entre différents sites est l'indication de la barrière de diffusion pour la migration de l'atome S sur la surface du graphène.

Bien que les sites T et B aient des valeurs similaires de d_{S-C} qui sont 1.951 et 1.936 Å, respectivement, comparé au site H où d_{S-C} a une valeur significativement plus élevée qui est de 3.669 Å. Ces résultats sont conformes aux résultats rapportés dans [78].

Lorsque l'atome S est ajouté sur les sites T et B du graphène, une forte interaction entre la feuille de graphène et l'atome de S est observée, ce qui entraîne la distorsion des liaisons C-C au voisinage de l'atome S. Les longueurs de liaison C-C s'allongent de 1.420 Å pour la feuille graphène intrinsèque à 1.464 Å pour les sites T et B.

Les longueurs de liaison C-C restent intactes lors de l'addition de S sur le site H, ce qui suggère une interaction à longue distance entre l'atome de S et les six atomes de C voisins sur la feuille de graphène conforme à ce qui a été reporté dans [77].

Ces résultats sont conformes aux diagrammes de densité électronique des feuilles de graphène fonctionnalisées par S, comme le montre la Figure 3.1, où on peut voir un chevauchement entre les orbitales de l'atome S et du graphène pour les sites T et B, ce qui montre une forte interaction entre eux. Un tel chevauchement n'a pas été observé pour le site H.

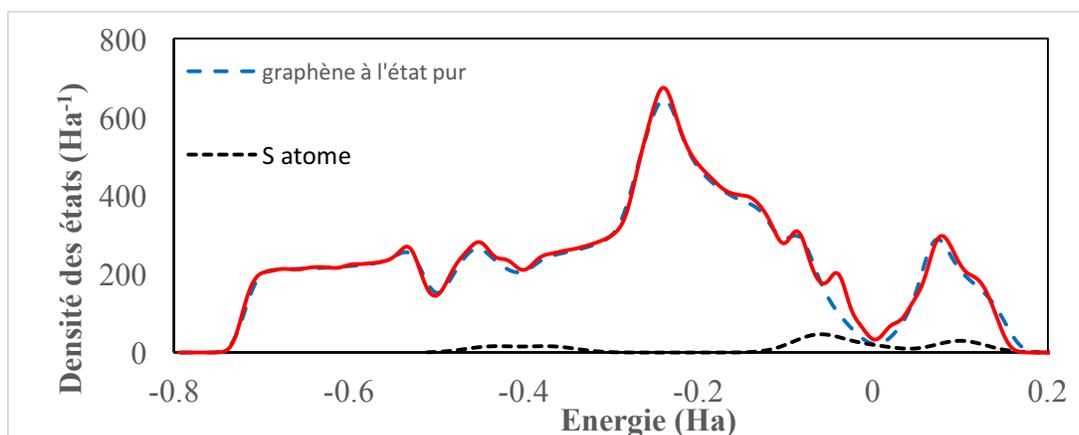
La Figure 3.2 présente la densité d'états pour le graphène intrinsèque, la feuille de graphène fonctionnalisée par l'atome S peut fournir des informations sur les changements dans la structure électronique du graphène lors de l'addition de l'atome de soufre.

Après addition de S au graphène, on observe que l'écart de la bande interdite est réduit par rapport au graphène à l'état pur.

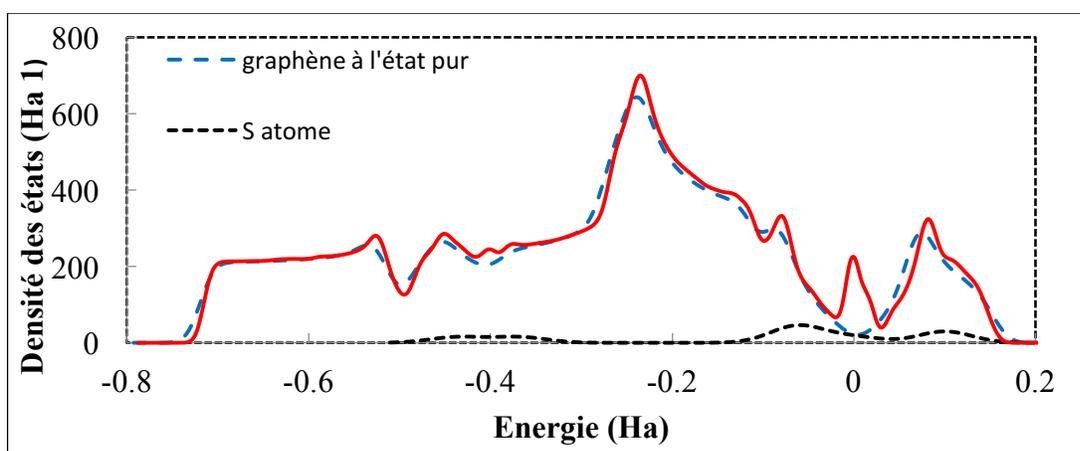
Pour comprendre les changements de la densité d'état du graphène lors de l'addition de l'atome de soufre (S), les charges atomiques et l'état de rotation de l'atome de soufre aux trois sites d'adsorption différents à travers l'analyse de la charge de Mulliken ont été déterminés.

Sur le site B, il y avait une charge sur les deux atomes de C liés à l'atome de S, où chaque atome de C portait une charge de -0.129e, laissant ainsi les autres atomes de C directement liés à ces deux atomes de C avec des charges positives de + 0.078e et + 0.069e. L'atome S avait une charge de -0.199e et un état de spin zéro.

L'échange d'électrons a entraîné le rétrécissement de l'écart de la bande dans le cas du site B, comme le montre la Figure 3.2(a).

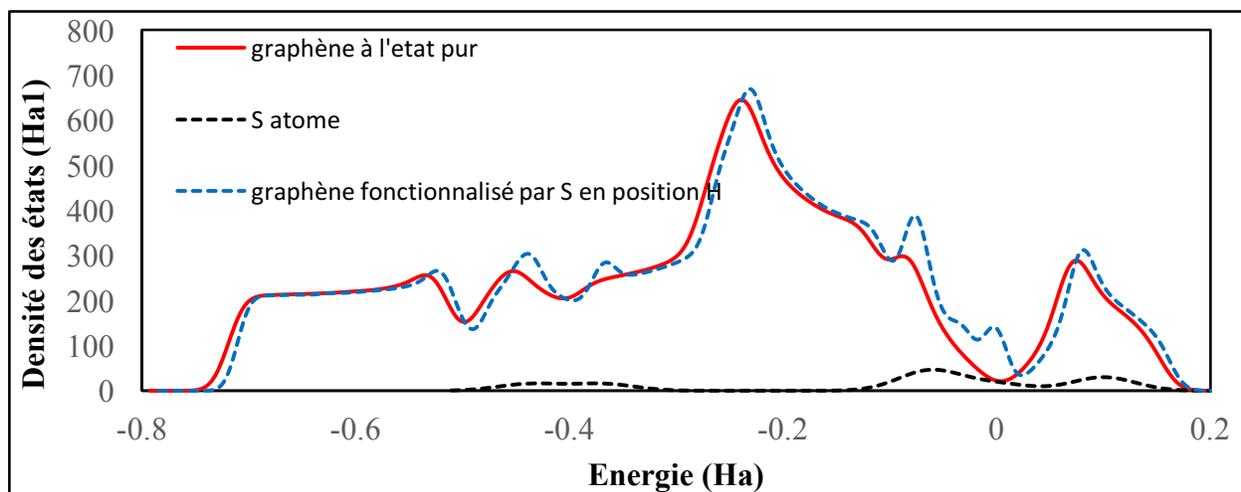


(a) Graphène fonctionnalisé par le soufre (S) en position pont (B)



(b) Graphène fonctionnalisé par le soufre (S) en position top (T)

Figure 3.2 a et b : Densité des états de l'atome S, du graphène intrinsèque et S-fonctionnalisé des feuilles de graphène avec atome S dans les sites B, T et H.



(c) Graphène fonctionnalisé par le soufre (S) en position creux (H)

Figure 3.2 c : Densité des états de l'atome S, du graphène intrinsèque et S-fonctionnalisé des feuilles de graphène avec atome S dans les sites B, T et H.

Sur le site T, l'atome de C directement lié à l'atome de soufre a gagné une charge de $-0.327e$, et les trois carbones directement liés à cet atome de C ont des charges positives de $+0.128e$, $+0.088e$ et $+0.072e$ alors que l'atome S a une charge de $-0.316e$ avec un état de spin zéro.

Le décalage de l'écart de bande résultant de l'addition de S au site T, tel qu'on observe sur la Figure 3.2 (b), résulte de l'accumulation de charge sur l'atome C directement lié à l'atome S. Sur le site H, le transfert de charge est négligeable, où chaque atome C de l'anneau a une charge de $+0.008e$, tandis que l'atome de S à une charge de $-0.137e$ et un état de spin de -1.842 .

Dans la Figure 3.2 (c), la densité d'état dans le cas du site H semblait être déplacée vers une énergie supérieure, par rapport au graphène intrinsèque. Ceci est principalement dû à la répulsion de Coulomb entre la feuille de graphène et l'atome S, qui est le plus fort dans le cas du site C. Cette forte répulsion est également responsable de la longue distance d_{S-C} dans le site H.

De toute évidence, le transfert de charge dans le cas du site B était le plus élevé. De plus, la feuille de graphène avec l'atome S dans les sites B et T sont diamagnétiques, tandis que celle avec l'atome de S dans le site H est paramagnétique.

3.3.3 Adsorption de H₂S sur le graphène à l'état pur

Une étude profonde avec le niveau de théorie actuel pour l'adsorption de H₂S sur le graphène intrinsèque a été réalisée pour pouvoir comparer et déterminer les changements que la présence de l'atome S sur le graphène peut apporter au processus d'adsorption H₂S. Selon l'orientation relative de H₂S et du graphène dans le système moléculaire avant l'optimisation, différents produits avec des énergies différentes peuvent se former. Pour tenir compte de ces variations, cinq orientations possibles de H₂S sur trois sites d'adsorption du graphène (B, T et H) ont été considérées dans cette étude. La Figure 3.3 présente les différentes orientations de H₂S en raison de ses trois groupes de liaison potentiels (H, S et S-H) qui peuvent être proches de la surface du graphène.

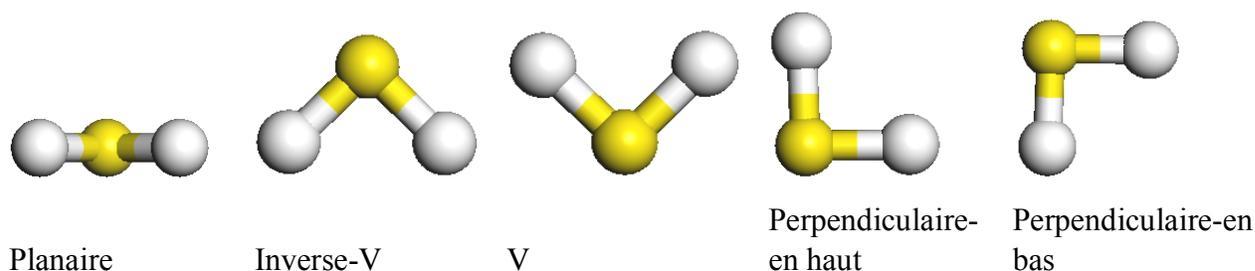
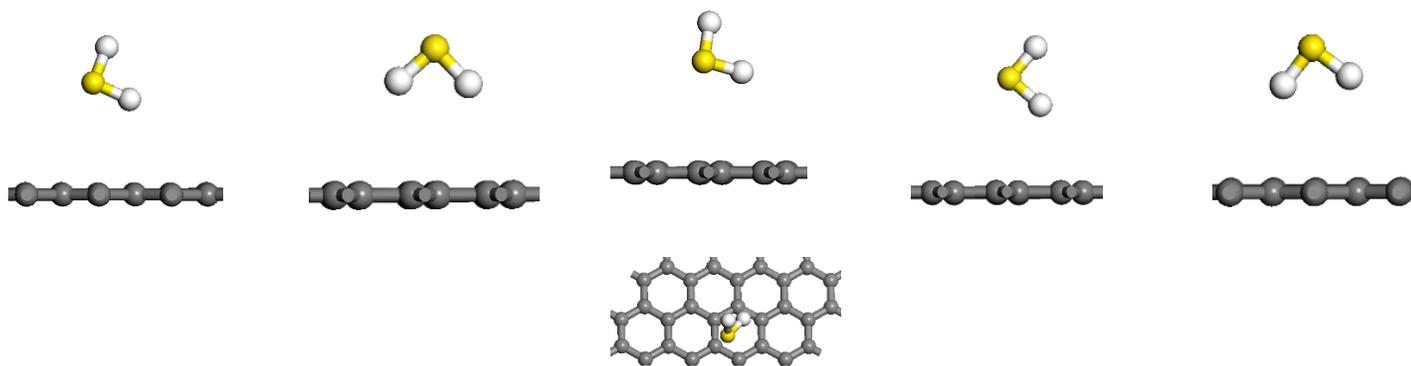


Figure 3.3 : Différentes orientations de H₂S

Les structures optimisées de l'adsorption de H₂S sur la feuille de graphène en considérant différentes orientations de H₂S sur différents sites sur le graphène sont représentées sur la Figure 3.4.



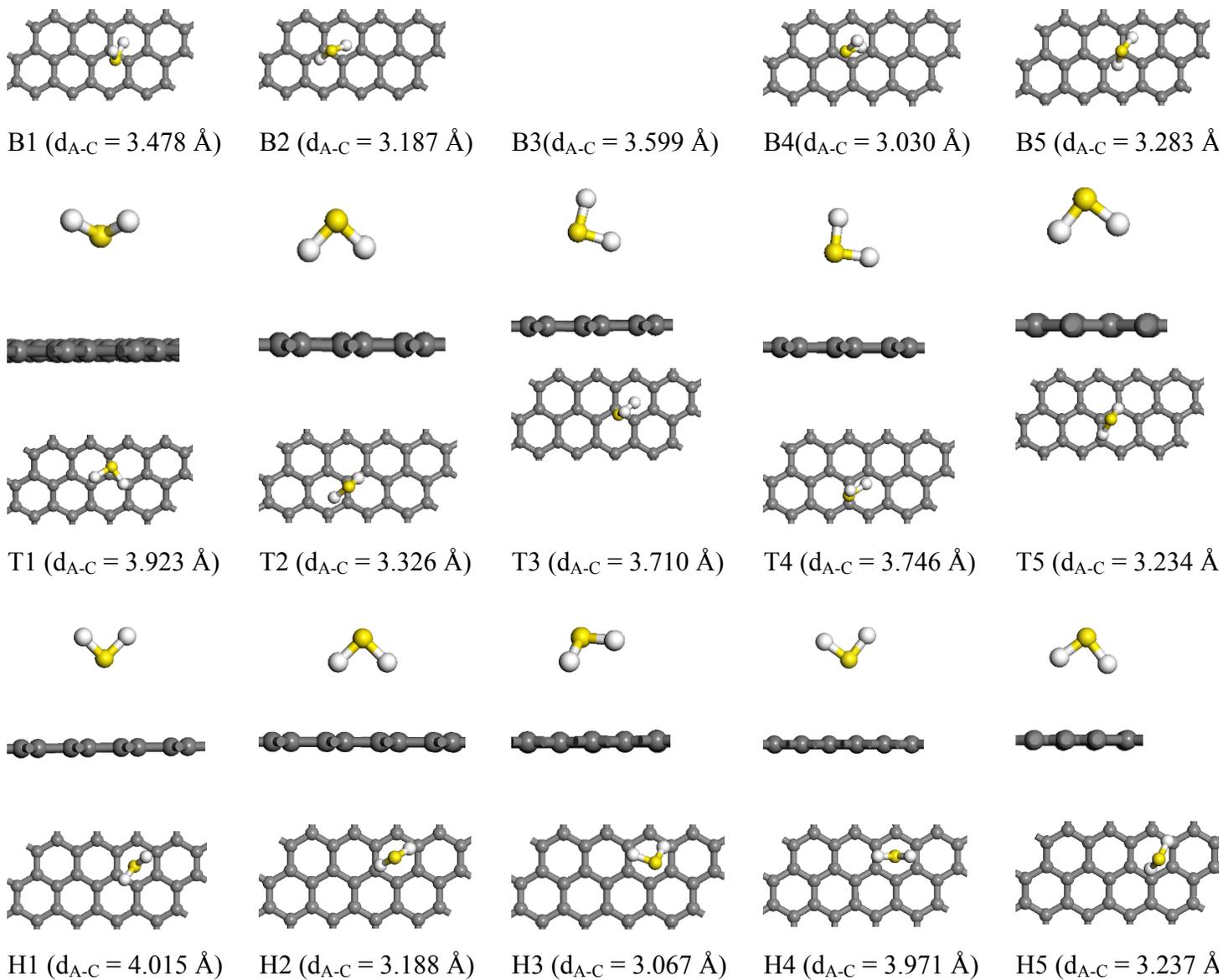


Figure 3.4 : Structures optimisées de H_2S adsorbées sur le graphène (les vues de dessus et de dessous sont représentées). Dans la nomenclature ci-dessous des structures, les lettres B, T et H, signifient les sites

Pour l'addition de H_2S , et les nombres 1-5 désignent les cinq différentes orientations de H_2S au-dessus du graphène avant optimisation (1 : planaire, 2 : inverse V, 3: V, 4: perpendiculaire vers le haut et 5: perpendiculaire vers le bas). La distance minimale entre le graphène et n'importe quel atome de H_2S (d_{A-C}) est aussi fournie.

On observe une interaction à longue distance entre le H₂S et le graphène, où la distance minimale entre les atomes dans H₂S et l'atome C le plus proche du graphène (appelé d_{A-C}) variait entre 3.030 Å et 4.015 Å pour différentes configurations. Le transfert de charge entre la molécule H₂S et le graphène pendant l'adsorption variait selon les orientations de H₂S et les sites. Ces variations ont été confinées dans une plage étroite de -0.021 à -0.036e. Les faibles valeurs du transfert de charge indiquent une faible interaction entre la molécule H₂S et la surface du graphène. Ceci est également évident à partir des figures de la densité électronique présentées à la Figure 3.5, où le chevauchement orbital n'a pas été observé dans tous les cas.

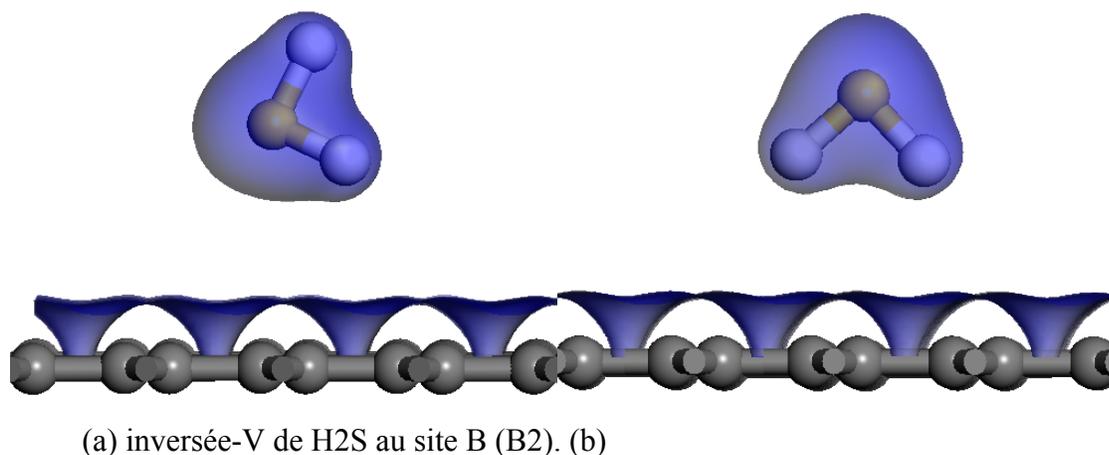


Figure 3.5 : Densité électronique de deux complexes H₂S / graphène impliquant des énergies d'adsorption élevées. (A) Orientation planaire de H₂S au site B (B1). (B) Orientation

Pour l'addition de H₂S sur le graphène, E_{ads} a été calculée en utilisant les énergies du complexe H₂S / graphène, du graphène et une molécule de H₂S isolée. Pour une orientation H₂S donnée, le site avec l'énergie d'adsorption le plus élevés a été considéré comme l'un des plus favorables énergiquement. Le Tableau 3.2 fournit les valeurs de E_{ads} pour différentes orientations H₂S et sur différents sites du graphène.

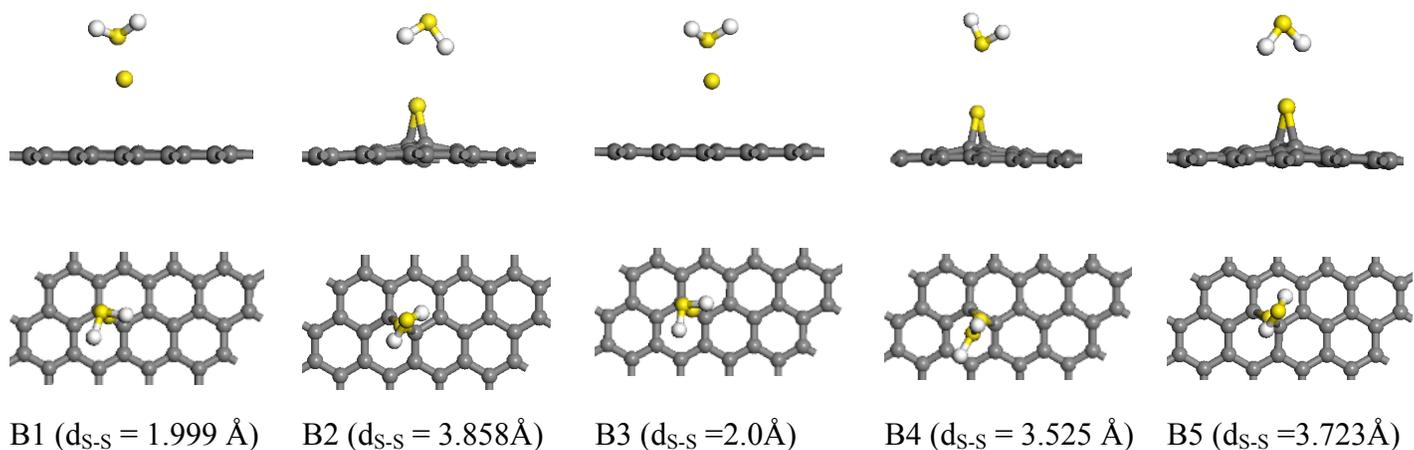
Tableau 3.2 : Energies d'adsorption dégagées lors de l'adsorption de H₂S sur le graphène pur à travers ses différentes orientations sur les sites B, T et H

Site adsorption pour H ₂ S	Energies (eV) d'adsorption pour les différentes orientations de H ₂ S				
	Plane	Inverse-V	V	Perpendiculaire en haut	Perpendiculaire en bas
B	-0.350	-0.160	-0.241	-0.114	-0.310
T	-0.351	-0.258	-0.230	-0.246	-0.304
H	-0.093	-0.204	-0.115	-0.174	-0.312

Dans le cas d'une orientation plane, les sites T et B ont des énergies d'adsorption de 0.351 eV et 0.350 eV, respectivement, sont les plus favorables. Dans le cas de l'orientation inverse-V, le site H possédait l'énergie d'adsorption la plus élevée avec $E_{ads}=0.209$ eV. Pour l'orientation V, le site B a été préféré avec une énergie d'adsorption de 0.241 eV. Pour l'orientation perpendiculaire, le site B avait l'énergie d'adsorption la plus élevée ou $E_{ads}=0.316$ eV, tandis que pour le cas perpendiculaire, le site H était préféré avec une énergie d'adsorption de 0.312 eV. Ces tendances concordent avec les calculs précédents [40, 79].

3.3.4 Adsorption de H₂S sur le graphène fonctionnalisé par le Soufre (S)

L'adsorption de H₂S à travers ses cinq différentes orientations sur les feuilles de graphène fonctionnalisées par le S avec l'atome S situé dans les sites B, T et H ont été étudiée pour obtenir les produits possibles. La Figure 3.6 montre les structures optimisées des complexes de graphène fonctionnalisés par l'atome S.



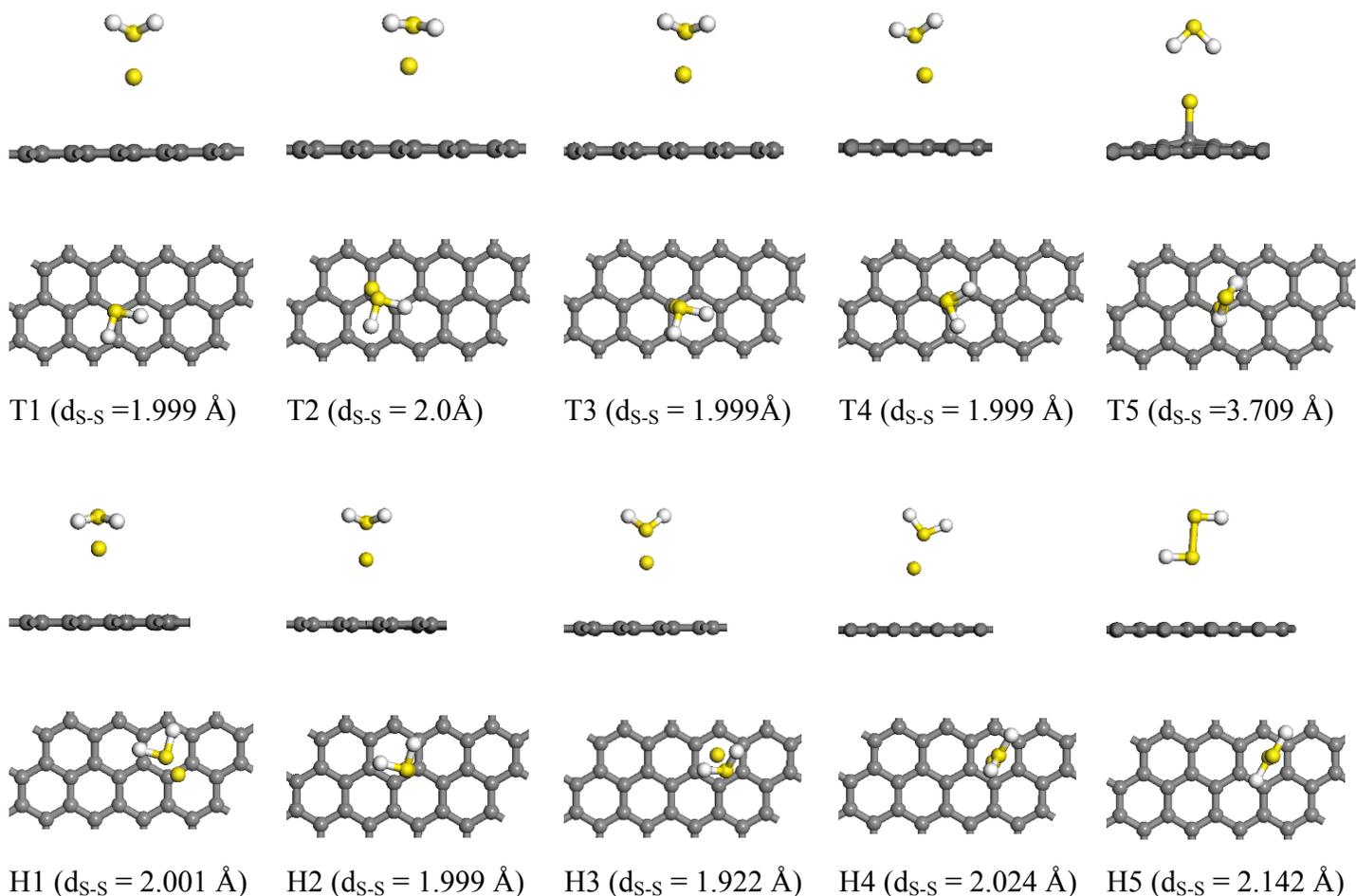


Figure 3.6 : Structure optimisée des complexes de graphène fonctionnalisés H₂S / S. Dans la nomenclature, B, T et H sont les sites où l'atome S était présent sur le graphène et les nombres 1 à 5 indiquent cinq orientations différentes de H₂S au-dessus de l'atome S avant l'optimisation (1 : plane, 2 : inverse-V, 3 : V, 4 : perpendiculaire et 5: perpendiculaire vers le bas). La distance entre les deux atomes S (d_{S-S}) est fournie.

On a constaté que la distance entre les deux atomes de Soufre (d_{S-S}) varie entre 1.922 Å et 3.858 Å et sont fournies sur la Figure 3.6. Pour les structures optimisées, les trois phénomènes ont été observés en fonction du site sur et l'orientation du graphène et de H₂S molécule.

Lorsque H₂S s'approche du graphène fonctionnalisé par S avec son atome S plus proche de l'atome S sur le graphène (comme dans les orientations planaire et en V), on observe la désorption de l'atome S du graphène pour former H₂SS pour les sites B, T et H. Le chevauchement des orbitaux entre l'atome S de la molécule H₂S et S-fonctionnalisé graphène, indique une forte interaction entre eux. Cette forte interaction est visible dans le diagramme de densité électronique de la Figure 7 (a).

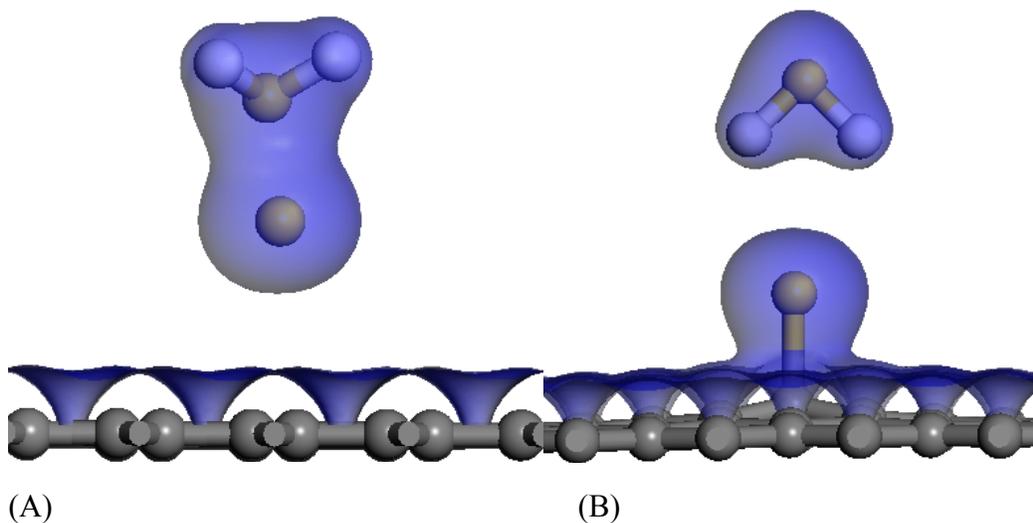


Figure 3.7 : Placements de densité d'électrons pour l'adsorption de H₂S sur le graphène fonctionnalisé par S. (A) Formation de H₂SS lorsque l'atome de S est présent sur le site B sur le graphène, et H₂S s'approche de son orientation V. (B) physisorption H₂S lorsque S est présent sur le site T sur le graphène, et H₂S s'approche de son orientation perpendiculaire vers le bas.

La même observation a été faite avec l'orientation perpendiculaire de H₂S dans les sites T et H, mais pas sur le site B.

a) Adsorption de H₂S sans désorption de l'atome Soufre (S)

Lorsque la molécule H₂S s'approche de la feuille du graphène fonctionnalisée par S avec ses atomes H proches de l'atome S sur le graphène (par exemple, dans les orientations inverse-V et perpendiculaire), l'atome S sur le graphène reste intact et la physisorption de H₂S a eu lieu. La Figure 7 (b) fournit le diagramme de la densité électronique pour un tel cas, où aucune formation de liaison (aucun chevauchement d'orbital) ne peut être observée. Une exception à ce phénomène était l'orientation perpendiculaire vers le bas pour lesite H, comme indiqué Figure 3.7.

b) La formation de HSSH

Lorsque H₂S s'approche de l'atome S dans le site H avec orientation perpendiculaire, la désorption de l'atome S du graphène a lieu, mais par la formation de HSSH, où chaque atome S est lié à un atome d'hydrogène (H). Étant donné que, pour la majorité des orientations de H₂S sur les sites du graphène, entraînent l'élimination de l'atome S par H₂S pour former H₂SS et HSSH (collectivement

appelée H₂S₂) a eu lieu, on peut en déduire que H₂S démontre un mécanisme de nettoyage en éliminant chimiquement S atomes de la feuille de graphène. Pour obtenir l'information sur la stabilité des molécules H₂SS et HSSH, on a calculé les énergies libérées lors de leur formation à partir de l'addition H₂S et S

Étant donné que, pour la majorité des orientations de H₂S et des sites du graphène, l'élimination de l'atome S par H₂S pour former H₂SS et HSSH (collectivement appelée H₂S₂) a eu lieu, on peut en déduire que H₂S démontre un mécanisme de nettoyage en éliminant chimiquement S atomes de la feuille de graphène. Pour obtenir l'information sur la stabilité des molécules H₂SS et HSSH, on a calculé les énergies libérées lors de leur formation à partir de l'addition H₂S et S. On a constaté que, pour la formation de H₂SS, 1.779 eV d'énergie ont été libéré, tandis que pour la formation de HSSH, 0.205 eV d'énergie ont été libéré. De toute évidence, H₂SS est plus stable que HSSH, ce qui explique également les résultats décrits ci-dessus, où H₂SS a été formé dans plus de cas que HSSH. Le Tableau 3.3 fournit les valeurs calculées de d'adsorption (E_{ads}) pour l'adsorption de H₂S sur différents sites du graphène fonctionnalisé par l'atome de soufre à travers ses différentes orientations.

Tableau 3.3 : Energies d'adsorption dégagées lors de l'adsorption de H₂S sur le graphène à l'état pur à travers ses différentes orientations sur les sites B, T et H

Location of S atom on graphene	Adsorption Energies (eV) for different H ₂ S orientations				
	Planar	Inverse-V	V	Perpendicular up	Perpendicular down
B	-1.582	-0.189	-1.655	-0.056	-0.310
T	-1.636	-1.592	-1.455	-1.768	-0.469
H	-1.688	-1.447	-1.750	-0.460	-2.386

De toute évidence, une grande quantité d'énergie est libérée lorsque H₂S interagit avec le graphène fonctionnalisé par S pour enlever son atome S et former H₂S₂. Dans ces cas, où aucune formation de liaison S-S n'a eu lieu, on constate dans le Tableau 3.3 que les énergies libérées étaient beaucoup plus faibles que les autres cas. L'énergie d'interaction la plus élevée était de 1.750 eV a été trouvée avec l'orientation V de H₂S et avec l'atome S sur le site H du graphène en raison de la liaison faible et de la répulsion coulombienne entre l'atome S sur ce site et le graphène (comme indiqué dans la section 3.3).

La Figure 3.8 présente la densité des états pour l'atome S isolé, la molécule H₂S isolé, le graphène et le complexe H₂S / graphène (avec H₂S s'approchant du graphène par son orientation plane et son adsorption sur le site B), le graphène est fonctionnalisé par S (avec l'atome S au niveau du site B) et le complexe H₂S sur le graphène fonctionnalisé par S (avec l'atome S sur le site B et le H₂S approchant avec son orientation plane). Les pics dans le cas du graphène et du complexe H₂S / graphène se sont presque chevauchés en raison d'une faible interaction entre H₂S et le graphène. Cependant, un rétrécissement du niveau de Fermi a été observé dans le cas du graphène fonctionnalisé par S et du complexe H₂S sur le graphène fonctionnalisé par S, ce qui résulte des changements appréciables des charges atomiques qui se déroulent pendant le processus d'adsorption, comme indiqué ci-dessous.

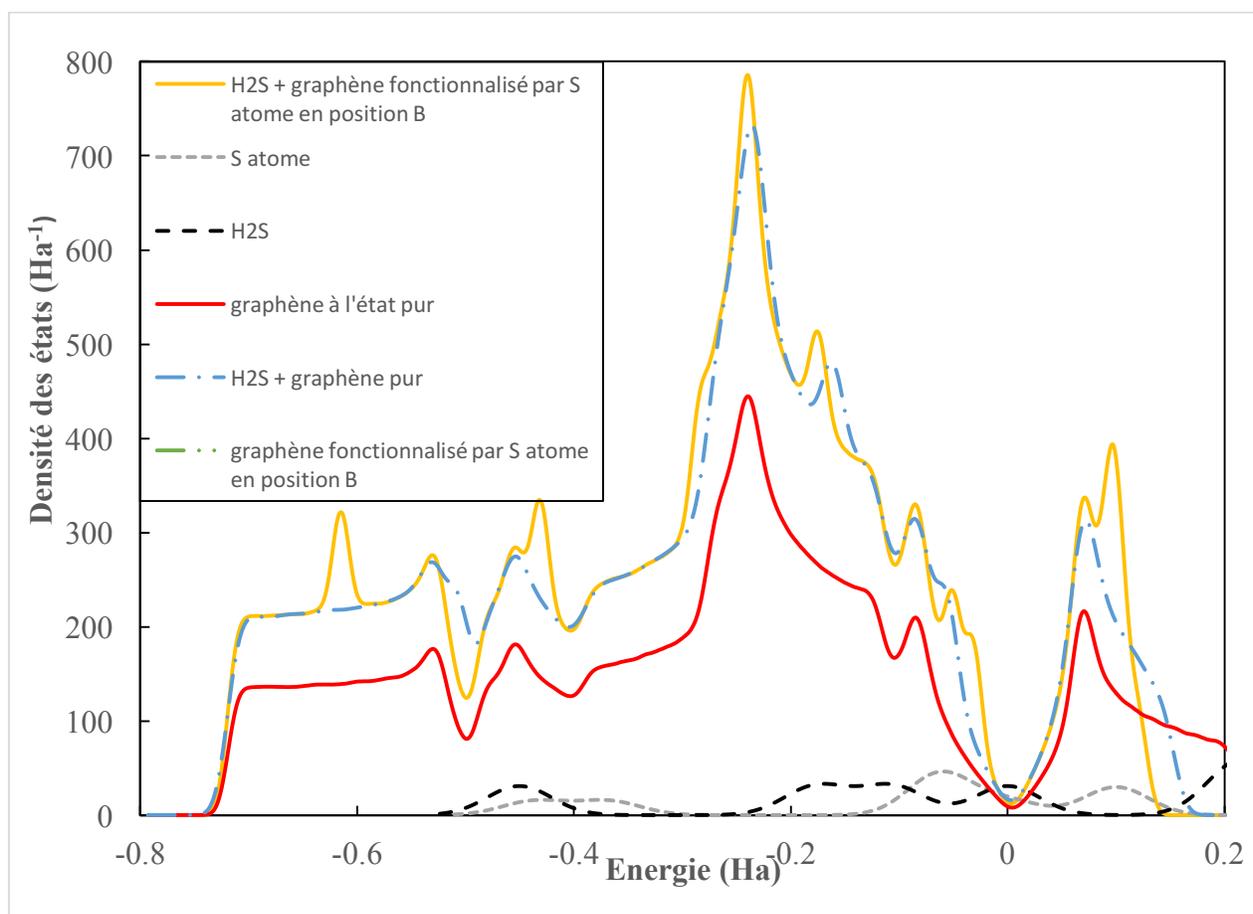


Figure 3.8 : Densité des états pour l'atome S isolé, la molécule H₂S isolé, le graphène, le complexe H₂S / graphène (avec H₂S s'approchant du graphène par son orientation plane et adsorbant sur le site B), le graphène fonctionnalisé par S (avec l'atome S à la B Site) et le complexe H₂S et le graphène fonctionnalisé par S (avec l'atome S au site B et H₂S s'approchant de son orientation plane).

Les charges atomiques et le transfert de charge entre le graphène fonctionnalisé par S et la molécule H₂S ont été calculés dans le cas du graphène fonctionnalisé par S avec l'atome S sur le site B. Avant l'addition de H₂S, l'atome de S lié au graphène avait une charge de -0.199e. Après la formation de H₂S₂, l'atome S, qui a été retiré du graphène, a eu une charge de -0.262e, tandis que l'atome S appartenant initialement à H₂S avait une charge de -0.1224e. Chaque atome d'hydrogène a une charge de +0,203e et une charge de -0.032e a été transféré au graphène. Ces changements dans les charges atomiques résultent de l'interaction chimique entre H₂S et graphène fonctionnalisé par S.

3.3. 6 Adsorption de H₂S sur le graphène dopé par le Soufre (S)

Comme on l'a mentionné précédemment, lors de l'adsorption de H₂S, on observe un flot contenant des espèces H₂S et S sur le graphène avec des défauts de vacance, où l'atome S peut occuper un site vacant sur le graphène. Le graphène dopé par S avec l'atome S qui est présent dans le défaut de vacance est lié à trois atomes de carbone voisins a été utilisé dans ce travail pour comprendre le rôle que l'atome S joue dans cette configuration sur le processus d'adsorption de la molécule H₂S. Cette étude nous permettra de voir si de tels atomes S dopés pourraient être éliminés par H₂S, comme on l'a vu dans la section précédente. En ajoutant l'atome de S dans le défaut de vacance du graphène, une énergie élevée de - 6.860 eV est libérée. Pour étudier l'adsorption de H₂S sur le graphène dopé par Scinq orientations similaires de H₂S ont été considérées comme l'indique la section précédente. La figure 3.9 fournit les structures optimisées des complexes H₂S et le graphène dopé par S.

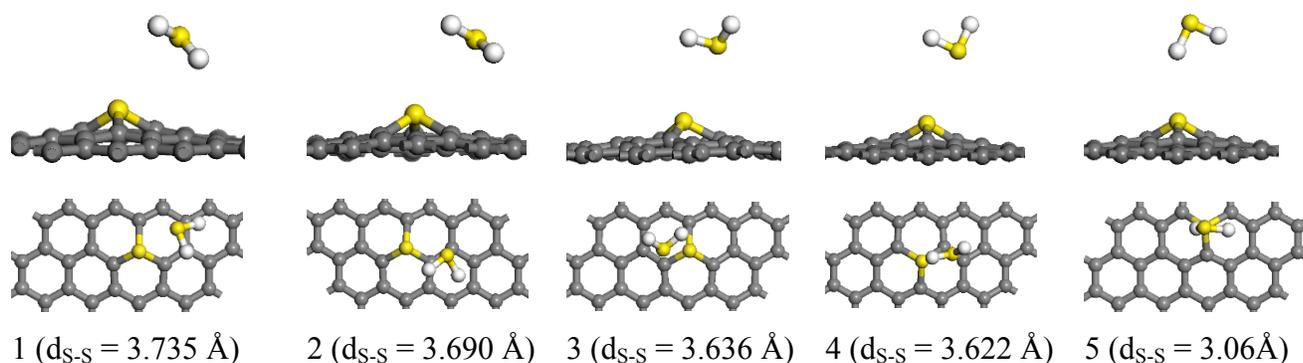
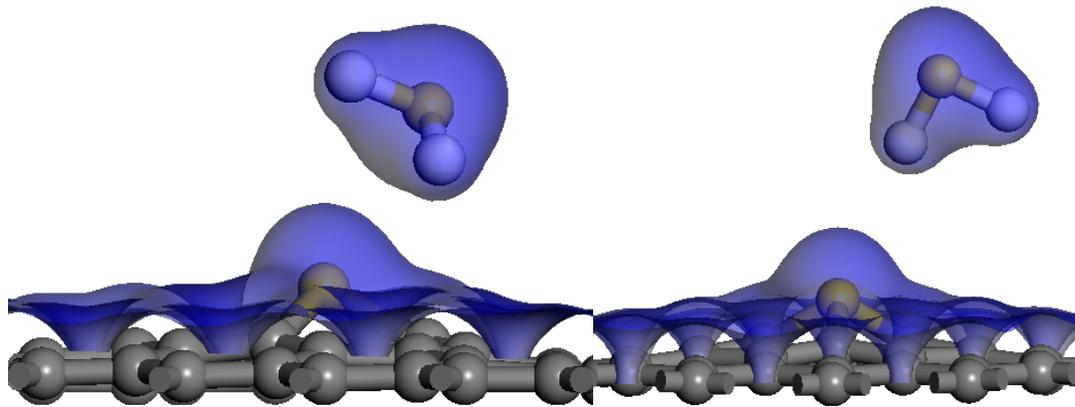


Figure 3.9. Structure optimisée des complexes de graphène dopé au H₂S / S. Les chiffres 1 à 5 correspondent à l'orientation différente de H₂S au-dessus de l'atome S avant l'optimisation (1 : planaire, 2: inverse-V, 3: V, 4 : perpendiculaire et 5: perpendiculaire). La distance entre les deux atomes S (d_{S-S}) est fournie.

Cette Figure 3.9 fournit également la distance entre les deux atomes de S dans des structures optimisées qui variaient entre 3.106 Å et 3.735 Å selon l'orientation de H₂S dans la conjecture initiale. La Figure 3.10 présente le diagramme de densité électronique, où aucun chevauchement orbital n'est visible.



(a) H₂S approchant le graphène dopé S par son orientation planaire

(b) H₂S approchant le graphène dopé S par son orientation perpendiculaire en bas

Figure 3.10 : Placements de densité d'électrons pour la physisorption de H₂S sur le graphène dopé en S.

De toute évidence, H₂S présente une interaction à longue distance avec du graphène dopé par le soufre (S). Ce qui signifie qu'il n'y a pas formation de nouvelles liaisons entre le graphène dopé par S et la molécule H₂S. Comme cela est évident, il n'y a aucun retrait de l'atome de S dopant du graphène au niveau de la vacance par l'adsorption de H₂S. Cela s'explique par la formation d'une forte liaison entre les atomes S et C sur la feuille de graphène.

Le Tableau 3.4 fournit les valeurs de l'énergie d'adsorption (E_{ads}) libérées lors de l'addition de

Tableau 3.4 : Energies d'adsorption (E_{ads}) calculées lors de la physisorption de H₂S sur le graphène dopé par S pour différentes orientations de H₂S

E_{ads} (eV) pour les différentes orientations H ₂ S				
Plane	Inverse-V	V	Perpendicular up	Perpendicular down
-0.420	-0.095	-0.237	-0.107	-0.230

Les valeurs des énergies de liaison variaient entre 0.107 eV à 0.42 eV, avec une énergie d'adsorption moyenne (E_{ads}) qui vaut 0.22 eV. On remarque que l'énergie d'adsorption de H_2S à travers son orientation plane a libéré la plus grande quantité d'énergie ($E_{\text{ads}} = 0.42$ eV) tandis que la forme en V perpendiculaire et inverse ont libéré des énergies très faibles de l'ordre de 0.107 et 0.128 eV respectivement. La gamme des énergies d'adsorption (E_{ads}) dans le cas de l'adsorption H_2S sur le graphène était de 0.093-0.351 eV, avec une valeur moyenne de 0.23 eV. Évidemment, l'atome de S dans le défaut de vacance du graphène a un effet mineur sur l'énergie de physisorption de H_2S . La modification de la structure électronique du graphène dopé par S après l'adsorption de H_2S a également été déterminée.

Avant l'addition de H_2S , l'atome de S sur le graphène avait une charge de $-0.080e$, et les trois atomes de C liés à celui-ci avaient des charges négatives de $-0.076e$, $-0.076e$ et $-0.075e$. Cela a transformé les atomes de C sur le graphène, liés à ces trois atomes de carbone, déficitaires en électrons avec des charges positives de $+0.064e$, $+0.065e$ et $+0.062e$. Après la physisorption de H_2S , l'atome de S sur le graphène a eu une charge de $-0.095e$, et les trois atomes de C liés à celui-ci avaient des charges de $-0.077e$, $-0.073e$ et $-0.079e$. De toute évidence, le transfert de charge négligeable de la molécule H_2S au graphène dopé par S a eu lieu, ce qui justifie encore la faible interaction entre eux avec des changements insignifiants dans leur structure électronique.

Pour étudier les interactions chimiques entre le graphène dopé par S et H_2S , la molécule H_2S a été maintenue près de l'atome de S sur le graphène (avec la distance entre l'atome de S sur le graphène et l'atome le plus proche de H_2S étant de 1.2 Å dans la prévision initiale), et le système moléculaire a été autorisé à subir une optimisation complète (c'est-à-dire pas de contraintes sur les longueurs de liaison).

Dans la géométrie initiale avant l'optimisation, les longueurs de liaison S-H dans la molécule H_2S n'ont pas été modifiées (et étaient égales à 1.356 Å). Au fur et à mesure que l'optimisation progresse, une seule liaison a été formée entre les deux atomes de S et ensuite, un atome de H de H_2S a migré vers l'atome de S lié au graphène pour obtenir une stabilité pour le complexe moléculaire résultant. La Figure 3.11 présente la structure optimisée résultante, où une dissociation partielle de H_2S sur l'atome de S lié au graphène pour former HSSH peut être vue.

Les espèces résultantes HSSH restent liées au graphène par l'un de ses atomes S. Au cours de cette chimisorption, une forte énergie de -1.870 eV est libérée. En outre, la longueur de liaison C-S avant adsorption dans le graphène dopé par S était de 1.758 Å, ce qui a réduit à 1.737 Å lorsque HSSH a été formé. Cela indique que la liaison C-S dans le graphène est devenue plus forte après la chimisorption de H₂S. Dans la molécule HSSH adsorbée, la longueur de liaison S-S était de 2.278 Å. La longueur de liaison S-H dans la molécule H₂S isolée était de 1.356 Å, ce qui passe à 1.433 Å (pour l'atome H près du graphène) et 1.361 Å (pour l'atome H loin du graphène) dans une molécule HSSH après la chimisorption. La variation des charges atomiques pendant la chimisorption de H₂S sur le graphène dopé par S pour former HSSH a également été calculée. Après la chimisorption, l'atome S dans la vacance avait une charge de -0.112e, tandis que les trois carbones directement liés à elles avaient des charges de -0.068e, -0.115 et -0.055e. Les atomes de carbone directement liés à ces trois atomes de carbone étaient déficients en électrons avec des charges variant entre une plage étroite de +0.057e à +0.049e. Un petit transfert de charge d'environ -0.044e a eu lieu de l'atome H au graphène. Des changements remarquables dans la répartition des charges sur le graphène dopé par S ont eu lieu après la chimisorption H₂S (par rapport au graphène S-dopé sans H₂S) qui peut affecter ses propriétés électroniques.

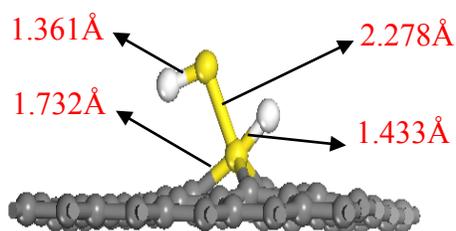


Figure 3.11 : Représente la géométrie optimisée du complexe H₂S/ graphène dopé par S résultant de la chimisorption de H₂S sur le graphène dopé S. Certaines longueurs de liaison sont affichées.

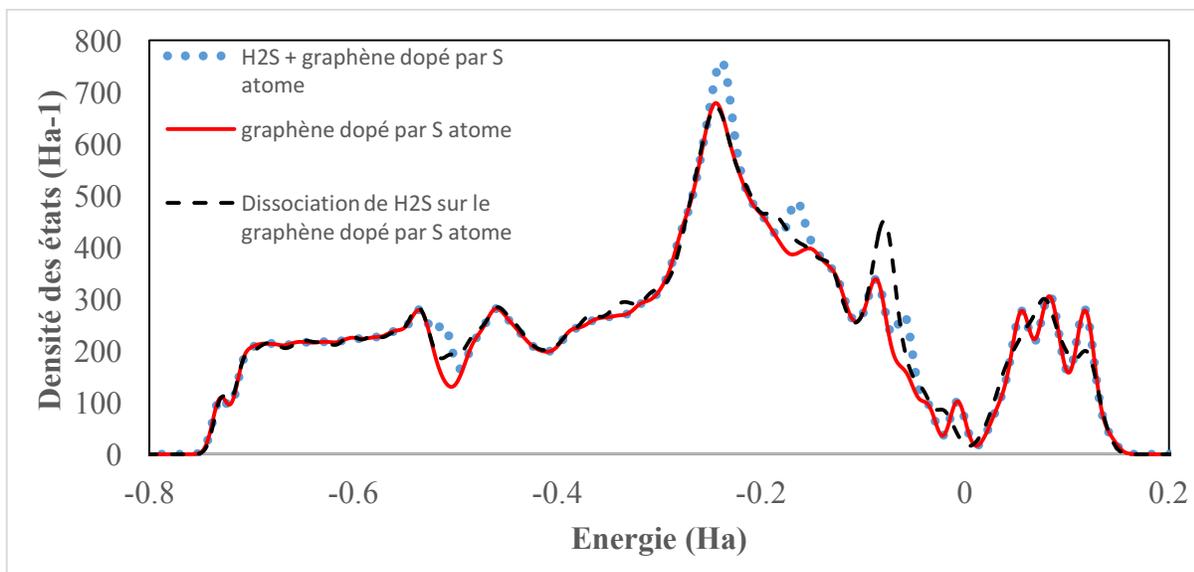


Figure 3.12 : Représente la densité des états du complexe de graphène dopé par S et du complexe H₂S / graphène dopé par S (avec H₂S chimisorbe sur le graphène pour former HSSH). Le complexe de graphène dopé H₂S / S (avec H₂S physisorbe sur le graphène par son orientation plane) et le graphène dopé par S.

Alors que le profil du graphène dopé par S et l'adsorption de H₂S sur le graphène dopé par S se chevauchent presque due à une faible interaction entre la molécule H₂S et le graphène dopé par S. On observe une différence appréciable entre les profils du graphène dopé par S et du complexe H₂S / graphène dopé par S peut être vu à proximité et au-dessus de 0.1 Ha. Leurs différences apparaissent en raison de la variation de la répartition des charges (et donc des propriétés électroniques) sur le graphène résultant de la dissociation de H₂S sur l'atome S lié à la surface du graphène.

3.7 Conclusion

L'effet de la présence de l'atome de soufre(S) sur le graphène sur l'adsorption de H₂S a été étudié en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité des ondes planes. L'énergie d'adsorption, la densité électronique, la densité des états et les charges atomiques ont été utilisées pour étudier la physisorption et la chimisorption de H₂S dans ses différentes orientations en présence de l'atome de S sur le graphène.

Deux types de feuilles de graphène ont été étudiés : (a) le graphène fonctionnalisé par S, où l'atome de S a été ajouté sur le propre graphène au sommet, le pont et les sites creux, et (b) le graphène dopé par S, où l'atome de S a été ajouté au défaut de vacance du graphène.

Pour l'adsorption de H₂S sur le propre graphène au pont et les sites creux (avec tous les atomes de H₂S parallèles à la feuille de graphène), des énergies d'adsorption de -0.350eV et -0.351eV, respectivement, ont été libérées, tandis que les transferts de charge nette entre graphène et H₂S étaient - 0.029e et -0.033e, respectivement.

Ces résultats indiquent une faible physisorption de H₂S sur le graphène. Au cours de l'adsorption de H₂S sur le graphène fonctionnalisé par S, on a observé un mécanisme de nettoyage dans lequel H₂S a éliminé l'atome de S lié au graphène en formant H₂S₂ pour la majorité des orientations H₂S et des sites de graphène. Pour de tels cas, des énergies d'adsorption élevées allant jusqu'à -1.75eV ont été trouvées en raison de la formation de liaison covalente entre S et H₂S.

Pour les orientations de H₂S avec deux atomes H pointant vers le graphène, aucune formation de H₂S₂ n'a été observée, et H₂S s'est avéré faiblement lié au graphène. Lorsque le H₂S a été ajouté au graphène dopé par S, la physisorption et la chimisorption ont été observées en fonction des longueurs de liaison C-S dans le complexe H₂S adsorption sur le graphène dopé par S avant l'optimisation.

Les énergies d'adsorption pendant la physisorption étaient similaires à celles observées lors de l'adsorption de H₂S sur le propre graphène. Cela indique que l'atome de S dans le défaut d'une vacance unique a un effet négligeable sur la physisorption H₂S. Cependant, pendant la chimisorption, on a observé une dissociation partielle de H₂S sur l'atome de S qui a conduit à une formation de HSSH avec la libération d'une forte énergie d'adsorption de -1.870 eV.

Une telle dissociation n'a pas été observée dans le cas du graphène. Ainsi, les atomes de S dans les sites de graphène à une seule vacance peuvent aider à améliorer la capture de H₂S à travers la formation de HSSH à des températures élevées lorsque le fractionnement de H₂S sur le graphène dopé par S est possible.

Références

- [1] M. D. Ganji and N. Danesh, "Adsorption of H₂S molecules by cucurbit [7] uril: an ab initio vdW-DF study," *RSC Advances*, vol. 3, pp. 22031-22038, 2013.
- [2] K. D. Retzer, R. D. Hill, and S. G. Pratt, "Motor vehicle fatalities among oil and gas extraction workers," *Accident Analysis & Prevention*, vol. 51, pp. 168-174, 2013.
- [3] T. L. Thomas, P. Decoufle, and R. Moure-Eraso, "Mortality among workers employed in petroleum refining and petrochemical plants," *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 22, p. 97&hyphen, 1980.
- [4] R. Lewis, A. Schnatter, I. Drummond, N. Murray, F. Thompson, A. Katz, G. Jorgensen, M. Nicolich, D. Dahlman, and G. Theriault, "Mortality and cancer morbidity in a cohort of Canadian petroleum workers," *Occupational and environmental medicine*, vol. 60, pp. 918-928, 2003.
- [5] J. Guo, Y. Luo, A. C. Lua, R.-A. Chi, Y.-I. Chen, X.-T. Bao, and S.-X. Xiang, "Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell," *Carbon*, vol. 45, pp. 330-336, 2007.
- [6] A. Piéplu, O. Saur, J.-C. Lavalley, O. Legendre, and C. Nédez, "Claus catalysis and H₂S selective oxidation," *Catalysis Reviews*, vol. 40, pp. 409-450, 1998.
- [7] T. K. Ghosh and E. L. Tollefson, "A continuous process for recovery of sulfur from natural gas containing low concentrations of hydrogen sulfide," *The Canadian journal of chemical engineering*, vol. 64, pp. 960-968, 1986.
- [8] L. Chen, J. Huang, and C. L. Yang, "Absorption of H₂S in NaOCl caustic aqueous solution," *Environmental progress*, vol. 20, pp. 175-181, 2001.
- [9] H. H. Cox and M. A. Deshusses, "Co-treatment of H₂S and toluene in a biotrickling filter," *Chemical Engineering Journal*, vol. 87, pp. 101-110, 2002.
- [10] D. Gabriel and M. A. Deshusses, "Retrofitting existing chemical scrubbers to biotrickling filters for H₂S emission control," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 100, pp. 6308-6312, 2003.
- [11] R. Yan, T. Chin, Y. L. Ng, H. Duan, D. T. Liang, and J. H. Tay, "Influence of surface properties on the mechanism of H₂S removal by alkaline activated carbons," *Environmental science & technology*, vol. 38, pp. 316-323, 2004.
- [12] X. Ma, X. Wang, and C. Song, "'Molecular basket' sorbents for separation of CO₂ and H₂S from various gas streams," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 5777-5783, 2009.

- [13] H. Ter Maat, J. Hogendoorn, and G. Versteeg, "The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent: Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions," *Separation and purification technology*, vol. 43, pp. 183-197, 2005.
- [14] P. Abufager, P. Lustemberg, C. Crespos, and H. Busnengo, "DFT study of dissociative adsorption of hydrogen sulfide on Cu (111) and Au (111)," *Langmuir*, vol. 24, pp. 14022-14026, 2008.
- [15] M. J. Spencer, N. Todorova, and I. Yarovsky, "H₂S dissociation on the Fe (100) surface: An ab initio molecular dynamics study," *Surface Science*, vol. 602, pp. 1547-1553, 2008.
- [16] A. Travert, O. Manoilova, A. Tsyganenko, F. Maugé, and J. Lavalley, "Effect of hydrogen sulfide and methanethiol adsorption on acidic properties of metal oxides: an infrared study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, pp. 1350-1362, 2002.
- [17] J. Rodriguez, T. Jirsak, M. Pérez, S. Chaturvedi, M. Kuhn, L. González, and A. Maiti, "Studies on the Behavior of Mixed-Metal Oxides and Desulfurization: Reaction of H₂S and SO₂ with Cr₂O₃ (0001), MgO (100), and Cr_xMg_{1-x}O (100)," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 122, pp. 12362-12370, 2000.
- [18] J. A. Rodriguez and A. Maiti, "Adsorption and decomposition of H₂S on MgO (100), NiMgO (100), and ZnO (0001) surfaces: a first-principles density functional study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, pp. 3630-3638, 2000.
- [19] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, and G. D. Weireld, "Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53 (Al, Cr, Fe), MIL-47 (V), MIL-100 (Cr), and MIL-101 (Cr) metal-organic frameworks at room temperature," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, pp. 8775-8777, 2009.
- [20] A. Deo, I. Dalla Lana, and H. Habgood, "Infrared studies of the adsorption and surface reactions of hydrogen sulfide and sulfur dioxide on some aluminas and zeolites," *Journal of Catalysis*, vol. 21, pp. 270-281, 1971.
- [21] C. L. Garcia and J. A. Lercher, "Adsorption of hydrogen sulfide on ZSM 5 zeolites," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, pp. 2230-2235, 1992.
- [22] S. Mubeen, T. Zhang, N. Chartuprayoon, Y. Rheem, A. Mulchandani, N. V. Myung, and M. A. Deshusses, "Sensitive detection of H₂S using gold nanoparticle decorated single-walled carbon nanotubes," *Analytical chemistry*, vol. 82, pp. 250-257, 2009.
- [23] J.-H. Tsai, F.-T. Jeng, and H.-L. Chiang, "Removal of H₂S from exhaust gas by use of alkaline activated carbon," *Adsorption*, vol. 7, pp. 357-366, 2001.
- [24] T. J. Bandoz, "On the adsorption/oxidation of hydrogen sulfide on activated carbons at ambient temperatures," *Journal of colloid and Interface Science*, vol. 246, pp. 1-20, 2002.
- [25] R. Yan, D. T. Liang, L. Tsen, and J. H. Tay, "Kinetics and mechanisms of H₂S adsorption by alkaline activated carbon," *Environmental science & technology*, vol. 36, pp. 4460-4466, 2002.

- [26] A. Kaliva and J. Smith, "Oxidation of low concentrations of hydrogen sulfide by air on a fixed activated carbon bed," *The Canadian journal of chemical engineering*, vol. 61, pp. 208-212, 1983.
- [27] J. C. Aguila, H. H. Coccoletzi, and G. H. Coccoletzi, "A theoretical analysis of the role of defects in the adsorption of hydrogen sulfide on graphene," *AIP Advances*, vol. 3, p. 032118, 2013.
- [28] S. Wang, H. Sun, H.-M. Ang, and M. Tadé, "Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials," *Chemical Engineering Journal*, vol. 226, pp. 336-347, 2013.
- [29] D. Adinata, W. M. A. W. Daud, and M. K. Aroua, "Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 ," *Bioresource Technology*, vol. 98, pp. 145-149, 2007.
- [30] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, and Y. K. Gun'Ko, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 563-568, 2008.
- [31] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, and H. Dai, "Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films," *Nature nanotechnology*, vol. 3, pp. 538-542, 2008.
- [32] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature materials*, vol. 6, pp. 183-191, 2007.
- [33] E. Ashori, F. Nazari, and F. Illas, "Adsorption of H_2S on carbonaceous materials of different dimensionality," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 6610-6619, 2014.
- [34] Y. Chen, X.-C. Yang, Y.-J. Liu, J.-X. Zhao, Q.-H. Cai, and X.-Z. Wang, "Can Si-doped graphene activate or dissociate O_2 molecule?," *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 39, pp. 126-132, 2013.
- [35] F. Mohammadzadeh, M. Jahanshahi, and A. Rashidi, "Preparation of nanosensors based on organic functionalized MWCNT for H_2S detection," *Applied Surface Science*, vol. 259, pp. 159-165, 2012.
- [36] F. Schedin, A. Geim, S. Morozov, E. Hill, P. Blake, M. Katsnelson, and K. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature materials*, vol. 6, pp. 652-655, 2007.
- [37] Y. Tang, Z. Yang, X. Dai, D. Ma, and Z. Fu, "Formation, stabilities, and electronic and catalytic performance of platinum catalyst supported on non-metal-doped graphene," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 5258-5268, 2013.

- [38] M. Ganji, N. Sharifi, and M. G. Ahangari, "Adsorption of H₂S molecules on non-carbonic and decorated carbonic graphenes: A van der Waals density functional study," *Computational Materials Science*, vol. 92, pp. 127-134, 2014.
- [39] Y.-H. Zhang, L.-F. Han, Y.-H. Xiao, D.-Z. Jia, Z.-H. Guo, and F. Li, "Understanding dopant and defect effect on H₂S sensing performances of graphene: A first-principles study," *Computational Materials Science*, vol. 69, pp. 222-228, 2013.
- [40] M. D. Ganji, N. Sharifi, M. Ardjmand, and M. G. Ahangari, "Pt-decorated graphene as superior media for H₂S adsorption: A first-principles study," *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 697-704, 2012.
- [41] H.-P. Zhang, X.-G. Luo, H.-T. Song, X.-Y. Lin, X. Lu, and Y. Tang, "DFT study of adsorption and dissociation behavior of H₂S on Fe-doped graphene," *Applied Surface Science*, vol. 317, pp. 511-516, 2014.
- [42] E. Ashori, F. Nazari, and F. Illas, "Adsorption of H₂S on carbonaceous materials of different dimensionality," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 6610-6619, 2014.
- [43] J. Castellanos Aguila, H. H. Coccoletzi, and G. H. Coccoletzi, "A theoretical analysis of the role of defects in the adsorption of hydrogen sulfide on graphene," *AIP Advances*, vol. 3, p. 2118, 2013.
- [44] D. Borisova, V. Antonov, and A. Proykova, "Hydrogen sulfide adsorption on a defective graphene," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 113, pp. 786-791, 2013.
- [45] V. I. Hegde, S. N. Shirodkar, N. Tit, U. V. Waghmare, and Z. H. Yamani, "First principles analysis of graphene and its ability to maintain long-ranged interaction with H₂S," *Surface Science*, vol. 621, pp. 168-174, 2014.
- [46] X. Qin, Q. Y. Meng, and Y. F. Gao, "Ag Supported Si-Doped Graphene for Hydrogen Sulphide Detection: A First-Principles Investigation," in *Advanced Materials Research*, 2013, pp. 37-40.
- [47] Y.-H. Zhang, L.-F. Han, Y.-H. Xiao, D.-Z. Jia, Z.-H. Guo, and F. Li, "Understanding dopant and defect effect on H₂S sensing performances of graphene: A first-principles study," *Computational Materials Science*, vol. 69, pp. 222-228, 2013.
- [48] M. D. Ganji, N. Sharifi, M. Ardjmand, and M. G. Ahangari, "Pt-decorated graphene as superior media for H₂S adsorption: A first-principles study," *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 697-704, 2012.
- [49] A. H. Reshak and S. Auluck, "Linear and nonlinear optical susceptibilities of bilayer graphene," *Materials Express*, vol. 4, pp. 508-520, 2014.
- [50] A. Reshak, S. A. Khan, and S. Auluck, "Thermoelectric properties of a single graphene sheet and its derivatives," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 2, pp. 2346-2352, 2014.

- [51] A. Reshak, "Thermoelectric properties of fully hydrogenated graphene: Semi-classical Boltzmann theory," *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 225104, 2015.
- [52] A. Reshak and S. Auluck, "Adsorbing H₂S onto a single graphene sheet: A possible gas sensor," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 103702, 2014.
- [53] A. Reshak and S. Auluck, "Electronic and optical properties of chair-like and boat-like graphane," *RSC Advances*, vol. 4, pp. 37411-37418, 2014.
- [54] M. Berahman, M. Sheikhi, A. Zarifkar, R. Gebauer, M. Taheri, and M. Asad, "H₂S Gas Sensor Based on Thin Film Graphene Nanoribbons Decorated with Copper: A First Principles Study," in *Ultrafine Grained and Nano-Structured Materials, Tehran, Iran*, 2013.
- [55] Q. Zhou, L. Yuan, X. Yang, Z. Fu, Y. Tang, C. Wang, and H. Zhang, "DFT study of formaldehyde adsorption on vacancy defected graphene doped with B, N, and S," *Chemical Physics*, vol. 440, pp. 80-86, 2014.
- [56] B. Delley, "From molecules to solids with the DMol³ approach," *The Journal of chemical physics*, vol. 113, pp. 7756-7764, 2000.
- [57] L. Wang, "Adsorption of formaldehyde (HCOH) molecule on the SiC sheet: A first-principles study," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 6688-6691, 2012.
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, p. 3865, 1996.
- [59] J. P. Perdew, J. Chevary, S. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. Singh, and C. Fiolhais, "Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation," *Physical Review B*, vol. 46, p. 6671, 1992.
- [60] P. Durand and J.-C. Barthelat, "A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids," *Theoretica chimica acta*, vol. 38, pp. 283-302, 1975.
- [61] X. Qin, Q. Meng, and W. Zhao, "Effects of Stone–Wales defect upon adsorption of formaldehyde on graphene sheet with or without Al dopant: a first principle study," *Surface Science*, vol. 605, pp. 930-933, 2011.
- [62] S. Noorizadeh and E. Shakerzadeh, "Formaldehyde adsorption on pristine, Al-doped and mono-vacancy defected boron nitride nanosheets: A first principles study," *Computational Materials Science*, vol. 56, pp. 122-130, 2012.
- [63] P. Jurečka, J. Černý, P. Hobza, and D. R. Salahub, "Density functional theory augmented with an empirical dispersion term. Interaction energies and geometries of 80 noncovalent complexes compared with ab initio quantum mechanics calculations," *Journal of Computational Chemistry*, vol. 28, pp. 555-569, 2007.

- [64] S. Grimme, J. Antony, T. Schwabe, and C. Mück-Lichtenfeld, "Density functional theory with dispersion corrections for supramolecular structures, aggregates, and complexes of (bio) organic molecules," *Organic & Biomolecular Chemistry*, vol. 5, pp. 741-758, 2007.
- [65] A. Tkatchenko and M. Scheffler, "Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data," *Physical review letters*, vol. 102, p. 073005, 2009.
- [66] G. Davydyuk, O. Y. Khyzhun, A. Reshak, H. Kamarudin, G. Myronchuk, S. Danylchuk, A. O. Fedorchuk, L. Piskach, M. Y. Mozolyuk, and O. Parasyuk, "Photoelectrical properties and the electronic structure of $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.25$) single crystalline alloys," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 6965-6972, 2013.
- [67] A. Reshak, Y. Kogut, A. Fedorchuk, O. Zamuruyeva, G. Myronchuk, O. Parasyuk, H. Kamarudin, S. Auluck, K. Plucinski, and J. Bila, "Linear, non-linear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of the mixed crystals $Ag_{0.5}Pb_{1.75}Ge(S_{1-x}Se_x)_4$: experiment and theory," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 18979-18986, 2013.
- [68] A. H. Reshak, D. Stys, S. Auluck, and I. Kityk, "Dispersion of linear and nonlinear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of 3-methyl-4-phenyl-5-(2-pyridyl)-1, 2, 4-triazole," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, pp. 2945-2952, 2011.
- [69] A. Reshak, "Ab initio study of TaON, an active photocatalyst under visible light irradiation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 10558-10565, 2014.
- [70] R. Zhang, H. Liu, J. Li, L. Ling, and B. Wang, "A mechanistic study of H_2S adsorption and dissociation on Cu_2O (111) surfaces: thermochemistry, reaction barrier," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 9932-9943, 2012.
- [71] R. S. Ruoff, D. Qian, and W. K. Liu, "Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements," *Comptes Rendus Physique*, vol. 4, pp. 993-1008, 2003.
- [72] J. P. Lu, "Elastic properties of single and multilayered nanotubes," *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 58, pp. 1649-1652, 1997.
- [73] A. C. Neto, F. Guinea, N. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, "The electronic properties of graphene," *Reviews of modern physics*, vol. 81, p. 109, 2009.
- [74] R. L. Mills, *The grand unified theory of classical physics*: Blacklight Power, 2008.
- [75] P. V. Medeiros, F. de Brito Mota, A. J. Mascarenhas, and C. M. de Castilho, "Adsorption of monovalent metal atoms on graphene: a theoretical approach," *Nanotechnology*, vol. 21, p. 115701, 2010.
- [76] H. Shin, S. Kang, J. Koo, H. Lee, J. Kim, and Y. Kwon, "Cohesion energetics of carbon allotropes: Quantum Monte Carlo study," *The Journal of chemical physics*, vol. 140, p. 114702, 2014.

- [77] Y. Zhou, X. T. Zu, F. Gao, H. Xiao, and H. Lv, "Electronic and magnetic properties of graphene absorbed with S atom: A first-principles study," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 104311, 2009.
- [78] K. Nakada and A. Ishii, "DFT calculation for adatom adsorption on graphene," *Graphene Simulation, open access book edited by Jian Ru Gong, ISBN*, pp. 978-953, 2011.
- [79] V. I. Hegde, S. N. Shirodkar, N. Tit, U. V. Waghmare, and Z. H. Yamani, "First principles analysis of graphene and its ability to maintain long-ranged interaction with H₂S," *Surface Science*, vol. 621, pp. 168-174, 2014.

Chapitre 4 : L'étude théorique de l'adsorption et de la dissociation de H₂S sur le graphène dopé par le radical NH : par la méthode DFT

4.1 Introduction

L'élimination des gaz toxiques provenant des activités humaines a attiré avec beaucoup d'intérêt la communauté scientifique au cours de ces dernières décennies en raison des conséquences liées à la santé et le taux de production de gaz toxiques via les activités industrielles. Les impacts irréversibles des empreintes écologiques des ressources mondiales ont également incité à l'adoption de nouvelles politiques et des lois environnementales ; en particulier la politique d'émission zéro administrée par l'Environmental Protection Agency des états (US).

Outre les effets environnementaux qui prévalent, il y a une préoccupation croissante concernant la probabilité d'une émission accidentelle de gaz nocifs dans des espaces confinés qui peuvent avoir un effet négatif sur la vie des êtres humains. Parmi ces gaz toxiques, le sulfure d'hydrogène (H₂S) est l'un des plus dangereux en raison de sa mauvaise odeur qui affecte la santé humaine [1], en particulier le système nerveux [2, 3].

Le sulfure d'hydrogène (H₂S) est un gaz corrosif facilement trouvé dans le gaz naturel brut et dans les flux de gaz provenant des usines de traitement de l'huile où les atomes de soufre sont présents dans les flux de gaz résiduels des usines pétrochimiques, des gazéificateurs de charbon de l'industrie du papier et des fermenteurs de la biomasse [4].

Les unités d'édulcoration d'amine sont utilisées dans le traitement des gaz naturels bruts contenant une forte concentration de gaz acide (par exemple CO₂ et H₂S) ; le gaz naturel est facilement séparé de ces gaz acides et le H₂S est éliminé en raison de l'affinité naturelle de l'amine pour le sulfure d'hydrogène.

Par la suite, le traitement de Claus a permis de convertir H₂S en soufre élémentaire et de l'eau. Alors que le processus de Claus est très efficace pour retracer le soufre contenu dans la molécule H₂S, mais aussi le flux de gaz d'évolution de ce processus contient des traces de H₂S.

De plus, la combustion de gaz contenant H₂S n'est pas souhaitée en raison de la formation de produits hautement corrosifs tels que SO₂, CS₂ et H₂SO₄ [5].

Par conséquent, un certain nombre de technologies physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour contrôler la pollution créée par H_2S [6-9]. Parmi ces méthodes, le processus d'adsorption est largement utilisé et est considéré comme une opération simple et facile car il peut éliminer efficacement différents types de polluants de l'environnement [10].

Actuellement, divers matériaux poreux ont été utilisés comme absorbants pour le H_2S , tels que le charbon actif, [11, 12], les argiles à piliers [13], les zéolites [14], les surfaces métalliques [15-19], les oxydes méso poreux [20], les polymères et les cadres métal-organiques [21]. Ces derniers ont montré une efficacité variable pour éliminer les polluants toxiques de l'air, de l'eau et du sol [22]. Cependant, la présence d'humidité dans les courants de gaz contenant H_2S réduit l'affinité des zéolites pour l'élimination de H_2S .

D'autre part, les matériaux à base de carbone, comme le carbone activé [23, 24], les carbones nanotubes [25, 26] et le graphène [27, 28], continuent à afficher une efficacité et une aptitude fiable en tant qu'adsorbants et comme support de catalyseur. Parmi eux, le graphène, une monocouche plate d'atomes de carbone disposée dans une structure hexagonale, a stimulé de nombreuses activités de recherche en raison de ses propriétés électroniques, optiques et mécaniques intéressantes [29, 30]. Le graphène a récemment attiré une attention particulière en tant qu'additif pour le H_2S en raison du fait que ses propriétés chimiques peuvent être modifiées par l'introduction d'autres atomes ou molécules comme indiqué dans [31-33].

Dans notre étude précédente [34], nous avons signalé que l'atome S dans les défauts de vacance individuelle peut améliorer la capture de H_2S sur le graphène. En outre, d'autres études ont prédit que les oxydes de graphène (GO), dans lesquels le graphène est modifié par un groupe fonctionnel l'oxygène, ont montré une nouvelle classe de matériau à base de carbone pour l'adsorption H_2S et NH_3 comme indiqué dans les références [35, 36].

La modification du graphène avec l'ammoniac (NH_3) et les groupements amines (NH) ont de l'importance pour la manipulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux. En utilisant la théorie fonctionnelle de la densité, Denis [37] a prédit que le graphène dopé de radical groupement amine (NH) peut avoir différents écarts de bande en fonction de la concentration de NH sur le graphène.

Il est également rapporté dans la littérature [38] que la substitution de l'atome de C par le radical NH dans un anneau hexagonal provoque un dopage plus efficace du graphène que la réaction similaire dans le cycle pentagonal observé à 400.2 eV [39] Giapis et Collaborateur [40] a prétendu que l'ajout de radical NH au graphène a provoqué la rupture des liaisons C-C.

Nous avons également prédit que le graphène dopé par NH peut stabiliser la désorption de l'atome de Pd à partir de la surface du graphène [41]. En dépit de l'interaction intéressante que les radicales amines (NH) ont sur le graphène, une étude théorique sur le processus d'adsorption de H₂S sur le graphène dopé par le radical NH n'a pas été étudiée.

Par conséquent, il est important d'étudier le mécanisme d'adsorption détaillé de H₂S sur le graphène dopé par le radical NH. Dans ce travail, en utilisant des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité, nous analyserons l'adsorption et la dissociation de la molécule de H₂S sur le graphène dopé par NH (GNH). En outre, les changements dans la structure électronique du graphène dopé par NH (GNH) lors de l'adsorption H₂S seront aussi étudiés.

4.2 Méthode numérique

L'interaction de la molécule H₂S avec le graphène dopé par la fonction amine (NH) a été étudiée par des calculs DFT en utilisant le paquet Dmol3 [42]. Pour tenir compte de l'effet de corrélation des échanges de l'interaction électron-électron, on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) avec la fonctionnalité de Perdew et Wang [43]. Le pseudo potentiel semi-core a été choisi pour représenter les électrons de noyau en tant que potentiel efficace unique [44, 45].

On a utilisé le double ensemble de polarisation numérique (DNP), ce qui est comparable à la base 6-31G (d, p), et cet ensemble a montré des prédictions précises des énergies d'adsorption ont été reportées dans la littérature [46].

La polarisation de spin a été autorisée dans tous les calculs. Pour tenir compte des interactions faibles dans les systèmes neutres, la correction de dispersion dans DFT proposée par Tkatchenko et Scheffler (appelée correction DFT-D dans la méthode OBS) [47] a été utilisée.

Il calcule les forces agissant sur les atomes et le stress dans une cellule unitaire, et fournit également des estimations raisonnables des structures moléculaires, des modules en vrac et des énergies cohésives de matériaux faiblement liés.

Dans les calculs, une coupure d'orbitale globale de 4.5 Å a été utilisée. Pour l'optimisation de la géométrie, les critères de convergence appliqués sur les forces, l'énergie et le déplacement ont été fixés à 2×10^{-5} Ha, 0.002 Ha / Å et 0.001 Å respectivement. Pour modéliser les feuilles de graphène, une super cellule de 4×4 contenant 32 atomes ayant des conditions aux limites périodiques le long des axes x et y a été adoptée. Les paramètres de réseau optimisés de la super cellule étaient de $a = b = 9.840$ Å et $c = 15$ Å (où a et b sont les distances dans le plan du graphène, et c'est la distance entre deux feuilles adjacentes de graphène pour éviter toute interaction entre les périodiques images). Nous avons utilisé une cellule cubique de 15 Å pour calculer l'énergie d'un radical NH isolé. Pour déterminer l'énergie d'activation pour le chemin de réaction, un état de transition (TS) reliant deux structures stables à travers un chemin d'énergie minimum a été examiné en fonction de la méthode de transit synchrone linéaire (LST) et quadratique (QST) [48].

Dans cette méthode, la maximisation LST a été effectuée suivie de la minimisation de l'énergie dans la direction qui se conjugue à la voie de réaction pour obtenir un TS approximatif. La transition state approximatif a été utilisé pour effectuer la maximisation de la QST, suivi d'une autre minimisation du gradient conjugué. Le cycle a été répété jusqu'à ce qu'un point stationnaire soit trouvé. L'énergie de réaction ($E_{\text{réaction}}$) et l'énergie d'activation (E_a) sont définies respectivement par les équations mathématiques 4.1 et 4.2:

$$E_{\text{réaction}} = E_{(P)} - E_{(R)} \quad (4.1)$$

$$E_a = E_{(TS)} - E_{(R)} \quad (4.2)$$

Où $E_{(P)}$ est l'énergie du produit de chaque réaction, $E_{(R)}$ est l'énergie du réactif dans chaque réaction, et $E_{(TS)}$ est l'énergie de l'état de transition dans chaque réaction élémentaire. Pour évaluer l'interaction de la molécule H_2S avec le graphène dopé par NH (GNH), les énergies de liaison $E_{(b)}$ sont calculées par l'équation 4.3

$E_b = E_{(GNH-M)} - E_{(GNH)} - E_{(M)}$ (4.3) où $E_{(GNH)}$ et $E_{(M)}$ sont les énergies totales du GNH composite isolé et de la molécule H_2S libre, respectivement, et $E_{(GNH-M)}$ est l'énergie totale du complexe formé après l'adsorption de la molécule H_2S sur le composite GNH.

Notons que les énergies de liaison positives correspondent à une réaction endothermique pour l'adsorption et la dissociation de H_2S sur le complexe GNH.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 L'interaction de la molécule H₂S avec du graphène dopé par la fonction amine NH (GNH) complexe.

Dans notre étude précédente rapportée dans la référence [34], des interactions faibles ont été observées dans la plupart des cas lorsque la molécule H₂S interagit avec la feuille de graphène avec des énergies de liaison E_b variant entre -0.090eV à -0.351eV . Par conséquent, afin d'améliorer l'interaction entre la feuille de graphène et la molécule H₂S, des postes vacantes actives doivent être créées comme l'ont rapporté dans les références [35, 36], où l'oxygène et l'hydroxyle sont utilisés comme sites actifs sur le graphène et l'oxyde de graphite. En se basant sur la similarité de la structure électronique de l'oxygène ([He] 2s² 2p⁴) et de l'azote ([He] 2s² 2p³), il est important de réaliser une étude théorique détaillée sur le mécanisme d'adsorption de H₂S sur le graphène dopé par NH (GNH) au moyen de la théorie de la DFT. Pour avoir une compréhension claire de l'adsorption et des processus de dissociation de la molécule H₂S sur le complexe GNH, nous devons déterminer l'interaction entre la molécule H₂S et le site d'adsorption préférentielle du radical SH sur le complexe GNH en considérant différents sites d'adsorption comme le montre la Figure 4.1.

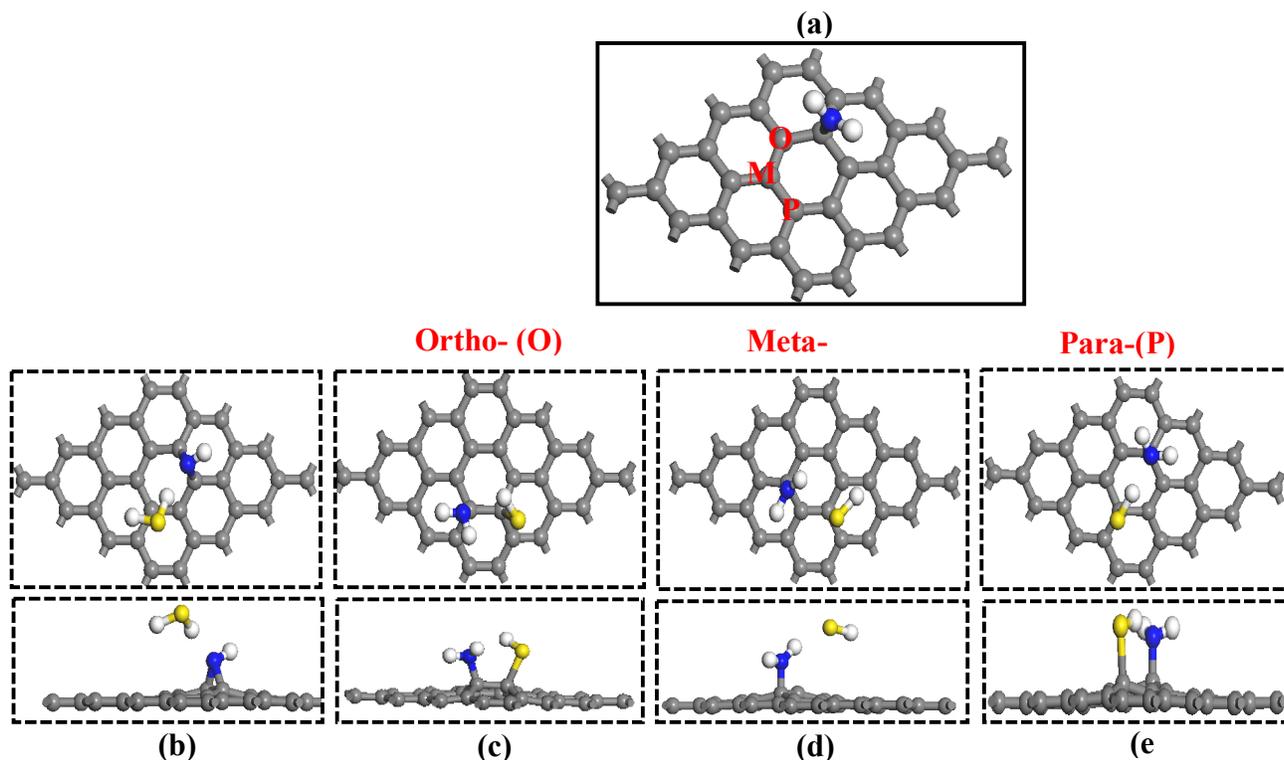


Figure 4.1 : Représente les vues en haut et latérales des structures géométriques optimisées montrant l'interaction de la molécule H_2S sur GNH et le radical SH chimisorbé aux positions ortho (c), méta (d) et para (e). Les boules bleue, grise, jaune et blanche représentent respectivement les atomes N, C, S et H.

Dans la Figure 4.1, le cas **a** représenté les différents sites d'adsorption du radical SH sur le complexe GNH_2 , où GNH_2 représente le produit final après le premier transfert H de la molécule H_2S au complexe GNH alors que les symboles O, M et P représentent les positions ortho, méta et para avec rapport au groupement fonctionnel NH_2 sur la feuille de graphène.

Les modèles postérieurs (**b** à **e**) désignent des structures optimisées d'adsorption de la molécule H_2S sur le complexe GNH : ($H_2S + GNH$) (**b**), le radical SH chimisorbé à la position ortho (**c**) ($SH-O-GNH_2$), méta (**d**) position ($SH-M-GNH_2$) et à la position para (**e**) ($SH-P-GNH_2$), respectivement, après transfert H de H_2S pour donner naissance au complexe GNH_2 . Les résultats correspondants de l'adsorption et de la dissociation partielle de H_2S sont résumés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Regroupel'énergie de liaison calculée (E_b) et les paramètres d'équilibre : d_{S-C} / Å et d_{H-N} / Å représentent la distance la plus courte entre l'atome C de la feuille de graphène et l'atome le plus proche de la molécule H_2S et la distance entre l'atome N et l'atome H le plus proche des espèces chimiques H_2S et SH respectivement.

Structures	Adsorbé	E_b /eV	d_{S-C} /Å	d_{H-N} /Å	HOMO/eV	LUMO/eV	E_g /eV
H_2S+GNH	H_2S	-0.148	3.855	2.225	-0.2221	-0.1418	0.080
SH-O- GNH ₂	SH	0.210	1.960	2.416	-0.2204	-0.1473	0.073
SH-P- GNH ₂	SH	0.151	1.986	3.499	-0.2152	-0.1454	0.069
DFT-D correction							
H_2S+GNH	H_2S	-0.448	3.646	2.081	-0.2179	-0.1456	0.072
SH-O- GNH ₂	SH	-0.175	1.961	2.045	-0.2203	-0.1473	0.073
SH-P- GNH ₂	SH	-0.225	1.984	3.499	-0.2154	-0.1452	0.070

Nous avons également calculé HOMO, LUMO et l'écart de la bande interdite (E_g) dans chaque cas.

Le Tableau 4.1 Représente les énergies de liaison (B_e) de la molécule H_2S et sa dissociation partielle sur le complexe GNH et leurs paramètres d'équilibre (la distance la plus courte entre l'atome S et l'atome C le plus proche du composite GNH, (d_{S-C}) et la plus proche distance entre l'atome H de la molécule H_2S et l'atome N du composite GNH) (d_{H-N}). Nous avons calculé également les énergies de l'orbital moléculaire occupé le plus haut en énergie (E_{HOMO}) et l'orbital moléculaire inoccupé le plus bas en énergie (E_{LUMO}) et l'épaisseur de la bande d'énergie (E_g) qui est défini comme suit $E_{(g)} = (E_{(LUMO)} - E_{(HOMO)})$. Nos résultats qui se trouvent dans le Tableau 4.1 prédisent que l'interaction de la molécule H_2S avec le complexe GNH est une interaction faible qui se déroule dans la phase gazeuse à une distance d'équilibre $d_{H-N} = 2.225$ Å et $d_{S-C} / \text{Å} = 3.032$ Å avec une énergie de liaison de -0.148eV. Ces résultats sont similaires par rapport aux études précédentes rapportées dans la référence [35] ou la distance la plus proche entre l'atome d'oxygène (O) et l'atome d'hydrogène (H) de la molécule H_2S est de 2.150 Å.

Ces résultats ont montré que le radical NH constitue un site actif pour l'adsorption de la molécule H₂S sur le composite GNH. Nous avons également calculé $E_{\text{(HOMO)}} = -0.2221$ eV, $E_{\text{(LUMO)}} = -0.1418$ eV et $E_{\text{(g)}} = 0.080$ eV. Par conséquent, notre prédiction sur la dissociation partielle de la molécule H₂S sur le composite GNH est éminente. C'est pourquoi dans la partie suivante nous concentrerons sur la dissociation partielle de la molécule H₂S sur le composite GNH. La chimisorption du radical SH a été effectuée sur différents sites d'adsorption sur le complexe GNH₂ comme l'a montré la Figure 4.1, où le complexe GNH₂ est le produit final obtenu après le premier transfert H de la molécule H₂S au complexe GNH. Les résultats calculés dans le Tableau 4.1 montrent que la chimisorption de SH sur la position ortho est plus favorable avec une distance d'équilibre entre l'atome de soufre et l'atome de carbone le plus proche est de $d_{\text{S-C}} = 1.960$ Å. Nous avons aussi calculé la distance entre l'atome H du radical SH et de l'atome N du complexe GNH₂ est $d_{\text{N-H}} = 2.416$ Å, avec $E_{\text{HOMO}} = -0.2204$ eV, $E_{\text{LUMO}} = -0.1473$ eV et $E_{\text{(g)}} = 0.073$ eV. En outre, l'énergie de liaison pour la position para est de $E_b = 0.151$ eV et les paramètres d'équilibre sont $d_{\text{S-C}} = 1.986$ Å et $d_{\text{N-H}} = 3.499$ Å, nous avons également calculé $E_{\text{HOMO}} = -0.2152$ eV, $E_{\text{(LUMO)}} = -0.1454$ eV et $E_g = 0.069$ eV. Cependant, nous avons constaté que la position méta est une position métastable pour une liaison directe du radical SH. Ce qui peut être justifié par le fait que les deux atomes de carbone reliant le groupement NH₂ et le radical SH appartiennent au même sous-réseau de graphène. On peut dire que ces résultats sont en bon accord sur ce qui a été rapporté plus tôt dans les références [35, 36].

Pour améliorer l'interaction de la molécule H₂S et du radical SH avec les complexes GNH et GNH₂ respectivement, nous avons couplé les calculs de DFT avec la correction incluse de Van der Waals (DFT-D) dans le schéma OBS. Nous avons observé une amélioration de l'énergie de liaison du complexe H₂S + GNH, où $E_b = -0.448$ eV dans la correction de DFT-D par rapport à -0.148 eV dans l'application de DFT sans correction et leur distance d'équilibre a changé de $d_{\text{S-C}} = 3.855$ Å et $d_{\text{H-N}} = 2.225$ Å dans le DFT seul à $d_{\text{S-C}} = 3.646$ Å et $d_{\text{H-N}} = 2.081$ Å pour la correction DFT-D avec, $E_{\text{(LUMO)}} = -0.1456$ eV, $E_{\text{(HOMO)}} = -0.2179$ eV et $E_g = 0.072$ eV.

Cependant, pour la chimisorption du radical SH en position ortho et para, tout le processus est exothermique avec une énergie libérée de $E_b = -0.175$ eV et -0.225 eV, respectivement, pour les positions ortho et para dans le DFT-D Correction comparé à $E_b = 0.151$ eV et 0.210 eV pour les positions ortho et para-respectivement, dans l'application de la DFT sans correction.

Nous avons également noté un rétrécissement de l'écart de la bande interdite (E_g) pour le composite $H_2S + GNH$ dans le schéma DFT-D, où $E_g = 0.072$ eV par rapport à 0.080 eV dans le calcul de la DFT sans correction. Ceci s'explique par l'amélioration de la force de liaison de la molécule H_2S sur le complexe GNH , ce qui induit le transfert de charges entre H_2S et GNH . Cependant, nous avons remarqué que l'écart d'énergie $E_g = 0.070$ eV pour la position para est 0.073 eV. Alors que pour la position ortho l'écart d'énergie E_g est plutôt constant lors de l'utilisation de la correction DFT-D, ce qui signifie que les effets de Van der Waals sont plus importants dans la phase gazeuse.

4.4 Interaction de H_2S avec du graphène dopé par $2NH$: (GN_2H_2) complexe

Dans cette section, nous avons étudié l'adsorption et la dissociation de la molécule H_2S sur le graphène dopé par deux radicaux NH dénoté par GN_2H_2 complexe ce qui conduit à une augmentation du pourcentage en poids des radicaux NH . Le pourcentage en poids des radicaux NH dans une cellule unitaire est calculé en utilisant l'équation mathématique 4.4:

$$NH_{(W\%)} = \left[\frac{M_{NH}}{M_{NH} + M_{host}} \right] \times 100 \quad (4.4)$$

Dans cette équation, M_{NH} représente la masse totale du nombre de radicaux NH adsorbés et M_{host} se réfère à la masse de la feuille de graphène. Cette étude nous permet d'avoir une meilleure compréhension de la corrélation entre la dissociation de la molécule H_2S par rapport au pourcentage en poids des radicaux NH . La Figure 4.2 montre les structures optimisées et les résultats calculés pour l'adsorption et la dissociation de la molécule H_2S sur le complexe GN_2H_2 . Les résultats obtenus à partir de ces calculs sont résumés dans le Tableau 4.2. Nous avons observé que l'énergie de liaison de la molécule H_2S sur le graphène dopé par deux radicaux NH dénoté par (GN_2H_2) est $E_b = -0.199$ eV et ses paramètres d'équilibre sont $d_{S-C} = 3.954$ Å, $d_{N-H} = 2.201$ Å et l'énergie de la bande interdite est de l'ordre de 0.009 eV dans le cas de la DFT sans correction. Cependant, avec l'application de la correction (DFT-D) la valeur de l'énergie d'adsorption est $E_b = -0.521$ eV avec ses paramètres optimisés qui sont $d_{S-C} = 3.677$ Å, $d_{N-H} = 2.079$ Å et $E_g = 0.062$ eV. Ces résultats ont prouvé que l'inclusion de la correction de Van der Waals joue un rôle crucial dans l'adsorption de la molécule H_2S en phase gazeuse pour le complexe GN_2H_2 .

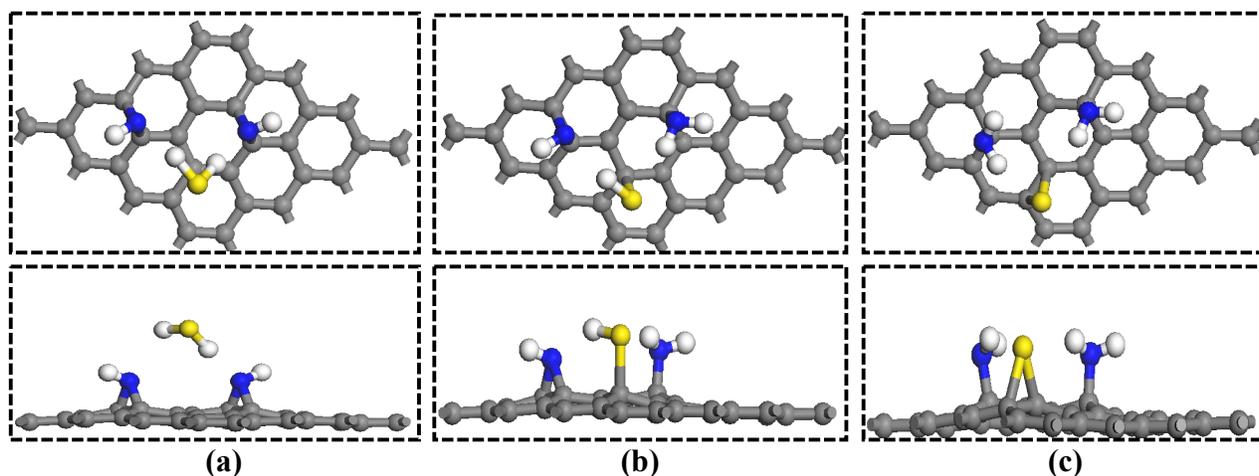
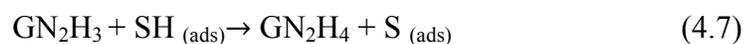


Figure 4.2 : Vue de dessus et de côté des structures géométriques optimisées pour l'adsorption et la dissociation de la molécule H_2S sur le graphène dopé par deux radicaux NH (GN_2H_2). Les balles bleue, grise, jaune et blanche représentent respectivement les atomes N, C, S et H.

Tableau 4 2 : Énergie de liaison calculée (E_b) avec les paramètres d'équilibre pour l'adsorption et la dissociation de la molécule H_2S sur le composite GN_2H_2 .

Structures	Adsorbés	E_b/eV	$d_{S-C}/\text{Å}$	$d_{N-H}/\text{Å}$	HOMO/eV	LUMO/eV	E_g/eV
$H_2S+GN_2H_2$	H_2S	-0.199	3.954	2.201	-0.2054	-0.1961	0.009
$SH+GN_2H_3$	SH	-0.046	2.036	2.293	-0.1985	-0.1891	0.009
$S+GN_2H_4$	S	-0.604	1.967	—	-0.1949	-0.1879	0.007
DFT-D correction							
$H_2S+GN_2H_2$	H_2S	-0.521	3.677	2.079	-0.2122	-0.1502	0.062
$SH+GN_2HS$	SH	-0.488	2.037	2.198	-0.2179	-0.1488	0.069
$S+GN_2H_4$	S	-1.094	1.878	—	-0.2150	-0.1639	0.051

En outre, le processus de la dissociation de la molécule H_2S sur le composite GN_2H_2 a été réalisé sur différentes configurations, mais par la simplicité, nous n'avons représenté que les structures les plus stables sur la Figure 4.2. En outre, le processus de réaction complète à 298.15K a été décrit par les équations chimiques 4.5 à 4.7:



Dans ce mécanisme de réaction, les produits GN_2H_3 et GN_2H_4 représentent le produit final que nous avons obtenu après le premier et le second transfert de l'atome H de la molécule H_2S pour former les complexes GN_2H_3 et GN_2H_4 . L'énergie de liaison calculée pour le premier transfert de H qui correspond à la réaction (4.6) est un processus exothermique avec $E_b = -0.046 \text{ eV}$ et les paramètres optimisés sont $d_{\text{S-C}} = 2.036 \text{ \AA}$ et $d_{\text{N-H}} = 2.293 \text{ \AA}$ avec $E_g = 0.009 \text{ eV}$ dans le calcul DFT sans correction compare à $E_b = -0.488 \text{ eV}$ avec $d_{\text{S-C}} = 2.037 \text{ \AA}$, $d_{\text{N-H}} = 2.198 \text{ \AA}$ et l'écart d'énergie $E_g = 0.069 \text{ eV}$ dans la DFT-D correction. Cependant, la dissociation du second atome d'hydrogène du radical SH et le transfert au GN_2H_3 pour former le produit final GN_2H_4 avec l'atome S forme une liaison covalente avec le complexe est montré dans la réaction (4.7).

Dans cette réaction, nous avons également constaté que le procédé est exothermique avec une énergie de liaison $E_b = -0.604 \text{ eV}$ et les paramètres d'équilibre sont $d_{\text{S-C}} = 1.967 \text{ \AA}$ et $E_g = 0.007 \text{ eV}$ dans le cas de la DFT. Dans le cas où la correction van der Waals est utilisée l'énergie d'adsorption est $E_b = -1.094 \text{ eV}$ avec $d_{\text{S-C}} = 1.878 \text{ \AA}$ et $E_g = 0.051 \text{ eV}$.

Ces résultats ont prédit que l'augmentation du pourcentage en poids de radicaux NH est associée à une augmentation du nombre de sites actifs qui favorise la dissociation de la molécule H_2S , ce résultat est d'accord avec l'expérimentation antérieure reportée dans la référence [49].

4.5 Dissociation de la molécule H_2S sur les complexes GNH et GN_2H_2 .

Pour bien comprendre le mécanisme de dissociation de la molécule H_2S sur le complexe GNH et la surface du complexe GN_2H_2 , nous avons déterminé les barrières d'énergie pour un clivage de la liaison H-S sur le complexe GNH et le composite GN_2H_2 . Par conséquent, il est important de déterminer l'énergie nécessaire pour briser les liaisons entre la molécule H_2S et les complexes GNH et GN_2H_2 . En outre, l'énergie nécessaire pour activer la barrière d'énergie E_a , s'appelle l'énergie d'activation ou la barrière d'énergie nécessaire pour franchir une position vacante.

Il est bien connu que l'énergie thermique moyenne d'un atome est $K_B T = 0.026 \text{ eV}$ à température ambiante et cette énergie est généralement plus petite que la barrière d'énergie E_a ($\sim 1 \text{ eV / atome}$). La probabilité d'un tel changement d'énergie A, dépend exponentiellement de la température et peut être décrite par l'équation d'Arrhenius comme $A_j = A_0 \exp(-E_a/K_B T)$: A_j est le taux est une constante, A_0 est le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation pour la réaction, T est la température absolue et K_B la constante de Boltzmann.

Pour avoir plus d'informations sur le premier transfert H de la molécule H₂S au composé GNH, nous avons tracé le diagramme d'énergie potentielle des structures ainsi que leurs énergies correspondantes impliquées dans ce processus, comme le montre la Figure 4.3. A partir de la Figure 4.3 on constate que H₂S peut se dissocier en un radical SH situé en position ortho (voir la Figure 4.3 (a)) en surmontant une barrière d'énergie de 0.629 eV. Sa dissociation partielle située en position para (Figure 4.3 (b)), nécessite une énergie de 0.858 eV une barrière énergétique. L'énergie de la réaction correspondante pour la position para et ortho est respectivement de 0.299 eV et 0.299 eV. Nous avons prédit que l'abstraction de l'atome H est un processus endothermique. Ces résultats révèlent que la présence du radical NH augmente l'adsorption de la molécule H₂S. Il a également facilité l'abstraction de H de la molécule H₂S au complexe GNH en position ortho et para. Nos résultats sont en bon accord avec les résultats rapportés plutôt dans la référence [35].

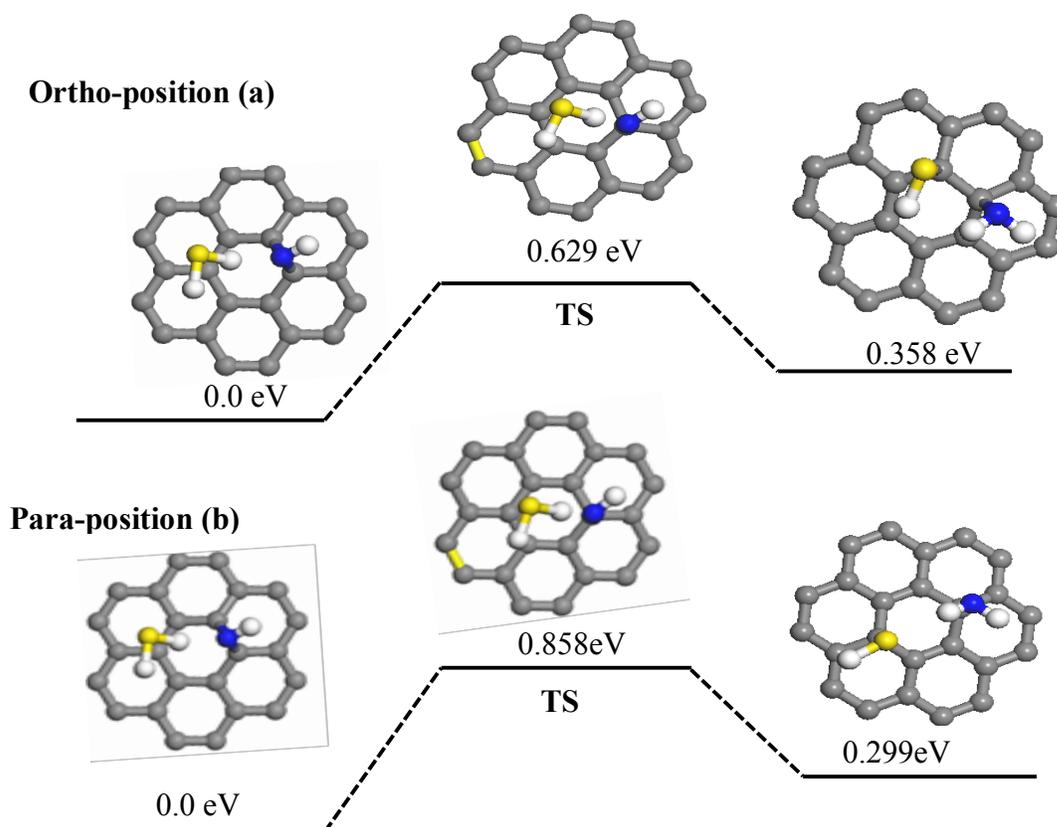


Figure 4.3 : Représente le profil énergétique des potentiels calculés (en eV) pour le premier transfert H de la molécule H₂S à l'ortho-position (a) et la position para (b) au complexe GNH à 3.76% en composition.

Nous avons également étudié la barrière pour le second transfert H à 3.76% en poids. Nous avons trouvé que c'est une réaction sans barrière, ce qui signifie que la libération de la molécule NH₃ est énergique défavorable. Pour cela, nous avons augmenté le nombre de radicaux NH sur le graphène jusqu'à ce qu'une totale dissociation de la molécule H₂S a été obtenue. Pour comprendre la corrélation qui existe entre le mécanisme de la dissociation de la molécule de H₂S sur le composé GNH et la concentration des radicaux NH. Nous avons aussi remarqué qu'en augmentant le pourcentage en poids du radical NH progressivement de 3.76% en poids à 7.25% en poids une totale dissociation de la molécule H₂S est obtenue.

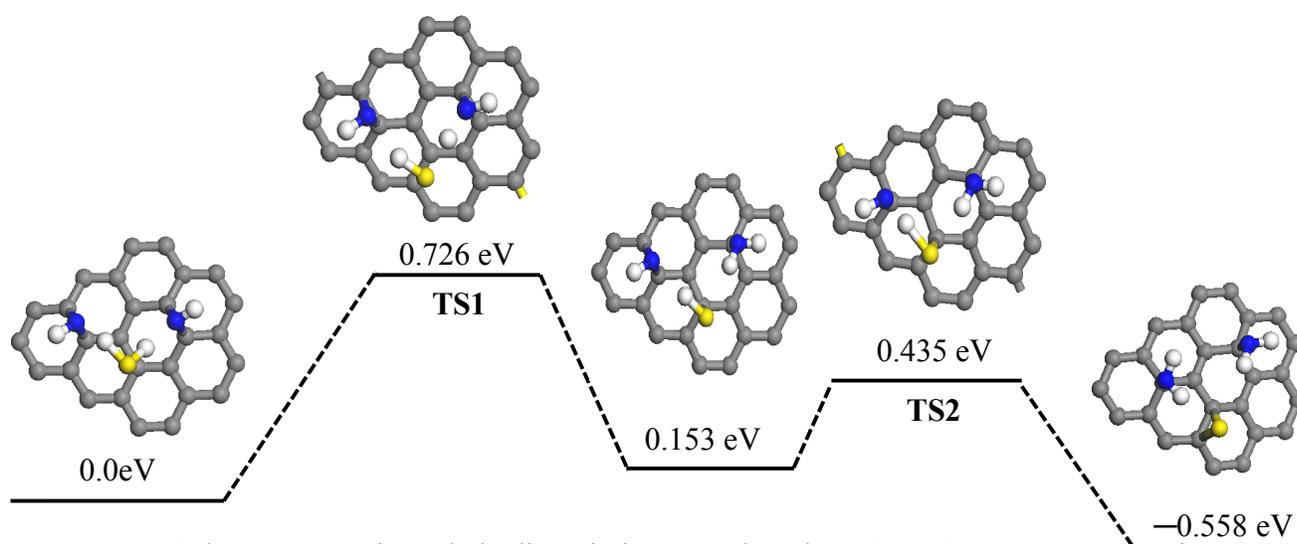


Figure 4.4 : Schéma énergétique de la dissociation complète de H₂S à 7.25% en concentration sur le composite GN₂H₂ avec les 'énergie calculée en (eV).

La Figure 4.4 représente les profils d'énergie relative pour l'adsorption et la dissociation de la molécule H₂S sur le complexe GN₂H₂. Nous avons observé que le premier transfert H de la molécule H₂S au composé GN₂H₂ était un processus endothermique avec une énergie de réaction de 0.153 eV et l'énergie d'activation $E_a = 0.726$ eV qui est nécessaire pour surmonter la barrière. En outre, le second H-transfert du radical SH au complexe GN₂H₃ est un processus exothermique avec une libération d'énergie égale à 0.711 eV tandis que 0.282 eV est nécessaire comme énergie d'activation. Nous avons également remarqué que le deuxième transfert H était énergétiquement favorable. Ces résultats prouvent à nouveau que l'augmentation du nombre de sites actifs est une condition préalable à la dissociation complète de la molécule de H₂S.

En outre, la structure électronique de dissociation H₂S sur le composé GNH (H₂S-GNH), et l'intrinsèque graphène (PG) et la dissociation de H₂S sur le composé GN₂H₂ (H₂S-GN₂H₂) ont été étudié. Pour ce, nous avons tracé la densité d'états (DOS) de PG, H₂S-GNH et le système H₂S-GN₂H₂ sur la Figure 4.5.

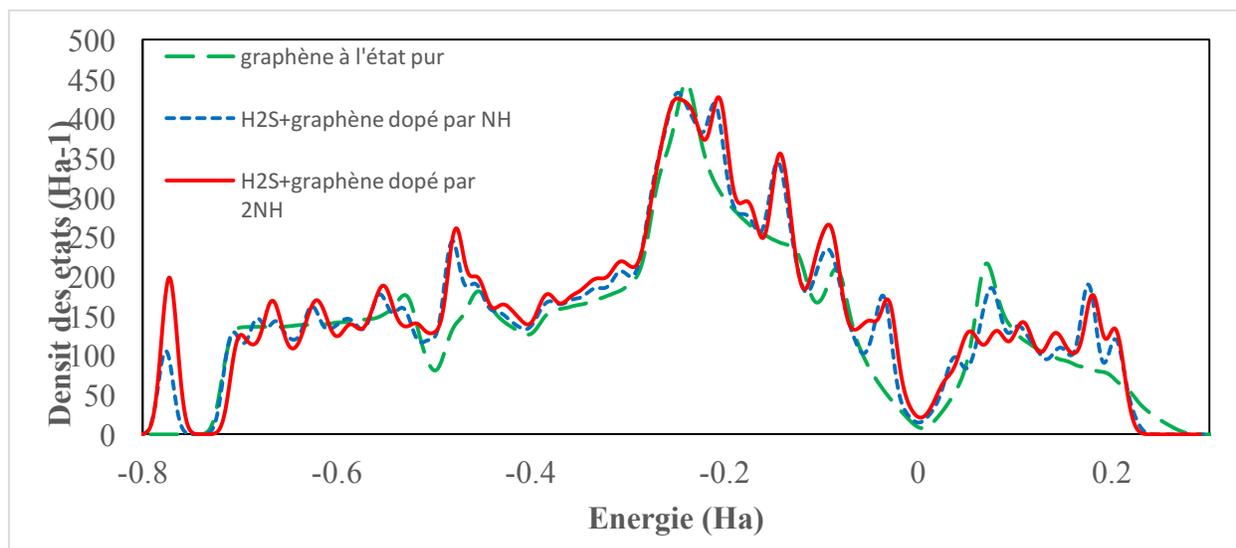


Figure 4.5 : Densité des états de graphène vierge (ligne verte), dissociation H₂S sur composite GN₂H₂ (ligne rouge) et dissociation H₂S sur composite GNH (ligne bleue).

Ce graphique de la densité d'état (DOS) montre plus d'informations sur les changements dans la structure électronique lors de l'addition de la molécule H₂S sur les composés GNH et GN₂H₂. Il est bien connu que le graphène révèle une structure électronique semi-conductrice typique à l'état pure. Par conséquent, la modification chimique peut modifier physique et chimique les propriétés électroniques comme l'a montré la Figure 4.5, où nous avons remarqué qu'il y a un rétrécissement de la bande interdite des composés H₂S-GNH et H₂S-GN₂H₂ par rapport à graphène à l'état pure, comme l'indique la Figure 4. 5. L'apparition de nouveaux pics et la compression de la bande interdite dans le cas des complexes H₂S-GNH et H₂S-GN₂H₂ peuvent s'expliquer par l'interaction plus forte de la molécule H₂S sur les composés GNH et GN₂H₂. En plus, nous avons effectué une analyse de charge à l'aide de l'analyse de Mulliken pour évaluer le transfert d'électrons entre H₂S avec les composés GNH et GN₂H₂. Il a révélé que les deux atomes de carbone directement liés à l'atome de soufre gagnent -0.084e en moyenne, comparé aux deux atomes de carbone directement liés à l'atome d'azote qui portait une charge de -0.236e en moyenne.

4.6 Conclusion partielle

En utilisant les calculs de DFT, nous avons effectué une étude théorique sur les mécanismes d'adsorption et de la dissociation de molécule de H_2S dans du graphène dopé par la fonction amine NH (GNH). Les résultats obtenus de notre étude révèlent que la présence de sites actifs sur le GNH renforce la liaison de la molécule H_2S sur les composites GNH et GN_2H_2 .

De plus, le couplage des calculs DFT avec la correction DFT-D de Van der Waals a permis d'améliorer l'adsorption de la molécule de H_2S dans la phase gazeuse. A ce stade, l'énergie de liaison passe à -0.448 eV dans le schéma DFT-D comparé à -0.349 eV dans le calcul DFT lorsque 3.76% en poids du radical NH est utilisé. En raison de l'électron libre sur l'atome d'azote, le composite GNH peut induire une dissociation partielle du H_2S adsorbé. Cette dissociation a abouti à la chimisorption du radical SH par H-abstraction, conduisant à la dissociation partielle de la molécule de H_2S à 3.76% en poids. Nos prédictions sur l'abstraction du deuxième atome H à 3.76% en poids étaient énergétiquement défavorables.

Par ailleurs, en augmentant la concentration de radicaux NH à 7.25% en poids sur la feuille de graphène, nous avons observé une dissociation totale de la molécule de H_2S . Cela signifie que des sites actifs étaient disponibles de plus pour le second transfert H à partir du radical SH. La tendance des résultats dans ce travail prédit que le composite GNH pourrait être un candidat prometteur pour l'élimination de la molécule H_2S .

Références

1. Guidotti, T.L., *Hydrogen sulfide: advances in understanding human toxicity*. International journal of toxicology, 2010. **29**(6): p. 569-581.
2. Li, L. and P. Moore, Putative biological roles of hydrogen sulfide in health and disease: a breath of not so fresh air? Trends in pharmacological sciences, 2008. **29**(2): p. 84-90.
3. Reiffenstein, R., W.C. Hulbert, and S.H. Roth, *Toxicology of hydrogen sulfide*. Annual review of pharmacology and toxicology, 1992. **32**(1): p. 109-134.
4. Ganji, M.D. and N. Danesh, Adsorption of H₂S molecules by cucurbit [7] uril: an ab initio vdW-DF study. RSC Advances, 2013. **3**(44): p. 22031-22038.
5. Guo, J., et al., Adsorption of hydrogen sulphide (H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell. Carbon, 2007. **45**(2): p. 330-336.
6. PIÉPLU, A., et al., *Claus catalysis and H₂S selective oxidation*. Catalysis Reviews, 1998. **40**(4): p. 409-450.
7. Ghosh, T.K. and E.L. Tollefson, A continuous process for recovery of sulfure from natural gas containing low concentrations of hydrogen sulfide. The Canadian journal of chemical engineering, 1986. **64**(6): p. 960-968.
8. Cox, H.H. and M.A. Deshusses, *Co-treatment of H₂S and toluene in a biotrickling filter*. Chemical Engineering Journal, 2002. **87**(1): p. 101-110.
9. Chen, L., J. Huang, and C.L. Yang, *Absorption of H₂S in NaOCl caustic aqueous solution*. Environmental progress, 2001. **20**(3): p. 175-181.
10. Wang, S. and Y. Peng, *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 2010. **156**(1): p. 11-24.
11. Barelli, L., et al., Biogas use in high temperature fuel cells: Enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H₂S removal. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(15): p. 10341-10353.
12. Shi, L., et al., Characterization and mechanisms of H₂S and SO₂ adsorption by activated carbon. Energy & Fuels, 2015. **29**(10): p. 6678-6685.
13. Nguyen-Thanh, D. and T.J. Bandosz, *Effect of transition-metal cations on the adsorption of H₂S in modified pillared clays*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(24): p. 5812-5817.
14. Ozekmekci, M., G. Salkic, and M.F. Fellah, *Use of zeolites for the removal of H₂S: a mini-review*. Fuel Processing Technology, 2015. **139**: p. 49-60.
15. Tang, Q.-L., et al., Comparative Theoretical Study of the Chemistry of Hydrogen Sulfide on Cu (100) and Au (100): Implications for Sulfure Tolerance of Water Gas Shift Nanocatalysts. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(44): p. 25351-25360.
16. Chen, S., et al., The adsorption and dissociation of H₂S on Cu (100) surface: A DFT study. Surface Science, 2014. **620**: p. 51-58.
17. Jiang, D. and E.A. Carter, *First principles study of H₂S adsorption and dissociation on Fe (110)*. Surface Science, 2005. **583**(1): p. 60-68.
18. Alfonso, D.R., First-principles studies of H₂S adsorption and dissociation on metal surfaces. Surface Science, 2008. **602**(16): p. 2758-2768.

19. Campbell, C.T. and B.E. Koel, *H₂S/Cu (111): A model study of sulfure poisoning of water-gas shift catalysts*. Surface Science, 1987. **183**(1-2): p. 100-112.
20. Pahalagedara, L.R., et al., Low temperature desulfurization of H₂S: High sorption capacities by mesoporous cobalt oxide via increased H₂S diffusion. Chemistry of Materials, 2014. **26**(22): p. 6613-6621.
21. Chen, Z., et al., Adsorptive desulfurization with metal-organic frameworks: A density functional theory investigation. Applied Surface Science, 2016. **387**: p. 483-490.
22. Kim, Y. and J. Yi, *Advances in environmental technologies via the application of mesoporous materials*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2004. **10**(1): p. 41-51.
23. Castrillon, M.C., et al., CO₂ and H₂S Removal from CH₄-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K₂CO₃, NaOH, or Fe₂O₃. Energy & Fuels, 2016. **30**(11): p. 9596-9604.
24. Shi, L., et al., Characterization and mechanisms of H₂S and SO₂ adsorption by activated carbon. Energy & Fuels, 2015. **29**(10): p. 6678-6685.
25. Mubeen, S., et al., Sensitive detection of H₂S using gold nanoparticle decorated single-walled carbon nanotubes. Analytical chemistry, 2009. **82**(1): p. 250-257.
26. Zhang, X., et al., Understanding of SF₆ decompositions adsorbed on cobalt-doped SWCNT: A DFT study. Applied Surface Science, 2017.
27. Ganji, M.D., et al., Pt-decorated graphene as superior media for H₂S adsorption: a first-principles study. Applied Surface Science, 2012. **261**: p. 697-704.
28. Reshak, A. and S. Auluck, *Adsorbing H₂S onto a single graphene sheet: A possible gas sensor*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(10): p. 103702.
29. Novoselov, K.S., et al., *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*. Nature, 2005. **438**(7065): p. 197-200.
30. Zhang, Y., et al., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. Nature, 2005. **438**(7065): p. 201-204.
31. Zhang, H.-p., et al., DFT study of adsorption and dissociation behavior of H₂S on Fe-doped graphene. Applied Surface Science, 2014. **317**: p. 511-516.
32. Zhang, Y.-H., et al., Understanding dopant and defect effect on H₂S sensing performances of graphene: A first-principles study. Computational Materials Science, 2013. **69**: p. 222-228.
33. Hegde, V.I., et al., First principles analysis of graphene and its ability to maintain long-ranged interaction with H₂S. Surface Science, 2014. **621**: p. 168-174.
34. Faye, O., et al., H₂S adsorption on graphene in the presence of sulfure: A density functional theory study. Computational Materials Science, 2016. **117**: p. 110-119.
35. Huang, B., B.-b. Chen, and R. Chen, *Predicting H₂S Oxidative Dehydrogenation over Graphene Oxides from First Principles*. Chinese Journal of Chemical Physics, 2015. **28**(2): p. 143-149.
36. Tang, S. and Z. Cao, *Adsorption and dissociation of ammonia on graphene oxides: a first-principles study*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **116**(15): p. 8778-8791.

37. Denis, P.A. and F. Iribarne, *Monolayer and bilayer graphene functionalized with nitrene radicals*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **115**(1): p. 195-203.
38. Wang, X., et al., N-doping of graphene through electrothermal reactions with ammonia. Science, 2009. **324**(5928): p. 768-771.
39. Robertson, J. and C. Davis, *Nitrogen doping of tetrahedral amorphous carbon*. Diamond and Related Materials, 1995. **4**(4): p. 441-444.
40. Kutana, A. and K.P. Giapis, *First-principles study of chemisorption of oxygen and aziridine on graphitic nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(33): p. 14721-14726.
41. Faye, O., et al., Hydrogen adsorption and storage on Palladium-functionalized graphene with NH-dopant: A first principles calculation. Applied Surface Science, 2017. **392**: p. 362-374.
42. Delley, B., An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. The Journal of chemical physics, 1990. **92**(1): p. 508-517.
43. Perdew, J.P. and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 1992. **45**(23): p. 13244.
44. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]*. Phys. Rev. Lett, 1997. **78**(7): p. 1396.
45. Perdew, J.P., et al., Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical Review B, 1992. **46**(11): p. 6671.
46. Durand, P. and J.-C. Barthelat, *A theoretical method to determine atomic pseudopotentials for electronic structure calculations of molecules and solids*. Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta), 1975. **38**(4): p. 283-302.
47. Qin, X., Q. Meng, and W. Zhao, Effects of Stone-Wales defect upon adsorption of formaldehyde on graphene sheet with or without Al dopant: a first principle study. Surface Science, 2011. **605**(9): p. 930-933.
48. Govind, N., et al., *A generalized synchronous transit method for transition state location*. Computational Materials Science, 2003. **28**(2): p. 250-258.
49. Reshak, A., *Ab initio study of TaON, an active photocatalyst under visible light irradiation*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(22): p. 10558-10565.
50. Davydyuk, G., et al., Photoelectrical properties and the electronic structure of Tl 1-x In 1-x Sn x Se 2 (x= 0, 0.1, 0.2, 0.25) single crystalline alloys. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(18): p. 6965-6972.
51. Reshak, A., et al., Linear, non-linear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of the mixed crystals Ag 0.5 Pb 1.75 Ge (S 1-x Se x) 4: experiment and theory. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(43): p. 18979-18986.
52. Reshak, A.H., et al., Dispersion of linear and nonlinear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of 3-methyl-4-phenyl-5-(2-pyridyl)-1, 2, 4-triazole. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(7): p. 2945-2952.

53. Reshak, A., H. Kamarudin, and S. Auluck, Acentric nonlinear optical 2, 4-dihydroxyl hydrazone isomorphous crystals with large linear, nonlinear optical susceptibilities and hyperpolarizability. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012. **116**(15): p. 4677-4683.
54. Reshak, A., et al., Linear and nonlinear optical susceptibilities and the hyperpolarizability of borate LiBaB₉O₁₅ single-crystal: Theory and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013. **117**(45): p. 14141-14150.
55. Sun, F., et al., Nitrogen-rich mesoporous carbons: highly efficient, regenerable metal-free catalysts for low-temperature oxidation of H₂S. *Acs Catalysis*, 2013. **3**(5): p. 862-870.
56. Manolopoulos, D.E., J.C. May, and S.E. Down, *Theoretical studies of the fullerenes: C₃₄ to C₇₀*. *Chemical physics letters*, 1991. **181**(2-3): p. 105-111.

Chapitre 5 Adsorption et la dissociation de NH₃ sur le graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (Zr) par la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité.

5.1 Introduction

L'émission des gaz toxiques et les changements climatiques sont maintenant reconnus comme un frein au bien être de l'individu. Pour parer à d'éventuels problèmes, beaucoup de recherches se sont orientées sur le développement de matériaux appropriés, pour l'élimination de ces derniers. Parmi ces gaz toxiques l'ammoniac (NH₃) pose de sérieux problèmes. NH₃ est une substance irritante et malodorante avec des seuils d'odeur très bas environ 37µg/L [1]. Il est libéré dans les processus industriels, y compris la préparation des aliments, et le traitement des eaux usées [2]. NH₃ est un composé à bas point d'ébullition et qu'il est volatil.

Par conséquent, des méthodes efficaces pour éliminer NH₃ ont été développées pour contrôler l'émission de NH₃ dans l'environnementaux atmosphériques [3]. Parmi ces techniques les bio traitements ont attiré l'attention de nombreux chercheurs, en particulier la bio filtration, car ils coûtent moins cher que la méthode conventionnelle comme l'ont reporté Leson et Winer dans la référence [4].

Récemment, il s'est révélé que l'utilisation des surfaces de nanostructures est un sous-domaine d'intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles dans plusieurs domaines tels que le stockage, les capteurs chimiques et les dispositifs électroniques. Cependant, une faible adsorption a été trouvée dans la plupart des cas lorsque ces molécules interagissent avec des nanomatériaux de graphène pure.

Pour enrichir ces interactions, l'introduction de défauts et de sites actifs sur le graphène peut effectivement améliorer l'adsorption des molécules sur les matériaux [5-7]. Il a été proposé que les groupes contenant de l'oxygène comme l'oxyde de graphène (GO) pourrait être un candidat potentiel pour l'élimination de la molécule NH₃ [8]. Yadav et al ont prédit en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité qu'un seul atome de zirconium (Zr) attaché sur la surface du graphène peut adsorber au maximum 9 molécules H₂ avec une énergie de liaison moyenne de 0.34 eV [9].

Cependant, il est important d'étudier l'adsorption de NH_3 en présence du graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (GP-Zr). A notre meilleure connaissance, aucune étude n'a été faite sur l'interaction de NH_3 sur le graphène jusque-là. Vu ces propriétés de stockage sur l'hydrogène, il est intéressant de mener une étude sur l'adsorption de NH_3 sur ce complexe (GP-Zr). Pour cette raison, nous allons étudier dans ce travail, l'interaction de NH_3 sur le graphène fonctionnalisé avec l'atome de zirconium (GP-Zr).

Le but principal de cette étude est d'acquérir des connaissances fondamentales sur l'interaction de la molécule NH_3 adsorbée sur le complexe (GP-Zr).

Cette étude nous permettra d'avoir des connaissances sur les propriétés électroniques du graphène dopé par Zr atome, et comment ces effets pourront être utilisés pour concevoir des dispositifs de détection du gaz NH_3 de façon plus sensible.

5.2 Méthode numérique

Nous avons effectué des simulations théoriques pour étudier l'interaction de la molécule NH_3 sur le graphène dopé par l'atome de zirconium (Zr) en utilisant la théorie fonctionnelle de la densité d'ondes planes sans restriction de spin avec la méthode de champ auto-cohérente implémentée dans le module Dmol³ [10,11]. Les effets de corrélation d'échange de l'interaction électron-électron ont été inclus en utilisant l'approximation généralisée du gradient (GGA) et Perdew-Wang 91 (PW91) [12] comme fonctionnel tout au long de ce travail. Le pseudo potentiel semi-core a été utilisé pour représenter les électrons de cœur comme un seul potentiel effectif [13]. La double polarisation numérique plus (DNP) a été utilisée comme base. Afin d'améliorer l'interaction dans un système neutre. La correction DFT-D a été utilisée pour inclure l'interaction van der Waal en utilisant l'Ortmann, Bechstedt et Schmid correction [14]. Cette correction ajoute une contribution de $\frac{\epsilon}{R-\epsilon}$ dans l'énergie totale DFT pour chaque paire d'atomes séparés par une distance R. Pour modéliser notre système, nous avons utilisé une super cellule 4x4x1 contenant 32 atomes avec des conditions périodiques aux limites utilisées dans les directions x et y. La zone de Brillouin a été échantillonnée à l'aide d'une maille Monkhorst-Pack $10 \times 10 \times 2$ spéciaux k_points [15]. Le réseau optimisé de la super cellule était $a = b = 9.840 \text{ \AA}$ et $c = 15 \text{ \AA}$, où a, et b sont la distance dans le plan du graphène et la distance entre deux couches de graphène adjacentes respectivement.

La minimisation d'énergie a été faite avec une tolérance de convergence sur l'énergie est de 10^{-5} Ha. Les positions atomiques étaient relâchées de sorte que la force sur chaque atome était inférieure à $0.002 \text{ Ha} / \text{Å}$. Pour vérifier l'effet de dissociation de la molécule NH_3 sur le graphène dopé par l'atome de Zr, un état de transition (TS) reliant deux structures stables par un chemin d'énergie minimal a été examiné à partir de la méthode complète de transit linéaire synchrone (LST) et quadratique synchrone (QST) méthode [16].

Dans cette méthode, la maximisation LST a été réalisée suivie de la minimisation de l'énergie dans la direction qui se conjugue à la voie de réaction pour obtenir une TS approximée. La TS approximée a été utilisée pour effectuer une maximisation de QST, suivie d'une autre minimisation de gradient conjugué. Le cycle a été répété jusqu'à ce qu'un point stationnaire soit localisé. L'énergie de réaction (E_{reaction}) et l'énergie d'activation (E_a) sont définies comme suit :

$$E_{\text{reaction}} = E_{(P)} - E_{(R)} \quad (5.1)$$

$$E_a = E_{(TS)} - E_{(R)} \quad (5.2)$$

Où $E_{(P)}$ est l'énergie du produit dans chaque réaction, $E_{(R)}$ est l'énergie du réactif dans chaque réaction, et $E_{(TS)}$ est l'énergie de l'état de transition dans chaque réaction élémentaire.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Adsorption de l'ammoniac par le graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium

Comme l'ont reporté Shaobin, et Cao dans la référence [17], l'adsorption de l'ammoniac par le graphène à l'état pur est faible. Pour améliorer l'interaction du graphène avec NH_3 il est important de le doper avec des impuretés. Dans la plupart du temps on utilise le groupement OH ou l'atome d'oxygène (O) mais aussi bien que les métaux et les métaux de transition pour améliorer l'adsorption de NH_3 par le graphène comme l'ont montré Shaobin, et Cao mais aussi Mattson et collègues. Dans cette partie nous avons étudié l'adsorption de NH_3 par le graphène dopé par l'atome de zirconium (Gr-Zr). Cette étude, nous a permis de montrer que la position favorable pour l'adsorption de l'atome zirconium (Zr) sur le graphène est la position Hollow avec une énergie d'adsorption $E_b = 2.138 \text{ eV}$.

Enfin, la physisorption de NH_3 par Gr-Zr conduit à la formation de liaison entre l'atome de Zirconium et l'azote (N) de la molécule NH_3 après une relaxation du complexe $\text{NH}_3+\text{Gr-Zr}$ comme le montre la Figure 5.1.

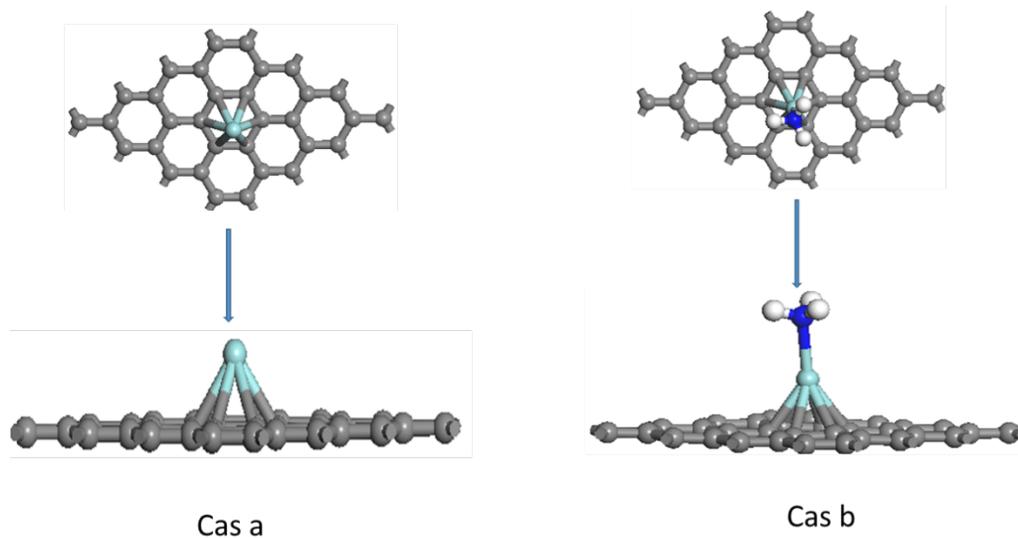


Figure 5.1 : Vues de dessus et de côté des structures optimisées de l'adsorption de l'atome de zirconium cas (a) et l'adsorption de NH_3 par le graphène dopé par l'atome de zirconium (Gr-Zr) cas(b).

Ceci montre que le l'azote a une forte affinité avec l'atome de zirconium avec une énergie d'adsorption $E_b=0.504\text{eV}$. L'analyse de la charge de distribution sur les atomes a été faite à l'aide de l'analyse de Milliken, et a montré que l'azote porte une charge de $-0.3e$ comparé à l'atome de zirconium ou la charge es $t0.5e$. Nous avons aussi étudié la possibilité de la dissociation de la molécule NH_3 sur Gr-Zr complexe dans la partie suivante.

5.3.2 Adsorption et dissociation de la molécule NH_3 sur la défautueux graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium.

La forte interaction entre la molécule NH_3 et le graphème fonctionnalisé par le zirconium montre que la désorption du complexe NH_3+Zr de la surface du graphène.

Pour éviter cette désorption du complexe NH_3+Zr de la surface du graphène, il est important de trouver une nouvelle solution qui pourra fixer le complexe NH_3+Zr sur le graphène.

Pour cela nous avons remplacé un atome de carbone du graphène par l'atome de zirconium et nous avons laissé le système se relaxer à son état fondamental avec une énergie d'adsorption de $E_b=9.096\text{eV}$.

Cette valeur de l'énergie adsorption montre que le Zr atome est fortement lié au graphène comme l'a montré la Figure 5.2 suivante.

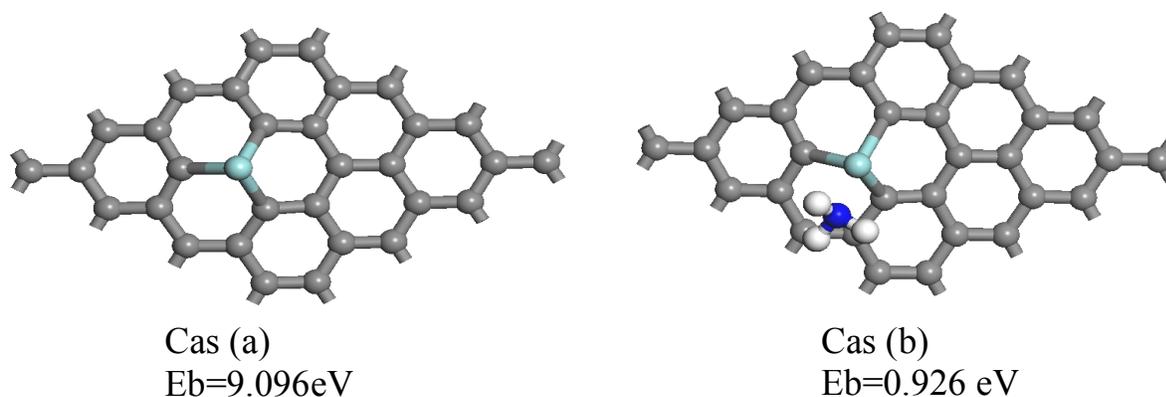


Figure 5.2 : Montre la chemisorption de l'atome de zirconium sur le défectueux graphène cas(a) et l'adsorption de la molécule NH_3 sur ce dernier cas(b)

Pour évaluer l'interaction de molécule NH_3 avec le graphène dopé par l'atome de zirconium (Gr-Zr). Nous avons calculé la valeur de l'énergie d'adsorption $E_b=0.926\text{eV}$ et la distance qui sépare l'atome d'azote à l'atome de zirconium est de $d_{\text{N-Zr}}= 2.591\text{Å}$.

Nous avons aussi déterminé la distance la plus proche entre l'atome de carbone de la surface du graphène et celle de l'hydrogène atome de la molécule NH₃ et nous avons trouvé que $d_{H-C}=3.426\text{\AA}$.

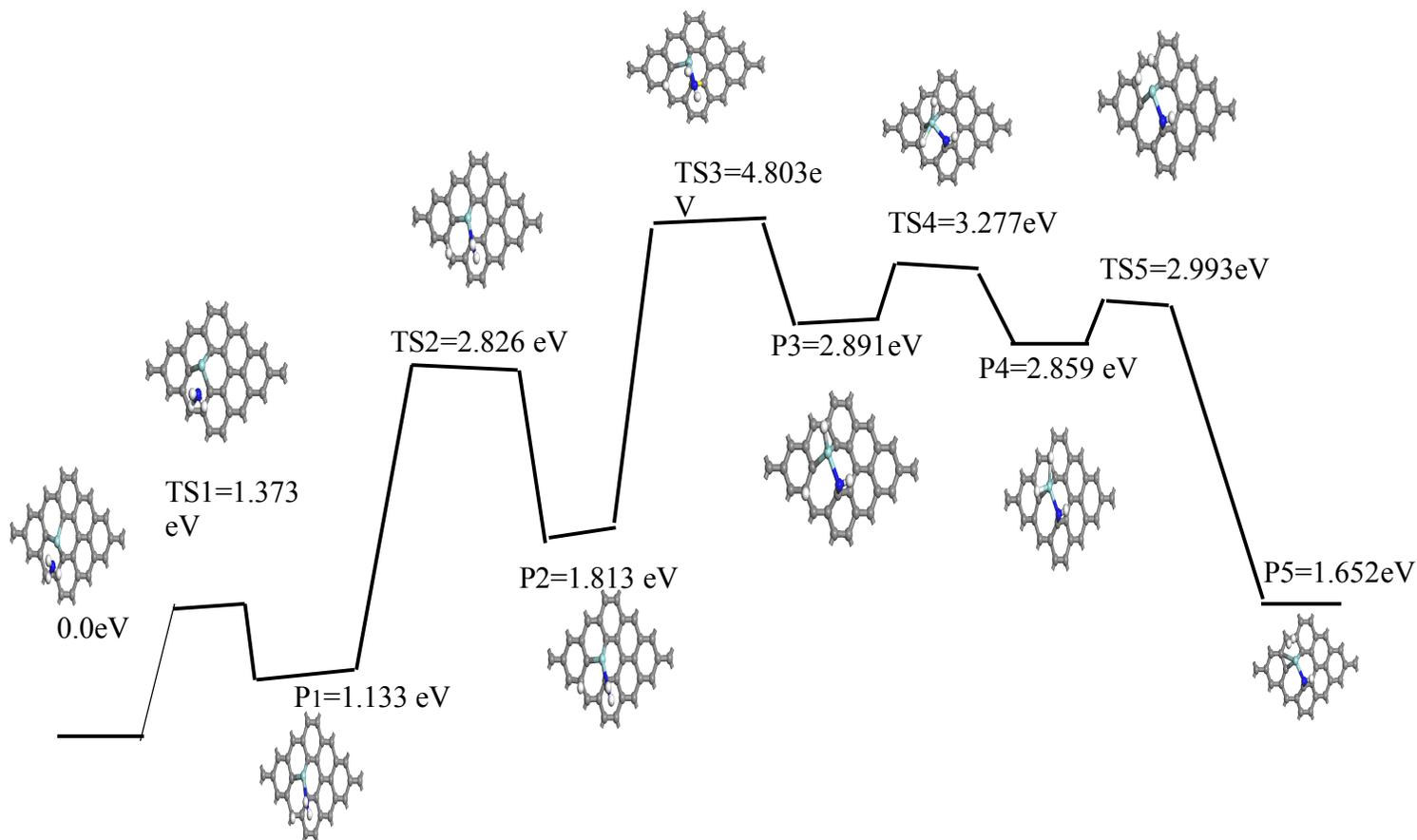


Figure 5.3 : Le chemin de la dissociation de la molécule NH₃ sur le défautueux graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (Zr) avec leur énergie correspondante en (eV).

Nous avons aussi étudié la probabilité de la dissociation de la molécule NH₃ sur Gr-Zr comme le montre la Figure 5.3 au-dessus. Cette figure montre que le transfert de l'atome d'hydrogène de la molécule NH₃ sur le Gr-Zr composite a besoin une énergie d'activation de 1.373eV pour former le produit P₁ avec une énergie de réaction qui est de l'ordre de 1.133eV. La diffusion de l'atome H sur le Gr-Zr composite été aussi étudié et nous avons trouvé que l'atome H a besoin une énergie de 1.693eV pour diffuser sur le carbone voisin et donne naissance à un nouveau complexe P₂ avec 0.680eV comme énergie de la réaction.

Le transfert second de l'atome d'hydrogène à partir de NH_2 lie à la surface du graphène par l'intermédiaire de l'atome de zirconium vers le Zr atome est accompagné de 1.078eV comme énergie de la réaction, mais aussi une barrière énergétique d'une valeur de 2.99eV est nécessaire pour former le produit P3 comme l'indique la Figure 5.3.

Dans cette partie, nous avons montré que l'atome l'hydrogène a la possibilité de migrer sur la feuille du graphène à partir de l'atome de zirconium après avoir surmonté une énergie d'activation de 0.386eV pour former le produit P4 de la Figure 5.3. Ce processus est accompagné de -0.032eV comme énergie de la réaction.

Cette valeur de l'énergie montre que le processus est exothermique. Pour la dernière partie du diagramme d'énergie de la Figure 5. 3 nous avons prédit que 0.134eV est la valeur de la barrière d'énergie pour donner le produit final P5.

Cette étude nous a permis aussi de constater que la réaction est exothermique avec -1.234eV comme énergie libérée. Ce diagramme énergétique montre qu'il est possible de dissocier la molécule NH_3 sur le complexe Gr-Zr pour former comme produit final la molécule H_2 comme on l'a montré sur la Figure 5.3.

5.4 Conclusion partielle

La théorie de la fonctionnelle de la densité a été utilisée pour étudier l'interaction de la molécule NH_3 avec le graphène dopé par l'atome de zirconium et le défectueux graphène fonctionnalisé par l'atome de zirconium (Gr-Zr). Notre étude a montré que la présence de l'atome de zirconium sur la surface du graphène a permis d'augmenter la capacité d'adsorption de la molécule NH_3 . Cette étude démontre aussi que l'interaction de NH_3 avec le graphène augmente dans le cas où un atome de carbone du graphène a été remplacé par l'atome de zirconium comme l'indique la Figure 5.2. La valeur de l'énergie d'adsorption de la molécule NH_3 avec le défectueux graphène dopé par l'atome de zirconium (Gr-Zr) est de l'ordre de 0.926eV. Nous avons montré que le complexe Gr-Zr peut dissocier la molécule NH_3 et libérer H_2 comme produit final de la réaction. Cette étude montre que le défectueux graphène dopé par l'atome de zirconium est un mécanisme prometteur pour le stockage de H_2 à partir de la molécule NH_3 .

Conclusion Generale et Perspectives :

Avec une demande énergétique incessante, couplée à un problème de gestion des eaux usées dans les pays en voie de développement. La prolifération des gaz toxiques tels que le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3) issus du pétrole brut, du gaz naturel, le biogaz et des eaux stagnantes créent beaucoup de problèmes liés à la santé humaine mais aussi environnemental associé à l'émission du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère qui crée un réchauffement climatique. Pour parer à toute éventualité un effort concerté doit être mené pour diminuer ou même éliminer l'effet négatif de ces polluants (H_2S et NH_3). Le choix d'étudier le sulfure d'hydrogène H_2S et l'ammoniac (NH_3) repose sur le fait que le sulfure d'hydrogène est un gaz incolore, avec une odeur d'œuf pourri. Il est corrosif et très toxique et cause des irritations des yeux, du nez et de la gorge à des concentrations inférieures à 5mg/L et la mort si cette concentration dépasse 1000mg/L.

La principale source d'exposition du gaz H_2S est par voie respiratoire. H_2S crée une anihilation totale des organes sensoriels à une concentration d'environ 30 mg/L et un appauvrissement rapide du niveau de l'oxygène dans les cellules sanguines. Cependant, différentes méthodes de traitement sont utilisées pour éliminer ou les rendre non toxiques. Parmi ces méthodes l'adsorption solide est la méthode la plus prometteuse.

Ce qui nous a amené à utiliser, dans ce travail l'adsorption solide pour étudier théoriquement le mécanisme d'adsorption du sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'ammoniac (NH_3). En première partie, nous avons étudié l'adsorption du sulfure d'hydrogène (H_2S) puis suivi celui de l'ammoniac (NH_3).

L'adsorption et la dissociation de H_2S et NH_3 sur la surface du graphène dopé par l'atome de soufre et le zirconium ont été étudiées par la méthode DFT.

Dans notre étude nous avons montré en première partie que grâce à la haute affinité du graphène pour le H_2S et sa très grande surface, le graphène se présente comme un absorbant potentiel pour la séparation des flux de gaz résiduels industriels, et pour son utilisation dans les capteurs de gaz comme H_2S . Les flux gazeux contenant du H_2S contiennent également des atomes S qui peuvent être liés au graphène pendant l'adsorption.

De plus, à haute température, le sulfure d'hydrogène (H_2S) se dissocie au niveau des défauts du graphène conduisant à la désorption de H_2 avec l'atome de soufre (S) restant sur la surface du graphène. Cette étude montre que l'atome de soufre (S) sur le graphène pour l'adsorption de H_2S en

utilisant la théorie fonctionnelle de la densité d'ondes planes s'avère comme un adsorbant prometteur pour la capture continue de H_2S .

Au cours de l'interaction de H_2S avec le graphène dopé par l'atome de soufre (S) présente un mécanisme de nettoyage de la surface du graphène où la molécule H_2S exothermiquement enlève l'atome S en formant H_2S_2 . Lorsque l'atome S a été dopé dans le défaut de graphène à une seule vacance, on a observé à la fois la physisorption et la chimisorption du H_2S . L'énergie d'adsorption libérée lors de la physisorption H_2S sur le graphène dopé par S était comparable à celle du graphène à l'état pur.

Cependant, au cours de la chimisorption, H_2S se dissocie sur le graphène dopé par S pour former HSSH lié au graphène avec la libération d'une grande quantité d'énergie. Les résultats suggèrent que l'atome de soufre (S) dans les défauts du graphène à une seule lacune peut améliorer la capture de H_2S sur le graphène.

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'avec une étude théorique détaillée de l'adsorption et de la dissociation du H_2S sur le graphène dopé par la fonction amine NH (GNH) est réalisée au moyen des calculs de la théorie de la densité fonctionnelle. Nos résultats révèlent que l'adsorption de la molécule H_2S sur le composite GNH est renforcée par la présence de sites actifs tels que les radicaux NH. Ces sites radicalaires NH forment des liaisons NH-H et augmentent le transfert de charge de H_2S à GNH. La dissociation de la molécule H_2S adsorbée conduit à la chimisorption du radical SH par transfert de H vers GNH, tandis que la formation de GNH_2 à un pourcentage en poids de 3,76% en poids de NH est un processus endothermique d'énergie 0,299 eV et 0,358 eV pour ortho et para-position respectivement. Cependant, à 7,25% en poids de NH, nous avons observé une dissociation complète de la molécule de H_2S avec une énergie libérée de 0,711 eV pour l'atome S chimisorbé sur GN_2H_4 . De plus, le transfert H du deuxième atome H de la molécule H_2S à 3,76% en poids était défavorable sur le plan énergétique. La tendance des résultats prédits dans cette étude révèle que le graphène dopé NH (GNH) a adsorbé avec succès et éliminé la molécule de H_2S ; ce travail dévoile des procédures théoriques définitives qui peuvent être testées et validées expérimentalement.

Vue les résultats théoriques obtenus, nous avons rencontré beaucoup de problèmes sur le côté financement au bien sur le plan scientifique pour finir cette thèse.

Le présent travail mérite d'être poursuivi et nous pensons qu'il est impératif de valider les résultats théoriques obtenus dans cette étude. Pour cela, nous envisagerons une étude expérimentale comme ligne de recherche dans le futur. Mais aussi avec une augmentation croissante de la population et une sur exploitation massive des ressources pétrolières et du gaz naturel la question qui se pose est comment garantir une sécurité énergétique dans le futur et un environnement moins pollué par les gaz H_2S et NH_3 .

Pour répondre à cette question plusieurs sources d'énergie renouvelable ont été proposées. Parmi ces énergies renouvelables, l'énergie à hydrogène se montre comme un candidat potentiel du fait qu'il est le plus abondant élément dans l'univers et le produit de la réaction est seulement de l'eau. Ceci montre que l'énergie à hydrogène est une énergie non polluante. Vue les propriétés de l'énergie hydrogène, nous envisageons aussi bien d'explorer l'hydrogène comme une énergie de transport dans le future pour diminuer la pollution de l'environnement et le bien être des personnes.

Références

- [1] Henry, J. G., and R. Gehr. "Odor control: an operator's guide." *Journal (Water Pollution Control Federation)* (1980): 2523-2537.
- [2] Eikum, A. S., and R. Storhaug. "Odour problems related to waste water and sludge treatment." *Odour prevention and control of organic sludge and livestock farming*/edited by VC Nielsen, JH Voorburg, and P. L'Hermite (1986).
- [3] Selectivity of Ti-doped In_2O_3 ceramics as an ammonia sensor
- [4] Leson, Gero, and Arthur M. Winer. "Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions." *Journal of the Air & Waste Management Association* 41.8 (1991): 1045-1054.
- [5] Tang, Shaobin, and Zexing Cao. "Defect-induced chemisorption of nitrogen oxides on (10, 0) single-walled carbon nanotubes: insights from density functional calculations." *The Journal of chemical physics* 131.11 (2009): 114706.
- [6] Andzelm, Jan, Niranjana Govind, and Amitesh Maiti. "Nanotube-based gas sensors—Role of structural defects." *Chemical Physics Letters* 421.1 (2006): 58-62.
- [7] Robinson, Joshua A., et al. "Role of defects in single-walled carbon nanotube chemical sensors." *Nano Letters* 6.8 (2006): 1747-1751.
- [8] Tang, Shaobin, and Zexing Cao. "Adsorption and dissociation of ammonia on graphene oxides: a first-principles study." *The Journal of Physical Chemistry C* 116.15 (2012): 8778-8791.
- [9] Yadav, Asha, et al. "Magnetic Moment Controlling Desorption Temperature in Hydrogen Storage: A Case of Zirconium-Doped Graphene as a High Capacity Hydrogen Storage Medium." *The Journal of Physical Chemistry C* 121.31 (2017): 16721-16730.
- [10] Delley, Bernard. "An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules." *The Journal of chemical physics* 92.1 (1990): 508-517
- [11] Delley, Bernard. "From molecules to solids with the DMol 3 approach." *The Journal of chemical physics* 113.18 (2000): 7756-7764.
- [12] Perdew, John P., and Yue Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy." *Physical Review B* 45.23 (1992): 13244.
- [13] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." *Physical review letters* 77.18 (1996): 3865.
- [14] Ortmann, F., F. Bechstedt, and W. G. Schmidt. "Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures." *Physical Review B* 73.20 (2006): 205101.

- [15] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D., Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Physical Review B* **1976**, *13*, 5188
- [16] Govind, N.; Petersen, M.; Fitzgerald, G.; King-Smith, D.; Andzelm, J., A Generalized Synchronous Transit Method for Transition State Location. *Computational Materials Science* **2003**, *28*, 250-258.
- [17]Tang, Shaobin, and Zexing Cao. "Adsorption and dissociation of ammonia on graphene oxides: a first-principles study." *The Journal of Physical Chemistry C* *116.15* (2012): 8778-8791.
- [18] Mattson, Eric C., et al. "Exploring adsorption and reactivity of NH₃ on reduced graphene oxide." *The Journal of Physical Chemistry C* *117.20* (2013): 10698-10707.