

Mieux comprendre l'adsorption dans les matériaux poreux carbonés

Modélisation multi-échelle appliquée à la spectroscopie RMN

Résumé De par leur faible coût et leur grande variété, les matériaux carbonés poreux sont utilisés dans un grand nombre d'applications telles que le stockage électrochimique de l'énergie ou la catalyse. Pour toutes ces applications, la caractérisation de l'interface entre le carbone poreux et les espèces qui s'y adsorbent est essentielle pour comprendre et optimiser les performances des matériaux. La spectroscopie RMN, non invasive et permettant de distinguer les différentes espèces présentes, est une méthode de choix pour étudier ces interfaces. Cependant, l'interprétation des spectres est parfois ardue en raison de la complexité structurale des matériaux et des phénomènes dynamiques survenant au sein de la porosité. La modélisation peut alors apporter des réponses quant à l'origine des signatures spectrales. Toutefois, les temps et distances typiques explorés en modélisation moléculaire (quelques nanosecondes, quelques nanomètres) sont très éloignés des échelles expérimentales (quelques millisecondes, quelques micromètres) dans le cas des mesures RMN sur des carbones nanoporeux. Cet article décrit un modèle multi-échelle original qui permet de calculer des spectres RMN en incluant des propriétés électroniques, moléculaires et mésoscopiques, permettant ainsi un accord sans précédent entre les simulations et les mesures expérimentales.

Mots-clés Modèles multi-échelles, adsorption, carbones nanoporeux, spectroscopie, RMN.

Abstract Understanding better the adsorption in porous carbonaceous materials: multi-scale modelling applied to NMR spectroscopy

Thanks to their low cost and wide variety, porous carbon materials are used in a wide range of applications such as electrochemical energy storage and catalysis. For all these applications, the characterisation of the interface between the porous carbon and the species adsorbed in its porosity is essential to understand and optimise the performance of the materials. NMR spectroscopy, which is non-invasive and can distinguish between different species at play, is a method of choice for studying these interfaces. However, the interpretation of the spectra is sometimes difficult due to the structural complexity of the materials and the dynamic phenomena occurring within the porosity. In such case, modelling can shine light on the origin of the spectral signatures. However, the typical times and distances explored in molecular modelling (a few nanoseconds, a few nanometers) are far from the experimental scales (a few milliseconds, a few micrometers) in the case of NMR measurements on nanoporous carbons. A multiscale approach can then bridge the gap between molecular and experimental scales. This article describes an original multi-scale model which allows to calculate NMR spectra including electronic, molecular and mesoscopic properties, allowing for an unprecedented agreement between simulations and experiments.

Keywords Multiscale models, adsorption, nanoporous carbons, spectroscopy, NMR.

Les matériaux carbonés poreux : applications et optimisation des performances

Les matériaux carbonés poreux constituent une classe importante de matériaux avec une large gamme d'applications industrielles et technologiques, comme le stockage d'énergie, la filtration, le stockage de gaz et le traitement des eaux usées (figure 1). La plupart des applications exploitent la capacité de ces matériaux à adsorber des molécules et des ions sur leur surface interne, au sein de la porosité. En principe, les performances du carbone peuvent être améliorées de manière empirique, pour une application particulière, en faisant varier la taille des pores. Dans de nombreux cas, les carbones poreux ont une structure amorphe et ne sont pas caractérisés par une unique taille de pores mais par une distribution de tailles. Différentes conditions de synthèse peuvent conduire, de manière plus ou moins contrôlée, à des tailles de pores dans une large gamme (micropores de diamètre < 2 nm, mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm et macropores de diamètre > 50 nm), et à des surfaces allant de quelques centaines à plus de $2\,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$.

L'optimisation des carbones poreux pour différentes applications pourrait être accélérée par une caractérisation plus précise de leur structure et une meilleure compréhension des phénomènes microscopiques survenant au sein de ces systèmes. Cette tâche est rendue très difficile par la complexité de la plupart des systèmes carbonés/espèces adsorbées. La plupart des matériaux poreux utilisés ne présentent pas d'ordre à longue portée, ce qui complique l'extraction d'informations structurales. De plus, dans la grande majorité des applications, les fluides adsorbés contiennent plusieurs espèces (ex : plusieurs molécules gazeuses, des anions et des cations dans un solvant) et les techniques les plus informatrices sont celles permettant de distinguer les différentes espèces. Enfin, les espèces adsorbées sont mobiles au sein de la porosité, ce qui affecte les mesures et ajoute un niveau de complexité à l'interprétation des résultats expérimentaux.

Spectroscopie RMN appliquée à l'adsorption dans les carbones poreux : observations expérimentales

Au cours des dix dernières années, la spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) a connu un regain d'intérêt

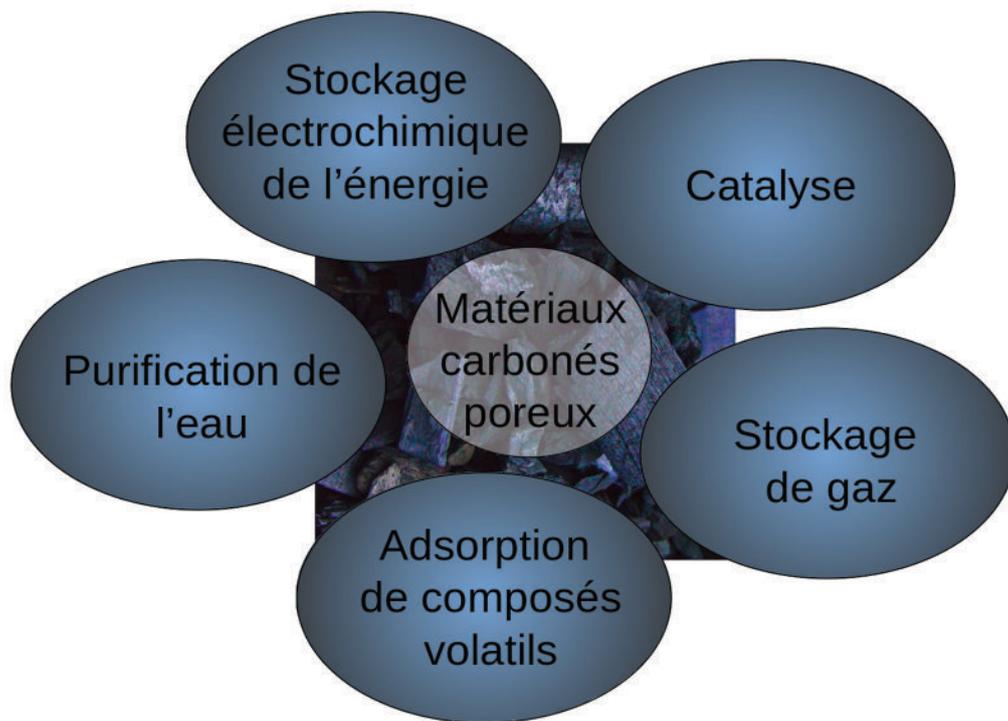


Figure 1 - De par leur faible coût et leurs propriétés attractives, les matériaux carbonés poreux sont employés dans un grand nombre d'applications industrielles et technologiques.

en tant que technique très sensible pour étudier le comportement des adsorbats dans les matériaux poreux carbonés [1]. Bien que la RMN ne soit en aucun cas la seule technique capable d'étudier ces systèmes, elle présente un certain nombre d'avantages qui lui confèrent une place unique. En particulier, la RMN ne nécessite pas d'ordre à longue portée et elle est applicable aux échantillons solides comme liquides, ce qui signifie qu'elle est bien adaptée à l'étude des espèces liquides ou gazeuses adsorbées qui peuvent être très mobiles. En outre, la RMN est intrinsèquement spécifique à un élément, ce qui permet d'obtenir des informations quantitatives sur une espèce d'intérêt sans interférence avec les autres composants du système. De plus, la sensibilité de la RMN aux phénomènes dynamiques sur une large gamme d'échelles de temps signifie que divers aspects du comportement dynamique d'un système peuvent être étudiés.

La *figure 2* présente un exemple de spectre RMN obtenu pour un électrolyte organique, constitué d'ions tétraéthylphosphonium (PEt_4^+) et tétrafluoroborate (BF_4^-) en solution dans l'acétonitrile, en contact avec un film contenant des particules de carbone poreux [2]. Le spectre mesuré pour l'élément ^{19}F , correspondant à l'anion dans cet électrolyte, présente deux pics : un pic correspondant aux ions tétrafluoroborate présents entre les particules de carbone, dont le déplacement chimique δ_{liq} est égal ou très proche de celui de l'électrolyte bulk, et un pic correspondant aux ions adsorbés au sein des particules de carbone, avec un déplacement chimique δ_{ads} . Ce type de spectre RMN est observé pour un grand nombre de carbones poreux et d'électrolytes. La différence de déplacement chimique mesurée entre les deux pics, notée $\Delta\delta$ et négative dans la grande majorité des cas, est définie comme $\delta_{\text{ads}} - \delta_{\text{liq}}$.

La spectroscopie RMN permet en principe d'accéder à une variété d'informations sur les ions adsorbés au sein du carbone poreux et sur le matériau carboné lui-même. En

particulier, l'évolution de la quantité d'espèces adsorbées dans les pores en fonction de différentes conditions peut être étudiée. Un exemple particulièrement intéressant d'application concerne l'utilisation de carbones nanoporeux comme électrodes de supercondensateurs, des systèmes permettant de stocker l'énergie par voie électrochimique. Dans ces systèmes, l'énergie est stockée par adsorption des ions de l'électrolyte au sein des électrodes chargées, sans réaction faradique, suivant l'application d'une différence de potentiel aux bornes de la cellule électrochimique. Dans ce cas, l'évolution de la quantité d'espèces adsorbées en fonction du potentiel appliqué renseigne sur les mécanismes moléculaires du stockage [3]. Cependant, si les informations sont obtenues de manière quantitative dans le cas de la quantité d'espèces adsorbées, ce n'est pas le cas pour les autres données. En effet, la forme du pic et la valeur de $\Delta\delta$ (différence de déplacements chimiques entre les espèces adsorbées et celles dans le liquide) sont le résultat d'une interaction complexe entre la variété des environnements locaux et la diffusion des ions au sein de la structure poreuse. Afin d'exploiter au maximum les résultats obtenus par spectroscopie RMN, il est nécessaire de mettre au point un modèle permettant de représenter la diffusion des ions au sein d'une structure poreuse complexe et de prédire le spectre RMN correspondant.

Un modèle mésoscopique pour prédire des spectres RMN

Le déplacement chimique observé pour les espèces adsorbées est principalement le résultat de courants de cycles au sein du carbone qui génèrent un champ magnétique local, induit par le champ magnétique global appliqué au cours des expériences de RMN. En effet, les carbones poreux contiennent principalement des carbones de type sp^2 permettant une circulation des électrons, en lien avec la conductivité

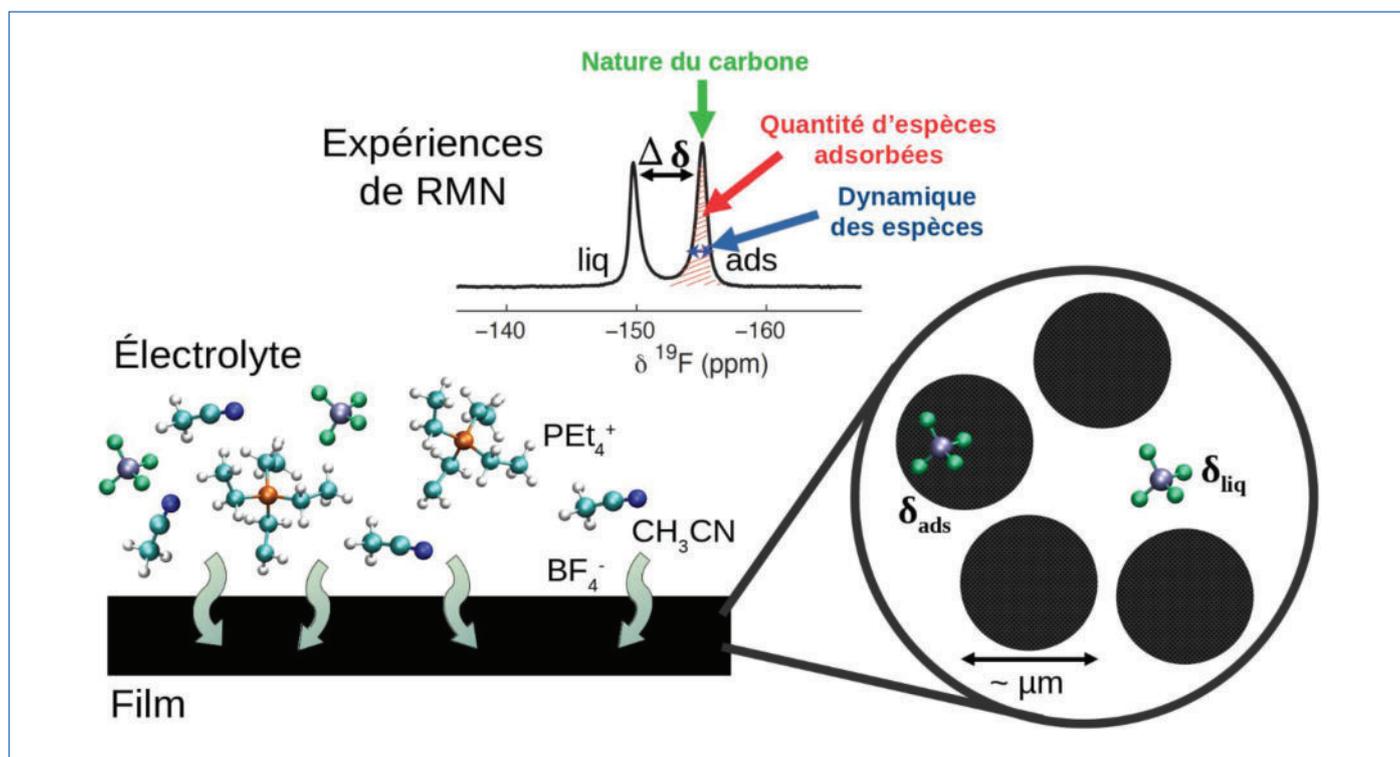


Figure 2 - Illustration des spectres RMN mesurés et des informations accessibles lorsque des expériences sont menées sur un électrolyte en contact avec un carbone nanoporeux [2] (ici le $\text{PEt}_4\text{-BF}_4$ dissous dans l'acétonitrile). Sur le spectre RMN, deux pics sont visibles : l'un correspond aux espèces (ions ou molécules de solvant, ici BF_4^-) au sein des particules de carbone (« ads »), l'autre est attribué aux espèces non adsorbées (« liq »). L'intégrale du pic renseigne sur la quantité d'espèces dans chaque cas. La largeur du pic renseigne qualitativement sur la dynamique des espèces. La position du pic, ou de manière équivalente la valeur de $\Delta\delta$, renferme des informations sur la nature du carbone (structure, densité électronique...). Ce type de spectre RMN est observé pour un grand nombre de carbones poreux et d'électrolytes.

électronique du carbone. Une première approche pour comprendre les déplacements chimiques observés consiste à réaliser des calculs quantiques (de type DFT – théorie de la fonctionnelle de la densité) pour évaluer le champ magnétique induit à proximité de molécules aromatiques sous l'effet d'un champ magnétique global. Les molécules aromatiques servent ici de modèle simplifié pour la surface du matériau carboné. Ces calculs permettent de comprendre qualitativement les déplacements chimiques mesurés, en particulier le fait que les valeurs de $\Delta\delta$ sont négatives pour un grand nombre d'électrolytes et dépendent peu de l'élément sondé [4-5]. Cependant, ces calculs sont insuffisants pour des études plus poussées, par exemple pour comparer les valeurs de $\Delta\delta$ pour différents carbones.

L'un des éléments manquants dans l'utilisation directe des résultats de DFT est la distribution de la taille des pores. Celle-ci peut être déterminée expérimentalement grâce à la mesure d'isothermes d'adsorption. Un autre problème concerne les échelles de temps et d'espace explorées dans les simulations moléculaires. En effet, les simulations moléculaires permettent d'étudier des échelles de l'ordre de quelques nanomètres quand les particules de carbones expérimentales font quelques micromètres. En termes de dynamique, les calculs DFT sont encore moins représentatifs car il s'agit ici de calculs statiques. D'autres simulations, de type dynamique moléculaire, permettent d'accéder à des temps de quelques nanosecondes quand les échelles expérimentales sont de l'ordre des microsecondes ou millisecondes. Les modèles permettant d'accéder aux échelles de temps et d'espace d'intérêt sont ici les modèles mésoscopiques, intermédiaires entre les échelles microscopiques des simulations moléculaires et les échelles macroscopiques des systèmes.

En 2015, un modèle mésoscopique permettant de simuler la diffusion d'espèces adsorbées dans une particule de carbone a été proposé [6] (figure 3). Dans ce modèle, la particule de carbone est représentée par un réseau cubique de pores interconnectés. Chaque nœud du réseau est un pore en fente pour lequel on définit une taille de pore, une quantité d'espèces adsorbées et un déplacement chimique. Les tailles de pores sont choisies de manière à retrouver exactement la distribution de la taille des pores expérimentale, si elle est connue. La quantité d'espèces adsorbées est définie suite à des simulations de dynamique moléculaire classique de l'électrolyte considéré en contact avec un matériau carboné. Le déplacement chimique est extrait des calculs DFT évoqués précédemment. Ce modèle intègre en fait des éléments microscopiques dans un modèle mésoscopique et peut donc être considéré comme un modèle multi-échelle. La diffusion des espèces dans la particule est possible car les pores sont interconnectés. Ce modèle permet alors de prédire des spectres RMN pour un grand nombre de systèmes : électrolytes avec des ions de natures variées, différents types de carbones, températures appliquées, etc.

Validation du modèle mésoscopique

Le modèle mésoscopique a été validé sur une série de matériaux poreux carbonés générés avec des conditions de synthèse similaires mais des températures différentes [7]. Ceci permet d'obtenir des carbones poreux avec des structures locales équivalentes mais des distributions de la taille des pores distinctes. Le modèle mésoscopique a alors été utilisé pour prédire les spectres RMN, et plus particulièrement les valeurs de $\Delta\delta$, pour un électrolyte organique en contact avec

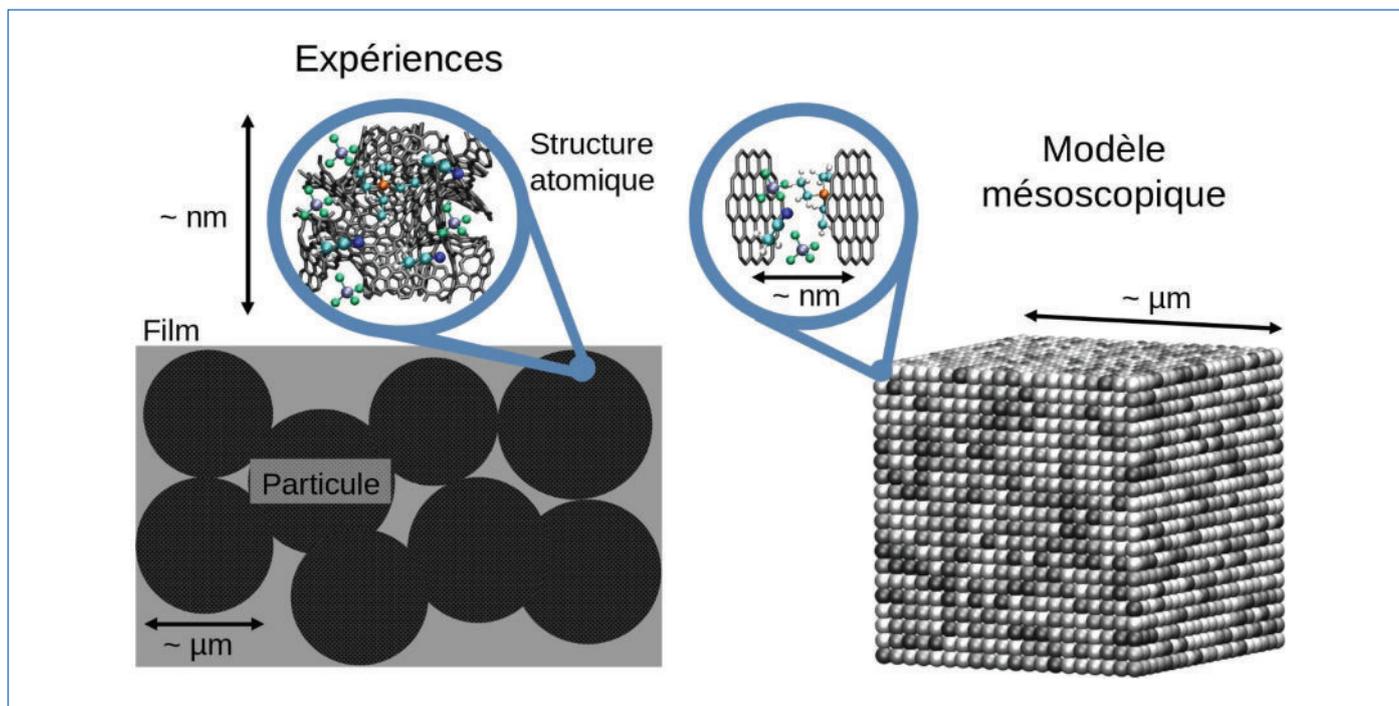


Figure 3 - Illustration des similitudes/différences entre les systèmes réels des expériences et les systèmes représentés par le modèle mésoscopique. Dans les expériences, un grand nombre de particules de tailles micrométriques sont présentes dans un film carboné ; dans le modèle mésoscopique, une particule unique, de taille similaire aux particules expérimentales, est représentée par un réseau cubique de pores interconnectés. Dans les matériaux réels considérés ici, les pores sont de formes et de tailles variables proches du nanomètre, la structure est désordonnée ; dans le modèle mésoscopique, les pores sont tous des pores en fente avec des tailles variables proches du nanomètre. (Voir [6] pour une description détaillée du modèle mésoscopique).

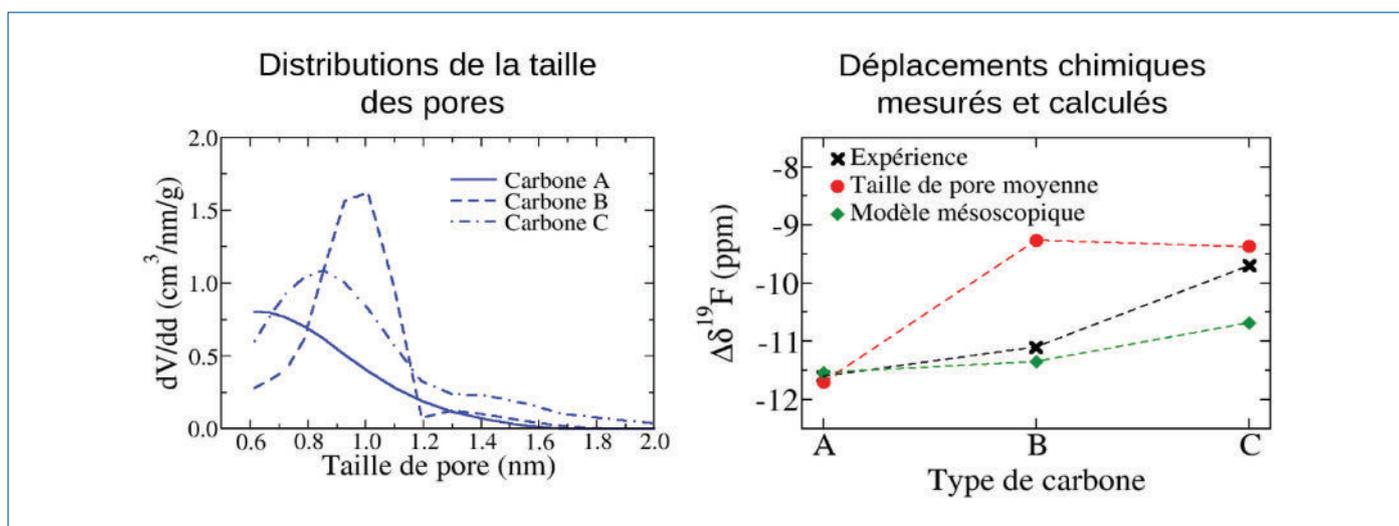


Figure 4 - À gauche : distributions de la taille des pores pour trois carbones de structures différentes (carbones dérivés de carbure de titane ayant subi un traitement thermique sous vide). Les distributions mesurées et utilisées dans le modèle mésoscopique sont parfaitement identiques. À droite : comparaison des valeurs de $\Delta\delta$ obtenues expérimentalement, en considérant une unique taille de pore (la taille de pore moyenne), et en considérant la distribution de la taille des pores déterminée expérimentalement pour les trois carbones considérés. Le modèle mésoscopique, qui permet d'intégrer correctement la distribution de la taille des pores, conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience. (Voir [7] pour plus de détails sur les résultats présentés ici).

trois carbones différents. La *figure 4* illustre le fait que l'utilisation directe des résultats de DFT, correspondant simplement à une taille de pore moyenne, ne permet pas d'obtenir un accord satisfaisant avec les expériences en termes de variation avec le type de carbone (les valeurs de $\Delta\delta$ sont toutefois proches des valeurs expérimentales). De plus, les résultats montrent que l'accord est plus satisfaisant en utilisant le modèle mésoscopique. Ceci souligne l'importance de la prise en compte de la distribution de la taille des pores et confirme l'intérêt du modèle mésoscopique pour l'interprétation des spectres RMN.

Utilisation du modèle mésoscopique dans le cas de l'application d'un champ électrique

Au-delà de l'intégration de la distribution de la taille des pores, le modèle mésoscopique permet d'étudier l'effet d'autres paramètres comme le degré de cristallinité du carbone (ceci n'est pas décrit ici mais peut être lu dans [7]) et l'application d'un potentiel. Un aspect très intéressant du modèle mésoscopique est qu'il permet de dissocier les différentes quantités influant sur les spectres RMN. Par exemple, lors de l'application d'un potentiel, les ions de l'électrolyte

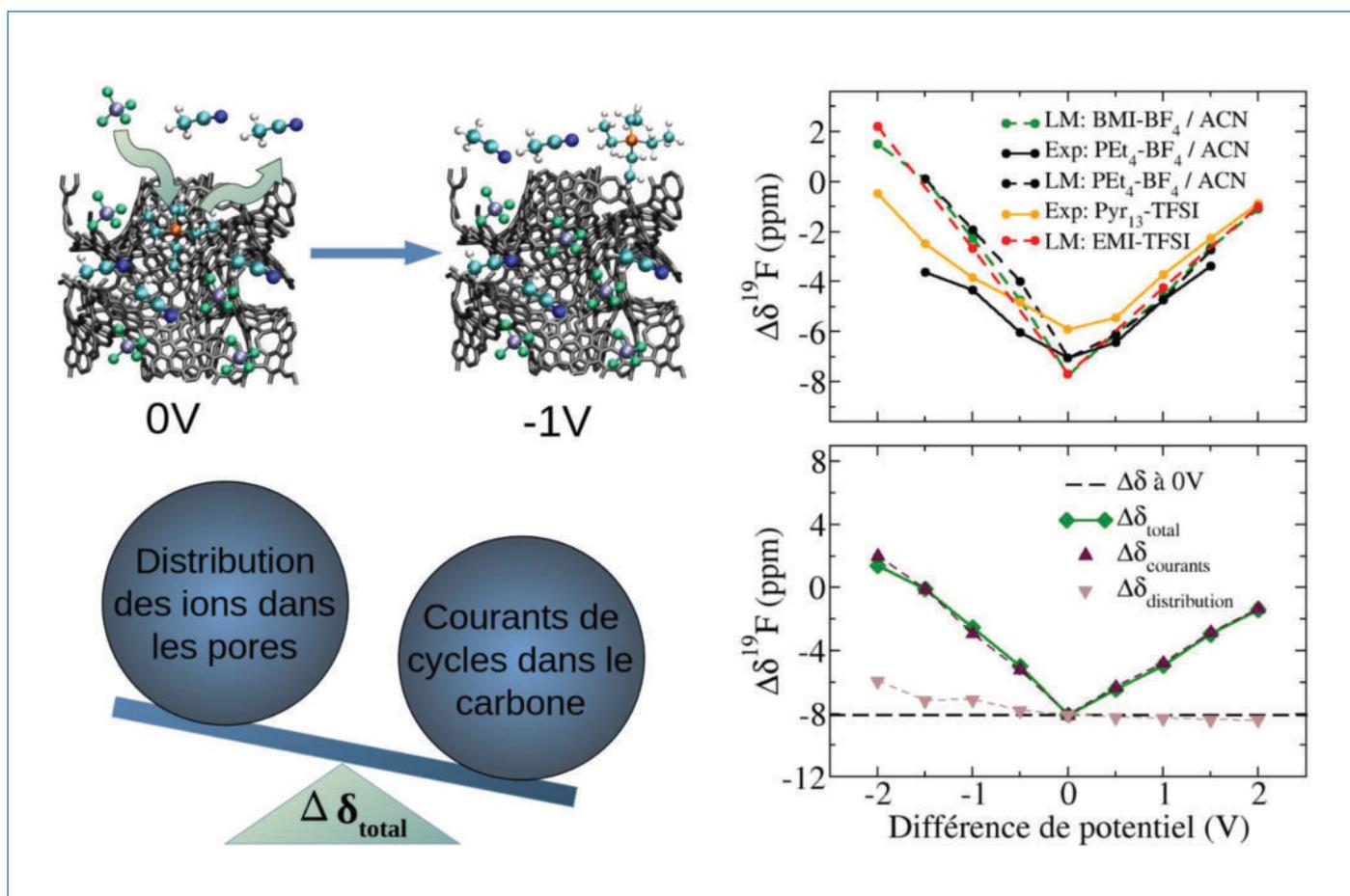


Figure 5 - Application du modèle mésoscopique pour étudier l'importance relative de la distribution des ions dans les pores et des courants de cycles dans la détermination des valeurs de $\Delta\delta$ pour différents potentiels appliqués au carbone poreux (carbone activé de type YP50F). Les résultats présentés ici correspondent à des liquides ioniques purs et des électrolytes organiques avec de l'acétonitrile comme solvant. La figure du haut montre le bon accord observé entre les simulations et les expériences, en particulier pour l'électrode positive (différence de potentiel > 0). La figure du bas illustre l'étude des différentes contributions pour l'électrolyte BMI-BF₄/ACN (les autres électrolytes donnent des résultats similaires [8]). La variation de déplacement chimique avec le potentiel dépend principalement des modifications des courants de cycles, dues aux changements de densité électronique.

vont se réarranger, certains vont s'éloigner de la surface du carbone et même se désorber, d'autres vont se rapprocher de la surface et même s'adsorber. Il y a une redistribution des ions dans les pores. En même temps, des électrons sont injectés dans l'électrode correspondant au potentiel négatif et au contraire retirés de l'électrode correspondant au potentiel positif. Ces changements de densité électronique vont modifier les courants de cycle au sein du carbone, et donc les valeurs de déplacements chimiques pour les espèces adsorbées.

Le modèle mésoscopique permet de prédire des spectres RMN qui seraient ceux mesurés s'il y avait redistribution des ions sans modification de la densité électronique dans le carbone, ou inversement s'il y avait modification de la densité électronique sans réorganisation des ions. Une telle étude a été menée pour un électrolyte organique en contact avec des carbones nanoporeux [8]. La comparaison avec les expériences de RMN *in situ* (voir figure 5), c'est-à-dire dans lesquelles les spectres RMN sont mesurés en appliquant une différence de potentiel pour un supercondensateur fonctionnel, est très satisfaisante. La figure 5 montre également que les courants de cycle ont un effet largement dominant sur les valeurs de $\Delta\delta$ mesurées. Suite à ces simulations, les résultats expérimentaux ont été revisités et montrent effectivement que la variation du déplacement chimique avec le potentiel est la même pour une large gamme d'électrolytes [9]. Le modèle

mésoscopique permet donc de proposer une interprétation à ces observations.

Vers une meilleure connaissance de la structure des matériaux poreux carbonés ?

Comme mentionné précédemment, la distribution de la taille des pores d'un matériau poreux carboné peut être déterminée grâce à des mesures d'isothermes d'adsorption de gaz. En pratique, cette détermination passe par l'utilisation des différents modèles avec des approximations, par exemple sur la forme des pores (souvent cylindriques ou en fente). De plus, les molécules de gaz adsorbées sont souvent plus petites que les ions de l'électrolyte, le volume et la surface accessibles aux ions sont donc potentiellement surestimés. Par ailleurs, l'exploitation de fonctions de distributions de paires, mesurées par diffraction des rayons X et renseignant sur les distances atome-atome les plus probables, permet de proposer des structures atomistiques. Cependant, plusieurs structures très différentes peuvent donner un bon accord avec l'expérience. Les travaux décrits ici ouvrent de nouvelles perspectives quant à l'utilisation de la spectroscopie RMN et des modèles mésoscopiques pour déterminer de manière plus précise la structure des carbones poreux. L'obtention de structures plus précises pour les carbones poreux est essentielle pour l'optimisation de ces matériaux dans les nombreuses applications au sein desquelles ils sont utilisés.

L'auteure remercie ses collègues, en particulier Daan Frenkel, Clare Grey, Alexander Forse, John Griffin, Anagha Sasikumar, Anouar Belhboub et Patrice Simon. Ce travail a été financé par une bourse Oppenheimer (University of Cambridge) et par l'ERC SuPERPORES (grant agreement 714581). Les résultats ont été obtenus grâce aux ressources de calcul du GENCI (projets A0070911061 et A0080910463) et du CALMIP (P17037 et P19003).

[1] A.C. Forse, C. Merlet, C.P. Grey, J.M. Griffin, NMR studies of adsorption and diffusion in porous carbonaceous materials, *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, **2021**, 124, p. 57-84.

[2] J.M. Griffin *et al.*, *In situ* NMR and electrochemical quartz crystal microbalance techniques reveal the structure of the electrical double layer in supercapacitors, *Nature Mater.*, **2015**, 14, p. 812-819.

[3] A.C. Forse, C. Merlet, J.M. Griffin, C.P. Grey, New perspectives on the charging mechanisms of supercapacitors, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, p. 5731-44.

[4] A.C. Forse, J.M. Griffin, V. Presser, Y. Gogotsi, C.P. Grey, Ring current effects: factors affecting the NMR chemical shift of molecules adsorbed on porous carbons, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, p. 7508-14.

[5] Y.-Z. Xing, Z.-X. Luo, A. Kleinhammes, Y. Wu, Probing carbon micropore size distribution by nucleus independent chemical shift, *Carbon*, **2014**, 77, p. 1132-39.

[6] C. Merlet, A.C. Forse, J.M. Griffin, D. Frenkel, C.P. Grey, Lattice simulation method to model diffusion and NMR spectra in porous materials, *J. Chem. Phys.*, **2015**, 142, art. 094701.

[7] A.C. Forse *et al.*, New insights into the structure of nanoporous carbons from NMR, Raman and pair distribution function analysis, *Chem. Mater.*, **2015**, 27, p. 6848-57.

[8] A. Sasikumar *et al.*, Mesoscopic simulations of the *in situ* NMR spectra of porous carbon based supercapacitors: electronic structure and adsorbent reorganisation effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23, p. 15925-934.

[9] A.C. Forse, C. Merlet, C.P. Grey, J.M. Griffin, NMR studies of adsorption and diffusion in porous carbonaceous materials, *Prog. Nucl. Mag. Res.*, **2021**, 124, p. 57-84.

Céline MERLET,

Chargée de recherche au CNRS, CIRIMAT, Université Toulouse 3 - Paul Sabatier, et RS2E (Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie).

Céline MERLET a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2021.

* celine.merlet@univ-tlse3.fr

© Françoise Vala (IPBS-Toulouse/CNRS-UT3).



WILEY-VCH

Chemistry
Europe

Make an Impact with Your Chemistry
Research through Chemistry Europe Journals

Chemistry Europe provides an openly accessible platform for exceptional chemistry that inspires and innovates.

Submit your paper today.

www.chemistry-europe.org