



ÉCOLE DOCTORALE 388
CHIMIE PHYSIQUE ET CHIMIE ANALYTIQUE DE PARIS CENTRE

THÈSE DE DOCTORAT

pour l'obtention du titre de

Docteure en Sciences de Sorbonne Université
Mention : Chimie

Présentée et soutenue par

Roxanne Berthin

Étude de Supercondensateurs à base de Liquide Ionique Biredox par Dynamique Moléculaire Classique

---

Thèse dirigée par Mathieu Salanne

préparée à PHENIX, Sorbonne Université

soutenue le 14 septembre 2022 devant un jury composé de :

Mme. Margarida Costa Gomes ..... Rapporteure
Mme. Céline Merlet ..... Rapporteure
Mme. Élise Duboué-Dijon ..... Examinatrice
M. Frédéric Favier ..... Examinateur
M. Frédéric Lemaître ..... Président
M. Mathieu Salanne ..... Directeur de thèse
M. Olivier Fontaine ..... Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce manuscrit de thèse marque la fin d'un beau voyage de trois années riches en émotions. J'ai pu rencontrer de merveilleuses personnes, sans qui ce travail n'aurait pas été ce qu'il est aujourd'hui.

Je tiens dans un premier temps à remercier mon directeur de thèse, Mathieu Salanne*, pour sa confiance et sa gentillesse. Je suis très reconnaissante d'avoir pu travailler de manière autonome sur ce sujet qui me tenait à cœur. Merci aussi à lui pour les discussions, qu'elles soient scientifiques ou personnelles.*

Je tiens aussi à remercier Olivier Fontaine*, mon co-directeur de thèse, pour avoir apporter un regard expérimental à cette thèse, toujours avec gentillesse, bonne humeur et bienveillance.*

Un ringraziamento speciale all'altra mia direttrice di tesi Alessandra, che è stata presente dall'inizio alla fine e che è diventata un'amica, più che una collega.

Merci à tous les permanents du laboratoire qui ont contribué de près ou de loin à cette thèse : Marie, Virginie, Juliette, Benjamin, Damien, Pierre, Laurent, Damien, Guillaume Junior, Guillaume Senior, Vincent, Nicolas, Damien et Gérard.

Je souhaite aussi remercier mes co-bureaux Giovanni, Tzu-Yao, Iurii et Dominika qui ont rendu mes journées bien plus joyeuses et marrantes. Je n'oublierai jamais le tableau de ce bureau, qui contenait plus de phrases en différentes langues que de science.

Un grand merci à la team des rédacteurs Jeanne, Camille et Tzu-Yao. J'ai été heureuse de passer ces trois ans à vos côtés. Merci pour le soutien tout du long mais surtout à la fin, pendant la rédaction et la préparation de la présentation.

Merci aux autres non-permanents, doctorant.e.s et post-doctorant.e.s avec qui j'ai partagé de merveilleux moments pendant ces trois années : Jesse, Nidhal, Thomas, Alice, Claire, Cynara, Loïc, Jeongmin, Sarrah, Ousmane, Antonio, Kyle, Pierre, Katya, et Minh-Thé.

Merci à vous tous, ainsi qu'à ma famille et à mes parents, et merci à tous les autres que je n'ai pas cité personnellement, pour avoir fait partie de cette grande aventure qui m'a fait grandir tant du point de vue scientifique que du point de vue humain. Ces trois ans au sein du laboratoire PHENIX resteront pour toujours gravé dans ma mémoire.

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Motivations et État de l'art **3**
1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie 4
1.1.1 Faradique et Capacitif 4
1.1.2 Méthodes de caractérisation des processus de stockage 4
1.1.3 Résultats typiques d'expériences 6
1.2 Les supercondensateurs 8
1.2.1 Introduction et problématique des supercondensateurs 8
1.2.2 Les différents types de supercondensateurs 9
1.2.3 L'électrolyte 10
1.2.4 L'électrode 11
1.3 Les liquides ioniques redox 13
1.4 Premiers résultats expérimentaux sur le Liquide Ionique Biredox 15

2 Dynamique moléculaire classique **19**
2.1 Introduction 20
2.2 Mécanique statistique 20
2.2.1 Principe d'ergodicité 20
2.2.2 Ensemble statistique 21
2.3 Principes généraux 22
2.3.1 Algorithme de Verlet 22
2.3.2 Condition aux limites périodiques 23
2.4 Modélisation des interactions 23
2.4.1 Champ de force polarisable 23
2.4.2 Sommation d'Ewald et interactions à courte portée 25
2.5 Simulation à potentiel constant 26
2.6 Théorie de Marcus 27
2.6.1 Théorie 27
2.6.2 Calcul des propriétés électrochimiques 29
2.7 Propriétés des systèmes 31
2.7.1 Fonction de distribution radiale 31
2.7.2 Cœfficient de diffusion 32
2.7.3 Viscosité 33

3 Champ de force du liquide ionique biredox **35**
3.1 Introduction 36
3.2 Développement des champs de force pour les espèces redox et l'acétonitrile 36
3.2.1 Procédure d'ajustement des paramètres 36
3.2.2 Paramètres des champs de forces 38
3.3 Validation des champs de forces 39
3.3.1 Acétonitrile 40
3.3.2 Anthraquinone 44

3.3.3 TEMPO . . . 47
3.4 Propriétés de transport des espèces redox dans l'acétonitrile . . . 48
3.5 Champ de force pour le liquide ionique biredox . . . 51

4 Propriétés structurelles des mélanges BMIMTFSI/ACN 53
4.1 Introduction . . . 54
4.2 Interactions entre $BMIM^+$ et $TFSI^-$ . . . 55
4.3 Interactions $BMIM^+/BMIM^+$ et $TFSI^-/TFSI^-$ . . . 56
4.4 Interactions entre BMIMTFSI et ACN . . . 57

5 Propriétés de solvatation de l'anion $AQTFSI^-$ 61
5.1 Introduction . . . 62
5.2 Effet du contre-ion . . . 63
5.2.1 Coordination avec le contre-ion . . . 63
5.2.2 Coordination avec l'acétonitrile . . . 66
5.3 Effet du solvant . . . 67
5.4 Effet du nombre d'$AQTFSI^-$ . . . 70
5.5 Propriétés électrochimiques . . . 74
5.5.1 Effet du solvant . . . 74
5.5.2 Effet du stacking . . . 76

6 Liquide Ionique Biredox 79
6.1 Introduction . . . 80
6.2 Propriétés Bulk du Liquide Ionique Biredox pur . . . 80
6.2.1 Liquide Ionique Biredox versus Liquide Ionique . . . 80
6.2.2 Stacking des anions $AQTFSI^-$ . . . 84
6.3 Propriétés du Liquide Ionique Biredox pur confiné . . . 87
6.3.1 Stacking dans un environnement confiné . . . 87
6.3.2 Réaction d'oxydoréduction à l'interface . . . 88
6.4 Liquide Ionique Biredox au sein d'un supercondensateur . . . 90
6.4.1 Structure à l'interface . . . 91
6.4.2 Propriétés électrochimiques . . . 94

Conclusions et Perspectives 99

Annexes 101

A Publications 103

B Paramètres des champs de forces 105
B.1 Acétonitrile . . . 105
B.2 Anthraquinone . . . 106
B.3 Tempo . . . 108
B.4 $AQTFSI^-$ . . . 110
B.5 $TEMPOmIM^+$ . . . 110

C Paramètres des simulations 111

Bibliographie 113

Introduction Générale

Ces dernières décennies, l'énergie et plus particulièrement son stockage sont devenus des enjeux technologiques, sociétaux et économiques majeurs. L'augmentation de la population mondiale et des énergies renouvables ainsi que la demande toujours croissante en énergie intermittente pour les dispositifs mobiles amènent les scientifiques et les politiciens à se questionner sur la manière dont on peut produire et stocker de l'énergie en plus grande quantité. De plus, outre le fait de stocker plus d'énergie, il faut être en mesure de pouvoir la délivrer rapidement.

Pour faire face à cette demande croissante, il faut sans cesse améliorer les dispositifs de stockage déjà présents sur le marché. Parmi eux, les plus utilisés sont les batteries et les supercondensateurs. Ces deux types de dispositifs ont des mécanismes de stockage bien différents, et sont donc utilisés pour des applications différentes. Les batteries permettent de stocker une quantité d'énergie importante, mais les cycles de charge et de décharge se font sur des temps relativement longs ; ils ont donc une faible puissance. A l'inverse, pour les supercondensateurs la quantité d'énergie stockée est faible, comparée aux batteries, mais la puissance est importante. Les supercondensateurs sont dejà utilisés dans de nombreux domaines mais souffrent encore d'un stockage limité. Les recherches actuelles se focalisent donc principalement sur des moyens d'augmenter la densité d'énergie. Pour ce faire, on peut principalement jouer sur deux paramètres : le matériau d'électrode et l'électrolyte. Récemment, il a été mis en évidence que l'utilisation de carbone nanoporeux comme matériau d'électrode permettait d'augmenter drastiquement la quantité d'énergie stockée. Cependant, on atteint une limite pour laquelle il n'est plus possible d'augmenter davantage l'énergie. Il faut donc essayer d'améliorer l'électrolyte. En utilisant un électrolyte stable sur une grande fenêtre de potentiel, comme un liquide ionique, il est possible d'augmenter la densité d'énergie stockée. Afin d'augmenter davantage l'énergie on peut aussi, tout en utilisant un matériau d'électrode nanoporeux et un électrolyte à base de liquide ionique, ajouter des espèces redox au sein du système. Une possibilité est de greffer ces espèces redox au liquide ionique. En greffant l'anion et le cation, on obtient ce qu'on appelle un liquide ionique biredox.

Des liquides ionique biredox ont récemment été synthétisés par l'équipe d'Olivier Fontaine et de Frédéric Favier (Université de Montpellier, France). Ils ont notamment montré que l'on peut doubler la quantité de charges stockée en utilisant un liquide ionique biredox en tant qu'électrolyte. Les premières expériences sont très prometteuses, cependant le mécanisme de transfert des charges ainsi que la structure et les différentes interactions au sein du liquide ionique biredox sont encore peu compris. Une étude de ce nouvel électrolyte à l'échelle atomique, difficilement accessible à partir des expériences, pourrait permettre de donner de nouveaux éléments de compréhension pour améliorer des dispositifs de stockage de l'énergie utilisant un liquide ionique biredox. Cette étude sera donc faite par dynamique moléculaire classique.

Cette thèse sera divisée en six chapitres, de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre, nous ferons un rapide état de l'art concernant les super-

condensateurs et les premiers résultats expérimentaux obtenus en utilisant le liquide ionique biredox en tant qu'électrolyte.

- Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les principes de la dynamique moléculaire classique ainsi que ceux de la théorie de Marcus, utilisée pour étudier le transfert d'électrons.
- Le troisième chapitre sera dédié au développement et à la validation des champs de force polarisables des espèces redox.
- Dans le quatrième chapitre, nous verrons certaines propriétés des mélanges liquide ionique BMIMTFSI/acétonitrile, notamment des propriétés structurelles qui permettrons ensuite de voir l'impact de la fonctionnalisation.
- Dans le cinquième chapitre, nous étudierons l'anion du liquide ionique biredox, $AQTFSI^-$. Notamment, nous regardons les propriétés structurelles, dynamiques et électrochimiques de cet anion dans différents milieux (différents contre-ions, différents solvants et un nombre différent d'espèce redox en solution).
- Le dernier chapitre sera entièrement dédié au liquide ionique biredox. En plus des propriétés structurelles et électrochimiques, nous nous intéresserons aux expériences précédemment effectuées et essayerons d'apporter des informations complémentaires, à l'aide de simulations de dynamique moléculaire classique.
- Pour finir, une conclusion générale des travaux de thèse rappellera les principaux résultats ainsi que les possibles ouvertures de cette étude.

Chapitre 1

Motivations et État de l'art

Sommaire

1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie 4
1.1.1 Faradique et Capacitif 4
1.1.2 Méthodes de caractérisation des processus de stockage 4
1.1.3 Résultats typiques d'expériences 6
1.2 Les supercondensateurs 8
1.2.1 Introduction et problématique des supercondensateurs 8
1.2.2 Les différents types de supercondensateurs 9
1.2.3 L'électrolyte 10
1.2.4 L'électrode 11
1.3 Les liquides ioniques redox 13
1.4 Premiers résultats expérimentaux sur le Liquide Ionique Biredox 15

1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie

1.1.1 Faradique et Capacitif

Il existe plusieurs types de dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie. Leur classification dépend des processus mis en jeu pour stocker les charges. Ces différents mécanismes de stockage de l'énergie permettent de classifier les systèmes en deux grandes catégories : faradique et capacitif.

Les processus dits faradiques reposent sur des réactions chimiques d'oxydoréduction. On a donc un transfert d'électron(s) entre une espèce redox de l'électrolyte et l'électrode. Ce type de stockage est caractéristique des batteries. A l'inverse, les processus capacitifs ne reposent pas sur des réactions chimiques mais sur une accumulation d'ions dans la double couche électrochimique, c'est-à-dire à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte. Ce type de processus, purement électrostatique, est typique d'un condensateur à double couche électrochimique, aussi appelé supercondensateur. Différentes expériences électrochimiques peuvent permettre de déterminer les processus mis en jeu, notamment la voltammétrie cyclique et le cyclage galvanostatique.

1.1.2 Méthodes de caractérisation des processus de stockage

Expérimentalement, différentes méthodes d'analyses sont disponibles pour mettre en évidence le mécanisme impliqué dans le stockage des charges. Il est entre autres possible de différencier les processus faradiques et capacitifs par voltammétrie cyclique (CV) et par cyclage galvanostatique.

1.1.2.1 Voltammétrie cyclique

Au cours d'une expérience de voltammétrie cyclique, on applique au système une différence de potentiel $\Delta\Psi$ entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. La différence de potentiel appliquée varie linéairement avec le temps (voir Figure 1.1b). Plusieurs cycles sont effectués entre deux valeurs de potentiel limites appartenant à la fenêtre électrochimique de l'électrolyte. Lorsque l'on atteint la borne supérieure du potentiel $\Delta\Psi_{\max}$, le potentiel appliqué est diminué linéairement jusqu'au potentiel minimal $\Delta\Psi_{\min}$. On mesure ainsi le courant qui résulte de l'application d'une certaine valeur de potentiel. La différence de potentiel appliquée $\Delta\Psi$ est exprimée comme :

$$\Delta\Psi(t) = \Delta\Psi_0 + \nu t \tag{1.1}$$

avec $\Delta\Psi_0$ le potentiel à circuit ouvert (OCV), ν la vitesse de balayage et t le temps.

Bien qu'il soit possible d'obtenir la courbe $I = f(t)$ pour la cellule complète avec une cellule électrochimique à deux électrodes, on utilise souvent des cellules à trois électrodes lors d'une expérience de voltammétrie cyclique. Les cellules à trois électrodes sont composées d'une électrode de référence, d'une électrode de travail et d'une électrode auxiliaire, aussi appelée contre-électrode (seul l'électrode de travail et l'électrode référence sont utilisées pour une cellule à deux électrodes). La réaction électrochimique étudiée se produit à la surface de l'électrode de travail. L'électrode de référence établit la valeur du potentiel à partir duquel d'autres potentiels peuvent être mesurés. Enfin, la contre-électrode

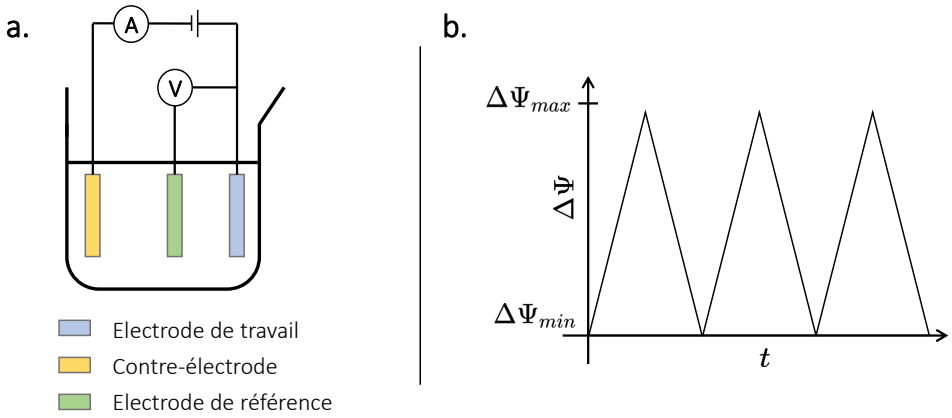


FIGURE 1.1 – Schéma du montage à trois électrodes utilisé lors des expériences de voltammétrie cyclique (a). Schéma de la variation au courant du temps du potentiel lors d'un expérience de voltammétrie cyclique (b).

sert à transporter le courant traversant la cellule (voir la Figure 1.1a pour le schéma du montage). Ce système à trois électrodes permet entre autres de mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence sans compromettre la stabilité de l'électrode de référence en y faisant passer du courant. Un autre avantage de la cellule à trois électrodes est qu'il est possible de découpler ce qu'il se passe à l'électrode pour des potentiels positifs et négatifs.

1.1.2.2 Cyclage galvanostatique

Le cyclage galvanostatique est une autre méthode très utilisée pour la caractérisation électrochimique. Comme montré sur la Figure 1.2a, au cours de cette expérience on garde un courant i constant entre l'électrode de travail et la contre-électrode pendant un certain temps Δt. On applique ensuite un courant inverse $-i$, pendant le même temps Δt. Pendant chaque période de temps, le potentiel est mesuré (entre l'électrode de travail et l'électrode de référence).

Dans le cas où le mécanisme de stockage des charges repose sur des processus faradiques, si l'on commence l'expérience avec un courant i cathodique, on va effectuer à l'électrode de travail la réaction de réduction $Ox + ne^- \rightarrow Red$. Sur la Figure 1.2b, on se trouve donc à $t = 0$, au niveau de l'astérisque vert. Les ions de l'électrolyte Ox vont diffuser à l'électrode de travail afin d'équilibrer le courant. Les réactions redox se produisent à la surface jusqu'au moment où l'on atteint une concentration limite en Ox proche de zéro (* orange sur la Figure 1.2b). On peut ensuite inverser le courant pour faire la réaction d'oxydation $Red \rightarrow Ox + ne^-$. Sur la courbe présente en Figure 1.2b on obtient un temps de transition τ, analogue au point d'équivalence d'une titration. Cette expérience permet donc d'avoir une idée du temps de charge/décharge d'un dispositif. Concernant les processus capacitifs, l'application d'un courant à l'électrode de travail va faire migrer les charges à l'électrode. Comme nous le verrons par la suite, la courbe $E - t$ sera linéaire.

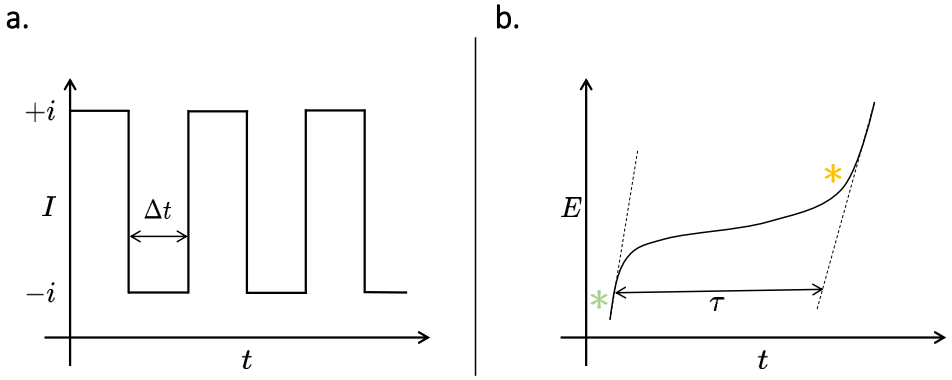


FIGURE 1.2 – Schéma de la variation du courant en fonction du temps lors d'une expérience de cyclage galvanostatique (a). Schéma de la réponse $E - t$ obtenue lors d'une expérience de cyclage galvanostatique (b).

1.1.3 Résultats typiques d'expériences

Les deux méthodes d'analyses présentées précédemment nous permettent d'avoir accès à la quantité de charge stockée $Q = \int i \times t$, avec i le courant et t le temps. Dépendamment du mécanisme de stockage des charges, on convertira Q en capacitance ou en capacité. La Figure 1.3 résume les différentes courbes de voltammétrie cyclique (CV) et de décharge galvanostatique (GD) typiquement obtenues pour différents mécanismes de stockage allant de processus purement capacitifs (à gauche) à des processus purement faradiques (à droite). Entre ces deux extrêmes, il existe une variété de processus dits pseudo-capacitifs pour lesquels le mécanisme de stockage peut être très différent.

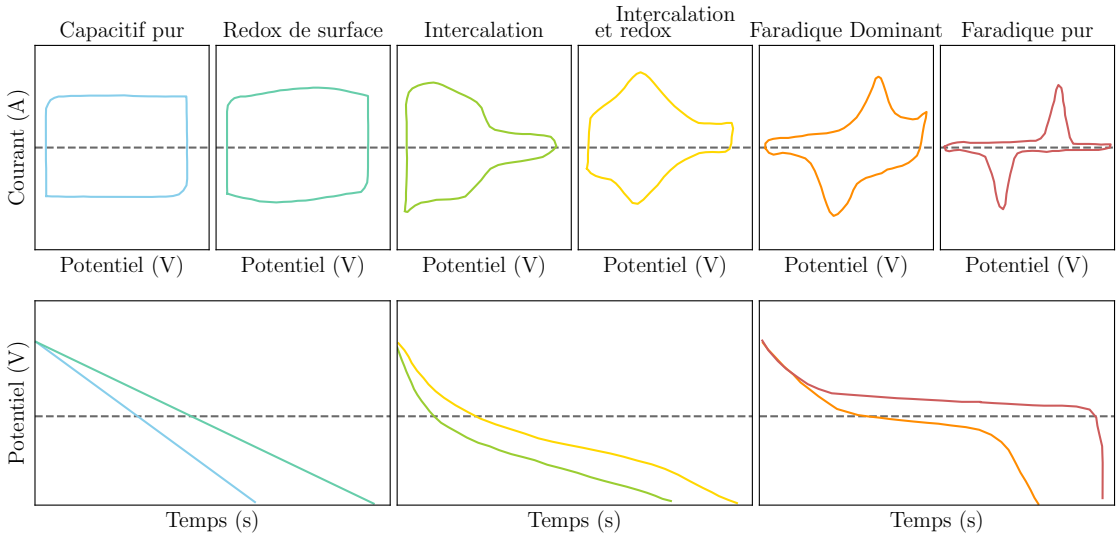


FIGURE 1.3 – Représentation schématique de courbes de voltammétrie cyclique (CV, première ligne) et de courbes de décharge galvanostatique (GD, deuxième ligne) pour différents mécanismes de stockage. Adaptée de la référence [1].

Les courbes bleues de CV et GD, correspondant à des processus purement capacitifs, sont typiquement associées à des supercondensateurs à double couche électrochimique. Ce type de supercondensateurs est discuté plus loin, en Partie 1.2.2.1. Pour ces systèmes, on observe une CV rectangulaire et une courbe de GD linéaire au cours du temps. La métrique associée à ces dispositifs de stockage est la capacitance. Cette propriété correspond à la capacité à recevoir et à stocker de l'énergie sous la forme d'une charge électrique. Les processus purement capacitifs sont caractérisés par une quantité de charge stockée Q qui varie linéairement avec la différence de potentiel appliquée V. Il est donc possible de calculer la capacitance à partir de la courbe de CV en utilisant l'équation 1.2. La capacitance est aussi accessible à partir de la pente $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ de courbe de décharge galvanostatique.

$$C = \frac{Q}{V} = \frac{\int i \times t}{V} \tag{1.2}$$

Concernant les processus purement faradiques (courbes rouges), le dispositif électrochimique associé est la batterie. En effet, le mécanisme de la batterie repose uniquement sur les réactions redox. Pour ce type de stockage, on observe un plateau sur la courbe de GD ainsi que des pics de réduction et d'oxydation dans la courbe de CV. Ces pics apparaissent pour certaines valeurs de potentiel bien définies, correspondant aux potentiels d'oxydation et de réduction des espèces redox présentes dans l'électrolyte. Dans ce cas, on a une relation non linéaire entre le courant et la différence de potentiel appliquée. On ne peut donc plus utiliser la capacitance comme métrique. On utilisera ici la capacité, dont l'unité est $\mathrm{C.g^{-1}}$ ou $\mathrm{mAh.g^{-1}}$.

Enfin, il existe d'autres types de processus qu'il est impossible de classifier dans l'une des deux catégories nommées ci-dessus. On appelle ces dispostifs pseudo-capacitifs. Ce concept a été introduit par Conway dans son livre *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications* [2] dans lequel il explique que les systèmes pseudo-capacitifs partagent des réponses électrochimiques similaires aux systèmes purement capacitifs tout en ayant un stockage des charges basé uniquement sur des processus faradiques. Le terme pseudo-capacitif regroupe de nombreux mécanismes de stockage, allant de l'intercalation au processus redox de surface. Ces processus pseudo-capacitifs regroupent les courbes allant du vert au orange sur la Figure 1.3. Pour ces dispositifs, il n'est pas possible non plus d'utiliser l'équation 1.2, mais on utilisera tout de même la capacitance pour mesurer les performances puisque les réponses sont relativement similaires au cas purement capacitif. Pour calculer la capacitance, on va donc intégrer la charge délivrée sur toute la fenêtre de potentiel selon l'équation 1.3 [3] (avec V_2 et V_1 les bornes de la fenêtre de potentiel, ν la vitesse de balayage, i le courant de décharge (ou de charge) et $\mathrm{d}V$ le changement infinitésimal de potentiel). Cela permet de prendre en compte les dévitations au comportement purement capacitif qui ne serait pas prise en compte si l'on utilisait une valeur moyenne.

$$C = \frac{1}{(V_2 - V_1)\nu} \int_{V_1}^{V_2} i\mathrm{d}V \tag{1.3}$$

1.2 Les supercondensateurs

1.2.1 Introduction et problématique des supercondensateurs

Un supercondensateur, aussi appelé condensateur électrochimique, est un dispositif de stockage de l'énergie, au même titre qu'une batterie. Il existe plusieurs types de supercondensateurs qui diffèrent de part la manière dont sont stockées les charges. Notamment, on retrouve les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs et les supercondensateurs hybrides, qui seront vus plus en détails dans la Partie 1.2.2.

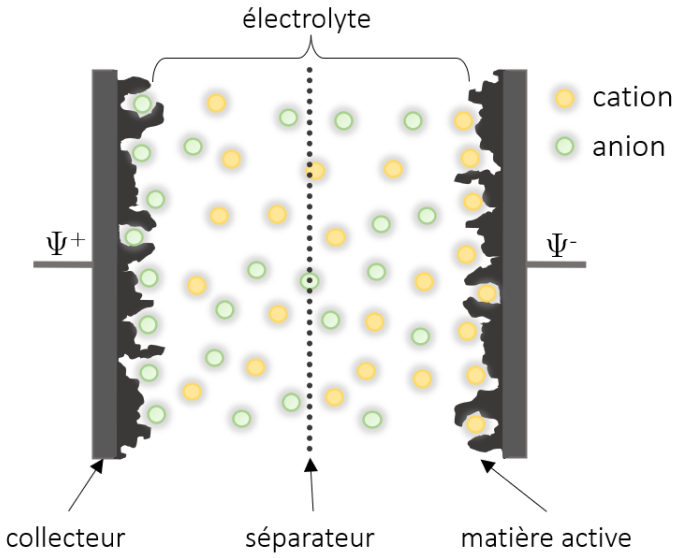


FIGURE 1.4 – Schéma réprésentatif d'un supercondensateur. Les différents éléments constitutifs sont le collecteur de courant, le séparateur, l'électrolyte et la matière active.

Le schéma de la Figure 1.4 représente un supercondensateur ainsi que les éléments constitutifs classiques qui le compose. Ces dispositifs de stockage sont composés d'électrodes (comprenant la matière active et le collecteur de courant), d'un électrolyte contenant des ions ainsi que d'un séparateur. Le séparateur poreux est ajouté pour permettre d'isoler les deux électrodes, afin d'éviter les courts-circuits. Il doit néanmoins être en mesure de laisser passer les ions librement afin d'éviter d'ajouter une résistance supplémentaire au système. Le collecteur de courant, quant à lui, a pour but de lier la matière active et le circuit extérieur qui récupère le courant. La matière active constitue le cœur de l'électrode puisque son choix détermine en grande partie les performances du supercondensateur. Lorsque nous simulons des supercondensateurs, le séparateur ainsi que le collecteur de courant ne sont pas présents. Par la suite, nous allons donc uniquement nous focaliser sur les autres éléments constitutifs, à savoir la matière active (que nous appelerons par la suite électrode) et l'électrolyte.

Pour un supercondensateur, on peut exprimer la densité d'énergie E grâce à l'équa-

tion 1.4 où C est la capacitance et V la tension de fonctionnement :

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \tag{1.4}$$

Le mécanisme de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche électrochimique repose sur des processus capacitifs, qui sont des phénomènes rapides. La cinétique rapide des phénomènes d'adsorption confère aux supercondensateurs une grande densité de puissance. Cependant leur densité d'énergie est limitée, notamment par la surface accessible aux ions dans la double couche électrochimique. Le but est donc d'augmenter cette densité d'énergie sans compromettre la puissance des dispositifs. Pour ce faire, on peut jouer sur les deux paramètres de l'équation 1.4 : la capacitance et la tension de fonctionnement. Pour augmenter la capacitance on se focalisera préférentiellement sur le matériau d'électrode alors que pour augmenter la tension de fonctionnement on s'intéressera à l'électrolyte. Cependant, c'est la combinaison de l'électrolyte et du matériau d'électrode qui déterminera réellement la densité d'énergie.
Avant de voir plus en détail ces deux éléments, nous allons voir les différents types de supercondensateurs.

1.2.2 Les différents types de supercondensateurs

Il est possible de classer les supercondensateurs en fonction de la manière dont les charges sont stockées. Cela dépend notamment de l'électrolyte et des matériaux d'électrode. On peut donc regrouper les condensateurs électrochimiques en trois grandes familles [4] : les supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs et les supercondensateurs hybrides.

1.2.2.1 Supercondensateurs à double couche électrochimique

Le mécanisme de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche électrochimique est relativement similaire à celui d'un condensateur simple. Les charges sont stockées de manière électrostatique ; le mécanisme repose sur des processus purement capacitifs. Lors de la polarisation des électrodes, les charges s'accumulent à la surface de l'électrode. Les ions de l'électrolyte diffusent à l'électrode de charge opposée à leur propre charge. Il en résulte deux doubles couches, aux deux interfaces électrode/électrolyte.

Afin d'augmenter la surface accessible aux ions et donc la capacitance du système, un matériau en carbone nanoporeux est généralement utilisé pour les électrodes [5]. De ce fait, les supercondensateurs à double couche électrochimique ont une densité de puissance beaucoup plus élevée que les condensateurs traditionnels [2]. De plus, puisqu'aucune réaction redox n'est impliquée dans le mécanisme, on a peu de dégradation des électrodes et on observe généralement une grande cyclabilité pour ces dispositifs.

1.2.2.2 Supercondensateurs pseudo-capacitifs

Contrairement aux supercondensateurs à double couche électrochimique, les supercondensateurs pseudo-capacitifs stockent les charges grâce à des processus faradiques réversibles et rapides. Ces processus sont généralement de l'électrosorption ou des réactions redox de surface [6]. Les deux principaux matériaux d'électrodes utilisés pour ce

type de supercondensateurs sont les polymères conducteurs [7] et les oxydes de métaux, notamment RuO_2 et MnO_2 [8].

Bien qu'ils soient généralement capable de stocker une quantité d'énergie plus importante que les supercondensateurs à double couche électrochimique, leur temps de vie est bien plus faible. Cela est dû à la dégradation des matériaux d'électrodes par les multiples réactions redox se produisant à la surface lors des cycles de charge/décharge [9].

1.2.2.3 Supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont un autre type de supercondensateurs qui utilisent une combinaison de processus capacitifs et faradiques afin de stocker les charges. L'objectif est donc d'allier les avantages des supercondensateurs à double couche électrochimique aux avantages des supercondensateurs pseudo-capacitifs [10]. Ces supercondensateurs sont composés de deux électrodes distinctes et leur performances dépendent principalement des matériaux d'électrodes utilisés [11]. On peut retrouver plusieurs combinaisons, notamment des électrodes en carbone avec des matériaux de type polymères ou oxydes de métal, une électrode de type supercondensateur à double couche avec une électrode de type supercondensateur pseudo-capacitif, ou encore une électrode de type supercondensateur à double couche avec une électrode de type batterie.

1.2.3 L'électrolyte

Comme évoqué précédemment, le choix de l'électrolyte détermine la tension de fonctionnement du dispositif de stockage. En effet, la tension de fonctionnement dépend majoritairement de la stabilité thermique et électrochimique de l'électrolyte. De plus, l'électrolyte est aussi un élément clé pour plusieurs autres propriétés comme la densité de puissance (qui dépend directement des affinités entre l'électrode et les ions de l'électrolyte ainsi que de sa conductivité), la stabilité thermique, la cyclabilité, l'auto-décharge ou encore la toxicité. On répertorie principalement trois types d'électrolytes liquide : les électrolytes aqueux, les électrolytes organiques et les électrolytes à base de liquides ioniques. Ces trois types d'électrolyte ont des propriétés très différentes. Trois propriétés sont particulièrement intéressantes : la fenêtre électrochimique, la conductivité et la température de fonctionnement. Le Tableau 1.1 résume ces différentes propriétés pour les trois types d'électrolytes.

	Fenêtre électrochimique (V)	Conductivité ($mS.cm^{-1}$)	Stabilité thermique (°C)
Electrolyte aqueux	1,0 - 1,3 [4]	$>$ 100 [12]	5 - 80 [4]
Electrolyte organique	2,5 - 2,7 [4]	60 [4]	-40 - 70 [13]
Liquide ionique	3,5 - 4,0 [4]	$<$ 15 [14]	-50 - 100 [13]

TABLEAU 1.1 – Valeurs typiques pour la fenêtre électrochimique, la conductivité et la stabilité thermique des électrolytes aqueux, organiques et des liquides ioniques.

Si l'on s'intéresse à la fenêtre électrochimique (première colonne du Tableau 1.1), on voit que pour les électrolytes aqueux, la fenêtre est très limitée (1,0 - 1,3 V). Cela est dû à la dégradation du solvant, en raison des réactions d'évolution de l'oxygène (OER)

et de l'hydrogène (HER). Pour les électrolytes organiques, la fenêtre est généralement plus large (2,5 - 2,7 V), mais reste moins importante que pour les électrolytes à base de liquides ioniques (3,5 - 4,0 V).

Dans la famille des électrolytes aqueux, on peut distinguer trois sous-familles : les électrolytes acides, alcalins et neutres. Ces trois sous-familles sont respectivement représentées par les électrolytes H_2SO_4, KOH et Na_2SO_4 qui sont les plus fréquemment utilisés. Parmis ces trois sous-familles, les électrolytes acides sont ceux qui ont sucité le plus d'interêt ces dernières années [4]. Bien que leurs fenêtres électrochimiques soient limitées, ils ont l'avantage d'être souvent très peu coûteux et très peu toxiques. Ils possèdent aussi une conductivité généralement plus importante que les électrolytes organiques ou à base de liquides ioniques [12, 14]. Par exemple, on peut atteindre une conductivité de 0,8 $S.m^{-1}$ pour un électrolyte 1 M H_2SO_4 à 25°C.

Les électrolytes organiques sont les plus utilisés sur le marché des supercondensateurs. Ils possèdent une fenêtre électrochimique plus large que les électrolytes aqueux, ce qui améliore les densités d'énergie et de puissance des dispositifs. Les électrolytes organiques typiques sont composés d'un sel dissous dans l'acétonitrile ou le propylène carbonate. Comparés aux électrolytes aqueux, ils ont un coût plus élevé et une conductivité plus faible. Par exemple, la conductivité ionique de l'électrolyte 1 M $TEABF_4$/ACN est 0,06 $S.m^{-1}$ à 25°C [14]. Ils sont aussi plus toxiques, volatils et inflammables. Contrairement aux électrolytes aqueux, leur utilisation requiert une étape de purification très controlée pour éliminer les impuretés, comme l'eau par exemple, puisque cela peut causer des dégradations ainsi que l'auto-décharge du dispositif du stockage [15].

Les liquides ioniques sont des sels ayant une température de fusion basse (< 100°C). Ils sont donc liquides à température ambiante. Généralement ces liquides sont composés d'un cation organique et d'un anion organique ou inorganique. Les cations couramment utilisés sont les ammoniums, les pyridiniums, les imidazoliums, les pyrrolidiniums et les sulfoniums. Les anions eux sont généralement le tetrafluoroborate, l'hexafluorophosphate, le triflate et le bis(trifluoromethanesulfonylimide). Ce sont des électrolytes très versatiles puisque l'on peut faire une multitude de combinaisons cation/anion. Dépendamment de cette combinaison, les propriétés changent. On peut donc créer des électrolytes avec des propriétés variées et adapter l'électrolyte aux propriétés souhaitées. Ils ont l'avantage d'être aussi peu toxiques et stables sur une large gamme de température et de potentiel. Néanmoins, ils ont généralement une conductivité plus faible que les électrolytes aqueux et organiques.

1.2.4 L'électrode

Le matériau d'électrode utilisé a un impact déterminant sur les mécanismes de stockage des charges. En effet, dépendamment de l'électrode utilisée on va avoir des processus purement capacitifs (supercondensateurs à double couche électrochimique), purement faradiques (batteries) ou mélangeant les deux (supercondensateurs pseudo-capacitifs et hybrides). Dans cette partie nous allons nous focaliser sur des électrodes utilisées dans les supercondensateurs à double couche électrochimique : les électrodes de graphite et les électrodes en carbone poreux.

Les électrodes de graphite sont des électrodes planes. Elles sont composées de plusieurs couches de graphène empilées, chaque couche étant espacée de 3,55 Å (voir Figure 1.5). Ce type d'électrode n'est pas le plus utilisé dans les applications commercialisées. En effet, le graphite possède une surface spécifique bien plus faible qu'un carbone poreux, ce qui limite énormément la quantité de charges pouvant être stockée. Cela n'en fait donc pas une électrode de choix pour un supercondensateur.

Il s'avère cependant bien plus facile et pratique de simuler une interface électrochimique avec ce type d'électrode. Le nombre d'atome à simuler est plus faible pour ce type d'électrode, comparé à une électrode poreuse : le temps de simulation est donc réduit. De plus, la simulation d'un carbone poreux nécessite de charger les électrodes en faisant entrer l'électrolyte dans les pores. Le temps d'équilibration requis est donc nettement augmenté. Au cours de cette étude nous allons donc simuler ce type d'électrode. Les électrodes seront ainsi composées de trois feuillets de graphène car il a été montré qu'avec une différence de potentiel de l'ordre de 1 V, trois couches de graphène sont nécessaires et suffisantes pour atténuer les charges des ions composant l'électrolyte et atteindre la neutralité au niveau de la dernière couche [16].

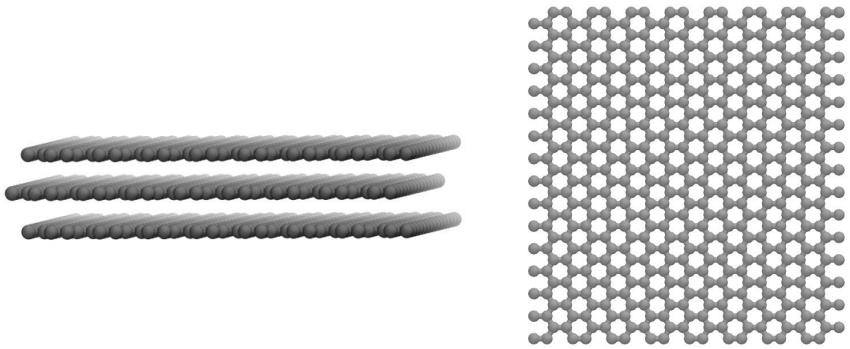


FIGURE 1.5 – Représentation vue de côté (à gauche) et vue du dessus (à droite) de la structure du graphite.

Afin d'augmenter la surface spécifique et donc la quantité de charge stockée, les carbones poreux se révèle être très intéressants. Notamment, il a été montré que l'utilisation d'éléctrodes de carbone ayant une taille moyenne de pores similaire aux ions de l'électrolyte, soit inférieure à 1 nm, permettait d'augmenter drastiquement la capacité des systèmes [17]. On distingue plusieurs types de carbone poreux, classés selon la taille moyenne des pores : les macropores ($>$ 50 nm), les mésopores (entre 50 nm et 2 nm) et les micropores ($<$ 2 nm). Dans cette partie nous allons nous focaliser sur deux types de carbones poreux : les carbones actifs (CA) et les carbones dérivés de carbures métalliques (CDC).

Les carbones actifs sont obtenus par une première étape de carbonisation de précurseurs organiques, puis par une seconde étape d'activation. Ce procédé consiste à

transformer le précurseur organique en charbon sous l'effet de la chaleur puis à l'activer en enlevant notamment les goudrons qui obstruent les pores. Il est donc facile de produire des CAs en grande quantité et à faible coût. De plus, la structure finale présente une grande surface spécifique ce qui permet d'obtenir des capacités plus importante que pour le graphite. Cependant, cette technique d'obtention ne permet pas de maîtriser la distribution de tailles de pores au sein de la structure finale [18].

Les carbones dérivés de carbures métalliques (CDC) sont synthétisés par réaction entre un carbure métallique et un gaz halogène. Ces matériaux sont nanoporeux et la taille des pores est comprise entre 0,6 et 1,1 nm. Le carbure précurseur peut être binaire (carbure de silicium SiC, carbure de titane TiC) ou ternaire (Ti_2AlC, Ti_3SiC_2), et le gaz halogène souvent utilisé est le dichlore Cl_2. La synthèse consiste à attaquer le précurseur grâce au gaz halogène pour ne laisser que les carbones du précurseur. Après cette étape, il est possible d'effectuer un traitement au dihydrogène pour réduire le nombre de groupements fonctionnels pouvant être restés à la surface du carbone. Cela permet d'avoir une surface pauvre en impuretés, qui pourraient réagir avec l'électrolyte et potentiellement faire intervenir des réactions parasites. Pour ce type de carbones nanoporeux, il est facile de modifier les paramètres structuraux en jouant sur différents paramètres, comme par exemple la température de synthèse ou le précurseur. On est donc en mesure d'avoir un très bon contrôle de la porosité du matériau, avec une précision inférieure à l'Angström [19].

1.3 Les liquides ioniques redox

L'utilisation simultanée d'un liquide ionique (LI) en tant qu'électrolyte et d'un matériau d'électrode nanoporeux permet d'augmenter la densité d'énergie des supercondensateurs. Premièrement, en augmentant la fenêtre électrochimique et donc la tension de fonctionnement grâce au liquide ionique, puis en augmentant la surface accessible aux ions grâce au matériau d'électrode. Il a été montré que c'est essentiellement l'effet du confinement dans les nanopores du matériau d'électrode qui permet d'augmenter la capacitance des systèmes [20]. Pour confiner l'électrolyte, il faut donc créer des matériaux avec des porosités de petites tailles, idéalement de la taille des molécules de l'électrolyte [17], afin de maximiser le confinement. Cependant on atteint toujours un seuil au-delà duquel il n'est plus possible d'augmenter la capacitance en créant de la porosité. On sera toujours limité par la surface de l'électrode. Il faut donc trouver des alternatives pour augmenter la densité d'énergie, tout en gardant la densité de puissance des supercondensateurs. L'utilisation de matériaux pseudo-capacitifs pourrait être une alternative puisqu'ils possèdent généralement une densité d'énergie plus élevée. Néanmoins on est tout aussi limité par la surface avec ce type de matériau. Une manière d'augmenter la densité d'énergie sans changer le matériau d'électrode est d'introduire au sein de l'électrolyte des espèces actives du point de vue redox. Les premières expériences reportées dans la littérature étaient pour des électrolytes aqueux, notamment avec les espèces iodure [21, 22, 23]. Les travaux ont montré que ces espèces redox réagissaient avec la même cinétique que les processus électrostatiques typiquement observés au sein des supercondensateurs. Cependant, seule une faible augmentation de la capacitance est reportée pour ces systèmes. De plus, on observe une auto-décharge importante à cause d'une trop grande diffusivité des ions.

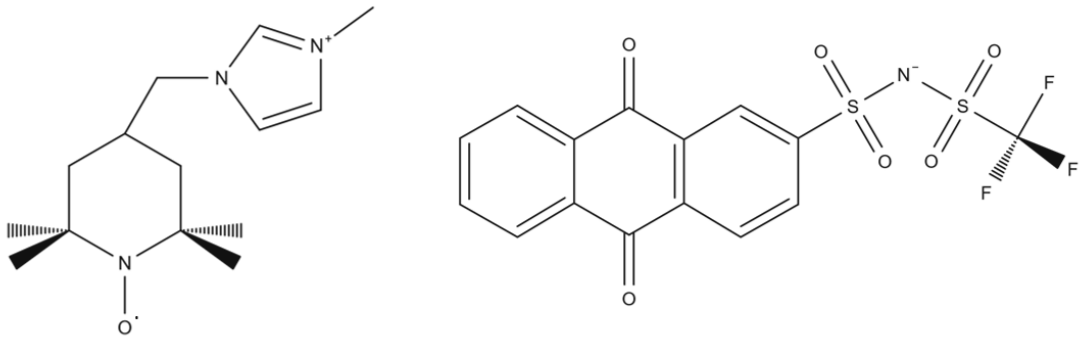


FIGURE 1.6 – Représentation du cation et de l'anion du liquide ionique biredox étudié.

Récemment, des liquides ioniques redox ont été synthétisés [24, 25, 26, 27, 28, 29]. Ces systèmes étaient composés d'un groupement redox greffés à une partie du liquide ionique (soit l'anion, soit le cation). Ici aussi, les caractérisations électrochimiques ont montré des problèmes d'auto-décharge. Afin de limiter ce phénomène, l'idée a ensuite été de fonctionnaliser le cation et l'anion du liquide ionique pour former un liquide ionique biredox (LIB). Fonctionnaliser le cation et l'anion permet de limiter l'auto-décharge puisqu'on crée des ions qui ont une taille importante et donc leur diffusion est réduite [30]. Le premier liquide ionique biredox étudié [31] était composé de l'anion perfluorosulfonate (PFS^-) sur lequel était greffé l'anthraquinone (AQ) et du cation methyl-imidazolium (mIM^+), qui était fonctionnalisé par le groupement redox 2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl-1-oxyl (TEMPO). Dans le cas de cette étude, le liquide ionique biredox possède les mêmes groupements redox, à savoir AQ et TEMPO, mais le liquide ionique utilisé est différent ; il s'agit de l'anion bistriflimide ($TFSI^-$) et du cation methyl-imidazolium (mIM^+). Une représentation du liquide ionique biredox est disponible en Figure 1.6. Malgré le fait que la partie liquide ionique du système soit différente, nous nous baserons sur certaines expériences effectuées sur le liquide ionique biredox AQ-PFS^- TEMPO-mIM^+.

Le fonctionnement d'un supercondensateur à base de liquide ionique biredox est légèrement différent du fonctionnement d'un supercondensateur à double couche électrochimique classique. Dans le cas où l'électrolyte est un liquide ionique non fonctionnalisé, les cations et les anions vont diffuser respectivement aux électrodes chargées négativement et positivement lors de la charge. Ils s'adsorbent ensuite à la surface sans aucun processus faradique. Maintenant si l'on ajoute à l'électrolyte le liquide ionique biredox, alors les ions actifs du point de vue redox, qui sont aussi adsorbés à la surface de l'électrode, vont être impliqués dans des réactions redox à la surface de l'électrode (voir équations 1.5 et 1.6). La taille des ions, combinée à la grande viscosité de l'électrolyte empêche d'avoir une auto-décharge trop importante. De plus, l'espèce redox réductible (AQ) est attachée à l'anion et l'espèce redox oxydable (TEMPO) est greffée au cation : il en résulte donc des bi-anions (et des tri-anions) et bi-cations générés à l'anode et à la cathode.

$$AQ^0TFSI^- \xrightarrow{+e^-} AQ^{\bullet -}TFSI^- \xrightarrow{+e^-} AQ^{2-}TFSI^- \tag{1.5}$$

$$TEMPO^+mIM^+ \xrightarrow{+e^-} TEMPO^{\bullet}mIM^+ \tag{1.6}$$

Par la suite, nous utiliserons l'abréviation LIB pour parler du liquide ionique biredox.

1.4 Premiers résultats expérimentaux sur le Liquide Ionique Biredox

Les premières études ont été effectuées sur le liquide ionique biredox AQPFS$^-$ TEMPOmIM$^+$. Pour avoir une idée des performances de cet électrolyte, trois systèmes ont été comparés : le liquide ionique BMIMTFSI (qui sert de référence), un électrolyte composé de 0,5 M du biredox dans BMIMTFSI, et enfin le liquide ionique biredox pur. Trois types d'électrodes, avec des porosités différentes, ont aussi été considérés : PICA, YP50 et rGO. Les électrodes PICA et YP50 sont des carbones actifs et l'électrode rGO est un carbone poreux fait à partir de graphène réduit (c'est-à-dire que l'on a réduit les groupements fonctionnels oxydes se trouvant à la surface du matériau). Les distributions de tailles de pores pour ces trois matériaux d'électrodes se trouve en Figure 1.7A. On remarque des distributions de tailles de pores très différentes pour ces trois carbones. Pour rGO, on a une large distribution sans tailles de pores discrètes. Au contraire, pour PICA et YP50, les tailles de pores sont bien définies. Notamment, on observe que YP50 est purement microporeux alors qu'on observe une structure plus complexe pour le matériau PICA, composée des micropores et des mésopores.

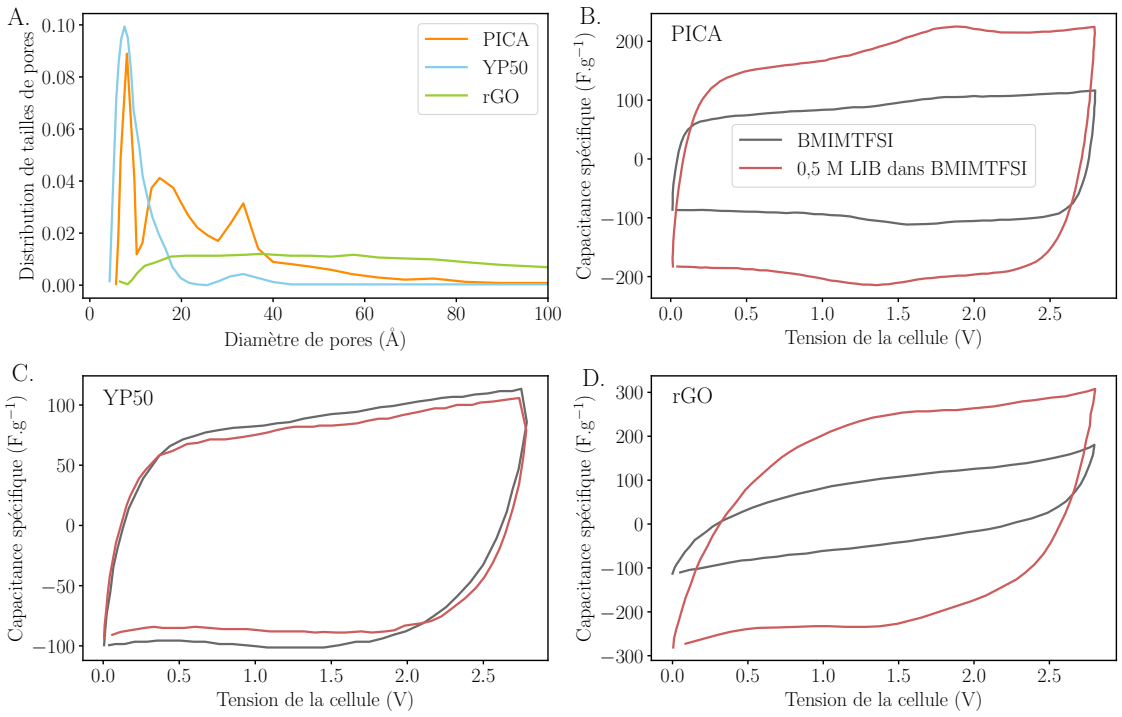


FIGURE 1.7 – A. Distribution de tailles de pores pour les carbones PICA, YP50 et rGO. B, C, D. Capacitance spécifique en fonction de la tension de la cellule pour le liquide BMIMTFSI et pour l'électrolyte 0,5 M de Biredox dans BMIMTFSI, respectivement pour les carbones PICA, YP50 et rGO. Toutes les données sont tirées de la référence [31].

Dans un premier temps, on peut comparer les réponses électrochimiques des électro-

lytes BMIMTFSI pur et 0,5 M Biredox dans BMIMTFSI, sur les trois types d'électrodes. Les résultats pour PICA, YP50 et rGO se trouvent respectivement sur les Figures 1.7 B, C et D. On observe que dans le cas des carbones PICA et rGO, l'ajout de biredox à l'électrolyte permet d'augmenter considérablement la capacitance spécifique des systèmes (voir le Tableau 1.2 pour les valeurs). De plus, l'augmentation est similaire pour ces deux carbones, bien qu'il n'aient pas la même distribution de tailles de pores. Pour le carbone YP50, l'ajout de biredox ne change pas la capacitance spécifique et cela peut s'expliquer par le fait que les ions du liquide ionique biredox ne peuvent pas entrer dans les micropores du carbone YP50, alors que les mésopores des carbones rGO et PICA le permettent.

Capacitance spécifique ($F.g^{-1}$)	PICA	YP50	rGO
BMIMTFSI	100	103	135
0,5M LIB dans BMIMTFSI	200	111	280

TABLEAU 1.2 – Capacitances spécifiques pour les électrolytes BMIMTFSI et 0,5 M de liquide ionique biredox dans BMIMTFSI pour les trois matériaux d'électrodes PICA, YP50 et rGO.

Par la suite les auteurs ont voulu comprendre le comportement du liquide ionique biredox pur. Pour cela, une température de 60°C est requise. Cette expérience a été faite en utilisant une électrode PICA, qui était le meilleur compromis en terme d'augmentation de la capacitance. La Figure 1.8 présente la capacitance spécifique en fonction de la tension de cellule à 60°C sur le carbone PICA pour les trois systèmes suivant : LI pur, 0,5 M LIB dans LI et LIB pur. On trouve respectivement des valeurs de 99, 204 et 370 $F.g^{-1}$ pour le liquide ionique, 0,5 M LIB dans BMIMTFSI et le pure LIB. Les valeurs pour BMIMTFSI et 0,5 M LIB dans BMIMTFSI sont similaires à celle de l'expérience à température ambiante. On peut donc conclure que l'augmentation de la capacitance spécifique n'est pas due à la température, mais bien à la concentration en liquide ionique biredox. Les pics redox sont bien plus visibles pour le LIB pur, comparé à l'électrolyte contenant 0,5 M. Ces pics sont associés à une convolution des réactions redox à l'anode (équation 1.5) et à la cathode (équation 1.6), superposées avec les contributions capacitives dues à l'électrosorption des anions et des cations.

Au cours d'une autre étude [32], dédiée à l'effet de navette (*Shuttle effect* en anglais), le liquide ionique $TEMPOmIM^+$ - $TFSI^-$ a été étudié. Cet effet, qui est un point limitant lors du stockage des charges, peut s'expliquer de la façon suivante : une fois qu'une molécule est oxydée ou réduite, elle peut diffuser à travers la cellule pour réagir à l'autre électrode. La charge stockée est donc perdue et c'est ce qu'on appelle l'effet de navette. Cet effet est surtout présent dans le cas où la molécule n'a pas particulièrement d'affinité avec le matériau d'électrode. Bodin et *al.* ont montré que l'effet de navette dépendait de différents paramètres, dont le cœfficient de diffusion de l'espèce redox. Deux systèmes contenant $TEMPOmIM^+$ - $TFSI^-$ ont été étudiés : dans le solvant BMIMTFSI et dans un solvant contenant NEt_4BF_4 dans l'acétonitrile. Le fait d'avoir un solvant très visqueux comme BMIMTFSI permet de réduire l'effet de navette.

Pour finir, l'anion $AQTFSI^-$ a été étudié dans trois systèmes différents. Le solvant était l'acétonitrile et le sel support était soit LiTFSI, BMIMTFSI ou NEt_4BF_4 à 0,5 M. Fontaine

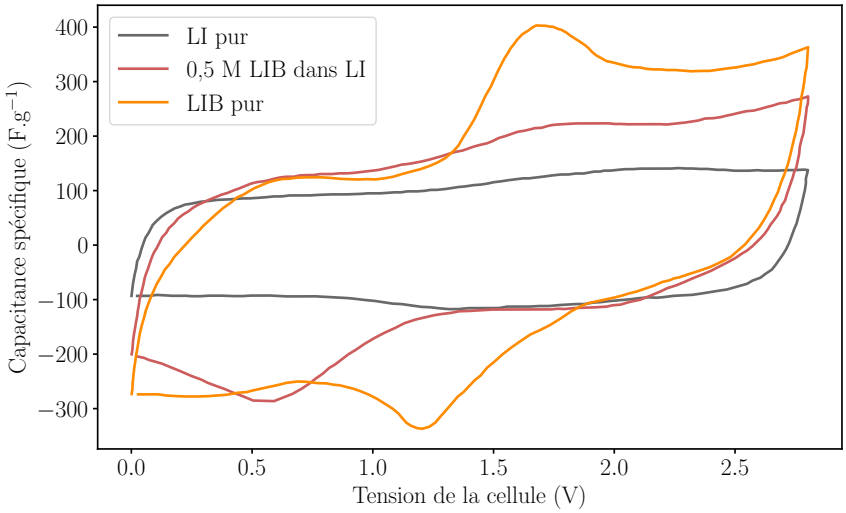


FIGURE 1.8 – Capacitance spécifique à 60°C en fonction de la tension de la cellule des systèmes contenant le liquide ionique pur, 0,5 M de liquide ionique biredox et le liquide ionique biredox pur. Toutes les données sont tirées de la référence [31].

et *al.* ont montré que lors de la réduction d'AQTFSI$^-$, une sur-concentration apparaissait à l'interface avec l'électrode et qu'elle était accompagnée de la formation d'un film visqueux. La réduction d'AQTFSI$^-$ mène donc à la formation d'un réseau ionique supramoléculaire à l'interface dont la nature dépend notamment du contre-ion.

Ce qu'il faut retenir

Au cours de ce chapitre, nous avons vu l'état de l'art des supercondensateurs ainsi que les avantages et les inconvénients de leurs utilisations.
Après avoir explicité les différents termes relevant des mécanismes de stockage des charges (capacitif, pseudo-capacitif et faradique), nous avons vu différentes méthodes de caractérisation, à savoir la voltammétrie cyclique et le cyclage galvanostatique.
Nous avons ensuite détaillé les différents types de supercondensateurs ainsi que leurs éléments constitutifs. Puis nous nous sommes intéressé au liquide ionique biredox, qui est le cœur de cette étude.
Les premières expériences montrent des résultats prometteurs, mais le mécanisme du transfert de charges ainsi que le comportement du liquide ionique biredox n'est pas encore totalement compris. Le but de cette étude est donc d'apporter des réponses aux différentes expériences ayant été effectuées sur le liquide ionique biredox. Pour ce faire nous utiliserons la dynamique moléculaire classique, qui permettra une description à l'échelle atomique du liquide ionique biredox, difficilement accessible à partir des expériences.

Chapitre 2

Dynamique moléculaire classique

Sommaire

2.1 Introduction 20
2.2 Mécanique statistique 20
2.2.1 Principe d'ergodicité 20
2.2.2 Ensemble statistique 21
2.3 Principes généraux 22
2.3.1 Algorithme de Verlet 22
2.3.2 Condition aux limites périodiques 23
2.4 Modélisation des interactions 23
2.4.1 Champ de force polarisable 23
2.4.2 Sommation d'Ewald et interactions à courte portée 25
2.5 Simulation à potentiel constant 26
2.6 Théorie de Marcus 27
2.6.1 Théorie 27
2.6.2 Calcul des propriétés électrochimiques 29
2.7 Propriétés des systèmes 31
2.7.1 Fonction de distribution radiale 31
2.7.2 Cœfficient de diffusion 32
2.7.3 Viscosité 33

2.1 Introduction

La dynamique moléculaire (DM) est une méthode numérique permettant de modéliser l'évolution dans le temps d'un ensemble de N particules et de calculer des propriétés d'équilibre et de transport du système à partir de la trajectoire obtenue. Le mouvement des particules est décrit par les équations du mouvement de Newton (équations 2.1 et 2.2), avec $\mathcal{H}$ l'Hamiltonien du système, $\mathbf{r}_i$ la position de la particule i, $\mathbf{p}_i$ sa quantité de mouvement, m_i sa masse et $\sum \mathbf{f}_i = m_i \mathbf{a}_i$ les forces s'exerçant sur cette particule.

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \tag{2.1}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{f}_i \tag{2.2}$$

La manière dont les forces $\mathbf{f}_i$ sont obtenues est différente pour la dynamique moléculaire *ab initio* et classique. Pour les simulations *ab initio*, les électrons sont traités de manière explicite, alors qu'en DM classique les particules du système n'obéissent qu'à la mécanique classique et les électrons ne sont pas explicitement pris en compte. Dans ce cas, les forces sont calculées par des potentiels appelées champs de force. Une différence pratique entre la DM *ab initio* et la DM classique est le temps de simulation ainsi que la taille du système qu'il est envisageable de simuler. En effet, traiter les électrons explicitement demande un coût de calcul beaucoup plus conséquent. Ainsi, il est impossible, compte tenu des ressources numériques actuelles, de simuler par dynamique moléculaire *ab initio* un système de plusieurs milliers de particules. Au cours de cette étude, nous utiliserons donc la DM classique. Toutes les simulations seront réalisées avec le code MetalWalls [33], développé au sein du laboratoire.

Afin de résoudre les équations ci-dessus, plusieurs outils sont nécessaires. Au cours de ce chapitre, nous aborderons dans un premier temps quelques notions de mécanique statistique. Ensuite, certains principes généraux de la DM classique seront vus plus en détail comme l'algorithme de Verlet, permettant d'intégrer les équations de Newton, la sommation d'Ewald et les conditions aux limites périodiques. Puis les équations décrivant le champ de force polarisable utilisé seront explicitées. Par la suite, une partie sera dédiée aux simulations des interfaces électrochimiques : nous décrirons comment modéliser les électrodes soumises à la condition du potentiel constant et détaillerons la théorie de Marcus ainsi que les différents paramètres caractérisant les réactions de transfert électronique. Enfin, la dernière partie concernera les propriétés structurelles et dynamiques qui sont couramment obtenues par DM classique.

2.2 Mécanique statistique

2.2.1 Principe d'ergodicité

La physique statistique a pour but de comprendre le comportement macroscopique d'un système composé d'un grand nombre de particules à partir de ses données microscopiques. Pour cela, on définit un micro-état ($\mathbf{r}^N$, $\mathbf{p}^N$), comme étant l'ensemble des positions et des quantités de mouvement de chaque particule du système. Il existe donc pour un système donné une infinité de micro-états. Le macro-état associé au même système peut être défini

comme un ensemble de grandeurs thermodynamiques fixes. Il est possible de calculer une propriété macroscopique X du système en faisant une moyenne sur l'ensemble des grandeurs microscopiques X_m des micro-états m :

$$\bar{X} = \sum_m P_m X_m \tag{2.3}$$

avec P_m la probabilité du micro-état m. Or, le nombre de micro-état étant infini, on a recours à l'hypothèse ergodique. Cette hypothèse stipule que, pour une grandeur X donnée, la moyenne statistique $\bar{X}$ de cette grandeur est égale à la moyenne dans le temps $\langle X \rangle$, pour un temps τ suffisamment long :

$$\langle X \rangle = \lim_{\tau \to +\infty} \left(\frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0+\tau} X_i(t) \mathrm{d}t \right) \tag{2.4}$$

Autrement dit, si la simulation est assez longue alors on aura exploré suffisamment de possibles configurations du système (donc de micro-états), et $\bar{X} = \langle X \rangle$.

2.2.2 Ensemble statistique

Certaines conditions expérimentales peuvent être imposées au système via des paramètres externes, tels que la température ou la pression. Ces paramètres externes fixés nous permettent de définir plusieurs ensembles statistiques :

- L'ensemble microcanonique (N, V, E), où le nombre de particules N, le volume V et l'énergie E sont fixés. Ce cas représente un système isolé, puisqu'il n'y pas d'échanges de matière ou d'énergie avec l'extérieur. L'ensemble statistique (N, V, E) est généralement très peu utilisé puisque cela revient à simuler un système isolé, ce qui représente un cas très eloigné de la réalité.

- L'ensemble canonique (N, V, T), où le nombre de particules N, le volume V et la température T sont fixés. Contrairement à l'ensemble microcanonique (N, V, E), les énergies ε_m des micro-états m ne sont pas fixées. Il y a en effet des échanges d'énergie avec l'extérieur. Afin de garder la température constante au cours de la simulation, le système est couplé à un thermostat qui modifie les équations du mouvement, par exemple le thermostat de Nosé-Hoover [34, 35] qui sera utilisé pour les simulations de cette étude.
  Dans un système moléculaire, la température T est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne par degré de liberté :

  $$T = \frac{1}{N_f k_B T} \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{m} \tag{2.5}$$

  avec N_f le nombre de degré de liberté. Le thermostat de Nosé-Hoover introduit un degré de liberté supplémentaire agissant comme une force externe sur le système. Ceci modifie l'Hamiltonien du système et permet, de manière déterministe, de contrôler la température.

- L'ensemble isobare-isotherme (N, P, T), où le nombre de particules N, la pression P et la température T sont fixés. Dans ce cas, le système est couplé avec un thermostat

et un barostat et le volume est autorisé à varier. Cet ensemble thermodynamique est notamment utilisé en phase d'équilibration pour permettre d'atteindre la bonne densité du système.

- L'ensemble grand canonique (μ, V, T), où le potentiel chimique μ, le volume V et la température T sont fixés. Ici, le système est aussi couplé avec un thermostat et le nombre de particules peut également varier. En pratique, les simulations dans cet ensemble sont quasiment impossible à réaliser en DM. On utilise plutôt cet ensemble pour les méthodes de type Monte Carlo ou MDFT (*Molecular Density Functional Theory*).

2.3 Principes généraux

2.3.1 Algorithme de Verlet

Afin de propager la trajectoire de notre système, il faut intégrer les équations du mouvements de Newton. Pour ce faire nous avons recours à un algorithme qui doit garantir certaines propriétés comme notamment la conservation de la quantité de mouvement totale, du moment angulaire, de l'énergie (dans l'ensemble NVE) et la réversibilité du temps. Le plus utilisé est l'algorithme de Verlet [36].

Pour commencer, il nous faut développer les expressions des expansions de Taylor des coordonnées des particules du système aux temps $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$, avec Δt le pas de temps :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2}\Delta t^2 + \frac{1}{6}\frac{\partial^3 \mathbf{r}(t)}{\partial t^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \tag{2.6}$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \frac{\partial \mathbf{r}(t)}{\partial t}\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \mathbf{r}(t)}{\partial t^2}\Delta t^2 - \frac{1}{6}\frac{\partial^3 \mathbf{r}(t)}{\partial t^3}\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \tag{2.7}$$

En sommant les équations 2.6 et 2.7 on obtient l'équation suivante :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \tag{2.8}$$

L'algorithme de Verlet n'utilise pas les vitesses pour calculer les nouvelles positions $\mathbf{r}(t + \Delta t)$. Néanmoins, les vitesses des particules au temps t sont indispensables pour calculer l'énergie cinétique. La vitesse peut néanmoins être obtenue en soustrayant l'équation 2.7 à l'équation 2.6 :

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t}\left[\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)\right] + O(\Delta t^2) \tag{2.9}$$

Le calcul des vitesses nécessite donc de connaître les positions au temps $t + \Delta t$. Or, les positions au temps $t + \Delta t$ dépendent des vitesses au temps t. Il est cependant possible de convertir cet algorithme dans une autre forme, qui permet de calculer les vitesses et les positions en même temps. Cet algorithme est appelé Verlet-vitesse [37] et correspond aux équations 2.10 et 2.11.

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \tag{2.10}$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \left[\mathbf{a}(t + \Delta t) + \mathbf{a}(t)\right]\frac{\Delta t}{2} + O(\Delta t^4) \tag{2.11}$$

2.3.2 Condition aux limites périodiques

En DM classique, le nombre de particules N du système est d'environ 10^3 - 10^4, voire plus. Cependant, ce nombre est très inférieur à ce que l'on retrouve dans les systèmes réels, où le nombre de particules est de l'ordre de 10^{23}. Si l'on simule un système de N particules dans un volume V fini sans utiliser de conditions aux limites, on se trouverait avec une fraction de molécules à la surface proportionnelle à $N^{-1/3}$: un grand nombre de particules se retrouverait alors à la surface de la boîte de simulation. Les effets de bords seraient très important, ce qui rendrait la simulation complètement irréaliste et de ce fait les propriétés calculées seraient fausses.

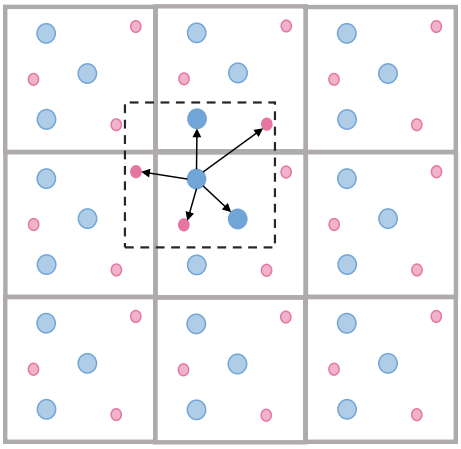


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des conditions aux limites périodiques.

Le choix des conditions aux limites est donc important. Afin de se débarasser des particules à la surface, il est nécessaire d'appliquer des conditions aux limites permettant de reproduire la présence d'un bulk infini autour de notre système. Pour cela, le plus simple est d'imposer des conditions aux limites périodiques. Dans ce cas, le volume contentant les N particules est considéré comme étant la cellule primitive d'un réseau de cellules répliquées dans les trois directions de l'espace (voir Figure 2.1). Dans ces conditions, une particule i interagit maintenant avec toutes les autres particules, c'est-à-dire les particules présentes dans la même cellule ainsi qu'avec elle-même mais aussi avec toutes les particules des autres cellules. Si une particule quitte la boîte centrale, elle est immédiatement réintroduite dans celle-ci puisque son image la remplace.

2.4 Modélisation des interactions

2.4.1 Champ de force polarisable

Comme évoqué précedemment, en DM classique, les forces sont calculées à partir de potentiels appelées champs de force :

$$\mathbf{F_i} = -\nabla_i V \tag{2.12}$$

Le potentiel V décrivant nos interactions se compose d'une partie intramoléculaire (équation 2.13) et d'une partie intermoléculaire (équation 2.14). L'équation 2.13 comprend trois termes distincts pour les liaisons, les angles et les angles dièdres (ou les impropres) :

$$\begin{aligned} V_{\text{intra}} = & \sum_{\text{liaisons}} k_{0,r} \left(|r_{ij}| - r_0\right)^2 + \sum_{\text{angles}} k_{0,\theta} \left(|\theta_{ijk}| - \theta_0\right)^2 \\ & + \sum_{\text{diedres}} 0.5 \left[v_1(1 + cos(\phi_{ijkl})) + v_2(1 - cos(2\phi_{ijkl})) \right. \\ & \left. + v_3(1 + cos(3\phi_{ijkl})) + v_4(1 - cos(4\phi_{ijkl})) \right] \end{aligned} \tag{2.13}$$

Le premier terme de l'équation 2.13 décrit l'élongation de la liaison covalente entre deux types d'atomes i et j comme un oscillateur harmonique, avec $k_{0,r}$ la constante de force et r_0 la distance d'équilibre. Le second terme décrit le flexion de l'angle formé par 3 atomes i, j et k. Dans ce cas aussi, la flexion est modélisée par un oscillateur harmonique avec une constante de force $k_{0,\theta}$ et un angle d'équilibre θ_0. Le troisième terme est associé à la rotation d'une séquence de quatre atomes i, j, k et l, où i-j, j-k et k-l sont liés et v_1, v_2, v_3 et v_4 sont des paramètres. La même équation est associée aux angles dièdres et aux impropres.

Les interactions intermoléculaires sont décrites par l'équation 2.14 :

$$V_{\text{inter}} = \sum_{i<j} \left(\frac{q^i q^j}{r^{ij}} + A^{ij} \exp(-B^{ij} r^{ij}) - f_6^{ij} \frac{C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} - f_8^{ij} \frac{C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right) + V_{pol} \tag{2.14}$$

Le premier terme correspond aux interactions électrostatiques charge-charge (Coulomb), avec q_i et q_j les charges partielles sur les atomes i et j. Les trois termes suivants représentent les interactions de van der Waals entre atomes qui ne sont pas directement liés. En particulier, on utilise le potentiel de Fumi-Tosi [38, 39], qui est une version simplifiée du potentiel de Born-Huggins-Mayer. Ce potentiel consiste en une partie répulsion (exponentielle décroissante) et une partie dispersion. Les cœfficients C_6^{ij} et C_8^{ij} sont respectivement les cœfficients de dispersion dipole-dipole et dipole-quadrupole. De plus, des fonctions d'amortissements de type Tang-Toennies [40], f_n^{ij}, ont été utilisées pour corriger la pénétration à courte portée :

$$f_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - \exp(-B^{ij} r^{ij}) \sum_{k=0}^{n} \frac{(B^{ij} r^{ij})^k}{k!} \tag{2.15}$$

Ces fonctions servent à corriger la partie dispersion qui tendrait sinon vers $-\infty$ lorsque r tend vers 0. Les règles de combinaison utilisées pour les paramètres A^{ij}, B^{ij}, C_6^{ij} et C_8^{ij} sont les suivantes [41] :

$$A^{ij} = \sqrt{A^{ii} A^{jj}} \tag{2.16}$$

$$B^{ij} = \frac{(B^{ii} + B^{jj}) B^{ii} B^{jj}}{B^{ii\,2} B^{jj\,2}} \tag{2.17}$$

$$C_n^{ij} = \sqrt{C_n^{ii} C_n^{jj}} \tag{2.18}$$

Le dernier terme de l'équation 2.14 fait référence à la partie polarisation du potentiel. Dans notre cas, cela consiste à assigner à chaque atome une polarisabilité isotrope et un dipole induit. Dans l'équation 2.19, α_i est la polarisabilité de l'atome i, μ_i le dipole

induit de l'atome i et $\mathbf{T}_{\alpha}^{(1)}(r^{ij}) = -r_\alpha/r^3$, $\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{(2)}(r^{ij}) = (3r_\alpha r_\beta - r^2\delta_{\alpha\beta})/r^5$ les tenseurs des interactions charge-dipole et dipole-dipole, respectivement. Ici aussi, des fonctions de Tang-Toennies, $g_n^{ij}(r^{ij})$ (équation 2.20), sont incluses, avec c^{ij} la force de la réponse du nuage électronique de l'ion aux effets à courte-portée. Il est à noter que toutes les paires d'atomes ij ont les mêmes paramètres pour la fonction d'amortissement, à savoir $n = 4$, $b_4^{ij} = 2.0$ u.a.$^{-1}$ et $c_4^{ij} = 1.0$.

$$V_{pol} = \sum_{ij} \left[(q^i \mu_{j\alpha} g^{ij}(r^{ij}) - (q^i \mu_{i\alpha} g^{ji}(r^{ij})) \mathbf{T}_{\alpha}^{(1)}(r^{ij}) - \mu_{j\alpha}\mu_{j\beta}\mathbf{T}_{\alpha\beta}^{(2)} \right] + \sum_i \left(\frac{1}{2\alpha^i} |\mu_i|^2 \right) \tag{2.19}$$

$$g_n^{ij}(r^{ij}) = 1 - c_n^{ij} \exp(-b_n^{ij} r^{ij}) \sum_{k=0}^{n} \frac{(b_n^{ij} r^{ij})^k}{k!} \tag{2.20}$$

Contrairement aux charges partielles, qui sont des paramètres fixes, les dipoles induits sont considérés comme des degrés de liberté supplémentaires. Ils sont donc calculés de manière auto-cohérente à chaque pas ($\mu_i = \alpha_i E_i$). En pratique, cela consiste en une minimisation de V_{pol} par la méthode du gradient conjugué [42, 43]. Pour finir, lorsqu'un angle dièdre est défini, un facteur multiplicateur de 0,5 est utilisé pour les interactions électrostatiques et de van der Waals entre le premier et le quatrième atome du dièdre.

2.4.2 Sommation d'Ewald et interactions à courte portée

L'un des avantages de la DM classique est que l'on peut simuler des systèmes contenant beaucoup d'atomes (de l'ordre de 10^5 dans notre cas). Néanmoins, si l'on utilise des conditions aux limites périodiques comme vues précédemment, il est impossible de calculer toutes les interactions entre paires d'atomes. Une des méthodes largement utilisée pour résoudre ce problème est la sommation d'Ewald, qui permet de calculer les interactions longue portée (interactions électrostatiques et dipoles) d'un système périodique.

On considère un système électriquement neutre composé de N particules chargées dans une boîte de simulation de volume $V = L^3$. On suppose que le système est soumis aux conditions aux limites périodiques et qu'à courte distance, les charges de signe opposées se repoussent. L'énergie de Coulomb de ce système peut s'écrire comme :

$$U_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} q_i \phi(r_i) \tag{2.21}$$

avec $\phi(r_i)$ le potentiel électrostatique à la position de l'ion i :

$$\phi(r_i) = \sum_{j,\mathbf{n}}{}' \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \tag{2.22}$$

Le prime sur la somme indique que la somme est faite sur toutes les images périodiques $\mathbf{n}$ et sur toutes les particules j, à l'exception de $j = i$ si $\mathbf{n} = 0$. On suppose aussi que la particule i interagit avec toutes ses images périodiques, sauf avec elle-même. Cette équation ne peut cependant pas être utilisée pour calculer l'énergie électrostatique du fait de sa convergence très faible. Afin d'améliorer la convergence, on peut réecrire l'équation en utilisant une expression faisant intervenir la densité de charges. Dans la méthode de la

sommation d'Ewald, on considère que chaque particule i est entourée par une distribution de charges de signe opposée de tel sorte à ce que la charge totale de cette distribution annule la charge q_i. Le potentiel électrostatique dû à la particule i devient donc la fraction de la charge q_i qui n'est pas écrantée par la distribution de charges de signe opposée. L'avantage est qu'à longue distance, cette fraction tend rapidement vers 0 et peut donc être facilement calculée dans l'espace réel. Afin de neutraliser les distributions de charges introduites, il est également nécessaire d'introduire des distributions similaires centrées sur les charges ponctuelles et de signe opposé. Ces nouvelles interactions sont ensuite additionnées dans l'espace réciproque de Fourier.

Pour les interactions à courte portée (dispersion, répulsion), un rayon de coupure doit être défini. Ce dernier doit être inférieur à la moitié de la taille de la boîte et cela est dû à l'utilisation des conditions aux limites périodiques.

2.5 Simulation à potentiel constant

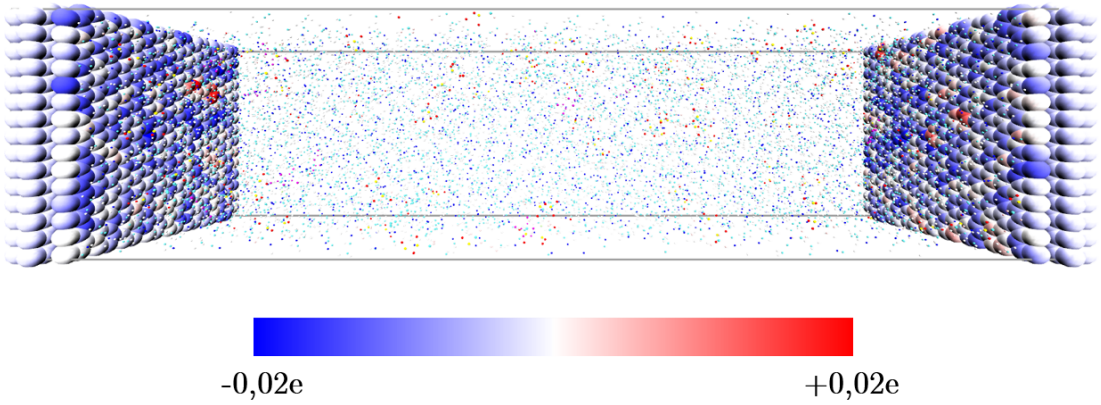


FIGURE 2.2 – Représentation d'une boîte de simulation avec des électrodes portées à potentiel constant. La couleur des atomes d'électrodes représente la charge portée. Les atomes de l'électrolyte sont représentés par des points colorés en fonction du type d'atome.

Afin de simuler nos systèmes en condition réelle, il faut dans un premier temps placer l'électrolyte d'interêt entre deux électrodes. La plupart des simulations reportées dans la littérature sont effectuées à charge constante. Pour ce type de simulation, chaque atome composant l'électrode a une charge fixe au cours du temps. Néanmoins, pour simuler nos systèmes de manière réaliste, il faut qu'une différence de potentiel entre les deux électrodes soit appliquée. Dans le cas des simulations à potentiel constant, les charges sur les électrodes sont traitées comme des degrés de liberté supplémentaires. Au cours du temps, les charges sont autorisées à fluctuer, sous la condition du potentiel constant, comme montré sur la Figure 2.2. Cette méthode a été introduite par Siepmann et Sprik [16] et a ensuite été adaptée dans le cas des conditions aux limites périodiques 2D [44]. Une description détaillée de l'ensemble statistique du potentiel constant peut être trouvée dans la référence [45].

Dans cette méthode, les charges sur les atomes d'électrodes sont décrites par des distributions de charges gaussiennes d'amplitude Q_i et de largeur η_i^{-1}, centrées sur les atomes d'électrodes. Les distributions de charges sur les atomes de l'électrode s'écrivent donc :

$$\rho_i(r) = Q_i \eta_i^3 \pi^{-3/2} \exp\left(-\eta_i^2 \left|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i^2\right|^2\right) \tag{2.23}$$

avec $\mathbf{R}_i$ la position de l'atome d'électrode. L'énergie potentielle de Coulomb pour la distribution de charge totale $\rho = \sum_i \rho_i$ est notée $V_c(Q)$, avec Q = (Q_1, Q_2, ..., Q_N), le vecteur contenant les charges des N atomes d'électrode. Cette énergie est de longue portée et ne peut donc pas être tronquée. Elle donc est calculée en utilisant la méthode de la sommation d'Ewald (voir Partie 2.4.2) dont l'expression a été ajustée pour les conditions aux limites périodiques 2D [44]. Afin de satisfaire la condition du potentiel électrique constant, le potentiel électrique généré en chaque atome d'électrode i doit être égal au potentiel appliqué sur l'électrode :

$$\frac{\partial V_c(Q)}{\partial Q_i} = \Psi_i \tag{2.24}$$

L'équation 2.24 est équivalente à l'équation 2.25 :

$$\frac{\partial V(Q)}{\partial Q_i} = 0 \tag{2.25}$$

avec l'énergie potentielle totale $V(Q)$ défini par :

$$V(Q) = V_c(Q) - \sum_i^N \Psi_i Q_i \tag{2.26}$$

Le deuxième terme de l'équation 2.26 correspond au travail nécessaire pour charger les électrodes. Les charges Q sastisfaisant la condition du potentiel constant peuvent être trouvées en résolvant le système de N équations donné ci-dessus. De plus, une contrainte d'électroneutralité est appliquée durant les simulations. Cette contrainte est défini par :

$$\sum_{i=1}^{N} Q_i = 0 \tag{2.27}$$

Pendant les simulations, l'électrolyte est en mouvement. Il change donc le potentiel externe. Les équations ci-dessus doivent donc être résolues afin de déterminer des charges sur les électrodes qui soient en accord avec la condition du potentiel constant. Dans la méthode utilisée au cours de ces travaux, l'équation 2.24 a été résolue directement. Afin de résoudre efficacement les N équations, la méthode repose sur la forme quadratique de l'énergie de Coulomb par rapport aux charges portées par les atomes des électrodes. Cela revient à résoudre un ensemble d'équations donné par : $AQ - b = \Psi$, avec A une matrice qui ne dépend que de la géométrie des électrodes et b une matrice dépendant de la position des atomes de l'électrolyte. Pour résoudre cette équation la méthode du gradient conjugué a été utilisée.

2.6 Théorie de Marcus

2.6.1 Théorie

La théorie de Marcus permet de décrire la cinétique du transfert d'électron à partir d'un modèle semi-classique [46, 47]. Les premières études ont été faites sur des réactions

très simples, comme des réactions d'échange isotopique entre l'ion ferreux et l'ion ferrique dans l'eau (équation 2.28). Par la suite, des réactions plus complexes entre deux couples redox ont aussi été étudiées.

$$Fe^{2+} + Fe^{3+*} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+*} \tag{2.28}$$

L'idée initiale a été d'appliquer le principe de Franck-Condon sur le réarrangement des molécules de solvant pour expliquer les réactions de type échange isotopique. En appliquant ce principe à la réaction 2.28, lorsque l'électron saute de l'ion Fe^{2+} à l'ion Fe^{3+}, le transfert électronique est tellement rapide que les noyaux des ions n'ont pas le temps de bouger. Il en est de même pour les molécules de solvant proche de chaque ion. Le fait que le solvant ne se réarrange pas immédiatement après le transfert électronique produit un état de haute énergie, dans lequel les ions sont dans un environnement non stable par rapport à leur charge. Afin de ne pas violer la loi de conservation de l'énergie, Marcus introduit donc au sein de sa théorie la notion de complexe activé. Cet état de transition est un état intermédiaire, dont l'environnement est à mi-chemin entre celui des réactifs et celui des produits. Au niveau du complexe activé, la configuration du solvant est telle que les réactifs et les produits ont la même énergie. La constante de vitesse k_a associée à un processus de transfert électronique dans la théorie de Marcus à la même forme exponentielle que l'équation d'Eyring :

$$k_a = A \exp \frac{-\Delta G^{\neq}}{RT} \tag{2.29}$$

avec A un préfacteur dépendant de la nature du couple redox, $\Delta G^{\neq}$ l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits et T la température.

Pour expliquer comment accéder à l'énergie du complexe activé, on va considérer la réaction de réduction $Ox + e^- \rightarrow Red$, où Ox et Red sont respectivement les états oxydé et réduit. Si l'on note $\Delta G^{\neq}$ l'énergie d'activation, alors il est possible de séparer cette énergie en deux contributions, interne et externe :

$$\Delta G^{\neq} = \Delta G^{\neq}_{int} + \Delta G^{\neq}_{ext} \tag{2.30}$$

La contribution interne $\Delta G^{\neq}_{int}$ correspond aux changements intramoléculaires lors de la réaction de réduction et implique aussi le réarrangement de la structure électronique du réactif Ox pour atteindre l'état de transition. Cette contribution n'est pas accessible par des méthodes classiques et requiert l'utilisation de méthodes quantiques. Nous nous intéresserons donc uniquement, dans le cadre de notre étude, à la contribution externe, $\Delta G^{\neq}_{ext}$, qui concerne le réarrangement du solvant se trouvant autour de la molécule redox.

La théorie développée par Marcus permet de lier l'énergie du complexe activé à l'énergie libre des états oxydé et réduit et à une grandeur appelée énergie de réorganisation, notée λ. L'énergie de réorganisation correspond à l'énergie nécessaire pour réorganiser les molécules de solvant de l'état initial (réactifs) à l'état final (produits). Le profil d'énergie libre typiquement obtenus est représenté schématiquement sur la Figure 2.3, sur laquelle se trouve aussi les variables associées aux réactions de transfert électronique. Notamment, il est possible de calculer les énergies de réorganisation des réactifs (λ_R) et des produits (λ_P), ainsi que l'énergie libre de la réaction (ΔG^0). Ces grandeurs permettent

de caractériser le transfert électronique entre deux espèces Ox et Red.

La théorie de Marcus se place dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Il a montré que les profils d'énergies libres ont une dépendance quadratique par rapport à la coordonnée de réaction : on obtient donc des profils paraboliques. Ces profils ont aussi des courbures identiques puisque la théorie de Marcus stipule que $\lambda_R = \lambda_P$. L'énergie libre d'activation dépend de l'énergie libre de réaction et de l'énergie de réorganisation :

$$\Delta G_{ext}^{\neq} = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \tag{2.31}$$

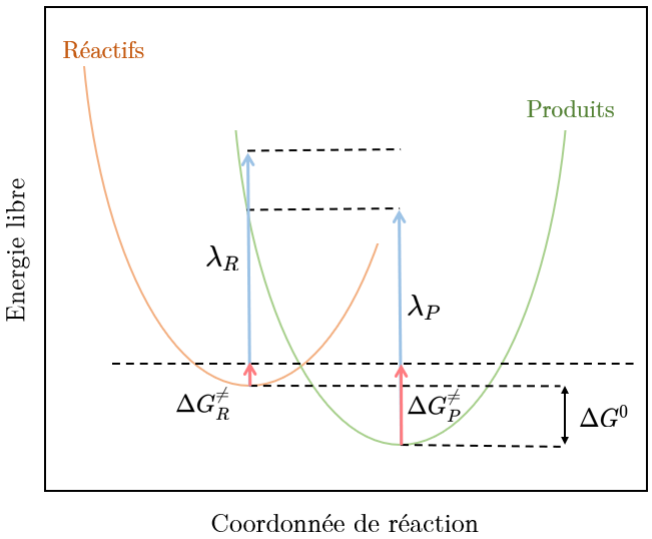


FIGURE 2.3 – Représentation schématique du profil d'énergie libre de la réaction en fonction de la coordonnée de réaction.

2.6.2 Calcul des propriétés électrochimiques

Afin d'avoir accès aux courbes de Marcus et donc aux propriétés électrochimiques, il est primordial de définir une coordonnée de réaction appropriée. Warshel a introduit la grandeur *Vertical Energy Gap* (VEG) [48] qui a désormais été largement adoptée comme coordonnée de réaction pour l'étude du transfert d'électron. Le VEG, souvent noté ΔE, est défini comme la différence d'énergie entre l'état oxydé et l'état réduit :

$$\Delta E(\mathbf{R}^N) = E_{Ox}(\mathbf{R}^N) - E_{Red}(\mathbf{R}^N) \tag{2.32}$$

avec $\mathbf{R}^N$ les positions des atomes. Pour avoir accès au VEG il faut donc des positions, et donc une trajectoire. Il est à noter que plusieurs conventions existent pour le calcul de $\Delta E(\mathbf{R}^N)$. Parfois, cette grandeur est défini comme la différence d'énergie entre l'état réduit et l'état oxydé.

Afin d'obtenir le VEG correspondant à la réaction de réduction $Ox + e^- \rightarrow Red$, il faut simuler un système contenant les espèces Ox par DM classique. Les énergies calculées

au cours de la simulation nous donnent les valeurs $E_{Ox}(\mathbf{R}^N)$. Afin d'obtenir les valeurs de $E_{Red}(\mathbf{R}^N)$, il faut recalculer les énergies, sur les mêmes configurations, en changeant les paramètres du champ de force de l'espèce Ox par les paramètres de l'espèce Red. Pour la réaction d'oxydation, le même processus est employé mais la simulation repose sur les espèces Red en solution. Une fois les VEG calculés, les distributions de probabilité, $P_{Red}(\Delta E)$ pour la réaction de réduction et $P_{Ox}(\Delta E)$ pour la réaction d'oxydation peuvent être obtenues grâce à un histogramme. On a ensuite accès à l'énergie libre en fonction de ΔE :

$$G_X(\Delta E) = -k_B T \ln(P_X(\Delta E)) + \bar{G}_X \tag{2.33}$$

avec X qui correspond à Ox ou Red et $\bar{G}_X$ le minimum d'énergie libre. Lorsque le VEG est pris comme coordonnée de réaction, les deux courbes d'énergie libre pour l'oxydation et la réduction sont linéairement dépendantes :

$$G_{Ox}(\Delta E) - G_{Red}(\Delta E) = \Delta E \tag{2.34}$$

Cette égalité permet dans un premier temps d'avoir un échantillonnage hors des points correspondant au minimum lorsque l'on trace l'énergie libre en fonction de ΔE, mais aussi d'établir une relation entre le minimum des deux courbes $\bar{G}_{Ox}$ et $\bar{G}_{Red}$:

$$\Delta G^0 = \bar{G}_{Red} - \bar{G}_{Ox} = \frac{1}{2}(\langle \Delta E_{Ox} \rangle + \langle \Delta E_{Red} \rangle) \tag{2.35}$$

À partir des valeurs moyennes des VEGs, il est aussi possible d'avoir accès à l'énergie de réorganisation λ :

$$\lambda = \frac{1}{2}(\langle \Delta E_{Ox} \rangle - \langle \Delta E_{Red} \rangle) \tag{2.36}$$

Comme évoqué précédemment, dans la théorie de Marcus les profils d'énergies libres sont paraboliques. Les équations sont donc de la forme :

$$G_X(\Delta E) = B_X(\Delta E - \langle \Delta E_X \rangle)^2 - C_X \tag{2.37}$$

où les courbures B_X des deux profils sont identiques, et données par :

$$B_X = \frac{1}{2(\langle \Delta E_{Red} \rangle - \langle \Delta E_{Ox} \rangle)} \tag{2.38}$$

Les paramètres C_{Ox} et C_{Red} peuvent être trouvés grâce à l'égalité :

$$C_{Red} - C_{Ox} = \bar{G}_{Red} - \bar{G}_{Ox} \tag{2.39}$$

Toutes ces équations sont valables lors d'un transfert d'électron(s) bulk. Or, par la suite nous étudierons aussi le transfert électronique à l'interface entre l'électrolyte et une électrode. Lors de l'application d'un potentiel à l'électrode, on aura une contribution supplémentaire à la valeur du VEG [49]. Expérimentalement, lors d'un transfert à l'électrode, l'électron est échangé avec une seule des électrodes. Au cours de nos simulations, ce n'est pas le cas : la charge totale transférée n n'est jamais transférée à une seule électrode. On a un transfert aux deux électrodes, et la proportion de la charge transférée à chaque électrode dépend de la position de l'espèce redox par rapport à chacune des deux électrodes. On peut déterminer au cours des simulations les changements de charges δq^+ et δq^- sur

l'anode et la cathode à chaque transfert électronique. On s'attend à ce que ces charges varient linéairement avec la distance à l'électrode, de tel sorte à ce que :

$$\delta q^+(z) + \delta q^-(z) = ne^- \tag{2.40}$$

Dans le cas d'une réaction d'oxydation, n est négatif et dans le cas d'une réaction de réduction, n est positif. De ce fait, la contribution supplémentaire du transfert à l'électrode vaut $\delta q^+(z)V^+ + \delta q^-(z)V^-$, avec V^+ et V^- les potentiels appliqués respectivement à l'anode et à la cathode. Si la différence de potentiel est nulle, alors il n'y pas de correction. Cependant si la différence de potentiel est différente de 0, alors il faudra corriger ΔE afin d'avoir la valeur correspondant au transfert de toute la charge δq à l'électrode que l'on considère. Le VEG corrigé du transfert à l'électrode positive sera donc :

$$\Delta E_{\text{corr},+} = \Delta E - (\delta q^+(z)V^+ + \delta q^-(z)V^-) + ne^-V^+ = \Delta E + \delta q^-(z)V \tag{2.41}$$

2.7 Propriétés des systèmes

2.7.1 Fonction de distribution radiale

Une des propriétés structurelles à laquelle nous avons facilement accès à partir de nos trajectoires est la fonction de distribution de paires ou fonction de distribution radiale, $g(r)$, illustrée en Figure 2.4. Cette grandeur représente la densité de particules j autour d'une particule de référence i en fonction de la distance séparant les deux sites et normalisée par la densité moyenne.

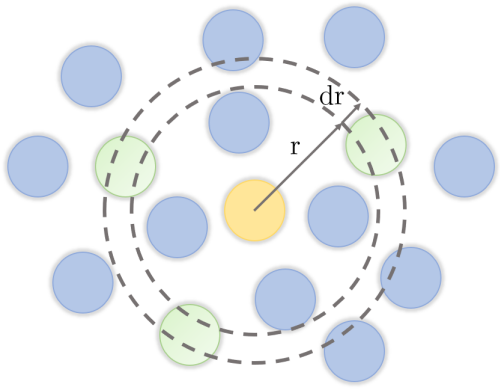


FIGURE 2.4 – Schéma du calcul de la fonction de distribution radiale. En jaune la particule centrale i, et en vert les particules j comprises entre deux sphères de rayons r et $r + \mathrm{d}r$ centrées en i.

Soit $\mathrm{d}N(r)$ le nombre de particules j (en vert sur la Figure 2.4) situées entre deux sphères de rayons r et $r + \mathrm{d}r$ centrées en i (particule en jaune sur la Figure 2.4). Le volume entre les deux sphères vaut $4\pi r^2 \mathrm{d}r$. On peut écrire la densité de particules j dans la couronne comme :

$$\rho(r) = \frac{\mathrm{d}N(r)}{\mathrm{d}V(r)} = \frac{1}{4\pi r^2}\frac{\mathrm{d}N(r)}{\mathrm{d}r} \tag{2.42}$$

À partir de l'équation 2.42 on peut écrire :

$$\langle \mathrm{d}N(r) \rangle = 4\pi r^2 \rho(r) \mathrm{d}r = 4\pi r^2 \rho^{\infty} g(r) \mathrm{d}r \tag{2.43}$$

avec $g(r) = \rho(r)/\rho^{\infty}$, le ratio entre la densité à la position r et la densité moyenne.

En pratique, on limite le calcul de $g(r)$ à une distance r inférieure à une demi-boîte de simulation. En intégrant $g(r)$ comme dans l'équation 2.44, on peut retrouver le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre moyen de molécules j le plus proche autour de la particule i de référence.

$$< N(r) >= \int 4\pi r^2 \rho^{\infty} g(r) \mathrm{d}r \tag{2.44}$$

Toutes les fonctions de distribution radiale ont été calculées à l'aide de Travis [50, 51].

2.7.2 Cœfficient de diffusion

Le cœfficient de diffusion, D_{PBC}, peut être calculé à partir des déplacements carrés moyens en utilisant la relation d'Einstein (équation 2.45). L'indice « PBC » est ici utilisé pour différencier le cœfficient de diffusion dépendant de la taille de la boîte de celui qui n'en dépend pas (D_0).

$$D_{\mathrm{PBC}} = \lim_{t \to +\infty} \frac{\left\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \right\rangle}{6t} \tag{2.45}$$

Il a été montré que le cœfficient d'auto-diffusion dépend de certains paramètres, tels que la valeur du rayon de coupure des interactions intermoléculaires ou encore de la méthode utilisée pour calculer les interactions électrostatiques. De plus, du fait de l'utilisation des conditions aux limites périodiques, les cœfficients de diffusion calculés dépendent systématiquement de la taille de la boîte de simulation [52]. Calculer les cœfficients de diffusion sans prendre en compte leur dépendance avec la taille de la boîte peut donc mener à des résultats erronés lorsque l'on compare aux résultats obtenus expérimentalement.

Pour calculer D_0, c'est-à-dire le cœfficient de diffusion indépendant de la taille de la boîte, on peut utiliser l'équation 2.46. En traçant D_{PBC} en fonction de l'inverse de la taille de la boîte, L, il est possible d'extrapoler D_0 [52].

$$D_{\mathrm{PBC}} = D_0 - \frac{2,837 k_B T}{6\pi\eta L} \tag{2.46}$$

Il est aussi possible de calculer la diffusion collective de deux espèces i et j grâce à l'équation 2.47 :

$$D^{i,j}_{\mathrm{collectif}} = \sqrt{\frac{1}{N_i N_j}} \lim_{t \to +\infty} \left\langle |\sum_i \mathbf{r_i}(t) - \mathbf{r_i}(0)| . |\sum_j \mathbf{r_j}(t) - \mathbf{r_j}(0)| \right\rangle \tag{2.47}$$

avec N_i et N_j les nombres de molécules des espèces i et j. Dans ce cas, le cœfficient de diffusion est dit collectif puisqu'au lieu d'utiliser les déplacements carrés moyens comme dans l'équation 2.45, on utilise la moyenne des déplacements des particules i et j.

2.7.3 Viscosité

La viscosité du solvant, η, peut être calculée en utilisant l'équation 2.46 et la pente de la droite $D_{\mathrm{PBC}} = f(1/L)$. Néanmoins, cette méthode est moins précise que l'utilisation de la relation de Green-Kubo (équation 2.48), qui requiert le calcul des composants $\sigma_{\alpha\beta}$ du tenseur des contraintes. Cette dernière méthode est donc généralement utilisée.

$$\eta_{\mathrm{GK}} = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(t)\sigma_{\alpha\beta}(0)\rangle \, \mathrm{d}t \tag{2.48}$$

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de simulation de dynamique moléculaire ainsi que certaines propriétés structurelles et dynamiques pouvant être obtenues par simulation de DM classique. Nous avons aussi abordé la théorie de Marcus et montré comment avoir accès aux différents paramètres permettant de caractériser le transfert électronique.
La dynamique moléculaire va donc être l'outil utilisé au cours de cette étude. En effet, cette méthode permettra de modéliser le comportement du liquide ionique biredox, aussi bien dans le bulk que lorsqu'il est placé entre deux électrodes.

Chapitre 3

Champ de force du liquide ionique biredox

Sommaire

3.1 Introduction 36

3.2 Développement des champs de force pour les espèces redox et l'acétonitrile 36

3.2.1 Procédure d'ajustement des paramètres 36

3.2.2 Paramètres des champs de forces 38

3.3 Validation des champs de forces 39

3.3.1 Acétonitrile 40

3.3.2 Anthraquinone 44

3.3.3 TEMPO 47

3.4 Propriétés de transport des espèces redox dans l'acétonitrile . . 48

3.5 Champ de force pour le liquide ionique biredox 51

3.1 Introduction

L'étude par dynamique moléculaire classique de systèmes à base de liquide ionique biredox présentée précédemment requiert l'utilisation d'un champ de force. Afin d'avoir une meilleure description de certaines propriétés, comme les propriétés de transport mais aussi l'organisation à l'interface sous l'effet d'un champ électrique appliqué, les champs de force utilisés doivent tenir compte de la polarisabilité des molécules du système. En effet, les effets de polarisation jouent un rôle majeur dans la description des propriétés de transport des liquides ioniques [53]. Il a par exemple été montré que l'utilisation de champs de force non polarisables surestime la viscosité et sous-estime la conductivité et les cœfficients de diffusion des liquides ioniques [54]. Pour le liquide ionique qui sera ensuite fonctionnalisé (mIM^+,$TFSI^-$), plusieurs champs de force polarisables existent dans la littérature. Pour les groupements redox anthraquinone (AQ) et le 2,2,6,6-tetra-methylpiperidinyl-1-oxyl (TEMPO), des champs de forces tels que OPLS (Optimized Potentials for Liquid Simulations) et AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) sont également disponibles. Ces derniers permettent principalement de simuler des molécules organiques. D'autres encore, ont été développés *ad hoc* pour TEMPO [55]. Néanmoins, ces champs de force ne sont pas polarisables. Puisque les molécules redox seront ensuite greffées au liquide ionique, il est pertinent de prendre en compte leurs polarisabilités.

En utilisant une procédure d'ajustement bien établie, basée sur des calculs de référence DFT [56, 57], des champs de force polarisables pour les espèces AQ et TEMPO, dans leurs états oxydés et réduits ; à savoir AQ, $AQ^{\bullet -}$, AQ^{2-}, $TEMPO^{\bullet}$ et $TEMPO^+$, ont été développés. Certaines études du liquide ionique biredox ont été effectuées dans l'acétonitrile. Afin d'avoir le même niveau de précision pour le solvant, nous avons aussi développé un champ de force polarisable pour l'acétonitrile (ACN).

3.2 Développement des champs de force pour les espèces redox et l'acétonitrile

3.2.1 Procédure d'ajustement des paramètres

La procédure utilisée pour développer les champs de force repose sur des calculs de références DFT. Les paramètres du champ de force sont ajustés soit sur les forces et les dipoles (pour les espèces ACN, AQ et $TEMPO^+$), soit uniquement sur les forces (pour les espèces $AQ^{\bullet -}$, AQ^{2-} et $TEMPO^{\bullet}$). Un des avantages de cette méthode est qu'aucune information expérimentale n'est utilisée durant le développement (excepté pour la densité qui est utilisée pour redimensionner les paramètres de dispersion), ce qui permet généralement d'améliorer la transférabilité des paramètres obtenus.

Les calculs de références DFT ont été effectués avec le code CP2K, en utilisant l'algorithme *Quickstep* [58, 59]. Les fonctions d'onde ont été construites avec une base triple-ξ et des fonctions de polarisation TZV2P. Tous les atomes ont été décrits en utilisant des pseudo-potentiels de type Goedecker-Teter-Hutter (GTH) [58, 60], une fonctionnelle d'échange Becke et une fonctionnelle d'échange-corrélation Lee–Yang–Parr (BLYP) [61, 62]. Des corrections de dispersion D3 ont été inclusent pour tous les calculs

DFT en utilisant BLYP comme fonctionnelle d'échange-corrélation de référence [63]. Pour les espèces radicalaires ($AQ^{\bullet -}$ et $TEMPO^{\bullet}$), une correction d'auto-interaction a été ajoutée [64, 65, 66].

Pour chacun des systèmes, la procédure est la suivante :

- Dans un premier temps, dix configurations représentatives du système sont générées par DM *ab initio* pour les espèces redox dans l'acétonitrile et par DM classique pour l'acétonitrile, en utilisant le champ de force de Nikitin [67].
- Sur chaque configuration, les forces et les dipoles induits sont calculés au niveau DFT. Les dipoles induits ont été calculés via une transformation de Wannier localisée au maximum de l'état fondamental de la structure électronique [68, 69] en utilisant CP2K. Les dipoles n'ont été calculés que pour les espèces ACN, AQ et $TEMPO^{+}$. Pour les espèces radicalaires ($AQ^{\bullet -}$ et $TEMPO^{\bullet}$), les calculs des fonctions de Wannier n'ont pas convergé.
- Sur ces mêmes configurations de référence, les forces et les dipoles sont calculés par DM classique, avec une première estimation des paramètres du champ de force.
- Puis, en utilisant une procédure itérative, les paramètres du champ de force sont ajustés en minimisant la fonction χ^2 (équation 3.1). Cette fonction représente l'erreur entre la valeur de référence (ici, le résultat du calcul DFT) et la valeur obtenue avec notre champ de force (notée FF) sur l'ensemble $\mathbf{A}_i$ des forces ou des dipoles.

$$\chi^2(\mathbf{A}) = \frac{\sum_i^N |\mathbf{A}_i^{DFT} - \mathbf{A}_i^{FF}|^2}{\sum_i^N |\mathbf{A}_i^{DFT}|^2} \tag{3.1}$$

Sur la Figure 3.1 tous les composants de la fonction χ^2 ont été tracés pour l'ensemble des forces et des dipoles obtenus lors de l'ajustement des paramètres de l'acétonitrile. Dans ce cas, cette fonction vaut $4{,}88\times10^{-2}$ pour les forces et $7{,}61\times10^{-2}$ pour les dipoles, ce qui correspond aux valeurs typiques obtenues pour d'autres systèmes avec cette méthode [70].

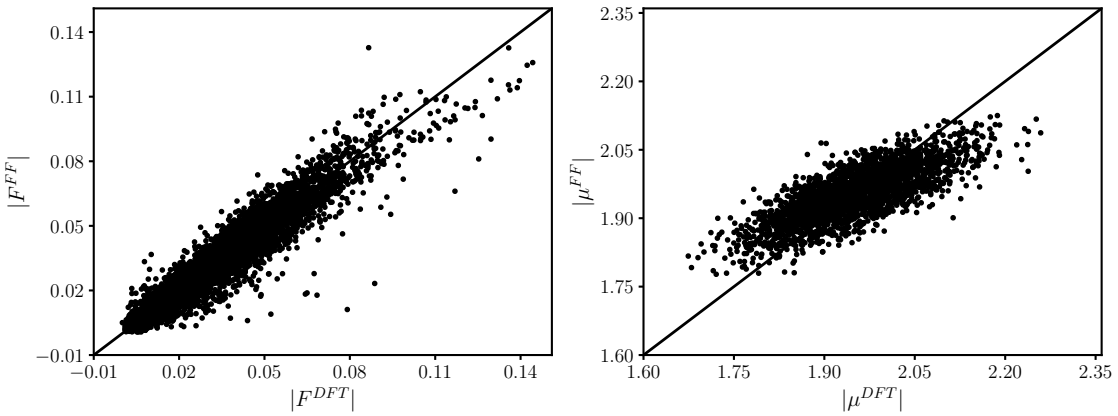


FIGURE 3.1 – Accord entre les forces F^{FF} (respectivement les dipoles μ^{FF}) et les forces F^{DFT} (respectivement les dipoles μ^{DFT}) calculés par le champ de force pour l'ajustement des paramètres de l'acétonitrile.

3.2.2 Paramètres des champs de forces

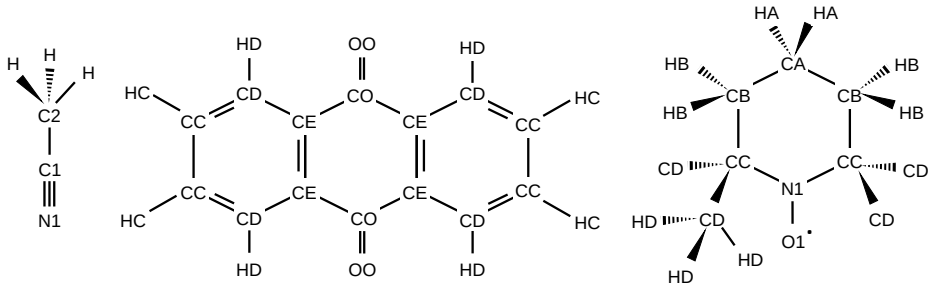


FIGURE 3.2 – Structure schématique de l'acétonitrile (ACN), de l'anthraquinone (AQ) et du 2,2,6,6-tetra-methylpiperidinyl-1-oxyl (TEMPO), avec les labels des types d'atomes. Il est à noter que pour TEMPO, les atomes d'hydrogène sur les carbones CD ne sont montrés explicitement que pour un seul groupement méthyle pour plus de clarté.

Six systèmes ont été considérés pour le développement des champs de force : ACN pur, AQ dans l'ACN, $AQ^{\bullet -}$ dans l'ACN, AQ^{2-} dans l'ACN, $TEMPO^{\bullet}$ dans l'ACN et $TEMPO^{+}$ dans l'ACN. Pour chaque système, des types d'atomes sont définis (voir Figure 3.2). Le potentiel est décrit par les équations 3.2 (pour la partie intramoléculaire) et 3.3 (pour la partie intermoléculaire). Les paramètres du champ de force sont alors les suivants : les paramètres intramoléculaires, décrit par l'équation 3.2, pour les liaisons ($k_{0,r}$ et r_0), les angles ($k_{0,\theta}$ et θ_0), et les angles dièdres (v_1, v_2, v_3 et v_4) ; les quatre paramètres du potentiel de Tosi-Fumi (voir équation 3.3) A^{ij}, B^{ij}, C_6^{ij} et C_8^{ij} (avec $i = j$), les charges partielles atomiques q^i de tous les atomes i, et enfin les polarisabilités atomiques α_i, qui sont présentes dans le terme V_{pol} de l'équation 3.3.

$$\begin{aligned} V_{intra} = & \sum_{liaisons} k_{0,r} \left(|\mathbf{r}_{ij}| - r_0\right)^2 + \sum_{angles} k_{0,\theta} \left(|\theta_{ijk}| - \theta_0\right)^2 \\ & + \sum_{diedres} 0.5 \; [\; v_1(1 + cos(\phi_{ijkl})) + v_2(1 - cos(2\phi_{ijkl})) \\ & + v_3(1 + cos(3\phi_{ijkl})) + v_4(1 - cos(4\phi_{ijkl})) \;] \end{aligned} \tag{3.2}$$

$$V_{inter} = \sum_{i<j} \left(\frac{q^i q^j}{r^{ij}} + A^{ij} \exp(-B^{ij} r^{ij}) - f_6^{ij} \frac{C_6^{ij}}{(r^{ij})^6} - f_8^{ij} \frac{C_8^{ij}}{(r^{ij})^8} \right) + V_{pol} \tag{3.3}$$

Des fonctions d'amortissements de type Tang-Toennies ont aussi été utilisées. Pour toutes les paires d'atomes ij, les mêmes paramètres pour la fonction d'amortissement ont été utilisés, à savoir $n = 4$, $b_4^{ij} = 2.0$ a.u.$^{-1}$ et $c_4^{ij} = 1.0$. Le détail des équations décrivant les potentiels intra- et intermoléculaires, ainsi que des fonctions d'amortissements se trouve en partie 2.4.1.

Selon le système, certains paramètres ont été ajustés et d'autres ont été calculés. Seuls les paramètres intramoléculaires r_0 et θ_0 ont été gardés constants pour tous les systèmes.

La valeur de chacun de ces paramètres a été fixée à la valeur moyenne obtenue par les simulations de DM *ab initio* [65] précédemment réalisées dans notre groupe.

- Pour l'acétonitrile, tous les paramètres du champ de force (charges partielles, polarisabilités atomiques, constantes de force des liaisons et des angles et paramètres de Tosi-Fumi) ont été ajustés.
- Pour les espèces non radicalaires AQ and $TEMPO^+$, tous les paramètres du champ de force (charges partielles, constantes de force des liaisons et des angles, paramètres des angles dièdres et paramètres de Tosi-Fumi) ont été ajustés, à l'exception des polarisabilités atomiques. Ces dernières ont été calculées en utilisant une procédure spécifique développée par Heid *et al.* [71, 72]. Pour chaque molécule, des calculs *single-point* sont effectués avec un champ électrique appliqué de 0,0008 u.a. dans les six directions $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$. Ces calculs ont été effectués au niveau DFT en utilisant Gaussian09 [73], avec la fonctionnelle UB3LYP+D3 et la base def2-TZVPPD. Ensuite, en utilisant le script GDMA (Gaussian Distributed Multipole Analysis) [74, 75], les dipoles atomiques sont calculés. Ceci permet d'obtenir les polarisabilités atomiques. Puisque les calculs DFT sont effectués en phase gaz, les polarisabilités atomiques ont été multipliées par un facteur 0,7 pour une utilisation de ces valeurs en phase liquide [76], en accord avec les travaux précédents.
- Pour $AQ^{\bullet-}$ et AQ^{2-}, les paramètres ajustés pour AQ (constantes de force des liaisons et des angles, paramètres des angles dièdres et paramètres de Tosi-Fumi) ont été gardés et les polarisabilités atomiques ont été calculées suivant la méthode décrite ci-dessus. Les charges partielles ont été modifées : les charges supplémentaires pour $AQ^{\bullet-}$ et AQ^{2-} ont été réparties en soustrayant respectivement 0,0625e et 0,125e aux charges atomiques des carbones et des oxygènes de AQ. Les charges atomiques des hydrogènes n'ont pas été modifiées.
- Pour $TEMPO^{\bullet}$, nous avons ajustés les constantes de forces pour les liaisons et les angles, ainsi que les paramètres des angles dièdres. Les polarisabilités atomiques ont aussi été calculées suivant la méthode décrite ci-dessus. Les paramètres de Tosi-Fumi de $TEMPO^+$ ont été gardés pour $TEMPO^{\bullet}$. Toujours pour $TEMPO^{\bullet}$, les charges atomiques ont été obtenues en ajoutant 0,1 aux carbones de type CA, CB et CC, 0,05 aux carbones de type CD et 0,15 à l'azote et à l'oxygène (voir la Figure 3.2 pour le nom des atomes).

Bien que l'utilisation d'une correction de dispersion améliore la prédiction de la densité par les calculs DFT [77], l'accord avec les expériences n'est pas parfait. Pour pallier cette lacune, les paramètres de Tosi-Fumi C_6^{ij} et C_8^{ij} ont été multipliés empiriquement à la fin de la procédure d'ajustement par un facteur 1,08 afin de retrouver la densité expérimentale de l'acétonitrile. Tous les paramètres des champs de forces polarisables pour l'acétonitrile et les espèces redox sont disponibles en Annexes B.1, B.2 et B.3.

3.3 Validation des champs de forces

Afin de valider nos champs de forces, des simulations de dynamique moléculaire classique ont été effectuées en utilisant le code Metalwalls [33]. Les détails des simulations pour chaque système sont reportés dans le Tableau 3.1. Pour les systèmes contenant les

molécules redox, les boîtes de simulation sont composées d'une seule molécule redox (soit AQ, $AQ^{\bullet -}$, AQ^{2-}, $TEMPO^{\bullet}$ ou $TEMPO^{+}$) dissoute dans l'acétonitrile.

Système	N(ACN)	L (Å)	Cut-off Tosi-Fumi (Å)	Temps (ns)
ACN pur	216	26,10	13,0	10
	500	35,13	15,0	10
	800	41,08	15,0	10
	1400	49,51	15,0	20
	2000	55,76	15,0	20
AQ/ACN	95	20,55	10,0	50
TEMPO/ACN	96	20,59	10,0	50

TABLEAU 3.1 – Détails des simulations de dynamique moléculaire classique réalisées pour la validation des champs de force polarisables. Pour les espèces redox, les paramètres sont les mêmes pour les états oxydés et réduits. L représente la longueur de la boîte de simulation cubique.

En utilisant le logiciel PACKMOL [78], des cellules cubiques ont été construites. Afin d'atteindre la densité expérimentale de l'acétonitrile, une première simulation NPT à 298 K et 1 atm a été effectuée. Par la suite, les simulations ont été réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVT, à une température de 298 K, après 1 ns d'équilibration. Les équations du mouvement ont été intégrées en utilisant l'algorithme de Verlet vitesse. La température a été gardée constante en utilisant une chaîne de thermostats de Nosé-Hoover [34, 35]. Les interactions de van der Waals à courte portée ont été calculées avec un rayon de coupure listé dans le Tableau 3.1, tandis que la méthode de la sommation d'Ewald a été utilisée pour le calcul des interactions électrostatiques à longue portée. Un pas de temps de 1 fs a été utilisé et les positions ont été écrites toutes les 500 fs.

3.3.1 Acétonitrile

Afin de valider le champ de force de l'acétonitrile, plusieurs propriétés ont été étudiées. Premièrement les propriétés structurelles, intramoléculaires et intermoléculaires. Ensuite des propriétés physiques du solvant, comme l'enthalpie de vaporisation, la constante diélectrique, la diffusion ou encore la viscosité.

3.3.1.1 Spectre infrarouge

Dans un premier temps, nous avons calculé le spectre infrarouge de l'acétonitrile en phase liquide (Figure 3.3, gauche). Le spectre a été généré à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique totale, en suivant la procédure développée par Caillol, Levesque et Weis [79, 80] (voir les équations 3.4 et 3.5), où $\mathbf{J}(t) = \sum_{i=1}^{N} q_i \mathbf{v}_i(t)$ est le courant de charge et $\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^{N} \mu_i(t)$ est le dipole induit total du système. Sur la Figure 3.3, la partie imaginaire de la fonction diélectrique totale a été convertie en cœfficient d'absorption, pour plus de commodité.

$$\varepsilon(\nu) - \varepsilon(\infty) = \frac{\beta}{3\varepsilon_0 V}\left(\left\langle \mathbf{M}(0)^2 \right\rangle + 2\pi i\nu \left\langle \mathbf{M}\cdot\mathbf{M} \right\rangle_\nu + 2\left\langle \mathbf{M}\cdot\mathbf{J} \right\rangle_\nu + \frac{i}{2\pi\nu}\left\langle \mathbf{J}\cdot\mathbf{J} \right\rangle_\nu\right) \tag{3.4}$$

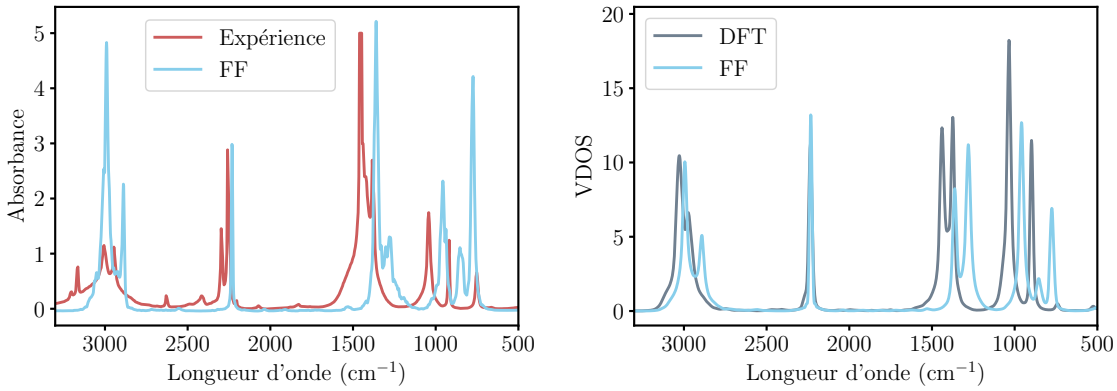


FIGURE 3.3 – Panneau de gauche : Partie imaginaire de la fonction diéletrique totale de l'acétonitrile calculée en utilisant notre champ de force (FF) comparée au spectre expérimental. Panneau de droite : Spectre de puissance de l'acétonitrile calculé à partir des simulations de DFT et en utilisant notre champ de force.

$$\langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle_\nu = \int_0^\infty e^{2\pi i \nu t} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle \, \mathrm{d}t \tag{3.5}$$

	Exp.	FF	Erreur (%)
Elongation symétrique	3006	2990	5,32
Elongation asymétrique	2946	2889	1,94
Elongation CN	2259	2232	1,20
Déformation asymétrique CH_3	1448	1360	6,08
Déformation symétrique CH_3	1384	1280	7,51
Bascule CH_3	1041	957	8,07
Elongation CC	920	853	7,28

TABLEAU 3.2 – Fréquences caractéristiques (en cm^{-1}) de la partie imaginaire de la fonction diélectrique (voir Figure 3.3 gauche) obtenues à partir de notre champ de force (FF) et comparées au spectre infrarouge expérimental (Exp.).

Dans le spectre infrarouge expérimental, sept modes peuvent être identifiés. La comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées pour ces modes de vibrations sont reportées dans le Tableau 3.2. Au vu des erreurs entre les valeurs expérimentales et calculées, comprises entre 1% et 8%, on peut certainement conclure que ce champ de force est capable de reproduire les modes vibrationnels de l'acétonitrile et donc la structure intramoléculaire de cette molécule. Il est néanmoins possible que les erreurs entre valeur expérimentale et valeur calculée soient en partie dues à la fonctionnelle utilisée pour les calculs de référence DFT. Cela pourrait potentiellement se refléter dans les résultats de dynamique moléculaire classique puisque les paramètres du champ de force sont ajustés sur les calculs DFT. Afin de s'assurer que cela vient seulement du champ de force, nous avons calculé le spectre de puissance [81] à partir des simulations DFT et des simulations classiques (Figure 3.3 droite).

On observe que les bandes du spectre DFT sont un peu décalées, comparées au spectre obtenu à partir du champ de force. De plus, les positions données par la DFT sont plus en accord avec les résultats expérimentaux du spectre infrarouge. Ceci nous indique donc que les décalages observés sur la Figure 3.3 gauche sont principalement dues au champ de force et non à la fonctionnelle choisie lors des calculs DFT de référence. Pour finir, on peut remarquer que les plus grandes déviations par rapport à l'expérience correspondent aux déformations symétrique et asymétrique, la bascule CH_3 et l'élongation CC. Il faut néanmoins garder à l'esprit que ces modes incluent des effets quantiques qu'il n'est pas possible de reproduire avec nos simulations classiques.

3.3.1.2 Structure du liquide

Nous avons ensuite caractérisé la structure du liquide en calculant des fonctions de distribution radiale (RDFs). L'interaction principale au sein des molécules d'acétonitrile est celle entre l'azote et le groupement méthyle (N1-C2), avec un premier pic dans la RDF qui est dû aux interactions électrostatiques attractives entre ces deux atomes. Comme montré dans la Figure 3.4, les RDFs obtenues en utilisant notre champ de force sont en bon accord avec celles obtenues grâce aux simulations DFT [65]. Néanmoins, on peut observer une différence entre la DFT et la DM classique pour la RDF N1-H (Figure 3.4b). Ceci indique que la structure locale du liquide est légèrement différente dans les deux simulations. Pour la RDF calculée à partir de la simulation DFT, deux pics d'intensités similaires sont présents. Au contraire, avec la simulation classique on observe un premier pic intense, suivi d'un deuxième pic d'intensité moindre. Ces pics peuvent respectivement être attribués au cas où deux atomes d'hydrogène du même groupement méthyle sont coordinés avec l'azote d'un autre acétonitrile dans un mode bidentate (pour le premier pic) et dans un mode monodentate avec une unique interaction H-N (pour le second pic). Ici, les populations respectives des deux modes de coordination diffèrent entre les deux méthodes. Notre résultat reste néanmoins en accord avec les champs de force déjà existant dans la littérature.

L'intégration du premier pic de la RDF C1-C1 (Figure 3.4d) permet d'avoir accès au nombre de molécules d'acétonitrile présentes dans la première couche de solvatation autour d'une molécule d'acétonitrile de référence. Le résultat de cette intégration montre qu'il y a environ 12 molécules dans la première couche, ce qui est en accord avec la diffraction de rayons-X [82] ainsi qu'avec les expériences de diffusion de neutrons [83]. Nous observons aussi un très bon accord entre le diffractogramme calculé avec notre champ de force et le diffractogramme expérimental [84] (voir Figure 3.4e).

3.3.1.3 Enthalpie de vaporisation

L'enthalpie de vaporisation ΔH_{vap} a été calculée à partir de la différence moyenne entre l'énergie potentielle de la phase gaz, notée E_{pot}^{gaz}, et l'énergie potentielle de la phase liquide divisée par le nombre de molécules dans le système, notée E_{pot}^{liq} :

$$\Delta H_{vap} = E_{pot}^{gaz} - E_{pot}^{liq} + RT \tag{3.6}$$

Nous trouvons une valeur de 8,30 kcal.mol^{-1} pour l'enthalpie de vaporisation de l'acétonitrile ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux [85, 86, 87]. Néanmoins, afin de s'assurer que la valeur de l'enthalpie de vaporisation n'est pas influencée par des

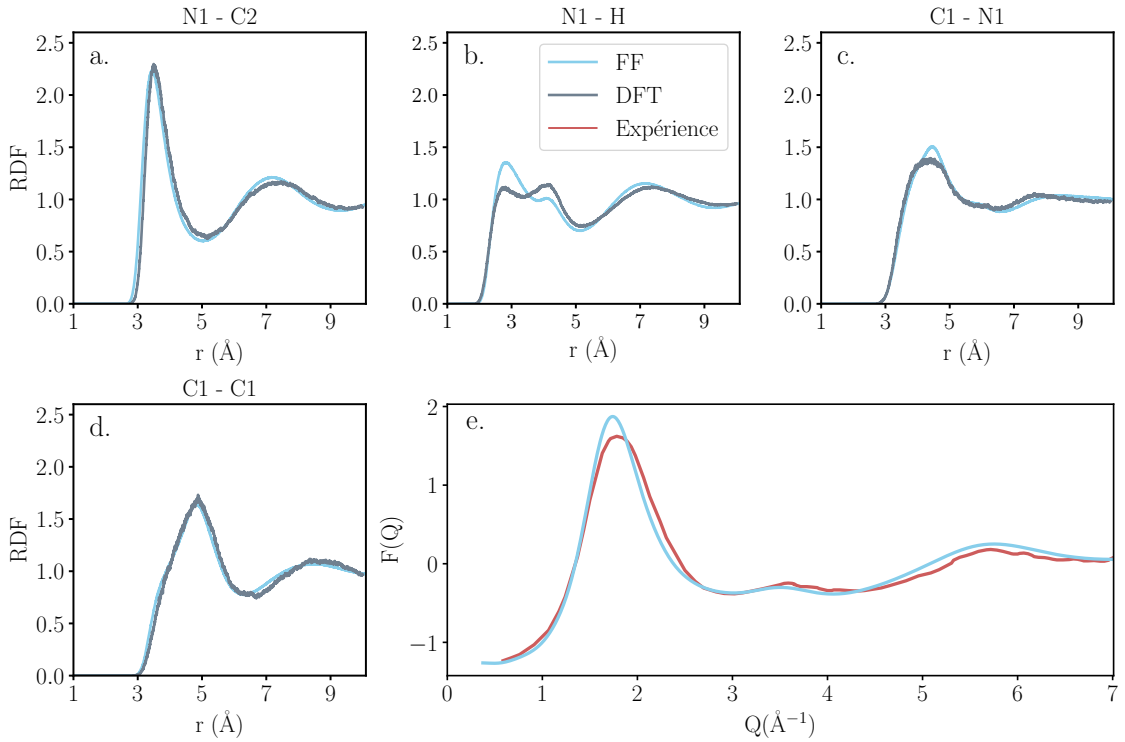


FIGURE 3.4 – Comparaison des fonctions de distribution radiale intermoléculaires (RDFs) N1–C2 (a), N1–H (b), C1-N1 (c) et C1-C1 (d) calculées à partir de la simulation DFT-MD [65] et calculées en utilisant le champ de force développé (FF). Comparaison entre les facteurs de structure obtenus expérimentalement et calculé en utilisant le champ de force développé (e) [84].

changements conformationnels de l'acétonitrile, nous avons calculé la différence moyenne d'énergie intramoléculaire entre la phase gaz et la phase liquide. Cette différence étant de 0,34 kcal.mol^{-1}, on peut conclure que les interactions intramoléculaires n'influencent pas la conformation de l'acétonitrile.

3.3.1.4 Constante diélectrique et moment dipolaire

La constante diélectrique de l'acétonitrile a été calculée en utilisant l'équation 3.7, avec $\mathcal{M}$ la polarisation totale qui est définie comme le moment dipolaire induit total divisé par le volume de la boîte de simulation, ε_0 la permittivité du vide, V le volume de la boîte de simulation et k_B la constante de Boltzmann.

$$\varepsilon = 1 + \frac{\langle \mathcal{M}^2 \rangle}{3\varepsilon_0 V k_B T} \tag{3.7}$$

La valeur de la constante diélectrique de l'acétonitrile prédite par le champ de force est de 50. Cette valeur est au dessus de la valeur expérimentale (36 [88]). De ce fait, il est possible que l'on surestime aussi la polarisabilité des molécules d'acétonitrile à l'interface avec une électrode lors des simulations à potentiel constant. Enfin, la valeur donnée par le champ de force pour le moment dipolaire de l'acétonitrile en phase liquide est 3,86 D, ce qui correspond à une erreur de 6 % par rapport à la valeur déduite des expériences [89].

3.3.1.5 Diffusion et viscosité

Pour le calcul du cœfficient d'auto-diffusion indépendant de la taille de la boîte de simulation, nous avons utilisé la méthode décrite dans la Partie 2.7.2 par l'équation 2.46. Pour ce faire, cinq boîtes de simulations de taille différentes contenant un nombre différent de molécules d'acétonitrile ont été utilisées pour calculer D_0 (voir le Tableau 3.1 pour le détail des boîtes de simulation). La Figure 3.5 montre la valeur de D_{PBC} en fonction de $1/L$. Le cœfficient de diffusion de l'acétonitrile est ainsi estimé à $3{,}86\times10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales [90, 91, 92]. Concernant la viscosité, la valeur calculée en utilisant l'équation de Green-Kubo (voir équation 2.48 de la Partie 2.7.3) est de 0,33 mPa.s, contre 0,36 mPa.s en la calculant via la pente de la droite $D_{PBC} = f(1/L)$ (voir équation 2.46). Bien que la différence entre ces deux valeurs soit faible, un résultat plus proche de l'expérience [93] est obtenu en utilisant la relation de Green-Kubo.

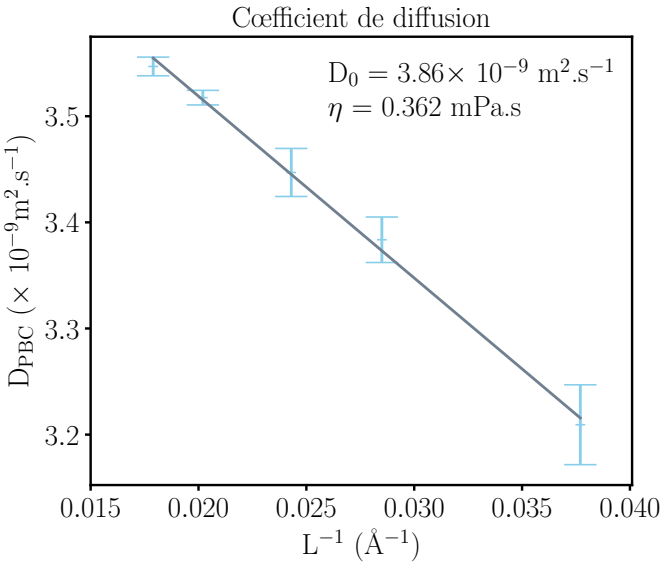


FIGURE 3.5 – Cœfficient de diffusion de l'acétonitrile D_{PBC} pour cinq boîtes de simulations, en fonction de l'inverse de la taille de la boîte L. Les barres d'erreurs correspondent à l'intervalle de confiance à 95 %.[94]

Pour finir, le Tableau 3.3 récapitule les différents résultats obtenus pour les propriétés calculées, ainsi qu'une comparaison avec différents champs de force existants pour l'acétonitrile. Parmis ces champs de force, on retrouve un champ de force à trois sites non polarisable (Nikitin [67]), deux champs de force six-sites non polarisables (Grabuleda [95] et Koverga [96]) et un champ de force six-sites polarisable (McDaniel [41]).

3.3.2 Anthraquinone

Afin de valider le champ de force pour l'anthraquinone, nous nous sommes focalisé sur sa structure et sa solvatation dans l'acétonitrile. Une série de RDFs entre l'anthraquinone et l'acétonitrile, dans les trois états d'oxydation (AQ, $AQ^{\bullet-}$ et AQ^{2-}), a été calculée et

	ΔH_{vap} (kcal.mol^{-1})	ε	ρ (kg.m^{-3})	μ (D)	D_0 ($\times 10^{-9}$ m^2.s^{-1})	η (mPa.s)
FF	8,30	50 ± 0,7	788	4,62	3,86	0,33
Grabuleda[95]	8,11 ± 0,10	***	744 ± 8	4,16	***	***
Nikitin[67]	8,01 ± 0,05	26 ± 2	773 ± 5	4,12	3,45	0,371
Koverga[96]	7,86	***	766,3	***	4,03	0,323
McDaniel[41]	8,20	43 - 47	800	5	***	***
Expérience	7,87[86]	36[88]	776,1[97]	4,10[89]	4,04[91]	0,344[93]
	8,01[85]		776,6[98]		4,37[92]	
	8,24[87]		777,8[99]		4,85[90]	

TABLEAU 3.3 – Propriétés de l'acétonitrile calculées avec le champ de force nouvellement développé (FF) et comparées aux valeurs obtenues par d'autres champs de forces et à des résultats expérimentaux. « *** » est utilisé lorsqu'aucune valeur n'est disponible.

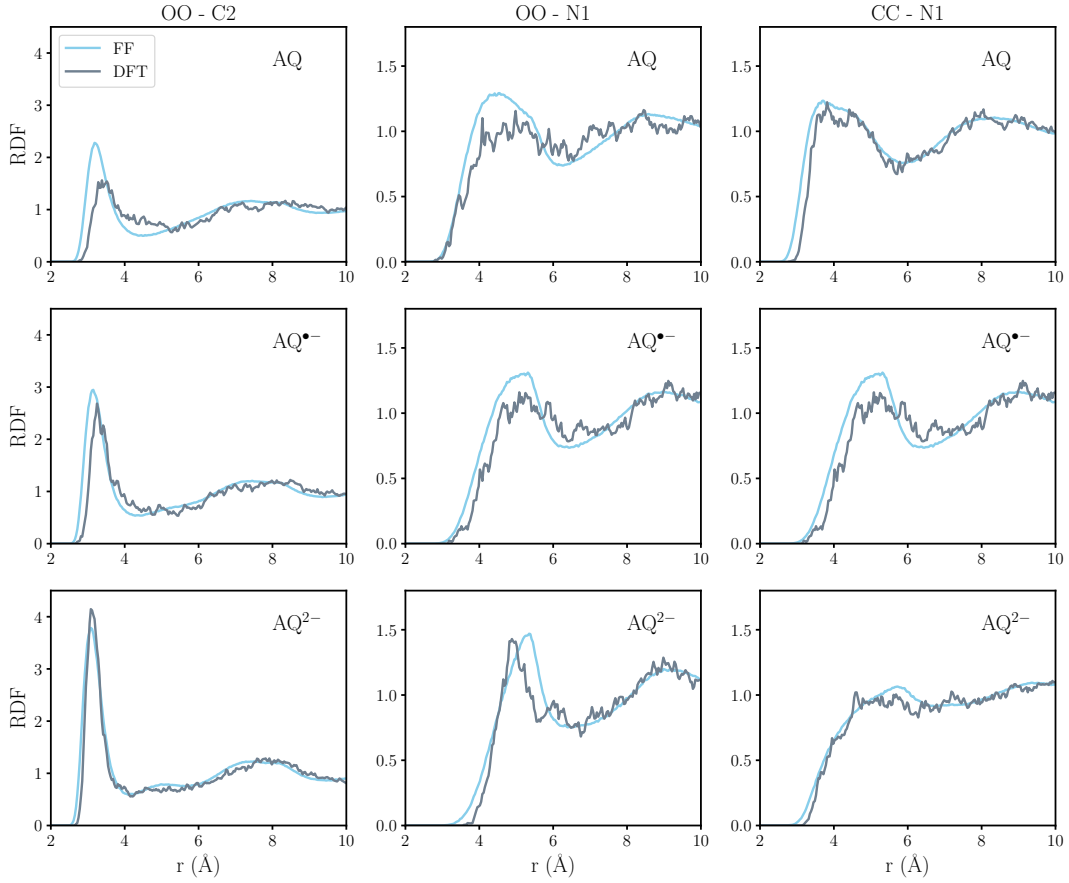


FIGURE 3.6 – RDFs intermoléculaires entre l'anthraquinone et l'acétonitrile calculées à partir des simulations DFT (gris) et en utilisant le champ de force développé (bleu) : OO-C2 (première colonne), OO-N1 (deuxième colonne) et CC-N1 (dernière colonne) pour AQ (première ligne), $AQ^{\bullet-}$ (deuxième ligne) et AQ^{2-} (dernière ligne). Voir la Figure 3.2 pour les labels des atomes.

comparée aux RDFs obtenues à partir des simulations DFT. La comparaison des RDFs de la Figure 3.6 montre qu'il y a généralement un bon accord entre la DFT et les simulations de DM classique. Le champ de force est en mesure de décrire correctement l'organisation

de l'acétonitrile autour de l'anthraquinone, et cela peu importe son degré d'oxydation. En particulier, on peut observer que l'interaction la plus importante a lieu entre les oxygènes de l'anthraquinone (OO) et le carbone du méthyle de l'acétonitrile (C2). Si l'on compare les RDFs OO-C2 obtenues par DM classique pour AQ, $AQ^{\bullet-}$ et AQ^{2-}, comparées sur la Figure 3.7a, on remarque que plus la molécule est chargée négativement, plus le premier pic de la fonction de distribution radiale est intense. La position de ce pic reste néanmoins inchangée. Cela suggère que le nombre de molécule d'acétonitrile dans la première sphère de solvatation autour du groupement carbonyle de l'anthraquinone est plus important lorsque la molécule est dans l'état réduit (AQ^{2-}) que lorsqu'elle est dans l'état oxydé (AQ).

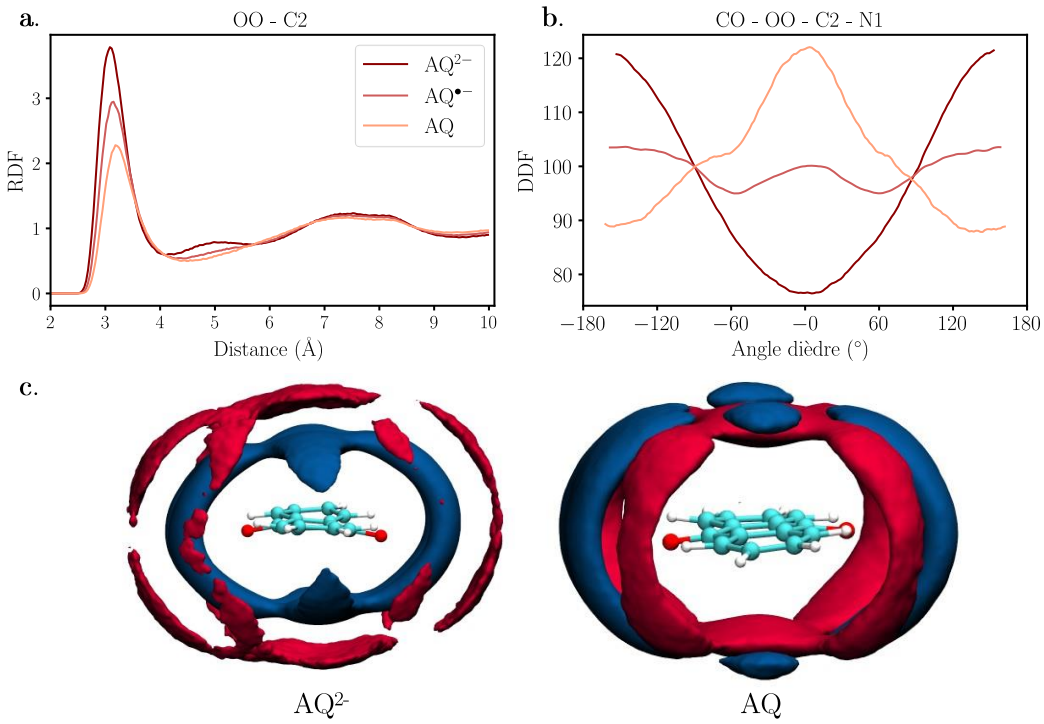


FIGURE 3.7 – (a) Fonctions de distribution radiale entre les oxygènes de l'anthraquinone (OO) et le carbone du groupement méthyle de l'acétonitrile (C2) pour AQ, $AQ^{\bullet-}$et AQ^{2-}. (b) Fonctions de distribution de l'angle dièdre (DDF) CO-OO-C2-N1 pour AQ, $AQ^{\bullet-}$ et AQ^{2-}. Les DDFs sont calculés en considérant seulement les molécules d'acétonitrile de la première couche de solvatation. (c) Fonctions de distribution spatiale de l'azote (rouge) et du carbone du groupement méthyle (bleu) de l'ACN autour de AQ^{2-} (à gauche) et de AQ (à droite). Les surfaces d'isodensité sont de 30 nm^{-3} pour C2 et de 25 nm^{-3} pour N1.

Si l'on s'intéresse à la fonction de distribution de l'angle dièdre (DDF) entre les liaisons carbonyles et les molécules d'acétonitrile de la première sphère de solvatation, on remarque que l'augmentation du nombre de molécules d'acétonitrile est accompagnée d'une modification de leur orientation (voir Figure 3.7b). Alors que pour $AQ^{\bullet-}$, on ne remarque aucune orientation préférentielle, les molécules d'ACN sont très fortement orientées dans le cas des espèces AQ et AQ^{2-}. Pour AQ^{2-}, l'angle dièdre est de $\pm 180°$ ce qui signifie que les molécules d'ACN sont en face de la liaison carbonyle. Au contraire, pour AQ une

distribution centrée en 0 est observée. Cette différence est facilement observable sur les fonctions de distribution spatiale (SDFs) présentes sur la Figure 3.7c. Les deux images décrivent respectivement l'arrangement tridimensionnel des atomes C2 (bleu) et N1 (rouge) des molécules d'ACN autour des molécules redox AQ^{2-} (à gauche) et AQ (à droite). Pour AQ, les groupements méthyles de l'ACN approchent seulement la zone proche des liaisons carbonyles. Ceci a pour effet de produire un espace libre au dessus et en dessous du plan de l'anthraquinone. Dans le cas de AQ^{2-}, les méthyles sont présents tout autour de la molécule. Les atomes d'azote se retrouve donc à une distance plus grande que les méthyles dans le cas de AQ^{2-}, alors que pour AQ les azotes remplissent les espaces libres disponibles. Cette observation est notamment en accord avec les RDFs fournies sur la Figure 3.6. On peut observer une différence dans la position des pics entre OO-N1 et OO-C2 pour AQ^{2-} alors que la position reste identique dans le cas de AQ.

3.3.3 TEMPO

De la même manière que pour l'anthraquinone, le champ de force de TEMPO a été validé sur des propriétés structurelles de solvatation dans l'ACN. La Figure 3.8 présente certaines RDFs intermoléculaires entre TEMPO et l'ACN, calculées à partir des simulations DFT et en utilisant le champ de force développé.

Les résultats donnés par le champ de force sont en accord avec ceux donnés par DFT. Néanmoins, on peut constater que de manière générale les interactions TEMPO-ACN sont plus attractives dans le cas de la dynamique moléculaire classique. En effet, toutes les distributions présentes sur la Figure 3.8 commencent à des distances plus courtes dans le cas de la DM, comparées à la référence DFT. De plus, on observe des pics plus intenses pour les RDFs calculées avec les simulations de DM classique. Il est aussi à noter que le groupement nitrosyle NO présent sur la molécule TEMPO a compliqué le développement du champ de force de cette molécule. Une grande attention a donc due être portée aux angles dièdres lors de l'optimisation des paramètres du champ de force. Ce groupement étant par ailleurs un élément central de la molécule, nous avons par la suite analysé plus en détail les interactions du groupement NO avec l'acétonitrile. En particulier, nous nous sommes focalisés sur les changements d'interactions avec le solvant entre l'état oxydé ($TEMPO^+$) et l'état réduit ($TEMPO^\bullet$) de la molécule.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au nombre total de molécules d'ACN dans la première sphère de solvatation autour du groupement NO. En calculant le nombre de coordination entre l'oxygène O1 de la molécule TEMPO et le centre de masse de l'ACN, on observe des résultats similaires pour $TEMPO^+$ et $TEMPO^\bullet$ (respectivement 3,3 et 3,1). Cependant, si l'on regarde des RDFs O1-C2 et O1-N1 de la Figure 3.8 on remarque que la distribution et l'orientation des molécules de solvant diffère entre $TEMPO^+$ et $TEMPO^\bullet$. Pour $TEMPO^\bullet$, l'oxygène est préferentiellement coordiné au groupement méthyle de l'acétonitrile, comme le montre le pic intense de la RDF O1-C2 (avec un nombre de coordination de 2,9) et l'absence de pic dans la RDF O1-N1 (avec un nombre de coordination de seulement 1,1). Dans le cas de $TEMPO^+$, l'atome d'oxygène est coordiné aussi bien au groupement méthyle qu'à l'azote de l'acétonitrile (les nombres de coordination sont respectivement de 2,2 et 2,9). L'organisation en 3D des molécules d'ACN autour du groupement NO sont visibles sur la Figure 3.9 présentant les fonctions de distribution

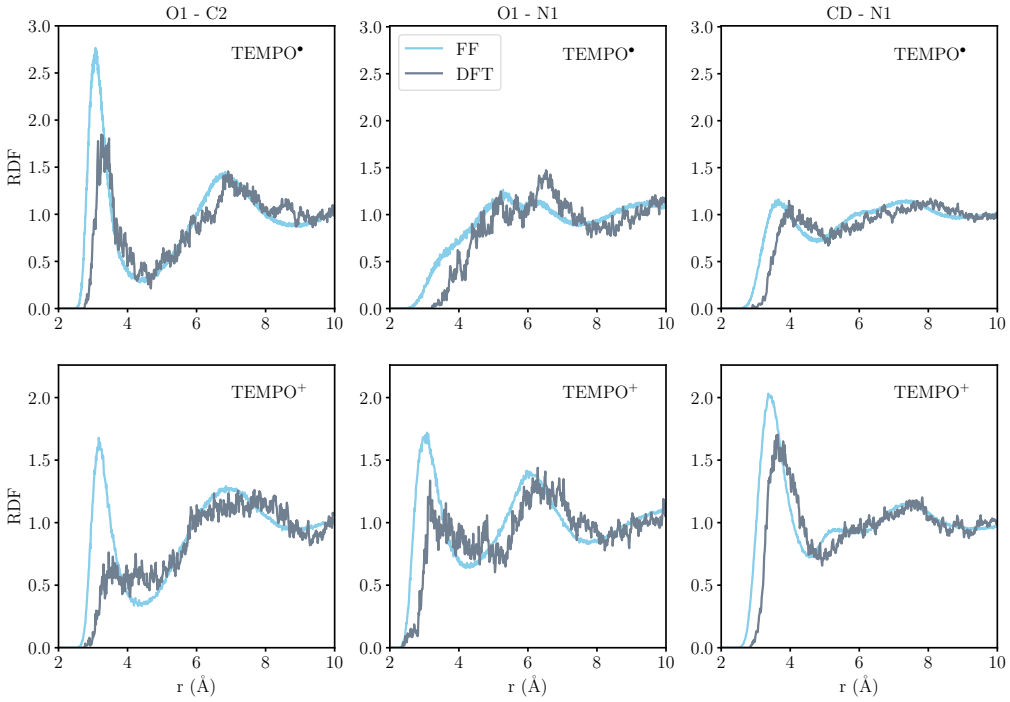


FIGURE 3.8 – RDFs intermoléculaires entre TEMPO et l'acétonitrile calculées à partir des simulations DFT (gris) et en utilisant le champ de force développé (bleu) : O1-C2 (première colonne), O1-N1 (deuxième colonne) et CD-N1 (dernière colonne) pour TEMPO$^{\bullet}$ (première ligne), TEMPO^{+}(deuxième ligne). Voir la Figure 3.2 pour les labels des atomes.

spatiale du carbone du méthyle (en bleu) et de l'azote (en rouge) de l'acétonitrile autour du groupement nitrosyle pour TEMPO$^{\bullet}$ et TEMPO^{+}. Seule une large isosurface bleue est observée pour TEMPO$^{\bullet}$, alors que des isosurfaces bleue et rouge sont observées pour TEMPO^{+}. Cela suggère que dans le cas de TEMPO^{+}, il n'y a aucune orientation préférentielle des molécules de solvant dans la première sphère de solvatation autour de la liaison NO. Comme montré sur les Figures 3.9c et 3.9d, certaines molécules sont orientées selon C2 et/ou N1, ce qui n'est pas le cas pour TEMPO$^{\bullet}$ où l'on observe un arrangement et une orientation plus forte des molécules d'ACN. Cependant, le nombre total d'acétonitrile reste le même pour TEMPO^{+} et TEMPO$^{\bullet}$ dans la première sphère de solvatation. La seule différence entre les deux états d'oxydation est donc l'orientation des molécules de solvant.

3.4 Propriétés de transport des espèces redox dans l'acétonitrile

Pour chaque système contenant les molécules redox, la viscosité ainsi que le cœfficient de diffusion ont été calculés. De la même manière que pour l'acétonitrile pur, la viscosité a été calculée à partir du tenseur des contraintes grâce à l'équation de Green-Kubo (équation 2.48 de la Partie 2.7.3) et le cœfficient de diffusion à partir des équations 2.45 et 2.46 de la Partie 2.7.2. Le cœfficient de diffusion a donc été corrigé pour s'affranchir des effets de taille de boîte, en introduisant dans l'équation 2.46 la viscosité calculée pour

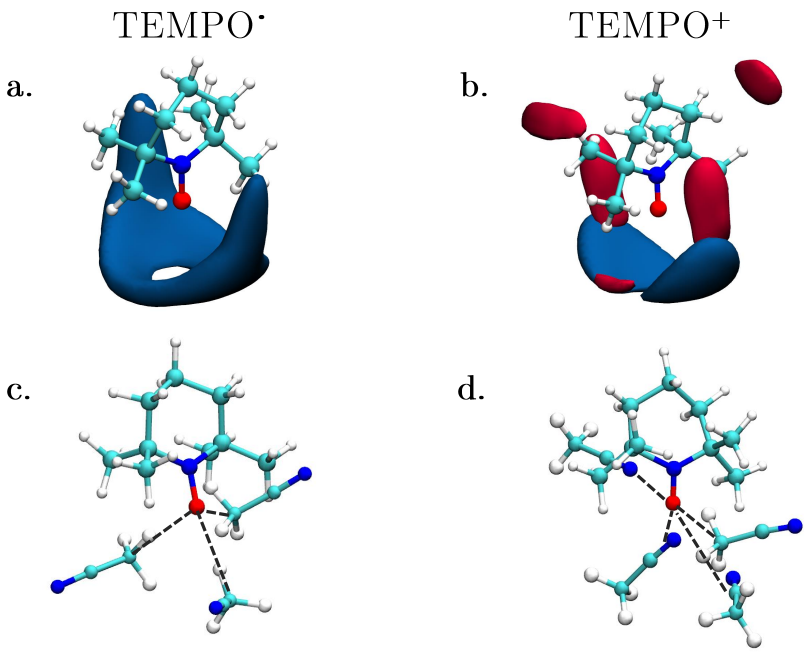


FIGURE 3.9 – Fonctions de distribution spatiale (SDFs) de l'azote (N1, rouge) et du carbone du groupement méthyle (C2, bleu) de l'acétonitrile autour de TEMPO$^{\bullet}$ (a) et de TEMPO^{+} (b). Des valeurs de 35 nm^{-3} pour C2 et 45 nm^{-3} pour N1 ont été utilisées. Images représentatives de l'orientation préferentielle de l'acétonitrile dans la première sphère de solvatation autour de TEMPO$^{\bullet}$ (c) et de TEMPO^{+} (d).

chaque système. Les résultats obtenus pour les 5 systèmes se trouvent dans le Tableau 3.4.

Si l'on s'intéresse aux viscosités des systèmes contenant AQ, AQ$^{\bullet-}$ et AQ^{2-}, on remarque que plus la charge portée par l'anthraquinone est négative, plus la viscosité est grande. On peut corréler cette observation avec ce qui a été vu précedemment : lorsque l'on passe de AQ à AQ^{2-}, le nombre de molécules d'acétonitrile dans la première couche de solvatation augmente. On a donc une résistance au mouvement des molécules d'acétonitrile qui est dû à une perturbation par l'anthraquinone. Cette perturbation est d'autant plus importante qu'il y a de molécules d'acétonitrile autour de l'anthraquinone. Concernant les cœfficients de diffusion des espèces AQ, AQ$^{\bullet-}$ et AQ^{2-}, ils sont plus faibles que celui de l'acétonitrile pur (3,86 $\times$ 10^{-9} m^2.s^{-1}). De plus, le cœfficient de diffusion dépend de la charge portée par l'anthraquinone : il augmente en allant de AQ à AQ^{2-} (de 1,29 à 1,71$\times$ 10^{-9} m^2.s^{-1}).

La Figure 3.10 présente les diffusions collectives ACN/AQ et ACN/ACN pour AQ, AQ$^{\bullet-}$ et AQ^{2-}, calculées selon l'équation 2.47 de la Partie 2.7.2. La diffusion collective permet de mettre en évidence des phénomènes de corrélation pendant la diffusion des espèces. Si la pente de la droite des déplacements carrés moyens en fonction du temps est positive, on parle alors de diffusion corrélée : les deux espèces diffusent donc ensemble. A l'inverse, si la pente est négative, la diffusion est anti-corrélée. Si la pente est nulle, dans ce cas il n'y a pas de corrélation entre la diffusion des deux espèces considérées. Sur

la Figure 3.10, on peut observer que pour les 3 états d'oxydations la diffusion collective ACN/AQ est anti-corrélée. Cette anti-corrélation est d'autant plus importante que la charge sur l'anthraquinone est petite en valeur absolue ($AQ > AQ^{\bullet -} > AQ^{2-}$). La diffusion collective des molécules d'acétonitrile est au contraire corrélée positivement, et cette corrélation est d'autant plus importante que la charge est faible sur l'anthraquinone.

	Viscosité (mPa.s)	$D_{0,redox}$ ($\times 10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$)
AQ	0,74	1,29
$AQ^{\bullet -}$	0,77	1,40
AQ^{2-}	1,04	1,71
$TEMPO^{\bullet}$	0,33	2,25
$TEMPO^{+}$	0,34	2,19

TABLEAU 3.4 – Viscosité (mPa.s) et coefficient de diffusion corrigé ($m^2.s^{-1}$) pour les 5 systèmes redox étudiés.

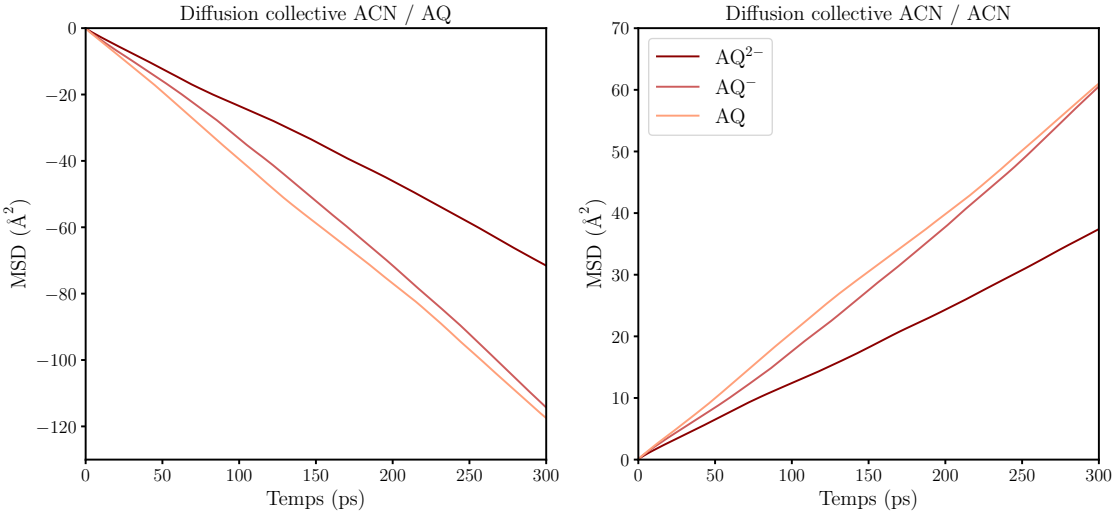


FIGURE 3.10 – Déplacements carrés moyens collectifs acétonitrile/anthraquinone (à gauche) et acétonitrile/acétonitrile (à droite) pour les trois états d'oxydation de l'anthraquinone (respectivement AQ, $AQ^{\bullet -}$ et AQ^{2-}).

Dans le cas de AQ^{2-}, le nombre de molécules d'acétonitrile est plus important dans la première couche de solvatation, comparé à AQ et $AQ^{\bullet -}$. Puisque l'anti-corrélation des diffusions collectives ACN/AQ pour ce système est moins importante, le coefficient de diffusion de AQ^{2-} est plus grand que celui de AQ ou $AQ^{\bullet -}$. Cela explique aussi que les molécules d'acétonitrile diffusent plus difficilement de manière corrélée, puisqu'elles sont plus fortement perturbées par la présence de AQ^{2-} que par AQ ou $AQ^{\bullet -}$.

Concernant les systèmes contenant $TEMPO^{\bullet}$ et $TEMPO^{+}$, on observe des viscosités et des cœfficients de diffusion similaires. De plus, la viscosité est proche de celle obtenues pour l'acétonitrile pur. A l'inverse des systèmes contenant AQ, un nombre similaire de molécules d'acétonitrile entoure $TEMPO^{\bullet}$ et $TEMPO^{+}$. On observe donc la même perturbation de

la part des deux états d'oxydation : les cœfficients de diffusion sont donc similaires.

3.5 Champ de force pour le liquide ionique biredox

Le liquide ionique biredox est composé d'une partie redox et d'une partie liquide ionique. Comme discuté dans la partie précédente, les champs de force des groupements redox ont été développés au cours de l'étude puisqu'aucun champ de force polarisable n'existait pour ces molécules. Néanmoins, pour la partie liquide ionique des champs de force polarisables existent. Nous avons donc construit le champ de force du liquide ionique biredox à partir de notre champ de force combiné aux paramètres de la littérature.

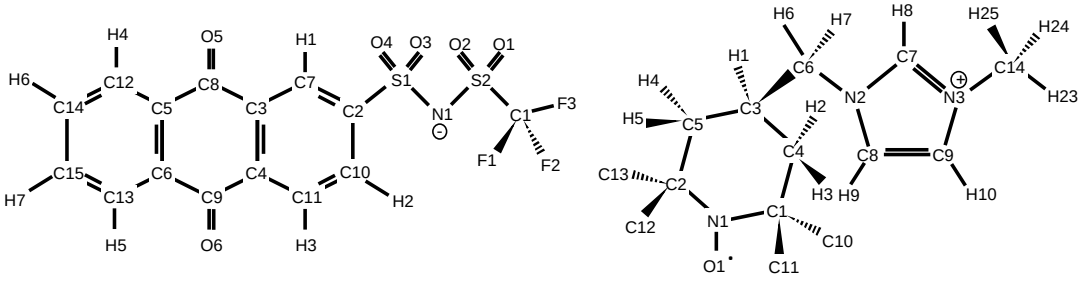


FIGURE 3.11 – Structure schématique du liquide ionique biredox AQTFSI$^-$ (à gauche) et TEMPOmIM$^+$ (à droite), avec les labels des types d'atomes. Il est a noter que pour TEMPOmIM$^+$, les atomes d'hydrogène sur les carbones C10-13 ne sont pas montrés explicitement pour plus de clarté.

Pour la partie intramoléculaire du liquide ionique, les champs de forces de Pádua et al. [100, 101] ont été utilisés. Pour la partie intermoléculaire (c'est-à-dire les paramètres du potentiel de Tosi-Fumi, les charges partielles et les polarisabilités atomiques), les champs de forces de McDaniel et al.[102, 103] ont été utilisés. Les paramètres de Tosi-Fumi C_6^{ii} et C_8^{ii} ont néanmoins été multipliés par 1,25 afin d'atteindre la densité expérimentale du système. Par la suite, ces champs de forces ont été légèrement modifiés puisqu'il a fallu greffer la partie redox au liquide ionique. Notamment, les charges partielles des atomes terminaux ont été modifiées comme décrit ci-dessous :

- Pour AQTFSI$^-$ 0,012125 e ont été ajoutés sur le carbone C2 et sur le soufre S1 (voir Figure 3.11).
- Pour TEMPOmIM$^+$ 0,02154 e ont été ajoutés aux atomes C3, H1, C6, H6 et H7 (voir Figure 3.11 pour les labels des atomes).

Pour les paramètres intramoléculaires, les liaisons, les angles et les angles dièdres entre les groupements redox et les groupements du liquide ionique ont été ajustés par la suite, de la même manière que les paramètres intramoléculaires des espèces redox et de l'acétonitrile. Ces derniers se trouvent en Annexes B.4 et B.5.

Pour finir, nous allons par la suite simuler le liquide ionique biredox au sein d'un supercondensateur, c'est-à-dire placer l'électrolyte entre deux électrodes portées à une différence de potentiel constante. Les électrodes seront uniquement composées d'atomes de carbone. Le champ de force utilisé pour les carbones des électrodes correspond aux paramètres de Lennard-Jones de la référence [104], qui ont été ajustés par la suite en potentiel de Tosi-Fumi afin de garder le même type de potentiel que celui utilisé pour l'électrolyte. Les paramètres sont les suivants : A = 75,16 u.a., B = 2,32 u.a., C_6 = 98,83 u.a. et C_8 = 498,01 u.a. La largeur de la gaussienne σ vaut 0,40 Å.

Ce qu'il faut retenir

La première partie de cette étude consistait à développer des champs de force polarisables pour les espèces redox, dans leurs états oxydés et réduits. Cinq champs de force ont donc été développés, pour AQ, $AQ^{\bullet -}$, AQ^{2-}, $TEMPO^{\bullet}$ et $TEMPO^{+}$. Un champ de force polarisable a aussi été développé pour l'acétonitrile. Ces champs de force ont ensuite été validés sur des propriétés structurelles.
Cette étape est importante puisqu'ils n'existaient pas de champs de force polarisables pour l'anthraquinone et TEMPO. Or on sait que la polarisabilité joue un rôle clé pour le calcul des propriétés des liquides ioniques. Puisque les groupements redox seront par la suite greffés sur le liquide ionique, il était nécessaire d'avoir des champs de force polarisables.
Par la suite, nous avons utilisé des champs de force de la littérature pour la partie liquide ionique. Les paramètres des atomes liant le groupement redox au groupement liquide ionique ont été ajustés afin de respecter la charge de la molécule et de garder des paramètres intra- et intermoléculaires cohérents.
Pour finir, nous avons étudié la solvatation des espèces redox dans l'acétonitrile. Cette étape permettra par la suite de regarder l'effet de la fonctionnalisation par le liquide ionique sur les propriétés de solvatation.

Chapitre 4

Propriétés structurelles des mélanges BMIMTFSI/ACN

Sommaire

4.1 Introduction **54**
4.2 Interactions entre $BMIM^+$ et $TFSI^-$ **55**
4.3 Interactions $BMIM^+/BMIM^+$ et $TFSI^-/TFSI^-$ **56**
4.4 Interactions entre BMIMTFSI et ACN **57**

4.1 Introduction

Dans les précédentes expériences sur le liquide ionique biredox vues dans la partie 1.4, celui-ci est souvent dissous dans le liquide ionique non fonctionnalisé ou dans des mélanges composés du liquide ionique BMIMTFSI et d'acétonitrile. Il semblait donc judicieux de déterminer les propriétés de ce mélange seul. Dans ce chapitre, nous allons discuter les propriétés structurelles de plusieurs mélanges avec différents ratios LI/ACN. Un résumé de ces mélanges se trouve dans le Tableau 4.1 et une représentation des molécules ACN, $BMIM^+$ et $TFSI^-$ se trouve en Figure 4.1, avec les labels des atomes qui seront utilisés par la suite. Concernant les simulations, nous avons utilisé notre champ de force pour l'acétonitrile. Pour le liquide ionique BMIMTFSI, nous avons utilisé les paramètres intramoléculaires de Padua [100, 101] et les paramètres intermoléculaires de McDaniel [102, 103], comme expliqué dans la Partie 3.5. Tous les systèmes ont été simulés dans l'ensemble NVT, à une température de 298 K et avec un pas de temps de 1 fs. Chacune des trajectoires a été sauvegardée toutes les 1000 fs. Les mélanges étant visqueux, notamment lorsque la fraction en liquide ionique est importante, le calcul des propriétés de transport nécessiterait un temps de simulation bien plus long. De ce fait, nous ne nous intéresserons qu'aux propriétés structurelles.

	x_{LI}	N_{LI}	N_{ACN}	L (Å)	Temps (ns)
Mel-01	0,1	50	450	39,97	45
Mel-02	0,2	100	400	43,66	30
Mel-05	0,5	250	250	52,29	15
Mel-08	0,8	400	100	58,76	15
LI	1,0	500	0	61,85	15

TABLEAU 4.1 – Détails des simulations pour les mélanges BMIMTFSI/ACN. x_{LI} représente la fraction de liquide ionique, N_{LI} et N_{ACN} sont respectivement les nombres de paire d'ions BMIMTFSI et le nombre de molécule d'ACN, L correspond à la longueur de la boîte de simulation cubique. La dernière colonne correspond au temps de production de chaque système.

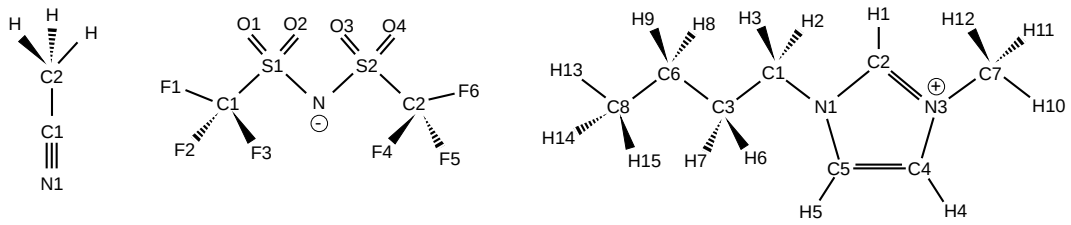


FIGURE 4.1 – Représentation des molécules présentes dans les mélanges avec les noms des atomes qui seront utilisés lors de l'étude. De gauche à droite : ACN, $TFSI^-$ et $BMIM^+$.

4.2 Interactions entre $BMIM^+$ et $TFSI^-$

Pour chaque mélange, une analyse de Voronoï a été effectuée à l'aide de Travis [50, 51]. Cette méthode permet de découper la boîte de simulation en cellules adjacentes. Au centre de chaque cellule se trouve un atome. Les rayons de van der Waals sont utilisés pour définir les bords des cellules de Voronoï. Cette analyse nous permet de connaître les différentes molécules voisines de chaque molécule d'interêt. Un explication plus détaillée de cette méthode peut être trouvée dans la référence [105]. Le résultat de l'analyse de Voronoï entre $BMIM^+$ et $TFSI^-$ est disponible dans le Tableau 4.2 pour chacun des mélanges. On observe une augmentation du nombre de cations autour des anions ($TFSI^-$ / $BMIM^+$), du nombre de cations autour de chaque cation ($BMIM^+$ / $BMIM^+$) et d'anions autour de chaque anion ($TFSI^-$ / $TFSI^-$) lorsque la fraction en liquide ionique augmente. Cependant, cette augmentation ne varie pas linéairement avec la fraction en liquide ionique.

	Mel-01	Mel-02	Mel-05	Mel-08	LI
$BMIM^+$ / $BMIM^+$	2,98	4,43	6,52	7,46	7,80
$TFSI^-$ / $TFSI^-$	2,40	3,69	5,53	6,38	6,78
$TFSI^-$ / $BMIM^+$	3,65	5,02	6,98	7,87	8,24

TABLEAU 4.2 – Nombres de coordination obtenus par analyse de Voronoï entre le cation et l'anion du liquide ionique pour tous les mélanges LI/ACN étudiés.

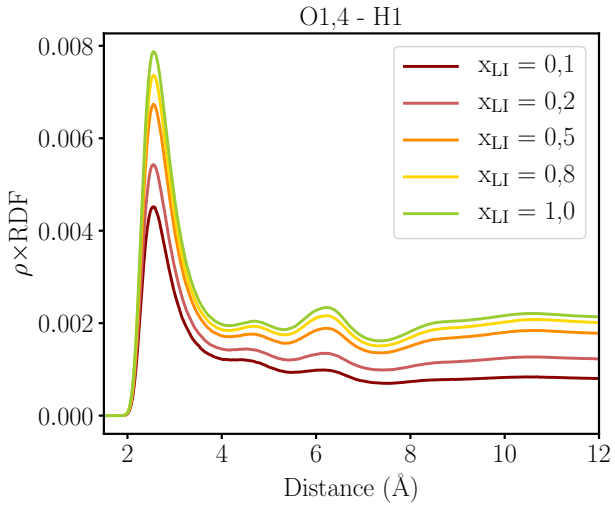


FIGURE 4.2 – Fonctions de distribution radiale (RDFs) entre les oxygènes O1,4 de l'anion $TFSI^-$ et l'hydrogène H1 du cation $BMIM^+$ pour les mélanges BMIMTFSI/ACN. Toutes les RDFs ont été corrigées par la densité numérique ρ de l'atome observé.

L'interaction préférentielle entre l'anion et le cation du liquide ionique se fait entre les oxygènes O1,4 de l'anion $TFSI^-$ et l'hydrogène H1 du cation $BMIM^+$. Sur la Figure 4.2 les fonctions de distribution radiale O1,4 - H1 pour les mélanges LI/ACN sont répresentées. Chaque RDF a été corrigée par la densité numérique ($\rho = N/V$) de l'espèce observée, ce qui permet d'avoir des pics dont l'intensité ne dépend pas du nombre de particules. On

remarque que toutes les RDFs ont la même forme, seule leur intensité change. On constate que plus x_{LI} est grand, plus l'intensité est importante. Cette observation est en accord avec l'analyse de Voronoï présente dans le Tableau 4.2 où l'on avait déjà observé que le nombre moyen de cation $BMIM^+$ autour de $TFSI^-$ augmente lorsque x_{LI} augmente.

4.3 Interactions $BMIM^+/BMIM^+$ et $TFSI^-/TFSI^-$

On peut maintenant s'intéresser aux interactions entre particules du même type. Sur la Figure 4.3 sont reportées les RDFs des interactions principales : entre les atomes C1,2 et F1,6 des anions à gauche et entre les atomes C8 et C8 des cations à droite. Comme dans le paragraphe précédent on observe que les RDFs ont les mêmes formes mais des intensités différentes. Cette fois encore, plus la fraction de liquide ionique est grande, plus l'intensité du premier pic de RDF est importante. On peut néanmoins noter que peu importe le mélange, l'intensité du pic C8 - C8 est plus importante que pour celle de la RDF C1,2 - F1,6 entre anions. Cela est vérifié par l'analyse de Voronoï disponible dans le Tableau 4.2 pour laquelle on observe que le nombre de cation autour de chaque cation est plus important que le nombre d'anion autour de chaque anion. Cela peut s'expliquer par le fait que l'anion $TFSI^-$ étant plus petit, la surface accessible autour de cette molécule est moins importante. Si l'on compare ces interactions aux interactions $BMIM^+/TFSI^-$ du paragraphe précédent, on remarque que ces interactions sont bien moins importantes (les intensités sont plus faibles). De plus, la distance anion/anion et cation/cation est plus grande que la distance cation/anion, due à la répulsion entre les espèces de même charge.

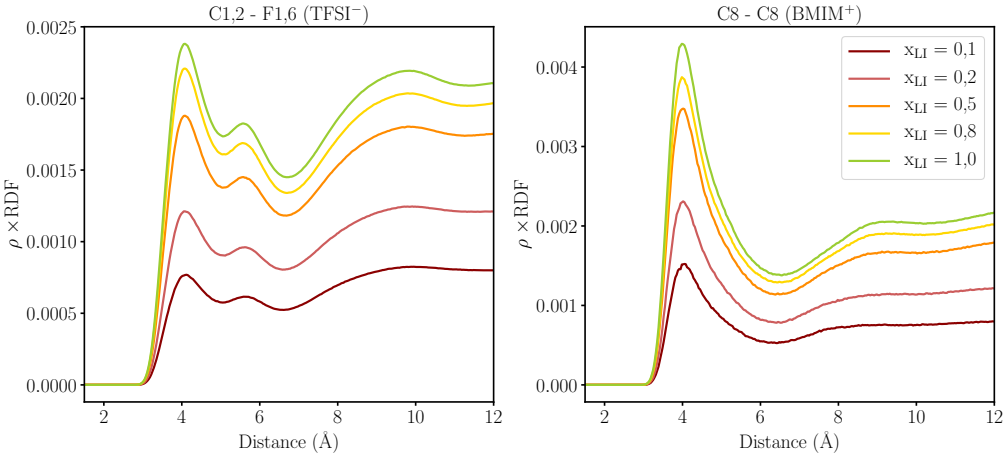


FIGURE 4.3 – Panneau de gauche : RDFs entre les carbones C1,2 et les fluors F1,6 des anions $TFSI^-$. Panneau de droite : RDFs entre les carbones C8 des cations $BMIM^+$. Toutes les RDFs ont été corrigées par la densité numérique ρ de l'atome observé.

Pour le cation $BMIM^+$, et plus généralement pour les cations de type imidazolium, il a été montré dans la littérature que l'on peut avoir des interactions de type stacking entre les cycles imidazolium [106, 107]. Cependant, cette interaction entre en compétition avec des liaisons hydrogène avec l'anion, ou encore des interactions alkyle-alkyle dans le cas où la chaîne carbonée du cation est de taille moyenne ou importante ($n \geq 4$). Pour chaque mélange, nous avons donc calculé la distance entre les plans formés par les cycles imidazo-

	d (Å)	θ (°)
Mel-01	5,05	53,37
Mel-02	5,05	52,98
Mel-05	5,05	53,10
Mel-08	5,06	53,43
LI	5,04	52,11

TABLEAU 4.3 – Distances et angles moyens entre les cycles imidazolium des cations $BMIM^+$ plus proches voisins pour chaque mélange.

liums ainsi que l'angle entre chacun de ces plans pour les molécules plus proches voisines. Le résultat se trouve dans le Tableau 4.3. On remarque que peu importe le mélange, le résultat est toujours identique. On observe une distance moyenne entre les cycles d'environ 5 Å et un angle moyen d'environ 53°, ce qui ne correspond pas à l'interaction de stacking déjà reportée dans la littérature, pour laquelle l'angle est inférieure à 20°. En effet, du fait de la longueur de la chaîne carbonée du cation $BMIM^+$ et de l'anion $TFSI^-$, le stacking entre les cycles imidazolium n'est pas observé dans ces systèmes. Cela est en accord avec l'interaction préférentielle $BMIM^+$-$BMIM^+$ qui correspond à l'interaction C8-C8, soit une interaction entre les chaînes alkyles du cation.

4.4 Interactions entre BMIMTFSI et ACN

x_{LI}	Nombre de domaines	Volume moyen ($Å^3$)	Surface moyenne ($Å^2$)	Quotient isopérimétrique
0,1	1,03	37630,07	14182,38	0,24
0,2	1,48	26454,54	16184,54	0,44
0,5	26,5	791,42	805,72	0,62
0,8	61,2	130,56	163,44	0,70

TABLEAU 4.4 – Propriétés des domaines d'acétonitrile dans le liquide ionique BMIMTFSI pour les différents mélanges BMIMTFSI/ACN.

Lorsque l'on s'intéresse à la structure des mélanges BMIMTFSI/ACN, on observe que l'on forme au sein du liquide ionique des domaines d'acétonitrile. Pour les fractions de 0,1 et 0,2, les molécules d'acétonitrile forment une phase continue. Lorsque l'on augmente la fraction en liquide ionique dans les mélanges (pour $x_{LI} = 0{,}5$ et $x_{LI} = 0{,}8$), des domaines disjoints apparaissent. L'analyse des domaines a été effectuée à l'aide de Travis [50, 51]. Dans le Tableau 4.4 se trouvent différentes propriétés relatives aux domaines d'acétonitrile, notamment le nombre de domaines ainsi que leurs volumes et leurs surfaces moyennes. La dernière colonne du Tableau correspond au quotient isopérimétrique. Ce quotient, dont la valeur est comprise entre 0 et 1, permet d'avoir des informations sur le caractère sphérique des domaines. Plus ce quotient est proche de 1, plus les domaines sont sphériques. On constate une augmentation du nombre de domaines lorsque la fraction en liquide ionique augmente. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution du volume moyen et de la surface moyenne des domaines. On forme donc plus de domaine, mais leur taille est plus petite. Le quotient isopérimétrique se rapproche de 1 lorsque le volume et la surface

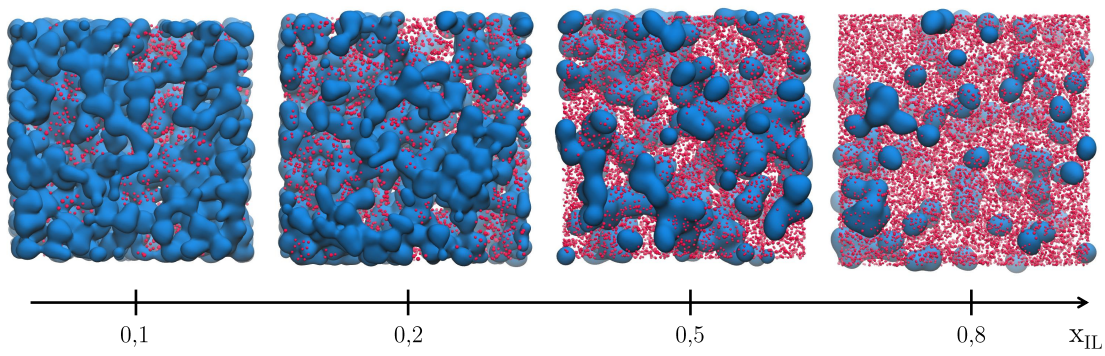


FIGURE 4.4 – Représentation des domaines d'acétonitrile (en bleu) pour différents mélanges BMIMTFSI/ACN allant de $x_{LI} = 0{,}1$ à $x_{LI} = 0{,}8$. Les points rouges correspondent aux atomes du liquide ionique BMIMTFSI.

moyenne des domaines diminue. En effet, il est plus simple d'avoir un domaine sphérique si ce dernier est peu étendu. Les domaines d'acétonitrile dans le liquide ionique BMIMTFSI pour chacun des mélanges sont illustrés à partir d'images issues des trajectoires sur la Figure 4.4.

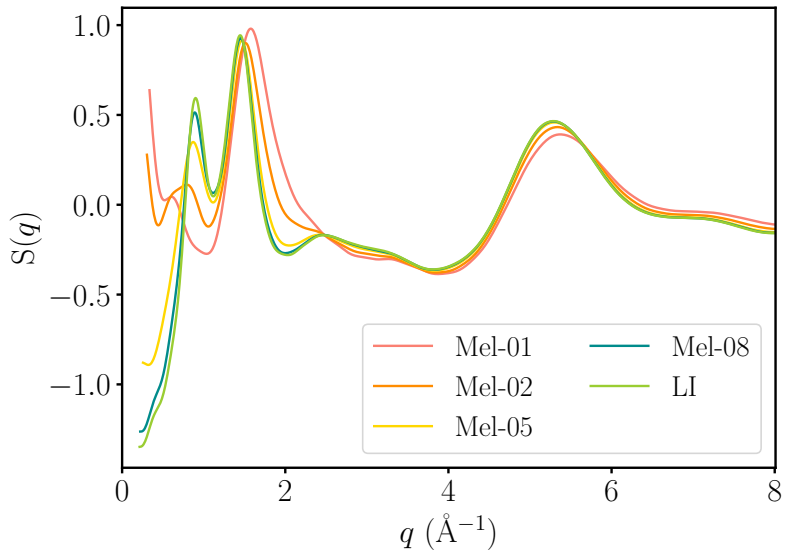


FIGURE 4.5 – Facteurs de structure des rayons-X, $S(q)$, pour les mélanges liquide ionique/acétonitrile et pour le liquide ionique pur.

Pour comprendre l'arrangement des molécules au sein d'une phase condensée, on peut aussi calculer le facteur de structure, $S(q)$, relié aux fonctions de distribution radiale par une transformée de Fourier :

$$S(q) = 1 + \rho \int \exp(-\mathrm{i}qr)\,(g(r) - 1)\,\mathrm{d}r \tag{4.1}$$

Ces facteurs de structure sont très facilement accessibles en utilisant Travis [50, 51]. La

Figure 4.5 présente les facteurs de structure pour chaque mélange ainsi que pour le liquide ionique pur. La partie intéressante des facteurs de structure se trouve ici aux petites valeurs de q (pour $q < 1$ Å^{-1}) pour lequelles on observe ce qu'on appelle un pré-pic qui indique la présence de corrélations structurelles à longue portée [108]. Ce pic est visible pour le liquide ionique pur (LI) ainsi que pour les mélanges Mel-08 et Mel-05 et il devient quasiment inexistant pour les mélanges Mel-02 et Mel-01, c'est -à-dire lorsque la concentration en liquide ionique est faible. Ce pré-pic est dû à la formation de structures à moyenne-longue portée entre les ions du liquide ionique. La Figure 4.6 montre le facteur de structure total ainsi que sa décomposition avec les facteurs de structure partiels du liquide ionique, de l'acétonitrile, anions-anions et cations-cations pour le mélange Mel-05. On voit que le facteur de structure total est dû principalement aux interactions entre les ions du liquide ionique et notamment aux interactions TFSI$^-$-TFSI$^-$.

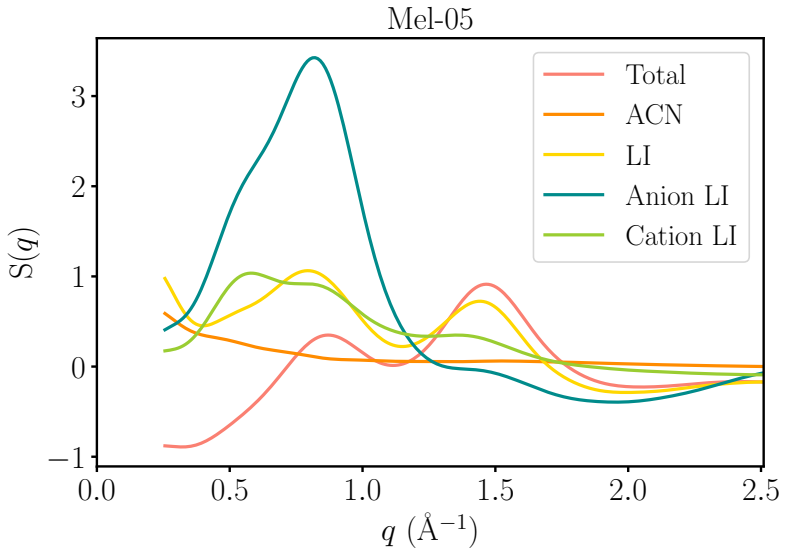


FIGURE 4.6 – Facteurs de structure total et partiels de l'acétonitrile, du liquide ionique, de l'anion TFSI$^-$ et du cation BMIM$^+$ pour le mélange Mel-05.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence les interactions principales au sein des mélanges BMIMTFSI/ACN. Notamment, on a pu observer que les interactions entre chaînes alkyles prédominaient sur le stacking pour le cation BMIM$^+$ et que pour les mélanges LI/ACN à forte concentration en liquide ionique on formait des domaines d'acétonitrile. Malheureusement, aucune propriété dynamique n'a pu être calculée du fait des temps de simulations trop courts. Cette étude permet cependant d'avoir une idée des interactions dans le liquide ionique, ce qui par la suite sera utilisé pour comprendre l'effet de la fonctionnalisation de l'anion et du cation du liquide ionique par les groupements redox AQ et TEMPO.

Chapitre 5

Propriétés de solvatation de l'anion AQTFSI$^-$

Sommaire

5.1 Introduction 62
5.2 Effet du contre-ion 63
5.2.1 Coordination avec le contre-ion 63
5.2.2 Coordination avec l'acétonitrile 66
5.3 Effet du solvant 67
5.4 Effet du nombre d'AQTFSI$^-$ 70
5.5 Propriétés électrochimiques 74
5.5.1 Effet du solvant 74
5.5.2 Effet du stacking 76

5.1 Introduction

Après l'ajustement des paramètres des champs de force de l'anion et du cation du liquide ionique biredox, nous nous sommes intéressés à l'anion du liquide ionique biredox ($AQTFSI^-$). Au cours du Chapitre 3, nous avons vu la solvatation de l'anthraquinone au sein de l'acétonitrile. Par la suite, dans le Chapitre 4 nous avons étudié succintement les mélanges BMIMTFSI/ACN. Connaissant les propriétés structurelles de l'anthraquinone et de l'anion $TFSI^-$, nous pouvons nous demander quels seront les effets de la fonctionnalisation de l'anthraquinone par l'anion $TFSI^-$ sur sa solvatation dans l'acétonitrile, dans le liquide ionique ainsi que dans un mélange ACN/LI. Plusieurs systèmes, avec différents solvants, différents contre-ions et avec un nombre différent d'anions $AQTFSI^-$ ont été simulés. Le Tableau 5.1 récapitule les compositions des six systèmes étudiés. Les noms donnés aux atomes des ions $AQTFSI^-$ et $BMIM^+$ sont disponibles sur la Figure 5.1. Tous les systèmes ont été simulés dans l'ensemble NVT, à une température de 298 K et avec un pas de temps de 1 fs. Chacune des trajectoires a été sauvegardée toutes les 1000 fs.

	N_{AQTFSI^-}	Contre-ion	$N_{solvant}$	L(Å)	Tps (ns)
A_1	1	$BMIM^+$	1914 ACN	54,98	20
$A_1^{'}$	1	Li^+	189 ACN	25,97	42
B_1	1	$BMIM^+$	342 BMIMTFSI	54,60	20
B_{10}	10	$BMIM^+$	342 BMIMTFSI	55,27	20
AB_1	1	$BMIM^+$	50 BMIMTFSI + 1624 ACN	54,70	20
AB_{10}	10	$BMIM^+$	50 BMIMTFSI + 1624 ACN	55,49	20

TABLEAU 5.1 – Détails des simulations des systèmes contenant l'anion $AQTFSI^-$. Les noms des systèmes ont été choisis de la façon suivante : la lettre représente le solvant (A pour l'acétonitrile, B pour le liquide ionique BMIMTFSI et AB pour le mélange ACN/LI), et le chiffre représente le nombre d'ions $AQTFSI^-$. Un « ' » a été ajouté lorsque le contre-ion est le lithium.

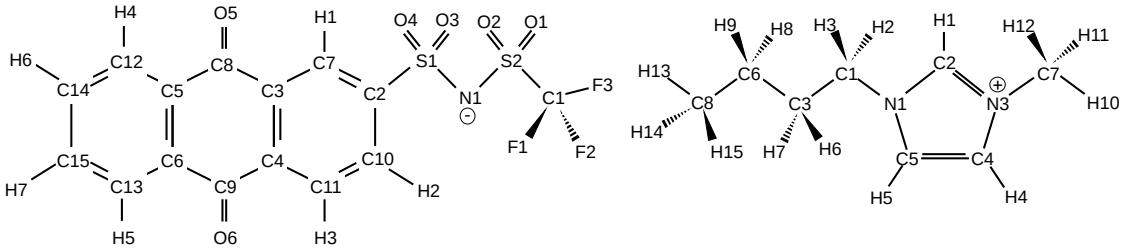


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des ions $AQTFSI^-$ et $BMIM^+$ avec les noms donnés aux atomes.

Dans un premier temps, nous verrons l'effet du contre-ion sur la solvatation d'$AQTFSI^-$ en comparant les systèmes A_1 et $A_1^{'}$. Ensuite, nous aborderons l'effet du solvant en comparant les systèmes A_1, B_1 et AB_1, et nous introduirons les effets de la pré-

sence de plusieurs molécules d'AQTFSI en comparant respectivement les systèmes B_1/B_{10} et AB_1/AB_{10}. Pour finir nous nous intéresserons aux propriétés électrochimiques de chaque système.

5.2 Effet du contre-ion

Dans cette première partie nous allons nous focaliser sur le contre-ion de l'anion $AQTFSI^-$ et à son effet sur les interactions anion/cation et anion/solvant en comparant les systèmes A_1 et $A_1^{'}$. Nous avons choisi deux cations de tailles différentes : $BMIM^+$ (système A_1) et Li^+ (système $A_1^{'}$).

La Figure 5.2 présente la distance entre $AQTFSI^-$ et le contre-ion en fonction du temps. Dépendamment du contre-ion, on forme ou non une paire d'ion. Si le contre-ion est Li^+, la paire d'ion est stable. Avec le contre-ion $BMIM^+$, au contraire, on observe plus de changement dans la première sphère de solvatation autour d'$AQTFSI^-$. Il est à noter que le nombre de molécules d'acétonitrile est différent dans les deux systèmes. Cependant, on a une seule paire d'ion dans ces deux systèmes. On peut donc considérer que l'on a des concentrations similaires, même si le nombre d'acétonitrile est différent.

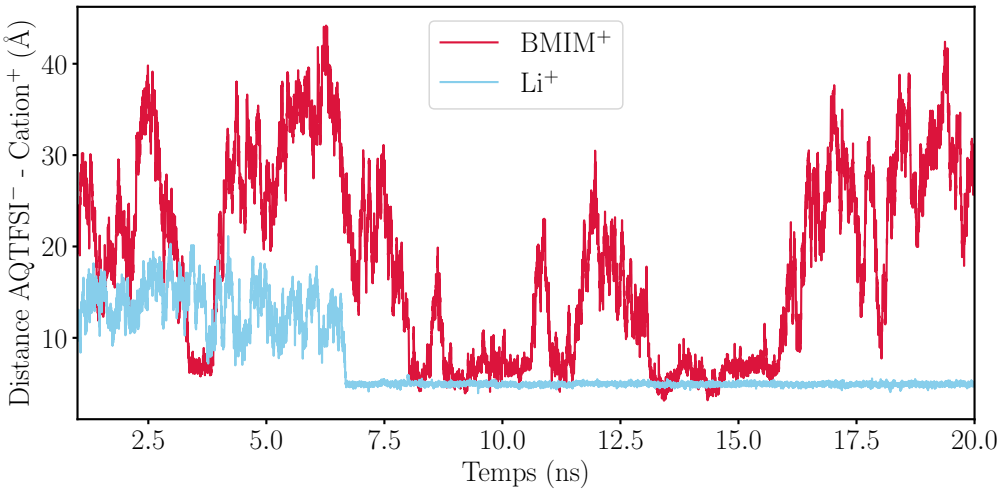


FIGURE 5.2 – Distances $AQTFSI^-$ - $BMIM^+$ et $AQTFSI^-$ - Li^+ au cours du temps, entre 1 et 20 ns. Les distances ont été calculées entre les centres de masse des deux molécules.

5.2.1 Coordination avec le contre-ion

On considère d'abord le système où le contre-ion est Li^+. L'ion Li^+ est très fortement coordiné aux atomes du groupement TFSI, c'est-à-dire à l'azote N1, aux soufres S1 et S2 et aux oxygènes O1, O2, O3, et O4, comme montré par les fonctions de distribution radiale (RDFs) de la Figure 5.3a. Si l'on s'intéresse plus en détails aux RDFs entre les oxygènes et le lithium, on remarque que les RDFs O1,2 - Li et O3,4 - Li sont différentes. Pour O1,2 - Li, on observe un premier pic intense et un deuxième pic vers 3,5 Å moins intense que le premier. En découplant cette RDF en deux fonctions distinctes pour O1 et O2 (Figure 5.3b) on peut déduire que les deux pics correspondent chacun à un oxygène. En

faisant la même analyse pour la RDF O3,4 - Li (voir Figure 5.3c) on voit dans ce cas que les fonctions individuelles sont similaires. En effet, comme représentée sur la Figure 5.3d, la distance entre O3 et le lithium est similaire à la distance O4 - Li (respectivement 2,50 et 2,51 Å), alors que ce n'est pas le cas pour O1 et O2. L'oxygène O2 est peu coordiné au lithium car à une distance plus éloignée que l'oxygène O1 (respectivement 3,74 et 2,32 Å). Cela est dû au fait que l'oxygène O2 est impliqué dans une interaction intramoléculaire avec l'hydrogène H1 (voir Figure 5.3d), qui stabilise et contraint le groupement TFSI.

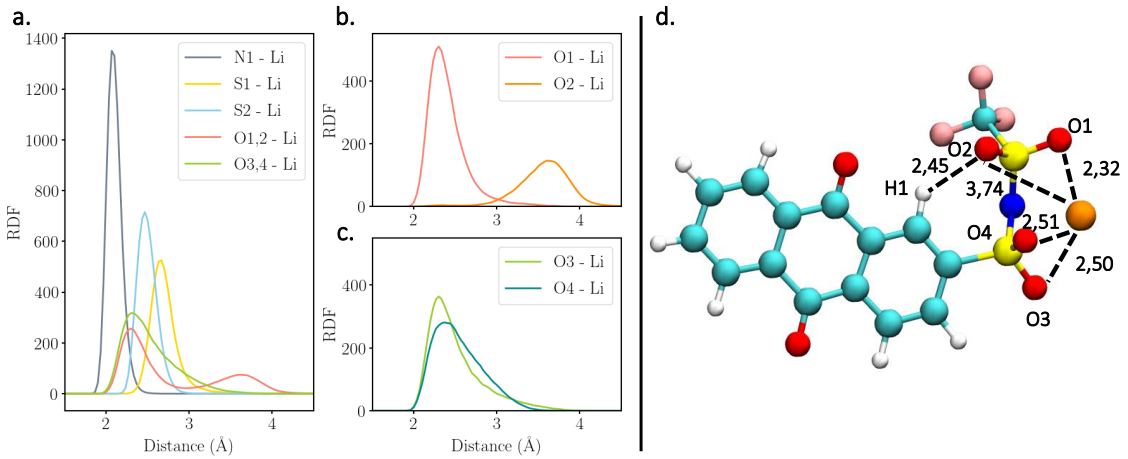


FIGURE 5.3 – (a) Fonctions de distribution radiale (RDFs) N1-Li, O1,2-Li, O3,4-Li, S1-Li et S2-Li, entre le groupement TFSI de AQTFSI⁻ et le contre-ion Li^+. (b) Fonctions de distribution radiale O1-Li et O2-Li. (c) Fonctions de distribution radiale O3-Li et O4-Li. (d) Représentation de l'interaction entre le lithium (en orange) et les différents atomes du groupement TFSI, notamment les oxygènes (en rouge).

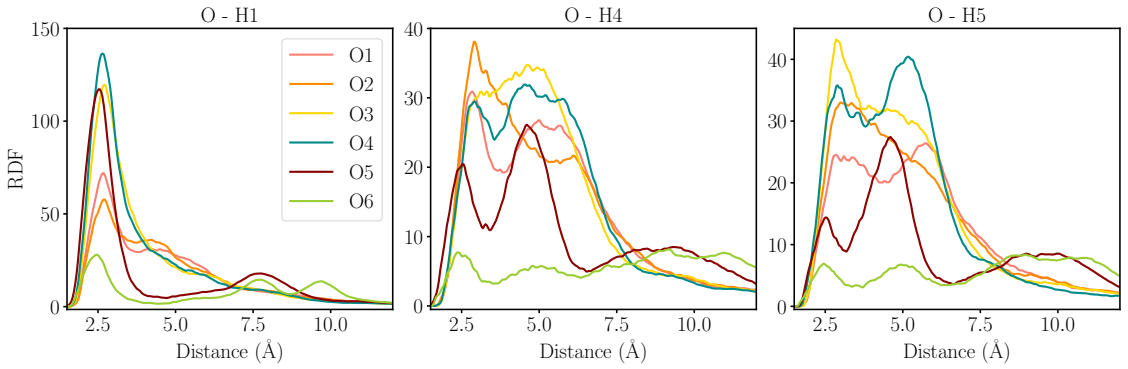


FIGURE 5.4 – Fonctions de distribution radiale entre les oxygènes de AQTFSI⁻ et les hydrogènes H1, H4 et H5 du cation $BMIM^+$.

Pour le système A_1, les interactions les plus importantes ont lieu entre les oxygènes de AQTFSI⁻ et l'hydrogène H1 du contre-ion $BMIM^+$, qui est l'hydrogène le plus acide du cation. A la différence du système $A_1^{'}$, les interactions avec la partie redox (AQ) sont

plus nombreuses. Comme montré sur la Figure 5.4, le cation interagit majoritairement avec les oxygènes O3, O4 et O5, c'est-à-dire avec la partie TFSI (O3 et O4) mais aussi avec la partie AQ (O5) de la molécule. Il faut noter que les oxygènes O5 et O6 ne sont pas équivalents. L'oxygène O5 est plus proche du groupement TFSI que l'oxygène O6, ce qui peut expliquer la différence de coordination entre ces deux oxygènes.

Les interactions Li^+ - $AQTFSI^-$, très stables comparées aux interactions $BMIM^+$ - $TFSI^-$, ont pour conséquence de contraindre le groupement TFSI. Si l'on compare la valeur du pseudo angle dièdre O4 - S2 - S1 - O1 pour les systèmes A_1 et $A_1^{'}$ en phase liquide on remarque que ce dernier est plus flexible dans le cas du système A_1. En effet, sur la Figure 5.5, le pseudo angle dièdre prend plusieurs valeurs distinctes dans le cas du système A_1. Pour le système $A_1^{'}$ en revanche, il ne prend qu'une seule valeur, proche de -45°. Ce résultat peut aussi être comparé aux valeurs obtenues pour les deux paires d'ion en phase gaz. Dans le cas du système $A_1^{'}$, la valeur de l'angle dièdre est légèrement déplacée passant de -45° pour la phase liquide à -60° pour la phase gaz. Que ce soit en phase liquide dans l'acétonitrile ou en phase gaz, on observe pour le système $A_1^{'}$ qu'une unique valeur pour le pseudo angle dièdre O4 - S2 - S1 - O1. C'est donc le contre-ion Li^+ qui contraint le groupement TFSI. Pour le système A_1 on observe un changement plus important entre la phase condensée et la phase gaz : le pic observé à -80° disparait et un pic apparaît autour de -30°.

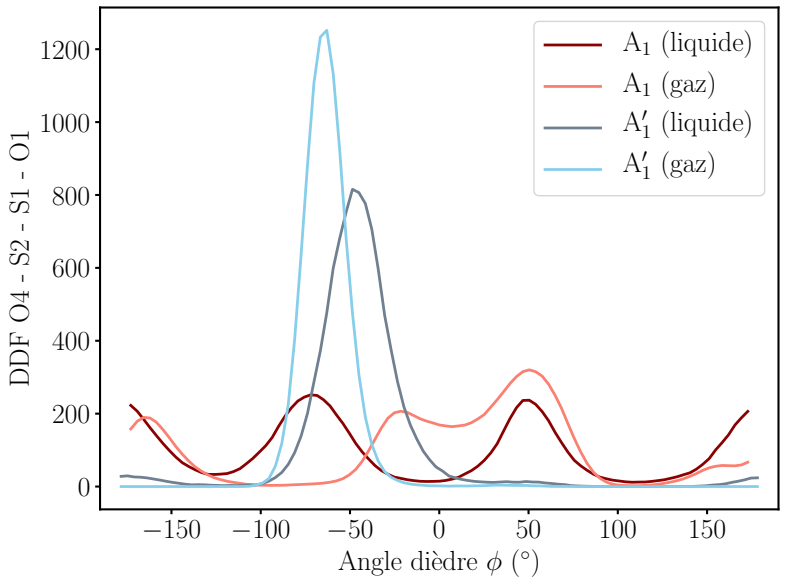


FIGURE 5.5 – Distribution du pseudo angle dièdre (DDF) O4 - S2 - S1- O1 pour les systèmes A_1 et $A_1^{'}$, en phase liquide et en phase gaz.

Le changement de conformation entre la phase liquide et la phase gaz pour le système A_1 peut s'expliquer par un changement d'interaction. Comme dit précedemment, en phase liquide le cation $BMIM^+$ interagit majoritairement avec les oxygènes O3, O4 et O5 de $AQTFSI^-$ (voir Figure 5.4). En phase gaz, l'interaction se fait préferentiellement via les oxygènes O1,4. Cependant, la valeur de l'angle dièdre dépend fortement de cette interaction préferentielle. La Figure 5.6 représente pour les trois types d'oxygènes (O1,2,

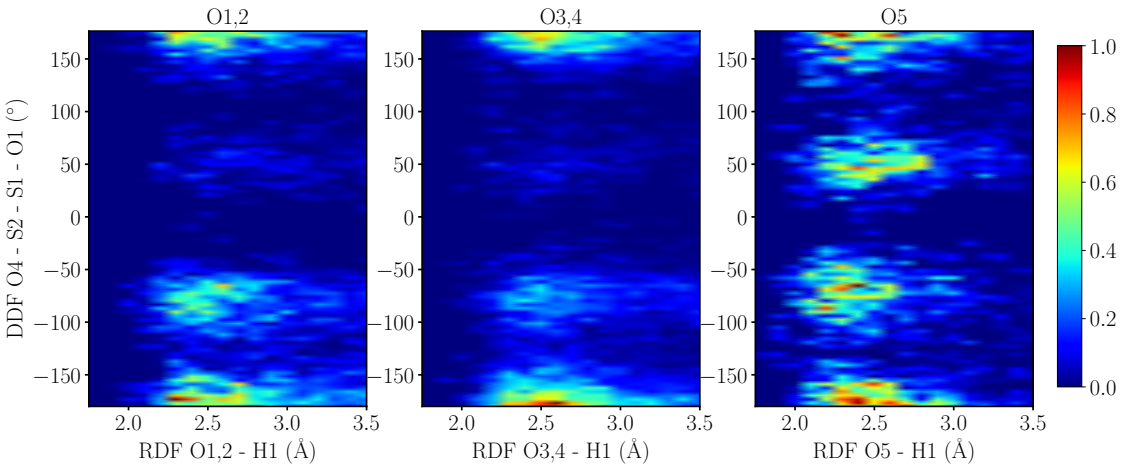


FIGURE 5.6 – Distribution de l'angle dièdre O4 - S2 - S1 - O1 en fonction de la distance entre les oxygènes de AQTFSI⁻ et l'hydrogène H1 du cation $BMIM^+$, pour les trois types d'oxygènes O1,2 (à gauche), O3,4 (au milieu) et O5 (à droite). L'échelle correspond à la probabilité de trouver une valeur d'angle pour une distance donnée.

O3,4 et O5) la valeur du dièdre O4 - S2 - S1 - O1 en fonction de la distance O - H1. On peut observer que lors des interactions anion-cation O1,2 - H1 et O3,4 - H1 l'angle dièdre prend les valeurs ±180° et -60°. Il y a que lors de l'interaction O5 - H1 que l'angle dièdre prend une valeur de +60°. Or en phase gaz, cette interaction n'est pas majoritaire. De ce fait, la valeur de +60° disparaît.

5.2.2 Coordination avec l'acétonitrile

Peu importe que le contre-ion soit Li^+ ou $BMIM^+$, les molécules d'acétonitrile interagissent principalement avec les oxygènes d'AQTFSI⁻. La Figure 5.7 présente les fonctions de distribution radiale entre les oxygènes O1,2 (premier panneau), O3,4 (deuxième panneau) et O5,6 (dernier panneau) et les atomes d'hydrogène du groupement méthyle de l'acétonitrile. Premièrement, on observe que pour toutes les RDFs O - H, un premier pic intense est suivi d'un autre pic moins intense. Ces deux pics correspondent à un mélange de coordination dite monodentate (impliquant un unique hydrogène), bidentate (deux hydrogènes avec un oxygène) et de coordination dite tridentate (impliquant les trois hydrogènes du groupement méthyle).

Pour les deux premiers panels (O1,2 et O3,4), les intensités des RDFs du système A_1 sont plus importantes que pour le système $A_1^{'}$ ce qui pourrait suggérer un nombre plus important d'ACN dans la première couche de solvatation autour de ces oxygènes. Cependant si l'on regarde les nombres de coordination du Tableau 5.2, on voit que pour les oxygènes O1,2 et O3,4 le nombre de carbone C2 (carbone du groupement méthyle de l'ACN) autour des oxygènes est le même pour les systèmes A_1 et $A_1^{'}$. On garde donc le même nombre de molécules d'acétonitrile, seul le nombre d'atomes d'hydrogène coordiné change. Ce changement d'intensité est en fait lié au mode de coordination des hydrogènes avec les oxygènes d'AQTFSI⁻. Le dernier panel de la Figure 5.7 correspond aux RDFs O5,6 - H des systèmes A1 et A2 et à celle du système AQ seul dans l'ACN discuté dans le

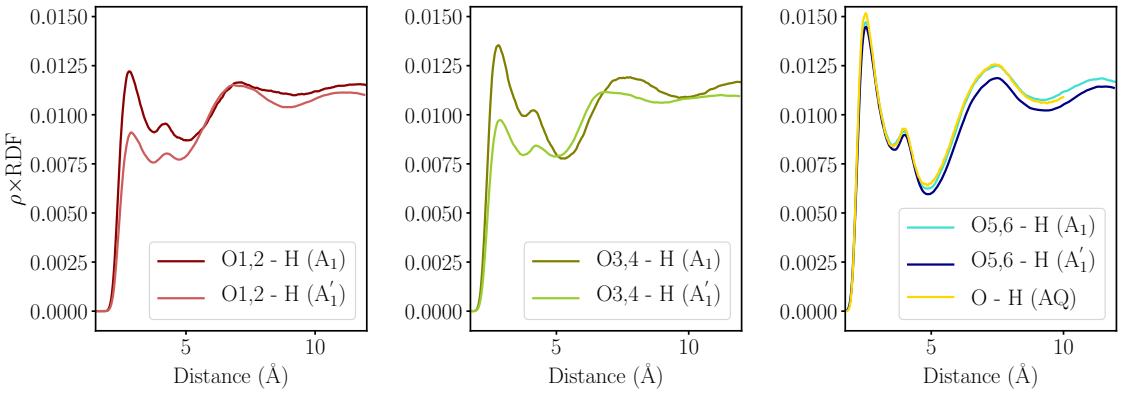


FIGURE 5.7 – Fonctions de distribution radiale multipliées par la densité numérique de l'atome observé (ρ) O1,2-H (premier panel), O3,4-H (deuxième panel) et O5,6-H (dernier panel) entre AQTFSI$^-$ et les hydrogènes du groupement méthyle de l'acétonitrile pour les systèmes A_1 et $A_1^{'}$. Le dernier panel inclut aussi la RDF O - H pour l'anthraquinone non fonctionnalisée.

Chapitre 3. Les trois RDFs ont la même intensité. En ce qui concerne la partie redox de l'anion AQTFSI$^-$, il n'y a donc aucun effet de la fonctionnalisation ou du contre-ion sur sa coordination avec l'acétonitrile.

	D_{C2} (Å)	N_{C2}
O1,2 (A_1)	3,45	7,58
O1,2 ($A_1^{'}$)	3,52	6,88
O3,4 (A_1)	3,42	7,53
O3,4 ($A_1^{'}$)	3,45	7,19
O5,6 (A_1)	3,18	6,90
O5,6 ($A_1^{'}$)	3,22	6,70

TABLEAU 5.2 – Nombre de coordination entre les six oxygènes de AQTFSI$^-$ et le carbone du groupement méthyle de l'acétonitrile pour les systèmes A_1 et $A_1^{'}$. D_{C2} correspond à la position du maximum du premier pic des RDFs. Le rayon de coupure utilisé pour calculer N_{C2} est de 6 Å, ce qui correspond à la position du minimum du premier pic de la RDF O1,6-C2.

5.3 Effet du solvant

Nous pouvons maintenant étudier le comportement d'AQTFSI$^-$ dans trois solvants différents : l'acétonitrile pur (système A_1), le liquide ionique BMIMTFSI pur (système B_1) et un mélange de 0,5 M de BMIMTFSI dans l'acétonitrile (système AB_1). Dans tous ces systèmes, un anion AQTFSI$^-$ est présent, avec BMIM$^+$ comme contre-ion.

Pour le système A_1, il a été montré dans la partie précédente que les interactions principales entre AQTFSI$^-$ et BMIM$^+$ sont O3-H1, O4-H1 et O5-H1. En augmentant la concentration de cations BMIM$^+$, l'interaction se fait toujours principalement entre les

oxygènes de AQTFSI$^-$ et l'hydrogène H1 de BMIM$^+$. Cependant différents oxygènes sont impliqués selon la nature du solvant. La Figure 5.8 présente les fonctions de distribution radiale entre les six oxygènes d'AQTFSI$^-$ et l'hydrogène H1 du cation BMIM$^+$ pour les trois systèmes A_1, B_1 et AB_1. Pour le système B_1, l'interaction se fait principalement avec les oxygènes O5 et O6 du groupement AQ. Pour le système AB_1, dans lequel le solvant est un mélange de BMIMTFSI et d'acétonitrile, on observe un comportement intermédiaire entre le système A_1 et le système B_1 : les interactions principales correspondent aux interactions principales du système A_1 (avec les oxygènes O3, O4, O5) et du système B_1 (avec l'oxygène O6). Il est à noter que l'échelle n'est pas la même sur les graphes présentés en Figure 5.8 puisque le nombre de cations BMIM$^+$ est différent.

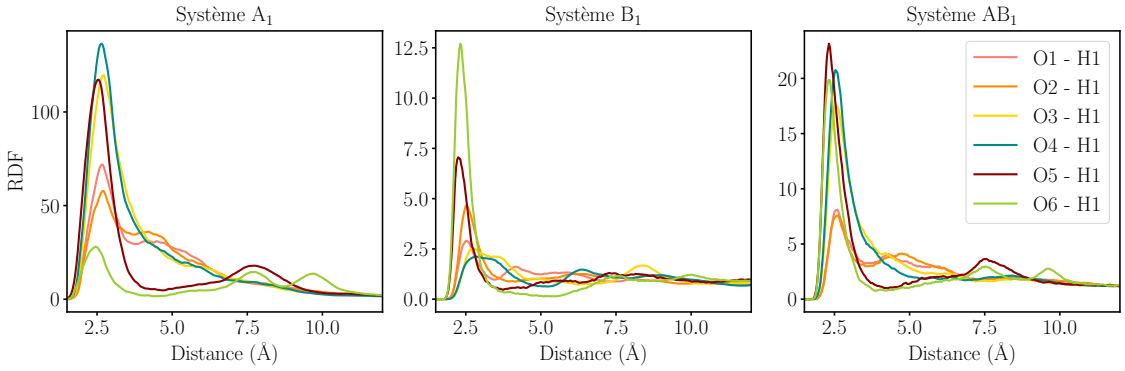


FIGURE 5.8 – RDFs entre les six oxygènes d'AQTFSI$^-$ et l'hydrogène H1 de BMIM$^+$ pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1.

Bien que les interactions préférentielles soient différentes, on observe quelques similarités pour ces systèmes. Notamment, les fonctions de distribution radiale O5-H1 et O6-H1 possèdent un premier pic avec un minimum bien défini, contrairement aux fonctions de distribution radiale des oxygènes du groupement TFSI. On a donc peu d'échanges entre la première et la seconde couche de solvatation autour des oxygènes O5 et O6, ce qui n'est pas le cas pour les oxygènes O1, O2, O3 et O4 appartenant au groupement TFSI. En effet, ces oxygènes étant plus proches les uns des autres, les échanges sont plus nombreux. On peut aussi noter que pour les trois systèmes A_1, B_1 et AB_1, on observe un effet de la fonctionnalisation de l'anion TFSI$^-$ par l'anthraquinone. On a vu dans le Chapitre 4 que l'interaction préférentielle cation/anion était O1,4 - H1. Ici, on remplace certaines des ces interactions par des interactions avec les oxygènes de la partie redox (O5,6 - H1).

Comme dans la partie précédente, on peut observer le comportement du groupement TFSI et en particulier son orientation. La Figure 5.9 présente la distribution du pseudo angle dièdre C2 - S2 - S1 - C1 pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1, ainsi que pour la paire d'ion AQTFSI$^-$BMIM$^+$ en phase gaz. On remarque que le pseudo angle dièdre est plus contraint dans le cas du système B_1 que dans le cas des systèmes A_1 et AB_1. Pour le système B_1, l'angle dièdre prend très majoritairement la valeur de 35°. En comparaison, pour les systèmes A_1 et AB_1 on trouve plusieurs valeurs : $\pm$ 45° pour les deux systèmes, ainsi que $\pm$ 180° pour le système A_1. L'ajout de liquide ionique dans les systèmes B_1 et AB_1 a pour effet de contraindre la molécule redox dans certaines conformations. Plus la quantité de liquide ionique est grande, plus la contrainte sur l'orientation du groupement

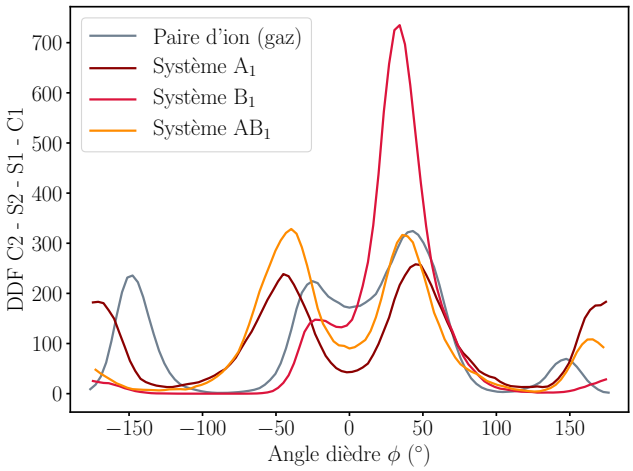


FIGURE 5.9 – Distribution du pseudo angle dièdre (DDF) C2 - S2 - S1- C1 pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1 ainsi que pour la paire d'ion AQTFSI$^-$-BMIM$^+$en phase gaz.

TFSI est forte.

Le Tableau 5.3 répertorie les cœfficients de diffusion des espèces AQTFSI$^-$, TFSI$^-$, BMIM$^+$ et ACN pour les trois systèmes. On peut noter que lorsque l'on change le solvant en passant de l'acétonitrile (A_1) au liquide ionique BMIMTFSI (B_1), le cœfficient de diffusion d'AQTFSI$^-$ diminue. On passe de $1{,}65\times10^{-9}$ à $3{,}60\times10^{-12}$ m^2.s^{-1}. Pour le système AB_1, pour lequel le solvant est un mélange LI/ACN on observe un cœfficient de diffusion intermédiaire qui vaut $5{,}59\times10^{-10}$ m^2.s^{-1}. On a donc une influence importante du solvant sur la dynamique de l'espèce redox. On peut ici aussi regarder l'effet de la fonctionnalisation pour les systèmes B_1 et AB_1, puisque des anions TFSI$^-$ sont présents. Pour les deux systèmes, le cœfficient de diffusion de TFSI$^-$ est environ 1,5 fois supérieur à celui de AQTFSI$^-$. La fonctionnalisation par l'anthraquinone de l'anion du liquide ionique a donc pour effet de ralentir sa dynamique. On peut corréler la diminution du cœfficient de diffusion avec le volume des ions AQTFSI$^-$ et TFSI$^-$. Pour le système B_1, on retrouve respectivement des valeurs de 421,11 Å^3 et 237,67 Å^3 pour AQTFSI$^-$ et TFSI$^-$. Pour le système AB_1, ces valeurs sont de 437,85 et 249,55 Å^3. On trouve un ratio entre les volumes des deux espèces d'environ 1,7 pour les deux systèmes, ce qui est en accord avec les ratios calculés pour les cœfficients de diffusion.

	D_{redox}	D_-	D_+	D_{ACN}
A_1	$1{,}65\times10^{-9}$	***	$2{,}71\times10^{-9}$	$3{,}48\times10^{-9}$
B_1	$3{,}60\times10^{-12}$	$5{,}32\times10^{-12}$	$6{,}77\times10^{-12}$	***
AB_1	$5{,}59\times10^{-10}$	$8{,}98\times10^{-10}$	$1{,}04\times10^{-9}$	$2{,}65\times10^{-9}$

TABLEAU 5.3 – Cœfficients de diffusion des espèces AQTFSI$^-$ (D_{redox}), TFSI$^-$ (D_-), BMIM$^+$ (D_+) et acétonitrile (D_{ACN}) pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1. Tous les cœfficients de diffusion sont en m^2.s^{-1}.

5.4 Effet du nombre d'AQTFSI⁻

La dernière partie de l'analyse structurelle d'AQTFSI⁻ va concerner l'effet du nombre de molécules redox. Ici, les systèmes B_1 et B_{10} ainsi que AB_1 et AB_{10} seront comparés deux à deux. Sur la Figure 5.10 sont présentées les RDFs entre les oxygènes O5 et O6 et l'hydrogène H1 de $BMIM^+$ pour les systèmes B_1, B_{10}, AB_1 et AB_{10}. Pour les systèmes AB_1 et AB_{10}, les RDFs O5-H1 et O6-H1 sont similaires (même intensité et même position du premier pic). Cela est en accord avec les nombres de coordination présents dans le Tableau 5.4. On trouve respectivement 0,48 et 0,51 H1 autour de O5 pour les systèmes C1 et C2, et respectivement 0,37 et 0,47 H1 autour de O6 pour les systèmes C1 et C2. Pour les systèmes B1 et B2, les nombres de coordination O5-H1 sont similaires (respectivement 0,88 et 0,71 pour B1 et B2). Cependant, les nombres de coordination O6-H1 sont très différents (1,35 pour B1 contre 0,68 pour B2). Cette différence n'a pas pu être expliquée et elle est certainement due à un mauvais échantillonnage du système.

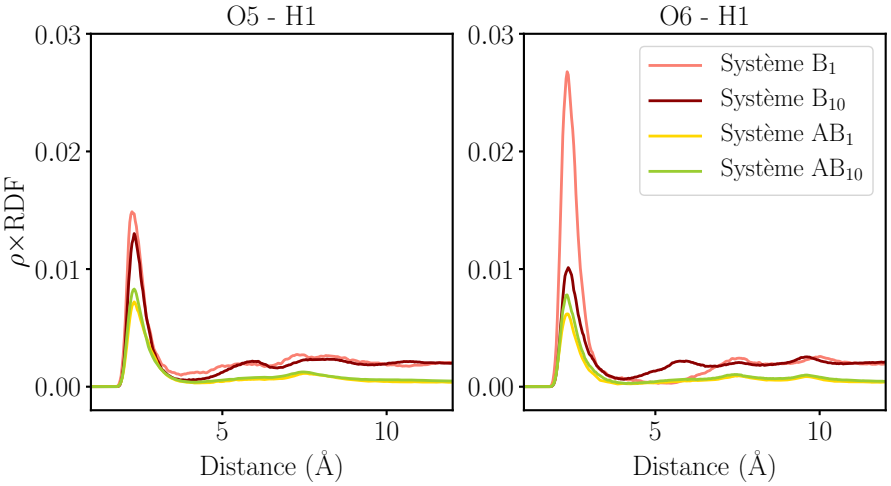


FIGURE 5.10 – RDFs multipliées par la densité numérique de l'atome observé (ρ) entre les oxygènes O5 (à gauche) et O6 (à droite) d'AQTFSI⁻ et l'hydrogène H1 de $BMIM^+$ pour les systèmes B_1, B_{10}, AB_1 et AB_{10}.

	O5 - H1	O6 - H1
B_1	0,88	1,35
B_{10}	0,71	0,68
AB_1	0,48	0,37
AB_{10}	0,51	0,47

TABLEAU 5.4 – Nombre de coordination O5-H1 et O6-H1 pour les systèmes B_1, B_{10}, AB_1 et AB_{10}. Le rayon de coupure a été fixé à 4 Å, ce qui correspond au minimum du premier pic de la RDF O-H.

Du fait de la structure plane de l'anthraquinone, on observe du stacking lorsque l'on augmente le nombre d'ions AQTFSI⁻ au sein de la boîte de simulation. Nous avons analysé les trajectoires des systèmes B_{10} et AB_{10} afin de quantifier le stacking à l'aide de deux

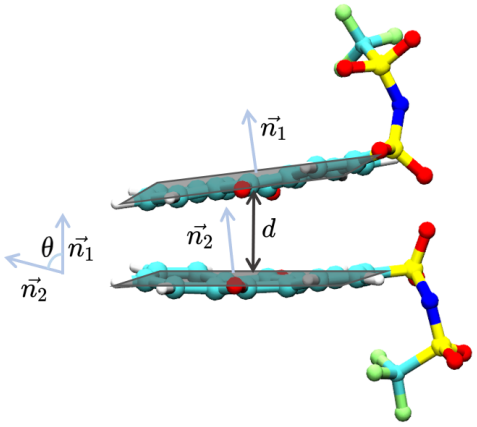


FIGURE 5.11 – Schéma explicatif des paramètres permettant de quantifier le stacking. d représente la distance minimale entre les centres des cycles des anthraquinones. L'angle θ est calculé à partir des vecteurs normaux aux plans, $\vec{n}_1$ et $\vec{n}_2$.

paramètres : la distance (d) et l'angle (θ) entre les groupements anthraquinone. Un schéma explicatif est disponible en Figure 5.11.

Dans un premier temps, chaque anthraquinone a été définie comme un plan et la distance entre chaque plan a été calculée. Chaque groupement anthraquinone possède trois cycles, on peut donc définir un centre de masse pour chaque cycle de l'anthraquinone, soit trois centres de masses par anthraquinone. Toutes les distances centre de masse - centre de masse ont ensuite été calculées, ce qui équivaut à 9 combinaisons. On garde enfin la distance la plus petite parmi les 9. L'angle entre chacun des plans est quant à lui obtenu à partir des vecteurs normaux aux plans. On considère qu'il y a du stacking entre deux molécules si la distance entre deux anthraquinones est inférieure ou égale à 5,5 Å. L'angle peut lui prendre toutes les valeurs possibles. Le choix de n'imposer aucune restriction sur l'angle est dû au fait qu'il existe plusieurs types de stacking, dépendant notamment de la valeur de l'angle. Trois types communs de stacking sont présentés sur la Figure 5.12. Les types *Sandwich* et *Parallel displaced* ont des angles similaires ($\theta < 20°$). Le type *T-shaped* a lui un angle plus important ($\theta > 20°$) et une distance centre de masse - centre de masse supérieure à celle des types *Sandwich* et *Parallel displaced*. Par rapport à la valeur de l'angle et à la distance minimale entre les centres de masses on peut facilement discriminer ces trois types de stacking.

Cette analyse permet de tracer des cartes de stacking 2D représentant l'angle en fonction de la distance entre deux molécule redox. Pour les systèmes B_{10} et AB_{10} ces cartes se trouvent sur la Figure 5.13. L'échelle de couleur correspond à l'occurence de chaque stacking : plus la couleur tire vers le rouge, plus la combinaison distance/angle est probable. On peut définir deux zones sur ces cartes : à petite distance ($d < 4$ Å) et à plus grande distance ($d > 4$ Å). Pour les deux systèmes, le stacking le plus probable est celui à petite distance pour lequel on observe une zone rouge sur la Figure 5.13. Cette zone à petite distance correspond au stacking de type *Sandwich* ou *Parallel displaced*. Il est possible de discrétiser ces deux types de stacking par rapport à la distance minimale obtenue entre les deux groupements anthraquinone. Si parmi les 9 combinaisons évoquées précédemment,

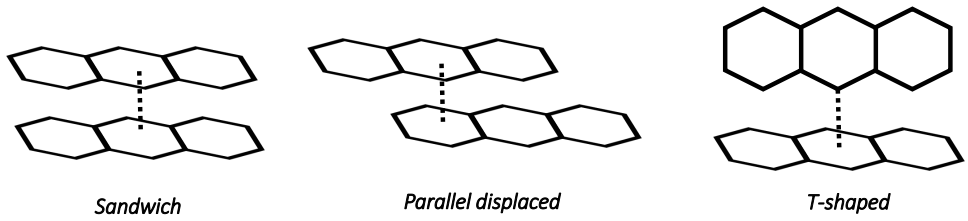


FIGURE 5.12 – Schéma montrant les différents types de stacking pouvant être observé.

la distance minimale correspond à la distance entre les cycles centraux, le stacking est de type *Sandwich*, sinon le stacking est de type *Parallel displaced*. Pour le système B_{10}, on obtient un ratio *Sandwich*/*Parallel displaced* de 37/63, contre 19/81 pour le système AB_{10}. Dans les deux cas on a donc plus de stacking de type *Parallel displaced*. Cela peut être dû au groupement TFSI greffé à l'anthraquinone qui créé de l'encombrement stérique lorsque le stacking est de type *Sandwich*. La zone à plus grande distance correspond au stacking de type *T-shaped*. Pour ce type de stacking, un des oxygènes du groupement AQ pointe vers le cycle de l'autre groupement AQ. On remarque cependant que dans les deux cas, ce type de stacking est moins probable.

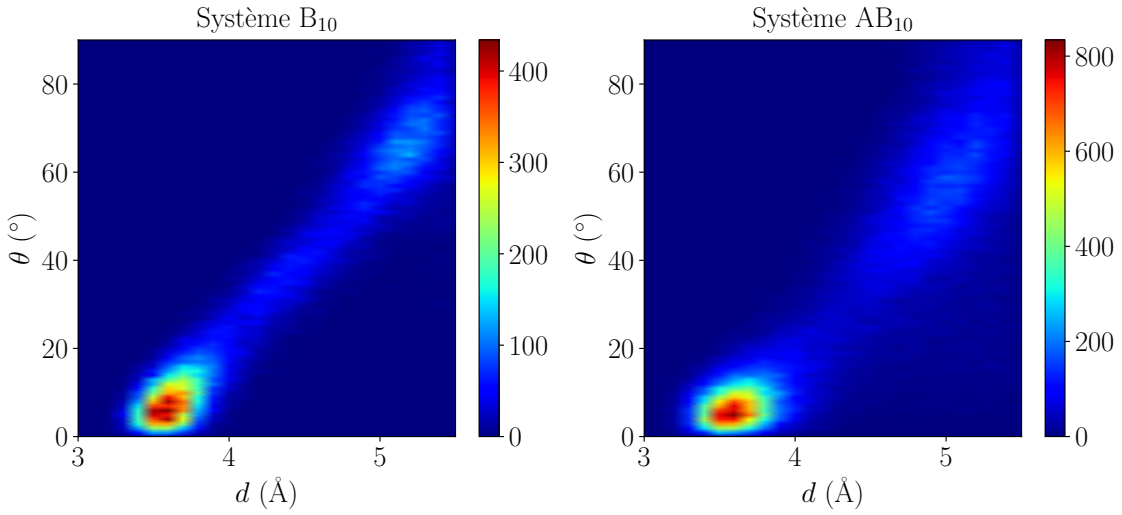


FIGURE 5.13 – Carte de stacking montrant l'angle θ en fonction de la distance d entre chaque anthraquinone. L'échelle de couleur de la carte correspond à l'occurence des couples d'ions $AQTFSI^-$.

Bien que les cartes de stacking soient plutôt similaires pour les deux systèmes, l'occurence du stacking change selon que l'on soit dans le système B_{10} ou dans le système AB_{10}. En effet, l'échelle de couleur n'est pas la même pour les deux systèmes et atteint des valeurs plus élevées pour le système AB_{10}. On observe donc plus de stacking lorsque le solvant est 0,5 M de BMIMTFSI dans ACN que lorsque le solvant est BMIMTFSI. Le Tableau 5.5 récapitule tous les dimères observés pendant les simulations des systèmes B_{10} et AB_{10}. Si l'on analyse chaque dimère formé pour ces deux systèmes, on observe beau-

coup d'échanges de paires dans le cas de AB_{10}, mais quasiment pas dans le cas de B_{10}. On trouve 3 dimères pour le système B_{10}, contre 9 pour le système AB_{10}. Les temps de vie sont en moyenne plus long pour le système B_{10}, comparés au système AB_{10}. De plus, au vu des déviations standard sur les distances et les angles on remarque que l'on a moins de dispersion pour le système B_{10}. Les dimères sont donc en moyenne plus stables lorsque le solvant est BMIMTFSI (B_{10}) que lorsque le solvant est composé de 0,5 M de BMIMTFSI dans l'acétonitrile (AB_{10}).

Système B_{10}	% stacking	d (Å)	θ (°)
Paire 1	100	3,6 (0,2)	10 (6)
Paire 2	93	4,9 (0,4)	56 (17)
Paire 3	5	5,3 (0,2)	66 (12)
Système AB_{10}	% stacking	d (Å)	θ (°)
Paire 1	96	4,0 (0,7)	21 (24)
Paire 2	83	4,2 (0,7)	23 (20)
Paire 3	67	4,1 (0,7)	24 (23)
Paire 4	64	4,4 (0,7)	37 (28)
Paire 5	49	4,6 (0,6)	44 (23)
Paire 6	32	5,1 (0,3)	59 (21)
Paire 7	29	4,9 (0,3)	57 (14)
Paire 8	21	4,8 (0,4)	47 (18)
Paire 9	1	5,0 (0,5)	56 (23)

TABLEAU 5.5 – Dimères participant au stacking pour les systèmes B_{10} et AB_{10}. La première colonne correspond à la paire de molécules. La deuxième colonne est le pourcentage de temps pour lequel on observe le dimère au cours de la simulation. Les deux dernières colonnes sont la distance moyenne et l'angle moyen formés par le dimère. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux déviations stardards.

Cette observation sur la stabilité des dimères peut être reliée à la diffusion des espèces. En effet, la diffusion des molécules redox (voir Tableau 5.6) est plus importante pour AB_{10} (mélange LI/ACN) que pour B_{10} (LI). Si la diffusion est plus importante, il est plus facile de créer des échanges entre les paires. Lorsque l'on augmente le nombre de molécule redox (de B_1 à B_{10} et de AB_1 à AB_{10}), on observe que le cœfficient de diffusion D_{redox} est environ 2 fois plus petit. Le stacking diminue donc la diffusion des espèces redox. Comme dans la partie précédente, on peut corréler cette observation avec le volume des molécules. Ici, du fait des interactions de stacking, le volume du dimère d'ions $AQTFSI^-$ est deux fois plus important que dans le cas où l'on a un seul ion, ce qui est en accord avec le ratio des cœfficients de diffusion.

	D_{redox}	D_-	D_+	D_{ACN}
B_1	$3{,}60\times10^{-12}$	$5{,}32\times10^{-12}$	$6{,}77\times10^{-12}$	***
B_{10}	$1{,}63\times10^{-12}$	$6{,}83\times10^{-12}$	$8{,}07\times10^{-12}$	***
AB_1	$5{,}59\times10^{-10}$	$8{,}98\times10^{-10}$	$1{,}04\times10^{-9}$	$2{,}65\times10^{-9}$
AB_{10}	$3{,}04\times10^{-10}$	$8{,}94\times10^{-10}$	$8{,}43\times10^{-10}$	$2{,}61\times10^{-9}$

TABLEAU 5.6 – Cœfficients de diffusion des espèces $AQTFSI^-$ (D_{redox}), $TFSI^-$ (D_-), $BMIM^+$ (D_+) et acétonitrile (D_{ACN}) pour les systèmes B_1, B_{10}, AB_1 et AB_{10}. Tous les cœfficients de diffusion sont en $m^2.s^{-1}$.

5.5 Propriétés électrochimiques

5.5.1 Effet du solvant

La théorie de Marcus ainsi que les différents paramètres que l'on peut obtenir à partir des courbes de Marcus sont expliqués en Partie 2.6. Pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1, les deux paramètres caractéristiques du transfert d'électron, ΔG^0, l'énergie libre de réaction et λ, l'énergie de réorganisation, sont répertoriés dans le Tableau 5.7 et le tracé des courbes de Marcus est disponible sur la Figure 5.14. Les valeurs obtenues pour la simulation d'AQ dans l'ACN utilisée pour ajuster le champ de force sont aussi reportées. Le transfert d'électron étudié ici pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1 se produit entre les espèces $AQTFSI^-$ et $AQTFSI^{3-}$. On a donc un transfert de deux électrons.

	AQ	A_1	B_1	AB_1
ΔG^0 (eV)	2,94	2,66	1,94	2,69
λ (eV)	2,87	4,15	2,70	3,83

TABLEAU 5.7 – Valeurs des paramètres ΔG^0 et λ pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1 ainsi que pour l'anthraquinone non greffé à l'anion TFSI (AQ). Tous les résultats sont en eV.

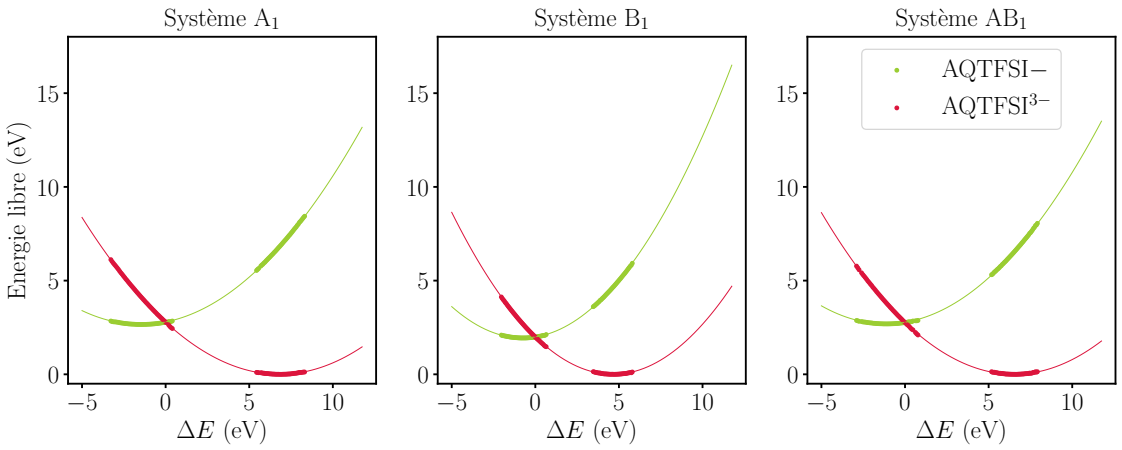


FIGURE 5.14 – Tracé des courbes de Marcus répresentant l'énergie libre de la réaction d'oxydoréduction en fonction du *Vertical energy gap* ΔE pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1.

Les courbes de Marcus pour $AQTFSI^-$ ont été obtenues à partir des trajectoires utilisées précedemment pour l'étude de la solvatation. Pour $AQTFSI^{3-}$, 5 trajectoires de 800 ps ont été effectuées (soit un total de 4 ns) pour les trois systèmes A_1, B_1 et AB_1. Cela permet d'avoir un nombre de configurations important tout en réduisant le temps de simulation puisque l'on peut faire les 5 trajectoires simultanément. Pour ce faire, cinq configurations de la trajectoire contenant $AQTFSI^-$ ont été utilisées comme coordonnée de départ pour les cinq simulations, et le champ de forces de l'ion $AQTFSI^-$ a été remplacé par celui de l'ion $AQTFSI^{3-}$.

Premièrement, on peut comparer les valeurs obtenues pour AQ seul et $AQTFSI^-$ dans l'acétonitrile (système A_1). Lorsque l'on fonctionnalise l'anthraquinone par le groupement $TFSI^-$, on augmente l'énergie de réorganisation : on passe de 2,87 à 4,15 eV. On a donc un effet important de la fonctionnalisation. Puisque l'on augmente la taille de la molécule en passant de AQ à $AQTFSI^-$, on a une sphère de solvatation plus grande, autrement dit plus de molécules de solvant à réorganiser. En comparant maintenant les trois systèmes contenant $AQTFSI^-$, on voit que les énergies de réorganisation sont différentes. On trouve respectivement une valeur de 2,70, 3,83 et 4,15 eV pour les systèmes B_1, AB_1 et A_1. Cette énergie, qui correspond au coût associé à la réorganisation des réactifs en l'absence de transfert électronique, est plus importante lorsque le solvant est ACN (système A_1) que lorsque le solvant est BMIMTFSI (système B_1). Une valeur intermédiaire au deux valeurs précédentes est trouvé pour le système AB_1, c'est-à-dire lorsque le solvant est un mélange liquide ionique/ACN. On a donc un effet du solvant sur les propriétés électrochimiques d'$AQTFSI^-$. Pour comprendre cet effet, on va revenir à la solvatation des molécules $AQTFSI^-$ et $AQTFSI^{3-}$ dans les différents solvants et observer ce qu'il se passe autour des sites redox de la molécule, à savoir les oxygènes O5 et O6.

	N_{BMIM^+}	N_{ACN}
A_1 (AQ)	0,04	6,90
A_1 (AQ^{2-})	0,11	8,87
$\Delta N(A_1)$	0,07	1,97
B_1 (AQ)	1,07	***
B_1 (AQ^{2-})	1,36	***
$\Delta N(B_1)$	0,29	***
AB_1 (AQ)	0,43	4,20
AB_1 (AQ^{2-})	1,06	5,59
$\Delta N(AB_1)$	0,63	1,39

Tableau 5.8 – Nombre de coordination entre les oxygènes O5 et O6 de $AQTFSI^-$ et l'hydrogène H1 de $BMIM^+$ (N_{BMIM^+}), et entre les oxygènes O5 et O6 de $AQTFSI^-$ et le carbone du méthyle de l'ACN (N_{ACN}). Pour les systèmes A_1 et AB_1, les rayons de coupure utilisés sont respectivement de 4 Å et 6,0 Å pour N_{BMIM^+} et N_{ACN}. Pour le système B_1, le rayon de coupure est de 3,75 Å. ΔN correspond à la différence du nombre de molécules entre AQ^{2-} et AQ.

On a vu dans le Chapitre 3 que la solvatation des molécules redox AQ et AQ^{2-} était différente dans l'acétonitrile. En passant de AQ à AQ^{2-}, on augmente le nombre de molécules

d'acétonitrile autour des oxygènes. Cette conclusion est aussi valide lorsque l'on fonctionnalise l'anthraquinone. Dans le Tableau 5.8, les nombres de coordination O5,6(AQTFSI$^-$)-H1(BMIM$^+$) et O5,6(AQTFSI$^-$)-C2(ACN) sont listés pour les systèmes A_1, B_1 et AB_1, pour l'état oxydé (AQ) et réduit (AQ^{2-}) de la molécule redox. On observe que dans chaque cas le nombre de molécules autour de AQTFSI^{3-} est plus important que pour AQTFSI$^-$. La différence des nombres de coordination entre AQTFSI^{3-} et AQTFSI$^-$ a été calculée pour chaque système et correspond aux valeurs de ΔN présentes dans le Tableau 5.8. On trouve respectivement des valeurs de ΔN totales égales à 0,29, 2,02 et 2,04 pour les systèmes B_1, AB_1 et A_1. Cette différence est due à la taille des molécules de solvant. En effet, les ions du liquide ionique BMIMTFSI ont une taille plus importante que celle des molécules d'acétonitrile : on a plus de molécules d'acétonitrile que de cation BMIM$^+$ autour des oxygènes O5 et O6 de la molécule redox. Il est possible de corréler la taille des molécules de solvant aux propriétés électrochimiques puisque l'on retrouve la même tendance que celle évoquée précédemment pour les énergies de réorganisation. De ce fait, on peut conclure que plus le nombre de molécules de solvant autour des sites redox est important, plus l'énergie de réorganisation est grande.

5.5.2 Effet du stacking

Dans cette partie, on va s'intéresser à l'effet du stacking sur les propriétés électrochimiques. Pour l'ion AQTFSI$^-$, les trajectoires utilisées pour l'étude de la solvatation des systèmes B_{10} et AB_{10} ont été prises pour obtenir les courbes de Marcus. Pour AQTFSI^{3-}, puisque nous avons 10 molécules redox par système, 5×10 trajectoires de 800 ps ont été effectuées, soit 4 ns par molécule redox. Pour chacune de ces trajectoires, un ion AQTFSI$^-$ a été remplacé par un ion AQTFSI^{3-}. Lorsque l'on augmente le nombre de molécule redox, en passant de B_1 à B_{10} ou de AB_1 à AB_{10}, on diminue l'énergie de réorganisation, λ. De ce fait, la différence d'énergie libre entre les deux états diminue. On trouve pour l'énergie de réorganisation la tendance suivante : $B_{10} < B_1 < AB_{10} < AB_1$.

	B_1	B_{10}	AB_1	AB_{10}
ΔG^0 (eV)	1,94	1,90	2,69	2,63
λ (eV)	2,70	2,62	3,83	3,52

TABLEAU 5.9 – Valeurs des paramètres ΔG^0 et λ pour les systèmes B_1, B_{10}, AB_1 et AB_{10}. Tous les résultats sont en eV.

Si l'on compare le stacking entre AQTFSI$^-$-AQTFSI$^-$ et AQTFSI^{3-}-AQTFSI$^-$ on remarque un stacking plus important lorsque l'on a AQTFSI^{3-}. Cet effet est présent dans les deux systèmes B_{10} et AB_{10} mais il est d'autant plus important dans le système B_{10}. Dans le Tableau 5.10 se trouve le nombre moyen de stacking par pas de simulation, pour les 10 molécules redox présentes dans les systèmes B_{10} et AB_{10} et pour les deux types d'interaction : AQTFSI$^-$-AQTFSI$^-$ et AQTFSI^{3-}-AQTFSI$^-$. On observe pour le système AB_{10} qu'on a des valeurs moyennes par pas dépassant 1, par exemple pour les molécules 1, 6, 8 et 10. Cela signifie, qu'en remplaçant AQTFSI$^-$ par AQTFSI^{3-} on forme désormais des trimères de molécules. Concernant le type de stacking, on augmente dans les deux cas le type *Parallel displaced* au détriment du type *Sandwich*. Le ratio *Sandwich/Parallel displaced* passe de 37/63 à 29/71 pour B_{10}, et de 19/81 à 17/83 pour

	m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	m8	m9	m10
AQ^{-}-AQ^{-} (B_{10})	0,05	1	0	1	0	0	0,93	0	0,06	0,93
AQ^{3-}-AQ^{-} (B_{10})	0,09	1	0	1	0	0,01	0,96	0	0,21	1
AQ^{-}-AQ^{-} (AB_{10})	0,99	0	0,70	0,88	0	0,67	0,67	0,68	0	0,98
AQ^{3-}-AQ^{-} (AB_{10})	1,82	0,04	0,96	0,99	0	1,29	0,77	1,34	0	1,18

TABLEAU 5.10 – Nombre moyen par pas et par molécule redox d'interaction de type stacking entre 2 molécules AQTFSI⁻ (AQ^{-}-AQ^{-}) et entre 1 $AQTFSI^{3-}$ et 1 AQTFSI⁻ (AQ^{3-}-AQ^{-}) pour les systèmes B_{10} et AB_{10}.

AB_{10}. Il est possible que cet effet soit observé pour le système AB_{10} mais pas dans le système B_{10} à cause de la stabilité des dimères. En effet, le système B_{10} est plus visqueux que le système AB_{10}. Comme on l'avait vu précedemment, lorsque l'on s'est intéressé aux propriétés structurelles et dynamiques du stacking, on a très peu d'échanges entre paires dans le système B_{10} alors que les échanges sont plus fréquents dans le cas du système AB_{10}.

Pour finir, pour chacune des dix molécules redox, nous obtenons des paramètres différents pour ΔG^0 et λ, mais aucune tendance claire ne peut être observée entre le stacking et ces paramètres. On peut néanmoins conclure sur le fait que chaque molécule redox a une sphère de solvatation propre, qui dépend notamment du stacking et du solvant.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre, nous avons étudié la solvatation ainsi que la dynamique et les propriétés électrochimiques de l'anion AQTFSI⁻. Pour ce faire différentes simulations ont été effectuées, dans différents solvants et avec un nombre différents de molécules redox. Ces propriétés ont pu être comparées à celles de AQ et TFSI non fonctionnalisés.

Concernant les propriétés structurelles, on remarque que l'on peut contraindre l'anion AQTFSI⁻ en changeant le contre-ion (Li^+ à la place de $BMIM^+$) ou lorsque l'on change le solvant (BMIMTFSI à la place d'ACN). On a aussi pu mettre en évidence des interactions de type stacking entre les AQ et cela peu importe le solvant utilisé. Là aussi, le solvant peut limiter les échanges entre les paires de molécules redox. Le solvant joue aussi un rôle très important dans la dynamique d'AQTFSI⁻ puisque dépendamment de la viscosité du solvant, l'anion du liquide ionique biredox montre des diffusions différentes.

Concernant maintenant les propriétés électrochimiques, la fonctionnalisation de l'anthraquinone augmente l'énergie de réorganisation. De plus, λ est très dépendant du solvant. On observe un abaissement de l'énergie de réorganisation lorsque la viscosité du solvant augmente. Une diminution de l'énergie de réorganisation est aussi observée lorsque l'on forme du stacking entre AQTFSI⁻.

Chapitre 6

Liquide Ionique Biredox

Sommaire

6.1 Introduction 80

6.2 Propriétés Bulk du Liquide Ionique Biredox pur 80

6.2.1 Liquide Ionique Biredox versus Liquide Ionique 80

6.2.2 Stacking des anions AQTFSI$^-$ 84

6.3 Propriétés du Liquide Ionique Biredox pur confiné 87

6.3.1 Stacking dans un environnement confiné 87

6.3.2 Réaction d'oxydoréduction à l'interface 88

6.4 Liquide Ionique Biredox au sein d'un supercondensateur 90

6.4.1 Structure à l'interface 91

6.4.2 Propriétés électrochimiques 94

6.1 Introduction

Au cours de ce dernier chapitre, nous allons étudier le liquide ionique biredox TEMPOmIM$^+$AQTFSI$^-$, dont une représentation avec les noms donnés à chaque atome est disponible en Figure 6.1. Dans un premier temps, nous verrons les propriétés structurelles du liquide ionique biredox (LIB) pur bulk, puis nous nous intéresserons à ce dernier lorsqu'il est confiné au sein d'un pore. Pour finir, nous verrons plus en détails les propriétés électrochimiques du LIB, lorsqu'il est pur mais aussi lorsqu'il est en présence d'un mélange de liquide ionique et d'acétonitrile.

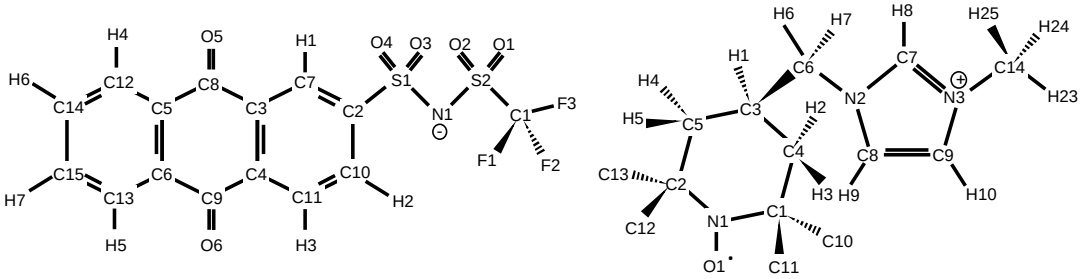


FIGURE 6.1 – Structure schématique du liquide ionique biredox avec l'anion AQTFSI$^-$ (à gauche) et le cation TEMPOmIM$^+$ (à droite), avec les noms des atomes. Il est à noter que pour TEMPOmIM$^+$, les atomes d'hydrogène sur les carbones C10-13 ne sont pas montrés explicitement pour plus de clarté.

6.2 Propriétés Bulk du Liquide Ionique Biredox pur

La boîte de simulation du liquide ionique biredox pur consiste en 200 paires d'ions TEMPOmIM$^+$AQTFSI$^-$. Pour cette simulation, la température a été augmentée à 333 K, afin d'avoir une agitation thermique plus importante, car le système est très visqueux. Le temps de production est de 11 ns pour ce système. Dans un premier temps, nous verrons les différences de structure entre le liquide ionique BMIMTFSI et le liquide ionique biredox TEMPOmIM$^+$AQTFSI$^-$, dues à la fonctionnalisation du liquide ionique.

6.2.1 Liquide Ionique Biredox versus Liquide Ionique

Le liquide ionique BMIMTFSI a déjà été étudié au Chapitre 4. En particulier, on a vu que les interactions principales entre BMIM$^+$ et TFSI$^-$ étaient les interactions O1,4-H1. Sur la Figure 6.2, on retrouve les fonctions de distribution radiale O1,4-H1 et O1,4-H8 pour le liquide ionique (LI) et le liquide ionique biredox (LIB). Les hydrogènes H1 et H8 correspondent au même hydrogène mais avec des noms différents pour le cation BMIM$^+$ (H1) et pour le cation TEMPOmIM$^+$ (H8). On observe des intensités et des positions similaires pour les deux systèmes : on a donc peu d'effets de la fonctionnalisation sur les interactions entre les groupements TFSI et BMIM. Sur la Figure 6.3 sont présentés les facteurs de structure entre les anions pour le liquide ionique pur et pour le liquide ionique

biredox pur. Les petites valeurs de q sont caractérisées par les interactions à longue portée. En comparant les résultats obtenus pour le liquide ionique et le liquide ionique biredox on voit que la fonctionnalisation aboutit à des interactions à plus longue portée, puisque le pic du facteur de structure se trouve à une valeur de q plus petite dans le cas du LIB. Le stacking, qui avait déjà été observé précedemment pour les anions AQTFSI$^-$, peut être responsable de ces interactions à longue portée. Cependant, il est aussi possible que cet effet soit observé car la taille des ions est plus importante.

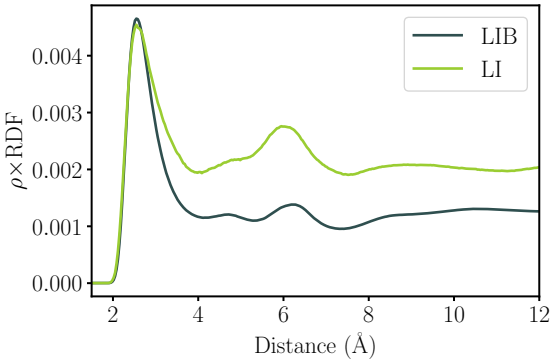


FIGURE 6.2 – RDFs, corrigées par la densité numérique ρ de l'atome observé, O1,4-H1 et O1,4-H8 pour le liquide ionique (LI) et le liquide ionique biredox (LIB). Il est à noter que les noms des atomes sont différents pour BMIM$^+$ et TEMPOmIM$^+$, mais les hydrogènes H1 et H8 correspondent au même atome.

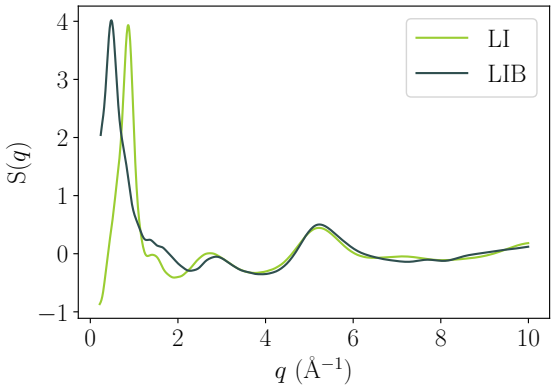


FIGURE 6.3 – Facteurs de structure des anions TFSI$^-$ du liquide ionique (LI) et des anions AQTFSI$^-$ du liquide ionique biredox (LIB).

On a vu au Chapitre 5 que dépendamment du solvant ou du contre-ion on peut avoir plusieurs orientations du groupement TFSI (greffé à AQ ou libre). Dans certains cas, notamment si le contre-ion est Li$^+$ ou si le solvant est BMIMTFSI, il est possible de contraindre ce groupement. L'orientation du groupement, ainsi que sa liberté conformationnelle, joue un rôle important au sein du liquide ionique puisqu'il a été montré que la conformation de l'anion TFSI change les propriétés du liquide ionique. En particulier, la liberté conformationnelle permet d'abaisser la température de fusion et la viscosité [109]. Pour l'anion TFSI$^-$, on a principalement deux conformations, cis et trans, qui

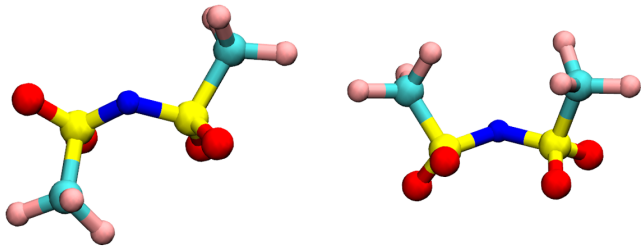


FIGURE 6.4 – Représentation des conformations trans (à gauche) et cis (à droite) de l'anion $TFSI^-$.

sont illustrées sur la Figure 6.4. La configuration cis correspond à un pseudo angle dièdre C1 - S1 - S2 - C2 compris entre 0° et 60°. Pour la conformation trans, l'angle dièdre est compris entre 120° et 180°. La valeur du pseudo angle dièdre C1 - S1 - S2 - C2 dépend principalement de deux contributions :

- Une contribution purement énergétique, qui dépend des paramètres intramoléculaires. Cette contribution est accessible via la simulation de l'anion $TFSI^-$ seul en phase gaz.

- Une contribution due à l'arrangement des paires d'ions, ici la paire d'ion $TFSI^-$, $BMIM^+$ ou $AQTFSI^-$,$TEMPOmIM^+$, accessible via la simulation de la paire d'ions en phase gaz.

Quatre simulations de 50 ns en phase gaz ont donc été effectuées : une pour l'anion $TFSI^-$, une pour l'anion $AQTFSI^-$, une pour la paire d'ion $BMIM^+$,$TFSI^-$ et enfin une pour la paire d'ions $TEMPOmIM^+$,$AQTFSI^-$. La Figure 6.5 présente une comparaison des distributions de l'angle dièdre C1 - S1 - S2 - C2 pour le liquide ionique et le liquide ionique biredox en phase liquide, et pour les anions et les paires d'ions en phase gaz. Pour le liquide ionique pur, la conformation cis est très largement majoritaire, avec un ratio cis/trans égal à 96/4, alors que pour le biredox pur on trouve un mélange de conformations cis et trans (ici, le ratio est 60/40). Le résultat pour le liquide ionique pur est différent de celui observé par McDaniel et *al.* [103] qui reporte un ratio cis/trans de 70/20. Cependant, pour le champ de force de l'anion $TFSI^-$, seul les paramètres intermoléculaires du champ de force de McDaniel ont été pris, les paramètres intramoléculaires venant des champs de force de Padua et *al.* [100, 101].

On obtient donc des résultats très différents concernant la liberté conformationnelle de TFSI dans le cas du liquide ionique et dans le cas du biredox. On va donc s'intéresser aux deux contributions précédemment évoquées afin de mieux comprendre ces différences. Concernant l'anion en phase gaz, qui montre l'impact des paramètres intramoléculaires, la conformation trans est plus stable dans les deux cas. On obtient des pourcentages de conformations trans de 64% et 92% respectivement pour le liquide ionique et pour le liquide ionique biredox. Ici, McDaniel obtient un ratio cis/trans de 20/70 [103], ce qui est proche des résultats que nous obtenons. Si l'on s'intéresse maintenant à la paire d'ions en phase gaz, on observe des résultats très différents pour les deux systèmes : le liquide ionique pur à une conformation 100% cis alors que le liquide ionique biredox à une conformation 100%

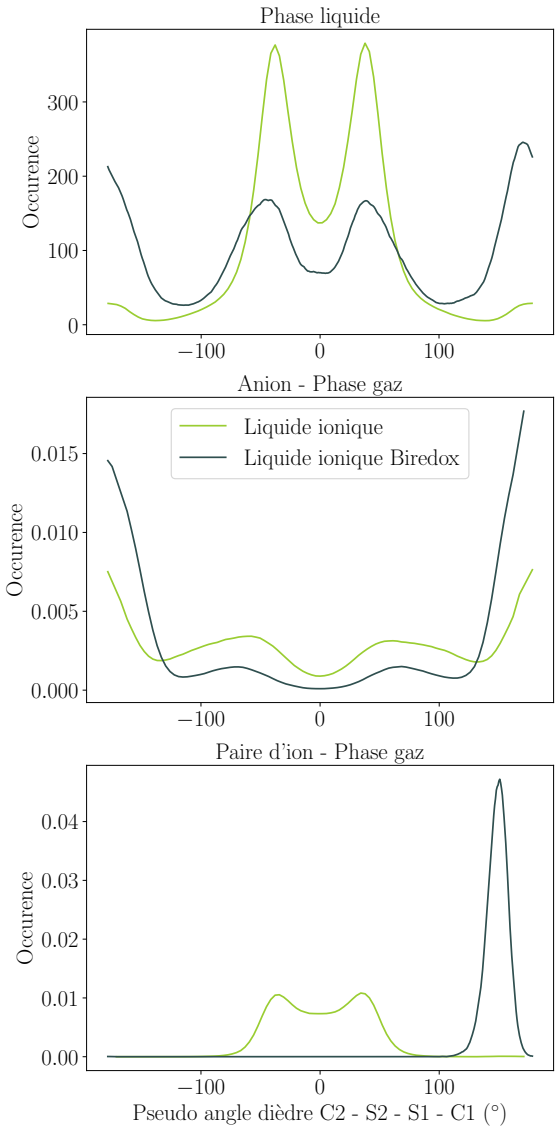


FIGURE 6.5 – Distributions de l'angle dièdre C1-S1-S2-C2 pour le liquide ionique et le liquide ionique biredox en phase liquide et pour l'anion et la paire d'ion en phase gaz.

trans. Les paires d'ions pour le biredox et le liquide ionique sont illustrées en Figure 6.6.

Si l'on récapitule les précédents résultats, pour le liquide ionique on a une population très proche de la paire d'ion en phase gaz. On peut donc dire que c'est la contribution due à l'arrangement des molécules qui prédomine sur l'énergie intramoléculaire de l'anion. Pour le liquide ionique biredox, les deux contributions entrent en compétition, et on a donc un résultat pour la phase liquide qui est intermédiaire. De plus, une autre interaction entre en compte pour le biredox : le stacking entre les groupements anthraquinones, qui complexifie les interactions entre les anions et les cations.

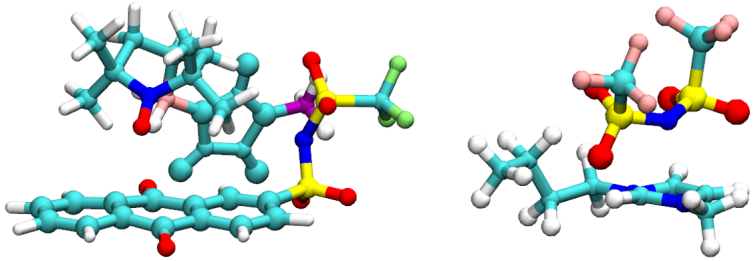


FIGURE 6.6 – Représentation des paires d'ions en phase gaz pour le liquide ionique biredox (à gauche) et pour le liquide ionique BMIMTFSI (à droite).

6.2.2 Stacking des anions AQTFSI$^-$

Le stacking entre les groupements anthraquinones, observé pour un petit nombre de molécule d'AQTFSI$^-$ dans le Chapitre 5, a aussi été mis en évidence pour le liquide ionique biredox pur. Les interactions de stacking ont été quantifiées de la même manière que précédemment, et la carte de stacking pour le liquide ionique biredox pur se trouve en Figure 6.7.

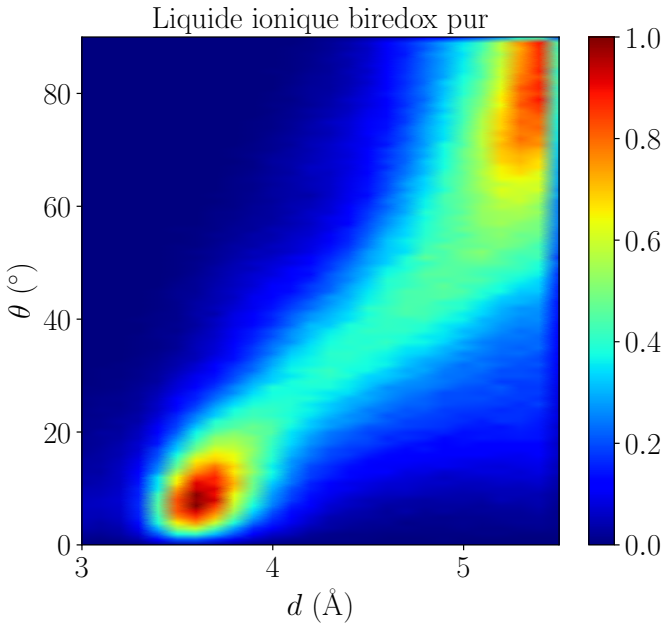


FIGURE 6.7 – Carte de stacking pour le liquide ionique biredox pur montrant l'angle θ en fonction de la distance d entre chaque groupement anthraquinone. L'échelle de couleur de la carte correspond à la probabilité de trouver un couple d'ions AQTFSI$^-$ à une certaine distance et avec un certain angle.

Contrairement aux cartes obtenues précédemment, on observe très peu de délimitation entre les différents types de stacking *Sandwich*, *Parallel displaced* et *T-shaped*. A l'inverse, on a des interactions presque continues de 3,5 à 5,5 Å et de 5° à 90°. Cela est dû aux très

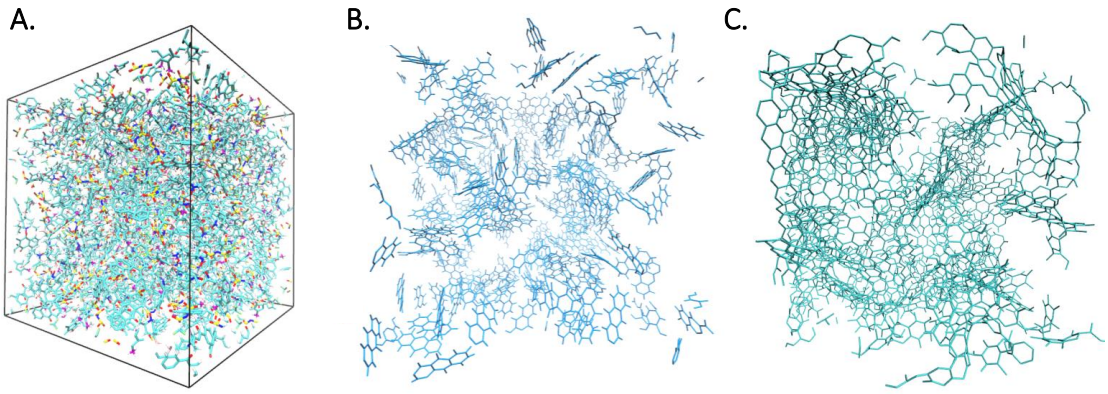


FIGURE 6.8 – A. Représentation de la boîte de simulation contenant le liquide ionique biredox pur. B. Représentation de la structure formée par les anions du liquide ionique biredox. C. Structure du carbone nanoporeux CDC-800.

nombreuses interactions entre les anthraquinones, qui sont proches les unes des autres au sein du liquide ionique biredox pur. Sur les Figures 6.8A et 6.8B, la même boîte de simulation est représentée. La première correspond à la boîte de simulation avec les cations et les anions du liquide ionique biredox qui sont représentés alors que pour la deuxième, seuls les fonctions AQ des anions $AQTFSI^-$ sont visibles. On remarque que les anthraquinones forment entre-elles une structure très complexe, semblable à une structure poreuse. On peut en effet comparer cette structure à celle présentée sur la Figure 6.8C qui correspond à la structure d'un carbone poreux, le CDC-800, et on observe bien une structure visuellement assez similaire.

Puisque la structure des anions du liquide ionique biredox ressemble à une structure poreuse, l'idée a ensuite été d'utiliser les mêmes outils que ceux utilisés pour caractériser ce type de structure, notamment la distribution de tailles de pores. Pour ce faire nous avons utilisé le logiciel Zeo++ [110, 111], qui est dédié à l'analyse des matériaux poreux cristallins. Le calcul de la distribution de tailles de pores se fait en deux étapes. Premièrement, le logiciel détermine le volume accessible du pore à l'aide d'un pavage de Voronoï et en utilisant une sonde dont on doit définir le rayon. On attribue à chaque atome un certain rayon, puis grâce à une analyse de Voronoï, on peut définir l'espace pris par les atomes et l'espace vide (donc accessible). Pour la seconde étape, une procédure d'échantillonnage Monte Carlo est utilisé pour intégrer le volume. La distribution de tailles de pores apporte des informations sur la fraction d'espace vide correspondant à une certaine taille de pore.

Dix configurations représentatives de la structure des anions du liquide ionique biredox pur ont été prises, soit environ 1 configuration par ns de simulation. Pour ce faire, nous avons choisi des configurations et retiré les cations pour ne laisser que les anions dans la boîte de simulation. Nous avons utilisé une sonde de 1,2 Å, comparable à une molécule d'eau et 50000 pas pour la procédure Monte Carlo. Le résultat obtenu pour le biredox est comparé à différents carbones poreux utilisés lors des expériences (voir la Partie 1.4) en Figure 6.9. La longueur caractéristique de la structure formée par les anions du liquide ionique biredox est d'environ 7 Å. Cette valeur est similaire à la distribution de tailles

de pores du carbone YP50, et plus faible que les distributions de tailles de pores des carbones poreux PICA et rGO. Expérimentalement, les courbes de voltammétrie cyclique utilisant ces différents matériaux d'électrodes montraient des résultats différents pour les trois carbones PICA, YP50 et rGO [31]. Pour PICA et rGO, on observait une augmentation de la capacitance lorsque l'on ajoutait du liquide ionique biredox dans l'électrolyte. Cette augmentation n'était cependant pas présente lorsque le matériau d'électrode était YP50. Cela s'expliquait par le fait que les ions du liquide ionique biredox ne pouvaient pas entrer dans les micropores du carbone YP50. Ici, on observe très clairement que les tailles de pores de YP50 sont similaires à la longueur caractéristique de la structure des anions du liquide ionique biredox. De ce fait, si les interactions de stacking entre les anions sont fortes, il est peu probable de perdre cette interaction au profit du confinement au sein des pores du carbone YP50. Au contraire, pour les carbones PICA et rGO, puisque les tailles de pores sont plus grandes, la structure des anions du liquide ionique biredox peut donc se retrouver au sein même des porosités.

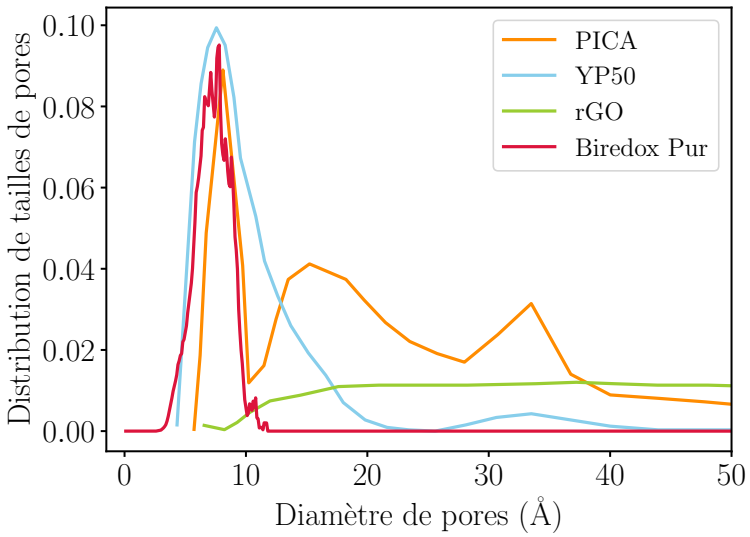


FIGURE 6.9 – Comparaison des distributions de tailles de pores pour les anions du liquide ionique biredox (rouge), et les carbones poreux PICA (orange), YP50 (bleu) et rGO (vert). Les valeurs selon y sont arbitraires puisque la distribution de tailles de pores calculée correspond à une occurence et n'a donc pas d'unité.

Ce résultat est important puisqu'il pourrait expliquer l'augmentation de la capacitance lors de l'utilisation du liquide ionique biredox au sein de supercondensateurs. En effet, la structure percolante créée par les anions du liquide ionique peut être à l'origine de la rétention de ces molécules dans les pores et de ce fait de la création d'un réseau ionique supramoléculaire à l'intérieur des porosités du matériau d'électrodes. Bien que ce liquide ne soit pas à proprement parler poreux, on peut tout de même faire un parallèle avec les liquides ioniques poreux. Ces liquides, préparés à partir de réseaux métallo-organiques (metal-organic frameworks en anglais, MOF) et de liquide ionique, peuvent notamment être utilisés pour la capture du CO_2. Il a par exemple été montré que les liquides ioniques poreux permettaient une meilleure adsorption du gaz que les liquides ioniques [112].

De ce fait, de la même manière que le liquide ionique entre dans les pores des MOFs pour créer un liquide ionique poreux, on peut imaginer que les anions $AQTFSI^-$ entrent dans les porosités du carbone pour former un réseau. Afin de s'assurer que le stacking est présent au sein des porosités, nous avons simulé le liquide ionique biredox confiné entre deux électrodes de graphène afin d'imiter un des pores de l'électrode. Puisque l'électrode la plus utilisée lors des expériences était PICA, nous avons choisi cette dernière. Quatre tailles de pores ont été prises à partir de la distribution de tailles de pores de PICA : 16, 20, 30 et 35 Å.

6.3 Propriétés du Liquide Ionique Biredox pur confiné

Pour simuler le liquide ionique biredox pur confiné pour les quatre tailles de pores choisies, ce dernier a été placé entre deux plaques de graphène (correspondant à une seule couche de carbone). La taille du système selon z a déterminé le nombre de molécules biredox confiné au sein de chaque pore. On a respectivement 25, 31, 46 et 54 molécules TEMPOmIM-AQTFSI pour les pores de 16, 20, 30 et 35 Å. Par la suite, ces quatre systèmes seront respectivement appelés P16, P20, P30 et P35. Pour toutes les simulations, le temps de production est de 15 ns. Afin d'imiter le comportement confiné au sein d'un pore, une différence de potentiel de 0 V a été appliquée entre les deux plaques de graphène, c'est-à-dire qu'elles sont au même potentiel. Nous verrons dans un premier temps l'effet du confinement sur le stacking, puis nous nous intéresserons aux réactions d'oxydoréduction du liquide ionique biredox.

6.3.1 Stacking dans un environnement confiné

Comme précédemment pour le liquide ionique biredox pur, des cartes de stacking ont été calculées pour le liquide ionique biredox confiné dans les quatre pores. Ces cartes sont présentées sur la Figure 6.10. Peu importe la taille du pore, on observe des interactions de stacking entre les anthraquinones. Cependant, ces interactions sont différentes dépendamment de la taille du pore. Pour le système P16 par exemple, on observe principalement deux zones : une à petite distance (autour de 4 Å) et une à plus grande distance (5 Å). Alors que dans le cas des systèmes P30 et P35 on observe plutôt un stacking « continu », allant de 3,5 Å à 5,5 Å et de 0° à 90°, comme c'était le cas pour le liquide ionique biredox pur bulk. De plus, on peut remarquer que les AQs sont plus proches les unes des autres pour les systèmes P30 et P35 que pour les systèmes P16 et P20.

Sur la Figure 6.11, on peut observer les quatre systèmes. Les quatre boîtes en haut montrent le liquide ionique biredox confiné pour les quatre tailles de pores et les quatre boîtes du bas montrent les mêmes boîtes mais les cations ont été enlevés. On peut observer l'arrangement des groupements anthraquinones entre les deux plans de graphène. Bien que certains anions soient adsorbés à la surface du graphène, on conserve tout de même le stacking entre les groupements. On peut donc conclure sur le fait qu'on retrouve la structure percolante lorsque l'on confine le liquide ionique biredox.

Par la suite, nous allons nous focaliser sur les réactions d'oxydation et de réduction des ions du liquide ionique biredox. Pour cette analyse, le système P35 a été choisi puisque dans ce système les électrodes de graphène sont plutôt séparées.

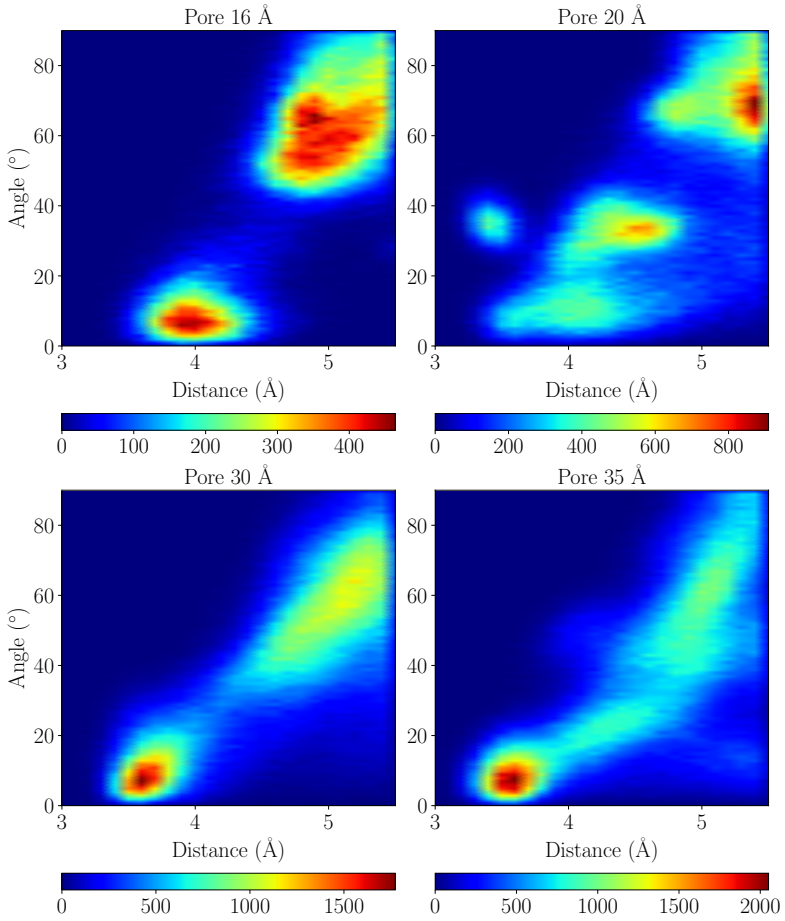


FIGURE 6.10 – Cartes de stacking montrant l'angle θ en fonction de la distance d entre chaque anthraquinone pour les systèmes P16, P20, P30 et P35. L'échelle de couleur de la carte correspond à l'occurence de tous les couples d'ions $AQTFSI^-$.

6.3.2 Réaction d'oxydoréduction à l'interface

On va ici considérer les deux demi-réactions d'oxydoréduction suivantes :

$$AQTFSI^- + 2e^- \rightarrow AQTFSI^{3-}$$

$$2\ TEMPOmIM^+ \rightarrow 2\ TEMPOmIM^{2+} + 2e^-$$

Ces deux demi-réactions ont lieu simultanément, aux deux électrodes : on a d'un côté la réduction d'$AQTFSI^-$ et de l'autre l'oxydation de $TEMPOmIM^+$. Expérimentalement, on sait que lorsque l'on applique une différence de potentiel de 1,5 V, on se place au point correspondant à l'équilibre pour ces deux demi-réactions [31]. Autrement dit, pour une différence de potentiel de 1,5 V, les deux espèces de chaque couple redox sont stables et on a autant de chance d'avoir $AQTFSI^-$ et 2 $TEMPOmIM^+$, que d'avoir $AQTFSI^{3-}$ et 2 $TEMPOmIM^{2+}$. A ce potentiel, l'énergie libre de la réaction $AQTFSI^- + 2\ TEMPOmIM^+ \rightarrow AQTFSI^{3-} + 2\ TEMPOmIM^{2+}$ est donc nulle.

Pour cette analyse, nous avons choisi 15 configurations représentatives du système P35, à partir de la trajectoire à 0 V. Pour les 15 configurations, des différences de po-

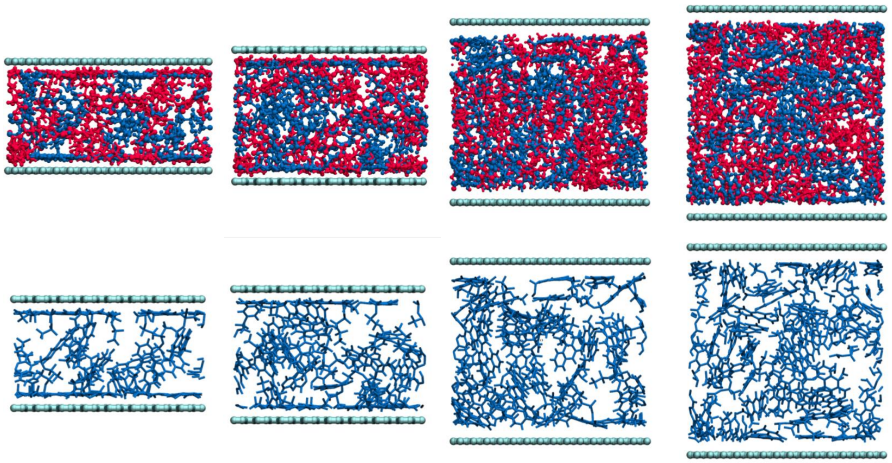


FIGURE 6.11 – Panneau supérieur : Boîtes de simulation des systèmes P16, P20, P30 et P35 contenant les cations $TEMPOmIM^+$ (en rouge) et les anions $AQTFSI^-$ (en bleu). Panneau inférieur : Mêmes boîtes de simulation mais pour lesquelles les cations ont été enlevés pour ne laisser que les anions $AQTFSI^-$.

tentiel de 0, 1, 1,5 et 2 V ont été appliquées aux électrodes. L'électrode de gauche est portée à un potentiel négatif et l'électrode de droite à un potentiel positif. Sur chacune de ces configurations, nous avons regardé tous les anions $AQTFSI^-$ se trouvant à une distance inférieure à 7 Å de l'électrode de gauche et tous les cations $TEMPOmIM^+$ se trouvant à une distance inférieure à 7 Å de l'électrode de droite. Pour chaque configuration nous avons ensuite formé des combinaisons comprenant un anion et deux cations parmi les ions se trouvant au voisinage des électrodes. Puis pour chaque combinaison, l'anion $AQTFSI^-$ a été changé en $AQTFSI^{3-}$ et les deux cations $TEMPOmIM^+$ ont été changés en $TEMPOmIM^{2+}$. Nous pouvons ensuite calculer la différence d'énergie entre les produits (lorsque l'on a 1 $AQTFSI^{3-}$ et 2 $TEMPOmIM^{2+}$) et les réactifs (lorsque l'on a 1 $AQTFSI^-$ et 2 $TEMPOmIM^+$) pour les différents potentiels appliqués. La moyenne des énergies de toutes les combinaisons de toutes les configurations (ΔE) pour chaque différence de potentiel est reportée sur la première ligne du Tableau 6.1.

	0 V	1 V	1,5 V	2 V
ΔE	-2,96	-4,15	-4,75	-5,35
$\Delta E_{\text{corr_pot}}$	-2,96	-4,96	-5,97	-6,97
$\Delta E_{\text{corr_ref}}$	3,0	1,0	0,0	-1,0

TABLEAU 6.1 – Énergies moyennes, ΔE, énergies moyennes corrigées par la contribution due à l'application d'un potentiel, $\Delta E_{\text{corr_pot}}$, et énergies moyennes avec un potentiel de référence de 1,5 V, $\Delta E_{\text{corr_ref}}$, pour toutes les combinaisons des 15 configurations, et pour les différences de potentiels de 0, 1, 1,5 et 2 V. Les énergies sont en eV.

Dans la Partie 2.6, nous avions déjà discuté le fait que lorsqu'une différence de potentiel non nulle est appliquée entre les électrodes, une contribution supplémentaire doit être ajoutée afin de prendre en compte le transfert de la charge à l'électrode. Cette

contribution vient du fait que lors du transfert de la charge, la charge totale δq est en fait transférée aux deux électrodes, dans des proportions qui dépendant de la position de l'ion considéré par rapport aux électrodes. Le calcul de cette contribution est vu plus en détails dans la partie suivante (6.4). Ici, on a un transfert $\pm 2e^-$ à chaque électrode. Peu importe le potentiel appliqué, la charge transférée à l'électrode de gauche lors de la réaction $AQTFSI^- + 2\ TEMPOmIM^+ \rightarrow AQTFSI^{3-} + 2\ TEMPOmIM^{2+}$ est de -1,19 (elle est de +1,19 pour l'électrode de droite), soit une différence de -0,81e^- par rapport à la charge totale de -2. La correction est ici de -0,81×$\Delta\Psi$, avec $\Delta\Psi$ la différence de potentiel appliquée. Les valeurs des énergies corrigées ($\Delta E_{\text{corr_pot}}$) se trouvent sur la deuxième ligne du Tableau 6.1.

Lors des expériences, la différence de potentiel est calculée par rapport à une électrode de référence. Or, en DM classique, nous n'avons pas d'électrode de référence. On va donc prendre la référence de manière arbitraire. Puisque l'on sait qu'expérimentalement à 1,5 V, l'énergie libre de réaction est nulle alors on va fixer l'énergie libre calculée à 1,5 V égale à 0. Pour ce faire, on va retrancher la valeur de $\Delta E_{\text{corr_pot}}$ à 1,5 V, soit -5,95 eV, à toutes les valeurs de $\Delta E_{\text{corr_pot}}$ calculées. On se retrouve respectivement avec des énergies de 3,01, 1,01, 0,0 et -1,0 eV pour les différences de potentiel appliquées de 0, 1, 1,5 et 2 V pour $\Delta E_{\text{corr_ref}}$, les énergies corrigées par la référence à 1,5 V. Ces valeurs de $\Delta E_{\text{corr_ref}}$ correspondent exactement à 2×$\Delta\Delta\Psi$, avec $\Delta\Delta\Psi$ la différence entre 1,5 V et le potentiel appliqué. Par exemple, on trouve une valeur de 3,01 eV pour la simulation à 0 V, ce qui correspond à 2×(1,5-0).

En prenant la valeur de 1,5 V comme référence on est à présent en mesure de déterminer si la réaction sera favorable ou non. Cependant, une étude plus approfondie des différentes combinaisons peut être envisagée. En effet, nous avons regardé des valeurs moyennes sur toutes les molécules se trouvant à une distance inférieure à 7Å des électrodes, ce qui représente un nombre important de molécules. Pour les 15 configurations, on obtient en tout plus de 25000 combinaisons avec un anion et deux cations. Sur ces 25000 combinaisons, certaines ont des énergies plus basses que d'autres et ces différences n'ont pas encore été expliquées. En plus du potentiel appliqué, d'autres effets peuvent entrer en compte, comme la distance à l'électrode ou encore la solvatation de l'ion considéré.

6.4 Liquide Ionique Biredox au sein d'un supercondensateur

Dans cette partie, nous allons nous intéresser au comportement du liquide ionique biredox au sein d'un supercondensateur. Le système étudié est composé de 10 paires d'ions $TEMPOmIM^+AQTFSI^-$, de 50 molécules de liquide ionique $BMIM^+TFSI^-$ et de 1624 molécules d'ACN. L'électrolyte est ensuite placé entre deux électrodes de graphite (correspondant à 3 plans de graphène), comme illustré sur la Figure 6.12. Ce système, qu'on appelera par la suite $|LIB|_{10}$ a été simulé à trois différences de potentiel : 0, 1, et 2 V. Le potentiel appliqué à l'électrode de gauche est négatif, et celui appliqué à l'électrode de droite est positif. Par exemple, pour une différence de potentiel de 1 V, cela veut dire que l'électrode de gauche est à -0,5 V et que l'électrode de droite est à 0,5 V. Dans un premier temps nous verrons la structure du liquide ionique biredox à l'interface, et l'effet de la fonctionnalisation sur l'orientation des molécules aux électrodes. Nous aborderons

ensuite les propriétés électrochimiques de ce système, et verrons les paramètres influençant ces propriétés, à savoir la distance par rapport à l'électrode et le potentiel appliqué à l'électrode.

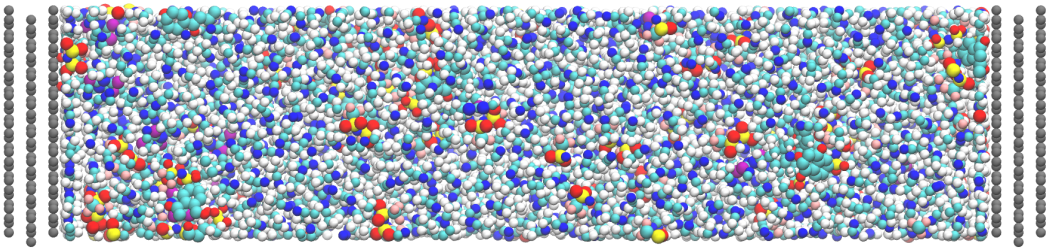


FIGURE 6.12 – Représentation du système $|\text{LIB}|_{10}$ étudié dans cette partie. L'électrolyte est placé entre deux électrodes de graphite (en gris).

6.4.1 Structure à l'interface

Avant de regarder plus en détail la structure des différentes espèces à l'interface, on peut s'intéresser au nombre de molécules adsorbées à chaque électrode. Dans le Tableau 6.2 sont indiqués les nombres moyens d'ions $AQTFSI^-$, $TFSI^-$, $TEMPOmIM^+$, et $BMIM^+$ à une distance de 7 Å des deux électrodes (ce qui correspond à la première couche au voisinage de l'électrode), pour les trois simulations (à 0, 1 et 2 V). Peu importe le potentiel appliqué à l'électrode, le nombre d'ions à l'électrode de gauche et à l'électrode de droite n'est pas égal : les charges des ions ne sont pas compensées. Par exemple, à 0 V, on trouve en moyenne 3,2 anions ($AQTFSI^-$ + $TFSI^-$) contre 4,5 cations ($TEMPOmIM^+$ + $BMIM^+$) à l'électrode de gauche, soit une charge de 1,3 e^-. A l'électrode de droite, cette charge est de -1,9 e. Sans compter les molécules d'acétonitrile au voisinage de l'électrode, on trouve alors une différence de 0,6 e entre les deux électrodes.

	$AQTFSI^-$	$TFSI^-$	$TEMPOmIM^+$	$BMIM^+$
0V, gauche	***	3,2	2,0	2,5
0V, droite	2,0	4,8	***	4,9
1V, gauche	***	3,8	2,3	3,9
1V, droite	2,0	4,3	***	5,3
2V, gauche	***	3,8	2,2	2,9
2V, droite	3,0	3,4	***	5,7

TABLEAU 6.2 – Nombre d'ions $AQTFSI^-$, $TFSI^-$, $TEMPOmIM^+$ et $BMIM^+$ situés à une distance inférieure à 7 Å de l'électrode gauche et de l'électrode droite pour les trois différences de potentiel appliquées.

De plus, pour la simulation à 0 V, on est censé avoir une charge totale moyenne sur chaque électrode égale à 0. En effet, lorsque le potentiel appliqué est nul, les deux électrodes sont équivalentes. Il n'y a donc aucune raison pour que les charges des deux électrodes soient différentes en moyenne, et qu'on observe une adsorption préférentielle. Cependant, nous trouvons pour ce système une charge de ±0,55 e par électrode à 0 V, comme illustré

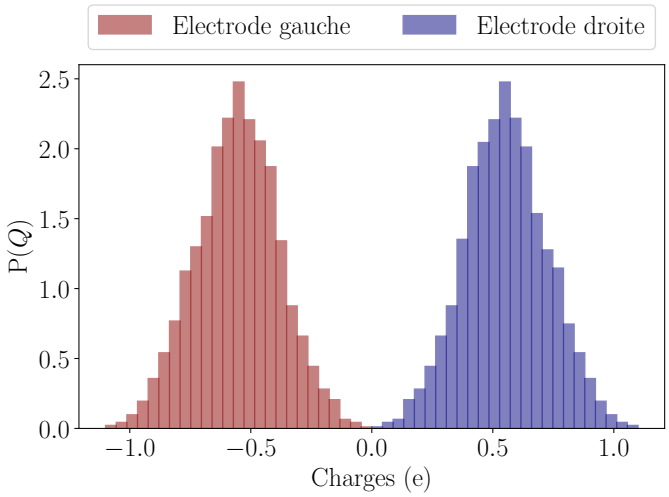


FIGURE 6.13 – Distribution de probabilité de la charge totale sur l'électrode de gauche et sur l'électrode de droite pour le système $|\text{LIB}|_{10}$ et pour une différence de potentiel de 0 V.

par les distributions de probabilité de charges sur les deux électrodes en Figure 6.13. Les charges sur les deux électrodes ont néanmoins la même valeur, mais sont de signe opposés puisque nous appliquons la condition d'électroneutralité à notre système. Le fait qu'à 0 V la charge de l'électrode ne soit pas nulle en moyenne signifie que l'échantillonnage du système n'est pas parfait. L'équilibration des charges des électrodes est un processus qui peut prendre beaucoup de temps. Il est néanmoins possible d'avoir des informations sur la structure à l'interface.

Une fois que l'on a identifié les espèces adsorbées, on peut s'intéresser à leur structure à l'interface et notamment voir l'effet de la fonctionnalisation. En particulier, on peut regarder l'orientation des quatre espèces TEMPOmIM$^+$, AQTFSI$^-$, BMIM$^+$ et TFSI$^-$ par rapport à l'électrode. Pour ce faire, on doit définir les angles que l'on va considérer. Pour les anions TFSI$^-$ et AQTFSI$^-$, on va s'intéresser à l'angle formé entre le vecteur soufre-soufre $\mathbf{n}_{S-S}$ et la projection du vecteur normal $\mathbf{n}_{elec}$ au plan de l'électrode (voir Figure 6.14A). Pour les cations BMIM$^+$ et TEMPOmIM$^+$, on va regarder l'angle entre le vecteur normal au plan du cycle imidazolium de la molécule $\mathbf{n}_{plancation}$ et le vecteur normal au plan de l'électrode $\mathbf{n}_{elec}$ (voir Figure 6.14B). Les angles pour chaque différence de potentiel appliquée et pour les quatre espèces sont tracés sur la Figure 6.15.

On remarque qu'on a un fort effet de la fonctionnalisation, notamment pour le cation BMIM$^+$. Lorsqu'il n'est pas fonctionnalisé, le cycle du cation BMIM$^+$ se place parallèlement à l'électrode, comme illustré sur la Figure 6.16D. Lorsque ce cation est fonctionnalisé (TEMPOmIM$^+$) alors le cycle devient perpendiculaire à l'électrode. Cela est dû au fait que la partie redox du cation est plus attirée par l'électrode (voir Figure 6.16C). Un effet similaire est observé pour l'anion. Comme illustré sur les Figures 6.16A et 6.16B, les anions TFSI$^-$ et AQTFSI$^-$ ont des orientations différentes. Le groupement anthraquinone, de part sa géométrie, se place de manière parallèle à l'électrode, ce qui a pour effet de modifier l'angle entre le groupement TFSI et l'électrode. On peut noter que ces effets de

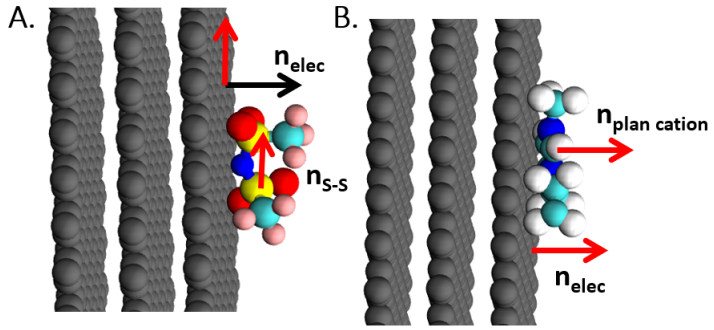


FIGURE 6.14 – Schéma explicatif pour le calcul des angles entre les ions du système $|\text{LIB}|_{10}$ et l'électrode. (A) Pour le groupement TFSI, (B) pour le groupement BMIM.

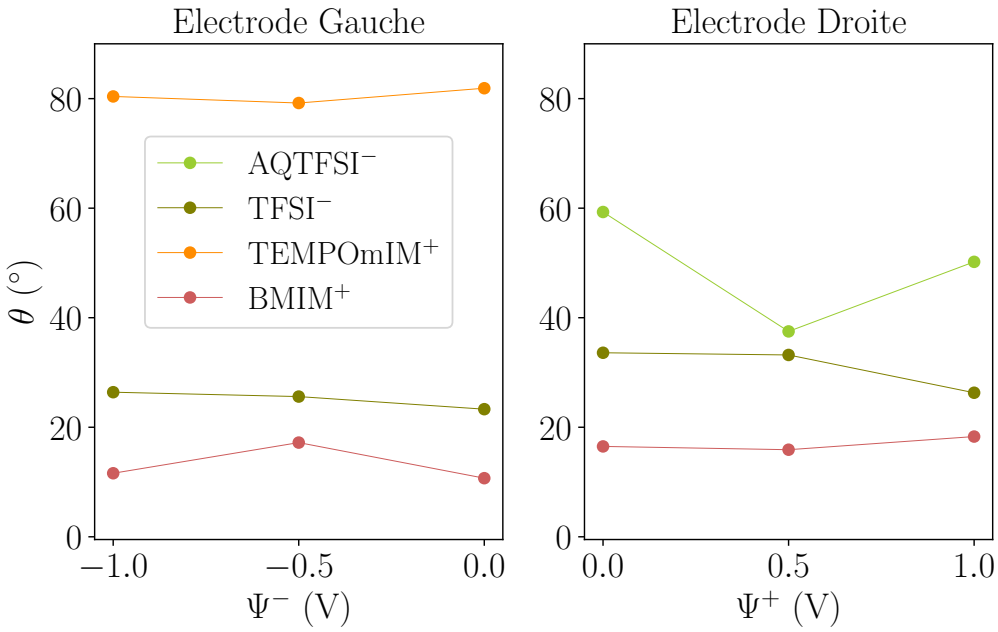


FIGURE 6.15 – Valeurs des angles entre les ions AQTFSI$^-$, TFSI$^-$, TEMPOmIM$^+$ et BMIM$^+$ et les électrodes de gauche et de droite pour les différents potentiels appliqués aux électrodes.

changements d'orientations à l'interface ne dépendent pas du potentiel appliqué.

La fonctionnalisation a donc pour effet de changer l'adsorption aux électrodes. Lorsque l'on fonctionnalise les ions TFSI$^-$ et BMIM$^+$ par les groupements AQ et TEMPO, alors on observe une adsorption préférentielle des groupements redox, au détriment des groupements liquide ionique. La forme plane de l'anthraquinone peut être une piste pour expliquer son affinité avec le graphite, puisque l'on a un arrangement des molécules à l'interface efficace. Cela n'est cependant pas le cas pour le groupement TEMPO. Une autre possibilité peut être que les groupements polaires C=O de l'anthraquinone et N=O de TEMPO fassent une interaction particulière avec les charges sur les électrodes.

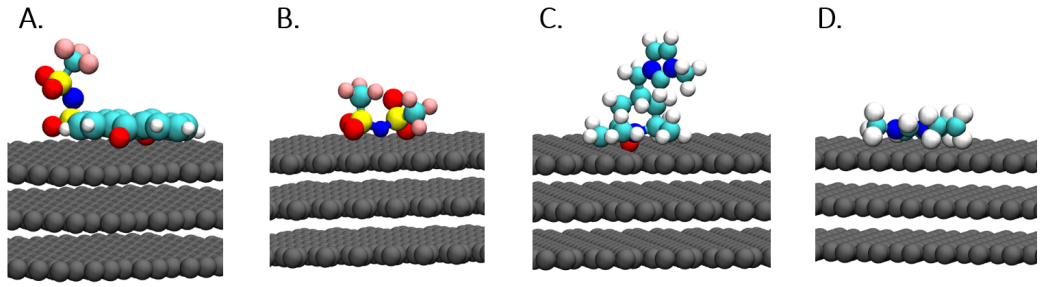


FIGURE 6.16 – Représentation des ions AQTFSI$^-$ (A), TFSI$^-$ (B), TEMPOmIM$^+$ (C) et BMIM$^+$ (D) adsorbés à l'interface avec l'électrode. La fonctionnalisation a pour effet de modifier l'orientation de la partie liquide ionique.

6.4.2 Propriétés électrochimiques

6.4.2.1 Effet de la distance par rapport à l'électrode

Comme dans le Chapitre 5, on va s'intéresser ici à la demi-réaction redox entre AQTFSI$^-$ et AQTFSI^{3-}. A partir de la simulation du système $|\text{LIB}|_{10}$, nous pouvons calculer le *Vertical Energy Gap* (ΔE) de la réaction de réduction :

$$\text{AQTFSI}^- + 2e^- \rightarrow \text{AQTFSI}^{3-}$$

Pour cela, il suffit de regarder la différence d'énergie lorsque l'on remplace un des ions AQTFSI$^-$ par un ion AQTFSI^{3-} sur les configurations de la simulation du système $|\text{LIB}|_{10}$. Cette différence d'énergie peut être calculée pour chaque ion AQTFSI$^-$ présent dans la boîte de simulation. Les valeurs trouvées à 0 V pour les dix ions sont présentés sur la Figure 6.17, dans laquelle les ΔE individuels, c'est-à-dire pour chaque configuration du système $|\text{LIB}|_{10}$ et pour chaque ion, sont reportés en fonction de la distance z par rapport à l'électrode. On constate que la valeur de ΔE dépend de la position de l'espèce redox selon l'axe z. On trouve des énergies plus hautes lorsque l'on approche les électrodes et une valeur minimale lorsque l'on est au centre de la boîte. On a un état énergétiquement plus stable au centre de la boîte qu'au niveau des électrodes. Le transfert électronique à l'interface est donc privilégié.

Afin d'avoir plus de détails sur l'effet de la distance sur les propriétés électrochimiques, trois molécules, à différentes positions dans la boîte de simulation ont été choisies : une proche de l'électrode de gauche (M_G), une proche de l'électrode de droite (M_D), et une au milieu de la boîte de simulation (M_C). Pour calculer les ΔE de la réaction d'oxydation, trois simulations ont été effectuées, pour les trois ions M_G, M_D et M_C. Pour ce faire, on remplace l'ion AQTFSI$^-$ choisi par un ion AQTFSI^{3-}, ce qui nous donne un système contenant 10 TEMPOmIM$^+$, 9 AQTFSI$^-$, 1 AQTFSI^{3-}, 50 BMIM$^+$TFSI$^-$ et 1624 ACN. Ces systèmes seront par la suite appelés de manière générale $|\text{LIB}|_9$. Ce système est un système hypothétique puisqu'il est chargé. Cela permet néanmoins d'avoir une idée du transfert électronique à l'électrode pour la réaction d'oxydation. Les résultats des propriétés électrochimiques calculées se trouve dans le Tableau 6.3. Pour chaque ion on peut regarder sa position moyenne selon z dans la simulation initiale ($\bar{d}_{\text{LIB}_{10}}$) et dans la simulation où l'ion est remplacé par AQTFSI^{3-} ($\bar{d}_{\text{LIB}_9}$). L'électrode de gauche se situe en $z = 0$ et

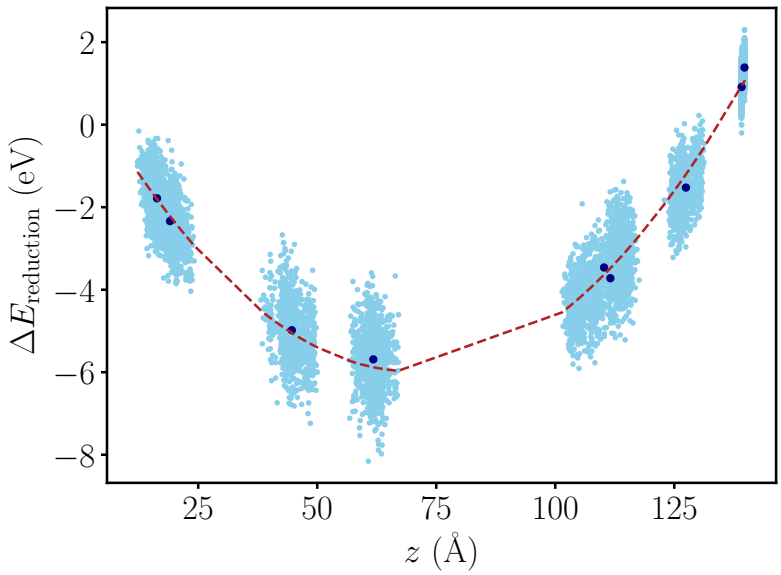


FIGURE 6.17 – *Vertical Energy Gaps* (ΔE) obtenus pour les réactions $AQTFSI^- + 2e^- \rightarrow AQTFSI^{3-}$ pour chaque configuration et pour chacun des ions à différentes positions z dans la boîte de simulation avec une différence de potentiel appliquée de 0 V (représentés en bleu clair). Les points bleus foncés représentent les moyennes pour chaque ion et la courbe rouge correspond à l'ajustement d'une équation polynomiale d'ordre 2.

l'électrode de droite se situe à $z = 142{,}13$ Å. Lorsque le l'on remplace l'ion $AQTFSI^-$ par l'ion $AQTFSI^{3-}$, l'ion se déplace vers l'électrode la plus proche. Cet effet est notamment très marqué pour l'ion M_C pour lequel $z = 44{,}66$ Å en moyenne pour la simulation $|LIB|_{10}$, contre 14,21 Å en moyenne pour la simulation $|LIB|_9$. Ici aussi, on voit que la distance par rapport à l'électrode a un impact sur les propriétés électrochimiques. Plus l'ion se trouve à une distance z proche de l'électrode, plus le VEG (de réduction et/ou d'oxydation) est grand, en valeur absolue. Concernant l'énergie de réorganisation, plus l'ion considéré est proche d'une électrode, plus son énergie de réorganisation est petite. En effet, à l'interface l'ion a une partie qui n'est pas solvaté puisqu'en contact avec l'interface. Cela réduit donc le nombre de molécules à réorienter lors de la réaction d'oxydoréduction, et donc la valeur de λ.

	ΔE_{red} (eV)	ΔE_{ox} (eV)	λ (eV)	$\bar{d}_{\text{LIB}_{10}}$ (Å)	$\bar{d}_{\text{LIB}_9}$ (Å)
M_C	-4,98	7,51	6,25	44,66	14,21
M_G	-2,34	7,26	4,80	19,08	16,62
M_D	1,38	3,74	2,56	139,76	139,78

TABLEAU 6.3 – Tableau présentant les *Vertical Energy Gaps* pour la réduction ΔE_{red} et l'oxydation ΔE_{ox}, les énergies de réorganisations λ ($\lambda_{\text{ox}} = \lambda_{\text{red}}$) ainsi que les distances moyennes au cours des simulations $|LIB|_{10}$ et $|LIB|_9$ pour trois molécules redox M_C, M_G et M_D.

6.4.2.2 Effet du potentiel appliqué

Dans la Partie 2.6, nous avions déjà discuté le fait que lorsqu'une différence de potentiel non nulle est appliquée entre les électrodes, une contribution supplémentaire doit être ajoutée afin de prendre en compte le transfert de la charge à l'électrode. Cette contribution vient du fait que lors du transfert de la charge, la charge totale δq est en fait transférée aux deux électrodes, dans des proportions qui dépendant de la position de l'ion considéré par rapport aux électrodes. Ceci est illustré sur la Figure 6.18 sur laquelle est tracée la valeur de la charge supplémentaire sur les électrodes lors de la réaction d'oxydation $AQTFSI^{3-} \rightarrow AQTFSI^{-} + 2e^{-}$, en fonction de la distance z à l'électrode gauche. On observe que la charge supplémentaire varie linéairement avec la position z de l'ion et que l'on vérifie pour chaque valeur de z que $\delta q^{+}(z) + \delta q^{-}(z) = -2e^{-}$. Dans le cas de la réaction de réduction, on vérifie l'égalité $\delta q^{+}(z) + \delta q^{-}(z) = 2e^{-}$

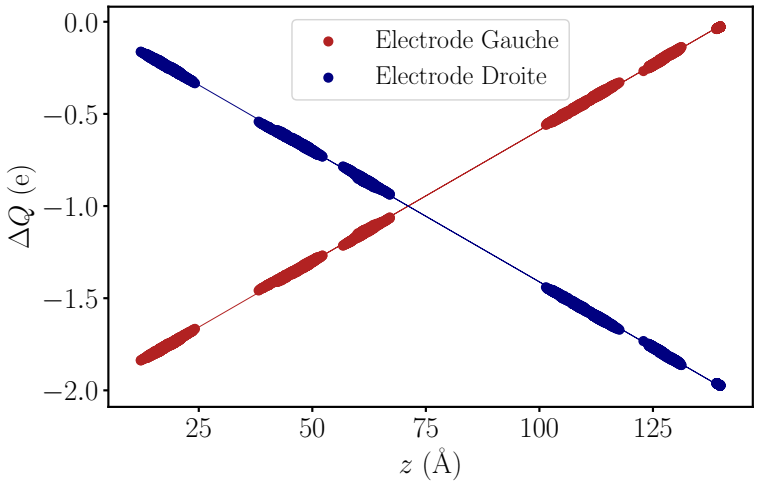


FIGURE 6.18 – Valeur de la charge sur les électrodes gauche et droite en fonction de la distance z de l'espèce par rapport à l'électrode lors du passage de l'ion $AQTFSI^{3-}$ à l'ion $AQTFSI^{-}$.

	ΔG^0	ΔG^0_{corr}	$\Delta\Delta G^0$
M_G (0 V)	3,92	3,92	0,99
M_G (1 V)	3,19	2,93	
M_D (0 V)	2,08	2,08	1,08
M_D (1 V)	0,975	1,005	

TABLEAU 6.4 – Valeurs des énergies libres de réaction non corrigées par la contribution due à l'application d'une différence de potentiel non nulle (ΔG^0) et corrigées par cette contribution (ΔG^0_{corr}) pour M_G et M_D et pour les deux différences de potentiel (0 et 1 V) ainsi que la différence entre les énergies libres à 1 V et à 0 V ($\Delta\Delta G^0$). Tous les résultats sont en eV.

La droite représentant l'évolution de la charge sur l'électrode gauche en fonction de z présente en Figure 6.18 est 0,014z - 2,014. Cela veut dire que lorsque l'on se trouve à la position de l'électrode gauche (en $z = 0$) alors on transfert 2,014e à l'électrode. Pour pouvoir transférer la charge de -2e, il faut être à une distance $z = 1$ Å de l'électrode.

Or, le rayon de van der Waals du carbone étant de 1,7 Å, il est impossible de se trouver à une telle distance de l'électrode. On ne pourra donc jamais transférer la totalité de la charge à une unique électrode. Cependant, plus l'ion est proche de l'électrode plus la charge transférée à l'électrode est proche de la valeur de δq et plus la contribution supplémentaire est faible.
Ici nous allons étudier deux cas de figure : celui où l'ion est proche de l'électrode de gauche (porté à un potentiel négatif) et celui où l'ion est proche de l'électrode de droite (portée à un potentiel positif). On va donc reprendre les molécules M_G et M_D étudiés précédemment. Afin de voir l'effet du potentiel appliqué, les propriétés électrochimiques de ces deux ions seront calculées pour des différences de potentiel de 0 et 1 V.

Pour l'ion M_G se trouvant à l'électrode négative, on va considérer la réaction de réduction $AQTFSI^- + 2e^- \rightarrow AQTFSI^{3-}$ alors que pour l'ion M_D se trouvant à l'électrode positive, on va considérer la réaction d'oxydation $AQTFSI^{3-} \rightarrow AQTFSI^- + 2e^-$. La correction due à l'application d'une différence de potentiel non nulle sera donc négative dans le cas de M_G et positive dans le cas de M_D. Le Tableau 6.4 répertorie les valeurs des énergies libres de réaction corrigées (ΔG^0_{corr}) et non corrigées (ΔG^0) pour M_G et M_D pour les deux différences de potentiel ainsi que la différence entre les énergies libres à 1 V et à 0 V. Comme on a pu le voir précédemment dans le Tableau 6.3, l'ion M_D est plus proche de l'électrode de droite que l'ion M_G de l'électrode de gauche. La contribution supplémentaire due à l'application d'un potentiel est donc plus importante dans le cas de M_G pour lequel on trouve une correction de -0.26 eV (contre 0,03 eV dans le cas de M_D). Que ce soit pour l'ion M_G ou l'ion M_D, l'énergie libre de réaction est toujours plus basse dans le cas où la différence de potentiel appliqué est de 1 V au lieu de 0 V. De plus, la différence entre l'énergie libre de réaction à 1 V et l'énergie libre de réaction à 0 V est environ égale à 1eV. Cette valeur correspond en fait à $\delta q \times \Psi$, soit la charge totale transférée δq multipliée par le potentiel appliqué Ψ à l'électrode considérée. Ceci équivaut à $-2 \times (-0,5)$ dans le cas où la molécule se trouve à l'électrode de gauche et à $2 \times 0,5$ lorsque la molécule se trouve au voisinage de l'électrode de droite. Cette différence avait déjà été calculée dans la littérature [49], mais seulement pour des transferts électronique impliquant un seul électron.

Ce qu'il faut retenir

Au cours de ce chapitre nous nous sommes intéressés au liquide ionique biredox. Dans un premier temps la structure du liquide ionique biredox pur a été étudiée et comparée au liquide ionique non fonctionnalisé. Les principales différences dues à la fonctionnalisation ont pu être mises en évidence. De plus, on observe des fortes interactions entre les anions du LIB dues au stacking des anthraquinones. On crée au sein de la boîte de simulation une structure percolante, semblable à une structure poreuse. La nanostructuration des anions $AQTFSI^-$ est aussi visible lorsque l'on confine le LIB entre deux plans de graphène. Cela laisse donc à penser que c'est cette structure qui serait responsable du doublement de la capacitance observé expérimentalement, ainsi que de la forme complexe des courbes de voltammétrie cyclique.
Pour finir, nous avons étudié les structures à l'interface et les propriétés électrochimiques du liquide ionique biredox et plus particulièrement de l'anion lorsque l'on place le LIB dans un mélange de liquide ionique BMIMTFSI et d'acétonitrile entre deux électrodes de graphite. On remarque des orientations différentes pour le liquide ionique et pour le liquide ionique biredox à l'interface. Il a aussi été mis en évidence que la distance z par rapport à l'électrode et la différence de potentiel appliquée aux électrodes avait une influence sur les propriétés électrochimiques de l'anion $AQTFSI^-$.

Conclusions et Perspectives

Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie par les supercondensateurs, le principal défi est d'augmenter la densité d'énergie sans compromettre la puissance de ces dispositifs. Pour ce faire, on peut envisager plusieurs solutions, en jouant notamment sur l'électrolyte et les matériaux d'électrodes. Au cours de cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'électrolyte.

On sait que l'utilisation d'un électrolyte avec une large fenêtre électrochimique, tel qu'un liquide ionique, permet d'augmenter la tension de fonctionnement et donc la quantité d'énergie stockée. Cependant, cela reste dans de nombreux cas peu suffisant. De plus, on observe des effets d'auto-décharge des dispositifs importants. Une alternative peut aussi être d'introduire au sein du supercondensateur des espèces redox, par exemple en les greffant au liquide ionique. En greffant l'anion et le cation du liquide ionique, on obtient ce que l'on appelle un liquide ionique biredox. Cette fonctionnalisation permet premièrement d'augmenter la quantité de charges stockée puisque l'on introduit des espèces impliquées dans des transferts électroniques, mais aussi de limiter l'auto-décharge en créant des ions plus volumineux. Expérimentalement, des liquides ioniques biredox ont été synthétisés et étudiés. Les résultats sont prometteurs puisque les expériences montrent un doublement de la capacitance du système, mais le comportement de ces molécules aux interfaces électrochimiques reste mal compris.

Au cours de cette thèse, nous donc avons étudié par dynamique moléculaire classique le liquide ionique biredox TEMPOmIM$^+$AQTFSI$^-$. Ici, le cation methyl-imidazolium (mIM$^+$) est fonctionnalisé par le groupement redox 2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl (TEMPO) et l'anion TFSI$^-$ est fonctionnalisé par l'anthraquinone (AQ). La première étape de cette étude a été le développement de champs de force polarisables pour les espèces redox, dans leur états oxydé et réduit. Le champ de force pour le liquide ionique biredox a ensuite été construit à partir du champ de force nouvellement développé pour la partie redox et de champs de force de la littérature pour la partie liquide ionique. La solvatation des molécules AQ et TEMPO dans l'acétonitrile, dans leur états oxydé et réduit ont aussi été étudiés. On observe notamment des changements dans les différentes sphères de solvatation selon le degré d'oxydation de la molécule. Après avoir étudié les propriétés structurelles des molécules redox, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurelles de mélanges composés du liquide ionique BMIMTFSI et d'acétonitrile. Ces données sur le liquide ionique et sur les groupements redox ont ensuite servi de base à l'étude de la fonctionnalisation.

L'anion AQTFSI$^-$ a particulièrement été étudié. Notamment, l'impact de la fonctionnalisation de l'anion TFSI$^-$ par AQ sur les propriétés structurelles, dynamiques et électrochimiques, a été étudié dans différents solvants, avec différents contre-ion et en présence ou non de plusieurs ions AQTFSI$^-$. On a vu que le solvant et le contre-ion permettent dans certains cas de contraindre l'orientation de la molécule redox. Les différents solvants permettent aussi de modifier les propriétés électrochimiques de cet anion. De plus, lorsque l'on a plusieurs ions AQTFSI$^-$ dans la boîte de simulation, on observe du stacking entre les fonctions anthraquinones.

Lorsque l'électrolyte est le liquide ionique biredox pur, le stacking observé entre les anions $AQTFSI^-$ crée une structure percolante, semblable à une structure poreuse. Cette structure, observée dans un premier temps dans le bulk, est aussi présente lorsque l'on confine cet électrolyte dans un pore. Il serait donc envisageable que les réponses électrochimiques observées expérimentalement soit dues à cette structure particulière. De plus, les expériences montrent la formation d'un film supramoléculaire lorsque l'anion $AQTFSI^-$ est utilisé, ce qui est en accord avec les observations faites ici.

Cette première étude par dynamique moléculaire classique du liquide ionique biredox $TEMPOmIM^+AQTFSI^-$ ouvre la voie à de nombreuses futures possibilités. Notamment, la simulation de systèmes contenant différentes concentrations en liquide ionique biredox permettrait une comparaison plus complète avec les expériences. Par la suite, une analyse de l'effet du stacking et de la concentration sur les propriétés électrochimiques pourraient valider les hypothèses faites précédemment concernant le lien entre la structure observée et l'augmentation de la capacitance mesurée pendant les expériences. Il serait aussi possible d'ajouter de la complexité au système en simulant par exemple l'électrolyte au sein d'un supercondensateur, mais cette fois-ci en utilisant des électrodes de carbones nanoporeux. Pour finir, en ce qui concerne les propriétés électrochimiques, nous avons étudié les différents paramètres influançant le transfert électronique, comme la distance de l'espèce redox par rapport à l'électrode ou encore la différence de potentiel appliquée. C'est une première étape vers la simulation explicite des transferts électroniques à l'interface. A l'avenir, des méthodes de simulations mixtes de type Monte-Carlo/DM classique peuvent être envisagées.

Annexes

Annexe A

Publications

Publications issues de ce travail

- R. Berthin, A. Serva, K. G. Reeves, E. Heid, C. Schröder, M. Salanne. Solvation of anthraquinone and TEMPO redox-active species in acetonitrile using a polarizable force field. *J. Chem. Phys.*, 155(7) : 074504, **2021**.

Autres Publications

- A. Marin-Laflèche, M. Haefele, L. Scalfi, A. Coretti, T. Dufils, G. Jeanmairet, S. K. Reed, A. Serva, R. Berthin, C. Bacon, S. Bonella, B. Rotenberg, P. A. Madden, and M. Salanne. MetalWalls : A classical molecular dynamics software dedicated to the simulation of electrochemical systems. *J. Open. Source Softw.*, 5(53) :2373, **2020**.

- A. Coretti, C. Bacon, R. Berthin, A. Serva, L. Scalfi, I. Chubak, K. Goloviznina, M. Haefele, A. Marin-Laflèche, B. Rotenberg, S. Bonella, and M. Salanne. MetalWalls : Simulating electrochemical interfaces between polarizable electrolytes and metallic electrodes. *ChemRxiv*, 10.26434/chemrxiv-2022-hx4c7, **2022**.

- TY. Hsu, R. Berthin, A. Serva, K. Reeves, M. Salanne, G. Jeanmairet. Electron Transfer of Functionalised Quinones in Acetonitrile. *ChemRxiv*, 10.26434/chemrxiv-2022-36db2, **2022**.

Annexe B

Paramètres des champs de forces

B.1 Acétonitrile

	r_0	k_0
C2 - H	2,07485	0,15131
C1 - C2	2,76129	0,13222
N1 - C1	2,19431	0,56117
	θ_0	k_0
N1 - C1 - C2	3,14159	0,04687
C1 - C2 - H	1,91767	0,06624
H - C2 - H	1,89910	0,04819

Tableau B.1 – Paramètres intramoléculaires pour l'acétonitrile : distances et angles d'équilibre ainsi que les constantes de forces pour chaque liaison et chaque angle. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques. Il est à noter que les quatre paramètres des angles dièdres sont fixés à 0.

	N1	C1	C2	H
q_i	-0,34032	0,03132	-0,00156	0,10352
α_i	4,1959	6,8449	8,9553	0,0
A^{ii}	100,93	115,20	20,867	0,94620
B^{ii}	2,0624	1,9417	1,5258	1,9825
C_6^{ii}	5,6349	46,376	139,43	0,37290
C_8^{ii}	372,47	133,13	244,32	5,6378

Tableau B.2 – Paramètres intermoléculaires pour l'acétonitrile, incluant les charges et les polarisabilités atomiques. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

B.2 Anthraquinone

Liaisons	k_0	$r_0^{(AQ)}$	$r_0^{(AQ^{\bullet -})}$	$r_0^{(AQ^{2-})}$
CC - CC	0,16083	2,65270	2,67255	2,69759
CC - CD	0,16083	2,63286	2,61207	2,60310
CD - CE	0,15941	2,65459	2,68199	2,69192
CE - CE	0,13658	2,67066	2,70467	2,75428
CE - CO	0,08060	2,81333	2,75947	2,72404
CO - OO	0,20107	2,34940	2,42121	2,49916
CC - HC	0,15560	2,06405	2,04705	2,05697
CD - HD	0,15560	2,06878	2,04988	2,05130
Angles	k_0	$\theta_0^{(AQ)}$	$\theta_0^{(AQ^{\bullet -})}$	$\theta_0^{(AQ^{2-})}$
CC - CC - CD	0,09939	2,09199	2,09136	2,08759
CC - CD - CE	0,09939	2,09387	2,11146	2,13471
CD - CE - CE	0,08792	2,08382	2,06748	2,05931
CD - CC - HC	0,05148	2,08759	2,09387	2,09701
CC - CC - HC	0,05148	2,09513	2,09513	2,08445
CE - CD - HD	0,05496	2,07000	2,05869	2,04047
CC - CD - HD	0,04466	2,11335	2,10769	2,08933
CE - CO - CE	0,02259	2,06120	2,03607	2,01533
CD - CE - CO	0,08095	2,08319	2,09387	2,08759
CE - CO - OO	0,10162	2,11209	2,12780	2,12843
CE - CE - CO	0,07065	2,10141	2,10281	2,12843
Dièdres	v_1	v_2	v_3	v_4
CC - CC - CD - CE	0,00000	0,01108	0,00000	0,00000
CD - CC - CC - CD	0,00000	0,01269	0,00000	0,00000
CD - CE - CE - CD	0,00000	0,01328	0,00000	0,00000
CE - CE - CD - CC	0,00000	0,01269	0,00000	0,00000
CO - CE - CE - CD	0,00000	0,01336	0,00000	0,00000
CO - CE - CD - CC	0,00000	0,01336	0,00000	0,00000
CE - CE - CO - CE	0,00000	0,00208	0,00000	0,00000
CD - CE - CO - CE	0,00000	0,00208	0,00000	0,00000
CO - CE - CE - CO	0,00000	0,00667	0,00000	0,00000
CE - CE - CO - OO	0,00000	0,00453	0,00000	0,00000
CD - CE - CO - OO	0,00000	0,00453	0,00000	0,00000
CC - CC - CD - HD	0,00000	0,01043	0,00000	0,00000
CE - CD - CC - HC	0,00000	0,01136	0,00000	0,00000
CD - CC - CC - HC	0,00000	0,01136	0,00000	0,00000
CE - CE - CD - HD	0,00000	0,01194	0,00000	0,00000
CO - CE - CD - HD	0,00000	0,00947	0,00000	0,00000
HC - CC - CD - HD	0,00000	0,00553	0,00000	0,00000
HC - CC - CC - HC	0,00000	0,00732	0,00000	0,00000
Impropres	v_1	v_2	v_3	v_4
CC - CD - CC - HC	0,00000	0,00604	0,00000	0,00000
CO - CE - CE - CD	0,00000	0,00303	0,00000	0,00000
CE - CE - CO - OO	0,00000	0,04280	0,00000	0,00000

Tableau B.3 – Paramètres intramoléculaires pour AQ, $AQ^{\bullet -}$ et AQ^{2-} : distances et angles d'équilibre, angles dièdres et impropres ainsi que les constantes de forces pour chaque liaison et chaque angle. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

	CC	CD	CE	CO	OO	HC	HD
q_i (AQ)	-0,07727	0,24026	-0,27595	0,81045	-0,71139	0,06315	0,00028
q_i ($AQ^{\bullet-}$)	-0,13977	0,17776	-0,33845	0,74795	-0,77389	0,06315	0,00028
q_i (AQ^{2-})	-0,20227	0,11526	-0,40095	0,68545	-0,83639	0,06315	0,00028
α_i (AQ)	8,5180	8,1826	8,0277	7,0192	4,9180	0,0	0,0
α_i ($AQ^{\bullet-}$)	9,9106	9,5563	9,7193	10,0160	6,2208	0,0	0,0
α_i (AQ^{2-})	9,9106	9,5563	9,7193	10,0160	6,2208	0,0	0,0
A^{ii}	65,057	131,01	141,75	124,59	199,99	0,77098	0,93989
B^{ii}	1,9738	1,9007	1,8582	1,7433	2,1968	1,9016	1,7490
C_6^{ii}	9,6816	53,999	53,999	59,052	88,679	0,55032	1,9353
C_8^{ii}	279,37	397,54	268,84	486,00	757,45	11,518	13,189

TABLEAU B.4 – Paramètres intermoléculaires pour AQ, $AQ^{\bullet-}$ et AQ^{2-}, incluant les charges et la polarisabilités atomiques. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

B.3 Tempo

	TEMPO$^\bullet$				TEMPO$^+$			
Liaisons	r_0		k_0		r_0		k_0	
CA - CB	2,89742		0,10477		2,91915		0,09007	
CB - CC	2,92955		0,08430		2,92388		0,04711	
CC - CD	2,91727		0,10084		2,93427		0,07030	
CC - N1	2,88797		0,05800		2,91915		0,01392	
N1 - O1	2,46373		0,18941		2,28043		0,21352	
CA - HA	2,06783		0,14490		2,06405		0,15372	
CB - HB	2,07350		0,14490		2,07067		0,15372	
CD - HD	2,06405		0,15032		2,06783		0,14716	
Angles	θ_0		k_0		θ_0		k_0	
CB - CA - HA	1,92093		0,06509		1,90333		0,06163	
CB - CC - CD	1,91339		0,08799		1,96145		0,08158	
CB - CC - N1	1,91464		0,08509		1,88103		0,03222	
CB - CA - CB	1,89234		0,06814		1,94669		0,06285	
CA - CB - HB	1,92627		0,05822		1,93224		0,06253	
CA - CB - CC	1,97967		0,07724		1,99161		0,06467	
CC - CB - HB	1,88637		0,06948		1,87223		0,06865	
CC - CD - HD	1,92407		0,05624		1,89045		0,03963	
CC - N1 - O1	2,03685		0,10134		2,06890		0,11111	
CC - N1 - CC	2,15623		0,01827		2,13581		0,00611	
N1 - CC - CD	1,88763		0,08740		1,87412		0,07220	
CD - CC - CD	1,91244		0,07680		1,94575		0,06908	
HB - CB - HB	1,85841		0,05422		1,86626		0,04769	
HA - CA - HA	1,85433		0,05324		1,84082		0,07426	
HD - CD - HD	1,89611		0,05046		1,92093		0,04671	
Dièdres	v_1	v_2	v_3	v_4	v_1	v_2	v_3	v_4
CC - CB - CA - CB	-0,01269	-0,00429	0,00165	0,00000	-0,01400	-0,01142	-0,00155	0,00000
CA - CB - CC - CD	-0,01755	-0,00649	0,00260	0,00000	-0,02470	-0,00262	0,00296	0,00000
CC - CB - CA - HA	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00009	0,00000
CB - CA - CB - HB	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00009	0,00000
HB - CB - CA - HA	0,00000	0,00000	0,00006	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00009	0,00000
CA - CB - CC - N1	0,00000	0,00000	-0,00333	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00277	0,00000
HB - CB - CC - CD	0,00000	0,00000	-0,00130	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00065	0,00000
HB - CB - CC - N1	0,00000	0,00000	0,00350	0,00000	0,00000	0,00000	0,00094	0,00000
CB - CC - CD - HD	0,00000	0,00000	0,00110	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00021	0,00000
CD - CC - CD - HD	0,00000	0,00000	0,00110	0,00000	0,00000	0,00000	-0,00021	0,00000
N1 - CC - CD - HD	0,00000	0,00000	-0,00059	0,00000	0,00000	0,00000	0,00071	0,00000
CB - CC - N1 - CC	0,00000	0,01195	0,00734	0,00000	0,00000	0,01283	0,00264	0,00000
CB - CC - N1 - O1	0,00000	0,00000	-0,00037	0,00000	0,00000	0,00000	0,00053	0,00000
CD - CC - N1 - CC	0,00000	0,00759	0,00049	0,00000	0,00000	0,01371	-0,00059	0,00000
CD - CC - N1 - O1	0,00000	0,00000	0,00236	0,00000	0,00000	0,00000	0,00089	0,00000
Impropres	v_1	v_2	v_3	v_4	v_1	v_2	v_3	v_4
CC - CC - N1 - O1	0,00000	0,00000	0,00853	0,00000	0,00000	0,00000	0,01170	0,00000

Tableau B.5 – Paramètres intramoléculaires pour TEMPO$^\bullet$ and TEMPO$^+$: distances et angles d'équilibre, angles dièdres et impropres ainsi que les constantes de forces pour chaque liaison et chaque angle. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

	CA	CB	CC	CD	N1	O1	HA	HB	HD
q_i (TEMPO$^\bullet$)	-0,26721	-0,23286	0,19509	-0,41605	-0,10445	-0,26562	0,09369	0,09741	0,15000
q_i (TEMPO$^+$)	-0,16721	-0,13286	0,29509	-0,36605	0,04555	-0,11562	0,09369	0,09741	0,15000
α_i (TEMPO$^\bullet$)	8,2611	7,9039	6,6313	9,1666	5,5628	4,4409	0,0	0,0	0,0
α_i (TEMPO$^+$)	8,2091	7,6323	7,0239	8,4595	5,5321	3,3431	0,0	0,0	0,0
A^{ii}	119,95	119,83	186,07	149,55	249,88	227,22	0,34020	2,1847	0,62487
B^{ii}	1,8151	1,8897	2,1526	2,3258	2,2932	2,3698	2,0499	1,5640	1,6995
C_6^{ii}	4,1582	19,465	55,698	86,874	88,683	139,97	3,1375	2,1454	0,66209
C_8^{ii}	199,94	368,29	178,34	474,94	757,45	799,88	26,981	18,384	19,124

TABLEAU B.6 – Paramètres intermoléculaires pour TEMPO$^\bullet$ et TEMPO$^+$, incluant les charges et la polarisabilités atomiques. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

B.4 AQTFSI$^-$

Liaisons	k_0		r_0	
C2 - S1	0,05360		3,38458	
Angles	k_0		θ_0	
C2 - S1 - N1	0,11438		1,83653	
C2 - S1 - O3/4	0,13921		1,92742	
C7 - C2 - S1	0,03076		2,09747	
C10 - C2 - S1	0,02755		1,88120	
Dièdres	v_1	v_2	v_3	v_4
C2 - S1 - N1 - S2	0,008025	-0,00940	0,00007	0,00000
C7 - C2 - S1 - N1	0,00000	0,00556	0,00000	0,00000
C7 - C2 - S1 - O3/4	0,00000	0,00547	0,00000	0,00000
C10 - C2 - S1 - N1	0,00000	0,00086	0,00000	0,00000
C10 - C2 - S1 - O3/4	0,00000	0,00002	0,00000	0,00000
H1 - C7 - C2 - S1	0,00000	0,01148	0,00000	0,00000
H2 - C10 - C2 - S1	0,00000	0,01298	0,00000	0,00000
C3 - C7 - C2 - S1	0,00000	0,01181	0,00000	0,00000
C11 - C10 - C2 - S1	0,00000	0,01046	0,00000	0,00000

Tableau B.7 – Paramètres intramoléculaires ajustés pour AQ-TFSI$^-$: distances et angles d'équilibre, angles dièdres ainsi que les constantes de forces pour chaque liaison et chaque angle. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

B.5 TEMPOmIM$^+$

Liaisons	k_0		r_0	
C3 - C6	0,07162		2,92370	
Angles	k_0		θ_0	
H1 - C3 - C6	0,02083		1,86380	
C4/5 - C3 - C6	0,00473		1,93640	
C3 - C6 - H6/7	0,02943		1,93007	
C3 - C6 - N2	0,10459		1,96517	
Dièdres	v_1	v_2	v_3	v_4
C1/2 - C4/5 - C3 - C6	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
C4/5 - C3 - C6 - N2	0,02192	0,00152	0,00118	0,00000
C4/5 - C3 - C6 - H6/7	0,00000	0,00000	0,00118	0,00000
C3 - C6 - N2 - C7	-0,00922	0,0000	0,0000	0,00000
C3 - C6 - N2 - C8	0,00985	0,00129	0,01211	0,00000
H2-5 - C4/5 - C3 - C6	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
H1 - C3 - C6 - H6/7	0,00000	0,00000	0,00118	0,00000
H1 - C3 - C6 - N2	0,00000	0,00000	0,00535	0,00000

Tableau B.8 – Paramètres intramoléculaires ajustés pour TEMPO-EMIM$^+$: distances et angles d'équilibre, angles dièdres ainsi que les constantes de forces pour chaque liaison et chaque angle. Toutes les valeurs sont données en unités atomiques.

Annexe C

Paramètres des simulations

Nom	Chap.	PBC	T(K)	r_{TF}(Å)	Composition	L(Å)	Potentiel(V)	$T_{prod.}$(ns)
Mel-01	4	3D	298	12,0	50 $BMIM^+$ 50 $TFSI^+$ 450 ACN	$x = 39{,}97$ $y = 39{,}97$ $z = 39{,}97$	***	45
Mel-02	4	3D	298	12,0	100 $BMIM^+$ 100 $TFSI^+$ 400 ACN	$x = 43{,}66$ $y = 43{,}66$ $z = 43{,}66$	***	30
Mel-05	4	3D	298	12,0	250 $BMIM^+$ 250 $TFSI^+$ 250 ACN	$x = 52{,}29$ $y = 52{,}29$ $z = 52{,}29$	***	15
Mel-08	4	3D	298	12,0	50 $BMIM^+$ 50 $TFSI^+$ 1624 ACN	$x = 58{,}76$ $y = 58{,}76$ $z = 58{,}76$	***	15
LI pur	4	3D	298	12,0	500 $BMIM^+$ 500 $TFSI^+$	$x = 61{,}85$ $y = 61{,}85$ $z = 61{,}85$	***	15
A_1	5	3D	298	12,0	1 $AQTFSI^-$ 1 $BMIM^+$ 1914 ACN	$x = 54{,}98$ $y = 54{,}98$ $z = 54{,}98$	***	20
$A_1^{'}$	5	3D	298	10,0	1 $AQTFSI^-$ 1 Li^+ 189 ACN	$x = 25{,}97$ $y = 25{,}97$ $z = 25{,}97$	***	20
B_1	5	3D	298	12,0	1 $AQTFSI^-$ 343 $BMIM^+$ 342 $TFSI^-$	$x = 54{,}60$ $y = 54{,}60$ $z = 54{,}60$	***	20
B_{10}	5	3D	298	12,0	10 $AQTFSI^-$ 352 $BMIM^+$ 342 $TFSI^-$	$x = 55{,}27$ $y = 55{,}27$ $z = 55{,}27$	***	20
AB_1	5	3D	298	12,0	1 $AQTFSI^-$ 51 $BMIM^+$ 50 $TFSI^-$ 1624 ACN	$x = 54{,}70$ $y = 54{,}70$ $z = 54{,}70$	***	20
AB_{10}	5	3D	298	12,0	10 $AQTFSI^-$ 60 $BMIM^+$ 50 $TFSI^-$ 1624 ACN	$x = 55{,}49$ $y = 55{,}49$ $z = 55{,}49$	***	20
LI Biredox Pur	6	3D	373	12,0	200 $AQTFSI^-$ 200 $TEMPOmIM^+$	$x = 54{,}95$ $y = 54{,}95$ $z = 54{,}95$	***	11

Nom	Chap.	PBC	T(K)	r_{TF}(Å)	Composition	L(Å)	Potentiel(V)	$T_{prod.}$(ns)
P16	6	2D	373	8,0	25 $AQTFSI^-$ 25 $TEMPOmIM^+$ 960 C (électrode)	$x = 34{,}00$ $y = 36{,}00$ $z = 19{,}98$	0	15
P20	6	2D	373	8,0	31 $AQTFSI^-$ 31 $TEMPOmIM^+$ 960 C (électrode)	$x = 34{,}00$ $y = 36{,}00$ $z = 23{,}98$	0	15
P30	6	2D	373	8,0	46 $AQTFSI^-$ 46 $TEMPOmIM^+$ 960 C (électrode)	$x = 34{,}00$ $y = 36{,}00$ $z = 33{,}98$	0	15
P35	6	2D	373	8,0	54 $AQTFSI^-$ 54 $TEMPOmIM^+$ 960 C (électrode)	$x = 34{,}00$ $y = 36{,}00$ $z = 38{,}98$	0	15
$\|LIB\|_{10}$	6	2D	298	12,0	10 $AQTFSI^-$ 10 $TEMPOmIM^+$ 50 $BMIM^+$ 50 $TFSI^+$ 1624 ACN 2880 C (électrode)	$x = 34{,}00$ $y = 36{,}00$ $z = 156{,}12$	0, 1, 2	2
$\|LIB\|_9$	6	2D	298	12,0	9 $AQTFSI^-$ 1 $AQTFSI^{3-}$ 10 $TEMPOmIM^+$ 50 $BMIM^+$ 50 $TFSI^+$ 1624 ACN 2880 C (électrode)	$x = 34{,}00$ $y = 36{,}00$ $z = 156{,}12$	0, 1, 2	2

TABLEAU C.1 – Détails des simulations effectuées au cours de la thèse. Chap. correspond au chapitre dans lequel le système est étudié, r_{TF} est le rayon de coupure pour le calcul des interactions de Tosi-Fumi, Composition représente le nombre de chaque espèce présente dans le système et T_{prod} est le temps de production.

Bibliographie

[1] Y. Gogotsi and R. M. Penner. Energy storage in nanomaterials - capacitive, pseudocapacitive, or battery-like ? *ACS Nano*, 12 :2081–2083, 2018.

[2] B. E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors*. Springer New York, NY, 1999.

[3] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi. Energy storage data reporting in perspective - guidelines for interpreting the performance of electrochemical energy storage systems. *Adv. Energy Mater.*, 9 :1902007, 2019.

[4] C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang, and J. Zhang. A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chem. Soc. Rev.*, 44 :7484, 2015.

[5] H. Choi and H. Yoon. Nanostructured electrode materials for electrochemical capacitor applications. *Nanomaterials*, 5 :906, 2015.

[6] B. E. Conway, V. Birss, and J. Wojtowicz. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *J. Power Sources*, 66 :1–14, 1997.

[7] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya, and J. M. D'Arcy. Conducting polymers for pseudocapacitive energy storage. *Chem. of Mater.*, 28 :5989–5998, 2016.

[8] W. Deng, X. Ji, Q. Chen, and C. E. Banks. Electrochemical capacitors utilising transition metal oxides : an update of recent developments. *RSC Adv.*, 1 :1171–1178, 2011.

[9] S. M. Chen, R. Ramachandran, V. Mani, and R. Saraswathi. Recent advancements in electrode materials for the high-performance electrochemical supercapacitors : A review. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 :4072, 2014.

[10] A. Burke. R&d considerations for the performance and application of electrochemical capacitors. *Electrochim. Acta*, 53 :1083–1091, 2007.

[11] S. I. Zaharaddeen, C. Subramani, and S. S. Dash. A brief review on electrode materials for supercapacitor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 :10628–10643, 2016.

[12] A. Dave, K. L. Gering, J. M. Mitchell, J. Whitacre, and V. Viswanathan. Benchmarking conductivity predictions of the advanced electrolyte model (aem) for aqueous systems. *J. Electrochem. Soc.*, 167 :013514, 2019.

[13] R. Lin, P-L Taberna, S. Fantini, V. Presser, C. R. Pérez, F. Malbosc, N. L. Rupesinghe, K. B. K. Teo, Y. Gogotsi, and P. Simon. Capacitive energy storage from 50 to 100 °c using an ionic liquid electrolyte. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 :2396–2401, 2011.

[14] M. Galiński, A. Lewandowski, and I Stepniak. Ionic liquid as electrolyte. *Electrochem. Acta*, 51 :5567–5580, 2006.

[15] B. W. Ricketts and C. Ton-That. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *J. Power Sources*, 89 :64–69, 2000.

[16] J. I. Siepmann and M. Sprik. Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems. *J. Chem. Phys.*, 102 :511, 1995.

[17] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, and P. L. Taberna. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. *Science*, 313 :1760–1763, 2006.

[18] P. Chingombe, B. Saha, and R. J. Wakeman. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43 :3132–3143, 2005.

[19] Y. Gogotsi, A. Nikitin, H. Ye, W. Zhou, W. J. E. Fischer, B. Yi, H. C. Foley, and M. W. Barsoum. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size. *Nat. Mater.*, 2 :591–594, 2003.

[20] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, and M. Salanne. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nat. Mater.*, 11 :306–310, 2012.

[21] G. Lota and E. Frackowiak. Striking capacitance of carbon/iodide interface. *Electrochem. Commun.*, 11 :87–90, 2009.

[22] G. Lota, K. Fic, and E. Frackowiak. Alkali metal iodide/carbon interface as a source of pseudocapacitance. *Electrochem. Commun.*, 13 :38–41, 2011.

[23] S. T. Senthilkumar, R. Kalai Selvan, Y. S. Lee, and J. S. Melo. Electric double layer capacitor and its improved specific capacitance using redox additive electrolyte. *J. Mater. Chem.*, 1 :1086–1095, 2013.

[24] J. Ghilane, O. Fontaine, P. Martin, J. C. Lacroix, and H. N. Randriamahazaka. Simulation of room temperature ionic liquid : from polarizable to coarse-grained force fields. *Electrochem. Commun.*, 10 :1205–1209, 2008.

[25] O. Fontaine, C. Lagrost, J. Ghilane, P. Martin, G. Trippé, C. Fave, J. C. Lacroix, P. Hapiot, and H. N. Randriamahazakaa. Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid. *J. Electroanalyt. Chem.*, 632 :88–96, 2009.

[26] X. Chen, D. Xu, L. Qiu, S. Li, W. Zhanga, and F. Yan. Imidazolium functionalized tempo/iodide hybrid redox couple for highly efficient dye-sensitized solar cells. *J. Mat. Chem. A*, 1 :8759–8765, 2013.

[27] B. Gélinas, J. C. Forgie, and D. Rochefort. Conductivity and electrochemistry of ferrocenyl-imidazolium redox ionic liquids with different alkyl chain lengths. *J. Electrochem. Soc.*, 161 :H161–H165, 2014.

[28] H. J. Xie, B. Gélinas, and D. Rochefort. Redox-active electrolyte supercapacitors using electroactive ionic liquids. *Electrochem. Commun.*, 66 :42–45, 2016.

[29] H. J. Xie, B. Gélinas, and D. Rochefort. Electrochemical and physicochemical properties of redox ionic liquids using electroactive anions : influence of alkylimidazolium chain length. *Electrochim. Acta*, 200 :283–289, 2016.

[30] O. Fontaine. A deeper understanding of the electron transfer is the key to the success of biredox ionic liquids. *Energy Storage Mater.*, 21 :240–245, 2019.

[31] E. Mourad, L. Coustan, P. Lannelongue, D. Zigah, A. Mehdi, A. Vioux, S. A. Freunberger, F. Favier, and O. Fontaine. Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors. *Nat. Mater.*, 16 :446–453, 2017.

[32] C. Bodin, C. Sekhar Bongur, M. Deschanels, S. Catrouillet, S. Le Vot, F. Favier, and O. Fontaine. Shuttle effect quantification for redox ionic liquid electrolyte correlated to the coulombic efficiency of supercapacitors. *Batteries Supercaps*, 3 :1193–1200, 2020.

[33] A. Marin-Laflèche, M. Haefele, L. Scalfi, A. Coretti, T. Dufils, G. Jeanmairet, S. K. Reed, A. Serva, R. Berthin, C. Bacon, S. Bonella, B. Rotenberg, P. A. Madden, and M. Salanne. Metalwalls : A classical molecular dynamics software dedicated to the simulation of electrochemical systems. *J. Open Source Softw.*, 5 :2373, 2020.

[34] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81 :511–519, 1984.

[35] D. J. Evans and B. L. Holian. The nose–hoover thermostat. *J. Chem. Phys.*, 83 :4069–4074, 1985.

[36] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159 :98–103, 1967.

[37] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76 :637, 1982.

[38] F. G. Fumi and M. P. Tosi. Ionic sizes and born repulsive parameters in the nacl-type alkali halides - i : The huggins-mayer and pauling form. *J. Phys. Chem. Solids*, 25 :31–43, 1964.

[39] M. P. Tosi and F. G. Fumi. Ionic sizes and born repulsive parameters in the nacl-type alkali halides - ii : The generalized huggins-mayer form. *J. Phys. Chem. Solids*, 25 :45–52, 1964.

[40] K. T. Tang and J. P. Toennies. An improved simple model for the van der waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, 80 :3726–3741, 1984.

[41] J. G. McDaniel. Polarization effects in binary [bmim$^+$][bf4$^-$]/1,2-dichloroethane, acetone, acetonitrile, and water electrolytes. *J. Phys. Chem. B.*, 122 :4345–4355, 2018.

[42] A. Aguado, L. Bernasconi, and M. Wilson. Interionic potentials from ab initio molecular dynamics : The alkaline earth oxides cao, sro, and bao. *J. Chem. Phys.*, 118, 2003.

[43] S. Jahn, P. A. Madden, and M. Wilson. Dynamic simulation of pressure-driven phase transformations in crystalline al_2o_3. *Phys. Rev. B*, 69 :020106, 2004.

[44] S. K. Reed, O. J. Lanning, and P. A. Madden. Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode. *J. Chem. Phys.*, 126 :084704, 2007.

[45] L. Scalfi, D. T. Limmer, A. Coretti, S. Bonella, P. A. Madden, M. Salanne, and B. Rotenberg. Charge fluctuations from molecular simulations in the constant-potential ensemble. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 :10480–10489, 2020.

[46] R. A. Marcus. On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i. *J. Chem. Phys.*, 24 :966–978, 1956.

[47] R. A. Marcus. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. *Rev. Mod. Phys.*, 65 :599–610, 1993.

[48] A. Warshel. Dynamics of reactions in polar solvents. semi-classical trajectory studies of electron-transfer and proton-transfer reactions. *J. Phys. Chem.*, 86 :2218–2224, 1982.

[49] S. K. Reed, P. A. Madden, and A. Papadopoulos. Electrochemical charge transfer at a metallic electrode : A simulation study. *J. Chem. Phys.*, 128 :124701, 2008.

[50] M. Brehm and B. Kirchner. Travis – a free analyzer and visualizer for monte carlo and molecular dynamics trajectories. *J. Chem. Inf. Model.*, 51 :2007–2023, 2011.

[51] M. Brehm, M. Thomas, S. Gehrke, and B. Kirchner. Travis – a free analyzer for trajectories from molecular simulation. *J. Chem. Phys.*, 152 :164105, 2020.

[52] I-C Yeh and G. Hummer. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *J. Phys. Chem. B*, 10 :15873–15879, 2004.

[53] K. Goloviznina, Z. Gong, and A. A. H. Padua. The cl&pol polarizable force field for the simulation of ionic liquids and eutectic solvents. *WIREs Computational Molecular Science*, n/a :e1572.

[54] M. Salanne. Simulation of room temperature ionic liquid : from polarizable to coarse-grained force fields. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 :14270–14279, 2015.

[55] E. Stendardo, A. Pedone, P. Cimino, M. C. Menziani, O. Crescenzia, and V. Barone. Extension of the amber force-field for the study of large nitroxides in condensed phases : an ab initio parameterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12 :11697–11709, 2010.

[56] M. Salanne, L. J. A. Siqueira, A. P. Seitsonen, P. A. Madden, and B. Kirchner. From molten salts to room temperature ionic liquids : Simulation studies on chloroaluminate systems. *Faraday Discuss.*, 154 :171–188, 2012.

[57] R. J. Heaton, R. Brookes, P. A. Madden, M. Salanne, C. an Simon, and P. Turq. A first-principles description of liquid bef_2 and its mixtures with lif : 1. potential development and pure bef2. *J. Phys. Chem. B*, 110 :11454–11460, 2006.

[58] J. Hutter, M. Iannuzzi, Schiffmann F., and VandeVondele J. cp2k : atomistic simulations of condensed matter systems. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 4 :15–25, 2014.

[59] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, and J. Hutter. Quickstep : Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. *Comput. Phys. Commun.*, 167 :103–128, 2005.

[60] S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter. Separable dual-Space Gaussian Pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54 :1703–1710, 1996.

[61] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38 :3098–3100, 1988.

[62] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37 :785–789, 1988.

[63] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *J. Chem. Phys.*, 132 :154104, 2010.

[64] J. P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B*, 23 :5048–5079, 1981.

[65] K. G. Reeves, A. Serva, G. Jeanmairet, and M. Salanne. A first-principles investigation of the structural and electrochemical properties of biredox ionic species in acetonitrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22 :10561–10568, 2020.

[66] M. d'Avezac, M. Calandra, and F. Mauri. Density functional theory description of hole-trapping in sio_2 : A self-interaction-corrected approach. *Phys. Rev. B*, 71 :205210, 2005.

[67] A.M. Nikitin and A.P. Lyubartsev. New six-site acetonitrile model for simulations of liquid acetonitrile and its aqueous mixtures. *J. Comput. Chem.*, 28 :2020–2026, 2007.

[68] N. Marzari and D. Vanderbilt. Maximally localized generalized wannier functions for composite energy bands. *Phys. Rev. B*, 56 :12847–12865, 1997.

[69] N. Marzari, A.A. Mostofi, J.R. Yates, I. Souzaand, and D. Vanderbilt. Maximally-localised wannier functions : Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 84 :1419–1475, 2012.

[70] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier, C. Simon, and P. A. Madden. Including many-body effects in models for ionic liquids. *Theor. Chem. Acc.*, 131, 2012.

[71] E. Heid, P. A. Hunt, and C. Schröder. Evaluating excited state atomic polarizabilities of chromophores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :8554–8563, 2018.

[72] E. Heid, A. Szabadi, and C. Schröder. Quantum mechanical determination of atomic polarizabilities of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 :10992–10996, 2018.

[73] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. Gaussian 09 revision e.01. Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

[74] A. J. Stone. Distributed multipole analysis : stability of large basis sets. *J. Chem. Theory Comput.*, 1 :1128–1132, 2005.

[75] A. J. Misquitta and A. J. Stone. Distributed polarizabilities obtained using a constrained density-fitting algorithm. *J. Chem. Phys.*, 124 :024111–1132, 2006.

[76] J. A. Lemkul, J. Huang, B. Roux, and A. D. MacKerell. An empirical polarizable force field based on the classical drude oscillator model : Development history and recent applications. *Chem. Rev.*, 116 :4983–5013, 2016.

[77] I. C. Lin, A. P. Seitsonen, I. Tavernelli, and U. Rothlisberger. Structure and dynamics of liquid water from ab initio molecular dynamics - comparison of blyp, pbe, and revpbe density functionals with and without van der waals corrections. *J. Chem. Theory Comput.*, 8 :3902–3910, 2012.

[78] L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin, and J. M. Martínez. Packmol : a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.*, 30 :2157–2164, 2009.

[79] J.M. Caillol, D. Levesque, and J.J Weis. Electrical properties of polarizable ionic solutions. i.theoretical aspects. *J. Chem. Phys.*, 91 :5544–5554, 1989.

[80] J.M. Caillol, D. Levesque, and J.J Weis. Electrical properties of polarizable ionic solutions. ii.computer simulation results. *J. Chem. Phys.*, 91 :5555–5566, 1989.

[81] M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Voehringer, and B. Kirchner. Computing vibrational spectra from ab initio molecular dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :6608–6622, 2013.

[82] T. Takamuku, M. Tabata, A. Yamaguchi, J. Nishimoto, M. Kumamoto, H. Wakita, and T. Yamaguchi. Liquid structure of acetonitrile - water mixtures by x-ray diffraction and infrared spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 102 :8880–8888, 1998.

[83] E. K. Humphreys, P. K. Allan, R. J. L. Welbourn, T. G. A. Youngs, A. K. Soper, C. P. Grey, and S. M. Clarke. A neutron diffraction study of the electrochemical double layer capacitor electrolyte tetrapropylammonium bromide in acetonitrile. *J. Phys. Chem. B*, 119 :15320–15333, 2015.

[84] S. Pothoczki and L. Pusztai. Intermolecular orientations in liquid acetonitrile : new insights based on diffraction measurements and all-atom simulations. *J. Mol. Liq.*, 225 :160–166, 2007.

[85] X.-W. An and M. Månsson. Enthalpies of combustion and formation of acetonitrile. *J. Chem. Thermodyn.*, 15 :287–293, 1983.

[86] P.B. Howard and I. Wadsö. Enthalpies of vaporization of organic compounds. iv. alkyl nitriles. *Acta Chem. Scand.*, 24 :145–149, 1970.

[87] J.H. Baldt and H.K.K. Hall. Thermochemistry of strained-ring bridgehead nitriles and esters. *J. Am. Chem. Soc.*, 93 :140–145, 1971.

[88] D. S. Venables and C. A. Schmuttenmaer. Far-infrared spectra and associated dynamics in acetonitrile–water mixtures measured with femtosecond thz pulse spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 108 :4935–4944, 1998.

[89] J.F. Coetzee and M.W. Martin. Acetonitrile. In J.F. COETZEE, editor, *Recommended Methods for Purification of Solvents and Tests for Impurities*, pages 10 – 15. Pergamon, 1982.

[90] M. Liang, X.X. Zhang, A. Kaintz, N.P. Ernsting, and M. Maroncelli. Solvation dynamics in a prototypical ionic liquid + dipolar aprotic liquid mixture : 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + acetonitrile. *J. Phys. Chem. B*, 118 :1340–1352, 2014.

[91] H. Kovacs, J. Kowalewski, A. Maliniak, and P. Stilbs. Multinuclear relaxation and nmr self-diffusion study of the molecular dynamics in acetonitrile-chloroform liquid mixtures. *J. Phys. Chem.*, 93 :962–969, 1989.

[92] M. Holz, X.a. Mao, D. Seiferling, and A. Sacco. Experimental study of dynamic isotope effects in molecular liquids : Detection of translation-rotation coupling. *J. Chem. Phys.*, 93 :669–679, 1996.

[93] H. Shekaari, M.T. Zafarani-Moattar, and Mirheydari S.N. Density, viscosity, speed of sound, and refractive index of a ternary solution of aspirin, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, and acetonitrile at different temperatures t = (288.15 to 318.15) k. *J. Chem. Eng. Data*, 60 :1572–1583, 2015.

[94] G. Pranami and M. H. Lamm. Estimating error in diffusion coefficients derived from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Theory and Comput.*, 11 :4586–4592, 2015.

[95] X. Grabuleda, C. Jaime, and P. A. Kollman. Molecular dynamics simulation studies of liquid acetonitrile : New six-site model. *J. Comput. Chem.*, 21 :901–908, 2000.

[96] V. A. Koverga, O. M. Korsun, O. N. Kalugin, B. A. Marekha, and A. Idrissi. A new potential model for acetonitrile : Insight into the local structure organization. *J. Mol. Liq.*, 233 :251–261, 2017.

[97] N. van Meurs and G. Somsen. Excess and apparent molar volumes of mixtures of water and acetonitrile between 0 and 25°c. *J. Solution Chem.*, 22 :427–436, 1993.

[98] M.d.C. Grande, H.L. Bianchi, and C.M. Marschoff. On the density of pure acetonitrile. *An. Asoc. Quim. Argent.*, 92 :109–114, 2004.

[99] D.F Grant-Taylor and D.D. Macdonald. Thermal pressure and energy–volume coefficients for the acetonitrile + water system. *Can. J. Chem.*, 54 :2813–2819, 1976.

[100] J. N. Canongia Lopes, J. Deschamps, and A. A. H. Pádua. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field. *J. Phys. Chem. B*, 108 :2038–2047, 2004.

[101] J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua. Molecular force field for ionic liquids composed of triflate or bistriflylimide anions. *J. Phys. Chem. B*, 108 :16893–16898, 2004.

[102] J. G. McDaniel, E. Choi, C. Y. Son, J. R. Schmidt, and A. Yethiraj. Ab initio force fields for imidazolium-based ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 120 :7024–7036, 2016.

[103] J. G. McDaniel, C. Y. Son, and A. Yethiraj. Ab initio force fields for organic anions : Properties of [bmim][tfsi], [bmim][fsi], and [bmim][otf] ionic liquids. *J. Phys. Chem. B*, 122 :4101–4114, 2018.

[104] M. W. Cole and J. R. Klein. The interaction between noble gases and the basal plane surface of graphite. *Surf. Sci.*, 124 :547–554, 1983.

[105] M. Brehm, H. Weber, M. Thomas, O. Hollóczki, and B. Kirchner. Domain analysis in nanostructured liquids : A post-molecular dynamics study at the example of ionic liquids. *Chem. Phys. Chem.*, 16 :3271–3277, 2015.

[106] Y. L. Wang, A. Laaksonen, and Fayer M. D. Hydrogen bonding versus - stacking interactions in imidazolium-oxalatoborate ionic liquid. *J Phys Chem B.*, 121 :7173–7179, 2017.

[107] Y. .L Wang, B. Li, S. Sarman, F. Mocci, Z. Y. Lu, J. Yuan, A. Laaksonen, and M. D. Fayer. Microstructural and dynamical heterogeneities in ionic liquids. *Chem. Rev.*, 120 :5798–5877, 2020.

[108] P. D'Angelo, A. Serva, G. Aquilanti, S. Pascarelli, and V. Migliorati. Structural properties and aggregation behavior of 1-hexyl-3-methylimidazolium iodide in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. B*, 119 :14515–14526, 2015.

[109] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, and X. Zhang. Physical properties of ionic liquids : Database and evaluations. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35 :14751517, 2006.

[110] T. F. Willems, C. H. Rycroft, M. Kazi, J. C. Meza, and M. Haranczyk. Algorithms and tools for high-throughput geometry - based analysis of crystalline porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 149 :134141, 2012.

[111] M. Pinheiro, C. H. Martin, R. L. Rycroft, E. Jones, A. Iglesia, and M. Haranczyk. Characterization and comparison of pore landscapes in crystalline porous materials. *J. Mol. Graph. Model.*, 44 :208–219, 2013.

[112] J. Avila, C. Cervinka, P-Y. Dugas, A. A. H. Pádua, and M. Costa Gomes. Porous ionic liquids : Structure, stability, and gas absorption mechanisms. *Adv. Mater. Interfaces*, 8 :2001982, 2021.

Résumé : Le stockage de l'énergie est l'un des grands défis technologiques et sociétaux du XXIe siècle. Dans ce contexte, le stockage électrochimique de l'énergie, en particulier grâce aux supercondensateurs, apparaît comme étant une des approches les plus performantes. Le mécanisme de fonctionnement de ces dispositifs de stockage repose sur l'adsorption et la désorption d'ions aux électrodes. Ces dispositifs disposent d'une grande densité de puissance, mais leur densité d'énergie est limitée, notamment par la surface accessible aux ions dans la double couche électrochimique. Le but est donc d'augmenter la densité d'énergie de ces dispositifs, sans pour autant compromettre leur puissance. Récemment, une nouvelle famille d'électrolytes, à base de liquides ioniques actifs du point de vue redox, a été synthétisée. Les premières expériences montrent des performances prometteuses. En particulier, un doublement de la capacitance est observée lorsque le liquide ionique est fonctionnalisé par des groupements redox. Cependant, le mécanisme du transfert d'électron et son couplage avec l'adsorption/désorption des molécules restent encore peu compris. Cela nécessite une investigation à l'échelle moléculaire, difficilement accessible à partir des expériences. Cette thèse porte donc sur l'étude par dynamique moléculaire classique du liquide ionique biredox TEMPOmIM-AQTFSI. En particulier, nous avons étudié les propriétés structurelles des molécules redox et des ions du liquide ionique non greffés, avant d'étudier l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés structurelles, dynamiques et électrochimiques du liquide ionique biredox. On observe notamment du stacking entre les anthraquinones, qui forment une structure percolante au sein du liquide ionique, semblable à une structure poreuse. La structure nanométrique formée par les anions pourrait notamment être à l'origine des résultats expérimentaux prometteurs

Abstract : Energy storage is one of the great technological and societal challenges of the 21st century. In this context, the electrochemical storage of energy, in particular using supercapacitors, appears to be one of the most efficient approaches. The operating mechanism of these storage devices is based on the adsorption and desorption of ions at the electrodes. These devices have a high power density, but their energy density is limited, in particular by the surface area accessible to the ions in the electrochemical double layer. The goal is therefore to increase the energy density of these devices, without compromising their power. Recently, a new family of electrolytes, based on redox-active ionic liquids, has been synthesized. The first experiments show promising performances. In particular, the capacitance is doubled when the ionic liquid is functionalized by redox moieties. However, the mechanism of electron transfer and its coupling with the adsorption/desorption of molecules remain poorly understood. This requires an investigation at the molecular scale, which is not easily accessible from experiments. This thesis focuses on the study of the biredox ionic liquid TEMPOmIM-AQTFSI by classical molecular dynamics . In particular, we studied the structural properties of the redox molecules and the ions of the non-grafted ionic liquid, before shedding light on the effect of functionalization on the structural, dynamic and electrochemical properties of the biredox ionic liquid. The most interesting result is the stacking observed between the anthraquinones groups, which form a percolating structure within the ionic liquid, similar to a porous structure. The nanometric structure formed by the anions could be at the origin of the promising experimental results.