

Université de Montréal

Étude *ab initio* de courbes de décharge de piles
organiques ayant pour cathode des composés
carbonylés

par

Josiane Gaudreau

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)
en Physique

31 octobre 2017

SOMMAIRE

Les piles organiques se sont révélées dans les dernières années être une alternative intéressante aux piles inorganiques actuelles sur plusieurs points de vue, dont le point de vue environnemental. Plusieurs études numériques concernant les piles organiques ont été menées dans le but de trouver une méthode rapide pour parcourir l'éventail des matériaux organiques électroactifs. Ces recherches ont montré de bons résultats, mais se concentrent seulement sur la reproduction du premier stade de réduction des courbes de décharge de ce type de pile. La recherche décrite dans ce mémoire s'axe sur la reproduction par méthode *ab initio* de l'entièreté de la courbe de décharge de piles organiques ayant pour cathode des composés carbonylés. En particulier, la comparaison de divers aspects des calculs DFT effectués comprend la comparaison des fonctionnelles B3LYP et PBE et celles des méthodes de solvatation implicite, sans solvant, PCM et SMD. La meilleure méthode s'est révélée être la méthode SMD conjuguée à la fonctionnelle PBE, dont l'erreur quadratique moyenne par rapport aux tensions expérimentales est de 0,25 V. Toutefois, elle n'est pas la méthode la plus performante pour tous les composés étudiés. La fonctionnelle B3LYP s'est révélée moins performante que la PBE dans la plupart des cas. Les différences de tension entre les plateaux de décharge ont été mieux représentées que les tensions elles même par rapport aux valeurs expérimentales. Par la suite, l'étude des niveaux d'énergie des molécules a permis de constater le lien entre la dégénérescence des niveaux non occupés et la tendance constante de la tension dans certaines courbes de décharge. Finalement, des tests ont été faits sur de nouveaux matériaux qui se sont révélés intéressants pour la conception de piles avec comme élément actif le sodium.

Mots-clés : Énergie, modélisation, DFT, piles électrochimiques organiques, cathode, carbonyles

SUMMARY

Organic batteries are believed to be an interesting alternative to the actual inorganic batteries because of their low-cost and environmental-friendly fabrication processes. Many recent studies have been successful in elaborating fast and easy numerical methods to scan a wide range of organic compounds relevant in battery applications, but most of them focuses only on the reproduction of the first plateau voltage. The aim of this master's thesis is to reproduce the entire discharge curve of organic batteries with carbonyl-based cathode using *ab initio* methods. Different methods were compared to determine which one is the most suitable for this purpose including different exact-exchange functionals such as PBE and B3LYP and implicit solvation methods such as *without solvent*, PCM and SMD. The method yielding the best results was the SMD solvation method along with PBE functional which had a mean-squared deviation of 0,25 V compared to experimental results. However, this method wasn't systematically the most accurate for each and every carbonyl compound studied. In most cases, B3LYP functional reproduced the experimental results with less accuracy than PBE functional. Also, overall, the differences between the voltage plateaus of the discharge curves were better reproduced than the plateaus themselves. In addition, by studying some compound's energy levels, the degeneracy of the lowest unoccupied energy levels were related to the discharge curve constant shape. Finally, some tests were performed on novel materials to predict their discharge curve and some of them showed interesting properties for organic batteries using sodium as active element.

Keywords : Energy, simulation, DFT, organic batteries, cathode, carbonyl compounds

TABLE DES MATIÈRES

Sommaire	iii
Summary	v
Liste des tableaux	xi
Liste des figures	xiii
Liste des sigles et des abréviations	xv
Remerciements	xvii
Chapitre 1. Contexte et problématique	1
1.1. Problématique.....	1
1.2. État actuel et obstacles dans le domaine du stockage d'énergie.....	3
1.3. Avantage des piles organiques.....	5
1.4. Énonciation du but du projet.....	6
Chapitre 2. Théorie en électrochimie	7
2.1. Fonctionnement général d'une pile.....	7
2.2. Courbe de décharge et caractéristiques des piles.....	9
2.3. Détermination théorique de la courbe de décharge.....	11
Chapitre 3. Méthodes de calcul quantique	15
3.1. Théorie de la fonctionnelle de densité : DFT.....	15
3.2. fonctionnelles.....	21
3.3. Méthodes de solvation implicites.....	24
Chapitre 4. Revue de littérature	27
4.1. Composés organiques étudiés expérimentalement.....	27

4.1.1.	Organosulfures	27
4.1.2.	Piles à radicaux organiques	28
4.1.3.	Composés carbonylés	30
4.1.4.	Résumé	32
4.2.	Études par méthodes numériques de piles organiques	33
4.2.1.	Méthodes à une molécule	33
4.2.1.1.	Ab Initio Calculations of Open-Cell Voltage in Li-Ion Organic Radical Batteries, Dardenne et coll. [1]	33
4.2.1.2.	First-Principles Density Functional Theory Modeling of Li Binding : Thermodynamics and Redox Properties of Quinone Derivatives for Lithium-Ion Batteries, Burkhardt et coll. [2]	35
4.2.1.3.	Li-Carboxylate Anode Structure-Property Relationships from Molecular Modeling, Kim et coll. [3]	38
4.2.1.4.	Résumé	39
4.2.2.	Méthodes cristallines	40
4.2.2.1.	Voltage and capacity control of polyaniline based organic cathodes : An ab initio study, Chen et coll. [4]	40
4.2.2.2.	High Throughput Screening of Organic Electrode Materials for Lithium Battery by Theoretical Method, Sun et coll. [5] ..	41
4.2.2.3.	Résumé	42
Chapitre 5.	Spécificités de la recherche intentée	45
Chapitre 6.	Méthodologie	49
6.1.	Méthodes à une molécule	49
6.2.	Méthodes à deux molécules	53
Chapitre 7.	Résultats et Analyse	55
7.1.	Comparaison des méthodes et fonctionnelles	55
7.1.1.	Méthodes à 2 molécules	62
7.2.	Impact de la dégénérescence des états LUMOs	64
7.3.	Résultats pour les matériaux C-N-C	67
Chapitre 8.	Conclusion	71

Bibliographie	75
Annexe A. Convergence des bases de calcul	A-i
Annexe B. Tableau résumé des résultats	B-i
Annexe C. Impact du choix du potentiel absolu de dissolution du lithium $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$ sur les statistiques de tension moyenne	C-i

LISTE DES TABLEAUX

2. I	Diverses caractéristiques des piles inorganiques actuelles.....	11
4. I	Divers aspects des méthodes de simulation à une molécule dans la littérature.	40
5. I	Références, noms de référence et noms complets des molécules étudiées.....	47
6. I	Paramètres utilisés pour représenter les solvants ETC et PC.	49
7. I	Résultats obtenus pour les divers plateaux de décharge et diverses méthodes pour le NTCDA.	56
7. II	Résultats obtenus pour les divers plateaux de décharge et diverses méthodes pour le Br ₃ TOT.	57
7. III	Statistiques des tensions calculées par rapport à celles expérimentales pour les différentes méthodes et fonctionnelles.....	58
7. IV	Statistiques des différences de tension calculées, ΔV , par rapport à celles expérimentales pour les différentes méthodes et fonctionnelles.....	58
7. V	Moyenne des écarts des résultats de tension pour les différentes méthodes avec solvant et sans solvant.	60
7. VI	Résultats obtenus avec les méthodes à 2 molécules pour la molécule NTCDA.	63
A. I	Tableau des résultats de tension pour la convergence des bases pour divers matériaux avec la fonctionnelle B3LYP.....	A-ii
B. I	Tableau des résultats pour les composés carbonylés étudiés.....	B-v
B. II	Tableau des résultats pour les matériaux radicaux stables étudiés.	B-vii
B. III	Tableau de résultats pour les matériaux proposés par Mario Leclerc.....	B-viii
C. I	Statistiques des tensions calculées par rapport à celles expérimentales pour les différentes méthodes et fonctionnelles avec $V_0(\text{Li}^+/\text{Li}) = 1.44 \text{ V}$	C-i

LISTE DES FIGURES

1.1	Observations sur l'anomalie en température et l'émission de CO ₂	2
1.2	Abondance relative des éléments dans la croûte terrestre.....	3
1.3	Tableau périodique présentant les éléments contenus dans la biomasse.....	4
2.1	Schéma présentant le processus de décharge de pile.....	8
2.2	Exemple de courbe de décharge.....	10
3.1	Schéma de l'algorithme de la DFT.....	20
4.1	Réactions du radical nitroxyde.....	28
4.2	Structure et courbes de charge-décharge d'une pile de Br ₃ TOT.....	30
4.3	Structure et courbe de décharge d'une pile de NTCDA.....	31
4.4	Comparaison de la tension théorique et expérimentale par Dardenne et <i>coll.</i>	35
4.5	Structure des matériaux étudiés et comparaison de la tension théorique et expérimentale par Burkhardt et <i>coll.</i>	37
4.6	Comparaison des valeurs de tension prédites et calculées avec celles de la littérature par Burkhardt et <i>coll.</i>	37
4.7	Comparaison de la tension théorique et expérimentale par Kim et <i>coll.</i>	38
4.8	Comparaison des tensions théoriques et expérimentales pour les méthodes DFT et DFT-D2 par Chen et <i>coll.</i>	41
4.9	Comparaison des tensions théoriques et expérimentales pour les méthodes DFT et DFT-D2 par Sun et <i>coll.</i>	43
5.1	Matériaux carbonylés étudiés.....	46
5.2	Matériaux radicaux stables étudiés.....	46
5.3	Matériaux C-N-C proposés par Mario Leclerc.....	47
6.1	Courbe de décharge expérimentale du composé PT.....	52

7.1	Courbes de décharge expérimentale et théoriques obtenues pour chacune des méthodes de simulation pour la molécule NTCDA.....	56
7.2	Courbes de décharges expérimentale et théoriques obtenues pour chacune des méthodes de simulation pour la molécule Br ₃ TOT.	57
7.3	Positionnement de l'ion Li entre les molécules de la méthode à 2 molécules. .	63
7.4	Parallèle entre les courbes de décharge des états triplet et singulet et les niveaux d'énergie des orbitales des molécules de NTCDA et Br ₃ TOT.....	66
7.5	Courbe de décharge des composés C-N-C.....	69

LISTE DES SIGLES ET DES ABRÉVIATIONS

DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité, de l'anglais <i>Density Functional Theory</i>
DFT-D2	Méthode de prise en compte des interactions Van der Waals développée par Grimme
PAW	<i>Projected augmented wave method</i>
PBE	Fonctionnelle d'échange-corrélation Perdew-Burke-Ernzerhof
B3LYP	Fonctionnelle d'échange-corrélation Becke-3-LYP
PBE0	Fonctionnelle d'échange-corrélation hybride basée sur la PBE
PWB6K	Fonctionnelle d'échange-corrélation à 6 paramètres basée sur les fonctionnelles Perdew-Wang-91 et Becke-95.
LDA	Approximation de la densité locale de l'énergie d'échange-corrélation, de l'anglais <i>Local density approximation</i>
GGA	Approximation du gradient généralisée de l'énergie d'échange-corrélation, de l'anglais <i>Generalized-gradient approximation</i>
LSD	<i>Local spin density approximation</i>
VWN	Fonctionnelle de corrélation de Vosko-Wilk-Nusair
SMD	Modèle de solvation reposant sur la densité, de l'anglais <i>solvation model density</i>
IEF-PCM	<i>Integral equation formalism of polarizable continuum model</i>
PCM	Abréviation de IEF-PCM
LUMO	Orbitales moléculaires les plus basses non occupées, de l'anglais <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbitals</i>

ETC	Carbonate d'éthylène
PC	Carbonate de propylène
DMC	Carbonate de diméthyl
DEC	Carbonate de diéthyl
EMC	Carbonate d'éthyl méthyl
DMC	Carbonate de diméthyl
GBA	γ -butyrolactone
Bmim TFSI	Mélange des solvants 1-butyl-3-methylimidazolium et bis(trifluoromethane)sulfonamide
NTCDA	1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride
Br ₃ TOT	tribromotrioxotriangulène
PT	5,7,12,14-pentacenetetrone

REMERCIEMENTS

Beaucoup de personnes sont à remercier pour la réalisation de ce mémoire.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de recherche pour son encadrement et son soutien dans le cadre de ma maîtrise, mais je tiens surtout à le remercier d'avoir été un mentor pendant toutes mes années d'études universitaires, de mes premiers balbutiements dans le monde de la recherche jusqu'à l'achèvement de ce mémoire.

J'aimerais aussi remercier ma famille qui a été un soutien constant et une source intarissable d'encouragements. Merci de m'avoir donné des réserves de nourriture dans les moments où je manquais de temps. Merci également pour les fins de semaine ressourçantes loin de la grande ville.

Merci spécialement à Mamie, Pépé et Mononcle Claude pour les discussions autour d'une assiette de galettes et un bon verre de lait desquelles je sortais toujours plus motivée à réussir.

Un gros merci à Germain dont l'oreille attentive a toujours été là pour m'écouter déblatérer sur mes interminables "plans du jour" et sur mon processus d'écriture stagnant.

Je veux remercier mon amie Marie de m'avoir prêté son bureau à de multiples reprises durant ma maîtrise. J'ai beaucoup apprécié notre solidarité dans la rédaction de nos mémoires respectifs.

Finalement, merci à Antidote pour les nombreux fous rires et au sofa de la Planck pour son support postural.

Chapitre 1

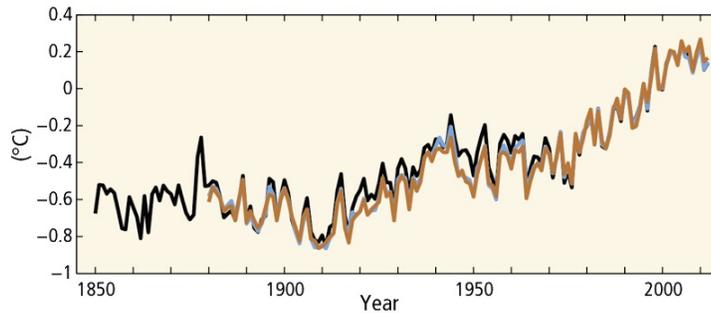
CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE

1.1. PROBLÉMATIQUE

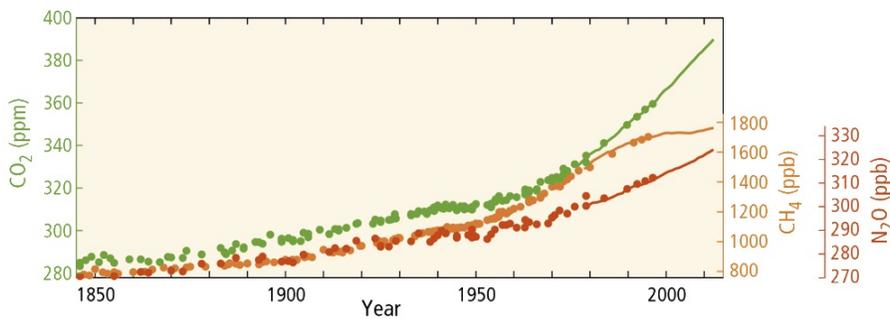
Le réchauffement climatique est considéré autant par la classe politique que par la communauté scientifique comme un des plus importants défis auquel l'humanité devra faire face au cours des prochaines décennies. Plusieurs initiatives ont été instiguées par des organisations internationales dans le but de s'attaquer à ce problème. Parmi les plus emblématiques, l'adoption par plus de 190 pays de l'Accord de Paris en 2015 émettait des cibles précises quant à la limitation du réchauffement climatique sous les 2 °C par rapport à l'ère préindustrielle et l'incitation aux innovations technologiques émettant peu de carbone [6]. Le *Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat* relie le réchauffement climatique à l'émission de gaz à effet de serre, plus particulièrement, à la concentration de CO₂ contenu dans l'atmosphère comme observé dans la figure 1.1 [7, 8]. La plupart de cette augmentation peut être reliée aux émissions anthropogéniques de gaz à effet de serre associées à l'accroissement de la population et à l'économie [7].

L'accroissement global de la population qui est estimée à 9,7 milliards d'ici 2050 entraînera dans les prochaines années une croissance des besoins énergétiques [9]. Si on se réfère aux proportions actuelles quant à la provenance de l'énergie consommée dans le monde, la plupart des besoins futurs en énergie seraient assurés par les énergies fossiles. Effectivement, seulement 23% de l'énergie produite mondialement provenait de sources d'énergie renouvelables en 2014 [9]. Malgré le récent intérêt pour les énergies renouvelables, le taux actuel d'augmentation de leur utilisation ne serait pas suffisant pour assurer la réussite des différents objectifs internationaux relatifs aux émissions de CO₂ [9]. L'innovation en matière de technologies visant à augmenter l'utilisation des énergies renouvelables semble nécessaire dans le processus de diminution de gaz à effet de serre. En prenant en considération l'intermittence de plusieurs types d'énergies renouvelables telles que les énergies éolienne et solaire, une avenue d'innovation explorée par plusieurs est le stockage de l'énergie électrique. En 2011, seulement 1% de l'énergie électrique produite dans le monde était stockée par des

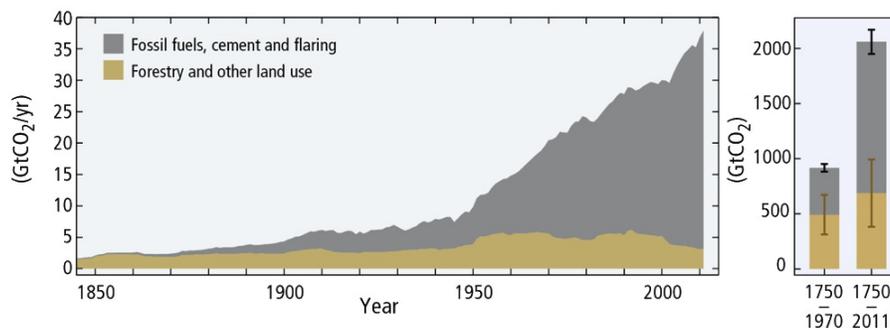
systèmes de pompage-turbinage hydroélectrique [10]. En observant la faible proportion occupée par plusieurs technologies prometteuses reliées aux énergies renouvelables, il est évident que la viabilité de l'essor d'une société, dont la principale source d'énergie vient des énergies renouvelables, doit passer par le stockage efficace de l'énergie électrique.



(A) Moyenne annuelle globale de l'anomalie des températures de surface des océans et du sol combinées



(B) Moyenne globale des concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre



(C) Émission anthropogénique globale de CO_2 (gauche) et émissions cumulatives de CO_2 (droite)

FIGURE 1.1. Différentes observations permettant l'établissement d'une relation entre l'anomalie en température et les diverses émissions et concentrations de gaz à effet de serre observés depuis la révolution industrielle [7].

Malgré les modifications possibles pour se limiter à des éléments contenus dans la biomasse, la fabrication des piles inorganiques présente une grande quantité d'émission de CO_2 . Effectivement, la production de 1 kWh d'énergie par la combustion de charbon génère 1 kg de CO_2 ce qui est négligeable en comparaison des 75 kg de CO_2 émis par la production de piles inorganiques rechargeables d'énergie équivalente [10]. Cela s'explique en grande partie par la provenance des composants de sources non renouvelables et de leurs processus de synthèses impliquant des hautes températures. De plus, la grande stabilité chimique des cathodes inorganiques implique des processus de recyclage énergivores et complexes [12]. En effet, le recyclage actuel du cobalt et du lithium dans les appareils électroniques portables se limite respectivement entre 5 et 15 %m et entre 2 et 7 %m [10]. Étendre cette technologie vers des applications de stockage de grande capacité impliquerait un coût considérable causé par la nécessité de recycler ses composantes et l'augmentation de l'empreinte de CO_2 . Par conséquent, les piles inorganiques constituent une solution coûteuse et donc peu utilisable.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uuq					

FIGURE 1.3. Tableau périodique présentant les éléments contenus dans la biomasse. En partant du vert foncé vers le vert pâle, les concentrations des éléments dans la biomasse vont en décroissant. Les éléments contenus dans les piles actuelles sont entourés en rouge [10].

Non seulement cela est-il vrai du point de vue de la synthèse ou de l'abondance des éléments, mais aussi du point de vue des caractéristiques des piles actuelles. En effet, la densité massique d'énergie emmagasinée dans les piles inorganiques à base de métaux de transition (Co et Mn) est limitée [10, 13]. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un imposant ensemble de piles pour emmagasiner une grande quantité d'énergie électrique. Ce type de batterie de piles, en raison du coût déjà élevé de la fabrication de piles inorganiques, n'est pas utilisable actuellement malgré les efforts pour améliorer leurs efficacité et rentabilité [14].

1.3. AVANTAGE DES PILES ORGANIQUES

Les matériaux organiques pourraient répondre aux multiples problèmes rencontrés par leurs homologues inorganiques. Les piles organiques offriraient plusieurs avantages pour les applications en stockage de grande capacité, entre autres leur synthèse par "chimie verte" impliquant des processus de recyclage plus simples, leur densité d'énergie élevée et leur coût potentiellement bas [13]. La plupart des avantages des piles organiques s'expliquent par leur composition dont les éléments principaux sont le carbone (C), l'oxygène (O), l'hydrogène (H) et l'azote (N). Ces éléments sont abondamment contenus dans la croûte terrestre et dans la biomasse ce qui fait des organiques une alternative prometteuse aux piles inorganiques comme observable sur les figures 1.2 et 1.3. La présence de ces éléments dans la biomasse permet entre autres de réduire les émissions de CO_2 en diminuant l'extraction des composants du sol.

Effectivement, plusieurs ont suggéré la chimie bio-inspirée pour la conception de piles [10, 13, 9, 15]. Par leur composition, les matériaux organiques peuvent, dans certains cas, être synthétisés par des processus biologiques se produisant dans les cellules [16]. En s'inspirant de ces processus, les techniques de fabrication des piles par "chimie verte" engendreraient moins d'émission de CO_2 et simplifieraient les procédures de recyclage. Non seulement par leurs processus de fabrication, mais aussi par leur composition d'éléments abondants, le recyclage de piles organiques serait plus facile que celui des inorganiques.

Non seulement, cette composition des organiques amène-t-elle des avantages pour la synthèse, mais aussi, pour la densité d'énergie stockée dans les piles. Étant constituées d'atomes légers, les organiques pourrait emmagasiner plus d'énergie pour une même masse que les inorganiques avec des métaux de transition [13, 12]. En ce sens, la densité d'énergie des piles organiques pourraient donc être plus importante. De plus, les centres de réactions dans les organiques étant des groupements fonctionnels de quelques atomes précis, il est possible d'en ajouter facilement sans trop augmenter la masse. Ceci confère aux piles organiques une densité d'énergie potentiellement beaucoup plus élevée que les piles inorganiques.

L'ajout de groupements électroactifs est facilité par la grande diversité des matériaux organiques. Par conséquent, les matériaux organiques électroactifs sont considérés comme une bonne alternative aux cathodes inorganiques des piles actuelles. Toutefois, cet imposant éventail de structures peut sembler un inconvénient considérant l'exploration expérimentale qui ne peut être faite systématiquement sur tous les composés. Dans cette optique, les méthodes de calculs numériques *ab initio* suscitent un intérêt par leur rapidité à parcourir une grande quantité de composés sans la nécessité de synthétiser les matériaux.

1.4. ÉNONCIATION DU BUT DU PROJET

Le présent projet porte sur la reproduction par méthodes *ab initio* de courbes de décharge de piles organiques dont la cathode est un composé carbonylé. Dans le but de comprendre les résultats obtenus dans le cadre de cette recherche, le présent mémoire sera divisé selon les chapitres suivants : la théorie en électrochimie, les méthodes de calculs quantiques, une revue de littérature concernant les piles organiques, les spécificités du projet, la méthodologie, les résultats et les directions possibles pour la poursuite du projet.

Chapitre 2

THÉORIE EN ÉLECTROCHIMIE

Il est nécessaire pour comprendre le fonctionnement d'une pile de s'intéresser aux mécanismes électrochimiques tels que les réactions d'oxydation, de réduction et le transfert de charges. Ce sont les liens entre ces mécanismes et les caractéristiques observables des piles (courbe de charge-décharge, capacité et densité d'énergie) qui permettent de modéliser la pile et de reproduire numériquement ses caractéristiques. Dans le présent chapitre, le fonctionnement général d'une pile et ses caractéristiques seront exposés pour, par la suite, établir la méthode permettant d'obtenir numériquement la courbe de décharge de la pile.

2.1. FONCTIONNEMENT GÉNÉRAL D'UNE PILE

L'essentiel du fonctionnement d'une pile rechargeable s'appuie sur les réactions d'oxydoréduction réversibles se produisant aux électrodes. Chacune des électrodes subit spontanément une réaction de réduction ou d'oxydation. La réduction d'un matériau implique le gain d'un électron par ce matériau, tandis que l'oxydation implique la perte d'un électron. C'est la différence de potentiel entre les réactions se produisant à l'anode et à la cathode qui entraîne le transfert de charge dans la pile. Globalement, une des électrodes subit une oxydation et l'autre une réduction, ainsi la réaction générale de la pile correspond à une réaction d'oxydoréduction complète. Plusieurs types de piles fonctionnant sous diverses conditions de réactions et de transfert de charges existent.

Une certaine clarification est à faire entre les termes « anode » et « cathode » et les termes électrode « positive » et « négative ». L'électrode positive est définie comme étant l'électrode de laquelle le courant sort et l'anode est définie comme étant l'électrode qui reçoit le courant. Dans ce mémoire, il sera considéré que la cathode et l'anode peuvent avoir une polarité positive ou négative tout dépendant de la direction du courant qui s'inverse si la pile subit un processus de charge ou de décharge. En particulier, comme nous nous attardons seulement à la reproduction de la décharge de la pile, ces deux définitions sont équivalentes, soit l'anode

aura toujours une polarité négative et la cathode aura toujours une polarité positive.

Dans ce document, je me contenterai d'expliquer le fonctionnement du type de pile étudié dans ma recherche comme illustré dans la figure 2.1. Celui-ci est très semblable à celui des piles LiCoO_2 actuelles, mis à part le processus d'intercalation du lithium dans la cathode qui implique des liaisons chimiques et la fabrication des piles dans leur état chargé.

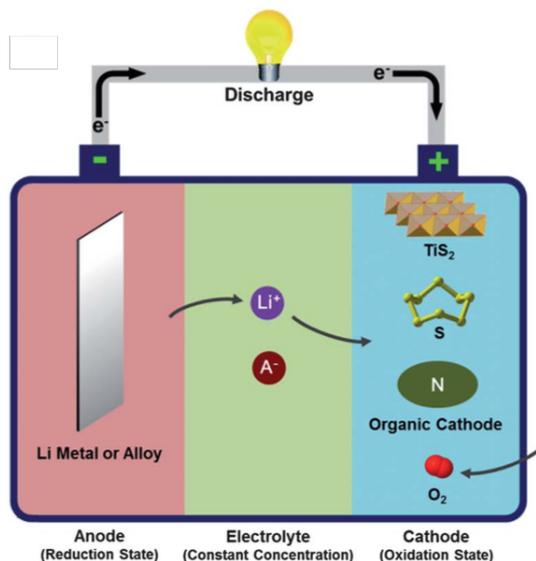


FIGURE 2.1. Schéma présentant le processus de décharge de pile [13].

Dans le type de piles étudié, lors de la décharge, c'est l'anode qui subit une oxydation et transfère l'électron issu de la réaction vers le circuit externe. Dans les technologies actuelles de piles lithium-ion, les anodes sont faites de lithium graphitique (LiC_6). L'électron transféré effectue le travail dans le circuit et se déplace jusque dans la cathode qui l'absorbe. Simultanément, un ion positif de lithium est transféré de l'anode à la cathode au travers de l'électrolyte. Ce dernier sert de conducteur de cation qui a pour rôle de faciliter le déplacement de l'ion Li^+ . Celui-ci s'intercale alors dans la structure de la cathode. Après ces différents transferts, le matériau de la cathode subira une réaction de réduction qui entraînera sa liaison avec l'ion Li^+ .

Les réactions subies par l'anode et la cathode peuvent s'écrire respectivement comme suit :



où l'anode est assumée être de lithium métallique (Li(s)) et A est le matériau de la cathode.

Alors, par addition, la réaction totale de la pile correspond à la réaction d'oxydoréduction suivante :



Chacune des réactions impliquées dans le fonctionnement de ce type de pile est réversible. De ce fait, la recharge de la pile correspond au processus inverse. Soit, en appliquant un voltage suffisant aux bornes de la pile, une réaction d'oxydation est engendrée dans la cathode qui libérera un électron et un ion Li^+ . Ceux-ci voyageront respectivement dans le circuit externe et dans l'électrolyte pour se recombiner à l'endroit de l'anode et reformer le matériau d'origine.

Par ailleurs, certains matériaux de cathode ont plus d'un niveau de réduction ce qui implique qu'ils peuvent stocker plus d'un électron. Dans ce cas, la réaction à la cathode ne se limite pas à une, mais plusieurs réactions de réduction successives où un lithium s'ajoute à la cathode. En considérant que le point de départ d'une deuxième réaction de réduction est le produit de la première, on peut écrire cette deuxième réduction comme suit :



On peut appliquer cette logique pour les stades de réduction subséquents. Le niveau maximal de réduction dépend du composé étudié. Plusieurs matériaux organiques électroactifs manifestent cette caractéristique.

Ce dernier type de pile impliquant plus d'un niveau de réduction fera l'objet du présent mémoire. En particulier, dans le cadre de ce mémoire, le terme pile organique sera employé pour désigner une pile dont la cathode est un composé organique et l'anode est de lithium métallique. Ce faisant, le fonctionnement général de ces piles implique un électrolyte servant de conducteur de cations et le composé organique subissant une réduction lors de la décharge de la pile. Certains de ces choix seront justifiés dans le chapitre 6.

2.2. COURBE DE DÉCHARGE ET CARACTÉRISTIQUES DES PILES

Il est possible de caractériser les processus de décharges de diverses manières. Bien évidemment, certaines caractéristiques des piles sont explicites, par exemple, la tension moyenne et la capacité maximale. D'autres nécessitent une analyse plus approfondie pour être obtenues, telles que la densité d'énergie et la densité de puissance. Les trois premières caractéristiques énumérées ci-dessus peuvent être déduites par un graphique de la courbe de décharge, figure 2.2.

La courbe de décharge présente la tension produite par la pile en fonction de la capacité massique de celle-ci. La capacité étant définie comme la charge transférée dans le circuit par masse (habituellement en mAh/g), la courbe de décharge décrit la tension générée par la pile à mesure que celle-ci se décharge et que les ions provenant de l'anode s'intercalent dans la cathode.

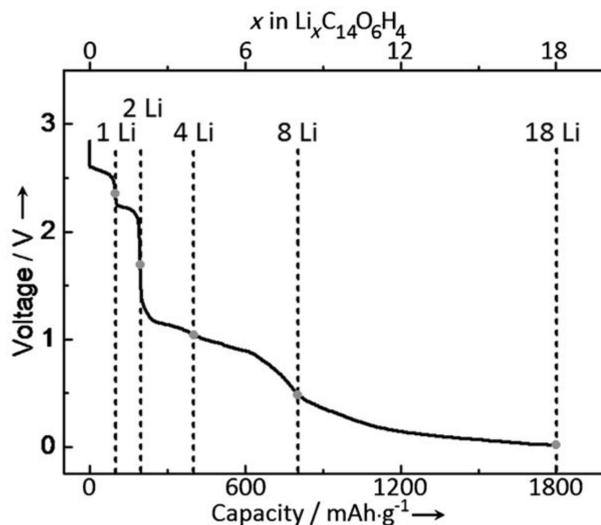


FIGURE 2.2. Exemple de courbe de décharge [17].

De plus, l'aire sous la courbe de décharge correspond à la densité d'énergie massique. Effectivement, la capacité étant en unités d'ampères-heures par gramme et la tension en volt, l'intégrale donne donc des unités d'énergie par gramme.

En général, si la courbe de décharge est relativement constante, la densité d'énergie correspond environ à la tension moyenne multipliée par la capacité maximale. Il est souhaitable d'un point de vue pratique d'avoir une courbe de décharge relativement constante et une grande capacité maximale. Ceci s'explique par le fait que la densité d'énergie se révèle plus grande, en partie, parce que les applications nécessitent une tension minimale et que ce faisant une courbe constante permet de maximiser la charge à laquelle c'est le cas.

La densité d'énergie massique peut aussi être améliorée en augmentant la capacité théorique du matériau de la cathode. Cette capacité est liée à la nature du matériau dont elle est composée. La capacité théorique correspond au nombre d'électrons pouvant se lier à une molécule divisé par la masse de celle-ci. Soit, pour avoir une capacité en mAh/g^1 :

$$C_t = \frac{26801n}{M}, \quad (2.2.1)$$

1. La constante dans l'équation pour la capacité théorique provient de la constante de Faraday, F multipliée par un facteur de conversion des coulombs vers les milliampères-heures, soit :

$$C_t = \frac{n F(C/\text{mol})}{M(\text{g/mol})} = \frac{n \cdot 96485 \cdot 1000/3600(\text{mA h})}{M(\text{g})}.$$

où C_t est la capacité théorique, n est le nombre d'électrons transférés par molécule et M est la masse de la molécule en unité atomique. Par conséquent, pour améliorer la capacité d'une cathode et, donc la densité d'énergie de la pile, il est nécessaire d'avoir un composé possédant plus de centres de réactions pour absorber plus d'électrons ou diminuer la masse du composé.

Toutefois, la capacité théorique ne correspond pas nécessairement à la capacité réelle de la pile ; elle représente plus une mesure du potentiel exploitable idéalement par le composé. De surcroît, la capacité réelle de la pile diminue au fur et à mesure que cette dernière subit des cycles de charge-décharge. En effet, sous le cyclage, certains phénomènes peuvent mener à la dégradation des électrodes ou à l'intercalation non réversible des lithiums et, ainsi, mener à la diminution de la capacité réelle de la pile. La cyclabilité représente l'efficacité de la pile à maintenir sa capacité d'origine sous un certain nombre de cycles de charge-décharge.

À des fins de comparaison, le tableau 2. I présente les performances des piles actuelles en ce qui a trait aux caractéristiques présentées précédemment en prenant comme exemples les piles de LiCoO_2 et de LiFePO_4 .

Composé inorganique	Capacité théorique (mAh/g) [18]	Capacité réelle (mAh/g)[18]	Tension (V)[18]	Densité d'énergie (Wh/kg)[19]
LiCoO_2	274	148	3,8	546
LiFePO_4	170	164	3,4	518-587

TABLEAU 2. I. Diverses caractéristiques des piles inorganiques actuelles de LiCoO_2 et LiFePO_4 .

2.3. DÉTERMINATION THÉORIQUE DE LA COURBE DE DÉCHARGE

La courbe de décharge d'une pile peut être obtenue de manière théorique par le biais des réactions qui y ont lieu. En effet, il est possible d'obtenir la tension de la pile en fonction du nombre de charges transférées à partir de l'énergie impliquée dans la réaction d'oxydoréduction se produisant dans la pile.

Dans les faits, la différence d'énergie libre de Gibbs entre deux configurations d'un système correspond à l'énergie disponible pour alimenter un système externe, un circuit électrique par exemple. Dans notre cas, cette différence d'énergie libre correspond à la valeur négative du travail électrique effectué, soit $\Delta G = -W_{\text{électrique}}$. Ce dernier peut s'écrire $W_{\text{électrique}}(q) = -qV(q)$ où W est le travail électrique, $V(q)$ est le potentiel de la pile et q est la charge transférée, alors :

$$\Delta G(q) = qV(q). \quad (2.3.1)$$

En considérant que la charge transférée correspond à la différence de charge dans une réaction, définie ici par Δq , la tension dans une pile correspond à :

$$V(q) = \frac{\Delta G(q)}{\Delta q}. \quad (2.3.2)$$

L'énergie libre de Gibbs étant définie comme $G = E + PV - TS$, la différence d'énergie libre de Gibbs peut s'écrire :

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S - S\Delta T + P\Delta V + V\Delta P. \quad (2.3.3)$$

En considérant qu'il y a peu de variations de volume, de température, d'entropie et de pression entre deux stades d'oxydoréduction dans un solide, on approxime la différence d'énergie libre de Gibbs seulement comme la différence d'énergie interne ($\Delta G \approx \Delta E$). Par conséquent, on obtient :

$$V(q) = \frac{\Delta E(q)}{\Delta q}. \quad (2.3.4)$$

Une courbe de décharge étant définie comme l'évolution dans le temps du voltage par rapport à la charge, une section infinitésimale de la courbe correspond à une différence de charge infinitésimale, alors l'équation précédente devient :

$$V(q) = \lim_{\Delta q \rightarrow 0} \frac{E(q + \Delta q) - E(q)}{\Delta q} = \frac{dE(q)}{dq}. \quad (2.3.5)$$

La valeur moyenne d'une fonction quelconque entre deux points, x_1 et x_2 , peut s'écrire comme $\langle f(x) \rangle = \frac{\int_{x_1}^{x_2} f(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} dx}$. La courbe de décharge $V(q)$ étant une fonction, la valeur moyenne de celle-ci entre deux points de charge q_1 et q_2 s'écrit :

$$\langle V(q) \rangle = \frac{\int_{q_1}^{q_2} V(q) dq}{\int_{q_1}^{q_2} dq} = \frac{1}{q_2 - q_1} \int_{q_1}^{q_2} V(q) dq. \quad (2.3.6)$$

En utilisant l'équation (2.3.4), on obtient :

$$\langle V(q) \rangle = \frac{1}{q_2 - q_1} \int_{q_1}^{q_2} \frac{dE(q)}{dq} dq = \frac{E(q_2) - E(q_1)}{q_2 - q_1}. \quad (2.3.7)$$

Par conséquent, on obtient par cette équation le voltage moyen entre deux configurations d'état de charges différentes.

Cette équation peut être utilisée pour la réaction globale de la pile, mais aussi pour traiter séparément les demi-réactions se produisant aux électrodes. Par exemple, dans l'équation de réaction globale de la pile (2.1.3), en utilisant les produits de la réaction comme l'état de charge q_2 et les réactifs comme l'état de charge q_1 , le voltage moyen de la réaction globale s'écrit :

$$\langle V(q) \rangle = -(E(\text{LiA}) - E(\text{A}) - E(\text{Li})), \quad (2.3.8)$$

où $E(\text{Li})$ est l'énergie d'un lithium dans un cristal de lithium.

De la même manière, on peut utiliser l'équation (2.3.7) pour la demi-réaction se produisant à la cathode et obtenir :

$$\langle V_{\text{cathode}}(q) \rangle = -(E(\text{LiA}) - E(\text{A}) - E(\text{Li}_{\text{électrolyte}}^+)). \quad (2.3.9)$$

Comme expliqué plus tôt, il est possible que la cathode ait plus d'un stade de réduction et qu'ainsi plus d'un cation lithium s'intercale dans la structure. De cette manière, on peut relier un voltage à chacune des réactions de réduction successives que subit le matériau de la cathode. En considérant que chaque réduction implique un transfert de charge dans la pile, il est possible de représenter le voltage en fonction de la charge qui a été transférée, soit la capacité de la pile. Ce faisant, il est possible de reproduire la courbe de décharge de manière théorique. Cela peut se faire rapidement de manière itérative en utilisant la configuration des stades de réduction précédents comme point de départ pour obtenir l'énergie de la configuration suivante.

Pour l'anode, le même procédé pourrait être utilisé. Par contre, du point de vue computationnel, cela amène des complexités qui peuvent être évitées. Cette composante du calcul sera développée de façon plus complète dans le chapitre 6.

Chapitre 3

MÉTHODES DE CALCUL QUANTIQUE

Les méthodes de calcul quantique permettent de résoudre l'hamiltonien de systèmes moléculaires pour obtenir des valeurs théoriques pour certains observables de ces systèmes. En particulier, une des quantités qui peut être obtenue par ces méthodes est l'énergie totale du système qui, comme expliqué précédemment dans la section 2.3, permet de calculer la tension de la pile. Ce chapitre présente la base de la théorie de la fonctionnelle de densité, soit la méthode de calcul quantique principalement utilisée dans ce mémoire, les principales fonctionnelles et les méthodes de solvation implicites.

3.1. THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE DENSITÉ : DFT

La théorie de la fonctionnelle de la densité est une théorie de l'état fondamental ayant pour but d'étudier la structure électronique des matériaux. Comme dans toutes les méthodes de calcul quantique, l'hamiltonien à résoudre est le suivant :

$$\hat{H} = - \sum_j^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 - \sum_\alpha^{N_i} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \sum_j^{N_e} \sum_\alpha^{N_i} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_j - R_\alpha|} + \sum_{j < k}^{N_e} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} + \sum_{\alpha < \beta}^{N_i} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}, \quad (3.1.1)$$

où m et M_α sont respectivement la masse des électrons et des noyaux et r_j et R_α sont respectivement les positions des électrons et des noyaux. Cet hamiltonien se divise en plusieurs termes, respectivement, l'énergie cinétique des électrons et des noyaux, l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux, l'énergie d'interaction des électrons entre eux et celle des noyaux entre eux.

Il est impossible de résoudre cet hamiltonien de manière analytique. Il est nécessaire pour ce faire d'émettre certaines hypothèses. Une des premières approximations faites, dans ce cas, est celle de Born-Oppenheimer. Celle-ci stipule que l'énergie cinétique des noyaux est considérablement inférieure à celle des électrons et que ce terme d'énergie cinétique peut être ignoré. De cette manière, la position des noyaux des atomes devient un paramètre de notre hamiltonien. Il est alors possible d'écrire l'interaction coulombienne entre les électrons et les

noyaux comme un potentiel externe agissant sur les électrons et de considérer seulement la fonction d'onde électronique dans la résolution de l'hamiltonien. L'équation de Schrödinger découlant de l'équation (3.1.1) devient alors :

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l=1}^N \nabla_l^2 \Psi + \sum_{l=1}^N U_{\text{ion}}(\vec{r}_l) \Psi + \frac{1}{2} \sum_{l,l'=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_l - \vec{r}_{l'}|} \Psi, \quad (3.1.2)$$

où Ψ désigne la fonction d'onde électronique, U_{ion} le potentiel externe généré par les noyaux et N le nombre total d'électrons.

À partir de ce point, plusieurs méthodes de calcul quantique émettent diverses hypothèses pour simplifier le problème. Dans les plus connues, les méthodes Hartree et Hartree-Fock supposent une forme spécifique de la fonction d'onde électronique. La méthode d'Hartree pose que la fonction d'onde est la multiplication des fonctions d'ondes électroniques individuelles, soit $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \phi_i(r_i)$. L'utilisation de cette forme de fonction d'onde mène au terme du potentiel d'Hartree :

$$V_{\text{H}}(r) = e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}. \quad (3.1.3)$$

Par contre, cette forme ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique sous l'échange de particules. Ce problème est corrigé dans la méthode Hartree-Fock par la supposition que la fonction d'onde s'écrit comme le déterminant de Slater des fonctions d'ondes individuelles. Cette hypothèse lorsqu'utilisée lors de la résolution voit l'émergence d'un terme appelé *énergie d'échange* qui a la forme suivante :

$$E_{\text{x}}^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij\sigma} e^2 \int \int dr_1 dr_2 \frac{\phi_i^*(r_1) \phi_j^*(r_2) \phi_j(r_1) \phi_i(r_2)}{|r_1 - r_2|}. \quad (3.1.4)$$

Cette énergie d'échange correspond à l'énergie impliquée s'il y a permutation de deux particules.

Malgré sa simplicité théorique, la méthode Hartree-Fock est très lourde computationnellement ce qui limite son utilisation pour des systèmes complexes. La DFT est une théorie qui, par ses fondements, est moins demandante que la méthode Hartree-Fock présentée précédemment. La base de la DFT s'appuie sur le théorème de Hohenberg-Kohn qui permet de réexprimer le problème à N-corps en fonction de la densité électronique. Cette dernière peut s'exprimer que la façon suivante :

$$n(\mathbf{r}) = N \int d^3r_2 \int d^3r_3 \dots \int d^3r_N \Psi^*(r, r_2, \dots, r_N) \Psi(r, r_2, \dots, r_N). \quad (3.1.5)$$

Habituellement, pour obtenir la densité électronique, on doit d'abord connaître la fonction d'onde :

$$V \rightarrow \Psi \rightarrow n. \quad (3.1.6)$$

Ce qu'affirme le théorème de Hohenberg-Kohn, est qu'à l'état fondamental, le potentiel d'un système est uniquement déterminé par la densité du système, soit que la relation précédente est réversible $n \rightarrow V$.

Cette affirmation peut être démontrée aisément par un simple argument de principe variationnel développé par Hohenberg et Kohn [20]. On suppose deux systèmes ayant respectivement des potentiels $V_1(r)$ et $V_2(r)$ et des fonctions d'onde à l'état fondamental Ψ_1 et Ψ_2 , mais qui mènent à la même densité n . Alors en sachant que la fonction d'onde de l'état fondamental d'un système minimise son énergie :

$$E_2 = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | H_1 + V_2 - V_1 | \Psi_1 \rangle, \quad (3.1.7)$$

$$E_2 < E_1 + \int dr (V_2(r) - V_1(r)) n(r). \quad (3.1.8)$$

Inversement, on peut aussi écrire :

$$E_1 = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 + V_1 - V_2 | \Psi_2 \rangle, \quad (3.1.9)$$

$$E_1 < E_2 - \int dr (V_2(r) - V_1(r)) n(r). \quad (3.1.10)$$

En additionnant les équations (3.1.8) et (3.1.10) :

$$E_2 + E_1 < E_2 + E_1, \quad (3.1.11)$$

Ce qui est contradictoire. Par conséquent, le potentiel d'un système et sa fonction d'onde à l'état fondamental sont reliés à une unique densité ($n \rightarrow V$). Il est alors possible d'exprimer ces deux quantités en fonction de la densité du système, c'est-à-dire qu'elles sont des fonctionnelles de la densité de l'état fondamental.

De façon concise, une fonctionnelle est une application qui envoie une fonction vers un nombre, le potentiel d'Hartree en est un bon exemple :

$$V_H[n](r) = e^2 \int dr' \frac{n(r')}{|r - r'|}. \quad (3.1.12)$$

Ce potentiel est une fonctionnelle de la densité électronique, tout en dépendant d'un autre paramètre externe, soit la position électronique.

Dans le cas de la fonction d'onde de l'état fondamental, en définissant la densité de cet état comme $n_0(r)$, on peut résumer la première implication du théorème de Hohenberg-Kohn par :

$$\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi[n_0(r)]. \quad (3.1.13)$$

En utilisant cette dernière équation, il est possible d'exprimer l'énergie totale comme une fonctionnelle de la densité électronique. En effet, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle, \quad (3.1.14)$$

$$E[n_0] = \langle \psi[n_0] | H | \psi[n_0] \rangle. \quad (3.1.15)$$

Comme cette même démarche peut être faite pour toute observable à l'état fondamental, les observables peuvent s'exprimer comme des fonctionnelles de la densité :

$$O[n_0] = \langle \psi[n_0] | O | \psi[n_0] \rangle. \quad (3.1.16)$$

Comme l'hamiltonien peut se diviser en 3 termes qui sont des observables, soit les termes d'énergie cinétique, d'interaction entre les électrons et le potentiel externe $H = T + U_{ee} + V$:

$$E_0 = \langle \psi[n_0] | T + U_{ee} + V | \psi[n_0] \rangle, \quad (3.1.17)$$

$$= T[n_0] + U_{ee}[n_0] + V[n_0]. \quad (3.1.18)$$

Comme on doit minimiser l'énergie pour trouver l'état fondamental et ses caractéristiques, on peut généraliser la fonctionnelle d'énergie pour une densité quelconque, soit :

$$E[n] = T[n] + U_{ee}[n] + V[n]. \quad (3.1.19)$$

Il est possible d'examiner la légitimité de cette généralisation en considérant la méthode pour obtenir l'énergie de l'état fondamental. La minimisation de l'énergie par rapport à la fonction d'onde peut être réexprimée comme la minimisation par rapport à la densité suivie par une minimisation contrainte aux fonctions d'onde menant à cette densité dénotée par $\min_{\Psi \rightarrow n}$ [21], comme exprimé dans la démonstration suivante :

$$E_0 = \min_{\Psi} \langle \Psi | T + U_{ee} + V | \Psi \rangle, \quad (3.1.20)$$

$$= \min_n \left(\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U_{ee} + V | \Psi \rangle \right), \quad (3.1.21)$$

$$= \min_n \left(\min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U_{ee} | \Psi \rangle + \int V(r)n(r) dr \right), \quad (3.1.22)$$

$$= \min_n \left(F[n] + \int V(r)n(r) dr \right), \quad (3.1.23)$$

$$= \min_n E[n], \quad (3.1.24)$$

où la fonctionnelle $F[n]$ nommée *fonctionnelle universelle* émerge des termes qui ne changent pas selon le système étudié, soit l'énergie cinétique et l'interaction électron-électron. Il est alors évident que la fonctionnelle d'énergie $E[n]$ peut être généralisée lorsqu'elle est minimisée de telle manière à obtenir l'état fondamental. La minimisation de la fonctionnelle d'énergie permet de déterminer l'état fondamental d'un système, mais l'application de cette méthode n'est pas directe et passe par la méthode de Kohn-Sham qui introduit une nouvelle approximation.

La méthode de Kohn-Sham se résume à trouver un système d'électrons non interagissants dont la densité est la même que le système étudié. La fonction d'onde, dans ce cas, s'écrit $n(r) = \sum_{l=1}^N |\psi_l(r)|^2$ où $\psi_l(r)$ est une fonction d'onde électronique individuelle.

En utilisant le système d'électrons non interagissants, une erreur importante émerge du terme d'énergie cinétique qui est très éloignée de la vraie énergie cinétique du système. Pour diminuer l'importance de l'erreur découlant de l'approximation, l'énergie peut se réécrire de telle manière que l'approximation se fait sur la différence entre l'énergie cinétique réelle et l'énergie cinétique des électrons non interagissant :

$$F[n] = T[n] + U_{ee}[n], \quad (3.1.25)$$

$$= T_s[n] + (T[n] - T_s[n]) + E_H[n] + (U_{ee}[n] - E_H[n]), \quad (3.1.26)$$

$$= T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (3.1.27)$$

où $T_s[n]$ est l'énergie cinétique d'électrons non interagissant, $E_H[n]$ est l'énergie d'Hartree. L'équation (3.1.27) introduit l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} qui contient tous les termes qui ne sont pas connus de manière exacte, soit les différences d'énergie cinétique et l'interaction électron-électron non contenue dans le terme d'Hartree.

On peut résoudre cette nouvelle formulation du problème en minimisant l'énergie et en y ajoutant une contrainte sur l'orthogonalité des fonctions d'onde, soit :

$$E'[n] = E[n] - \sum_{l=1}^N \lambda_l \langle \psi_l | \psi_l \rangle. \quad (3.1.28)$$

En faisant la dérivée fonctionnelle de cette dernière équation par rapport à une fonction d'onde électronique individuelle, $\psi_l(r)$, on obtient les équations de Kohn-Sham :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \right] \psi_l(r) = \lambda_l \psi_l(r). \quad (3.1.29)$$

À l'exception de l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} , les autres termes de cette équation sont connus. En fait, si la forme exacte de la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation était connue, la DFT serait une théorie exacte. Plusieurs fonctionnelles ont été proposées reproduisant plus ou moins bien les caractéristiques de différents systèmes. Celles pertinentes au

présent projet sont présentées dans la section 3.2.

Dans tous les cas, la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système moléculaire par la DFT se fait selon l'algorithme itératif illustré à la figure 3.1.

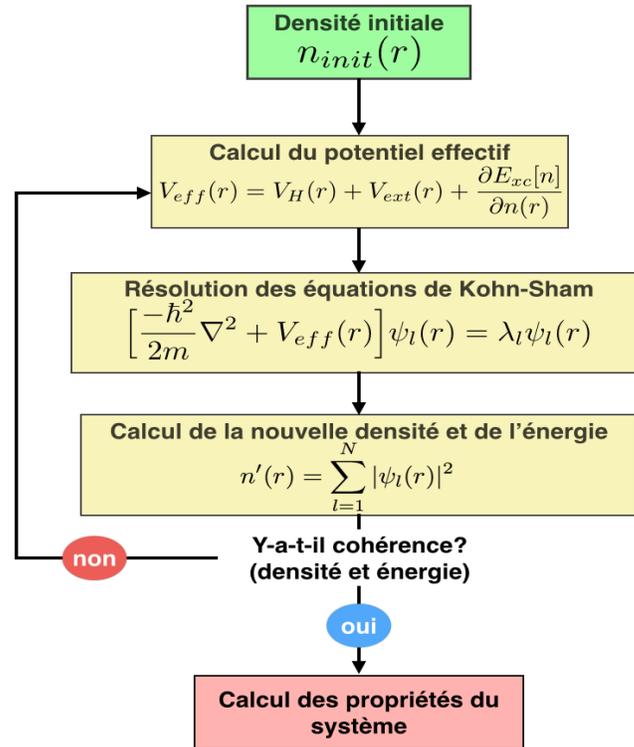


FIGURE 3.1. Schéma de l'algorithme utilisé pour la résolution de systèmes moléculaires par la DFT.

L'algorithme débute avec la génération d'une ébauche de densité électronique initiale du système. Par la suite, le potentiel effectif étant une fonctionnelle de la densité, il est spécifique à cette densité initiale et peut-être calculé. Son utilisation dans l'hamiltonien des équations de Kohn-Sham permet l'obtention des fonctions d'ondes monoélectroniques. Une nouvelle densité est alors calculée, permettant le calcul de l'énergie du système y étant relié. Par la suite, il est possible de vérifier la cohérence des nouvelles densité et énergie avec les densité électronique et énergie initiales. S'il y a convergence en deçà d'un certain critère, cette dernière densité est utilisée pour calculer les propriétés d'intérêts du système. Dans le cas où cette cohérence n'est pas obtenue, cette densité est utilisée pour calculer un nouveau potentiel effectif qui se rapproche du potentiel réel. Par itération, la fonction d'onde s'approche de celle de l'état fondamental où l'énergie est minimisée. La boucle autocohérente se termine lorsque les critères de cohérence sont atteints [22].

3.2. FONCTIONNELLES

Comme discuté dans la section précédente, la DFT est une théorie exacte advenant le cas où l'on connaît précisément la fonctionnelle d'échange-corrélation. Par contre, comme celle-ci n'est pas connue, plusieurs fonctionnelles existent et présentent certains avantages et désavantages plus ou moins admissibles selon le système étudié. Dans les méthodes utilisées dans la présente recherche, deux fonctionnelles ont été utilisées, soit les fonctionnelles PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) et B3LYP. Ces fonctionnelles complexes ont comme pierre d'assise la fonctionnelle LDA.

L'approximation la plus élémentaire qui peut être faite de l'énergie d'échange-corrélation est celle implémentée dans la fonctionnelle LDA, soit la *Local density approximation*. Comme son nom l'indique, cette fonctionnelle d'échange-corrélation suppose une fonctionnelle impliquant une seule coordonnée dans l'espace. La forme de la fonctionnelle LDA a été dérivée par Hohenberg et Kohn dans le cas où la densité varie peu [22]. Cette approximation se formule de la manière suivante :

$$E_{xc}[n] \approx \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))d\mathbf{r}, \quad (3.2.1)$$

où le terme $\epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))$ contenu dans la fonctionnelle représente l'échange-corrélation par électron pour un gaz d'électrons libres.

La plupart des fonctionnelles sont construites de manière à pouvoir séparer la contribution de l'échange et celle de la corrélation $E_{xc} = E_x + E_c$ [23]. La LDA n'y fait pas exception, surtout considérant la forme simple de son terme d'échange qui n'est que celui d'un gaz d'électron libre [24], soit :

$$E_x^{\text{LDA}}[n] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int n^{4/3}(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.2.2)$$

La corrélation quant à elle est calculée par des méthodes Monte-Carlo sur lesquels des fonctions ont été ajustées par Vosko-Wilk-Nusair (VWN) ou Perdew et sont généralement utilisées.

Pour les cas où le nombre d'électrons ayant des *spin up* et *spin down* n'est pas le même, la fonctionnelle LSD a été développée. Celle-ci est du même niveau d'approximation théorique que la LDA, mais implique des densités électroniques séparées pour les *spin up*, n_\uparrow et les *spin down*, n_\downarrow . Cette fonctionnelle s'exprime donc de la manière suivante [25] :

$$E_{xc}^{\text{LSD}}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})]d\mathbf{r}. \quad (3.2.3)$$

Ces fonctionnelles ont été conçues pour traiter des cas où la variation de la densité est faible, mais se révèlent applicables sur des systèmes plus complexes.

La PBE est une fonctionnelle qui fait partie de la famille des fonctionnelles de type GGA, soit *Generalized Gradient Approximation*. L'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de ce type d'approximation, dépend non seulement de la densité électronique, comme c'est le cas en LDA, mais aussi du gradient de celle-ci. On peut formuler cette approximation, comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (3.2.4)$$

L'ajout du gradient de la densité comme paramètre de la fonctionnelle permet le traitement de systèmes dont la densité n'est pas uniforme. La forme de la fonctionnelle d'échange-corrélation n'étant pas contrainte en GGA, certaines fonctionnelles reproduisent difficilement des cas limites simples comme celui du gaz d'électrons uniformes décrit par la LDA.

La PBE a été conçue pour s'attaquer à ces problèmes présents chez ses prédécesseurs. En particulier, les paramètres de cette fonctionnelle découlent tous de constantes physiques et non d'ajustements faits sur des ensembles de valeurs expérimentales. La PBE repose sur trois paramètres : le *reduced density gradient* $s = \frac{|\nabla n|}{2(3\pi^2)^{1/3}n^{4/3}}$; la polarisation relative de spin, $\zeta = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n}$ et le rayon de Seitz, r_s défini par la relation $n = \frac{3}{4\pi} r_s^3$. Ceux-ci apparaissent dans le *enhancement factor* F_{xc} , une fonction multipliant la fonction d'échange LDA dans la formulation de la PBE pouvant être formulée comme suit [26] :

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_x(r_s(\mathbf{r})) F_{xc}(r_s(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r}), s(\mathbf{r})). \quad (3.2.5)$$

Ce faisant, la fonctionnelle PBE permet de conserver les résultats de la fonctionnelle d'échange LDA pour le cas limite où la densité varie peu [25, 26]. La PBE ayant été conçue, entre autres, pour respecter les cas limites, les conditions sur la fonction F_{xc} séparable en partie d'échange et de corrélation, $F_{xc} = F_x(\zeta, s) + F_c(r_s, \zeta, s)$ peuvent s'écrire de la manière suivante :

$$F_x(0,0) = 1 \rightarrow \text{LDA exchange} \quad F_c(r_s, 0,0) \rightarrow \text{LDA correlation}, \quad (3.2.6)$$

$$F_x(\zeta,0) \rightarrow \text{LSD exchange} \quad F_c(r_s, \zeta,0) \rightarrow \text{LSD correlation}, \quad (3.2.7)$$

$$F_x(\zeta,s) \rightarrow \text{GGA exchange} \quad F_c(r_s, \zeta,s) \rightarrow \text{GGA correlation}. \quad (3.2.8)$$

De plus, certaines conditions, dont l'annulation de la corrélation lors de la variation rapide de la densité, sont prises en considérations [25].

Cette fonctionnelle fait partie des fonctionnelles bien établies et largement utilisées [24]. Par contre, des sous-estimations systématiques des énergies d’atomisation [26, 27] et des énergies de surface [26] et des paramètres de maille ont été remarquées lors de l’utilisation de la PBE [23].

La B3LYP, de son côté, fait partie de la famille des fonctionnelles hybrides. Celles-ci se distinguent des approximations LDA et GGA par la part d’échange exact Hartree-Fock qui est ajoutée dans la formulation de la fonctionnelle d’échange-corrélation. L’ajout d’échange exact permet de diminuer la contribution de la *self-interaction* soit le terme d’interaction coulombienne de l’électron avec lui-même. Cette interaction étant en partie non locale les fonctionnelles LDA et GGA ne peuvent contrebalancer cette contribution[27]. L’ajout d’un terme d’échange d’Hartree-Fock qui lui est non local permet d’enlever une part de cette *self-interaction* et mène à une meilleure approximation[23].

Parmi les fonctionnelles hybrides les plus connues, celles formulées par Becke impliquent la combinaison pondérée de la fonctionnelle de Becke 88 pour l’échange et d’une fonctionnelle GGA pour la corrélation, comme formulé dans l’équation suivante [24] :

$$E_{xc}^{B3} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{LDA} + a_x (E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + E_c^{GGA} + (1 - a_c) E_c^{LDA}. \quad (3.2.9)$$

Il est possible de faire différents choix de fonctionnelles GGA pouvant être utilisées pour la corrélation et de formulation de la corrélation en LDA. Dans le cas de la B3LYP, c’est la fonctionnelle LYP de Lee, Yang et Parr de type GGA qui est utilisée pour le terme de corrélation et la fonctionnelle VWN pour la corrélation en LDA, alors [28] :

$$E_{xc}^{B3LYP} = a_0 E_x^{HF} + (1 - a_0) E_x^{LDA} + a_x (E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + E_c^{LYP} + (1 - a_c) E_c^{VWN}. \quad (3.2.10)$$

Les valeurs des poids de chacune des fonctionnelles a été obtenu par Becke en effectuant un ajustement sur plusieurs types de données expérimentales entre autres, l’énergie d’atomisation et le potentiel d’ionisation d’un ensemble de molécules [29]. Ces poids ont été réutilisés par Pople lors de l’implémentation de la B3LYP dans le logiciel Gaussian et ont les valeurs suivantes : $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$ et $a_c = 0,81$ [29].

La B3LYP s’est révélée extrêmement performante sur un grand éventail de systèmes [24]. Ses performances ont mené à son utilisation à grande échelle en chimie quantique entre autres par des non-spécialistes. Sa popularité est fortement établie, même si son succès découle d’annulation d’erreurs entre ses termes [23, 24]. En effet, la B3LYP, dans certains cas, connaît des ratés. Par exemple, l’erreur sur l’enthalpie de formation de longues chaînes

alcane augmente avec l’allongement de la chaîne [30] et l’énergie de réaction et de liaison des hydrocarbures est sous-estimée par la fonctionnelle B3LYP [31]. Cette fonctionnelle demeure fiable dans des limites qui doivent être définies et vérifiées [23]. En effet, il s’agit d’une méthode standard dans l’étude de matériaux organiques dans la phase gazeuse [32].

3.3. MÉTHODES DE SOLVATATION IMPLICITES

Les méthodes de solvation ont pour but de permettre la simulation de matériaux immergés dans une solution. Celles-ci se scindent en deux types soit les méthodes implicites et explicites. Les méthodes explicites impliquent le traitement des molécules du solvant de manière explicite en plus de celle des composés étudiés. Ce type de méthode est relativement lourde computationnellement, puisqu’il doit être réalisée par des méthodes de calcul Monte Carlo ou de mécanique moléculaires [33]. Les méthodes de solvation implicites se distinguent de leur contrepartie explicite par la substitution du solvant par un milieu de constante diélectrique uniforme.

L’idée générale de ces méthodes de solvations est d’ajouter à l’hamiltonien de base des termes correspondant à l’interaction entre la molécule et le solvant l’entourant. Les différentes interactions ajoutées introduisent d’autres termes dans la formulation de l’énergie libre de Gibbs obtenue. La configuration de départ du système est représentée par un milieu diélectrique homogène continu qui constitue le solvant et qui est perturbé par l’ajout de la molécule placée dans une cavité [34]. Plusieurs interactions sont reliées à ce processus entre autres, l’énergie libre de Gibbs pour la création de la cavité dans le milieu homogène (G_{cav}), l’ajout du noyau et des électrons de coeur du soluté, etc.[35]. Par conséquent, en prenant en compte les différentes contributions, l’énergie libre de Gibbs totale pour la molécule dans le solvant peut s’écrire de la manière suivante [36] :

$$G^s = G_{el.} + G_{noyau} + G_{polarisation} + G_{disp.} + G_{cav.} + G_{s.}, \quad (3.3.1)$$

où les composantes électronique, nucléaire et de polarisation, soit G_{el} , G_{noyau} et $G_{polarisation}$, constituent la partie électrostatique de l’énergie libre de Gibbs, tandis que les contributions de dispersion, de cavitation et de modification de structure constituent la part non électrostatique de l’énergie libre, soit les termes $G_{disp.}$, $G_{cav.}$ et $G_{s.}$. En particulier, le terme de dispersion correspond à l’interaction de Van der Waals entre le solvant et le soluté [36].

Le traitement de la partie électrostatique s’amorce avec la nécessité de trouver le potentiel effectif qui est appliqué sur la molécule. En effet, l’introduction d’une molécule dans un milieu de constante diélectrique uniforme amène une redistribution des molécules du solvant, donc une modification de la polarisation du milieu et une modification du potentiel s’appliquant sur la molécule du soluté. En connaissant le potentiel effectif, $\phi(\mathbf{r})$, il est aisé d’obtenir

l'énergie libre de Gibbs qui y est relié par l'intégration sur l'espace de ce dernier avec la distribution de charge du soluté, $\rho(\mathbf{r})$ [33, 37], soit :

$$G = \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.3.2)$$

Pour déterminer ce potentiel électrostatique effectif, il est possible de définir quatre équations devant être respecté par celui-ci : l'équation de Poisson pour une distribution de charge quelconque pour représenter la partie du potentiel dans la cavité, l'équation de Poisson-Boltzman pour le potentiel hors de la cavité, ainsi que les contraintes de continuité du potentiel et de la dérivée à la surface de la cavité créée pour l'insertion du composé [35]. La méthode IEF-PCM utilise des opérateurs intégrales pour réduire ce système d'équations à un système reposant sur une surface de charge apparente. Celle-ci jumelée à une méthode auto-consistante permet de trouver l'énergie libre de la molécule. La méthode IEF-PCM constitue la méthode la plus couramment utilisée dans les logiciels de simulation [37]. Dans le but d'alléger ce mémoire, elle sera désignée sous l'abréviation PCM. Un problème important des méthodes reposant seulement sur la densité de charge pour représenter le soluté est la définition de la cavité utilisée pour le calcul, ainsi que le confinement de la totalité de la charge de la molécule à l'intérieur de cette cavité [37].

Pour calculer la partie non électrostatique de l'énergie libre de Gibbs, plusieurs modèles font usage de la *solvent accessible surface area*, soit la surface accessible au solvant près de la molécule. Cette approche considère que la contribution non électrostatique de l'énergie libre de Gibbs est proportionnelles à l'aire de la surface pour un atome ou un groupe d'atomes et qu'elle dépend de la tension de surface [37]. Toutefois, ces modèles négligeant toute autre contribution à la partie non électrostatique, certaines études suggèrent que la dépendance en aire de surface ne suffit pas à décrire le système [37].

Les différentes méthodes de solvation étudiées dans ce mémoire sont les méthodes IEF-PCM et *solvation model density* ou SMD. Les différences entre ces deux méthodes se situent dans leur formulation du terme non électrostatique et dans leur définition de la cavité. En effet, la méthode SMD utilise la partie électrostatique de la méthode IEF-PCM avec une cavité définie avec des rayons de Coulomb optimisés [37]. De plus, cette méthode de solvation se base sur des paramètres de tension de surface et de paramètres accessibles expérimentalement pour le calcul de l'énergie libre non-électrostatique à partir de fonctions prédéfinies. La méthode SMD se veut plus universelle que la méthode IEF-PCM par la construction plus systématique de la cavité utilisée, ainsi que par l'utilisation de fonctions prédéfinies plutôt que des termes empiriques définis seulement pour des solvants précis déjà implémentés [36]. En particulier, pour la méthode IEF-PCM, il n'est nécessaire que de spécifier la constante

diélectrique et la constante diélectrique à l'infini du solvant, tandis qu'on doit ajouter les paramètres de basicité et d'acidité du lien hydrogène et de tension de surface pour la méthode SMD.

Chapitre 4

REVUE DE LITTÉRATURE

Cette revue de littérature se veut un survol des différents types de composés organiques étudiés expérimentalement, ainsi que des méthodes de simulation qui ont déjà été utilisées pour étudier les piles organiques telles que nous les avons définies plus tôt. En particulier, seulement les méthodes numériques pertinentes à ce mémoire font l'objet d'une analyse approfondie dans ce présent chapitre.

4.1. COMPOSÉS ORGANIQUES ÉTUDIÉS EXPÉRIMENTALEMENT

Dans la présente section, les composés étudiés sont séparés en diverses catégories de matériaux, la plupart étant reliées au groupement faisant office de centre de réaction électrochimique du composé. Pour chacun des types de matériaux sont présentés une introduction à ce type de matériaux, les avantages et désavantages rencontrés lors de l'étude de ceux-ci, ainsi que quelques exemples de composés ayant démontré des performances intéressantes du point de vue des piles électrochimiques.

4.1.1. Organosulfures

L'utilisation des composés organosulfures dans les piles électrochimiques repose sur la présence d'un lien sulfure dans leur structure, soit un lien S-S. Ce type de lien est reconnu en électrochimie pour sa capacité à subir une réaction d'oxydoréduction à deux électrons qui est réversible. Ce faisant, l'application de cette classe de matériaux pourrait mener à une capacité théorique substantielle. Ces composés organosulfures peuvent être classés en trois catégories : les dimères, les polymères contenant un lien S-S dans la chaîne principale et les polymères contenant un lien S-S dans leurs chaînes secondaires. Les dimères sont les premiers composés du genre à avoir été testés comme cathode dans les piles. Dû à la solubilité des produits de la scission des dimères, ainsi que le transfert d'électron inférieur à 2 électrons par réaction, ces matériaux se sont révélés peu pratiques pour l'utilisation réelle dans des piles, mais ont tout de même ouvert la voie à plus de recherche [13, 38]. Un des problèmes rencontrés par les composés organosulfures se situe dans la cinétique de réaction

plutôt lente du lien S-S ce qui oblige la plupart des piles à fonctionner à haute température [13, 38]. Une manière qui a été proposée pour contourner le problème est l'ajout d'additifs électrocatalytiques. Un bon exemple parmi les polymères ayant un lien sulfure sur leur chaîne principale est le 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, DMcT mélangé au niveau moléculaire avec le polyaniline, PaN. Ce composé a montré une densité d'énergie supérieure à celle des piles de LiCoO_2 , soit 600 Wh/kg et conservait environ 80% de sa capacité après 100 cycles. Par contre, sa densité de courant était peu applicable dans des situations réelles [38]. Les produits de réaction de polymères, dont le lien S-S est dans la chaîne principale, ont une très grande solubilité dans les électrolytes liquides. Cela limite l'utilisation de ces électrolytes qui par leur importante conductivité ionique pourrait améliorer l'efficacité de ce type de pile. Cette solubilité mène aussi à la diminution rapide de la capacité en cyclage. Pour limiter la dégradation des matériaux, les piles dont la cathode est un polymère contenant des liens S-S dans leurs chaînes secondaires ont été conçues. Les multiples tentatives ont montré des résultats intéressants quant à la capacité des composés, mais se sont tout de même soldées par une importante diminution de la capacité sous le cyclage ou une dissolution importante du matériau. Fait intéressant, l'ajout de lien polysulfures se révélait augmenter la capacité de manière importante et certaines piles contenant des liens polysulfures présentent des capacités entre les 500 à 900 mAh/g [38]. Ces matériaux ont montré un certain potentiel, mais les problèmes de dissolution intrinsèque des organosulfures semblent difficiles à outrepasser.

4.1.2. Piles à radicaux organiques

Les piles à radicaux organiques utilisent des radicaux libres stables où l'électron non apparié est en mesure de subir une réaction d'oxydation ou de réduction. Les composés les plus utilisés dans ce type de piles sont les molécules contenant des radicaux nitroxydes qui peuvent subir une réaction d'oxydation et une réaction de réduction de manière réversible, comme illustré à la figure 4.1. La réaction de réduction entre l'ion oxoammonium et le radical nitroxyde est la réaction privilégiée dans les cathodes composées de nitroxyde.

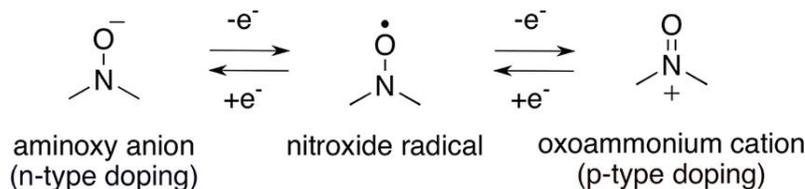


FIGURE 4.1. Réactions du radical nitroxyde [1].

Un exemple bien connu de radical stable utilisé dans ce type de pile est le 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO qui agit comme centre de réaction dans le polymère

poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-yl methacrylate), PTMA. Le polymère PTMA s'est montré d'un intérêt non seulement pour son unique plateau de décharge à une tension de 3,5 V, mais aussi pour sa capacité de cyclage élevée découlant d'une excellente cinétique de réaction [38, 39]. L'hypothèse quant à l'origine de cette cinétique est que la conformation des radicaux est relativement inchangée durant la réaction de réduction et que le transfert de l'électron est surtout dû au *hopping* de ceux-ci entre les unités TEMPO adjacentes [13, 38]. De plus, le PTMA peut soutenir un haut taux de courant de 50C, un C correspondant à la recharge de la pile en 1 heure.[13]. Toutefois, ce polymère a une capacité théorique limitée de 111 mAh/g, puisque sa réaction repose sur l'oxydation du nitroxyde, soit une réaction à un électron.

Pour remédier à cet inconvénient, des efforts pour diminuer la masse moléculaire ou augmenter le nombre de réactions par radical ont été tentés. Ces tentatives ont mené aux polymères 2,2,5,5-tetramethyl-2,5-dihydro-1H-pyrrol-1-oxyl-3-yl et spirobinitroxide, ayant respectivement des capacités théoriques de 147 mAh/g et 174 mAh/g [38, 39]. Toutefois, une importante découverte est celle de Morita et *coll.* qui ont synthétisé de petites molécules radicaux stables ayant plusieurs réactions de réduction réversibles [40]. Celles-ci s'appuient sur la réaction d'énolisation des groupements cétones contenus dans leurs structures, dont fait partie le Br₃TOT, figure 4.2a. Par sa structure, il peut subir trois à quatre réactions de réduction et, donc, sa capacité théorique est d'environ 192 mAh/g. Le Br₃TOT, présente une tension intéressante autour de 3,5 V qui se situe dans la plage de tensions des Li-ion actuelles. En particulier, l'intérêt qui est porté à ce composé réside dans ses niveaux d'énergie les plus bas non occupés, LUMOs, qui seraient dégénérés. L'étude de Morita et *coll.* relie la constance des plateaux observés sur la courbe de décharge, figure 4.2b à cette dégénérescence des niveaux d'énergie.

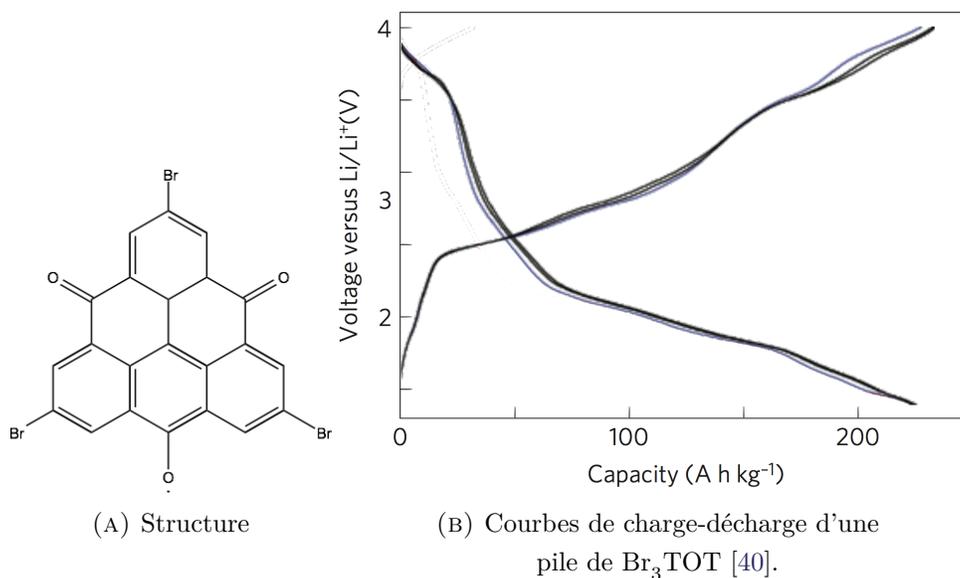


FIGURE 4.2. Structure et courbes de charge-décharge d'une pile de Br₃TOT.

4.1.3. Composés carbonylés

Le fonctionnement des piles dont la cathode est un composé carbonylé repose sur l'énolisation du groupement carbonyle. Celui-ci étant constitué d'un oxygène doublement lié à un carbone, la réaction d'énolisation entraîne la réduction de l'oxygène et sa liaison à un ion lithium. Cette réaction de réduction en est une impliquant seulement un électron. Toutefois, la diversité structurale de ce type de composés permet de concevoir divers matériaux ayant de multiples groupements carbonyles. En général, ces piles ont montré de hautes capacités théoriques et de bonnes cinétiques de réaction [13]. Les composés carbonylés utilisés dans les piles peuvent être divisés en trois catégories : les petites molécule, les polymères et les sels.

Les petites molécules ont été les premières molécules de ce type à avoir été étudiées. Deux bons exemples de ce type de composés sont celles de 9,10-anthraquinone, AQ, et de 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, NTCDA. La molécule de AQ portant deux groupements cétones peut subir deux réactions de réduction consécutives ne menant expérimentalement qu'à un seul plateau près des 2,4 V causé par la proximité en tension des deux réductions [13, 41]. La capacité obtenue expérimentalement par ce composé, grâce à ces deux réactions consécutives, est tout de même de 251 mAh/g [42, 43]. Expérimentalement, le NTCDA, quant à lui, montre une grande capacité d'intercalation de lithium qui se traduit par une capacité maximale impressionnante. Selon l'article de Han et *coll.*, il est possible d'intercaler 18 Li par molécule [17]. Par contre, seulement 4 de ces réactions sont réversibles, impliquent les groupements carbonyles et se situent dans une plage de tension raisonnable pour des applications, figure 4.3b. De surcroit, seulement deux de ces réactions

sont habituellement utilisées pour garder une capacité de cyclage intéressante [13].

En effet, plusieurs tentatives d'ajouts de multiples carbonyles se sont soldées par une capacité réelle beaucoup plus faible que la capacité théorique, puisque tous les carbonyles contenus dans la structure ne peuvent être exploités. Toutefois, un bon nombre de petites molécules carbonylées montrent des courbes de décharge ayant de multiples plateaux et, par conséquent, subissant plusieurs réactions de réduction. Malgré leur densité d'énergie élevée, ces diverses petites molécules se sont révélés avoir d'importants problèmes de dissolution dans l'électrolyte, menant à de très faibles cyclabilités [13, 38, 42]. Un certain succès a été rencontré par l'ajout d'additif de carbone conducteur, ainsi que de carbone mésoporeux dans la cathode pour la renforcer [13, 38].

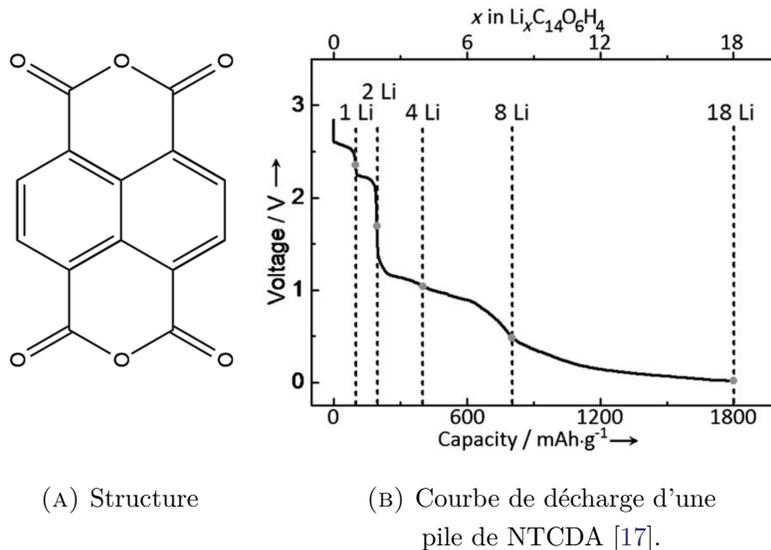


FIGURE 4.3. Structure et courbe de décharge d'une pile de NTCDA.

Dans le but de remédier au problème de solubilité et d'améliorer la cyclabilité, des polymères impliquant des groupements carbonyles ont été synthétisés. Certains aussi simplement qu'en ajoutant des liaisons amines ou sulfures entre des petites molécules ayant déjà fait leurs preuves comme cathode [38]. Un exemple est la conception du polymère poly(antraquinonyl sulfide), PAQs, à partir de molécules de AQ reliées par un lien sulfure. Cette modification diminue la tension moyenne à une valeur entre 1,8 V et 2 V en comparaison à la molécule de AQ seul, mais permet d'augmenter la cyclabilité à 200 cycles sans qu'il y ait de modification notable de la capacité [42]. Le lien thioether contenu dans la structure par la paire d'électrons non appariés du soufre serait à l'origine de l'augmentation du transfert de charge. Un composé démontrant bien l'effet stabilisateur pour sa structure est le polymère pyrene-4,5,9,10-tetraone, PPYT qui présente une capacité de 193 mAh/g après

500 cycles de charge-décharge [13, 42]. En général, il existe un certain désavantage à utiliser les polymères à cause des diminutions de potentiel et de capacité engendrés [13].

Une autre solution proposée pour augmenter la stabilité du matériau de la cathode est d'utiliser des sels organiques qui par leur polarité diminuent leur solubilité dans l'électrolyte. Il est avancé que les liens O-Li-O connectant les molécules sont à l'origine de ce phénomène [13]. Certains sels ont montré des capacités théoriques intéressantes, comme c'est le cas d'un composé d'oxocarbone dilithié qui présente une capacité de 580 mAh/g causée par ses quatre réactions avec des lithiums[38]. Par contre, la cathode constituée de ce composé se dissout toujours dans l'électrolyte. La tentative de lithier le composé AQ pour en faire un sel s'est avéré augmenter sa rétention de capacité à 95% après 50 cycles. Par contre, sa capacité s'est retrouvée légèrement diminuée, de même que sa tension qui passe de 2,25 V à 1,8 V [38].

4.1.4. Résumé

En somme, les piles dont la cathode est un composé organosulfure, étant basées sur la dissociation du lien S-S contenu dans les chaînes polymériques, se révèlent avoir une cinétique de réaction lente et une importante dissolution dans l'électrolyte ce qui diminue rapidement leur capacité sous cyclage. Bien que les composés polysulfures montrent une intéressante capacité théorique, les problèmes de dissolutions intrinsèques semblent difficiles à outrepasser. Pour ce qui est des piles à radicaux libres stables, celles reposant sur les réactions des radicaux nitroxydes montrent une bonne cinétique de réaction, ainsi qu'un cyclage élevé, mais demeurent limitées à une réaction à un électron. Exception faite, des matériaux de type trioxotriangulène développés par Morita et al. qui montrent une décharge impliquant 3 ou 4 électrons, donc ayant plusieurs plateaux de décharge et une capacité théorique intéressante. Les composés carbonylés, quant à eux, possèdent de hautes capacités théoriques et des courbes de décharges à plusieurs plateaux, puisqu'il est relativement aisé d'ajouter le groupement carbonyle à des molécules organiques. Toutefois, les petites molécules carbonylées présentent certains problèmes de dissolution qui sont nettement améliorés par la conception de polymères et de sels à partir de ces petites molécules. Ces solutions ont, par contre, le désavantage de diminuer la tension et la capacité théorique des composés. Bref, le présent mémoire s'intéressant à la reproduction de courbe de décharge et de leurs tendances, les composés carbonylés qui présentent une multitude de plateaux de décharge et ont une diversité structurelle importante, sont à préconiser.

4.2. ÉTUDES PAR MÉTHODES NUMÉRIQUES DE PILES ORGANIQUES

Peu d'articles dans la littérature étudient précisément les piles organiques telles que nous les avons définies. Dans cette section, sont résumés les quelques articles se penchant sur le sujet. Ces méthodes sont ici divisées en deux catégories : les méthodes à une molécule et les méthodes cristallines.

4.2.1. Méthodes à une molécule

Les méthodes à une molécule consistent en la simulation d'une seule molécule du matériau pour représenter son entièreté. Les diverses études sur les piles organiques utilisant ces méthodes se distinguent par leurs différentes méthodes de solvation implicite, leurs différents solvants et les catégories de matériaux étudiés. Les approches utilisées dans les quelques articles faisant usage de méthodes à une molécule sont résumées dans la présente section et un résumé rapide présentant les aspects principaux de chacune de ces méthodes est présenté à la fin de cette section.

4.2.1.1. *Ab Initio Calculations of Open-Cell Voltage in Li-Ion Organic Radical Batteries, Dardenne et coll. [1]*

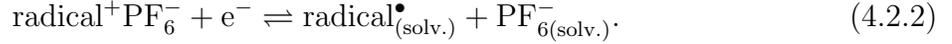
Tout d'abord, cet article fait une dérivation plutôt complète de la théorie utilisée pour la prise en compte du solvant et de l'anode de lithium cristallin qui est très semblable à la théorie sous-jacente aux articles qui seront subséquemment présentés. Par conséquent, cette théorie sera exposée seulement dans le contexte du présent article et seules les dissemblances par rapport à cette méthode seront spécifiées par la suite.

Premièrement, l'étude de Dardenne et *coll.*, se penche sur la caractérisation de la tension pour des piles dont la cathode est constituée de polymères portant des molécules organiques ayant un radical nitroxyde. Les radicaux nitroxydes peuvent subir une réaction de réduction ou d'oxydation selon le cas, comme il en est discuté dans la section 4.1. La réduction à partir du cation oxoammonium vers le radical nitroxyde est la réaction d'intérêt dans la décharge de ce type de piles. En considérant que la molécule portant le radical nitroxyde est le centre de réaction du matériau, seulement cette part du composé est simulée et la chaîne polymérique est ignorée dans la description de la réaction globale. Alors, celle-ci s'écrit donc :



Cette réaction est toutefois un peu différente de notre définition de pile organique, puisque c'est le contre-ion PF_6^- contenu dans l'électrolyte qui stabilise le cation oxoammonium. Cette réaction générale peut encore une fois être séparée entre les réactions se produisant à l'anode

et la cathode. L'anode en étant une de lithium métallique, l'équation (2.1.1) tient toujours. La seconde réaction peut, quant à elle s'écrire de la manière suivante :



Comme cet article se penche aussi sur l'effet stabilisateur du contre-ion dans les calculs de tension, des calculs avec et sans le contre-ion ont été faits. Les calculs sans contre-ion considèrent seulement l'ajout de l'électron. Par le même développement qu'à la section 2.3, il est possible d'obtenir la tension de réduction pour la cathode à partir de l'équation suivante pour le cas sans contre-ion :

$$V(\text{radical}^+/\text{radical}^\bullet) = -(E_{\text{tot}}^{\text{radical}^\bullet} - E_{\text{tot}}^{\text{radical}^+}). \quad (4.2.3)$$

Dans le cas prenant en compte le contre-ion, la forme est analogue, à cela près que la contribution de celui-ci serait soustraite à la différence d'énergie totale.

Pour ce qui est de l'anode, les auteurs de l'étude ont judicieusement choisi d'utiliser la valeur de référence du potentiel de dissolution du lithium dans l'eau pour, par la suite, la corriger pour la valeur dans le bon électrolyte. La valeur du potentiel de dissolution du lithium dans l'eau, $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$, est de -3,04 V par rapport au potentiel de l'électrode standard à hydrogène, $V_0(\text{SHE})$. Dans cet article, la valeur utilisée pour ce potentiel de référence est de 4,28 V. Par conséquent, le potentiel absolu de dissolution dans l'eau du lithium métallique est de 1,24 V et est obtenu de la manière suivante :

$$V_{\text{Li(M)}}^{\text{dissolution}} = V_0(\text{SHE}) + V_0(\text{Li}^+/\text{Li}) = 1,24\text{V}. \quad (4.2.4)$$

La correction qui est effectuée se résume à corriger les produits de l'équation de réduction, soit d'enlever la contribution de l'ion lithium en milieu aqueux et d'ajouter celle de l'ion lithium dans l'électrolyte, soit :

$$V_{\text{abs.}}(\text{Li}^+/\text{Li}) = V_{\text{Li(M)}}^{\text{dissolution}} - E_{\text{tot}}(\text{Li}_{\text{aqueous}}^+) + E_{\text{tot}}(\text{Li}_{\text{électrolyte}}^+), \quad (4.2.5)$$

où $E_{\text{tot}}(\text{Li}_{\text{aqueous}}^+)$ est l'énergie totale de l'ion lithium dans l'eau et $E_{\text{tot}}(\text{Li}_{\text{électrolyte}}^+)$ est l'énergie de l'ion lithium dans le bon électrolyte.

Pour obtenir la tension totale de la pile, il ne suffit plus que de soustraire la contribution de l'anode à celle de la cathode, soit :

$$V_{\text{redox}} = V(\text{radical}^+/\text{radical}^\bullet) - V_{\text{abs}}(\text{Li}^+/\text{Li}). \quad (4.2.6)$$

Il est alors clair que la seule implication computationnelle est celle dans le calcul des énergies totales des configurations des radicaux et celle des lithiums dans les différents électrolytes. Pour ce faire, les auteurs de cet article ont employé la fonctionnelle B3LYP accompagnée de la base 6-31+g(d), ainsi que la méthode de solvatation SMD pour obtenir les différentes énergies. En fonction de la molécule étudiée, des solvants de carbonate d'éthylène, ETC, ou d'acétonitrile, MeCN, respectivement avec des sels d'hexafluorophosphate de lithium, LiPF_6^- , ou de tetrabutylammonium perchlorate, $(\text{R})_4\text{NClO}_4$, ont été utilisés. Les simulations ont été accomplies grâce au logiciel Gaussian 09 où sont implémentées les méthodes utilisées dans cette étude.

Cet article s'est surtout attardé à la reproduction des résultats expérimentaux pour les quatre matériaux radicaux libres : TEMPO, PROXYL, spirobisnitroxide et nitronylnitroxide. Les tensions obtenues pour chacun des matériaux sont présentées à la figure 4.4. Les auteurs ont conclu que les valeurs de tension avec et sans contre-ion sont en accord avec les valeurs expérimentales. En effet, le contre-ion semble avoir un effet limité sur les résultats de tension. De plus, la différence entre les 2 processus d'oxydoréduction du spirobisnitroxide est bien reproduite par les méthodes de simulation utilisées. De surcroit, l'effet de la fonctionnalisation du nitroxybenzène par des groupements tert-butyl et méthoxy a été étudié. Les différences des potentiels de réduction observés expérimentalement en modifiant le groupement fonctionnel ont été bien reproduites par la méthode. Ces résultats appuient l'approche utilisée pour simuler les matériaux dans cette étude.

radical	solvent	salt cation–anion	expt. E (V) (V vs Li^+/Li)	comp. OCV. (V) without counteranion	comp. OCV. (V) with counteranion
TEMPO	ETC	LiPF_6	3.58 [□]	3.57	3.55
PROXYL	ETC	LiPF_6	3.6 [□]	3.57	3.55
spirobisnitroxide	MeCN	LiPF_6	3.68 (4.43) [□]	3.71 (4.46)	3.66 (4.40)
nitronylnitroxide	MeCN	$(\text{R})_4\text{NClO}_4$	3.60 [□]	3.66	3.63

FIGURE 4.4. Valeurs de tension calculées avec et sans contre-ion comparées aux valeurs expérimentales pour divers radicaux et solvants [1].

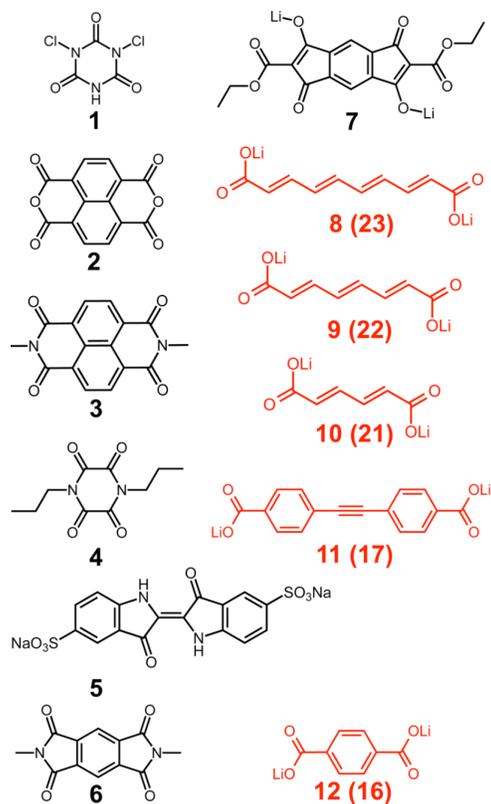
4.2.1.2. *First-Principles Density Functional Theory Modeling of Li Binding : Thermodynamics and Redox Properties of Quinone Derivatives for Lithium-Ion Batteries*, Burkhardt et coll. [2]

Quant à elle, l'étude de Burkhardt et coll. s'intéresse aux composés carbonyles et aux ions carboxylates dans le but des les utiliser comme matériau pour l'anode. Toutefois, la première étape pour étudier ses matériaux est de vérifier que la méthode de simulation

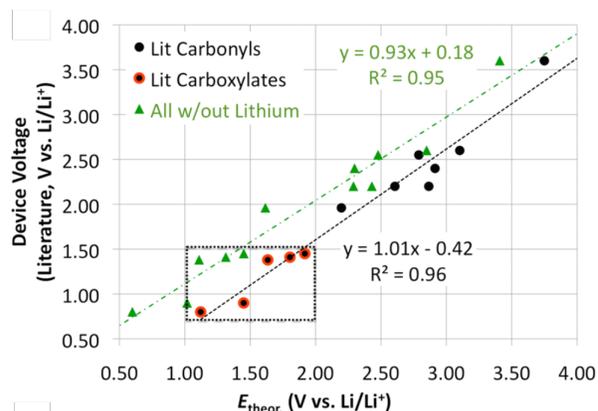
développée reproduit bien les résultats expérimentaux. Dans ce cas-ci, les résultats expérimentaux disponibles étaient ceux de ces matériaux comme composés pour la cathode. La théorie sous-jacente pour la cathode est similaire à celle présentée à l'équation (2.3.9) où l'ion Li^+ agit comme contre-ion et l'anode est traitée de la manière que présenté précédemment par Dardenne à l'équation (4.2.5). La valeur de potentiel absolu de l'électrode d'hydrogène standard choisie est de 4,36V et celle du potentiel de référence (Li^+/Li) est de -3,0V par rapport au SHE.

L'approche de simulation utilisée par Burkhardt débute par la relaxation géométrique des composés à l'aide du *Universal Force Field* implémenté dans le logiciel Avogadro. Par la suite, une relaxation non contrainte est effectuée avec le logiciel Gaussian 09. La fonctionnelle B3LYP est utilisée à cet effet avec la base de Pople 6-31+G(d,p) et la méthode de solvation PCM. Un solvant de carbonate de propylène est employé avec les paramètres suivants : une constante diélectrique statique, ϵ , de 64,9 et une constante diélectrique optique, ϵ_∞ , de 2,02. Le choix des positionnements des contre-ions Li^+ se font par le nombre de coordinations le plus élevé entre l'ion Li^+ et l'oxygène, ceux-ci possédant une énergie plus basse.

Les résultats nous intéressant dans cet article concernent la reproduction des valeurs expérimentales de piles organiques utilisant des carboxylates ou des composés carbonylés comme cathode. Les composés étudiés sont présentés à la figure 4.5a. Une certaine dissension entre les tensions expérimentales et les tensions calculées ont mené à l'élaboration d'une régression linéaire pour avoir un modèle prédictif plus juste. Les régressions linéaires avec et sans contre-ion, ainsi que celles seulement avec les carboxylates sont illustrées à la figure 4.5b. Dans le cas où les contre-ions ne sont pas pris en compte, les tensions sont systématiquement plus basses que les calculs impliquant les contre-ions. La régression impliquant l'ensemble des matériaux étudiés possède une pente de 1,01. Par conséquent, l'ordonnée à l'origine de -0.42 V correspond à un décalage systématique des valeurs de tension calculées par rapport à celle expérimentales. Deux hypothèses amenées par Burkhardt pour justifier ce décalage systématique de la tension sont la limitation de la description de la coordination du lithium en 3-D et l'erreur sur l'énergie de l'ion Li^+ dans le solvant possiblement due à la solvation implicite. La corrélation pour la régression pour les ions carboxylates seuls fait moins bonne figure, figure 4.5b. Les valeurs prédites par la régression englobant l'ensemble des matériaux étudiés se rapprochent plus de leur analogue calculé directement par DFT, comme illustré à la figure 4.6.



(A) Composés étudiés



(B) Comparaison des valeurs de tension calculées et expérimentales dans l'article de Burkhardt et *coll.*[2]. En vert sont présentés les résultats sans contre-ion Li^+ , ainsi que la régression linéaire reliée à ces résultats. En noir pointillé est tracée la régression linéaire pour les résultats avec contre-ion, où sont indiqués par des points noirs les résultats pour les carbonyles et des points rouges les résultats pour les carboxylates.

FIGURE 4.5. Structure des matériaux étudiés par Burkhardt et *coll.* et comparaison des valeurs de tension calculées et expérimentales pour ces matériaux [2].

species	$E_{\text{calc'd}}$	lit device V	$E_{\text{pred.}}$
	(V vs Li/Li^+)	(V vs Li/Li^+)	(V vs Li/Li^+)
1	3.75	3.60	3.41
2	3.10	2.60	2.75
3	2.79	2.55	2.42
4	2.91	2.40	2.55
5	2.63	2.20	2.50
6	2.61	2.20	2.23
7	2.20	1.96	1.81
8	1.92	1.45	1.53
9	1.80	1.41	1.41
10	1.63	1.38	1.23
11	1.45	0.90	1.04
12	1.12	0.80	0.70
		M. U. E.	0.11
		St. Dev.	0.15

FIGURE 4.6. Valeurs calculées et prédites par la régression comparées à celles de la littérature pour la tension dans l'article de Burkhardt et *coll.* [2].

4.2.1.3. *Li-Carboxylate Anode Structure-Property Relationships from Molecular Modeling, Kim et coll. [3]*

L'article de Kim et *coll.* se penche sur l'étude de l'effet de plusieurs facteurs sur les propriétés de dérivées de quinones plus particulièrement des benzoquinones ou anthraquinones. Dans le cas présent, notre intérêt se porte sur les propriétés de réduction de ses composés. La théorie utilisée dans cet article est analogue à celle présentée à la section 2.3, toutefois, l'énergie de vibration des molécules n'est pas ignorée dans la contribution à l'énergie de Gibbs, soit $G \approx E_0 + E_{vib}$. Par conséquent, il n'y a aucune différence dans les équations, sauf que pour chaque énergie calculée dans cet article, non seulement l'énergie totale est calculée, mais aussi l'énergie vibrationnelle. Quant à elle, l'anode de lithium métallique est traitée de la même manière que dans l'article de Dardenne et coll. où la valeur de potentiel absolu du lithium métallique dans l'eau est égal à 1,44 V.

Pour ce qui est de l'aspect computationnel, le logiciel Jaguar 7.6 a été employé. Les fonctionnelles PBE0 ainsi que PWB6K ont été jumelés à la base 6-31+G(d,p) pour la simulation des composés. Les fréquences de vibrations ont été calculées à 298K pour évaluer l'énergie libre de Gibbs. Par la suite, le modèle implicite de Poisson-Boltzmann a permis de calculer les énergies de solvataion. Une constante diélectrique de 16,14 a été utilisée dans le modèle de Poisson-Boltzmann pour simuler le mélange de solvant de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle.

La comparaison entre les valeurs de tension expérimentales et théoriques obtenues est exposée à la figure 4.7. Les résultats théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Une incertitude d'environ 0,3 V sur les résultats était bien accueillie dans les conclusions de cet article.

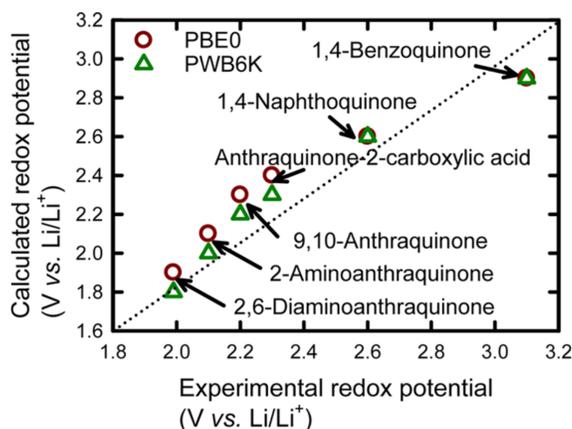


FIGURE 4.7. Comparaison entre les valeurs de tension expérimentales et calculées pour les fonctionnelles PBE0 et PWB6K dans l'étude de Kim et *coll.*[3].

4.2.1.4. *Résumé*

En résumé, les méthodes à une molécule utilisées dans la littérature sont toutes semblables, comme illustré au tableau 4. I. Toutes utilisent des fonctionnelles hybrides et une méthode de solvatation implicite. Les bases utilisées varient peu : elles contiennent des fonctions diffuses et des fonctions polarisées. De plus, les méthodes de solvatation et les solvants utilisés diffèrent tous. Pour ce qui est de la précision des résultats, l'erreur moyenne pour les résultats de Dardenne est d'environ 0,03 V, tandis que, pour les articles de Burkhardt et Kim, l'erreur moyenne entre les prédictions et les résultats sont environ de 0,3-0,4 V. Ces articles ne présentent pas l'étude du même type de matériaux que celle de Dardenne. Ce faisant, il se peut que ces méthodes fonctionnent mieux pour les radicaux nitroxydes que pour les composés reposant sur les groupements cétones. Les deux études se penchant sur des composés carbonyles se distinguent entre-elles par l'utilisation de l'énergie de vibration faite par Kim et *coll.* dans la formulation de l'énergie libre de Gibbs et l'utilisation du logiciel Jaguar 7.6, plutôt que Gaussian 09. Toutefois, les erreurs moyennes entre les valeurs calculées et expérimentales de tension sont similaires entre les études de Burkhardt et Kim, ce qui laisse présager qu'aucune des deux méthodes n'est plus efficace à la base. Bien entendu, la régression linéaire utilisée par Burkhardt améliore les résultats, mais ceux-ci demeurent encore imparfaits.

Un dernier aspect des méthodes qui diffère est la valeur du potentiel absolu de dissolution du lithium solide dans l'eau, $V_{\text{abs.}}(\text{Li}^+/\text{Li})$. Celle-ci passe de 1,24 V dans l'article de Dardenne à 1,44 V dans l'article de Kim. Les différentes valeurs de $V_{\text{abs.}}(\text{Li}^+/\text{Li})$ découlent des différents choix de potentiel de référence de l'électrode standard à hydrogène, $V_0(\text{SHE})$, fait par les auteurs, allant de -4,28 V à 4,48 V. Selon les recommandations de l'*Union internationale de chimie pure et appliquée* (UIPAC), la valeur acceptée du potentiel absolu du SHE est de 4,44 V à une température de 298,15 K [44]. Toutefois, comme il est aussi remarqué par l'UIPAC, ce potentiel varie en fonction de la température et du type de solvant. Par conséquent, le choix de cette valeur dans un cadre numérique laisse place à une certaine ambiguïté et explique les dissensions concernant la valeur $V_{\text{abs.}}(\text{Li}^+/\text{Li})$ observées entre les divers articles. Ce potentiel n'étant impliquée que dans les valeurs de tensions obtenues numériquement, son impact lors de la comparaison entre les valeurs expérimentales et numériques est considérable. De plus, comme le potentiel $V_{\text{abs.}}(\text{Li}^+/\text{Li})$ est directement soustrait au potentiel de réduction de la cathode, éq. 4.2.6, l'erreur sur cette valeur découlant du choix de potentiel absolu SHE se transmet directement à la valeur de tension obtenue numériquement. Ce faisant, le choix qui est fait influence grandement la précision des méthodes utilisées. Il est donc nécessaire de garder ce détail en tête lors de l'analyse des résultats.

Ce qui ressort particulièrement de cette revue de littérature des méthodes de simulation à une molécule appliquées aux piles organiques est que le type de composés dicte majoritairement la réussite de la méthode, plutôt que les différentes approches méthodologiques utilisées.

Auteur principal	Matériaux étudiés	Fonctionnelle	Base	Méthode (solvant)	$V_{\text{abs.}}(\text{Li}^+/\text{Li})$
Dardenne	radicaux nitroxydes	B3LYP	6-31+G(d)	SMD (ETC)	1,24 V
Burkhardt	carbonyles carboxylates	B3LYP	6-31+G(d,p)	PCM (PC)	1,36 V
Kim	benzoquinones anthraquinones	PBE0 PWB6K	6-31+G(d,p)	Poisson-Boltzman (ETC/DMC)	1,44 V

TABLEAU 4. I. Divers aspects des méthodes de simulations pour chacun des articles résumés précédemment.

4.2.2. Méthodes cristallines

Les méthodes cristallines représentent l'entière d'un matériau en répétant une cellule unitaire de celui-ci dans toutes les directions. Ces méthodes nécessitent la connaissance de la structure cristalline des composés étudiés ce qui peut limiter leur spectre d'utilisation. Toutefois, les méthodes cristallines, par leur représentation du positionnement des molécules les unes par rapport aux autres, peuvent se révéler d'une certaine importance. Quelques articles se sont attardés à vérifier l'efficacité de ces méthodes.

4.2.2.1. *Voltage and capacity control of polyaniline based organic cathodes : An ab initio study, Chen et coll. [4]*

L'article de Chen et *coll.* se concentre sur la disposition des ions lithium dans l'environnement cristallin de la molécule $\text{Li}_2\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12} \bullet 4\text{H}_2\text{O}$, ainsi que l'impact de la dispersion sur les résultats de tensions obtenues. La molécule étudiée pouvant subir deux réductions, la forme de l'équation chimique de la réaction s'écrit comme suit :



où n est le nombre d'électrons qui est égal à 1 ou 2.

L'approche théorique utilisée est similaire à celle pour une molécule et repose sur le même principe de différence entre les énergies totales des configurations pour obtenir la

tension moyenne. Toutefois, l’astuce pour obtenir l’énergie du lithium cristallin est inutile puisque le calcul peut être effectué au même niveau que les calculs d’énergie pour les autres molécules. Par conséquent, l’équation simplifiée est de la forme suivante :

$$V = -\frac{E_{\text{Li}_{2+n}\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{Li}_2\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}} - nE_{\text{Li}}}{n}, \quad (4.2.8)$$

où n est le nombre d’électrons et E_{Li} est l’énergie d’un lithium dans un métal de lithium directement calculé de manière computationnelle.

La méthode numérique utilisée est celle de la *projected augmented wave* (PAW) implémentée dans le logiciel VASP. L’énergie d’échange corrélation a été traitée en DFT par la fonctionnelle PBE, ainsi qu’en DFT-D2 permettant l’étude de l’effet de la dispersion.

Tout d’abord, les résultats de tension obtenus pour les différentes méthodes sont comparés à l’expérimental à la figure 4.8. Il en est conclu que la DFT-D2 montre de meilleurs résultats que la DFT seule, mais remarque tout de même que le deuxième plateau de décharge est plus élevé que le premier. Par la suite, la disposition des ions lithium et leur impact sur la tension ont été étudiés par la simulation de supercellules dont la grandeur a été doublée dans les différents axes cristallins. Il a été conclu par les résultats de tension obtenus que la cellule doublée selon l’axe a , où les lithiums s’alternaient, montrait les tensions les plus élevées et il a été avancé que la coordination tétraédrique des lithiums avec quatre oxygènes favorisait des liens ioniques Li-O forts et améliorerait l’interaction entre les molécules.

	method	DFT-D2	DFT	experimental
potential (V)	$\text{Li}_2\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Li}_3\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.74	0.123	1.96
	$\text{Li}_3\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Li}_4\text{C}_{18}\text{O}_8\text{H}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.99	2.11	1.67
	average	1.86	1.12	1.82

FIGURE 4.8. Résultats de tension calculés numériquement comparés aux valeurs expérimentales pour les méthodes DFT et DFT-D2 faite dans l’article de Chen et *coll.* [4].

4.2.2.2. *High Throughput Screening of Organic Electrode Materials for Lithium Battery by Theoretical Method, Sun et coll.* [5]

L’article de Sun est centré sur la prédiction de propriétés de piles organiques dont les composés formant la cathode contiennent des groupements carbonyles et carboxyles. Pour ce faire, l’auteur propose une approche théorique permettant l’obtention de la tension moyenne

de l'entièreté de la courbe de décharge. Cette théorie est similaire à celle présentée dans l'article de Chen où tous les calculs sont accomplis au niveau cristallin. Toutefois, pour obtenir la tension moyenne totale, la différence d'énergie est seulement prise entre les configurations où le système contient un maximum de lithiums et où il est neutre ce qui peut s'exprimer comme suit :

$$V = -\frac{E_{\text{Li}_n\text{M}} - E_{\text{M}} - nE_{\text{Li}}}{n}, \quad (4.2.9)$$

où le nombre n est le nombre maximal de lithiums intercalés.

Deux méthodes de simulation ont été comparées, soit la DFT et la DFT-D2 permettant la prise en compte d'interactions à longue portée, toutes deux implémentées dans le logiciel VASP. Les calculs ont été effectués avec la méthode PAW avec la fonctionnelle d'échange corrélation PBE. Les structures cristallines des composés étudiées proviennent toutes du *Cambridge Crystallographic Data Center* ou CCDC.

Les résultats obtenus quant à la comparaison des méthodes numériques avec l'expérimental montrent clairement la nécessité d'utiliser la dispersion dans les calculs cristallins, figure 4.9. De plus, l'erreur moyenne de la méthode DFT-D2 est d'environ 10% ce qui est plutôt fiable selon l'étude et il a été remarqué que cette méthode sous-estime systématiquement la tension moyenne. La suite de cet article concerne la simulation de 31 composés jamais utilisés dans les piles organiques provenant tous du CCDC. La prédiction de valeurs de tension moyenne et de capacité maximale a mené à 8 composés ayant des caractéristiques intéressantes, soit une tension moyenne au-dessus de 2 V et une capacité au-delà des piles actuelles de LiCoO_2 . Les auteurs ont dégagé que le positionnement des ions lithium des composés faisant bonne figure disposaient d'un grand nombre de coordinations entre les lithiums et les oxygènes voisins. En effet, la plupart des composés intéressants montrent, dans l'étude, la présence d'une chaîne Li-O-Li-O qui relie les différentes molécules du composé. Il a été aussi remarqué que les lithiums n'interagissant qu'avec l'oxygène d'une molécule démontraient une tension moyenne très basse.

4.2.2.3. *Résumé*

Contrairement aux études accomplies avec des méthodes à une molécule, celles ayant fait l'usage de méthodes cristallines montrent une utilisation similaire de ces méthodes. Toutes deux utilisent le logiciel VASP jumelé à la méthode PAW et en viennent à la conclusion que la DFT jumelée avec la fonctionnelle PBE ne suffit pas pour l'étude de composés organiques utilisés comme électrode dans une pile et qu'il est nécessaire de tenir compte de la dispersion

refcode	theoretical voltage (V)		experimental voltage (V)
	GGA-PBE	DFT-D2	
PACWUN <input type="checkbox"/>	1.12	1.86	1.82
TCYQME <input type="checkbox"/>	1.59	2.55	2.7
QEGNEV <input type="checkbox"/>	1.0	1.59	2.0
ZOSYAH <input type="checkbox"/>	1.469	1.879	2.5
YOFROB <input type="checkbox"/>	1.132	1.775	2.1
MEJWED <input type="checkbox"/>	2.09	2.19	2.74
INDIGO <input type="checkbox"/>	1.59	1.94	2.2
DELXUO <input type="checkbox"/>	0.14	0.64	0.7
BZCBUO <input type="checkbox"/>	1.24	1.61	2.0

FIGURE 4.9. Résultats de tension calculés numériquement comparés aux valeurs expérimentales pour les méthodes DFT et DFT-D2 faite dans l'article de Sun et *coll.* [5]. Le *refcode* est le code de référence dans la base de données CCDC.

en utilisant la DFT-D2. Par leur analyse effectuée de diverses façons, les auteurs des deux articles déduisent que la coordination des ions lithiums semble avoir une grande influence sur la tension obtenue pour les divers composés. Plus précisément, l'article de Sun fait état de chaînes Li-O liant différentes molécules du matériau et l'article de Chen remarque le positionnement tétraédrique des oxygènes autour des lithiums menant à des liaisons ioniques fortes. Un des aspects particuliers de l'étude de Chen se situe dans la simulation de plusieurs niveaux d'oxydoréduction du même composé d'où il a été observé que le deuxième plateau de réduction augmentait par rapport au premier plateau plutôt que de diminuer. L'étude de Sun quant à elle démontrait le potentiel à grande échelle de la simulation pour parcourir une grande quantité de composés potentiellement intéressants.

Chapitre 5

SPÉCIFICITÉS DE LA RECHERCHE INTENTÉE

La recherche présentée dans ce mémoire se concentre sur l'étude *ab initio* des courbes de décharge de matériaux carbonylés dans le but de déterminer les propriétés électroniques intéressantes reliées à celles-ci. Notre analyse s'attarde non seulement à la valeur de la tension des plateaux pour les divers matériaux, mais aussi à la reproduction des tendances observées sur la courbe de décharge.

Considérant notre but qui est de reproduire les courbes de décharges de composés organiques, il est nécessaire de s'attarder à des matériaux présentant plusieurs réactions d'oxydoréduction réversibles. Une classe de composé montrant cette caractéristique est celle des matériaux carbonylés présentés dans la section 4.1. En particulier, plusieurs composés dont les groupements fonctionnels sont des cétones affichent des caractéristiques intéressantes. Deux de ces composés, le 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride, NTCDA, et le tribromotrioxotriangulene, Br₃TOT, constitueront des cas types plus longuement étudiés dans ce mémoire. La totalité des composés carbonylés utilisés pour la reproduction des courbes de décharge dans le présent mémoire, soit les composés carbonylés généraux et les radicaux stables, est représentée dans les figures 5.1 et 5.2 .

D'autres matériaux potentiellement intéressants nous ont été proposés par Mario Leclerc, un de nos collaborateurs, dans le but de prédire leurs propriétés comme cathode dans les piles organiques. Ces composés, illustrés à la figure 5.3, contiennent tous des groupements imides. Ce groupement étant de la forme de deux cétones reliées par un azote, le nom C-N-C leur sera assigné dans le présent mémoire. La particularité de ces matériaux est le nombre de groupement cétones et carbonyles qu'ils présentent dans leur composition. Celui-ci étant relativement grand, entre 6 et 10, une grande quantité de réactions serait possible entre ces composés et les ions lithium. Ce faisant, la capacité maximale de ces composés pourrait dépasser largement celle de la plupart des matériaux organiques étudiés expérimentalement . Toutefois, comme celle-ci dépend du rapport du nombre de réaction sur la masse molaire

du composé et que les molécules proposées sont plutôt imposantes, il serait nécessaire que la plupart des sites de réactions subissent une réduction pour que la capacité maximale de ces composés demeure intéressante et justifier leur synthèse en laboratoire.

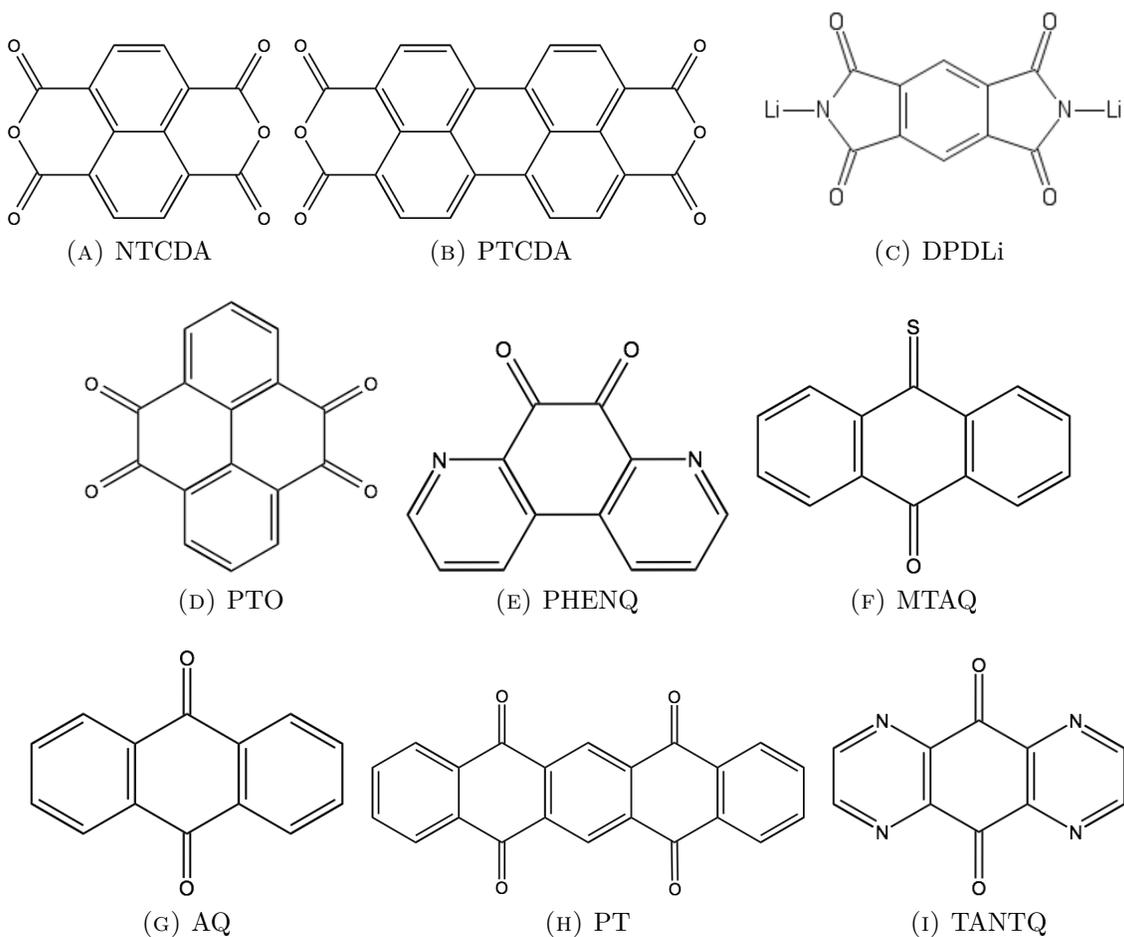


FIGURE 5.1. Matériaux carbonylés étudiés.

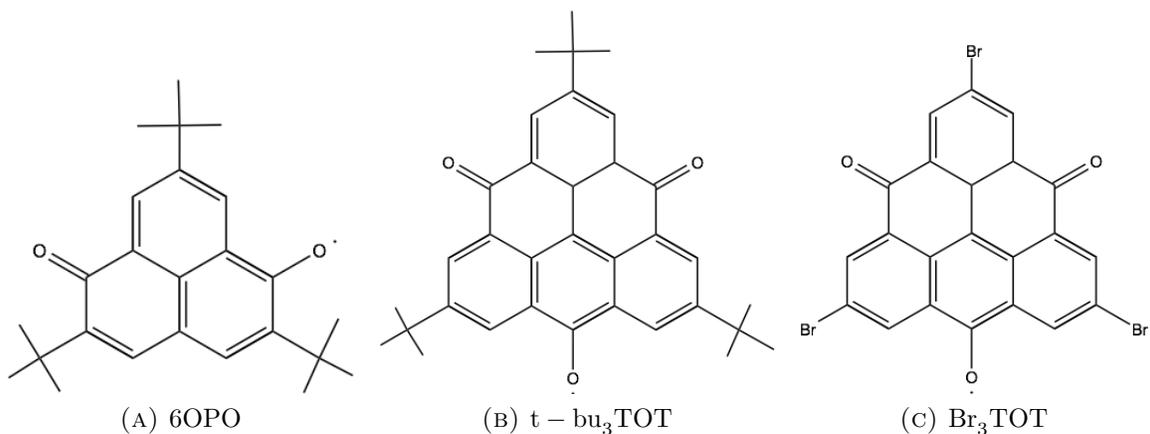


FIGURE 5.2. Matériaux radicaux stables étudiés.

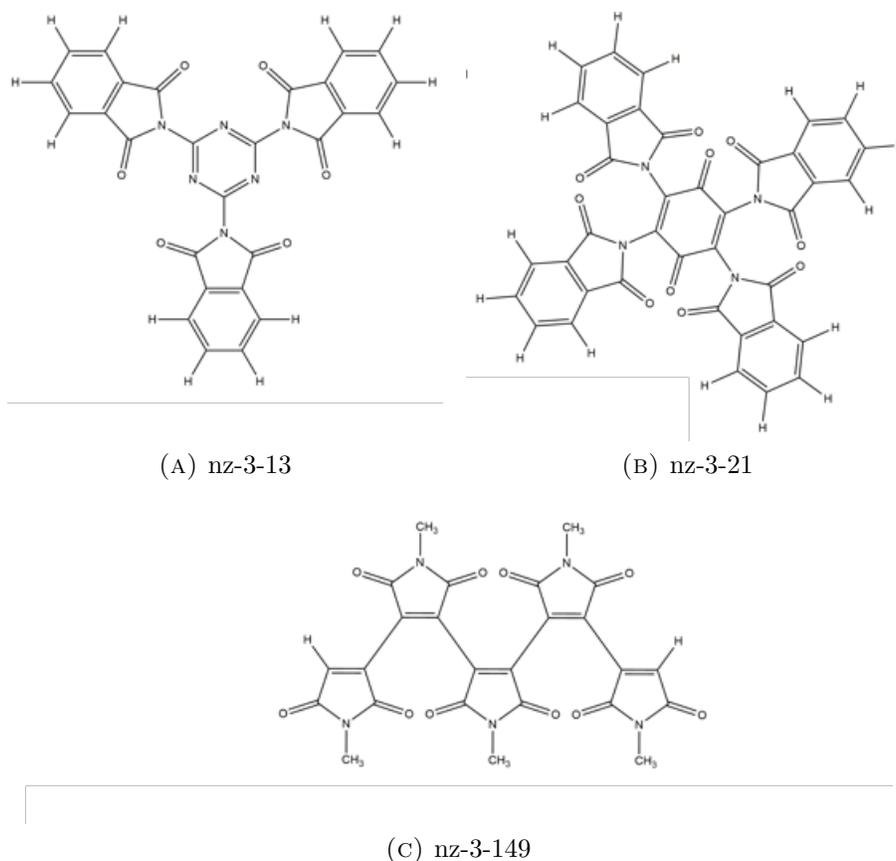


FIGURE 5.3. Matériaux C-N-C proposés par Mario Leclerc.

Nom de référence	Nom de la molécule	Référence expérimentale
NTCDA	1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride	[17]
PTCDA	3,4,9,10-perylene-tetracarboxylicacid-dianhydride	[45]
DPDLi	pyromellitic diimide dilithium	[46]
PTO	pyrene-4,5,9,10-tetraone	[47]
PHENQ	1,8-diaza-9,10-phenanthrenequinone	[41]
MTAQ	monothioanthraquinone	[48]
AQ	9,10-anthraquinone	[41]
PT	5,7,12,14-pentacenetrone	[49]
TANTQ	1,4,5,8-tetraaza-9,10-anthraquinone	[41]
6OPO	6- oxophenalenoxy	[40]
t – bu ₃ TOT	tri-tert-butyltrioxotriangulene	[40]
Br ₃ TOT	tribromotrioxotriangulene	[40]

TABLEAU 5. I. Nom de référence, noms complets des molécules, ainsi que les articles de référence pour les valeurs expérimentales pour les différents composés étudiés.

Chapitre 6

MÉTHODOLOGIE

Les grandes dissidences entre les méthodes utilisées dans la littérature pour les composés organiques motivent l'étude de diverses méthodes accomplies dans la présente recherche. Ces dernières méthodes sont décrites en détail dans le chapitre actuel.

6.1. MÉTHODES À UNE MOLÉCULE

Le but ultime de l'étude *ab initio* de matériaux de cathode étant de parcourir un large spectre de matériaux organiques pour y déceler ceux d'intérêt, il est pertinent de commencer l'étude des méthodes par les plus simples. Les méthodes de calcul à une molécule consistent en la simulation d'une seule molécule pour représenter l'entièreté du matériau. Il est alors évident que les interactions considérées se limitent au niveau moléculaire et les interactions à longue portée comme les forces de van der Waals sont négligées. De cette simplification importante, il en découle que ces méthodes sont simples et rapides. Plusieurs méthodes à une molécule sont présentées dans ce mémoire.

La plus simple des méthodes à une molécule est la simulation du composé dans le vide, suivie de près, par les méthodes de solvation implicite où les composés sont immergés dans une ébauche de solvant. Dans la présente étude, les deux méthodes de solvation implicites utilisées sont les méthodes PCM et SMD décrites dans la section 3.3. Les deux solvants utilisés sont le carbonate d'éthylène, ETC, et le carbonate de propylène, PC, dont les paramètres pour les méthodes de solvation sont présentés dans le tableau 6. I.

Paramètres	ETC	PC
Constante diélectrique (ϵ)	89.78	64.9
Constante diélectrique à l'infini (ϵ_{inf})	2.02	2.02
Basicité du lien hydrogène	0.379	0.50
Tension de surface à l'interface	59.590	41.1

TABLEAU 6. I. Paramètres utilisés pour représenter les solvants ETC et PC [2].

En plus des méthodes de solvation, l'étude des diverses fonctionnelles d'échange-corrélation semble nécessaire considérant l'utilisation systématique de la fonctionnelle B3LYP dans les méthodes à une molécule présentes dans la littérature. Pour chacune des méthodes discutées précédemment, les fonctionnelles d'échange-corrélation B3LYP et PBE ont été étudiées.

Pour les bases, après une étude rapide de celles-ci, il a été convenu d'utiliser la base 6-31+G(d,p) impliquant des fonctions gaussiennes diffuses et des fonctions additionnelles pour la polarisation de la molécule. En particulier, les bases 6-31G(d,p), 6-31+G(d,p), 6-311G(d,p) et 6-311+G(d,p) ont été comparées pour plusieurs matériaux et les résultats de ces calculs sont exposés à l'annexe A. La base 6-31+G(d,p) a été sélectionnée, puisqu'elle démontrait un niveau de convergence assez élevée pour les calculs intentés, soit environ 0,1 V et que contrairement aux bases de type 6-311, les calculs se révélaient moins demandant. De plus, les fonctions diffuses ayant un impact sur les résultats de tension, le choix d'utiliser la base 6-31+G(d,p) plutôt que la base 6-31G(d,p) était essentielle.

Les simulations ont toutes été effectuées avec le logiciel Gaussian 09 où les méthodes étudiées étaient préalablement implémentées.

Dans tous les cas, les méthodes de simulation ne sont impliquées que dans le calcul de l'énergie totale des différentes configurations participant dans la réaction de réduction. Par conséquent, la théorie sous-jacente reste la même que celle décrite à la section 2.3 pour la cathode : les configurations avec et sans lithium sont simulées pour reproduire la réaction de réduction et leur différence d'énergie permet d'obtenir la tension de ladite réaction en utilisant l'équation (2.3.9), soit $\langle V_{\text{cathode}}(q) \rangle = -(E(\text{LiA}) - E(\text{A}) - E(\text{Li}_{\text{electrolyte}}^+))$.

Dans le cas de l'anode, il a été convenu de considérer une anode de lithium solide qui, malgré ses problèmes de stabilité, montre une tension de la cellule plus élevée que celle du lithium graphitique. Considérant que l'impact de ce choix ne se reflète que par un décalage constant de la tension, il est possible d'utiliser le lithium solide comme anode en gardant en tête ce détail lors de l'analyse. Cela étant dit, il est alors nécessaire d'avoir l'énergie d'un lithium dans le cristal et il serait tout de même intéressant de rester au même niveau de calcul, soit le calcul à une molécule. Pour contourner le calcul du lithium en phase cristalline, la méthode de Dardenne et *coll.* [1] détaillée dans la section 4.2.1 a été utilisée. Cette méthode implique la correction de l'énergie de dissolution du lithium dans l'eau pour celle dans le bon solvant, soit l'électrolyte. Il a été considéré dans le cas de la simulation du composé dans le vide que le vide lui-même était le solvant et que l'astuce développée par Dardenne serait employée.

Pour obtenir la tension totale, le potentiel de réduction de l’anode doit être soustrait à celui de la cathode ce qui revient à soustraire l’équation (4.2.5) à l’équation (2.3.9). La tension moyenne de la première réduction de chaque molécule dans le cristal est alors la suivante :

$$V_{\text{redox}}(\text{A}) = -E(\text{LiA}) + E(\text{A}) + E(\text{Li}_{\text{aqueux}}^+) - V_{\text{Li}}^{\text{dissolution}}, \quad (6.1.1)$$

où $E(\text{LiA})$ et $E(\text{A})$ sont respectivement les énergies du composé organique lithié et du composé seul et $E(\text{Li}_{\text{aqueux}}^+)$ est l’énergie de l’ion lithium dans le milieu aqueux. Quant à lui, $V_{\text{Li}}^{\text{dissolution}}$ est le potentiel absolu de dissolution du lithium cristallin dans l’eau dont la valeur utilisée dans le présent mémoire est de 1,24 V.

Comme décrit dans la section 2.3, plusieurs matériaux ayant plus d’un stade de réduction sont utilisés comme cathode et leur voltage lors de la décharge peut être déterminé itérativement. Par exemple, le 2e stade de réduction correspond au passage du composé déjà lithié vers le composé lithié deux fois, soit $\text{LiA} \rightarrow \text{Li}_2\text{A}$. En remplaçant l’état initial du système par celui du LiA et l’état final de la réaction par Li_2A dans l’équation (6.1.1), il est possible d’obtenir le voltage moyen de cette 2e réaction de réduction. Pour les stades subséquents, il est possible de généraliser l’équation pour le $n^{\text{ième}}$ stade de réduction qui se produit entre les matériaux lithiés $n - 1$ fois et n fois, dont les énergies sont respectivement $E(\text{Li}_{n-1}\text{A})$ et $E(\text{Li}_n\text{A})$ comme fait à l’équation suivante :

$$V_{n^{\text{ième-redox}}}(\text{A}) = -E(\text{Li}_n\text{A}) + E(\text{Li}_{n-1}\text{A}) + E(\text{Li}_{\text{aqueux}}^+) - V_{\text{Li}}^{\text{dissolution}}. \quad (6.1.2)$$

En considérant que les valeurs de tension moyenne obtenues dépendent uniquement des énergies calculées lors de la simulation, il est important de choisir judicieusement les configurations du système, plus particulièrement la position des lithiums lors du calcul. Le choix du positionnement des lithiums près des groupements cétones a été motivé par la présence d’oxygène qui possède une grande électronégativité. En effet, le cation lithium a tendance à se lier aux groupements cétones puisque la charge supplémentaire gagnée dans la réduction est en grande partie sur ce groupement [13, 3]. Des calculs de relaxation géométrique ont été effectués sur diverses configurations initiales des lithiums pour chacun des stades de réduction de tous les composés. Ces calculs ont permis de déterminer la position optimale des lithiums dans chacun des cas. De plus, certains calculs ont été faits, dans le cadre de la présente recherche, pour vérifier que la configuration choisie pour chacun des stades de réduction est celle dont l’énergie est la plus basse et, par conséquent, la plus stable. De cette manière, il est vérifié que la tension obtenue est celle de la configuration la plus favorable.

En ce qui concerne l'obtention de la courbe de décharge, il est pertinent de se rappeler que, dans les méthodes à une molécule, l'ajout d'un lithium dans la simulation correspond à la lithiation simultanée de toutes les molécules du matériau. Par conséquent, la valeur calculée équivaut à la tension moyenne sur un intervalle de charge correspondant à celui de l'ajout d'un électron par molécule, c'est-à-dire la capacité par électron du matériau. Alors la courbe de décharge obtenue par ce processus est relativement sommaire, puisqu'à chaque stade de réduction, on associe une seule valeur de tension moyenne sur l'intervalle de capacité théorique par électron du matériau de la cathode. Les plateaux obtenus par cette méthode ne doivent pas être confondus avec ceux apparaissant sur les courbes de décharge expérimentales. Les plateaux théoriques ne sont réellement que la valeur moyenne de la tension de la courbe de décharge sur l'intervalle équivalant au transfert d'un Li par molécule, comme illustré à la figure 6.1. Les valeurs expérimentales de tension moyenne pour chacun des plateaux, présentées au chapitre 7, ont été obtenues grâce au logiciel GraphClick qui permet l'extraction des valeurs de tension de la courbe de décharge expérimentale. Une moyenne de ces valeurs a été effectuée numériquement par la suite.

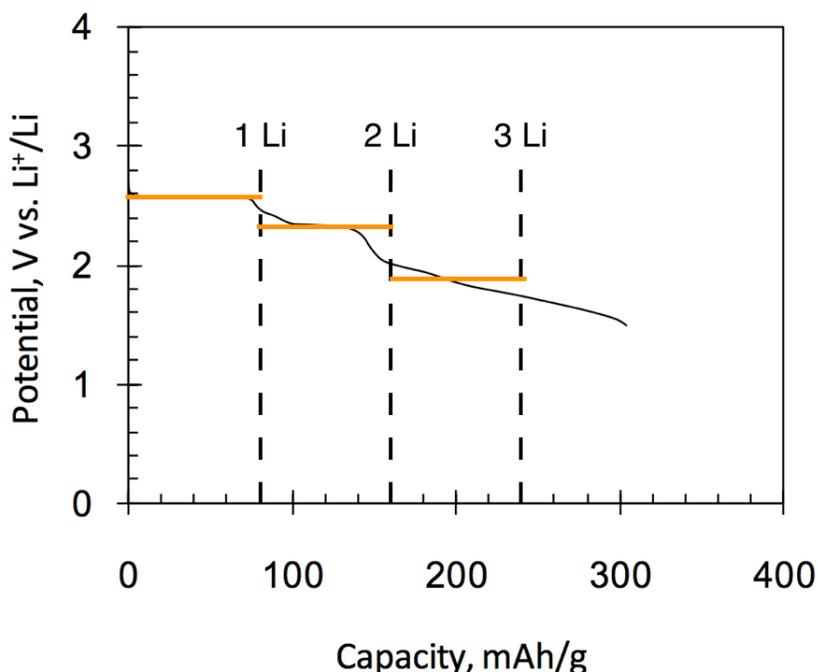


FIGURE 6.1. Courbe de décharge expérimentale du composé PT[49]. Les lignes pointillées présentent la capacité théorique par électron du matériel et les plateaux orange représentent la valeur moyenne des plateaux expérimentaux, soit ce que l'on tente de reproduire.

6.2. MÉTHODES À DEUX MOLÉCULES

Dans le cas du NTCDA, des calculs à deux molécules ont été effectués dans le but de vérifier l'impact de l'interaction intermoléculaire sur les tendances observées sur la courbe de décharge. La simulation de deux molécules plutôt qu'une seule permet non seulement d'introduire les forces de van der Waals, mais aussi d'avoir un positionnement du lithium dans l'interstice entre les molécules. Dans le cas de méthodes à une molécule, la plupart des composés étant planaire, l'état lithié le plus favorable est celui où le lithium se situe dans le plan de la molécule. Par la possibilité supplémentaire d'introduire l'interaction entre l'ion lithium et plusieurs molécules du matériau, les calculs à deux molécules permettent l'étude de configurations inexplorées possiblement plus stables. La disposition des molécules du composé a été choisie telle que le degré de liberté supplémentaire soit dans la direction perpendiculaire au plan de la molécule.

Les méthodes à deux molécules fonctionnent selon le même principe que celles à une molécule. L'ajout d'un lithium permet la simulation de la réduction du matériau. Par contre, comme un lithium ne correspond qu'à la réduction d'une des deux molécules, il faut deux fois plus de lithiums pour réduire chacune des molécules du matériau. Cet état intermédiaire où un nombre impair de lithiums est ajouté, coïncide avec un état où la moitié des molécules sont lithiées. Sur la courbe de décharge, il est alors évident que la tension moyenne calculée lors de l'ajout d'un seul lithium dans la simulation correspond à la moyenne sur un intervalle de la moitié de la capacité théorique par électron. Dans ce cas, le plateau sur la courbe de décharge théorique s'étend sur la moitié de la capacité et, par conséquent, le nombre de plateaux simulés est doublé.

Les simulations sont toujours effectuées grâce au logiciel Gaussian 09 en utilisant la base 6-31+G(d,p). Les fonctionnelles B3LYP et PBE sont encore étudiées et comparées. De plus, le solvant n'est pas pris en compte dans ces calculs, mais est remplacé par l'ajout des interactions van der Waals. Cet ajout se fait par le biais de la méthode semi-empirique DFT-D3 développée par Grimme et *coll.* déjà implémentée dans le logiciel Gaussian 09 [50].

Chapitre 7

RÉSULTATS ET ANALYSE

La totalité des résultats de la présente étude étant relativement volumineux, ils sont seulement présentés dans leur entièreté à l'annexe B. Cette annexe contient les valeurs de tension moyenne pour chacun des plateaux, de différences de tension entre les plateaux et de capacité théorique maximale pour chacune des molécules et des méthodes de simulation étudiées incluant les fonctionnelles et les solvants. Dans le but de simplifier l'analyse des prochaines sections, seulement des composés types, des références à cette annexe, ainsi que des écarts par rapport aux valeurs expérimentales seront utilisés.

7.1. COMPARAISON DES MÉTHODES ET FONCTIONNELLES

Pour comparer les méthodes de simulation, deux composés types sont utilisés soit le NTCDA et le Br3TOT. Leurs courbes de décharge expérimentales sont comparées aux courbes théoriques obtenues par chacune des méthodes. Celles-ci sont présentées respectivement aux figures 7.1 et 7.2 associées aux tableaux 7. I et 7. II. Comme il peut l'être remarqué dans l'annexe B, les différences de tension sont minimales entre l'utilisation d'un ou l'autre des solvants. Ce faisant, seulement les résultats impliquant le solvant ETC sont représentés dans les courbes de décharge de nos deux cas types.

De plus, pour avoir une vue d'ensemble globale des tendances et de la précision de chacune des méthodes par rapport à l'expérimental, deux approches statistiques ont été utilisées, soit la moyenne de l'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales et l'erreur quadratique moyenne par rapport aux valeurs expérimentales. Ces valeurs ont été calculées pour la tension moyenne, soit les plateaux de décharge, et pour les différences de tension entre les plateaux, soit les ΔV , et sont présentées aux tableaux 7. III et 7. IV. En particulier, la tension moyenne accompagnée de son écart-type permet la détermination des tendances par rapport à l'expérimental et l'erreur quadratique moyenne permet de savoir la précision des différentes méthodes pour la reproduction de courbe de décharge.

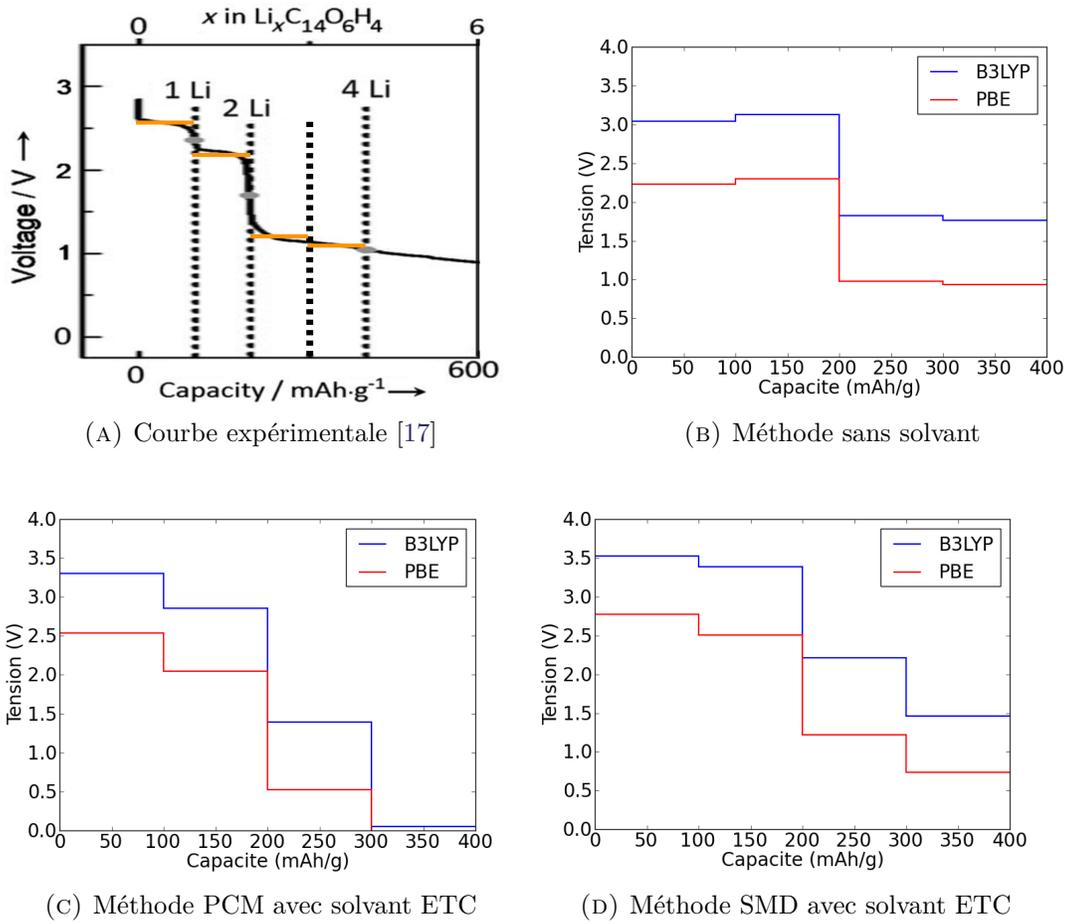


FIGURE 7.1. Courbes de décharge expérimentale et théoriques obtenues pour chacune des méthodes de simulation pour la molécule NTCDA.

Molécule	Fonctionnelle	Méthode (solvant)	1			2			3			Capacité théorique
			dV	dV	dV	dV	dV	dV	dV	dV		
NTCDA	B3LYP	Sans solvant	3,05	-0,08	3,13	1,30	1,82	0,06	1,77			
		PCM(ETC)	3,30	0,44	2,86	1,46	1,39	1,34	0,05	399,4		
		SMD (ETC)	3,53	0,14	3,39	1,18	2,21	0,75	1,46			
	PBE	Sans solvant	2,23	-0,07	2,30	1,33	0,97	0,4	0,93			
		PCM(ETC)	2,53	0,49	2,04	1,53	0,52	1,18	-0,66	399,4		
		SMD (ETC)	2,77	0,27	2,50	1,28	1,21	0,49	0,73			
		Exp (ETC/DMC)	2,6	0,4	2,2	0,9	1,3	0,2	1,1	400		

TABLEAU 7. I. Valeurs numériques des résultats présentés à la figure 7.1 pour la molécule NTCDA. Les valeurs de tension sont en volt et la capacité théorique est en mAh/g.

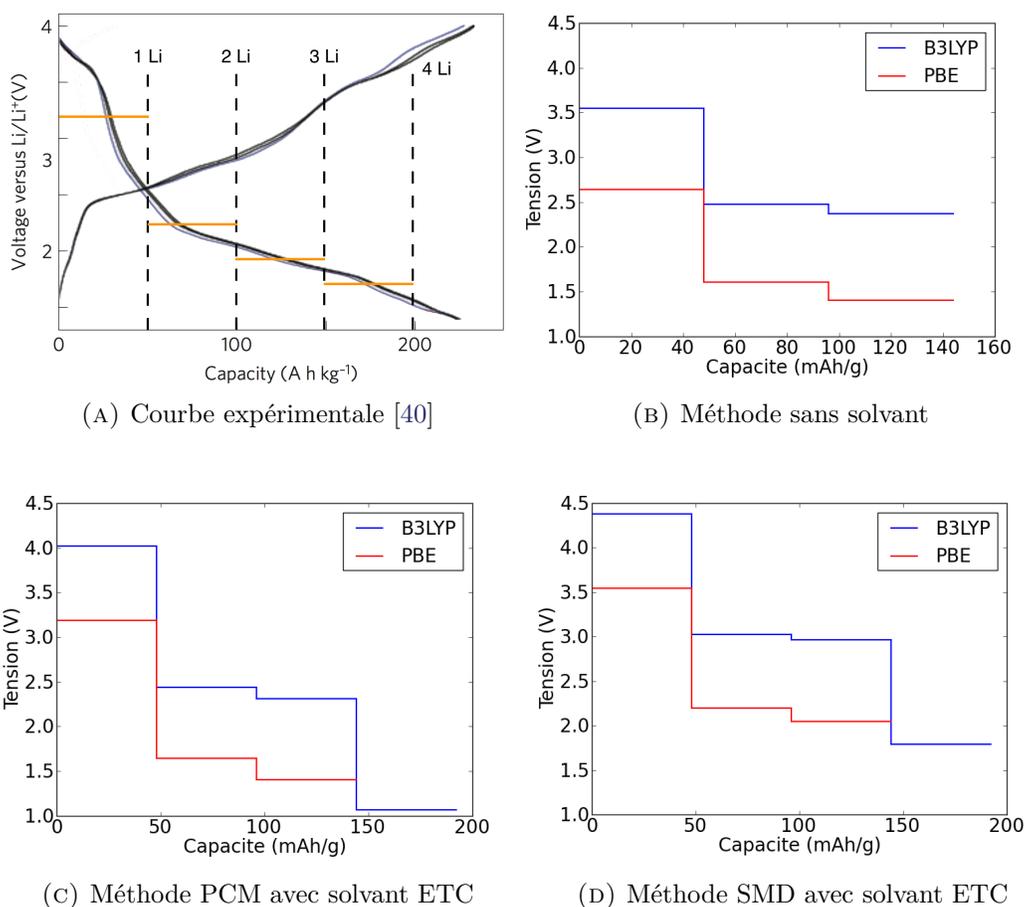


FIGURE 7.2. Courbes de décharges expérimentale et théoriques obtenues pour chacune des méthodes de simulation pour la molécule Br_3TOT .

Molécule	Fonction-nelle	Méthode (solvant)	1		2		3		4		Capacité théorique
			dV	dV	dV	dV	dV	dV			
Br_3TOT	B3LYP	Sans solvant	3,54	1,07	2,48	0,11	2,37	-	-	-	144,0
		PCM(ETC)	4,02	1,58	2,44	0,12	2,31	1,24	1,07	-	192,0
		SMD (ETC)	4,37	1,36	3,02	0,06	2,96	1,18	1,79	-	-
	PBE	Sans solvant	2,64	1,04	1,60	0,20	1,40	-	-	-	-
		PCM(ETC)	3,19	1,55	1,64	0,24	1,41	-	-	-	144,0
		SMD (ETC)	3,54	1,34	2,20	0,15	2,04	-	-	-	-
		Exp(ETC/DEC)	3,2	1	2,2	0,3	1,9	0,2	1,7	-	192

TABLEAU 7. II. Valeurs numériques des résultats présentés à la figure 7.2 pour la molécule Br_3TOT . Les valeurs de tension sont en volt et la capacité théorique est en mAh/g.

Fonctionnelle	Méthodes (solvant)	Moyenne des écarts à l'expérimental (V)		Erreur quadratique moyenne (V)
			Écart type	
B3LYP	Sans solvant	0,61	0,37	0,71
	PCM (ETC)	0,35	0,42	0,55
	SMD (ETC)	0,96	0,35	1,03
	Par fonctionnelle	0,63	0,47	0,79
PBE	Sans solvant	-0,22	0,37	0,43
	PCM(ETC)	-0,43	0,41	0,59
	SMD (ETC)	0,21	0,25	0,32
	Par fonctionnelle	-0,15	0,44	0,46

TABLEAU 7. III. Valeurs de moyenne des écarts par rapport aux valeurs expérimentales et l'erreur quadratique moyenne pour les résultats de tension moyenne, V , pour les différentes méthodes et fonctionnelles.

Fonctionnelle	Méthodes (solvant)	Moyenne des écarts à l'expérimental (V)		Erreur quadratique moyenne (V)
			Écart type	
B3LYP	Sans solvant	-0,10	0,32	0,33
	PCM (ETC)	0,28	0,43	0,54
	SMD (ETC)	0,06	0,36	0,41
	Par fonctionnelle	0,08	0,40	0,43
PBE	Sans solvant	-0,09	0,34	0,34
	PCM(ETC)	0,31	0,37	0,46
	SMD (ETC)	0,05	0,29	0,27
	Par fonctionnelle	0,09	0,37	0,37

TABLEAU 7. IV. Valeurs de moyenne des écarts par rapport aux valeurs expérimentales et l'erreur quadratique moyenne pour les résultats de différence de tension entre les plateaux, ΔV , pour les différentes méthodes et fonctionnelles.

À première vue, les résultats de tension moyenne obtenus par la B3LYP sont systématiquement supérieurs à ceux obtenus avec la fonctionnelle PBE pour toutes les méthodes. En fait, si l'on examine les moyennes des écarts par rapport aux valeurs expérimentales du tableau 7. III, la fonctionnelle B3LYP surestime la tension moyenne (0,63 V). Pour ce qui est de la fonctionnelle PBE, l'écart-type de la moyenne des écarts aux valeurs expérimentales étant plus grand que la moyenne elle-même, il n'est pas possible de conclure que cette fonctionnelle sous-estime la tension expérimentale. Les valeurs d'erreur quadratique moyenne pour la tension moyenne montrent que les résultats obtenus avec la fonctionnelle B3LYP s'éloignent des données expérimentales plus que ne le font ceux obtenus avec la fonctionnelle

PBE. En effet, respectivement, ces valeurs sont de 0,79 V pour la fonctionnelle B3LYP et de 0,46 V pour la fonctionnelle PBE.

Globalement, du point de vue des différences entre les plateaux, ΔV , les fonctionnelles B3LYP et PBE sont semblables; leurs erreurs quadratiques moyennes sont respectivement de 0,43 V et 0,37 V et les différences moyennes d'écart par rapport aux valeurs expérimentales sont environ de 0,1 V avec un écart-type de 0,4 V. Sur les figures, on remarque que les tendances sont analogues entre les fonctionnelles pour chacune des méthodes et qu'elles sont relativement semblables aux tendances visibles sur la courbe expérimentale. En effet, de grandes diminutions de tensions sont visibles à des capacités analogues à l'expérimental et les plateaux impliquant plusieurs réactions sont présents sur les courbes de décharge théorique.

De plus, sur les figures 7.1 et 7.2, on remarque que toutes les méthodes semblent relativement bien représenter les tendances des courbes de décharge expérimentales. Il est certain que quelques erreurs spécifiques à certaines méthodes sont visibles. Par exemple, les courbes de décharge de la méthode sans solvant du composé NTCDA présentent une inversion entre le 1er et le 2e stade d'oxydoréduction, figure 7.1b. On le voit par la valeur négative de la différence de tension entre ces 2 plateaux dans le tableau 7. I. Dans l'annexe B, le même comportement des premiers stades d'oxydoréduction est observé entre autres pour les composés PTCDA, PT et AQ. Dans les cas s'éloignant le plus des données expérimentales, cette valeur d'inversion atteint les 0,2 V. Il est aussi possible de remarquer que les composés radicaux stables ne semblent pas présenter cette tendance comme c'est le cas pour la molécule Br_3TOT . Un autre écart aux tendances expérimentales se trouve au dernier stade d'oxydoréduction qui est visiblement trop bas avec les méthodes de solvatation implicite. Comme illustré dans les tableaux 7. I et 7. II, il est clair que les valeurs du 4e stade NTCDA est amplement sous-estimé par les méthodes de solvatation implicite, même chose pour les données disponibles pour la molécule Br_3TOT . Une explication simple de ce comportement est que le dernier électron étant délocalisé, l'utilisation d'un solvant de manière implicite par la résolution de l'équation de Poisson inhomogène augmente l'écrantage de l'interaction entre l'électron et la molécule. Ce faisant, l'énergie de la configuration du système est plus haute que celle sans solvant et la tension en est diminuée considérablement. Malgré ces petites erreurs systématiques, les différences de tension entre les plateaux, ΔV sont relativement précises, du moins, elles le sont plus que les valeurs de tension moyenne obtenues pour une même méthode comme en témoigne la comparaison des résultats d'erreur quadratique moyenne entre les tableaux 7. III et 7. IV. Considérant que la reproduction des tendances générales des courbes de décharge est un objectif important de la présente recherche, il est satisfaisant que les tendances soient bien représentées.

En observant les tableaux des cas types du NTCDA et du Br₃TOT, on pourrait croire que la méthode PCM sous-estime la tension moyenne et que la méthode SMD la surestime. Par contre, comme le montrent les moyennes des écarts aux valeurs expérimentales pour ces deux méthodes, ces observations ne sont concluantes réellement que pour certaines fonctionnelles. La méthode SMD accompagnée par la fonctionnelle B3LYP surestime la tension de façon nette, tandis que cette même méthode avec la fonctionnelle PBE est non concluante, puisque l'écart-type associé à la valeur moyenne est lui-même plus grand que cette valeur. De la même manière, la méthode PCM avec la fonctionnelle PBE sous-estime la tension, mais lorsqu'elle est accompagnée de la fonctionnelle B3LYP, les résultats sont non concluants. Comme ces comportements ne sont pas systématiques pour toute fonctionnelle, on peut difficilement déduire la manière dont ces méthodes de solvation implicites influent sur les résultats.

On penserait pouvoir du moins conclure sur l'effet de ces méthodes par rapport à la méthode sans solvant. Même dans ce cas, il est difficile d'arriver à un constat clair. En évaluant la moyenne des écarts par rapport aux valeurs de tension obtenues avec la méthode sans solvant au sein d'une même fonctionnelle, on obtient les résultats présentés au tableau 7. V. Encore une fois, en observant les résultats aucune tendance nette et précise ne peut être déduite. Étonnamment, la plupart des résultats sont non concluants en eux-mêmes, il est alors peu aisé de tenter d'interpréter ses résultats au regard de la théorie.

Fonction -nelle	Méthodes (solvant)	Moyenne des écarts à la méthode	
		sans solvant (V)	Écart type
B3LYP	PCM (ETC)	-0,35	0,54
	SMD (ETC)	0,31	0,36
PBE	PCM(ETC)	-0,33	0,55
	SMD (ETC)	0,36	0,36

TABLEAU 7. V. Moyenne des écarts des résultats pour les différentes méthodes de solvation implicite par rapport aux valeurs obtenues avec la méthode sans solvant.

Il est cependant aisé de remarquer, en comparant les diverses méthodes au regard des statistiques des valeurs de tension et de différence de tension entre les plateaux, que la méthode la plus précise est manifestement celle de la SMD accompagnée de la fonctionnelle PBE. Toutefois, comme il peut être observé dans l'annexe B où sont affichés en vert les meilleures méthodes de simulation pour chacun des composés, aucune méthode ne semble être la meilleure dans tous les cas. Trois méthodes se sont révélées les meilleures pour un composé particulier, soit la méthode SMD, la méthode PCM et la méthode sans solvant

toutes avec la fonctionnelle PBE. Mis à part la méthode sans solvant qui semble porter ses fruits avec les composés radicalaires stables, il ne semble pas y avoir un lien entre la structure des molécules et la méthode qui semble le mieux fonctionner pour chacune d'entre elles. Considérant cette disparité des méthodes efficaces pour chaque composé, il se peut que les interactions entre les molécules aient plus d'impact que prévu et qu'il soit nécessaire de faire les calculs au niveau cristallin pour bien reproduire l'état du système.

En comparant avec la littérature, on remarque qu'aucune des méthodes à une molécule exposées à la section 4.2.1 n'utilise la fonctionnelle PBE qui semble donner les meilleurs résultats dans notre cas. C'est quelque peu étonnant comme constat considérant que celui-ci vient un peu contredire l'utilisation systématique de la fonctionnelle B3LYP pour les méthodes à une molécule. Malgré cela, comme il l'avait été remarqué plus tôt, la fonctionnelle B3LYP comporte certaines failles dans la détermination des énergies de liaison de certains matériaux, ce qui rejoint un peu ce qu'on calcule dans le cas des piles organiques. Quant à elle, la fonctionnelle PBE semble plus utilisée pour les méthodes de calcul cristallin ; celle-ci étant moins lourde numériquement, elle est parfois préférée. Comme remarqué dans l'étude de Sun [5] impliquant le calcul de tension moyenne de piles par méthode cristalline avec la fonctionnelle PBE, les résultats obtenus sous-estiment la tension moyenne. Considérant que la fonctionnelle B3LYP semble surestimer cette même tension, peut-être que l'utilisation de cette fonctionnelle pourrait rectifier un peu les résultats au niveau de calcul cristallin.

Dans le cas des méthodes de solvatation, il a été néanmoins remarqué que la méthode SMD a été utilisée pour les radicaux nitroxyde dans l'étude de Dardenne[1]. Considérant qu'une partie du bassin de matériaux utilisés par Burkhardt et *coll.* [2] pour sa régression linéaire sont les mêmes que ceux que nous avons utilisés, il est possible de comparer les valeurs d'écart par rapport à l'expérimental. La méthode PCM utilisée par ceux-ci montrait un décalage de 0,4 V entre l'expérimental et les valeurs calculées numériquement, dans notre cas, l'erreur quadratique moyenne se situe autour de 0,6 V. Ces deux valeurs ne sont pas si éloignées, malgré la disparité d'une partie de la banque de matériaux utilisés.

Comme la validité des résultats dépend du choix du potentiel absolu de réduction du lithium solide, $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$, il est pertinent de vérifier l'impact de ce paramètre sur les résultats obtenus pour chaque méthode. Il a été choisi de considérer une valeur de $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$ de 1,44 V plutôt que le 1,24 V avec lequel tous les calculs ont été faits originalement. Il en résulte d'une soustraction systématique de 0,2 V sur les valeurs de tension obtenus précédemment, ainsi toute différence de tension n'est pas affecté par cette modification. Par conséquent, les tableaux 7. IV et 7. V présentant les statistiques sur les résultats de différence de tension et

sur la comparaison avec les méthodes sans solvant ne sont aucunement altérés par ce changement de potentiel. Par contre, les résultats de tension moyenne sont directement décalés de 0,2 V et les statistiques de tension moyenne en sont modifiés. L'impact de ce changement sur le tableau 7. III est présenté à l'annexe C. On remarque que la plupart des conclusions faites précédemment restent les mêmes. En particulier, la méthode SMD conjuguée avec la fonctionnelle PBE se révèle encore plus précise qu'avec la valeur originale du potentiel absolu $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$, ce qui confirme que cette méthode est la meilleure dans la situation étudiée. De plus, la fonctionnelle PBE semble toujours être la fonctionnelle représentant le mieux les valeurs expérimentales. Toutefois, la fonctionnelle B3LYP ne surestime plus autant les valeurs expérimentales de tension moyenne et son infériorité par rapport à la fonctionnelle PBE n'est plus aussi flagrante. En effet, respectivement, les valeurs d'erreurs quadratique moyenne pour la fonctionnelle B3LYP et la fonctionnelle PBE sont de 0,64 V et 0,56 V. Cela s'explique par la sous-estimation des valeurs de tensions moyennes par les méthodes PCM et sans solvant conjuguée avec la fonctionnelle PBE avec la nouvelle valeur de $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$. En général, malgré les légères variations, les comportements observés avec l'une ou l'autre des valeurs de $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$ sont similaires et ne modifient pas substantiellement les conclusions présentées dans la section précédente.

7.1.1. Méthodes à 2 molécules

Dans le but de juger de la pertinence de poursuivre la recherche vers les calculs cristallins, des calculs à 2 molécules ont été effectués pour le composé NTCDA. Les résultats présentés se limitent au second stade d'oxydoréduction puisque les calculs sont relativement lourds et que, ces calculs servant d'indication rapide, il n'est pas nécessaire d'avoir un grand nombre de plateaux.

En observant les résultats obtenus pour les calculs à 2 molécules exposés au tableau 7. VI, on remarque que la tension augmente considérablement par rapport aux méthodes à une molécule. À première vue, cette observation est peu encourageante. Par contre, une tension plus élevée est reliée à des configurations du système qui sont plus stables, donc qui ont une énergie plus basse. En observant la disposition du lithium à la figure 7.3, on remarque que l'ion Li^+ se situe entre les 2 molécules et qu'il se lie partiellement à deux oxygènes. Cette disposition est différente de celle des méthodes à une molécule où l'ion se situait dans le plan. Par conséquent, seulement par la disposition du lithium entre les molécules, il est évident que les méthodes à une molécule passent à côté de certaines interactions se produisant dans la cathode. Une part de la surestimation de la tension peut, par contre, s'expliquer par le fait que le système est moins contraint que dans le cas cristallin, ce faisant, les configurations sont peut-être plus stables qu'elles ne le seraient dans le cristal. Dans le cas des différences de tension entre les plateaux, les résultats obtenus ne sont pas très concluants et ne confirme

ni n'infirmant l'intérêt pour la poursuite des calculs au niveau cristallin. Comme il semble y avoir un impact flagrant sur les résultats, ne serait-ce que par le positionnement du lithium, il serait pertinent de poursuivre la recherche vers des méthodes cristallines.

Fonction- nelle	Méthode (solvant)	1/2	1		3/2		2	
			dV		dV		dV	
B3LYP	sans solvant	4,37	0,37	4,00	-0,43	4,43	0,14	4,29
PBE	sans solvant	3,48	-0,08	3,56	0,52	3,04	-0,22	3,26
	Exp (ETC/DMC)	2,6	0,1	2,5	0,2	2,3	0,1	2,2

TABLEAU 7. VI. Résultats obtenus avec les méthodes à 2 molécules pour la molécule NTCDA.

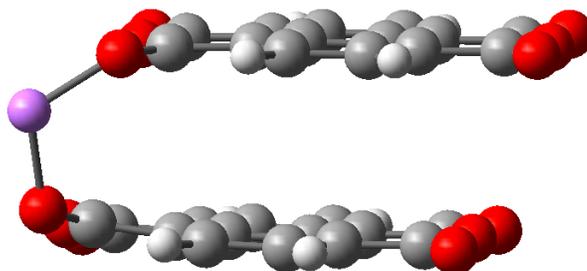


FIGURE 7.3. Positionnement de l'ion Li entre les molécules de la méthode à 2 molécules.

7.2. IMPACT DE LA DÉGÉNÉRESCENCE DES ÉTATS LUMOS

Pour certains calculs présentés dans la section précédente, l'état triplet était plus favorable en énergie que l'état singulet. Ce dernier est celui où l'orbitale moléculaire est remplie par l'ajout d'un électron, contrairement à l'état triplet qui est l'état où un électron est ajouté dans une nouvelle orbitale moléculaire, comme illustré à la figure 7.4b. Ces états triplet semblent correspondre à la configuration impliquée dans le dernier plateau des courbes de décharge. Comme noté dans la section précédente, le dernier plateau des courbes de décharge semble mal représenté par les méthodes de solvatation implicite, alors la méthode sans solvant accompagnée de la fonctionnelle B3LYP a été préconisée pour l'analyse des résultats de la présente section.

Cela étant dit, en général, il a été remarqué que la présence d'un triplet concordait avec une courbe de décharge plus uniformément constante. Non seulement ceux-ci présentaient une tension plus élevée, mais représentaient mieux la courbe de décharge expérimentale que l'état singulet. On est donc face à un état triplet qui se reflète expérimentalement et qui permet l'analyse de l'origine de la constance de la courbe de décharge.

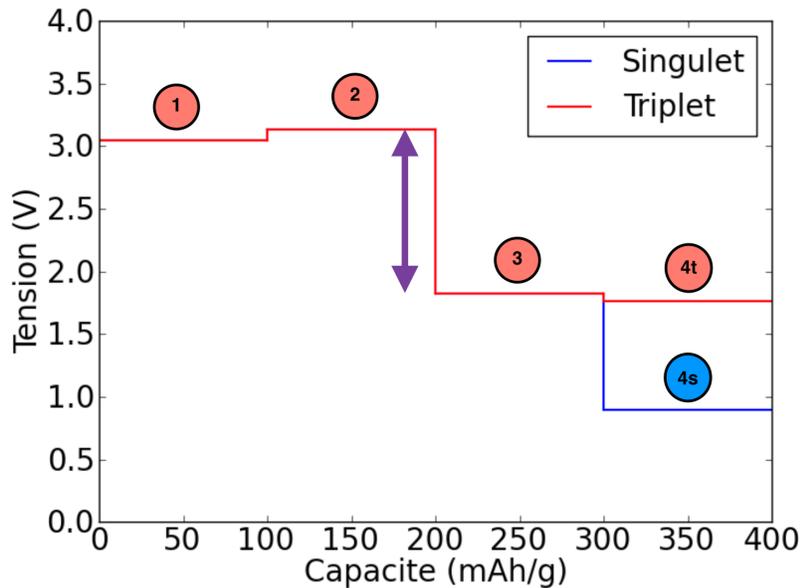
Il est relativement aisé d'associer les tensions obtenues numériquement aux niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, ne serait-ce que par la méthode de calcul utilisée. La réaction de réduction simulée correspondant à l'ajout d'un électron à la molécule dans une orbitale moléculaire non occupée, il est facile de relier les différences de tensions observées, ΔV , à l'énergie des états non occupés de la molécule. Intuitivement, les grandes différences de tension entre les plateaux concordent avec les grandes différences d'énergie entre les LUMOs associées à la réaction de réduction simulée. De la même manière, deux plateaux ayant environ la même valeur de tension montrent une différence en énergie faible entre les orbitales moléculaires impliquées.

Ce comportement est apparent à la figure 7.4 où les courbes de décharges sont comparées au schéma des niveaux d'énergie des molécules. Dans cette figure, chacun des plateaux de décharge est associé avec une orbitale où l'électron est ajouté. Considérant que le composé Br_3TOT est un radical stable, soit qu'il a une orbitale à moitié remplie, il est évident que l'état triplet se produit à l'ajout d'un nombre impair d'électrons contrairement au NTCDA. Grâce au calcul des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires, il a été remarqué que le plateau de l'état triplet sur la courbe de décharge est relié à la dégénérescence des niveaux d'énergie.

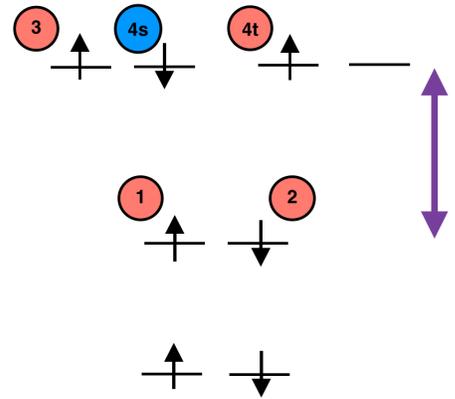
Comme les niveaux d'énergie du singulet et du triplet sont dégénérés lorsque non occupés, il est pertinent de se demander la raison pour laquelle l'état singulet fait moins bonne figure du point de vue de la tension. Dans les faits, cela s'explique par la règle de Hund qui stipule que l'état dont le spin total est le plus grand a l'énergie la plus basse. On peut raisonner que, par le principe d'exclusion de Pauli, dans le cas d'états singulet et triplet dégénérés, l'état triplet sera préféré puisque ses électrons ayant des spins identiques ne pourront pas être localisés au même endroit. De ce fait, l'interaction coulombienne sera moins importante entre ceux-ci et l'énergie de l'état sera plus basse que celle de l'état singulet. Par conséquent, cette dégénérescence des niveaux d'énergie donne accès à un état triplet menant à une courbe de décharge plus uniforme.

En plus de ces 2 matériaux, 2 autres composés du même type que les précédents, soit le PTCDA et le $t - bu_3TOT$, présentent un comportement similaire des plateaux uniformes reliés à la dégénérescence.

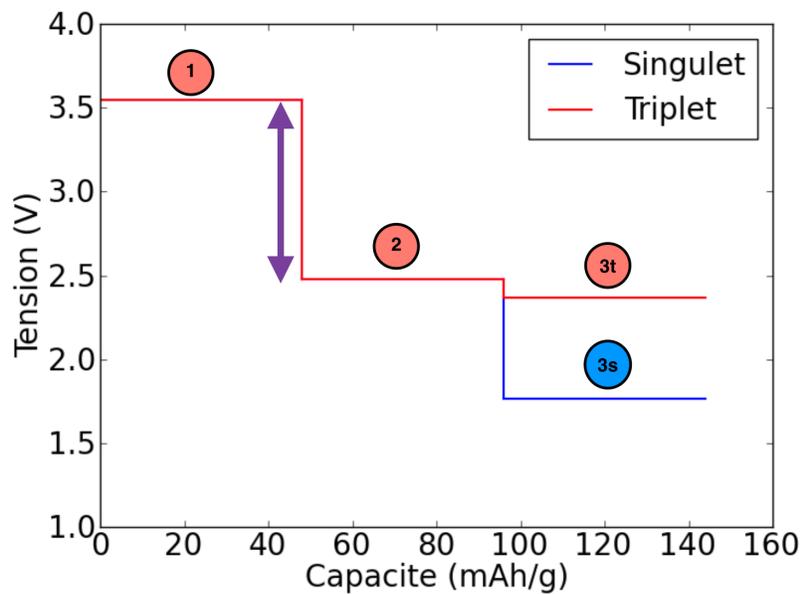
La dégénérescence des niveaux et la forme des courbes de décharge avaient préalablement été abordées par Morita et *coll.* dans son étude expérimentale des matériaux radicaux stables, dont le Br_3TOT et le $t - bu_3TOT$ [40]. Dans son étude, l'intérêt porté à ces composés était justifié par la présence de dégénérescences des niveaux LUMO qu'il avait expérimentalement reliés à la constance de la courbe de décharge. Computationnellement, les résultats illustrés à la figure 7.4c semblent confirmer cette hypothèse. Cette caractéristique de dégénérescence des niveaux d'énergie qui semble corroborée expérimentalement et numériquement est encourageante pour le domaine de la recherche de nouveaux composés.



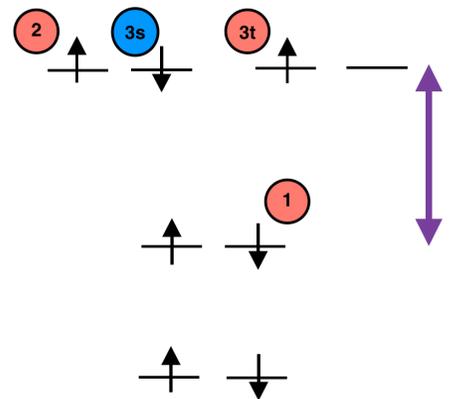
(A) Courbe de décharge pour les états singulets et triplets pour le composé NTCDA



(B) Niveaux d'énergie de la molécule de NTCDA



(C) Courbe de décharge pour les états singulets et triplets pour le composé Br₃TOT



(D) Niveaux d'énergie de la molécule de Br₃TOT

FIGURE 7.4. Parallèle entre les courbes de décharge des états triplet et singulet et les niveaux d'énergie des orbitales de la molécule neutre pour les molécules NTCDA et Br₃TOT. Sur les figures, l'occupation des orbitales pour chaque réaction d'oxydoréduction est indiqué.

7.3. RÉSULTATS POUR LES MATÉRIAUX C-N-C

Les molécules C-N-C se sont révélées difficiles à simuler par leur taille volumineuse qui alourdit considérablement les calculs. Les méthodes de solvation ont donc été écartées et les calculs ont été effectués avec la méthode sans solvant et la fonctionnelle B3LYP. De plus, deux éléments actifs, soit le lithium et le sodium, ont été étudiés pour diriger notre collaborateur dans la fabrication de ses piles. La méthode de simulation du Na ne diffère aucunement de la méthode pour le Li et n'intervient que dans le potentiel absolu de dissolution du cristal de sodium, $V_{\text{Na}}^{\text{dissolution}}$ qui est de 1,57 V. La figure 7.5 présente les courbes décharges ainsi obtenues.

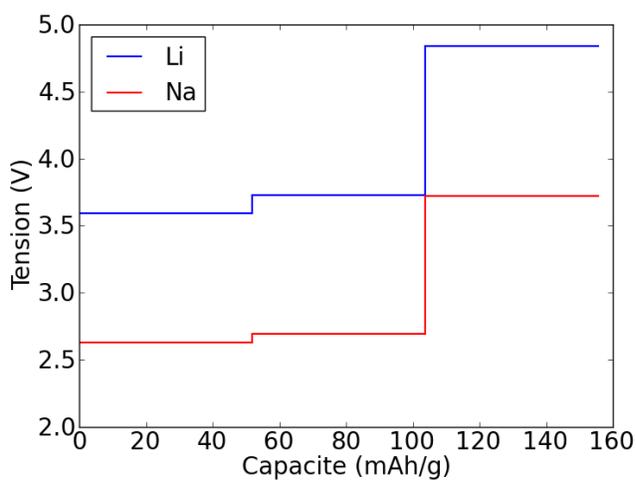
Une des premières observations qui peut être faite est que la tension avec le lithium comme élément actif est élevé et frôle les 5 volts ce qui dépasse les seuils habituels de stabilité des électrolytes contenus dans les piles. En effet, les tensions maximales, pour les composés nz-3-13, nz-3-21 et nz-3-149 sont respectivement de 4,83 V, 4,74 V et 4,30 V et leur tension moyenne de 4,05 V, 3,96 V, 3,84 V. Par conséquent, ses valeurs sont inutilement élevées outre l'instabilité des piles qui pourraient être fabriquées. De plus, les courbes n'affichent pas de tendances constantes qui sont plutôt recherchées dans le contexte de piles.

Comme discuté lors de la présentation de ces composés au chapitre 5, il aurait été attendu qu'un grand nombre de lithiums puissent se lier à la structure. Un coup d'oeil rapide aux courbes de décharge révèle que les plateaux sont nettement peu nombreux. 3 à 4 ions lithium au maximum ont pu être placés près de la molécule contrairement aux 6 à 10 prévus initialement en observant la forme de ces molécules, figure 5.3. Il s'en dit que la capacité théorique maximale de ces matériaux s'est donc révélée moins importante qu'anticipée. Les valeurs de capacité obtenues variant autour des 150 mAh/g pour les différents matériaux C-N-C ne s'approchent pas de la moyenne des capacités des composés étudiés dans les sections précédentes qui est de 300 mAh/g. Cette faible capacité s'explique par le positionnement des ions Li près de la molécule. La déformation de la molécule en 3-D semble favoriser le positionnement des lithiums de façon à ce que ceux-ci soient coordonnés avec 2 groupements carbonyles. Ce positionnement limite le nombre de réactions se produisant dans la cathode. Non seulement cette déformation favorise ce type d'interaction de la part des lithiums, mais aussi favorise l'encombrement stérique en réduisant l'espace disponible pour qu'une seconde réaction ait lieu.

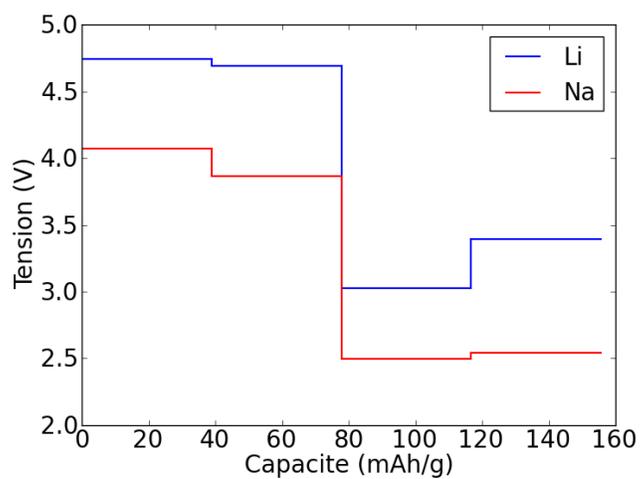
Dans le cas des résultats avec le sodium comme élément actif, l'encombrement stérique est plus important ce qui limite encore plus le nombre d'ions pouvant réagir avec la molécule.

Par exemple, la capacité maximale théorique du nz-3-149 tombe à 99 mAh/g. Conséquemment, cette stratégie d'amélioration de la capacité par l'ajout de groupements carbonyles ne semble pas porter ses fruits. Somme toute, ces composés ne présentent pas d'avantages du point de vue de la capacité maximale, mais constituent une alternative intéressante au lithium du point de vue de la tension. En effet, les tensions maximales des différents composés se situent autour de 4 V, soit 3,72 V pour nz-3-13, 4,07 V pour nz-3-21 et 3,60 V pour nz-3-149. Les tensions moyennes respectivement de ces 3 molécules sont de 3,05 V, 3,25 V et 3,41V. De cet angle, ces matériaux présentent un intérêt puisque leur tension maximale ne s'approche plus des valeurs menaçant la stabilité de la pile et leur tension moyenne demeure élevé.

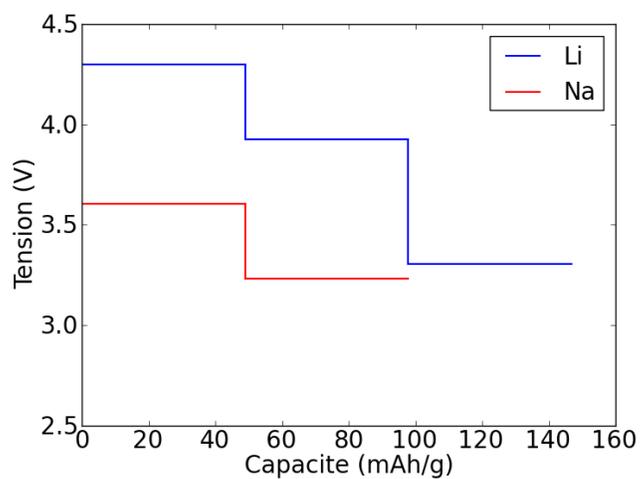
En ce qui concerne la forme de la courbe de décharge de chacun des composés, on remarque des anomalies dues à l'utilisation de la méthode sans solvant qui avaient été détaillées plus tôt dans la section 7.1. Par exemple, dans le cas du nz-3-21, sur la figure 7.5b, une petite inversion des plateaux se produit entre le 3^e et 4^e plateau ce qui semble être un artéfact de la méthode. Par contre, dans le cas, du nz-3-13, la tension augmente continuellement de plateau en plateau, figure 7.5a. Logiquement, ce type de comportement ne semble pas pouvoir s'expliquer seulement par les erreurs connues de la méthode de simulation sans solvant. Une des hypothèses quant à ce comportement est que, dans ce matériau, il serait préférable que les lithiums se lient tous à la même molécule plutôt qu'un à un sur l'ensemble des molécules. Cette hypothèse indique que, pour avoir une tension plus élevée, il est nécessaire que la configuration soit plus stable que la précédente. Par conséquent, considérant que le dernier plateau de décharge est visiblement plus élevé que les précédents, les lithiums auraient plus tendance à s'agglomérer à une seule molécule plutôt que de graduellement se lier à chacune des molécules. Dans ce cas, il est avancé que la forme réelle de la courbe de décharge serait un plateau à la valeur de tension du dernier plateau de la molécule.



(A) Courbe de décharge du nz-3-13



(B) Courbe de décharge du nz-3-21



(C) Courbe de décharge du nz-3-149

FIGURE 7.5. Courbe de décharge des composés proposés par Mario Leclerc avec le lithium et le sodium comme éléments actifs.

Chapitre 8

CONCLUSION

En somme, les courbes de décharge de piles organiques ont été étudiées par des méthodes *ab initio*. Pour ce faire, plusieurs méthodes de calcul quantique ont été comparées entre elles et aux valeurs expérimentales à l'aide de différentes approches statistiques effectuées sur les résultats de tension et de différence de tension. Les aspects des méthodes étudiés incluent les fonctionnelles, B3LYP et PBE, et les méthodes de solvation, sans solvant, SMD et PCM.

De l'analyse des fonctionnelles, il a été remarqué que la fonctionnelle B3LYP surestimait la tension moyenne. Pour ce qui est de la fonctionnelle PBE, il n'a pas été possible de conclure sur ce type de tendance de sous-estimation ou de surestimation systématique. Par contre, il semblait évident par la comparaison des fonctionnelles entre elles que la fonctionnelle PBE donne des résultats plus précis que ceux obtenus avec la fonctionnelle B3LYP et ce, pour chacune des méthodes de solvation séparément.

En ce qui a trait aux méthodes de solvation, il a été impossible de statuer sur l'impact de ces méthodes par rapport aux valeurs expérimentales et la méthode sans solvant, puisqu'aucune des tendances observées n'était systématique pour toutes les fonctionnelles. Par ailleurs, il a été observé qu'en général les différences de tension entre les plateaux étaient mieux représentées que les résultats de tension directement. Cette observation a été relativement bien accueillie considérant que l'intérêt principal de l'étude des courbes de décharges est la reproduction des tendances observées expérimentalement. De la comparaison des résultats obtenus avec les valeurs expérimentales pour les différentes méthodes et fonctionnelles, il a été conclu que la méthode la plus précise que ce soit en terme des valeurs de tension ou de différence de tension entre les plateaux est celle de la SMD jumelée avec la fonctionnelle PBE. Toutefois, cette méthode n'est pas systématiquement la meilleure pour tous les composés étudiés. De là vient l'idée de poursuivre l'étude avec les méthodes de simulation à 2 molécules évaluer la pertinence de poursuivre les calculs au niveau cristallin.

Dans les calculs à 2 molécules effectués pour le composé NTCDA, il a été observé que les valeurs de tension moyennes augmentaient considérablement, ce que nous avons relié à des configurations du système plus stables. En particulier, la disposition hors plan des lithiums ainsi que l'interaction de ceux-ci avec plus d'un oxygène ont été considérées comme des raisons possibles de l'augmentation de la tension. Il en a été conclu que l'étude des courbes de décharge avec des méthodes de calcul cristallin semble pertinente, puisque les processus de positionnement et de liaison ne semblent pas être les mêmes que dans les méthodes à une molécule.

Grâce à l'étude des états triplets présents au dernier plateau de certaines courbes de décharge, il a été possible de relier les tendances des courbes de décharge aux différences d'énergie entre les niveaux d'énergie non occupés pour chaque réaction de réduction. Il a été entre autres remarqué que la dégénérescence des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires menait à une forme plus constante de la courbe de décharge, venant confirmer l'hypothèse de Morita et *coll.* concernant la présence de ses niveaux dégénérés et la forme de la courbe de décharge expérimentale [40]. Cette caractéristique pourrait être exploitée dans la recherche et la conception de nouveaux composés pour les piles organiques, en particulier, des matériaux ayant un grand nombre de dégénérescences de niveaux d'énergie. Un composé intéressant à cet effet est le C_{60} , plus communément appelé fullerène, qui présente trois orbitales dégénérées non occupés, soit les orbitales T_{1u} . Ce nombre de dégénérescences est moins important que celui de ses dernières orbitales occupées, soit les orbitales H_u qui comptent cinq états dégénérés. En accédant aux orbitales H_u par le remplacement d'atomes de carbone par des atomes de bore tout en gardant le maximum de symétries du C_{60} , il serait possible d'augmenter le nombre de niveaux disponibles pour la réduction et d'ainsi obtenir une courbe de décharge constante pour plusieurs réactions de réduction. Une autre alternative serait d'utiliser des fullerènes de bore qui similairement possèdent une grande quantité de symétries et donc une dégénérescence importante de leurs niveaux. Bref, un grand éventail de composés pourraient démontrer un potentiel intéressant pour l'obtention d'une courbe de décharge uniforme.

Par la suite, l'étude des courbes de décharge de nouveaux composés proposés par Mario Leclerc a été effectuée par la méthode sans solvant jumelée à la fonctionnelle B3LYP pour deux différents éléments actifs, soit le lithium et le sodium. Il a été premièrement remarqué que l'ajout de groupement fonctionnel pour augmenter la capacité maximale des composés organiques ne semble pas fonctionner aussi bien que prévu, puisque la déformation de la molécule favorise la liaison de chacun des lithiums à deux oxygènes ce qui encombre l'intercalation d'autres lithiums. Le sodium étant plus volumineux, cet effet s'est révélé encore plus important dans ce cas. Pour ce qui est de la tension moyenne, les courbes de décharge

des différents matériaux avec le lithium se sont montrées trop élevées au regard de la tension maximale pour la stabilité de l'électrolyte. Le sodium se révèle une bonne alternative à cela puisque, comme il l'a été remarqué, les tensions maximale et moyenne diminuent par rapport au lithium.

Ensuite, il a été observé, dans le cas du composé nz-3-13, que la courbe de décharge augmentait continuellement, ce qui semblait anormal. L'hypothèse qui a été émise sur ce point est que, considérant qu'une augmentation de la tension signifie que l'état est plus stable, il serait possible que, dans ce matériau, il serait favorable que les lithiums se lient tous à la même molécule plutôt qu'un à un sur l'ensemble des molécules. Cette hypothèse n'a pas été investiguée plus longuement, mais il pourrait être intéressant de tenter de la prouver, ne serait-ce qu'en calculant les valeurs d'énergie de liaison des lithiums pour chacun des stades de réduction.

En définitive, plusieurs avenues sont possibles pour la poursuite de ce projet. Tout d'abord, la méthode de solvation SMD accompagnée de la fonctionnelle PBE donne des résultats en accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois, comme cette méthode n'est pas systématique la meilleure pour tous les matériaux, on peut supposer que certaines interactions qui ne sont pas prises en compte ont potentiellement une importance. Pour certaines études de propriétés rapides, cette méthode peut avoir un potentiel intéressant, comme cela a été le cas dans l'étude des dégénérescences reliées à la constance de la courbe de décharge. Par contre, dans certains cas, les interactions prises en compte par les méthodes à une molécule ne suffisent pas, par exemple, pour l'étude de l'intercalation des lithiums. Dans ce cas, la méthode cristalline peut présenter un intérêt. Comme il l'a été montré avec les calculs de méthodes à deux molécules, plusieurs changements majeurs entre autres de la tension moyenne et du positionnement des lithiums sont visibles. Ces observations portent à croire que les interactions au niveau des calculs à une molécule ne permettent pas de représenter tous les phénomènes se produisant dans la cathode. Par conséquent, il serait pertinent de poursuivre l'étude des méthodes de reproduction des courbes de décharge avec des méthodes cristallines. Toutefois, les méthodes de simulation cristalline demandent une connaissance plus approfondie de la structure cristalline des matériaux ce qui peut constituer un obstacle à la conception de nouveaux composés n'ayant pas encore été étudiés expérimentalement. Or, dans les cas où l'on désirerait comprendre les mécanismes d'intercalation ou les interactions importantes dans la pile, cette méthode plus avancée semble nécessaire. Ensuite, la recherche de matériaux avec de multiples dégénérescences des niveaux d'énergie peut constituer une avenue intéressante. Grâce à cette observation, il est possible de distinguer des matériaux d'intérêt en calculant seulement leur niveaux d'énergies à l'état neutre ce qui peut être fait rapidement et efficacement. En particulier, plusieurs matériaux ayant beaucoup de symétries

et dont plusieurs niveaux d'énergie sont dégénérés pourraient faire partie d'une étude plus poussée. Finalement, une étude rapide serait de comprendre le comportement de la courbe de décharge de la molécule nz-3-13, qui augmente continuellement et pourrait montrer une tout autre manière dont l'intercalation de lithium se produit.

Bibliographie

- [1] N. Dardenne, X. Blase, G. Hautier, J.-C. Charlier, G.-M. Rignanese, *Ab Initio Calculations of Open-Cell Voltage in Li-Ion Organic Radical Batteries*, The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 23373–23378. doi :[10.1021/acs.jpcc.5b07886](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07886).
- [2] S. E. Burkhardt, J. Bois, J.-M. Tarascon, R. G. Hennig, H. D. Abruna, *Li-Carboxylate Anode Structure-Property Relationships from Molecular Modeling*, Chemistry of Materials 25 (2013) 132–141. doi :[10.1021/cm302839z](https://doi.org/10.1021/cm302839z).
- [3] K. C. Kim, T. Liu, S. W. Lee, S. S. Jang, *First-Principles Density Functional Theory Modeling of Li Binding : Thermodynamics and Redox Properties of Quinone Derivatives for Lithium-Ion Batteries*, Journal of the American Chemical Society 138 (2016) 2374–2382. doi :[10.1021/jacs.5b13279](https://doi.org/10.1021/jacs.5b13279).
- [4] Y. Chen, S. Manzhos, *Voltage and capacity control of polyaniline based organic cathodes : An ab initio study*, Journal of Power Sources 336 (2016) 126–131. doi :[10.1016/j.jpowsour.2016.10.066](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.066).
- [5] S. Sun, Y. Chen, J. Yu, *High Throughput Screening of Organic Electrode Materials for Lithium Battery by Theoretical Method*, The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 25770–25777. doi :[10.1021/acs.jpcc.5b08609](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08609).
- [6] U. N. F. C. on Climate Change, *Paris Agreement*, 2015.
- [7] R. Pachauri, L. Meyer, et al. (Eds.), *Climate Change 2014 : Synthesis Report , Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC, Geneva, Switzerland, 2014.
- [8] D. Arvizu, T. Bruckner, H. Chum, O. Edenhofer, S. Estefen, A. Faaij, M. Fischedick, G. Hansen, G. Hiriart, O. Hohmeyer, K. G. T. Hollands, J. Huckerby, S. Kadner, Å. Killingtveit, A. Kumar, A. Lewis, O. Lucon, P. Matschoss, L. Maurice, M. Mirza, C. Mitchell, W. Moomaw, J. Moreira, L. J. Nilsson, J. Nyboer, R. Pichs-Madruga, J. Sathaye, J. Sawin, R. Schaeffer, T. Schei, S. Schlömer, K. Seyboth, R. Sims, G. Sinden, Y. Sokona, C. von Stechow, J. Steckel, A. Verbruggen, R. Wiser, F. Yamba, T. Zwickel, *Technical Summary*. In *IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2011.

- [9] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, *Climate and energy challenges for materials science*, Nature Materials 15 (2016) 117–120. doi :[10.1038/nmat4545](https://doi.org/10.1038/nmat4545).
- [10] D. Larcher, J.-M. Tarascon, *Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage*, Nature Chemistry 7 (2014) 19–29. doi :[10.1038/nchem.2085](https://doi.org/10.1038/nchem.2085).
- [11] J. B. H. Gordon B. Haxel, G. J. Orris, Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology, USGS Fact Sheet 087-02, U.S. Geological survey, 2002.
- [12] P. Poizot, F. Dolhem, *Clean energy new deal for a sustainable world : from non-CO₂ generating energy sources to greener electrochemical storage devices*, Energy & Environmental Science 4 (2011) 2003–2019. doi :[10.1039/C0EE00731E](https://doi.org/10.1039/C0EE00731E).
- [13] Z. Song, H. Zhou, *Towards sustainable and versatile energy storage devices : an overview of organic electrode materials*, Energy & Environmental Science 6 (2013) 2280. doi :[10.1039/c3ee40709h](https://doi.org/10.1039/c3ee40709h).
- [14] V. Maisonneuve, *Une super-batterie pour réduire la dépendance aux énergies fossiles*, URL : <http://ici.radio-canada.ca/nouvelle/752618/superpile-batterie-hydro-quebec-electricite-energies-fossiles>.
- [15] J.-M. Tarascon, *Key challenges in future Li-battery research*, Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences 368 (2010) 3227–3241. doi :[10.1098/rsta.2010.0112](https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0112).
- [16] M. Armand, J.-M. Tarascon, *Building better batteries*, Nature 451 (2008) 652–657. doi :[10.1038/451652a](https://doi.org/10.1038/451652a).
- [17] X. Han, G. Qing, J. Sun, T. Sun, *How Many Lithium Ions Can Be Inserted onto Fused C₆ Aromatic Ring Systems ?*, Angewandte Chemie International Edition 51 (2012) 5147–5151. doi :[10.1002/anie.201109187](https://doi.org/10.1002/anie.201109187).
- [18] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, *Li-ion battery materials : present and future*, Materials Today 18 (2015) 252–264. doi :[10.1016/j.mattod.2014.10.040](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040).
- [19] R. A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of sustainability science and technology, Springer, New York, 2012.
- [20] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous Electron Gas*, Physical Review 136 (1964) B864–B871. doi :[10.1103/PhysRev.136.B864](https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864).
- [21] M. Levy, *Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 76 (1979) 6062–6065.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Physical Review 140 (1965) A1133–A1138. doi :[10.1103/PhysRev.140.A1133](https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133).
- [23] R. Peverati, D. G. Truhlar, *Quest for a universal density functional : the accuracy of density functionals across a broad spectrum of databases in chemistry and physics*, Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering

- Sciences 372 (2014) 20120476–20120476. doi :[10.1098/rsta.2012.0476](https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0476).
- [24] A. J. Cohen, P. Mori-Sanchez, W. Yang, *Challenges for Density Functional Theory*, Chemical Reviews 112 (2012) 289–320. doi :[10.1021/cr200107z](https://doi.org/10.1021/cr200107z).
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Physical Review Letters 77 (1996) 3865–3868. doi :[10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865).
- [26] A. Zupan, K. Burke, M. Ernzerhof, J. P. Perdew, *Distributions and averages of electron density parameters : Explaining the effects of gradient corrections*, The Journal of Chemical Physics 106 (1997) 10184–10193. doi :[10.1063/1.474101](https://doi.org/10.1063/1.474101).
- [27] M. Ernzerhof, G. E. Scuseria, *Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional*, The Journal of Chemical Physics 110 (1999) 5029–5036. doi :[10.1063/1.478401](https://doi.org/10.1063/1.478401).
- [28] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields*, The Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 11623–11627. doi :[10.1021/j100096a001](https://doi.org/10.1021/j100096a001).
- [29] A. D. Becke, *Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, The Journal of Chemical Physics 98 (1993) 5648–5652. doi :[10.1063/1.464913](https://doi.org/10.1063/1.464913).
- [30] P. C. Redfern, P. Zapol, L. A. Curtiss, K. Raghavachari, *Assessment of Gaussian-3 and Density Functional Theories for Enthalpies of Formation of C₁-C₁₆ Alkanes^a*, The Journal of Physical Chemistry A 104 (2000) 5850–5854. doi :[10.1021/jp994429s](https://doi.org/10.1021/jp994429s).
- [31] C. E. Check, T. M. Gilbert, *Progressive Systematic Underestimation of Reaction Energies by the B3LYP Model as the Number of C-C Bonds Increases : Why Organic Chemists Should Use Multiple DFT Models for Calculations Involving Polycarbon Hydrocarbons*, The Journal of Organic Chemistry 70 (2005) 9828–9834. doi :[10.1021/jo051545k](https://doi.org/10.1021/jo051545k).
- [32] J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, *Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules*, Journal of Chemical Theory and Computation 4 (2008) 297–306. doi :[10.1021/ct700248k](https://doi.org/10.1021/ct700248k).
- [33] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2 ed., John Wiley Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 2004.
- [34] B. Mennucci, E. Cancès, J. Tomasi, *Evaluation of Solvent Effects in Isotropic and Anisotropic Dielectrics and in Ionic Solutions with a Unified Integral Equation Method : Theoretical Bases, Computational Implementation, and Numerical Applications*, The Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) 10506–10517. doi :[10.1021/jp971959k](https://doi.org/10.1021/jp971959k).
- [35] J. Tomasi, B. Mennucci, E. Cancès, *The IEF version of the PCM solvation method : an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level*, Journal of Molecular Structure : THEOCHEM 464 (1999) 211–226. doi :[10.1016/S0166-1280\(98\)00553-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(98)00553-3).

- [36] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions*, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 6378–6396. doi :[10.1021/jp810292n](https://doi.org/10.1021/jp810292n).
- [37] R. E. Skyner, J. L. McDonagh, C. R. Groom, T. van Mourik, J. B. O. Mitchell, *A review of methods for the calculation of solution free energies and the modelling of systems in solution*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 6174–6191. doi :[10.1039/C5CP00288E](https://doi.org/10.1039/C5CP00288E).
- [38] Y. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, *Advanced Energy Materials* 2 (2012) 742–769. doi :[10.1002/aenm.201100795](https://doi.org/10.1002/aenm.201100795).
- [39] K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Organic Radical Battery Approaching Practical Use*, *Chemistry Letters* 40 (2011) 222–227. doi :[10.1246/cl.2011.222](https://doi.org/10.1246/cl.2011.222).
- [40] Y. Morita, S. Nishida, T. Murata, M. Moriguchi, A. Ueda, M. Satoh, K. Arifuku, K. Sato, T. Takui, *Organic tailored batteries materials using stable open-shell molecules with degenerate frontier orbitals*, *Nature Materials* 10 (2011) 947–951. doi :[10.1038/nmat3142](https://doi.org/10.1038/nmat3142).
- [41] A. Shimizu, Y. Tsujii, H. Kuramoto, T. Nokami, Y. Inatomi, N. Hojo, J.-i. Yoshida, *Nitrogen-Containing Polycyclic Quinones as Cathode Materials for Lithium-ion Batteries with Increased Voltage*, *Energy Technology* 2 (2014) 155–158. doi :[10.1002/ente.201300148](https://doi.org/10.1002/ente.201300148).
- [42] J. Xie, Q. Zhang, *Recent progress in rechargeable lithium batteries with organic materials as promising electrodes*, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 7091–7106. doi :[10.1039/C6TA01069E](https://doi.org/10.1039/C6TA01069E).
- [43] B. Haupler, A. Wild, U. S. Schubert, *Carbonyls : Powerful Organic Materials for Secondary Batteries*, *Advanced Energy Materials* 5 (2015) 1402034. doi :[10.1002/aenm.201402034](https://doi.org/10.1002/aenm.201402034).
- [44] S. Trasatti, *The absolute electrode potential : an explanatory note (Recommendations 1986)*, *Pure and Applied Chemistry* 58 (1986). doi :[10.1351/pac198658070955](https://doi.org/10.1351/pac198658070955).
- [45] X. Han, C. Chang, L. Yuan, T. Sun, J. Sun, *Aromatic Carbonyl Derivative Polymers as High-Performance Li-Ion Storage Materials*, *Advanced Materials* 19 (2007) 1616–1621. doi :[10.1002/adma.200602584](https://doi.org/10.1002/adma.200602584).
- [46] S. Renault, J. Geng, F. Dolhem, P. Poizot, *Evaluation of polyketones with N-cyclic structure as electrode material for electrochemical energy storage : case of pyromellitic diimide dilithium salt*, *Chem. Commun.* 47 (2011) 2414–2416. doi :[10.1039/C0CC04440G](https://doi.org/10.1039/C0CC04440G).
- [47] Y. Liang, P. Zhang, J. Chen, *Function-oriented design of conjugated carbonyl compound electrodes for high energy lithium batteries*, *Chemical Science* 4 (2013) 1330. doi :[10.1039/c3sc22093a](https://doi.org/10.1039/c3sc22093a).
- [48] A. Iordache, V. Maurel, J.-M. Mouesca, J. Pecaut, L. Dubois, T. Gutel, *Monothioanthraquinone as an organic active material for greener lithium batteries*, *Journal of Power Sources* 267 (2014) 553–559. doi :[10.1016/j.jpowsour.2014.05.050](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.050).

- [49] M. Yao, H. Senoh, T. Sakai, T. Kiyobayashi, *5,7,12,14-Pentacenetrone as a High-Capacity Organic Positive-Electrode Material for Use in Rechargeable Lithium Batteries*, International Journal of Electrochemical Science 6 (2011) 2905–2911.
- [50] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*, The Journal of Chemical Physics 132 (2010) 154104. doi :[10.1063/1.3382344](https://doi.org/10.1063/1.3382344).

Annexe A

CONVERGENCE DES BASES DE CALCUL

Molécule	Stade de réduction	Tensions expérimentales	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311+G(d,p)
Br ₃ TOT	1er	3.2	3.44	3.54	3.58	3.59
	2e	2.2	2.40	2.47	2.54	2.56
	3e	1.9	2.27	2.36	2.42	2.42
t – bu ₃ TOT	1er	2.7	3.15	3.21	3.29	3.29
	2e	1.6	2.11	3.16	2.26	2.25
	3e	1.5	1.97	2.00	2.11	2.10
PTCDA	1er	2.5	3.00	3.06	3.11	3.12
	2e	2.4	3.16	3.19	3.26	3.26
	3e	1.2	1.90	1.77	1.83	1.76
	4e	1.9	1.89	1.76	1.82	1.76

TABLEAU A. I. Tableau des résultats de tension pour la convergence des bases pour divers matériaux avec la fonctionnelle B3LYP.

Molécule	Stade de réduction	Tensions expérimentales	6-31G(d,p)	6-31+G(d,p)	6-311G(d,p)	6-311+G(d,p)
NTCDA	1er	2.6	2.98	3.05	3.07	3.10
	2e	2.2	3.09	3.13	3.26	3.19
	3e	1.3	1.97	1.82	1.90	1.82
	4e	1.1	1.90	1.77	1.83	1.76

TABLEAU A. I. Tableau des résultats de tension pour la convergence des bases pour divers matériaux avec la fonctionnelle B3LYP.

Annexe B

TABLEAU RÉSUMÉ DES RÉSULTATS

Molécule	Fonction- nelle	Méthode (solvant)	1		2		3		4		5	Capacité théorique
				dV		dV		dV		dV		
NTCDA	B3LYP	Sans solvant	3.05	-0.08	3.13	1.30	1.82	0.06	1.77			399.4
		PCM (PC)	3.29	0.44	2.85	1.47	1.38	1.34	0.03			
		PCM(ETC)	3.30	0.44	2.86	1.46	1.39	1.34	0.05			
		SMD (PC)	3.53	0.14	3.38	1.17	2.21	0.79	1.42			
		SMD (ETC)	3.53	0.14	3.39	1.18	2.21	0.75	1.46			
	PBE	Sans solvant	2.23	-0.07	2.30	1.33	0.97	0.4	0.93			
		PCM(ETC)	2.53	0.49	2.04	1.53	0.52	1.18	-0.66			
		SMD (ETC)	2.77	0.27	2.50	1.28	1.21	0.49	0.73			
		2 Mol.										
	B3LYP		4.37 (4.00)	-0.43	4.43 (4.29)							
	PBE		3.48 (3.56)	0.52	3.04 (3.26)							
	Exp (ETC/DMC)		2.6	0.4	2.2	0.9	1.3	0.2	1.1		400	

TABLEAU B. I. Tableau des résultats de tension et de différences de tension pour les composés carbonylés étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement. Les mélanges de solvant sont désignés par la forme (solvant/solvant).

Molécule	Fonction- nelle	Méthode (solvant)	1	dV	2	dV	3	dV	4	dV	5	Capacité théorique
PTCDA	B3LYP	Sans solvant	3.05	-0.13	3.19	1.42	1.77	0.01	1.76			273.12
		PCM (PC)	3.20	0.26	2.93	1.6	1.32	0.53	0.79			
		PCM(ETC)	3.21	0.27	2.94	1.61	1.33	0.52	0.80			
		SMD (PC)	-	5.63	3.43	1.41	2.02	0.43	1.58			
		SMD (ETC)	-	5.63	3.43	1.40	2.03	0.43	1.59			
	PBE	Sans solvant	2.24	-0.10	2.34	1.40	0.94	0.01	0.93			
		PCM(ETC)	2.46	0.35	2.12	1.56	0.56	0.37	0.19			
		SMD (ETC)	2.70	0.14	2.56	1.30	1.26	0.36	0.90			
		Exp (ETC/DMC)	2.5	0.1	2.4	1.2	1.2	0.2	1.0		273	
DPDLi	B3LYP	Sans solvant	2.14	0.15	1.99							235.0
		PCM (PC)	2.27	1.32	0.95							
	PCM(ETC)	2.28	1.32	0.96								
	SMD (PC)	2.87	0.89	1.98								
	SMD (ETC)	2.88	0.88	1.99								
	PBE	Sans solvant	1.28	-0.13	1.42							
		PCM(ETC)	1.48	1.33	0.15							
		SMD (ETC)	2.08	0.95	1.13							
		Exp (DMC)	1.8	0.3	1.5						237	

TABLEAU B. I. Tableau des résultats de tension et de différences de tension pour les composés carbonylés étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement. Les mélanges de solvant sont désignés par la forme (solvant/solvant).

Molécule	Fonction- nelle	Méthode (solvant)	1	2	3	4	5	Capacité théorique	
			dV	dV	dV	dV			
PTO	B3LYP	Sans solvant	4.25	0.52	3.72	0.61	3.11	0.30	408.7
		PCM (PC)	3.62	0.64	2.98	-0.03	3.01	0.62	
		PCM(ETC)	3.63	0.64	2.98	-0.04	3.03	0.62	
		SMD (PC)	4.31	0.52	3.79	0.12	3.67	0.52	
		SMD (ETC)	4.31	0.52	3.79	0.11	3.67	0.52	
	PBE	Sans solvant	3.35	0.28	3.07	1.00	2.07	0.08	360
		PCM(ETC)	2.81	0.44	2.38	0.44	1.94	0.41	
		SMD (ETC)	3.47	0.29	3.18	0.60	2.58	0.27	
		Exp(Bmim TFSI)	3.0	0.3	2.7	0.5	2.2		
PHENQ	B3LYP	Sans solvant	4.30	0.31	4.00	1.49	2.51	382.4	
		PCM (PC)	3.65	0.46	3.20	1.78	1.42		
		PCM(ETC)	3.66	0.46	3.20	1.78	1.42		
		SMD (PC)	4.35	0.17	4.17	1.69	2.48		
		SMD (ETC)	4.35	0.17	4.17	1.69	2.48		
	PBE	Sans solvant	3.42	0.30	3.12	1.48	1.63	255	
		PCM(ETC)	2.82	0.46	2.37	1.50	0.87		
		SMD (ETC)	3.50	0.18	3.32	1.66	1.66		
		Exp(ETC/EMC)	3.1	0.4	2.7				

TABLEAU B. I. Tableau des résultats de tension et de différences de tension pour les composés carbonylés étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement. Les mélanges de solvant sont désignés par la forme (solvant/solvant).

Molécule	Fonction- nelle	Méthode (solvant)	1	dV	2	dV	3	dV	4	dV	5	Capacité théorique
MTAQ	B3LYP	Sans solvant	2.69	-0.16	2.85							238.9
		PCM (PC)	2.93	0.21	2.72							
		PCM(ETC)	2.95	0.22	2.73							
		SMD (PC)	3.26	-0.19	3.45							
		SMD (ETC)	3.26	-0.19	3.45							
	PBE	Sans solvant	1.92	-0.03	1.95							
		PCM(ETC)	2.13	0.27	1.86							
		SMD (ETC)	2.47	-0.12	2.59							
		Exp(ETC/DMC/EMC)	2.6	0.4	2.2							214
PT	B3LYP	Sans solvant	2.77	-0.23	2.99	0.84	2.15					237.3
		PCM (PC)	3.14	0.33	2.81	0.70	2.11					
		PCM(ETC)	3.15	0.33	2.82	0.69	2.13					
		SMD (PC)	3.50	0.11	3.40	0.62	2.77					
		SMD (ETC)	3.50	0.11	3.40	0.62	2.78					
	PBE	Sans solvant	1.99	-0.19	2.19							
		PCM (PC)	2.42	0.37	2.05	0.81	1.24					
		PCM(ETC)	2.44	0.37	2.07	0.81	1.26					
		SMD (PC)	2.71	0.14	2.57	0.71	1.86					
		SMD (ETC)	2.76	0.14	2.62	0.71	1.91					
Exp(GBA)	2.6	0.3	2.3	0.4	1.9	0.3	1.6			304		

TABLEAU B. I. Tableau des résultats de tension et de différences de tension pour les composés carbonylés étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement. Les mélanges de solvant sont désignés par la forme (solvant/solvant).

Molécule	Fonction- nelle	Méthode (solvant)	1		2		3		4		5	Capacité théorique
				dV		dV		dV		dV		
AQ	B3LYP	Sans solvant	2.40	-0.20	2.60	0.79	1.81	0.44	1.37			514.6
		PCM (PC)	2.76	0.41	2.34	1.55	0.79	0.31	0.48			
		PCM(ETC)	2.77	0.42	2.35	1.55	0.80	0.32	0.49			
		SMD (PC)	3.21	0.12	3.09	1.48	1.61	-0.08	1.69			
		SMD (ETC)	3.21	0.12	3.09	1.56	1.53	-0.24	1.77			
	PBE	Sans solvant	1.54	-0.17	1.71	0.65	1.06	0.26	0.81			
		PCM(ETC)	1.97	0.47	1.50	1.44	0.07	0.28	-0.21			
		SMD (ETC)	2.39	0.16	2.23	1.33	0.90	-0.06	0.96			
		Exp(ETC/DEC)	2.2	0.2	2.0							239
TANTQ	B3LYP	Sans solvant	3.79	-0.04	3.84	0.33	3.51	0.09	3.42	2.47	0.96	757.6 (6Li)
		PCM (PC)	3.50	0.45	3.05	0.55	2.50	0.35	2.15	2.00	0.14	
		PCM(ETC)	3.51	0.45	3.05	0.55	2.51	0.36	2.15	1.98	0.17	505.06 (4Li)
		SMD (PC)	4.15	0.22	3.92	0.39	3.53	0.20	3.33	2.75	0.58	
		SMD (ETC)	4.15	0.22	3.92	0.39	3.53	0.20	3.32	2.74	0.59	
	PBE	Sans solvant	2.98	-0.03	3.01	0.40	2.61	0.03	2.58	2.41	0.16	
		PCM(ETC)	2.73	0.49	2.24	0.55	1.69	0.36	1.33	2.12	-0.80	
		SMD (ETC)	3.36	0.25	3.11	0.41	2.69	0.19	2.51	2.58	-0.07	
		Exp(ETC/DEC)	3.0	0.65	2.4							253

TABLEAU B. I. Tableau des résultats de tension et de différences de tension pour les composés carbonylés étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement. Les mélanges de solvant sont désignés par la forme (solvant/solvant).

Molécule	Fonction- nelle	Méthode(solvant)	1	2	3	4	5	Capacité théorique
			dV	dV	dV	dV		
OPO6	B3LYP	Sans solvant	3.32	1.12	2.19			147.4
		PCM (PC)	3.61	1.77	1.83			
		PCM(ETC)	3.62	1.78	1.84			
		SMD (PC)	4.08	1.52	2.56			
		SMD (ETC)	4.08	1.52	2.56			
	PBE	Sans solvant	2.53	1.15	1.38			148
		PCM(ETC)	2.81	1.82	0.99			
		SMD (ETC)	3.25	0.77	2.48			
		Exp (ETC/DEC)	3.2	0.9	2.3			
t – bu ₃ TOT	B3LYP	Sans solvant	3.21	1.05	2.16	0.16	2.00	164.1
		PCM (PC)	3.68	1.62	2.06	0.11	1.95	
		PCM(ETC)	3.70	1.63	2.07	0.11	1.96	
		SMD (PC)	4.07	1.36	2.71	0.04	2.66	
		SMD (ETC)	4.07	1.36	2.71	0.04	2.67	
	PBE	Sans solvant	2.33	1.05	1.28	0.21	1.07	219
		PCM(ETC)	2.90	1.61	1.28	0.22	1.06	
		SMD (ETC)	3.25	1.36	1.89	0.13	1.76	
		Exp(ETC/DEC)	2.7	1.1	1.6	0.1	1.5	

TABLEAU B. II. Tableau des résultats de tension et de différence de tension pour les matériaux radicaux stables étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement.

Molécule	Fonction- nelle	Méthode(solvant)	1	2	3	4	5	Capacité théorique		
			dV	dV	dV	dV				
Br ₃ TOT	B3LYP	Sans solvant	3.54	1.07	2.48	0.11	2.37	-	-	144.0
		PCM (PC)	4.01	1.58	2.43	0.12	2.30	0.77	1.53	
		PCM(ETC)	4.02	1.58	2.44	0.12	2.31	1.24	1.07	
		SMD (PC)	4.38	1.36	3.02	0.06	2.96	1.17	1.79	
		SMD (ETC)	4.37	1.36	3.02	0.06	2.96	1.18	1.79	
	PBE	Sans solvant	2.64	1.04	1.60	0.20	1.40			144.0
		PCM(ETC)	3.19	1.55	1.64	0.24	1.41			
		SMD (ETC)	3.54	1.34	2.20	0.15	2.04			
		Exp(ETC/DEC)	3.2	1	2.2	0.3	1.9	0.2	1.7	192

TABLEAU B. II. Tableau des résultats de tension et de différence de tension pour les matériaux radicaux stables étudiés. En vert est indiquée la méthode de simulation jugée la meilleure pour chacune des molécules spécifiquement. Le solvant (ETC/DEC) correspond à une mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthyl.

Molécule	Méthode	Élément Actif	1	2	3	4	Capacité théorique			
				dV	dV	dV				
nz-3-13	B3LYP (sans solvant)	Li	3.59	-0.14	3.73	-1.1	4.83	155.6		
		Na	2.63	- 0.06	2.69	-1.03	3.72			
nz-3-21	B3LYP (sans solvant)	Li	4.74	0.05	4.69	1.66	3.03	-0.36	3.39	155.6
		Na	4.07	0.21	3.86	1.36	2.50	-0.04	2.54	
nz-3-149	B3LYP(sans solvant)	Li	4.30	0.37	3.93	0.63	3.30			146.8
		Na	3.60	0.37	3.23	-	-			97.9

TABLEAU B. III. Tableau des résultats de tension et de différence de tension des matériaux proposés par Mario Leclerc.

Annexe C

IMPACT DU CHOIX DU POTENTIEL ABSOLU DE DISSOLUTION DU LITHIUM $V_0(\text{Li}^+/\text{Li})$ SUR LES STATISTIQUES DE TENSION MOYENNE

Fonctionnelle	Méthodes (solvant)	Moyenne des écarts à l'expérimental (V)		Erreur quadratique moyenne (V)
			Écart type	
B3LYP	Sans solvant	0,41	0,37	0,55
	PCM (ETC)	0,15	0,42	0,45
	SMD (ETC)	0,76	0,35	0,85
	Par fonctionnelle	0,43	0,47	0,64
PBE	Sans solvant	-0,42	0,37	0,56
	PCM(ETC)	-0,63	0,41	0,75
	SMD (ETC)	0,01	0,25	0,24
	Par fonctionnelle	-0,35	0,44	0,56

TABLEAU C. I. Valeurs de moyenne des écarts par rapport aux valeurs expérimentales et l'erreur quadratique moyenne pour les résultats de tension moyenne, V, pour les différentes méthodes et fonctionnelles avec $V_0(\text{Li}^+/\text{Li}) = 1.44$ V

