

Université de la Méditerranée

Aix-Marseille II

Faculté des Sciences de Luminy

163 Avenue de Luminy

13288 MARSEILLE Cedex 9

- CINaM –

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Sciences des Matériaux

présentée par

Laure Delfour

**SIMULATION D'UN SUPERCONDENSATEUR
A L'ECHELLE ATOMIQUE**

Soutenue le 20 juin 2011

Devant le jury composé de :

B. LEGRAND

L. BOCQUET

F. DUCASTELLE

P. AZAIS

E. RAYMUNDO-PINERO

R. PELLENQ

G. TREGLIA

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Remerciements

J'adresse, tout d'abord, des remerciements à Claude Henry pour m'avoir accueillie au CINAM et avoir permis la réalisation de cette thèse.

Une thèse est un projet à long terme et si ce manuscrit a pu voir le jour, c'est grâce à l'encadrement exceptionnel dont j'ai bénéficié durant ces trois années. Ma reconnaissance la plus sincère va à Guy Tréglià, pour la patience dont il a fait preuve à mon égard et surtout le temps infini qu'il m'a consacré. Son efficacité et sa décontraction m'ont permis de préparer de manière sereine les diverses épreuves auxquelles le thésard est confronté, tels les oraux, les conférences, la rédaction du manuscrit ou l'approche de la soutenance. Je remercie Roland Pellenq de m'avoir donné l'opportunité de préparer la thèse en ces lieux et de m'avoir guidée lors des étapes de présentation du projet. Il a été à l'origine de mon insertion dans le milieu de la recherche scientifique.

Je remercie tout particulièrement Bernard Legrand pour l'intérêt qu'il a manifesté en suivant la progression de son ancienne stagiaire. J'ai vraiment apprécié ses encouragements réguliers et chaleureux.

J'adresse tous mes remerciements à François Ducastelle et Lydéric Bocquet pour avoir eu la gentillesse d'accepter la lourde tâche d'écrire un rapport sur ce manuscrit.

Je dois beaucoup à Christophe Bichara et Patrick Ganster pour les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués. Ils m'ont apporté une aide significative au cours de mes recherches. Je tiens également à remercier Roger Gadiou, Philippe Azaïs et Hakim Amara pour leurs suggestions très pertinentes qui ont contribué à ma réflexion.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai eu le plaisir de travailler régulièrement avec Fanny Alloin, François Béguin, Yasin Eker, Jean-Claude Leprêtre, Emmanuelle Perricone et Encarnacion Raymundo. Je leur exprime toute ma gratitude pour les débats formateurs et enrichissants que nous avons eus lors de nos réunions ANR.

C'est un pur bonheur que d'avoir passé trois ans au sein de l'équipe Théorie et Simulation Numérique. Je remercie Robinson Cortes, Andreï Jelea, Jan Los, Philippe Marsal, Christine Mottet, Fabienne Ribeiro, Andrès Saul, Alexandre Zapelli et Hansi Weissker pour leur bienveillance et pour tous ces moments heureux que nous avons partagés. Je suis reconnaissante à Patrick Bonnaud et Rémi Zoubkoff pour l'appui et le réconfort qu'ils ont su me procurer de manière constante. J'adresse toute mon attention à Aurélie Lopez et Mehdi Colbert pour le soutien qu'ils m'ont apporté aux moments opportuns ainsi que pour tous nos fous rires. Je suis consciente de la chance qui m'a été accordée d'avoir été formée au sein d'une équipe aussi compétente.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| I – Introduction | 6 |
| I.1 Description du projet..... | 6 |
| I.2 Acteurs du projet..... | 7 |
| I.3 Description générale du travail de thèse | 7 |
| | |
| II – Supercondensateur et énergie..... | 9 |
| II.1 Stockage d'énergie | 9 |
| II.2 Intérêt de l'usage des supercondensateurs | 10 |
| II.3 Objectifs et applications..... | 12 |
| | |
| III – Généralités sur les supercondensateurs | 20 |
| III.1 Les diverses caractéristiques des supercondensateurs | 20 |
| III.1.1 Mécanismes de stockage d'énergie | 20 |
| III.1.2 Aperçu des divers matériaux d'électrodes | 22 |
| III.1.3 Aperçu des divers types d'électrolytes existants | 25 |
| III.2 Les carbones poreux..... | 25 |
| III.2.1 Les cokes de saccharose..... | 25 |
| III.2.2 Les répliques carbonées de zéolithe | 29 |
| III.2.3 Structure modèle pour des électrodes..... | 33 |
| | |
| IV – Outils & méthodologie | 36 |
| IV.1 Approche statistique | 36 |
| IV.1.1 L'ensemble Canonique (N,V,T)..... | 36 |
| IV.1.2 L'ensemble Isotherme-Isobare (N,p,T)..... | 37 |
| IV.1.3 L'ensemble Canonique à Voltage Constant (N,V,T,Volt)..... | 38 |
| IV.1.4 Monte Carlo..... | 41 |
| IV.2 Description des diverses interactions | 45 |
| IV.2.1 Interactions entre atomes de carbone..... | 45 |
| IV.2.1.1 Liaisons Fortes | 45 |

| | |
|--|-----------|
| <u>IV.2.1.2</u> LDOS..... | 47 |
| <u>IV.2.1.3</u> Potentiel au 4 ^{ième} moment | 54 |
| IV.2.2 Interactions entre ions | 57 |
| IV.2.3 Interactions entre ions et atomes de carbone..... | 61 |
| IV.2.4 Procédure d'auto-cohérence | 61 |
| V – Electrode et conductivité..... | 64 |
| V.1 Caractérisation structurale des matériaux..... | 64 |
| V.1.1 Description générale | 64 |
| V.1.2 Stabilité dans le potentiel au 4 ^{ième} moment en Liaisons Fortes | 65 |
| V.2 Caractérisation de la structure électronique | 68 |
| V.2.1 Choix des paramètres..... | 68 |
| V.2.2 LDOS des structures globales | 70 |
| V.2.3 Injection de charges | 71 |
| V.2.4 Outil structural | 72 |
| V.2.5 Transferts et distribution de charge..... | 74 |
| V.3 Conductivité des structures | 76 |
| V.3.1 Détermination de la conduction d'une réplique carbonée de zéolithe..... | 76 |
| V.3.2 Détermination de la conduction d'un coke de saccharose..... | 78 |
| V.4 Influence des défauts sur la conductivité | 79 |
| V.5 Conclusions | 82 |
| VI – Simulation d'un supercondensateur | 85 |
| VI.1 Méthodologie générale..... | 85 |
| VI.2 Électrode à base de réplique de C-FAU..... | 87 |
| VI.2.1 Méthode statique (remplissage imposé de la matrice carbonée)..... | 87 |
| VI.2.2 Méthode cinétique (invasion de la matrice carbonée)..... | 89 |
| <u>VI.2.2.1</u> Distribution des ions | 89 |
| <u>VI.2.2.2</u> Structure électronique (LDOS) | 95 |
| <u>VI.2.2.3</u> Distribution de charge | 97 |
| VI.2.3 Etude pour des électrodes chargées..... | 100 |
| VI.3 Electrodes en coke de saccharose | 102 |
| VI.3.1 CS1000 : méthode cinétique (invasion de la matrice carbonée) | 102 |

| | |
|---|------------|
| VI.3.2 Méthode statique (remplissage imposé de la matrice carbonée) | 104 |
| <u>VI.3.2.1 CS1000</u> | 105 |
| <u>VI.3.2.2 CS1000_A</u> | 106 |
| VII - Conclusion | 109 |
| VII.1 Index des figures | 111 |
| VII.2 Index des tableaux | 116 |
| Bibliographie | 117 |

I – Introduction

I.1 Description du projet

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet ANR dans le domaine du stockage d'énergie, au Centre Interdisciplinaire de Nanosciences de Marseille (CINaM). Ce projet, intitulé Simulation et Optimisation d'Electrolytes Organiques pour Supercondensateurs (SODELOS), vise à augmenter les performances d'un supercondensateur à double couche en milieu organique via l'amélioration de sa capacité, de sa tension de travail ainsi que de sa durée de vie. Une meilleure capacité peut être obtenue en adaptant les tailles des ions de l'électrolyte et celle des pores des carbones des électrodes, ce qui requiert à la fois d'optimiser l'électrolyte et les électrodes. Une meilleure tension dépend du choix du solvant, du sel et de la pureté de l'électrolyte. Une meilleure durée de vie nécessite d'optimiser les divers composants du supercondensateur.

Les supercondensateurs commercialisés sont dotés d'électrolyte à base d'acétonitrile ou de carbonate de propylène. Cependant l'acétonitrile est facilement inflammable en raison de son point éclair très bas (5.5°C) et de sa nocivité puisqu'il se métabolise en cyanure d'hydrogène. Le carbonate de propylène est lui irritant pour les yeux, bien que non inflammable, mais ses performances sont moindres. Les contraintes environnementales s'accroissant, il devient économiquement risqué de continuer à long terme d'employer l'acétonitrile. Il convient donc de trouver un autre solvant pour l'électrolyte, et d'améliorer les performances des électrolytes à base de carbonate de propylène. Dans tous les cas, l'électrolyte doit être performant et recyclable tout en n'étant ni toxique ni inflammable, ce qui permettrait en plus d'un meilleur respect de l'environnement de rendre sécuritaire l'emploi de supercondensateurs dans l'industrie des transports.

L'objectif du projet est ainsi d'améliorer à la fois la densité d'énergie et la durée de vie des supercondensateurs dotés d'un électrolyte organique sûr et ne dégradant pas l'environnement. Dans cette optique, deux lignes de recherches ont été suivies. La première consiste à s'inspirer des résultats donnés par des simulations numériques sur l'invasion des ions dans une matrice poreuse ainsi que l'influence de la taille des pores sur la formation de la double couche, pour interpréter les caractérisations expérimentales sur la texture, la structure et les propriétés électrochimiques de divers carbones nanoporeux. L'optimisation des électrolytes organiques ainsi que la compréhension de la manière dont l'énergie est stockée dans les supercondensateurs sont étudiées. La seconde ligne de recherche est basée sur l'augmentation de la tension utilisable, qui est en relation directe avec la durée de vie du supercondensateur. Pour ces deux caractéristiques, la décomposition de l'électrolyte sur les sites actifs de la matrice carbonée est un facteur dominant. Les couples solvant-carbone dont la fonctionnalité de surface est bien choisie, et qui combinent l'accroissement de la tension et la cyclabilité des supercondensateurs doivent être identifiés.

En plus des tests électrochimiques, le choix des solvants doit respecter certaines contraintes, dont en tout premier lieu être organiques, peu inflammables et de toxicité inférieure ou égale à celle du carbonate de propylène. La stabilité électrochimique de l'électrolyte sera nécessairement de $\pm 2V$ supérieure à celle de Ag/AgC, tandis que sa conductivité sera plus haute que 5mS/cm et 20mS/cm aux températures de $-30^{\circ}C$ et $25^{\circ}C$ respectivement. Enfin, les supercondensateurs doivent fonctionner pour une température comprise entre $-30^{\circ}C$ et $70^{\circ}C$, avec un coût de fabrication industriel de moins de 40 euros par kilo.

I.2 Acteurs du projet

La réalisation du projet fait intervenir divers laboratoires. Au CINaM se joignent le Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD), le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) ainsi que la société batScap, situés à Orléans, Grenoble et Quimper respectivement.

Le CRMD est chargé d'étudier expérimentalement les carbones activés afin d'en caractériser la texture et la fonctionnalité de surface, leurs performances électrochimiques avec un électrolyte organique, et d'utiliser les méthodes de diffusion et diffraction aux petits angles pour observer l'invasion de la porosité par cet électrolyte. Le LEPMI a pour tâche la synthèse des liquides ioniques pour représenter un électrolyte modèle, puis de développer de nouveaux électrolytes et d'en faire une caractérisation physicochimique, comme pour le mélange séparateur/électrolytes. Il a aussi pour mission d'augmenter le point éclair via l'emploi d'additifs, et de caractériser l'interface électrode/électrolyte. Le rôle de la société batScap est d'étudier les performances électrochimiques initiales et en vieillissement, ainsi que le comportement des supercondensateurs en test abusif. Quant au CINaM, la charge qui lui est dévolue est l'objet de la présente thèse. Il s'agit de simuler un supercondensateur à l'échelle nanométrique. Cela passe tout d'abord par la simulation atomique de la structure de carbones poreux, aussi bien ordonnés que désordonnés. Cette étape accomplie, il reste à modéliser le confinement de l'électrolyte dans ces carbones poreux électriquement chargés. Ces diverses tâches établissent les grandes lignes de ce qui va suivre.

I.3 Description générale du travail de thèse

Nous dresserons d'abord un bref résumé des problèmes rencontrés actuellement dans le domaine du stockage d'énergie, fort d'actualité, ainsi que l'intérêt émergent qui en découle envers l'usage de supercondensateurs. Les principales applications de ce type de stockage d'énergie seront parcourues, et l'on donnera quelques généralités sur les supercondensateurs, utiles pour une bonne compréhension des résultats. En premier lieu, nous rappellerons les mécanismes de stockage d'énergie qui sont actuellement connus. Ce sera l'occasion de définir les caractéristiques les plus importantes de ce type d'appareil, tels les matériaux employés en

tant qu'électrode ou électrolyte Nous ferons également un tour d'horizon des divers carbones poreux existants.

Nous poserons ensuite les outils numériques et statistiques dont nous avons eu besoin dans notre étude. La méthode Monte Carlo, basée sur des ensembles statistiques qui seront détaillés, a été utilisée pour générer la répartition des ions de l'électrolyte dans la porosité des électrodes carbonées. Le calcul de l'énergie du système a pris en compte toutes les interactions ; celle entre carbones fait intervenir la méthode des Liaisons Fortes, celles entre ions combine la méthode de sommation d'Ewald pour la partie électrostatique, avec un potentiel de Lennard-Jones pour la partie chimique. Il en est de même en ce qui concerne les interactions entre électrode et électrolyte.

Les premiers calculs s'attachent à caractériser la distribution de charge et la conductivité de plusieurs matériaux potentiels en tant qu'électrode. Pour cela, une caractérisation structurale des matrices poreuses est nécessaire, ainsi que la définition d'un paramètre structural aidant à caractériser la conductivité et la charge par groupes d'atomes équivalents dans les structures. L'utilisation de ce paramètre, couplée à celle des Liaisons Fortes, permettra de déterminer la conductivité des carbones poreux. L'introduction de défauts ainsi que l'influence de la relaxation des matrices carbonées sur la conductivité est également étudiée.

Les résultats suivants concernent l'étude d'un supercondensateur dans sa globalité. La modélisation de l'adsorption d'un électrolyte modèle dans les porosités des électrodes, sont analysés, et les résultats sont décrits à l'aide de profils et cartographie de densités de charges et de distances.

II – Supercondensateur et énergie

II.1 Stockage d'énergie

Les énergies propres et renouvelables sont l'un des grands objectifs des nouvelles technologies et de la science moderne. Le débat sur le réchauffement climatique et la diminution des réserves mondiales de pétrole incitent les scientifiques et les industriels à se tourner vers des énergies pouvant contribuer à la sauvegarde de notre planète. La conversion et le stockage d'énergie sont donc l'un des grands thèmes de recherche actuels.

Un facteur déterminant de l'énergie est de l'avoir à notre disposition quand nous en avons besoin. Les combustibles fossiles, tels que le pétrole, le charbon ou le gaz, forment une très grande partie de l'énergie consommée par notre société, et sont très facilement stockable. Cependant, leur usage est au centre d'une polémique en raison de leur effet nocif pour le climat, et le caractère fini des réserves. A l'inverse, l'énergie du soleil, de l'eau ou du vent par exemple est définitivement plus naturelle et respectueuse de l'environnement (Figure 1) mais il s'agit alors d'arriver à stocker l'énergie produite quand la nature le décide, et de la restituer quand nous en avons besoin.



Figure 1 : Tramway sans caténaire et Honda Insight.

L'énergie peut être stockée sous forme mécanique, comme les volants d'inertie qui de par leur mouvement possèdent une énergie cinétique, ou bien l'eau coulant le long d'un barrage et dont la vitesse acquise lors de la descente sera transformée en électricité. L'énergie peut également être stockée sous forme de chaleur comme dans un ballon d'eau chaude. Ou encore sous forme chimique, comme par exemple les biocarburants, de l'hydrogène ou tout combustible qu'il suffira de brûler, ou bien par l'intermédiaire d'une batterie. Il est également possible de la stocker avec de l'uranium, dont la quantité d'énergie nucléaire par unité de

masse est énorme. Il faut savoir que 1kWh d'énergie est produite par la chute de 3.6 tonnes d'eau de 100m de haut, ou bien en augmentant la température de 86kg d'eau de 10°C. On stocke 1kWh d'énergie dans 10cl de biocarburant, 200g de bois, 30kg de batteries au plomb ou un dixième de milligramme d'uranium. On peut donc en conclure que 1kWh constitue une grande quantité quand il s'agit de la stocker, mais une petite quantité lorsqu'il s'agit de la consommer puisque en France une personne consomme en moyenne 5kWh.

Dans le domaine du stockage d'énergie, les batteries et les condensateurs sont sans doute les plus connus et les plus prometteurs. Actuellement les supercondensateurs (Electric Capacitors) sont ceux qui suscitent le plus d'intérêt de la part des scientifiques, en raison de leurs applications potentielles dans les modules de stockages d'énergie dans de très nombreux domaines (1), (2). Ces appareils constituent l'intermédiaire entre les batteries et les condensateurs diélectriques conventionnels (Figure 2), ce qui les rend très utile pour stocker et libérer rapidement de l'énergie (3), (4), (5), (6), (7). Ils combinent une densité d'énergie beaucoup plus grande que les condensateurs usuels, ainsi qu'une densité de puissance (60–120 s) et une durée de vie supérieures à celles des batteries (>105). Les piles combustibles et les batteries fournissent une grande énergie mais avec une performance de puissance faible. Au contraire, les supercondensateurs fournissent une densité d'énergie faible avec une puissance élevée. Pour caractériser et tester électrodes et supercondensateurs, on utilise la méthode de voltammétrie cyclique. Le tracé de diagrammes de voltammétrie cyclique permet d'observer la manière dont varie expérimentalement la capacitance du supercondensateur, déduite à partir des variations de courant, lorsqu'on applique diverses valeurs de voltage au système. Plus la courbe ainsi obtenue est de forme avoisinant un rectangle, plus le système se rapproche d'un supercondensateur idéal à capacitance constante.

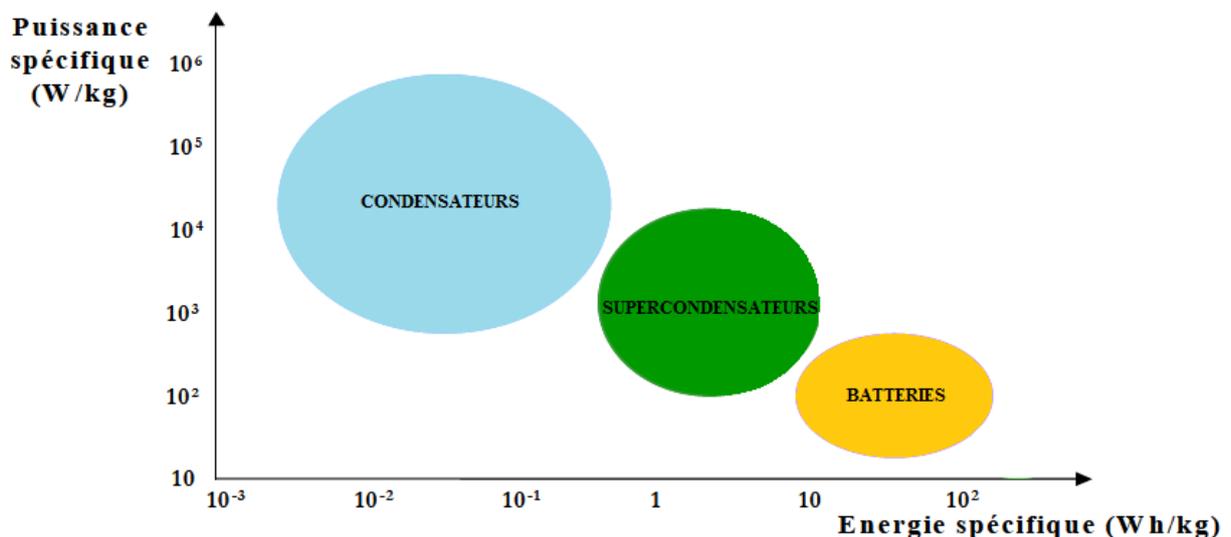


Figure 2 : Diagramme de Ragone qui compare divers systèmes de stockage d'énergie.

II.2 Intérêt de l'usage des supercondensateurs

Ce sont des ingénieurs de l'entreprise américaine General Electric qui ont découverts le mécanisme de la double couche dès 1957 lors d'expériences sur des électrodes en carbone

poreux. Ils notèrent que la capacité inhabituellement élevée était due au fait que l'énergie était stockée dans les pores du carbone. Cette découverte tomba dans l'oubli jusqu'en 1966, où des chercheurs d'une compagnie pétrolière américaine, la Sohio, constatèrent le même phénomène lors de recherches sur les piles à combustibles. Leur prototype était constitué de deux couches en charbon activé, séparés par une fine lamelle poreuse isolante, base qui est toujours d'actualité. Il fallut attendre 1978 pour que les premiers supercondensateurs se retrouvent sur le marché, dans le but de fournir du courant de secours pour subvenir aux besoins de la mémoire des ordinateurs. Les avancées scientifiques conduisant à une amélioration des performances et une réduction des coûts de production, la demande s'accrut au milieu des années 90. Les premières applications industrielles des supercondensateurs furent d'alimenter les robots en énergie.

Un supercondensateur-type possède deux électrodes (cathode et anode) isolées électriquement par un séparateur et un électrolyte (Figure 3). Cet ensemble s'utilise de la même manière qu'un condensateur conventionnel ; grouper plusieurs de ces ensembles en série ou en parallèle permet d'atteindre des valeurs de capacitance et de voltage élevées. Un supercondensateur est caractérisé en outre par une bonne réversibilité (90–95%), ainsi qu'une capacitance volumique ou massique 20 à 200 fois supérieure à un condensateur conventionnel, d'où l'appellation "super" condensateur (8), (9).

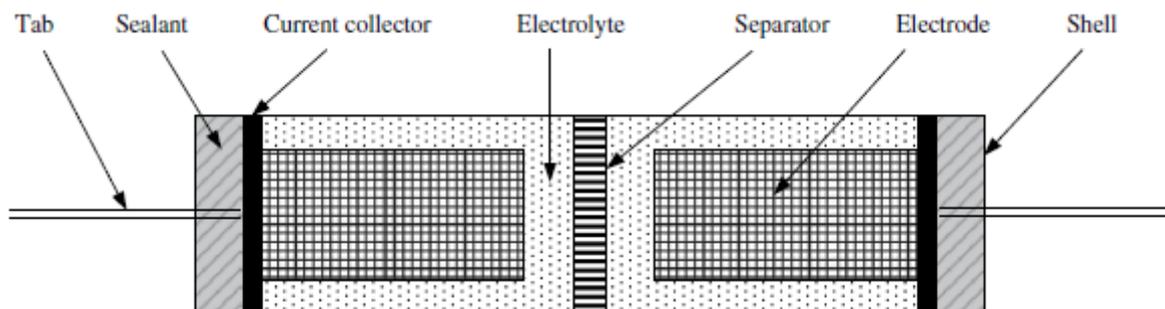


Figure 3 : Schématisation des divers constituants d'un supercondensateur.

L'usage des supercondensateurs présente de nombreux bénéfices. Leur très longue durée de vie est due au peu de dégradation observée après quelques centaines de milliers de cycles de charge (Tableau 1). Le supercondensateur peut fonctionner durant des millions de cycles de charge-décharge, ce qui équivaut à la durée de vie des appareils les utilisant. La plupart des batteries commercialisées de nos jours tournent autour de 200 à 1000 cycles, c'est à dire qu'elles dureront quelques années, et leurs électrolytes présentent des dangers pour l'environnement. Un autre avantage de l'usage d'un supercondensateurs est son coût par cycle plutôt bas, une grande réversibilité, des taux de charge et de décharge élevés, une forte puissance de sortie. La très faible résistance interne qui les caractérise garantit une grande efficacité de cycles (95%) ainsi que de faibles taux de chauffe. La puissance spécifique est très grande, pouvant atteindre 6kW/kg à 95% d'efficacité. Quelques secondes seulement suffisent à le charger, et le mécanisme de stockage de charge fait qu'une surcharge est impossible. Un supercondensateur ne contient pas d'électrolytes toxiques ou corrosifs.

| | Condensateur | Supercondensateur | Batterie |
|------------------------------------|-----------------------|--------------------------|------------------------|
| Temps de charge t | $\mu s < t < ms$ | $1s < t < 30s$ | $1h < t < 5h$ |
| Temps de décharge | $\mu s < t < ms$ | $1s < t < 30s$ | $0.3h < t < 3h$ |
| Rendement charge/décharge | $>95\%$ | $85\% \text{ à } 98\%$ | $70\% \text{ à } 85\%$ |
| Densité de puissance (W/kg) | $>10^6$ | 10^4 | $<10^3$ |
| Densité d'énergie (Wh/kg) | $0.01 \text{ à } 0.1$ | $1 \text{ à } 10$ | $10 \text{ à } 100$ |
| Durée de vie (nb de cycles) | 10^{10} | 10^6 | 10^3 |

Tableau 1: Performances des trois principaux types de stockage d'énergie (10).

A l'inverse, certaines caractéristiques sont à améliorer. La densité d'énergie volumique, c'est à dire la quantité d'énergie pour un poids donné, est beaucoup plus faible (3 à 5 Wh/kg) que celle d'une batterie électrochimique (30 à 40 Wh/kg), et à peine un millième de celle du gazoil. Son absorption diélectrique est supérieure à celles des condensateurs. Et comme eux, le voltage varie avec la quantité d'énergie stockée, ce qui oblige à utiliser des systèmes de contrôle électroniques complexes, et donc à perdre de l'énergie. Un supercondensateur a un voltage faible, d'où l'obligation d'en mettre plusieurs en série ; il a également un taux d'autodécharge plus fort qu'une batterie.

II.3 Objectifs et applications

Les consommateurs exigeants de plus en plus des solutions de stockage d'énergie écologiques, les supercondensateurs ont la côte. Bien qu'actuellement utilisés pour soutenir les batteries, les progrès scientifiques devraient à long terme permettre aux supercondensateurs de les remplacer. Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage d'énergie occupant la niche autrefois vacante entre les batteries et les condensateurs conventionnels. Leur densité d'énergie plus élevée les rend plus utiles que les condensateurs pour les applications de back-up. Leur densité de puissance supérieure à celle des batteries les rend utiles à réduire les grandes fluctuations lors de courants pulsés. Dans les systèmes hybrides les alliant aux batteries, les supercondensateurs améliorent les performances des batteries ; utilisés seuls, ils stockent l'énergie efficacement et durablement. Cependant, les applications exigeant une durée de décharge longue conviennent mieux aux batteries. Si les demandes en puissance de l'application sont proches de celles que peut fournir une batterie, mieux vaut utiliser un système hybride, qui tiendra partie au mieux de la densité de puissance du supercondensateur et du stockage d'énergie de la batterie. C'est le cas des véhicules électriques, qui ont besoin de puissance pour de courtes poussées d'accélération. Leur rapide temps de réponse les adapte aux applications telles que les condensateurs statiques ou les magnétoscopes numériques, qui nécessitent l'injection ou l'absorption rapide de puissance pour pallier aux fluctuations de voltage des systèmes de distribution.

En fonction du voltage et de la capacitance (Figure 4), de nombreuses applications existent. Ainsi, un voltage entre 2.5 et 2.7V couvre des applications aussi variées que les outils électriques, les alimentations sans interruptions (UPS) ou les systèmes d'automatisation de la collecte d'eau et d'énergie (AMR) pour une capacitance comprise entre 5 et 150F. Si la capacitance est supérieure, entre 310 et 350F, les supercondensateurs sont utilisés pour les

éoliennes et le système d'ouverture d'urgence des portes des avions. Enfin, l'industrie des transports et de l'automobile (11) se fournissent en supercondensateurs (650 à 3000F). Un voltage plus élevé, de l'ordre de 15 à 16.2V, est utilisé pour démarrer les batteries (20 à 58F), dans la construction de véhicules hybrides ou de sous-systèmes automobiles (110 à 500F). Les éoliennes requièrent des supercondensateurs ayant des valeurs caractéristiques proches de 94F et 75V, tandis ceux fonctionnant avec 125V et 63F sont des composants utilisés dans les véhicules lourds.



Figure 4: Divers supercondensateurs commercialisés par Maxwell Technologies (12).

Les plus nombreuses applications de supercondensateurs sont dans le domaine de l'automobile (Tableau 2) : démarrage/arrêt automatique, systèmes de fermeture de porte, stabilisation du système électrique, freins dynamiques, système de préchauffage des pots catalytiques, suspension active, direction assistée, couplage des supercondensateurs à la batterie de bord pour les appels de puissance... Les supercondensateurs sont également employés dans les toboggans d'évacuations (avions A380) et de la mise en route des systèmes d'urgence d'ouverture des portes. Les stockages d'énergie à grande échelle et l'électronique de consommation offrant beaucoup d'opportunités, les bénéfiques supérieurs à ceux d'autres solutions de stockage d'énergie, et enfin la succession rapide de projets de recherche et de développement devraient encore alimenter l'engouement des supercondensateurs à l'avenir.

| | Durée de vie du véhicule | Nb de cycles traction/freinage |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| Voiture | 12 ans | 500 000 |
| Autobus | 12 à 15 ans | 1 à 5 millions |
| Tramway | 20 ans | >5 millions |

Tableau 2: Estimation des contraintes des cycles urbains traction-freinage (13).

Les batteries ont été employées dans la construction de véhicules utilitaires légers. Les camions et les bus nécessitent cependant un stockage et une libération de courant beaucoup plus importante que celle que les batteries peuvent fournir (14). Les supercondensateurs sont capables de fonctionner avec un taux de charge/décharge élevé et sur un très grand nombre de cycles, fournissant l'apport en énergie des véhicules utilitaires lourds. Les supercondensateurs sont donc utilisés pour compléter et remplacer les batteries (15). Les systèmes dits

« hybrides » possèdent à la fois batterie et supercondensateur, ce qui permet d'obtenir une plus grande puissance (16).

Le développement de l'industrie automobile est en relation directe avec le coût et la performance des systèmes de stockage d'énergie (17), ce qui dépend à la fois des caractéristiques du système et des nécessités liées au système dans le design du véhicule. En effet, lors de la construction du véhicule il est important de cibler le poids et le volume du système de stockage d'énergie. Il faut aussi savoir qu'en raison des contraintes exercées sur le système, les performances réelles du système de stockage d'énergie seront moindres que celles indiquées par le fabricant.

Un véhicule hybride a un fonctionnement qui combine un moteur électrique avec un moteur thermique. Lorsque le véhicule démarre, le moteur électrique assure la mise en mouvement jusqu'à une vitesse de l'ordre de 25 km/h. Lorsqu'une vitesse plus élevée est atteinte ou qu'une accélération forte est demandée, le moteur thermique prend le relais. Au besoin, les deux moteurs fonctionnent simultanément, ce qui permet une accélération supérieure. En phase de décélération et de freinage, l'énergie cinétique est absorbée par le moteur électrique pour recharger les batteries assurant ainsi le frein moteur et soulageant les freins mécaniques. Il faut cependant noter que la récupération d'énergie au freinage n'est pas disponible sur tous les véhicules hybrides, seulement sur ceux qui comportent des supercondensateurs.

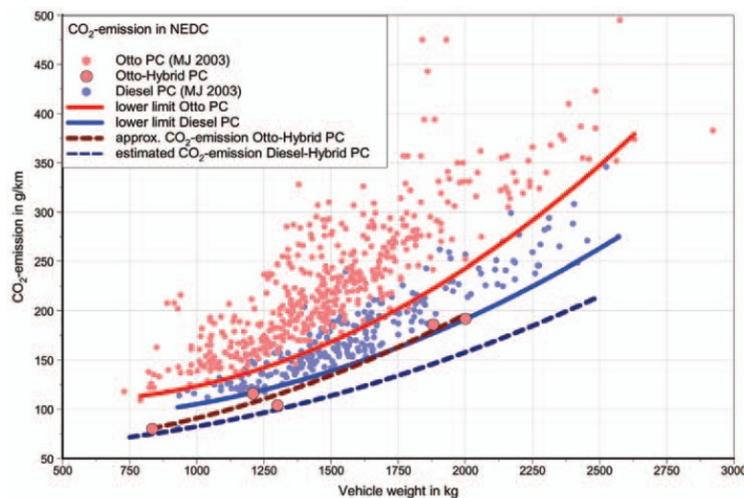


Figure 5: Emissions de CO₂ pour divers véhicules essence et diesel, en 2007 (18).

Les véhicules les plus populaires, Honda Civic, Insight et Toyota Plus, ne produisent respectivement que 4.1 et 3.5 tonnes d'émissions polluantes, ce qui est une grande amélioration dans le domaine (Figure 5). Ces réductions d'émissions polluantes peuvent aller jusqu'à 90%, dont 50% pour le CO₂ (19). Comparés aux véhicules ordinaires, la pollution de ce type de véhicule est réduite entre 25 et 90%, selon le conducteur (20). L'intérêt par rapport aux véhicules électriques est que les batteries se rechargent lorsqu'on conduit. La toute récente Vision Efficient Dynamics de BMW dispose d'un moteur diesel 3 cylindres et de deux moteurs électriques, donnant une puissance totale de 365 chevaux, tout en ne rejetant que 100 grammes de CO₂ par kilomètre, et en ne consommant que 3,76 litre/100 km. La vitesse

maximale est quant à elle fixée à 250 km/h, soit aussi vite qu'une BMW M5. L'autonomie est quant à elle annoncée à 50 km en mode tout électrique et à 690 kilomètres au total.

En pratique, dans un véhicule les supercondensateurs sont regroupés en modules, mais ce sont les caractéristiques d'une seule cellule qui fixent celles du module, c'est-à-dire à la base la capacitance et la résistance. La résistance permet d'obtenir la valeur de la haute puissance pulsée maximale via le diagramme de Ragone (Figure 2). Le nombre de cellules de supercondensateurs dans l'unité s'obtient en divisant le voltage du système par le voltage utilisable, lequel a sa valeur fixée légèrement inférieure à celle du voltage d'une cellule pour optimiser les cycles du module.

Les modalités du stockage d'énergie sont fonction du type et de la taille du véhicule, ainsi que des caractéristiques de la transmission électrique utilisée. Les supercondensateurs sont utilisés pour fournir le pic de puissance à la place des batteries. Les besoins du véhicule concernant la puissance et la durée de vie des supercondensateurs sont très souvent validées, à l'inverse de l'énergie minimale nécessaire au fonctionnement du véhicule, laquelle est un facteur clef. Ce sont les caractéristiques du matériau constituant les électrodes ainsi que l'électrolyte choisie qui caractérisent les performances d'un supercondensateur à double couche. Il est possible de maximiser la puissance en diminuant la résistance de la cellule. La plupart des supercondensateurs disponibles sur le marché ont une résistance assez basse et une puissance d'environ 1000 W/kg. Il existe différents types de supercondensateurs ; dans ceux à double couche (nommés EDLC), les ions ne sont pas transférés sur la surface de l'électrode. A l'inverse, si les ions se combinent avec les atomes de la surface de l'électrode, on parle de pseudocapacitance. La capacitance spécifique des électrodes en oxydes de métaux utilisées dans ce cas est supérieure à celle des carbones microporeux, mais il faut encore améliorer la durée de vie des supercondensateurs utilisant ce mécanisme, qui ne sont pas commercialisés pour l'instant. Les caractéristiques de charge et décharge d'un supercondensateur hybride sont à la fois celles d'un EDLC, en raison de la courbe $V=f(t)$ linéaire, et celles d'une batterie, en raison des limites de voltage fixées par la fenêtre de potentiels de l'électrode se comportant comme une batterie. Il faut noter que la densité d'énergie de tels supercondensateurs est bien plus haute que celle d'un EDLC dont les électrodes sont en carbone.

Le prix des supercondensateurs a bien diminué ces dernières années, mais il reste cependant élevé. Pour cette raison, les applications commerciales sont limitées, surtout pour les modules de taille moyenne ou grande, alors que les ventes potentielles sont de l'ordre de plusieurs millions d'unités par an. En réalité, seule la production de masse permettrait de réduire les coûts, puisqu'ils décroissent inversement au volume. Des usines à production semi automatisées existent, mais la quantité de production est supérieure à celle des ventes, ce qui a conduit à une baisse des prix sur le marché. Ces prix dépendent des coûts de production et des matériaux, qui sont actuellement relativement importants, puisque ceux du carbone sont de l'ordre de 30 à 50\$ par kg et peuvent atteindre les 100\$ par kg, tandis que ceux de solvants pour l'électrolyte tels le propylène de carbonate et l'acétronitrile est de 5 à 10\$ le litre. Les prix des sels ioniques qui se dissocient dans le solvant en cations et anions sont de l'ordre de 50 à 100\$ par kg. La durée de vie du système et ses besoins en puissance fixent le poids de la

batterie, car satisfaire uniquement les besoins minimaux en stockage d'énergie aurait pour conséquence une batterie trop petite et légère pour valider les autres besoins. A l'inverse, les besoins minimaux en stockage d'énergie fixent le poids du supercondensateur, puisque les besoins en puissance et en durée de vie sont souvent satisfaits. C'est pourquoi un module de supercondensateurs peut être une meilleure option qu'une batterie, car plus léger même si sa densité d'énergie est moins d'un dixième de celle d'une batterie.

Il existe un large éventail de valeurs en ce qui concerne les densités de puissance et d'énergie des batteries commercialisées, selon leur design. Le ratio puissance sur énergie des supercondensateurs est d'au moins dix fois supérieur à celui des batteries. Durant la charge et la décharge, les batteries d'un véhicule subissent de hauts courants pulsés, c'est pourquoi combiner batteries et supercondensateurs devrait soulager les batteries, surtout si les courants traversant la batterie sont contrôlés par une interface électronique. Il faut préciser que les designers n'utilisent pas la combinaison d'une batterie et de supercondensateurs tant que ce n'est pas très avantageux comparé au seul usage de batteries. Or, les gros moteurs électriques ont d'importants besoins en puissance, et les batteries conçues pour maximiser la densité d'énergie auront souvent une puissance relativement faible. Dans ce cas la combinaison batterie/supercondensateur est plutôt avantageuse (Figure 6).

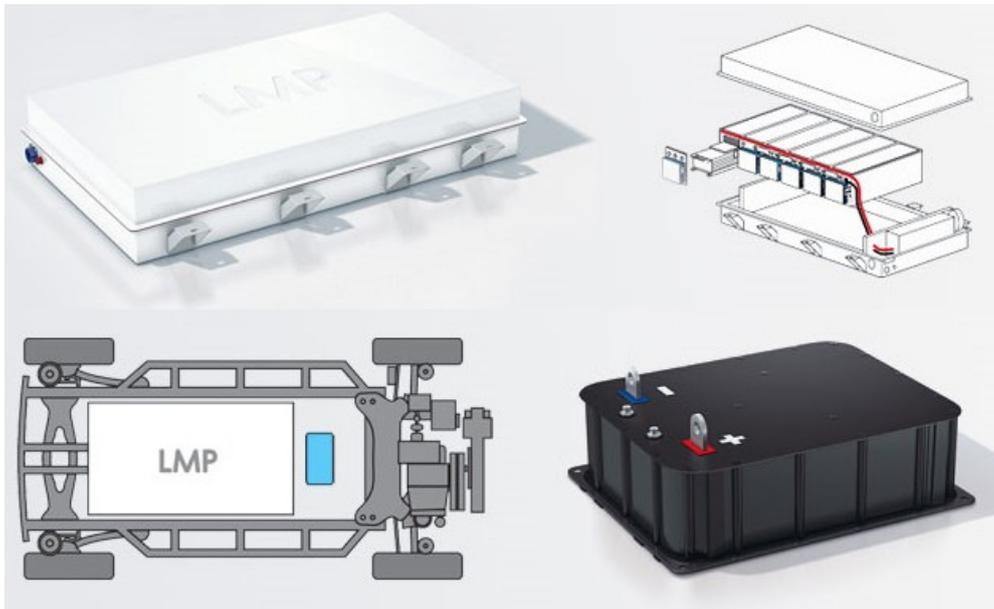


Figure 6 : Batterie Lithium Métal Polymère et supercapacité présents dans la Bluecar électrique de Batscap (21).

Dans un bus hybride, les supercondensateurs capturent l'énergie produite lors du freinage, et la libèrent sur demande. Lors des jeux olympiques de 2008, le gouvernement chinois a mis de nombreux bus hybrides sur le marché aux alentours de Pékin. En stockant cette énergie qui serait autrement perdue, la consommation de carburant est 30% moindre que celle des bus ordinaires, tandis que les émissions de monoxyde de carbone, de méthane et d'oxyde nitrique

sont réduites respectivement de 74%, 24% et 28%. Siemens utilise les supercondensateurs pour capturer l'énergie de freinage des trains. De même, à Nuremberg, Siemens, Epcos et la société MAN ont développé un bus diesel électrique équipé d'un système de freinage récupératif fonctionnant avec 228 supercondensateurs placés sur le toit du bus. Le freinage nécessite une puissance de l'ordre de 140 kW, contrairement aux bus conventionnels, l'énergie cinétique générée est récupérée grâce aux supercondensateurs et est restituée lors du démarrage du bus. La consommation de carburant est réduite de l'ordre de 20%.

Un autre exemple est le stockage d'énergie stationnaire SISTRAS à Dresde (22), constitué de 1300 supercondensateurs sous une tension de 750V, associés à un convertisseur pouvant être intégré dans les sous-stations d'alimentation (Figure 7). Ce système crée des conditions optimales pour la régénération de l'énergie dans les transports de masse urbains. Il stocke et restitue l'énergie très rapidement, permettant un échange d'énergie entre véhicules, même si ces derniers ne sont pas en train d'accélérer ou de freiner précisément au même moment. La consommation d'énergie s'en trouve réduite sans pour autant affecter la capacité du transport ni la ponctualité.

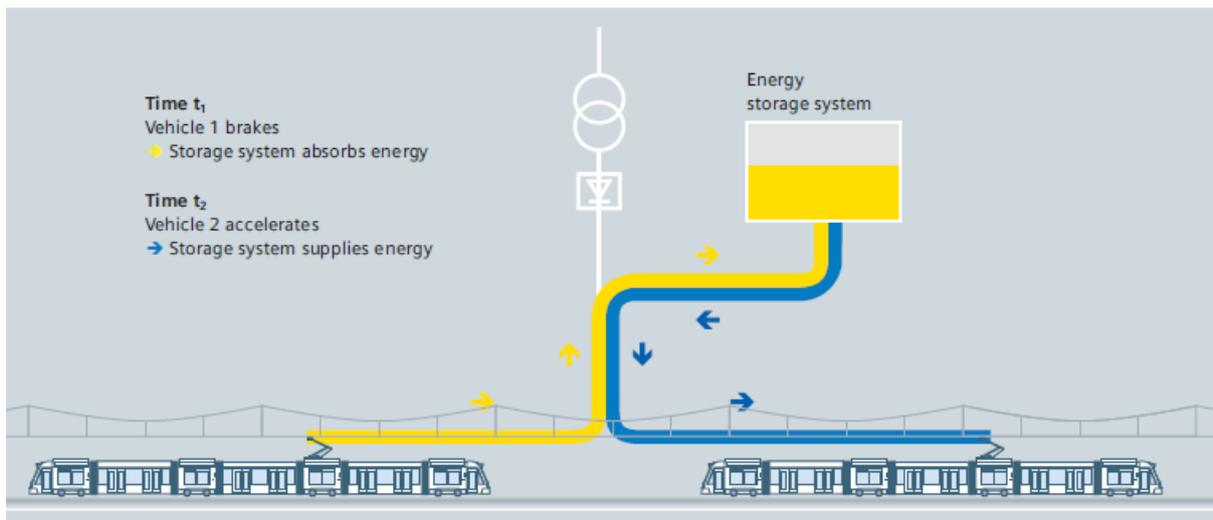


Figure 7 : Fonctionnement du système SISTRAS.

Les supercondensateurs récupèrent l'énergie de freinage non consommée d'un premier tramway, et de la restituer à un second tramway durant les phases de démarrage (Figure 8). Ce système permet de plus de stabiliser la tension d'alimentation et de réduire de 30% l'énergie fournie aux sous-stations. Un seul accumulateur permet de réduire la puissance consommée de 50 kW en moyenne, ce qui correspond à une économie potentielle en une année d'environ 340 000 kWh pour un accumulateur. La réduction des émissions de CO_2 est de l'ordre de 370 tonnes/an.

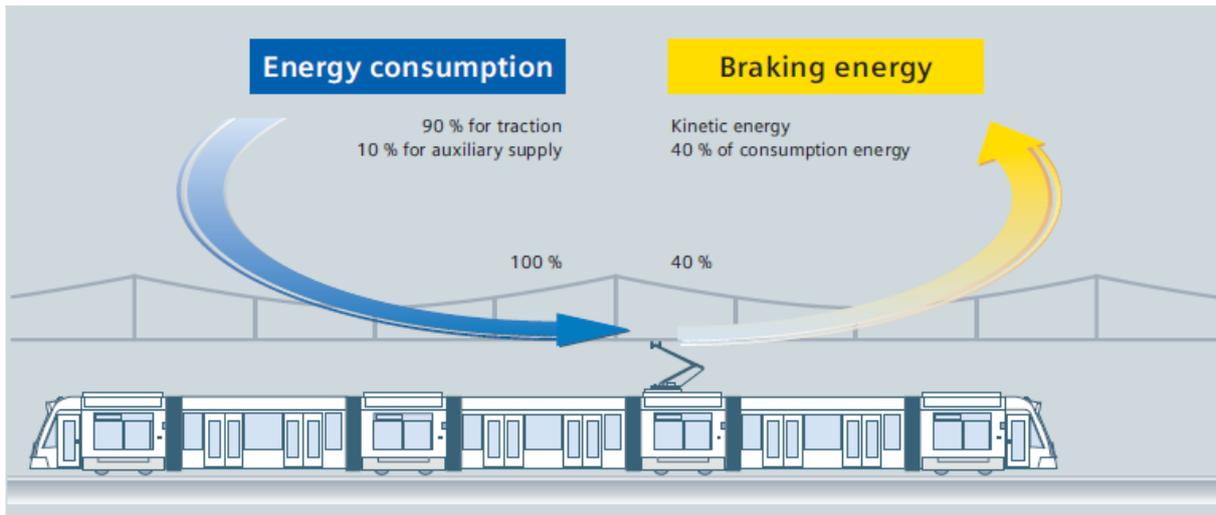


Figure 8 : Fluctuation de l'énergie d'un tramway.

Le système MITRAC est utilisé pour le transport ferroviaire public, non seulement pour les véhicules sur rail légers mais aussi pour les systèmes de métro et les automotrices diesel-électriques. Le potentiel d'économie d'énergie est exceptionnellement élevé en cas de faible réceptivité de la ligne et d'usage fréquent du système, soit avec des distances faibles entre les arrêts. Les économies d'énergie attestées de 30 % pour les véhicules légers sur rail et la réduction d'émissions correspondantes s'inscrivent dans différents programmes d'économie d'énergie locaux et globaux mis en place par l'Union européenne et les principaux opérateurs ferroviaires. Le stockage d'énergie à bord constitue l'une des principales technologies d'avenir permettant d'améliorer la compétitivité des systèmes de transport publics en les rendant plus économiques et écologiques. Dans le cas des automoteurs diesel, MITRAC offre le double avantage de récupérer l'énergie de freinage qui aurait été perdue (Figure 9) et d'accroître significativement les performances par apport de puissance disponible pendant l'accélération, tout en réduisant la consommation globale du train, permettant même de réaliser jusqu'à 35 % d'économie d'énergie.

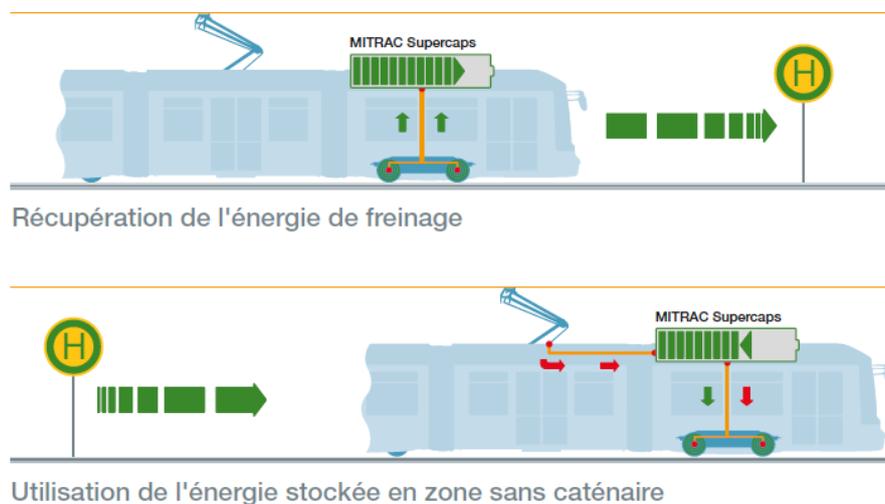


Figure 9 : Fonctionnement du système MITRAC (23).

L'apport d'énergie supplémentaire peut être utilisé pour améliorer la vitesse du véhicule en cas de limitation du courant de la caténaire ou de l'énergie du moteur. Ainsi, un apport d'énergie de 30 % des supercondensateurs est susceptible d'apporter 30 % de puissance supplémentaire sans demander plus de courant à la caténaire ou au moteur diesel. Cette énergie additionnelle permet d'obtenir un effort de traction supplémentaire ainsi qu'une accélération plus importante du train. Ainsi, les supercondensateurs compensent les inconvénients de la puissance habituellement limitée des moteurs diesel ou augmentent la capacité d'un système léger sur rail ou de métro (Figure 10). C'est une solution sur un réseau où des sections sans caténaire sont privilégiées, pour des raisons esthétiques par exemple. Elle permet un fonctionnement sans caténaire sur des distances courtes. De plus, cette technologie permet de surmonter des sections hors tension à cause de travaux d'entretien ou de coupures de courant. Ceci peut s'avérer crucial, notamment pour atteindre la prochaine station en cas d'évacuation des passagers lors d'une coupure de courant en tunnel. De plus, comme la demande de courant de pointe est moins élevée, le nombre de sous-stations nécessaires est plus faible, et elles peuvent être plus éloignées les unes des autres, diminuant ainsi les coûts d'infrastructure.



Figure 10 : Unité MITRAC pour automotrice.

Selon une étude de marché récente (24), le marché mondial des supercondensateurs devrait être de 28 millions de dollars en 2011, et atteindre les 280 millions de dollars en 2016. Cette demande sans cesse croissante provient de l'accroissement des besoins en supercondensateurs de l'industrie automobile, surtout en ce qui concerne les véhicules hybrides. De nombreux industriels commercialisent des supercondensateurs, tels que Nippon Chemi-Con, Panasonic, Maxwell Industries, NessCap, NEC/Tokin, Nichicon, Elna Co., Ltd, Cap-XX, ELIT Co, APowerCap Technologies, Axion Power International Inc., BatScap, Cellergy Ltd., EESstor, Inc., Enable IPC, EPCOS AG et ESM. La disponibilité de nouveaux supercondensateurs dans le commerce dépend beaucoup de la capacité des industriels à lutter contre les prix, le manque de standardisation et du développement de processus microscopiques économiquement viables.

III – Généralités sur les supercondensateurs

III.1 Les diverses caractéristiques des supercondensateurs

III.1.1 Mécanismes de stockage d'énergie

On distingue deux types de mécanismes de stockage d'énergie parmi les supercondensateurs : le phénomène de la double couche, et celui de la pseudocapacitance. Le mécanisme de la double couche (Double Layer) est ainsi nommé car il permet le stockage de l'énergie dans une double couche électrique à l'interface entre électrode et électrolyte (Figure 11). Un excès ou une déficience de charge apparaît sur la surface de l'électrode, ce qui entraîne une accumulation des ions de charge opposée près de l'interface pour préserver l'électroneutralité.

La structure de la double couche apparaît lorsqu'une matrice poreuse est placée au contact d'un liquide, et a son appellation tirée des deux couches de charges parallèles entourant la matrice. Le modèle actuel de la double couche électrique est ainsi nommé car met en jeu deux sous-couches : la couche dense de Stern et la couche diffuse de Gouy-Chapman. La première couche est une couche de surface, qui peut être soit positive soit négative, et qui comprend également les ions adsorbés dans la porosité. La seconde couche représente les ions que la première couche attire par l'intermédiaire de la force coulombienne. Elle est donc constituée d'ions se déplaçant librement, c'est pourquoi on l'appelle couche diffuse. Il faut noter que la seconde couche écrante la première du point de vue électrostatique. Dans ce modèle, les ions sont assimilés à des charges ponctuelles, et les seules interactions sont électrostatiques. Le solvant est considéré comme uniforme à l'échelle atomique.

L'épaisseur de la double couche ainsi créée dépend de la concentration de l'électrolyte et de la taille des ions ; elle peut atteindre 5 à 10Å pour les électrolytes très concentrées. Il n'y a pas de transfert de charge à travers l'interface.

La double couche à la surface de l'électrode se crée et disparaît presque instantanément, permettant la charge et la décharge d'une grande quantité d'énergie électrique en un temps très court. Lors du mécanisme de pseudocapacitance, le stockage d'énergie se fait par réaction électrochimique, comme pour les batteries. L'application d'un potentiel produit des réactions d'oxydo-réduction ou d'électrosorption, lesquelles induisent un courant faradique.

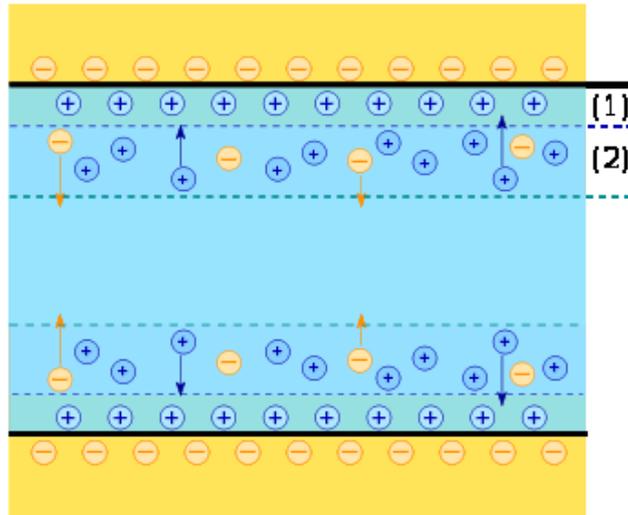


Figure 11 : Fonctionnement d'une double couche électrique, avec la couche de Stern (1) et la couche de Gouy-Chapman (2).

Un supercondensateur possède ces deux types de mécanismes, l'un des deux prenant en général le pas sur l'autre. Les supercondensateurs à double couche (EDLC) n'utilisent que la séparation de charge à l'interface électrode-électrolyte pour le stockage d'énergie. A l'inverse des batteries, il n'y a pas de réaction chimique, on n'observe donc pas les changements de volume qui sont généralement liés aux réactions d'oxydo-réduction dans les batteries, changements qui limitent la durée de vie des batteries (de quelques centaines à quelques milliers de cycles). Les EDLC ont en général des électrodes en matériau carboné.

L'autre classe de supercondensateurs (pseudocapacitors) utilise comme électrodes des matériaux à pseudocapacitance faradique, comme les oxydes de métaux de transition. En plus du stockage d'énergie par mécanisme de double couche, des réactions électrochimiques faradiques très réversibles ont lieu entre les électrodes et les ions. Ils permettent donc le transfert d'électrons, comme les batteries, tout en se comportant comme des condensateurs. Si on représente les variations de voltage en fonction du temps, dans le cas d'une batterie on observe un plateau dans les courbes de charge et de décharge, tandis qu'un supercondensateur à pseudo capacitance affichera une droite.

Notons qu'il existe une troisième classe de supercondensateurs, appelée supercondensateurs hybrides (HEC), appelés ainsi parce qu'ils ont en général une anode en matériau carboné permettant le mécanisme de double couche, et une cathode en matériau permettant le mécanisme de pseudocapacitance (25), (26). Dans ce cas, des charges apparaissent à la cathode par des réactions d'oxydo-réduction, ce qui permet d'accroître la capacitance du supercondensateur et d'augmenter la valeur du voltage lors de l'utilisation, ce qui fait que la densité d'énergie peut être plus élevée que celle des EDLC.

Les supercondensateurs ne stockent donc pas la charge électrique dans l'électrode mais dans la double couche à sa surface ; les densités d'énergie correspondantes sont donc réduites par

rapport à celles des batteries. Comme il n'y a pas de conduction ionique dans les électrodes, une plus grande puissance spécifique est fournie.

III.1.2 Aperçu des divers matériaux d'électrodes

On utilise en tant qu'électrode des matériaux à base de carbone poreux, d'oxydes de métaux de transition ou de polymères conducteurs. La plupart des supercondensateurs commercialisés sont des EDLC.

Les paramètres sur lesquels on peut jouer sont la surface spécifique et la taille des pores ; de ceux-ci on déduit les valeurs de capacité, voltage, densité d'énergie et puissance, qui caractérisent un supercondensateur. A priori, plus la surface spécifique est grande, plus grande est la capacité spécifique. Seulement toute la surface n'est pas forcément accessible à l'électrolyte (27). Des recherches ont montrées que c'est l'anode qui induit les caractéristiques du supercondensateur, sa capacité et son taux de performance (28). Une grande capacité et un taux de charge/décharge assez faible sont obtenus à partir de carbone microporeux à grande surface spécifique. Un bon taux de performance est obtenu si l'anode contient beaucoup de mésopores. De manière intuitive, on peut penser qu'un ion rentrera plus difficilement dans un pore étroit. Les recherches actuelles tendent cependant à établir qu'il y a stockage de charge dans les pores plus étroits que la taille des ions solvatés de l'électrolyte (29), (30).

Un bon matériau d'électrode devra satisfaire plusieurs critères. Sa surface spécifique doit être grande pour avoir une bonne valeur de la capacitance. Cette valeur pourra se trouver accrue par un choix judicieux des groupes fonctionnels de surface permettant des réactions d'oxydo-réduction, et améliorant la mouillabilité. Une rapide diffusion ionique pourra être obtenue à travers des pores larges et peu profonds. Un taux de charge et de décharge rapide correspond à une résistance électrique interne faible. Les applications industrielles favorisent de plus un volume, un poids et un prix réduit, ainsi qu'écologique.

Divers composés issus du carbone sont utilisés pour faire des électrodes de supercondensateurs : carbones poreux activés, nanotubes, aérogels, nanofibres, graphites,... Ils ont de nombreux avantages : en plus d'être faciles à fabriquer et de pouvoir être utilisés sur une large gamme de température, ils ont une grande stabilité chimique agrémentée d'un coût plutôt bas, sans compter qu'ils ne sont pas toxiques. Ils ont donc beaucoup de succès auprès des industries. Ils sont cependant pénalisés par une grande résistance interne due à la résistance de contact entre les particules de carbone, et une faible capacité volumique due à leur grande porosité, ce qui restreint leurs usages.

Le graphite exfolié (Figure 12 b), très homogène, peut permettre lorsqu'il est couplé avec une électrode en carbone activé, d'augmenter la capacitance et la densité d'énergie (31). Les aérogels de carbone (Figure 13 a) sont formés avec des nanoparticules de carbone disposées selon un réseau poreux monolithique en trois dimensions. La surface de contact avec l'électrolyte est grande, et la conductivité électrique également. En outre, la taille des pores est

contrôlable (32). Les nanotubes de carbone (Figure 12 a) ont pour avantage une bonne force mécanique, une grande conductivité électrique et une bonne surface spécifique (33). Les fibres de carbone activé (Figure 13 b) sont caractérisées par une grande surface spécifique ainsi qu'une haute conductivité électrique (34).

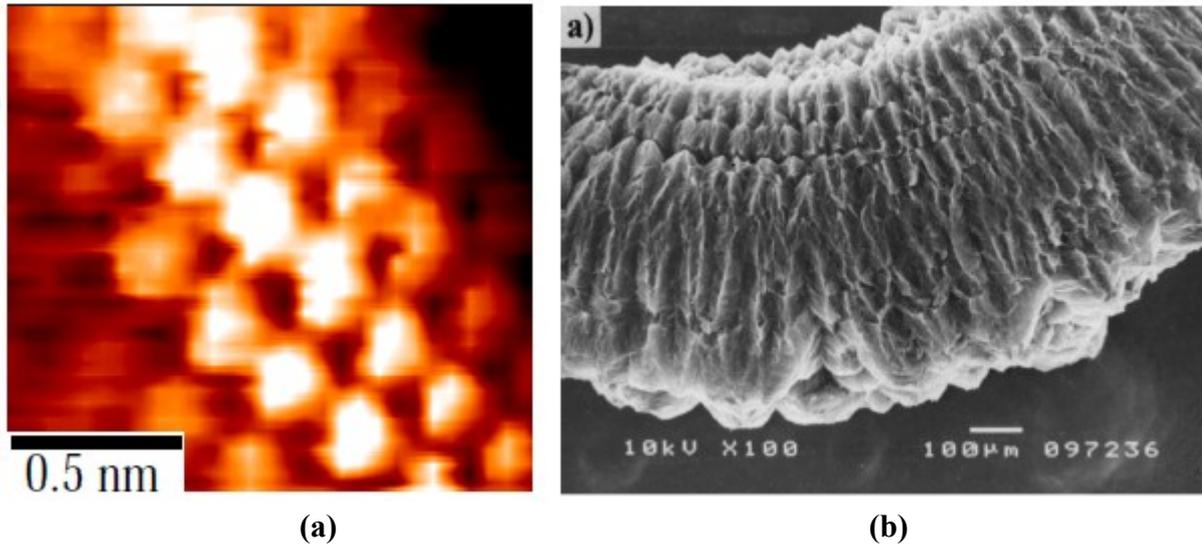


Figure 12 : Image STM d'un nanotube de carbone individuel (a) ; image SEM d'un échantillon de graphite exfolié (b).

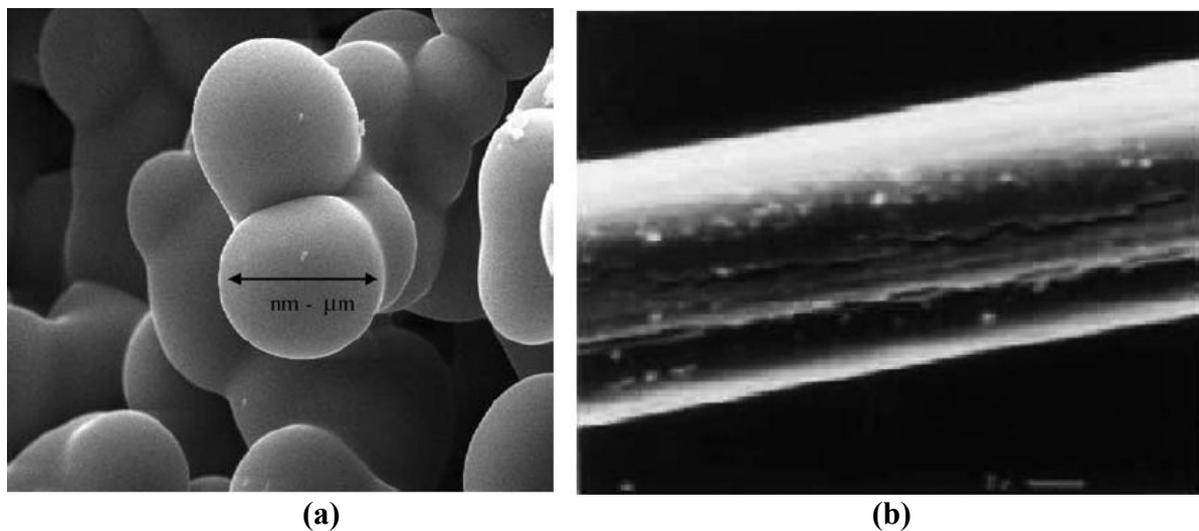


Figure 13 : Images SEM d'un monolithe typique d'un aérogel de carbone et de la surface d'une nanofibre de carbone.

L'amélioration des performances de ces matériaux carbonés passe par l'accroissement de la surface de contact avec l'électrolyte, appelée surface spécifique, et l'ajustement au mieux de la distribution de taille de pores. L'idéal serait d'obtenir des matériaux avec une plus grande capacitance et surface spécifique, un voltage supérieur à au moins 3V pour accroître la densité d'énergie, et diminuer la résistance interne.

Les oxydes de métaux de transition sont très prisés par l'industrie, en raison de leur grande puissance spécifique, due à une capacité élevée associée à une faible résistance (35). Le meilleur d'entre eux, le dioxyde de ruthénium, est caractérisé par une haute conductivité et une bonne réversibilité chimique ; il est par contre rare, donc cher, ce qui est un sérieux handicap dans sa commercialisation (36). Pour réduire les coûts, les scientifiques cherchent à baisser la quantité de RuO_2 utilisée en lui ajoutant d'autres composés métalliques, ce qui élargit les fenêtres électrochimiques, c'est-à-dire la gamme de tension entre laquelle le RuO_2 ne sera ni oxydé ni réduit, en plus d'améliorer la capacitance de l'électrode. D'autres matériaux, moins chers, sont en phase de test. Le dioxyde de manganèse peut être un candidat intéressant car il est peu cher et moins mauvais pour l'environnement que les autres oxydes métalliques (37). Le Fe_3O_4 aussi est peu cher, mais sa pseudocapacitance semble dépendre fortement de la nature des anions de l'électrolyte (38). Des études sont également en cours pour tester des électrodes en oxyde de nickel (39), silicone poreux (40), nitrite de vanadium (41)....

Les chaînes de polymères pi-conjuguées (Figure 14 a et b) affichent des processus d'oxydation et de réduction rapides et réversibles. En résulte un dopage rapide, qui couplé avec un poids léger et un prix faible des électrodes, rend les recherches assez prometteuses. Le mécanisme du stockage de charge est cependant peu compris, et les changements de volume des polymères risquent d'accélérer la dégradation des électrodes (42).

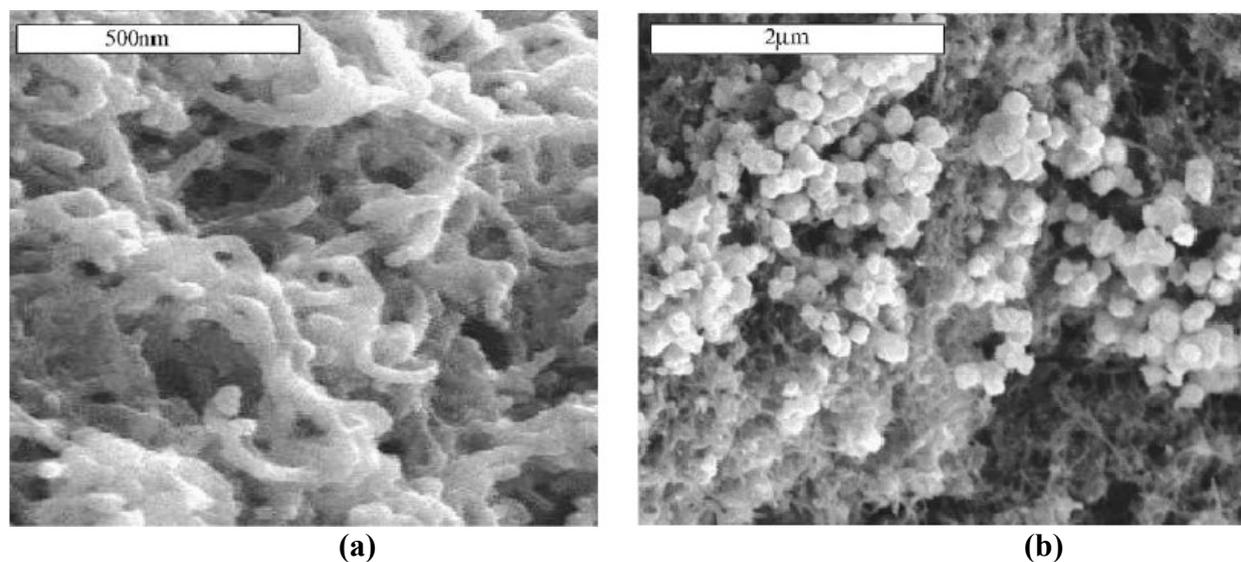


Figure 14 : Images SEM de nanotubes de carbones recouverts par des polymères conducteurs polyaniline (a) et poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (b) préparés par polymérisation chimique.

Il faut noter que les seules électrodes de supercondensateur commercialisées à ce jour sont en carbone ou en dioxyde de ruthénium.

III.1.3 Aperçu des divers types d'électrolytes existants

Les supercondensateurs ont une très forte capacitance pour un petit volume. Un carbone nanoporeux possède une surface spécifique d'environ 2500 m²/g, ce qui représente une importante zone de stockage de charge. Ce sont les ions dissous dans l'électrolyte qui transportent les charges ; ils se placent près de la surface du carbone, ce qui signifie que la distance de séparation de charge est la largeur des ions, c'est à dire de l'ordre du nanomètre. Ainsi, le CAP-XX HS230, de taille (39 × 17 × 3.8)mm, est caractérisé par une résistance ESR de 50mΩ, une capacitance de 1.2F et un voltage de 5.5V. Sa densité d'énergie est $(\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} F \times 5.5V^2) / (39 \times 17 \times 3.8 \times 10^{-6}L) = 7.2KJ/L$ ou 2Wh/L.

Le voltage maximal de fonctionnement des supercondensateurs est donc limité par la valeur du voltage pour lequel des réactions chimiques commencent à se produire dans l'électrolyte. Ces réactions sont de deux types, selon que l'électrolyte est aqueux ou organique. Dans le cas d'un électrolyte aqueux, le voltage maximal du supercondensateur associé (~1V) dépend de la tension de décomposition de l'eau (~1.1V). Un supercondensateur possédant un électrolyte organique voit la valeur de son voltage maximal atteindre 2.7V, selon l'électrolyte utilisé et la température maximale de fonctionnement. De la valeur plus élevée du voltage découle une valeur plus élevée de la densité d'énergie que dans le cas d'un électrolyte aqueux. Cependant les supercondensateurs pourvus d'un électrolyte organique sont plus difficiles à produire puisqu'ils doivent contenir un environnement complètement sec et scellé hermétiquement contre l'humidité. Ce problème n'existe pas si l'électrolyte est aqueux, d'où la simplicité de production des supercondensateurs l'employant. De plus, les électrolytes aqueux ont une résistance interne faible, ce qui indique généralement une forte densité de puissance, à l'inverse des électrolytes organiques qui ont une conductivité plutôt basse. Cependant, pour un même volume de carbone, un supercondensateur dont l'électrolyte est aqueux aura seulement 1/9^{ème} de la capacité d'un supercondensateur dont l'électrolyte est organique. D'une façon similaire, il faudra trois supercondensateurs à électrolyte aqueux placés en série pour atteindre le même voltage de fonctionnement qu'un seul supercondensateurs à électrolyte organique. Une alternative possible à ces deux types d'électrolytes est l'emploi des liquides ioniques à température ambiante. Ces liquides possèdent une large fenêtre électrochimique, sont non-volatiles, ont une bonne stabilité thermique et une grande densité ionique.

III.2 Les carbones poreux

III.2.1 Les cokes de saccharose

Les carbones poreux sont en général des matériaux désordonnés dont les structures de pores sont très hétérogènes. Leur surface spécifique est grande : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2500m², mais la présence d'hétéroatomes (sites actifs) comme l'oxygène ou l'hydrogène rend la chimie de surface essentielle lors de l'adsorption. Le carbone activé qu'on trouve dans le commerce, sous le nom de charbon

activé, est une poudre noire composée principalement de matière carbonée à structure microporeuse et très grande surface spécifique, qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. On retrouve les charbons activés entre autres dans les masques à gaz, les filtres à cigarettes, les systèmes de ventilation, l'élimination des hydrocarbures dans l'eau, le stockage de l'hydrogène, les supercondensateurs mais aussi l'empoisonnement par absorption de substances toxiques ou les intoxications alimentaire (Figure 15).



Figure 15 : Schématisation des applications principales des charbons activés.

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un carbone poreux. Un pore est par définition une cavité existant dans un grain de matière ; il est défini comme “ouvert” s’il débouche à la surface du grain, c’est-à-dire s’il est accessible au fluide. Une matrice poreuse peut être définie à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d’un gramme de ce solide. La porosité est habituellement exprimée en centimètres cube par gramme d’adsorbant. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Les tailles de pore sont réparties en 3 groupes (Figure 16 a).

Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du carbone poreux. Les pores dont la largeur est comprise entre 2 et 50 nm sont appelés mésopores ; ils favorisent le transport de ce fluide. Finalement, les pores de largeur inférieure à 2 nm sont appelés micropores ; ce sont les sites de l'adsorption. Le degré d'activation, ou burn-off, est un facteur important, puisqu'il caractérise la qualité de la porosité. La masse de l'échantillon activé est moindre qu'avant activation, et le degré d'activation augmente avec la durée de l'activation. On le calcule comme le pourcentage associé à la différence de masse entre l'état initial i et l'état final f :

$$\text{burn-off} (\%) = \frac{(m_i - m_f) \times 100}{m_i} \quad (1)$$

Un taux d'activation inférieur à 50 % favorise la production de micro et de méso-pores. Un taux d'activation supérieur conduit à la formation de macropores au détriment de la microporosité. Volume et taille des pores sont déterminés par manométrie d'adsorption-désorption d'azote à 77 K (-196°C) et par porosimétrie au mercure. Il est important de connaître la distribution de taille des pores, c'est-à-dire leur répartition en fonction de leur largeur, pour établir les applications possibles du matériau (Figure 16 b). La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, (exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en général), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Sa valeur est comprise entre 500 et 1500 m^2/g dans le cas d'un carbone poreux. Ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface ; plus la surface d'adsorption est grande, plus grande sera la quantité de matière adsorbée. Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone.

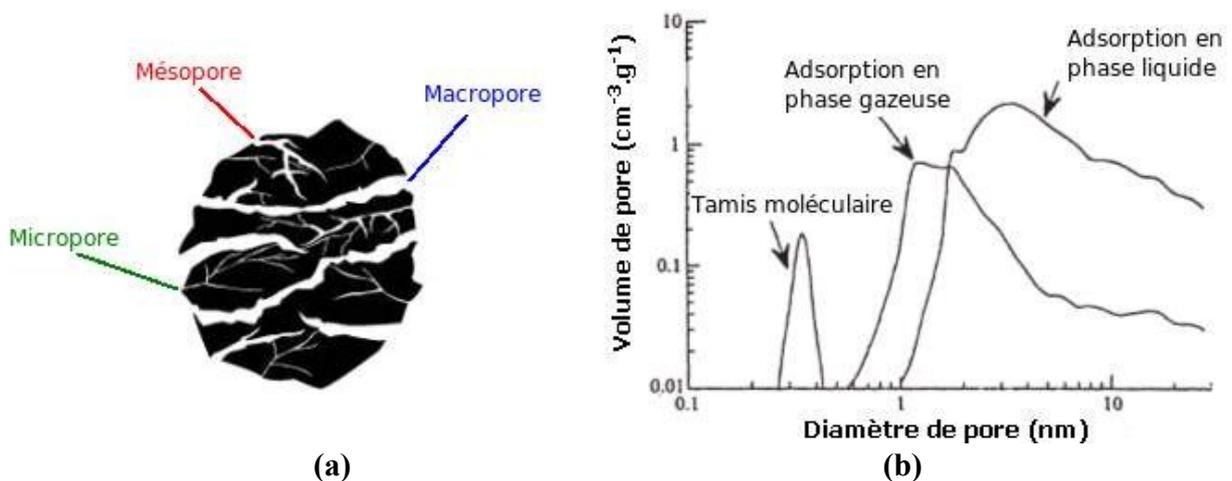


Figure 16 : Schématisation des trois catégories de pores ; distribution de taille des pores de charbon actif en fonction des applications visées.

On produit le charbon actif à partir de toute matière organique végétale riche en carbone (Figure 17a) : bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers. On distingue deux

méthodes de fabrication. La première, appelée activation physique, repose sur l'utilisation de gaz et met en jeu deux processus qui se combinent. Le processus de carbonisation consiste à pyrolyser entre 600 et 900°C l'échantillon carboné dans une atmosphère inerte contenant de l'argon ou de l'azote. Le processus d'activation ou d'oxydation consiste à exposer l'échantillon ainsi obtenu à une atmosphère oxydante telle le monoxyde de carbone, l'oxygène ou la vapeur d'eau, le tout sous une température comprise entre 600 et 1200°C. Cette méthode favorise une structure poreuse fine. La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense. Ce procédé est limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur de l'échantillon reste inactivé. La seconde méthode, appelée activation chimique, consiste d'abord à imprégner l'échantillon carboné avec un acide, une base forte ou un sel (acide phosphorique, hydroxyde de potassium, chlorure de zinc), puis à carboniser le tout entre 450 et 900°C. Cette méthode d'activation, plus rapide et fonctionnant à température plus basse, est souvent préférée à la première ; l'échantillon présentera des pores plus larges, ce qui convient à l'adsorption de grosses molécules.

La taille des pores dans le charbon actif final (Figure 17b) est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. La matière première utilisée influe également sur la taille des pores du matériau final. Les coques de noix de coco et de bois très denses donnent des micropores aux murs épais, les bois moyens à blanc donnent des mésopores ou des macropores et ont une structure très ouverte avec des murs fins. La fabrication des charbons actifs s'achève par un lavage à l'eau pure ou des acides minéraux pour éliminer les cendres. Ensuite ont lieu des opérations de granulation, de tamisage et de conditionnement. Leurs caractéristiques et performances sont vérifiées par des tests en laboratoire. Il existe plus de 100 sociétés fabricant du charbon actif, dont une trentaine de producteurs principaux. Citons Norit, Calgon Carbon Corp (Chemviron Carbon en Europe), CECA, PICA, DESOTEC, Carbo-Tech, Jacobi Carbons...



Figure 17 : Granulés de charbon actif fabriqué à partir de noix de coco (a) ; cliché de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif (b).

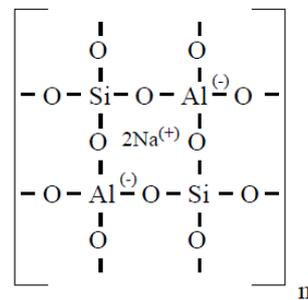
Les propriétés d'adsorption des carbones poreux désordonnés se trouvent bien améliorées après une activation chimique (Marsh et al., 1997). Durant la phase d'activation, les matériaux volatiles se dissipent, ce qui a pour conséquence l'élargissement des pores, la formation de nouveaux pores et l'accroissement de la surface spécifique. Si l'activation se fait par voie chimique, d'autres hétéroatomes peuvent même se trouver introduits dans le matériau carboné. La structure interne des pores compte beaucoup s'il s'agit de l'adsorption d'adsorbats non polaires, tandis que le volume interne accessible et la présence d'hétéroatomes régissent l'adsorption de molécules polaires. Les hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. Leur teneur dépend de l'origine du carbone poreux et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires. La méthode de dosage de Boehm, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photoélectronique XPS sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface en présence.

III.2.2 Les répliques carbonées de zéolithe

Les carbones poreux généralement utilisés pour la catalyse et l'adsorption sont des carbones activés, c'est-à-dire qu'ils ont été traités pour que leur porosité soit améliorée. Ils sont caractérisés par une grande surface spécifique et une porosité importante. Cependant la taille des pores ne peut être prédéterminée. Or des applications telles que le stockage de méthane ou d'hydrogène ou les électrodes de supercondensateurs nécessitent des micropores de taille bien définie. L'emploi d'une méthode de synthèse par répliques négatives de matrices nanostructurées (*nanocasting*) permet d'obtenir de tels carbones poreux à partir d'échantillons de zéolithe (Figure 18 a). En effet, les zéolithes possèdent une structure de pores très régulière ; la taille maximale des ions ou des molécules pouvant y entrer ne peut excéder la dimension des pores, laquelle est définie par la taille de l'anneau d'ouverture.



(a)



(b)

Figure 18 : Photographie d'un échantillon de zéolithe Natrolite, de formule $(\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}]\text{2H}_2\text{O})$ (a) ; formule générale des zéolithes utilisés comme détergents $(\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]z\text{H}_2\text{O})$ (b).

Les zéolithes sont des minéraux microporeux appartenant au groupe des silicates. On trouve parmi elles des aluminosilicates hydratés de métaux des groupes IA et IIA du tableau périodique des éléments, comme par exemple le calcium, le magnésium et le potassium. Leur composition est proche de celle des argiles. Les zéolithes sont des polymères inorganiques cristallins. Leur structure, complexe, est basée sur une suite tridimensionnelle de structures quadri-connectées de AlO_4 et de SiO_4 tétraédriques (Figure 18 b), et peut accommoder une variété de cations tels Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Les zéolithes naturelles se forment à l'échelle de plusieurs centaines ou milliers d'années, à partir de la réaction de roches et de cendres volcaniques avec des eaux souterraines alcalines, ou de dépôts organiques des bassins superficiels. On trouve parmi les plus communes l'Analcime, la Chabazite, la Clinoptilolite, l'Heulandite, la Natrolite, la Phillipsite, et la Stilbite. Des gisements très importants ayant été découverts, certaines zéolithes naturelles sont exploitées en quantité industrielles. La Mordenite et la Clinoptilolite sont utilisées comme adsorbants dans les opérations de séparation, de déshydratation et de purification de l'air. D'autres applications sont l'industrie papetière, les ciments et les bétons, les engrais et les compléments alimentaires pour le bétail. Cependant les zéolithes naturelles contiennent généralement des impuretés provenant d'autres minéraux métalliques, de quartz ou d'autres zéolithes, ce qui empêche leur utilisation dans de nombreuses applications industrielles où l'uniformité et la pureté sont essentielles, telle la catalyse en lit fluidisé pour l'industrie pétrolière. C'est pourquoi la recherche sur la synthèse des zéolithes, qui permet de développer des zéolithes très pures et de structure uniforme, est encouragée par la croissance du marché. Fabriquées à base de silice et d'alumine, deux matières premières abondantes sur Terre, le potentiel de production des zéolithes synthétiques est énorme. Un autre intérêt de la synthèse est qu'il est possible de fabriquer des structures zéolithiques inexistantes dans la nature, mais qui permettent d'optimiser certaines propriétés dont une application industrielle particulière aurait besoin. Depuis les années quarante, les zéolithes synthétiques, telles les zéolithes A, X et Y, furent utilisées pour la déshydratation des gaz réfrigérants et du gaz naturel, la séparation des isoparaffines, comme catalyseur pour les réactions d'isomérisation et dans les réactions de craquage de molécules, la fabrication des détergents comme remplaçants des phosphates.

A ce jour, plus de 150 types de zéolithes ont été synthétisées tandis que seules 48 zéolithes naturelles sont connues, et les applications industrielles sont de plus en plus nombreuses. La majeure partie des zéolithes synthétiques A est réservée au marché des lessives. La Clinoptilolite est employée pour la fertilisation des sols, car elle fournit une source de potassium lentement libérée. La Chabazite est employée par les professionnels du bonsaï en tant que substrat aux vertus nombreuses. Les zéolithes peuvent être employés en tant que collecteurs thermiques solaires, ou comme additif dans le procédé de fabrication du mélange béton-asphalte avec pour résultat une consommation inférieure de combustible fossile, libérant moins de dioxyde de carbone, d'aérosols et de vapeurs nocives. Leur utilisation est également possible en médecine, pour l'amélioration de la coagulation des saignements graves. On les retrouve dans les applications domestiques telles que la purification ou l'adoucissement de l'eau. En chimie, les zéolithes sont employées comme échangeur d'ions, catalyseurs, séparateur des gaz, piège moléculaire (permettant d'analyser séparément les

molécules piégées) ou tamis moléculaire (seules les molécules de certaines tailles et formes passent à travers la structure).

La Faujasite fait partie de la famille des Chabazites ($(Ca,Na_2,K_2,Mg)Al_2Si_4O_2(6H_2O)$). Les pores qui la constituent sont placés perpendiculairement les uns aux autres. Chaque pore est formé d'un cercle à 12 anneaux, d'une largeur moyenne de 7.4\AA . Dix unités sodalites (Figure 19) entourent la cavité intérieure d'un diamètre de 12\AA . La synthèse de la Faujasite fournit un polymorphe cubique, noté FAU, et un polymorphe hexagonal, noté EMT. Les structures des zéolithes FAU et EMT sont toutes deux obtenues à partir d'unités sodalites liées en prismes hexagonaux appelés feuillets. C'est la façon de lier ces divers feuillets selon trois positions relatives a, b ou c qui caractérise ensuite la FAU ou l'EMT. En effet, une alternance de plan abc génère la topologie cubique de la FAU, alors qu'une séquence hexagonale ab donne la structure de l'EMT.

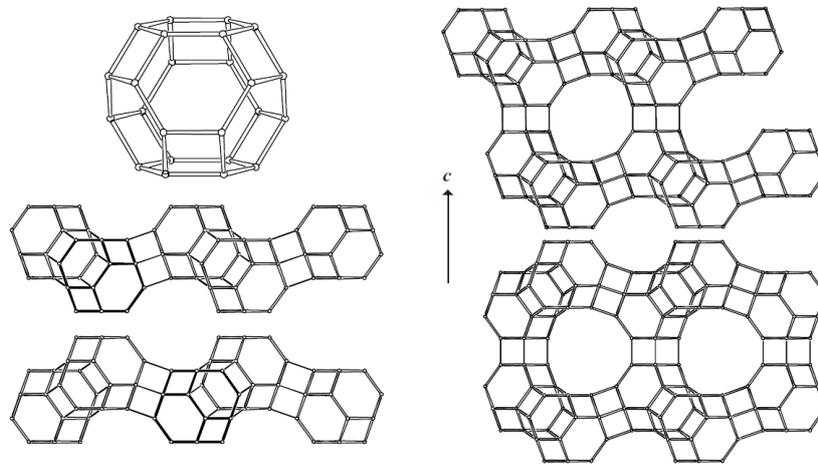


Figure 19 : Représentation schématique de la construction des structures FAU et EMT à partir d'unités sodalites connectées rassemblées en feuillets, lesquels sont ensuite connectés selon deux modes différents.

Lors d'un processus de nanocasting (Figure 20a et b), on utilise donc une zéolithe pour synthétiser un carbone poreux de porosité régulière et de grande surface spécifique. La méthode générale consiste à introduire un précurseur carboné, gaz ou liquide, dans les pores d'un matériau silicé mésoporeux ordonné. On peut pour cela faire une imprégnation d'alcool furfurylique (Figure 21 a et c), ou par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de propylène, ou encore en chauffant un hydrogel aluminosilicaté alcalin contenant des cations de sodium, de césium, ou potassium. Il suffit ensuite de sécher l'échantillon, et d'enlever la silice par un traitement acide, par exemple en soumettant l'échantillon à un flux de diazote ou d'argon à haute température. Le carbone obtenu peut être considéré comme le moule du matériau d'origine, puisque les murs et les pores de la zéolithe sont devenus respectivement les pores et les murs de la structure carbonée. Cette méthode de synthèse donne accès à une grande variété de structures poreuses selon la matrice d'origine : lamellaire, microporeuse, mesoporeuse ou macroporeuse.

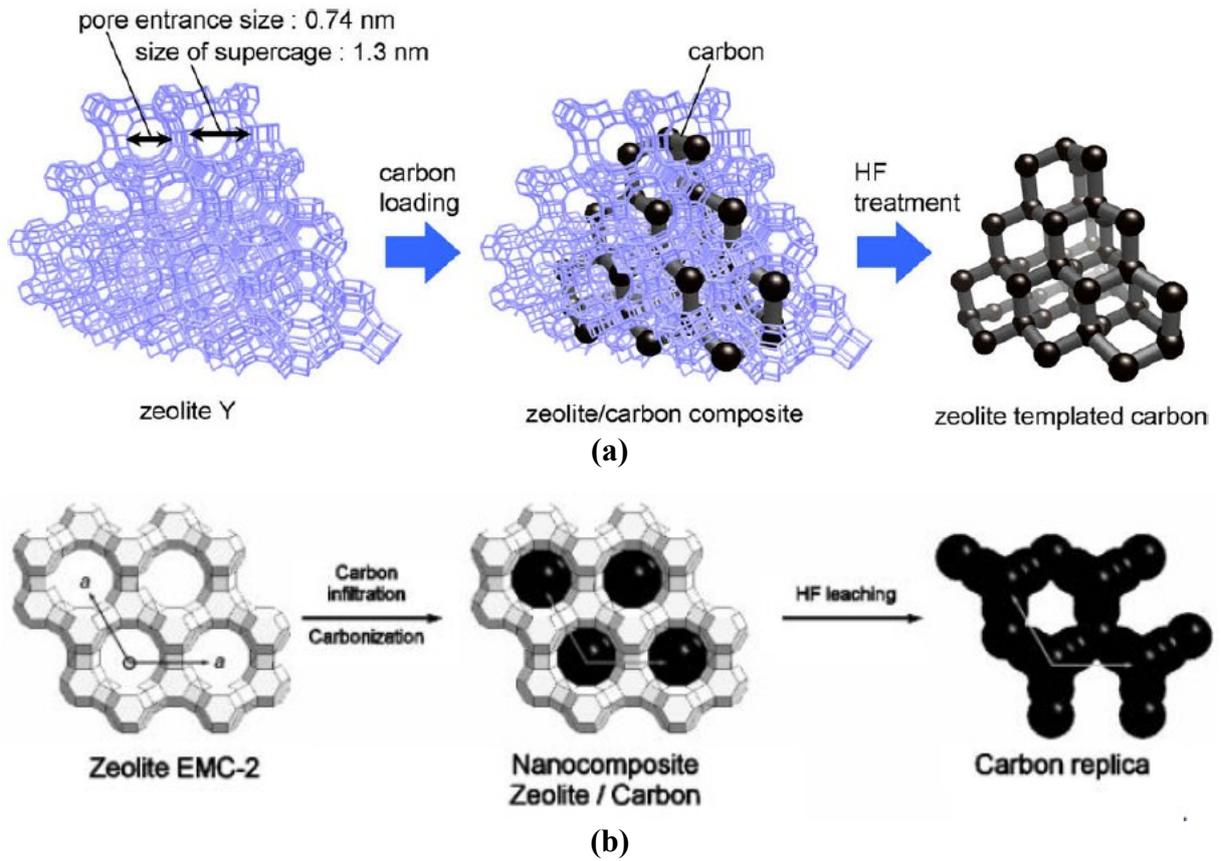


Figure 20 : Représentation schématique du procédé de nanocasting pour une zéolithe Y (43) (a) ou EMC-2 (44) (b).

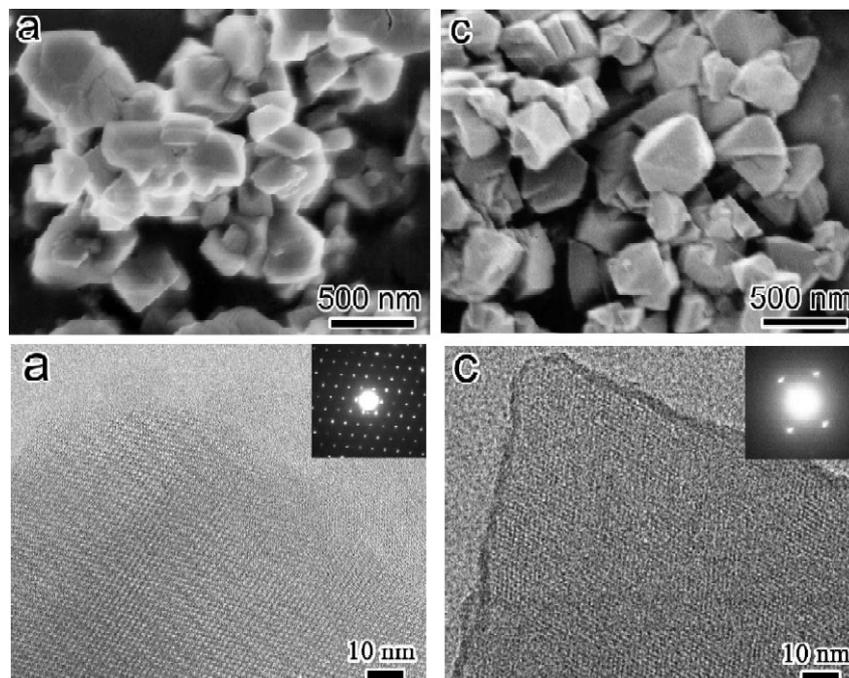


Figure 21 : Images SEM et HRTEM de la zéolithe Y (a) et de sa réplique (c) préparée par imprégnation de la zéolithe par de l'alcool furfurylique suivie d'une carbonisation à 700° pendant 4h, puis d'un dépôt de carbone par pyrolyse de propylène à 800° durant 4h, et finalement d'un traitement thermique à 900°.

Les matériaux carbonés obtenus possèdent une structure poreuse très ordonnée, une grande surface spécifique, une distribution de taille de pore uniforme. Leurs caractéristiques microporeuses et mésoporeuses dépendent de la nature du précurseur carboné et du matériau silicé (45), dont elles peuvent parfois différer. C'est le cas par exemple si on utilise comme précurseur carboné une solution aqueuse de sucre. L'élimination de l'eau et la décomposition thermique extensive du sucre développent une microporosité additionnelle à celle fournie par l'échantillon silicé d'origine. La validité du matériau carboné poreux final est évaluée par des expériences de diffraction aux rayons X (Figure 22a'), des observations SEM et TEM, et le tracé des isothermes d'adsorption au diazote. La courbe de diffraction aux rayons X du matériau d'origine possède de nombreux pics en raison de sa structure ordonnée, et la présence d'un pic bien dessiné dans la courbe du matériau final indique que la quantité de carbone injectée dans la zéolithe a été suffisante pour préserver la structure ordonnée. La présence d'éventuelles différences morphologiques, la rugosité des surfaces due à un dépôt de carbone trop important, et la périodicité de la structure sont vérifiées via des observations TEM et SEM. Le tracé des isothermes d'adsorption (Figure 22b') au diazote affiche la surface spécifique, le volume des pores et la microporosité du carbone poreux.

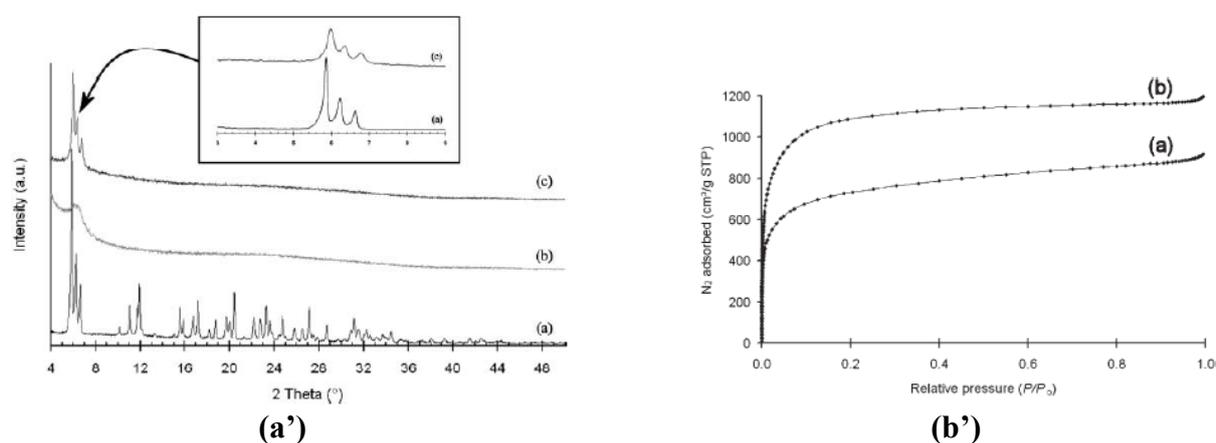


Figure 22 : Courbes de diffraction aux rayons x de la zéolithe EMC-2 (a), et de ses répliques carbonées préparées par infiltration d'alcool furfurylique et propylène-CVD, suivie (a) ou non (c) de traitement thermique à 900° (a'); isothermes d'adsorption au diazote de répliques carbonées de zéolithes préparées par infiltration d'alcool furfurylique et propylène-CVD, suivie (a) ou non (b) de traitement thermique (46) (b').

III.2.3 Structure modèle pour des électrodes

En modélisation, les carbones poreux sont généralement représentés comme un groupe de pores indépendants et non connectés, où chaque pore est symbolisé par deux plans de type graphite parallèles. Mais cette méthode suppose qu'une fonction de distribution dépendant uniquement de la taille des pores suffit à décrire l'hétérogénéité d'un carbone poreux... Or en réalité, les pores sont connectés entre eux et leurs parois ne sont pas similaires au graphène.

Pour reproduire au mieux les propriétés des carbones poreux, il est donc nécessaire de prendre en compte ces hétérogénéités en utilisant une méthode qui permette de générer une configuration atomique qui vérifie les caractéristiques structurales expérimentales d'un carbone poreux.

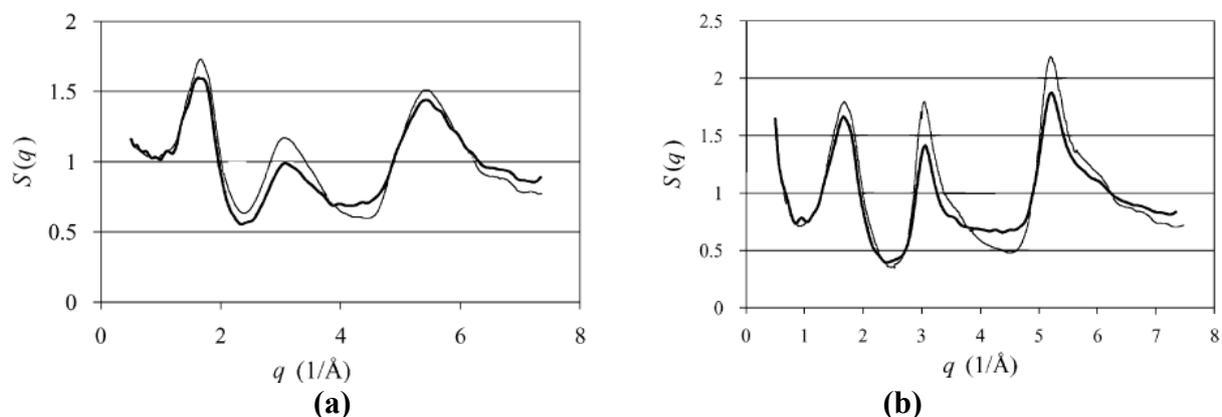


Figure 23 : Facteurs de structure déterminés à partir de diffractions expérimentales (ligne fine) ou du modèle (en gras) pour le CS400 (a) et le CS1000 (b).

Cette méthode est celle du Monte Carlo inverse (Reverse Monte Carlo - RMC) (46). Elle permet d'ajuster une structure en proposant des déplacements atomiques tout en minimisant l'écart entre le facteur de structure simulé et le facteur de structure expérimental (Figure 23), ce dernier étant obtenu par des expériences de diffraction. Ce faisant, une série d'hypothèses sont avancées. On suppose que seules les forces à deux et trois corps sont nécessaires pour décrire un carbone poreux, que les atomes de carbone peuvent avoir au maximum trois voisins carbones, et enfin que la contribution angulaire au potentiel est proportionnelle à la somme sur tous les angles de liaisons du carré de la différence entre la valeur réelle de l'angle de liaison et sa valeur à l'équilibre, 120° .

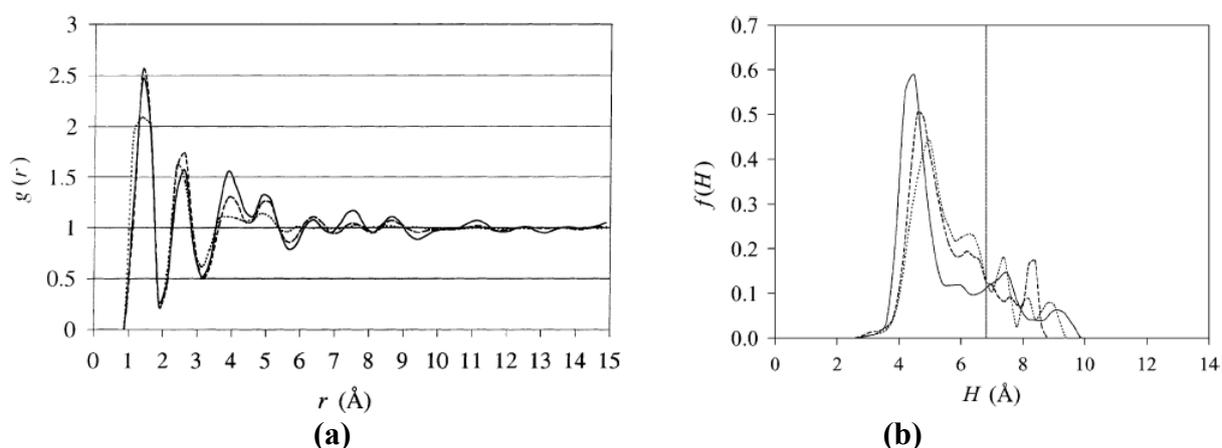


Figure 24 : Fonction de distribution radiale (a) et distribution de taille de pores (b) pour le CS400 (pointillés), le CS1000 (traits) et le CS2800 (solide).

Les fonctions de distributions radiales (Figure 24a) et de taille de pores (Figure 24b) des modèles de cokes de saccharose à différentes températures (400K, 1000K et 2800K), respectivement notés CS400, CS1000 et CS2800 sont présentées. Les échantillons de carbone correspondant ont été obtenus par la pyrolyse de saccharose suivie par un traitement thermique aux diverses températures mentionnées précédemment. Les facteurs de structures de ces matériaux proviennent d'expériences de diffraction aux rayons X et de diffusion des rayons X aux petits angles (47), et s'accordent bien avec les fonctions théoriques. Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K de ces structures viennent de simulations Monte Carlo grand canonique. Elles sont de type I et montrent que les carbones sont microporeux.

IV – Outils & méthodologie

IV.1 Approche statistique

IV.1.1 L'ensemble Canonique (N,V,T)

Les simulations atomiques impliquent les statistiques, puisque un calcul de la moyenne $\langle u_t \rangle$ d'une propriété u dans le temps est équivalent à la moyenne $\langle u \rangle$ de configurations calculée à travers l'ensemble des r états microscopiques, chaque état i ayant une probabilité P_i :

$$\langle u_t \rangle = \sum_{i=1}^r P_i u_i \quad (2)$$

C'est l'hypothèse ergodique. Pour calculer une moyenne, il faut donc connaître la valeur de la propriété étudiée pour chaque état microscopique, quels états existent dans le système et quelle probabilité est affectée à chacun d'entre eux.

Les simulations emploient les notions d'espace des phases, d'ensemble, de probabilité, de distribution des états, de configurations instantanées (et donc de positions et vitesses), tandis que les expériences en laboratoire mesurent des propriétés macroscopiques moyennes telles que l'énergie, la densité, ... Il nous faut donc utiliser la physique statistique thermodynamique pour interpréter les mesures microscopiques et les comparer avec les valeurs moyennes expérimentales.

Lorsqu'un système de N particules est dans un état j , il possède une énergie E_j qui est une valeur propre de l'Hamiltonien total. Cet Hamiltonien est rarement calculable pour un système réel, mais on peut cependant en obtenir une approximation convenable en utilisant certaines hypothèses convenablement choisies.

Nous devons choisir un groupe de variables indépendantes, puis écrire la loi de distribution établissant la probabilité qu'un système soit dans un certain état. Trois ensembles sont couramment utilisés. D'abord l'ensemble micro-canonique, où le nombre de particules, le volume et l'énergie sont fixes. Ensuite l'ensemble canonique, où le nombre de particules, le volume et la température sont constants. Et finalement, l'ensemble grand-canonique, où le potentiel chimique, le volume et l'énergie sont invariants. Dans cette partie, nous donneront une brève description des principes utilisés dans l'ensemble canonique.

Notre système, formé de A systèmes fermés non isolés, est plongé dans un thermostat à température T fixe avec lequel il peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur. L'état d'équilibre correspond, du point de vue macroscopique, à l'égalité des températures du

système et du thermostat. Cet équilibre a un caractère dynamique, avec d'incessantes fluctuations de l'énergie moyenne. L'ensemble est isolé ; le nombre de particules N et le volume V sont constants. Chaque système possède une énergie $E_i(N, V, T)$ qui varie d'un système à l'autre ; la probabilité qu'un système soit dans l'état i est :

$$P_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \quad (3)$$

La fonction $Q = \sum_j e^{-\beta E_j}$, appelée fonction de partition de l'ensemble, est ce qui permet de remonter aux propriétés thermodynamiques du système. Elle est donc cruciale en mécanique statistique. C'est une constante de normalisation, qui assure que la somme des probabilités vaut 1. L'écriture de l'énergie libre $F = -\beta \ln Q$ et de l'entropie $S = (E - F)/T$ permet de vérifier la valeur usuelle $\beta = 1/k_B T$. L'entropie caractérise le désordre d'un système thermodynamique, sa différentielle dépend de la quantité de chaleur reçue de façon réversible par le système à la température T . La variation de l'énergie libre donne le travail utile pouvant être fourni par ce même système. De ces formules peuvent être déduites les valeurs de la pression et du potentiel chimique :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) \quad (4)$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right) \quad (5)$$

IV.1.2 L'ensemble Isotherme-Isobare (N,p,T)

Contrairement aux deux cas précédents, on se place cette fois à volume variable, dans un ensemble de systèmes qui possèdent tous des parois flexibles et conduisant la chaleur. La fonction de partition Δ de cet ensemble s'écrit en fonction de la fonction de partition Ω de l'ensemble microcanonique :

$$\Delta(N, p, T) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-E/kT} e^{-pV/kT} \quad (6)$$

Les expressions qui en découlent pour l'énergie libre de Gibbs G , l'entropie S et le potentiel chimique μ ressemblent beaucoup à celles que l'on a pour l'ensemble grand canonique :

$$G = -\beta \ln \Delta \quad (7)$$

$$S = k \ln \Delta + \beta \frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \quad (8)$$

$$\mu = -\beta \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right) \quad (9)$$

A ces formules se rajoute celle décrivant le volume dans l'ensemble, et qui se substitue à celle qui décrivait l'évolution de la pression dans l'ensemble grand canonique :

$$V = -\beta \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial p} \right) \quad (10)$$

Il faut noter que cet ensemble est très utilisé en chimie puisqu'en général les réactions chimiques ont lieu à pression constante.

IV.1.3 L'ensemble Canonique à Voltage Constant (N,V,T,Volt)

Les ensembles décrits précédemment ne peuvent être employés que dans le cas où les deux électrodes du supercondensateur modèle ont la même charge globale. Dès que leurs charges globales diffèrent, c'est-à-dire que l'on commence à parler d'anode et de cathode, alors il faut utiliser un nouvel ensemble thermodynamique, (N,V,T,Volt). Cet ensemble ressemble fort à l'ensemble canonique, mis à part qu'il est nécessaire de se placer à charge variable, ce qui revient à travailler à voltage constant. Une description plus précise de cet ensemble va suivre.

Soit un ensemble de A systèmes plongés dans un bain thermique à température T fixée. Chacun des systèmes est caractérisé par un volume V , et contient N particules. Les nombres N et V étant constants, le système global possède donc au total AN particules ainsi qu'un volume AV . Chaque système i ayant une énergie $E_i(N,V,Volt)$ il peut y avoir a_j systèmes avec une énergie E_j . De même, il peut y avoir a_j systèmes ayant une charge q_j . On cherche donc le nombre de distributions a_j respectant les trois contraintes suivantes :

$$\begin{cases} \sum_j a_j = A \\ \sum_j a_j E_j = E \\ \sum_j a_j q_j = Q \end{cases} \quad (11)$$

Cette distribution peut être obtenue de $w(a) = \frac{A!}{\prod_i a_i}$ manières. Pour une distribution particulière a , il y a $\frac{a_j}{A}$ systèmes dans l'état j . Soit P_j la probabilité qu'un système soit dans l'état j , alors P_j est la moyenne $\langle \frac{a_j}{A} \rangle$ prise sur toutes les distributions respectant les trois contraintes :

$$P_j = \frac{1}{A} \frac{\sum_a w(a) a_j(a)}{\sum_a w(a)} \quad (12)$$

La fonction $w(a)$ faisant partie des coefficients multinomiaux, elle affiche un pic en une valeur a^* , et est nulle ailleurs. a^* est ainsi la distribution la plus probable, celle qui maximise

$w(a)$ avec les contraintes. Pour trouver cette valeur, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange :

$$\frac{\partial}{\partial a_j} [\ln[w(a)] - \alpha \sum_i a_i - \beta \sum_i a_i E_i - \gamma \sum_i a_i q_i] = 0 \quad (13)$$

Si on utilise l'approximation de Stirling, avec laquelle on peut écrire $\frac{\partial}{\partial a_j} \ln[w(a)] = \ln[a_j] + 1$, alors on trouve $-(\ln[a_j^*] + 1) - \alpha - \beta E_j - \gamma q_j = 0$, ce qui donne :

$$a_j^* = e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j} \quad (14)$$

C'est la distribution la plus probable, en fonction de α, β, γ . Si on pose $Q = \sum_j e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j}$, on en déduit l'expression de P_j :

$$P_j = \frac{a_j^*}{A} = \frac{e^{-\alpha} e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j}}{\sum_j a_j^*} = \frac{e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j}}{Q} \quad (15)$$

Ceci nous donne accès à certaines grandeurs thermodynamique moyennes du système :

$$\langle E \rangle = \sum_j P_j E_j = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j}}{Q} \quad (16)$$

$$\langle p \rangle = \sum_j P_j p_j = \frac{\sum_j \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right) e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j}}{Q} \quad (17)$$

$\langle E \rangle$ est l'énergie interne, $\langle p \rangle$ est la pression macroscopique à l'équilibre. Il reste donc à trouver β et γ , ce qui peut être fait en travaillant l'expression de la fonction $f = \ln(Q)$:

$$f = \ln(\sum_j e^{-\beta E_j} e^{-\gamma q_j}) \quad (18)$$

$$df = \frac{\partial f}{\partial \beta} d\beta + \sum_j \frac{\partial f}{\partial E_i} dE_i + \frac{\partial f}{\partial \gamma} d\gamma + \sum_j \frac{\partial f}{\partial q_i} dq_i \quad (19)$$

$$df = -\langle E \rangle d\beta - \beta \sum_j P_j dE_i - \langle Q \rangle d\gamma - \gamma \sum_j P_j dq_i \quad (20)$$

La pression à l'état j étant $P_j = -\frac{\partial E}{\partial V}$, on peut écrire $-\langle P_j \rangle dV = d\langle E \rangle = \sum_j P_j dE_j$. L'énergie E correspondant au produit de la charge q et du voltage $Volt$, on a :

$$dE = q dV_{olt} + V_{olt} dq = V_{olt} dq \quad (21)$$

$$\sum_j P_j dq_j = \sum_j P_j \frac{dE_j}{V_{olt}} = \frac{1}{V_{olt}} (-\langle p_j \rangle dV) \quad (22)$$

On obtient donc finalement :

$$df = -\langle E \rangle d\beta - \beta(-\langle P_j \rangle dV) - \langle Q \rangle d\gamma - \gamma \left(\frac{1}{\text{voltage}} (-\langle p_j \rangle dV) \right) \quad (23)$$

$$df = -\langle E \rangle d\beta - \langle Q \rangle d\gamma - \left(\beta + \frac{\gamma}{\text{voltage}} \right) \langle P_j \rangle dV \quad (24)$$

$$d(f + \beta \langle E \rangle + \gamma \langle Q \rangle) = \beta d\langle E \rangle + \gamma d\langle Q \rangle + \left(\beta + \frac{\gamma}{\text{voltage}} \right) \langle P_j \rangle dV \quad (25)$$

La relation fondamentale de la thermodynamique s'écrit $dE = TdS - pdV$ si le volume est le seul paramètre externe. Dans le cas où d'autres variables externes que le volume peuvent varier, et où le nombre de particules reste inchangé, alors cette relation devient : $dE = TdS - \sum_i X_i dx_i$. Les variables X_i sont les forces généralisées correspondant aux variables externes x_i . Nous avons donc dans notre ensemble : $dE = TdS - pdV - \text{Voltage} dq_i$, ce qui fournit la formule de l'entropie :

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV + \frac{\text{Voltage}}{T} dq_i \quad (26)$$

Il nous faut donc résoudre le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \frac{1}{T} dE = \beta d\langle E \rangle \\ \frac{p}{T} dV = \left(\beta + \frac{\gamma}{\text{voltage}} \right) \langle P_j \rangle dV \\ \frac{\text{Voltage}}{T} dq_i = \gamma d\langle Q \rangle \end{cases} \quad (27)$$

Ceci établit :

$$\begin{cases} \beta = \frac{\text{cste}'}{T} = \frac{1}{kT} \\ \gamma = \frac{\text{Voltage}}{T} \text{cste} \end{cases} \quad (28)$$

Pour que γ soit sans dimension, l'unité de sa constante doit donc être $\frac{[\text{température}]}{[\text{voltage}]} = K.C.J^{-1}$. Nous savons que l'unité de β est $K.J^{-1}$, et que le

Coulomb est l'unité de la charge élémentaire (A.s). Nous pouvons donc écrire que l'unité de la constante est celle de $\frac{[e]}{[\beta]}$. On peut donc écrire $\gamma = e \beta^{-1} \frac{\text{Voltage}}{T} = e k_B \text{Voltage}$. La

probabilité d'acceptation affectée à l'algorithme Monte Carlo sera donc :

$$P_{acc} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-\Delta U - e k_B^2 T \text{Voltage} q_{vol}}{k_B T} \right) \right] \quad (29)$$

IV.1.4 Monte Carlo

Les méthodes Monte Carlo, basées sur l'utilisation de nombres aléatoires, permettent l'estimation de grandeurs physiques par des formules statistiques sous forme d'intégrales multidimensionnelles. Elles sont utilisées dans de très nombreux domaines : l'économie, la physique nucléaire, l'analyse des risques, le contrôle du trafic... Elles évaluent très bien les intégrales multidimensionnelles comprenant des conditions limites compliquées, et donc permettent de modéliser des systèmes très complexes possédant quelques centaines à quelques milliers d'atomes.

En pratique, il est impossible de calculer directement la fonction de partition de l'ensemble canonique. Nous sommes cependant capable de calculer la moyenne canonique d'une grandeur physique $A(r^N)$, en fonction de la densité de probabilité de l'espace des configurations à trois degrés de liberté ρ_{NVT} :

$$\rho_{NVT}(r^N) = \frac{e^{-\beta U(r^N)}}{Z} \quad (30)$$

$$\langle A(r^N) \rangle_{NVT} = \int \dots \int A(r^N) \rho_{NVT}(r^N) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\{r^N\}_i) \rho(\{r^N\}_i) \quad (31)$$

Pour obtenir $\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\{r^N\}_i)$, il faut générer les configurations $\{r^N\}_i$. La distribution de ces états i doit être faite selon la densité de probabilité ρ_{NVT} . On génère donc une séquence aléatoire d'états accessibles, appelée chaîne de Markov (Figure 25), dans laquelle chaque état ne dépend explicitement que de l'état précédent, et appartient à un ensemble fini d'états. Les états se succèdent dans un ordre qui n'a aucun sens physique. Il faut trouver une méthode de générer aléatoirement ces états pour qu'à l'équilibre ils aient tous été produits avec la bonne probabilité. La chaîne est dite irréductible ou ergodique si chaque état peut être atteint à l'aide d'un autre état quelconque.

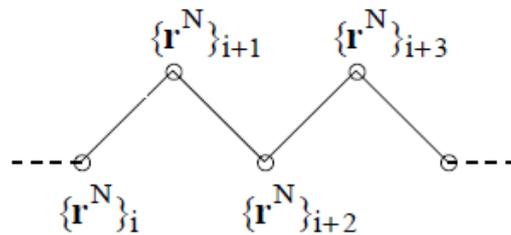


Figure 25 : Schéma explicatif d'une chaîne de Markov.

Pour un système de N particules, calculer $\langle A \rangle$ implique la construction d'une matrice de transition π de très grande taille, stochastique et ergodique. Ses éléments sont inconnus, à l'inverse de la distribution limite de la chaîne de Markov (Figure 26), qui est un vecteur dont les éléments ρ_i sont donnés par la densité de probabilité de l'ensemble canonique : $\rho_i = \rho_{NVT}(\{r^N\}_i)$. On se servira de cette matrice π pour générer une chaîne de Markov.

La matrice de transition π donne les probabilités de transition d'une configuration i à une configuration j . Elle est stochastique, ce qui veut dire que si l'on est dans l'état i alors la probabilité d'accéder à un état j est de 1 : $\sum_j \pi_{ij} = 1$. De plus, le nombre de déplacements acceptés à partir de l'état i , doit être exactement égal au nombre de déplacements conduisant à i , à partir de tous les autres états j : $\rho_i \sum_j \pi_{ij} = \sum_j \rho_j \pi_{ji}$.

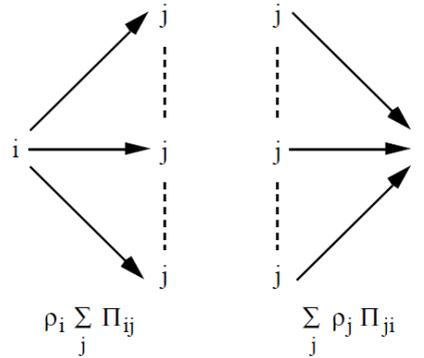


Figure 26 : Schématisation d'une chaîne de Markov ergodique.

Ceci implique que la chaîne de Markov soit ergodique, et évite que la matrice π ne détruise l'équilibre lorsqu'il est établi. Enfin, on impose qu'à l'équilibre le nombre moyen de déplacements accepté à partir de l'état i vers un état j est exactement égal au nombre moyen de déplacements inverses : $\rho_i \pi_{ij} = \rho_j \pi_{ji}$. C'est une condition de micro-réversibilité, qui garantit que la probabilité de passage de i à j soit aussi celle de passer de j à i , ce qui évite de rester piégé dans une région de l'espace des configurations.

La procédure est la suivante : tout d'abord on exécute un déplacement aléatoire test passant d'un état i à un état j . L'élément correspondant de la matrice de base de la chaîne de Markov est noté α_{ij} . Il faut ensuite décider d'accepter ou non ce déplacement test ; notons P_{ij} la probabilité d'acceptation : $\pi_{ij} = \alpha_{ij} P_{ij}$. Pour ne pas favoriser de sens de déplacement, on choisit la matrice α symétrique. La condition de micro-réversibilité peut ainsi se réécrire indépendamment de la fonction de partition Z :

$$\frac{P_{ij}}{P_{ji}} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-\beta(U_j - U_i)} \quad (32)$$

L'algorithme de Métropolis (Figure 27) indique comment les tests sont réalisés en pratique. Il suffit de calculer la différence d'énergie $\Delta U = U_j - U_i$ du système entre son nouvel état j et son ancien état i . Si $\Delta U \leq 0$, c'est-à-dire si le nouvel état permet de faire baisser l'énergie du système, le rapprochant ainsi de l'équilibre, alors $P_{ij} = 1$ et on accepte toujours la proposition. Si $\Delta U > 0$, alors $\rho_j < \rho_i$ et la tentative est acceptée avec la probabilité :

$$P_{ij} = \frac{\rho_j}{\rho_i} = e^{-\beta \Delta U} \quad (33)$$

On tire un nombre aléatoire η compris entre 0 et 1 ; la probabilité que $\eta \leq P_{ij}$ vaut alors P_{ij} . Il suffit alors d'accepter la proposition si $\eta \leq P_{ij}$, et de refuser sinon.

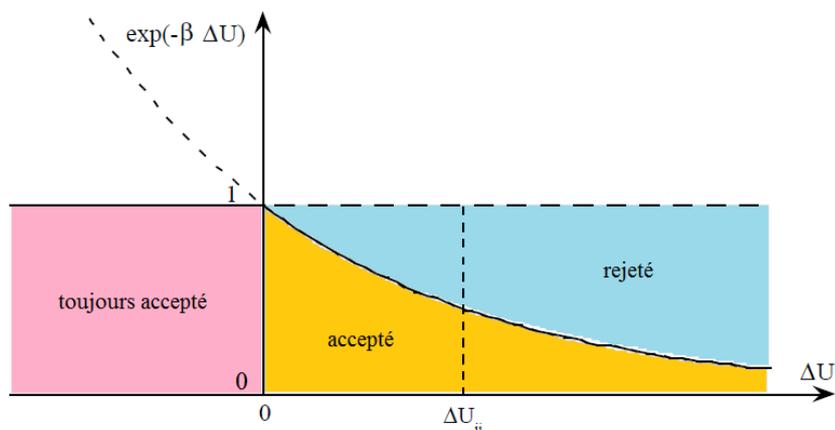


Figure 27 : Principe du test de Métropolis pour une simulation Monte Carlo dans l'ensemble canonique.

Prenons l'exemple où la proposition est un déplacement atomique, d'une amplitude maximale d_{max} , et cherchons la matrice de base α . Alors le passage de l'ancienne configuration $\{r^N\}_i$ à la nouvelle configuration $\{r^N\}_j$ est décrit à l'aide d'un nombre aléatoire η compris entre 0 et 1 :

$$\begin{cases} x_j = x_i + (2\eta - 1)d_{max} \\ y_j = y_i + (2\eta - 1)d_{max} \\ z_j = z_i + (2\eta - 1)d_{max} \end{cases} \quad (34)$$

Comme le déplacement inverse est de même probabilité, α bien est symétrique. L'échantillonnage devant être efficace, le choix de d_{max} est crucial. Si sa valeur est trop petite, on aura U_j très proche de U_i et la nouvelle configuration sera presque toujours acceptée. A l'inverse, si le déplacement maximal est trop grand, la différence entre les deux énergies sera importante d'où une valeur de P_{ij} proche de zéro, impliquant un rejet quasi continu du test, et donc un gain des calculs en lenteur. L'idéal serait d'obtenir 50% d'acceptation.

Tout ceci peut être résumé de la manière suivante. Les méthodes Monte Carlo appliquées à la simulation moléculaire impliquent presque toujours une chaîne de Markov : On génère une séquence aléatoire d'états accessibles dans l'espace des configurations du système. A partir d'une configuration existante donnée, on obtient une nouvelle configuration caractérisée par une probabilité de transition bien définie. L'algorithme consiste à perturber la configuration initiale (déplacement atomique, changement de nature chimique, ajout ou retrait d'un atome, rotation d'une molécule, relaxation globale de la structure, ...) puis à tester la nouvelle configuration avec l'algorithme de Métropolis, lequel est basé sur le rapport des probabilités entre la nouvelle et l'ancienne configuration. On échantillonne l'espace des phases en

privilégiant les régions où le facteur de Boltzmann ($e^{-\beta U}$), c'est-à-dire la densité de probabilité de l'ensemble canonique dans cet espace, est le plus élevé (algorithme de Métropolis). La probabilité d'une configuration particulière d'énergie potentielle U_i est alors proportionnelle à $e^{-\beta U_i}$, autrement dit l'acceptation d'une configuration de la chaîne de Markov est pondérée par une fréquence proportionnelle au facteur de Boltzmann. Une propriété d'équilibre est alors obtenue comme une moyenne simple sur les configurations acceptées. Ce processus est répété plusieurs fois, et permet le calcul accumulé de sommes et de moyennes. Il existe beaucoup de types de perturbations, dont la sélection de base pour l'algorithme dépend du choix de l'ensemble. La plupart des simulations Monte Carlo se font à température constante. Si l'ensemble possède seulement des atomes on réalisera des déplacements tests, auxquels on ajoutera des tests de rotation si l'ensemble possède des molécules. Les ensembles isobariques nécessitent des tests de changement de volume, tandis que les ensembles grand-canoniques se voient affectés des tests d'insertion et de retrait d'un atome ou d'une molécule.

Dans le cas où l'on travaille à voltage constant, donc dans l'ensemble (N,V,T,Volt), alors les électrodes sont initialement globalement chargées $\pm \delta \rho_{max}$. Deux types de propositions sont soumises lors de l'algorithme Monte Carlo. La première, canonique, consiste de manière classique à permettre à un ion de se déplacer dans la boîte de simulation. La probabilité d'acceptation utilisée dans la simulation est :

$$P_{acc} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-\Delta U - \rho V Volt}{k_B T} \right) \right] \quad (35)$$

Dans cette expression, V est le volume de la boîte, Volt la valeur du voltage, ΔU la différence d'énergie dans le système avant et après la proposition, et ρ est la dernière valeur acceptée de la charge globale absolue des électrodes. Le terme ΔU prend bien sûr en compte l'énergie électrostatique et chimique. La seconde étape est une étape de polarisation. Elle consiste à tirer un nombre aléatoire entre 0 et 1, puis à en déduire la nouvelle valeur de la charge globale absolue dans les électrodes : $\rho = \eta \rho_{max}$. A partir de là, il faut rectifier la charge globale de l'anode ($\rho_{An} - \rho$ par exemple) et de la cathode ($\rho_{Ca} + \rho$ par exemple). Une fois la charge globale de la matrice carbonée fixée, les nouvelles charges q_i portées par chacun des atomes i sont fournies par la méthode des Liaisons Fortes. La probabilité d'acceptation est cette fois décrite par :

$$P_{acc} = \min \left[1, \exp \left(\frac{-\Delta U - \Delta \rho V Volt}{k_B T} \right) \right] \quad (36)$$

ΔU reste la différence d'énergie dans le système avant et après la proposition, mais ici elle n'incorpore pas la chimie des atomes. $\Delta \rho$ est la différence entre la nouvelle et l'ancienne charge globale absolue affectée aux électrodes. Une procédure-type comprendra une dizaine de propositions canonique pour l'ensemble des ions de la boîte de simulation, suivies d'une proposition de polarisation des électrodes, et enfin de la procédure auto-cohérente pour ajuster les charges du système.

A cela peuvent être ajoutées des tests de vieillissement des électrodes si les atomes sont autorisés à se déplacer en plus des ions, puisque les déformations éventuelles des électrodes seraient ainsi observables.

IV.2 Description des diverses interactions

IV.2.1 Interactions entre atomes de carbone

IV.2.1.1 Liaisons Fortes

Les interactions entre atomes de carbone sont prises en compte par la méthode des Liaisons Fortes, que nous allons détailler brièvement. R. Mulliken fut le premier à entrevoir le concept d'orbitale moléculaire en 1928. La méthode LCAO, permettant d'écrire une orbitale moléculaire comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques, fut ensuite introduite par B.N. Finklestein et G.E. Horowitz (48), tandis que F. Bloch développa la méthode de LCAO pour les solides. Ces méthodes sont souvent appliquées à des matériaux cristallins, mais peuvent aussi fonctionner avec des matériaux non cristallins puisqu'il est possible que les positions atomiques soient spécifiées arbitrairement. Cependant, en raison du très grand nombre d'intégrales qui doivent être numérisées, il est préférable d'utiliser une méthode plus simple pour approximer la structure de bande électronique, proposée par J.C. Slater and G.F. Koster en 1954 : l'approximation des Liaisons Fortes (Tight-Binding). Ce modèle permet de décrire de manière approchée la structure électronique d'un système, et peut être directement déduite de manière rigoureuse de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) (49) (50). On l'utilise souvent pour des calculs de la structure de bandes électronique. L'approximation des Liaisons Fortes comble le vide qui existe entre les Premiers Principes, qui ne peuvent pas décrire les systèmes trop inhomogènes, et l'approche phénoménologique, pour laquelle il est difficile d'évaluer la transférabilité d'un potentiel qu'on a ajusté pour une propriété donnée. L'avantage est que la méthode des Liaisons Fortes utilise des paramètres qui ont un sens physique, et que le calcul est fait dans l'espace réel.

La structure électronique d'un système est décrite par son Hamiltonien. La méthode consiste à dire que chaque électron se déplace dans le champ moyen des autres électrons et des noyaux (51), c'est-à-dire que chaque état délocalisé à un électron $\psi(r)$ peut s'écrire comme la superposition ou combinaison linéaire des orbitales atomique $\phi_\lambda(r - n) = |n, \lambda\rangle$, où λ est l'orbitale au site n : $\psi(r) = \sum_{n,\lambda} a_n^\lambda |n, \lambda\rangle$. De même, si l'on note r la position de l'électron et r_i celle de l'atome i , alors la somme des potentiels affectés à chacun des sites i donne le potentiel $V(r) = \sum_{i=1}^N V(r - r_i) = \sum_{i=1}^N V_i$ subi par chaque électron. Ainsi, l'Hamiltonien s'écrit comme un terme d'énergie cinétique E_c , auquel on rajoute l'expression du potentiel effectif, formule qui peut être remaniée en utilisant l'opérateur projection $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$:

$$H = \sum_{n,m,\lambda,\mu} |n, \lambda\rangle\langle n, \lambda| H |m, \mu\rangle\langle m, \mu| = \sum_{n,m,\lambda,\mu} |n, \lambda\rangle\langle n, \lambda| (E_c + \sum_{i=1}^N V_i) |m, \mu\rangle\langle m, \mu| \quad (37)$$

$$H = \sum_{n,m} |n, \lambda\rangle (\varepsilon_0^\lambda + \alpha^\lambda) \langle n, \lambda| + \sum_{n,m,\lambda,\mu} |n, \lambda\rangle \beta_{n,m}^{\lambda,\mu} \langle m, \mu| \quad (38)$$

Dans cette expression, ε_0^λ est l'énergie atomique de l'orbitale λ au site n . Les paramètres de champ cristallin $\alpha^\lambda = \langle n, \lambda | \sum_{i \neq n}^N V_i | n, \lambda \rangle$ ont pour seul rôle de décaler les niveaux atomiques, ils ne seront pas pris en compte par la suite. Les paramètres $\beta_{n,m}^{\lambda,\mu} (= \langle n, \lambda | V_m | m, \mu \rangle)$ sont les intégrales de saut, appelées ainsi car elles représentent la probabilité que l'attraction d'un noyau voisin fasse sauter un électron d'un site à un autre, ce qui ne dépend que de la distance séparant les deux sites n et m ainsi que de la nature des orbitales. Les valeurs des intégrales de saut sont très rapidement amorties avec cette distance. La configuration de valence du carbone étant $2s^2 2p^2$, λ peut ici prendre quatre valeurs parmi les orbitales s , p_x , p_y et p_z . Pour des électrons de valence sp , les coefficients $\beta_{n,m}^{\lambda,\mu}$ s'expriment facilement en fonction des paramètres de Slater $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ et $pp\pi$ (Figure 28), qui dépendent uniquement de la nature de la liaison et de la symétrie des orbitales en plus de la distance (52) (Tableau 3).

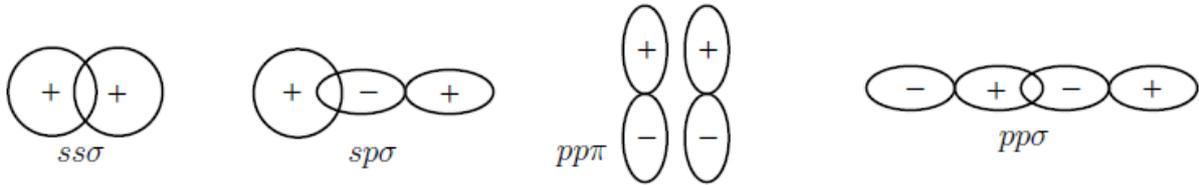


Figure 28 : Schématisation des intégrales de saut pour les orbitales atomiques de types s et p.

| s et s | s et p_x | p_x et p_x | p_x et p_y | p_x et p_z |
|---------------|------------------------------|---|---|---|
| $ss\sigma$ | $l.sp\sigma$ | $l^2.pp\sigma + (1-l^2)pp\pi$ | $l.m.pp\sigma - l.m.pp\pi$ | $l.n.pp\sigma - l.n.pp\pi$ |

Tableau 3 : Valeur des intégrales de saut en fonction des recouvrements des orbitales et des cosinus directeurs l, m, n du vecteur joignant deux atomes

Le modèle est donc caractérisé par une matrice diagonale $\bar{\varepsilon}$ (4x4) qui contient les niveaux d'énergies atomiques, et par une matrice $\bar{\beta}_{\lambda,\mu}$ regroupant les intégrales de saut permettant aux électrons de se déplacer d'un atome à un autre, sachant que seules les distances entre plus proches voisins sont prises en compte. La matrice de l'Hamiltonien est donc formée de blocs (4x4), chaque bloc décrivant un site particulier de la structure :

$$H = \begin{bmatrix} \bar{\varepsilon} & \bar{\beta} & 0 & 0 \\ \bar{\beta} & \bar{\varepsilon} & 0 & \bar{\beta} \\ 0 & 0 & \bar{\varepsilon} & 0 \\ 0 & \bar{\beta} & 0 & \bar{\varepsilon} \end{bmatrix} \quad (39)$$

L'avantage de la méthode est que la densité d'état électronique peut être calculée dans l'espace réel et sans diagonaliser H , même dans le cas où la bande est dégénérée, et sans utiliser le théorème de Bloch. Elle peut ainsi permettre de traiter des défauts et des solides non cristallins.

IV.2.1.2 LDOS

Si on note $n(E)$ la densité d'états par unité d'énergie, alors $n(E)dE = \sum_n \delta(E - E_n) dE$ est le nombre d'états compris entre les énergies E et $E+dE$. En faisant intervenir la variable complexe $z = E + i\varepsilon$, on peut utiliser la fonction de Green $G(z) = \sum_n \frac{|n\rangle\langle n|}{z - E_n} = \frac{1}{z - H}$, et ainsi réécrire l'expression de la densité sous la forme $n(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im Tr } G(z)$, où la trace porte sur l'ensemble des états propres du système. La densité d'état locale $n_i(E)$ au site i , notée LDOS, est calculée comme la moyenne sur toutes les orbitales λ de toutes les densités d'états locales $n_{i\lambda}(E)$ d'un atome i pour une orbitale λ . Les diverses $n_{i\lambda}(E)$ sont accessibles en utilisant l'élément de matrice $G_{ii,\lambda\lambda}(z) = \langle i, \lambda | G(z) | i, \lambda \rangle$ de la fonction de Green :

$$n_{i\lambda}(E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \text{Im } G_{ii,\lambda\lambda}(E + i\varepsilon) \quad (40)$$

Pour résumer, calculer une densité d'état locale est possible par le biais de la fonction de Green, et pour obtenir cette dernière il faut inverser $(z-H)$. Ceci peut se trouver réalisé via l'algorithme récursif de Lanczos (53), qui consiste à réécrire l'Hamiltonien dans une base $|n\rangle$ où il serait sous forme tridiagonale :

$$H = \begin{bmatrix} a_1 & b_1 & 0 & \dots \\ b_1 & a_2 & b_2 & \dots \\ 0 & b_2 & a_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (41)$$

Donc si l'on note $a_n = \langle n | H | n \rangle$ et $b_n = \langle n+1 | H | n \rangle$, alors on peut écrire $H = \sum_n |n\rangle a_n \langle n| + \sum_n |n\rangle b_n \langle n+1| + \sum_n |n\rangle b_{n-1} \langle n-1|$. On définit la fonction de Green $G(z) = (z - H)^{-1}$ qui s'écrit sous la forme :

$$G(z) = \begin{bmatrix} z - a_1 & -b_1 & 0 & \dots \\ -b_1 & z - a_2 & -b_2 & \dots \\ 0 & -b_2 & z - a_3 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}^{-1} \quad (42)$$

Si l'on choisit le premier vecteur de cette nouvelle base comme étant l'orbitale atomique λ au site 1 ($|1\rangle = |1, \lambda\rangle$), la projection de cette matrice sur cette orbitale, notée $G_{11,\lambda\lambda}$, peut être

calculée en utilisant la formule de récursion $D_i = (z - a_{i+1})D_{i+1} - b_{i+1}^2 D_{i+2}$, D_i étant le déterminant de la matrice sans les i premières lignes et colonnes :

$$G_{11,\lambda\lambda} = \frac{1}{z - a_1^{i\lambda} - \frac{b_1^{i\lambda^2}}{z - a_2^{i\lambda} - \frac{b_2^{i\lambda^2}}{\dots}}} \quad (43)$$

Cette forme est celle d'une fraction continue (54). Il reste à calculer ces coefficients, ce qui est fait par le passage de l'ancienne base $|n\rangle$ à la nouvelle base non normée $|n\rangle$, sachant que $|1\rangle = |1, \lambda\rangle$. Cela se fait par la relation $|n+1\rangle = H|n\rangle - a_n|n\rangle - b_{n-1}^2|n-1\rangle$. Ainsi, une fois la matrice de l'Hamiltonien mise sous forme tridiagonale, les coefficients $a_n^{i\lambda}$ et $b_n^{i\lambda}$ qui remplissent la matrice doivent être insérés dans l'expression de la fraction continue, ce qui donne directement accès à la densité d'états locale. Dans le cas d'un solide infini, la bande ne présente pas de gap et les coefficients finissent par converger vers des valeurs a_∞ et b_∞ . On utilise alors un prolongement constant $\Gamma(z) = 1/(z - a_\infty - b_\infty^2 \Gamma(z))$ pour terminer la fraction continue. Ce prolongement s'écrit : $\Gamma(z) = (z - a_\infty - \sqrt{(z - a_\infty)^2 - 4b_\infty^2})/2b_\infty^2$. Les coefficients a_∞ et b_∞ sont ainsi reliés aux bornes inférieure $a_\infty - 2b_\infty$ et supérieure $a_\infty + 2b_\infty$ de l'intervalle de définition de la densité d'état. La fraction continue peut donc être réécrite :

$$G_{ii,\lambda\lambda} = \frac{1}{z - a_1^{i\lambda} - \frac{b_1^{i\lambda^2}}{z - a_2^{i\lambda} - \frac{b_2^{i\lambda^2}}{\dots}} \frac{1}{z - a_\infty - b_\infty^2 \Gamma(z)}} \quad (44)$$

Si on n'utilise pas de prolongement constant, c'est-à-dire si la fraction continue s'arrête à un étage donné, alors la LDOS sera représentée comme une suite de pics delta (Figure 29)

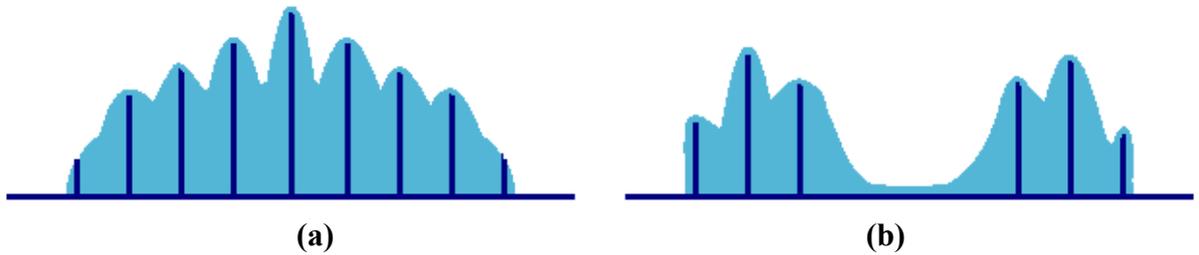


Figure 29 : Schématisation de la LDOS (bleu clair) d'une structure sans gap (a), obtenue après élargissement des pics delta (bleu foncé) par le prolongement constant ; même chose pour une structure avec gap (b).

Il faut noter que dans le cas où la densité d'états électronique comporte un gap, comme celle du diamant, ou un pseudo-gap, comme celle du graphène, appliquer un prolongement constant

revient à élargir les pics de manière non physique dans la courbe de densité d'états. Les coefficients ne convergent plus vers des valeurs a_∞ et b_∞ ; ils oscillent autour d'elles (Figure 30). Cependant, comme les caractéristiques de la densité d'états (bords de bande, ...) et les quantités intégrées (remplissage, énergies, charges, ...) sont conservées (Figure 33), c'est cette méthode qu'on emploiera. Il est possible d'obtenir de meilleures courbes de densité, mais au prix d'une complexité du traitement (55).

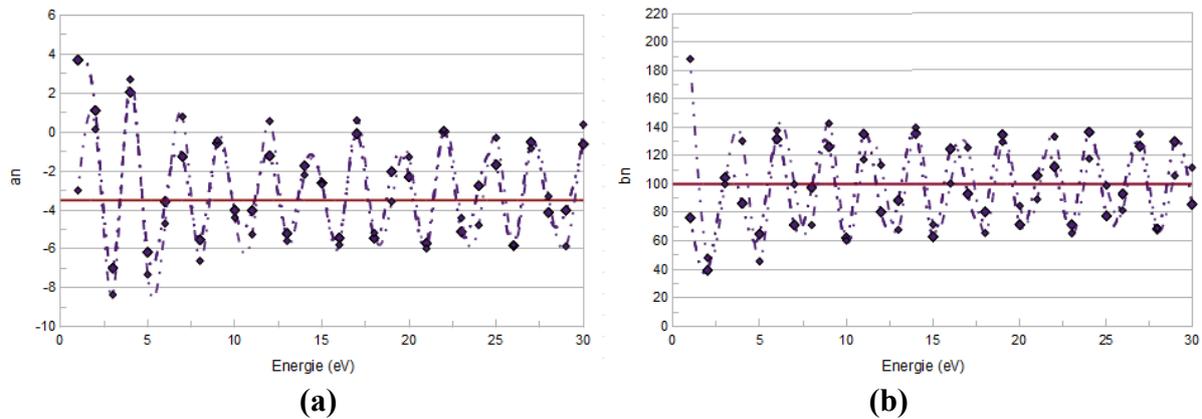


Figure 30 : Coefficients a_n (a) et b_n (b) de la fraction continue à 30 étages pour un atome de volume de la structure diamant, ainsi que les valeurs a_∞ et b_∞ qui en sont déduites (traits rouges).

La densité d'états sera d'autant plus précise que le nombre d'étages de la fraction continue sera élevé. En effet, les coefficients sont liés à ses moments μ_p , tels que $\mu_p = \int E^p n(E) dE$. Ainsi, la norme de la densité est donnée par μ_0 , le centre de gravité de la bande par μ_1 , sa largeur moyenne par μ_2 , son asymétrie par μ_3 , ou encore l'éventuelle monomodalité ou bimodalité de la densité est indiquée par μ_4 . Leur valeur est obtenue par la somme de tous les chemins fermés de p sauts, partant d'un site n et y revenant. Sauter sur un même site fait intervenir le paramètre diagonal ε , tandis que sauter d'un site à un autre implique le paramètre non diagonal β (Figure 31). La connaissance des moments est donc une autre approche possible pour déterminer la densité d'état électronique.

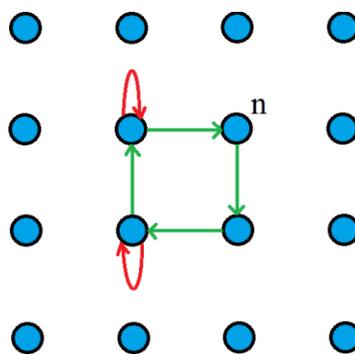


Figure 31 : Schéma explicatif du calcul des moments pour un site n , dans une structure cristallographique, avec les coefficients ε en rouge et les coefficients β en vert.

Le changement de base utilisé pour tridiagonaliser l'Hamiltonien revient à projeter la structure cristallographique tridimensionnelle sur une chaîne linéaire semi-infinie. Dans ce cas, le saut sur place sur le pseudo-atome i implique maintenant le coefficient a_i , et celui vers un proche voisin dans la chaîne le coefficient b_i (Figure 32).

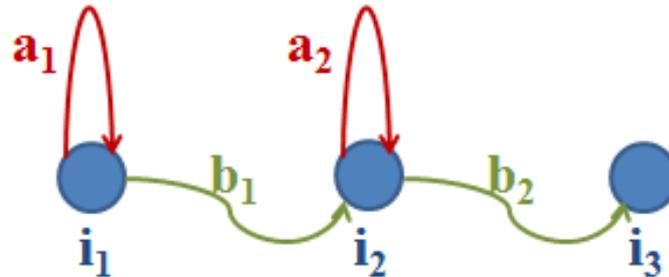


Figure 32 : Schéma explicatif de la relation entre moments et coefficients pour une chaîne linéaire.

La trace étant invariante par changement de base, la valeur des premiers moments peut alors facilement être calculée, permettant d'obtenir des relations entre les coefficients a_n , b_n et les moments :

$$\begin{aligned}
 \mu_0 &= 1 \\
 \mu_1 &= a_1 \\
 \mu_2 &= a_1^2 + b_1^2 \\
 \mu_3 &= a_1^3 + 2a_1b_1^2 + a_2b_1^2 \\
 \mu_4 &= a_1^4 + 2a_1a_2b_1^2 + b_1^4 + 3a_1^2b_1^2 + b_1^2b_2^2 + a_2^2b_1^2 \\
 &\dots
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

Chaque étage de la fraction continue donnant accès à deux moments exacts supplémentaires, il est important de noter que plus la fraction continue aura d'étages, c'est-à-dire plus le nombre de moments connu sera grand, alors en retour plus la LDOS sera précise (Figure 33a). Ainsi, si l'on cherche à obtenir des détails sur la structure électronique, il nous faudra prendre en compte un nombre élevé de coefficients pour la fraction continue, et donc un nombre élevé de moments. Mais si l'on souhaite utiliser ces LDOS pour accéder à l'énergie, et donc à un potentiel interatomique permettant de relaxer le système, il faut privilégier la simplicité en réduisant le nombre d'étages et de moments, rendant les temps de simulation moins lourds, au détriment évidemment de la précision sur la structure électronique.

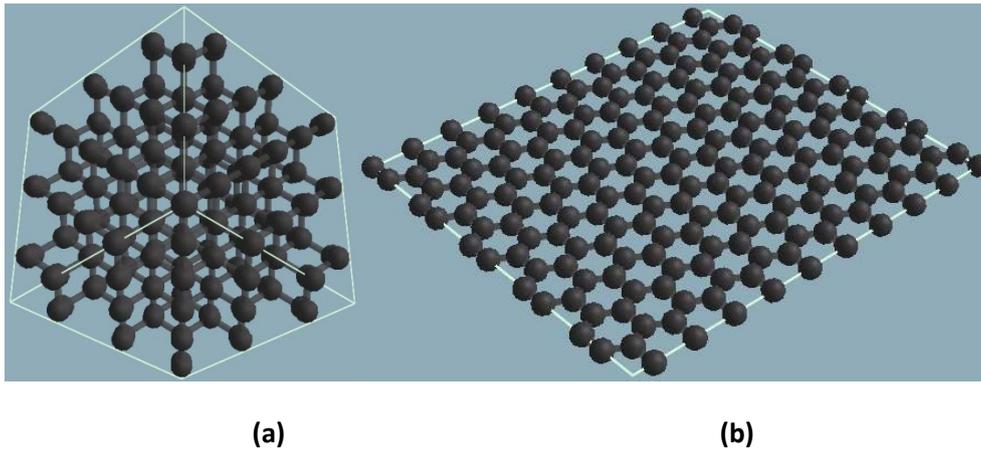


Figure 33 : Structure du diamant (a) et du graphène (b)

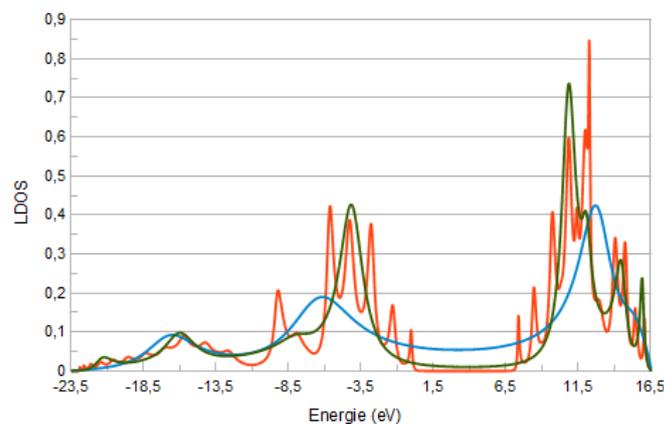


Figure 34 : LDOS du diamant pour un atome de volume, obtenue avec une fraction continue de 2 étages (bleu), 5 étages (vert) ou 30 étages (orange).

Les figures suivantes montrent l'évolution de la densité d'états électroniques lorsque l'on passe de l'hybridation sp_3 qui est celle du diamant volume (Figure 35), à celle sp_2 qui est celle d'un plan de graphène (Figure 37), via l'hybridation intermédiaire de la surface (111) du diamant (Figure 36). Les paramètres de Slater utilisés (table 4) sont ceux ajustés sur la structure de bandes du diamant pour les systèmes 3D (volume et surface) et à celle du graphène pour le système 2D. On constate que, dans le cas d'un atome de volume du diamant, la largeur de la bande sp_3 est d'environ 40eV. On note la présence d'un gap de 7eV. Le remplissage des orbitales comporte donc un palier dans la zone de gap. Lorsqu'on se place sur la surface (111) du diamant, on constate qu'en raison des liaisons coupées, la largeur apparente de la LDOS a légèrement diminué. On observe de plus des états au milieu de la zone de gap, laquelle a la même largeur qu'en volume. Cet état de surface est à moitié rempli puisqu'il ne contient qu'un électron dans la zone du gap. Enfin la LDOS d'un atome situé sur un plan de graphène possède un domaine de bande plus étroit. Le remplissage des orbitales se fait de façon uniforme en raison de l'absence de bande interdite, en bon accord avec les calculs *ab initio* pour le graphène.

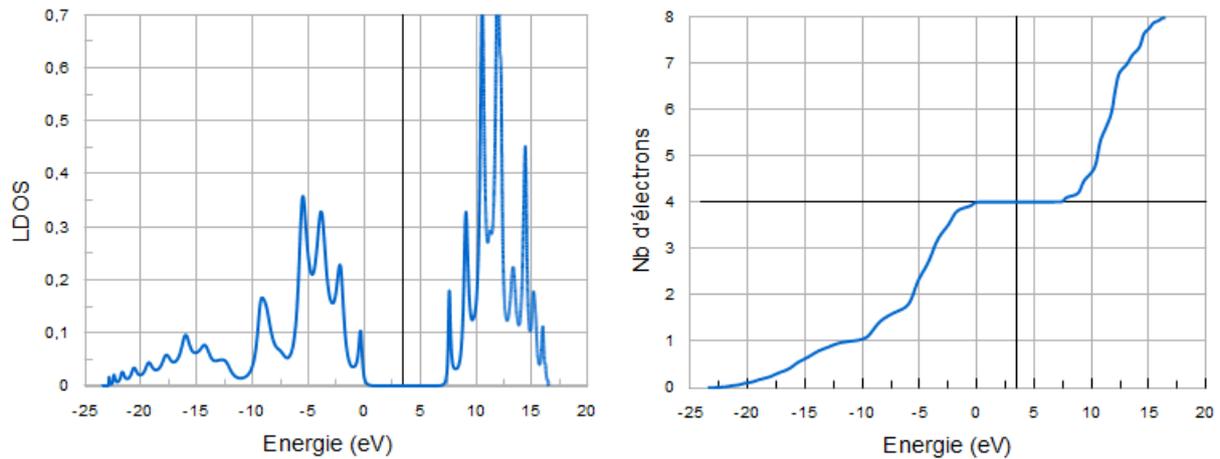


Figure 35 : LDOS d'un atome de volume de la structure diamant (Figure 33 b), avec des paramètres de Slater adaptés au diamant, et une fraction continue à 23 coefficients.

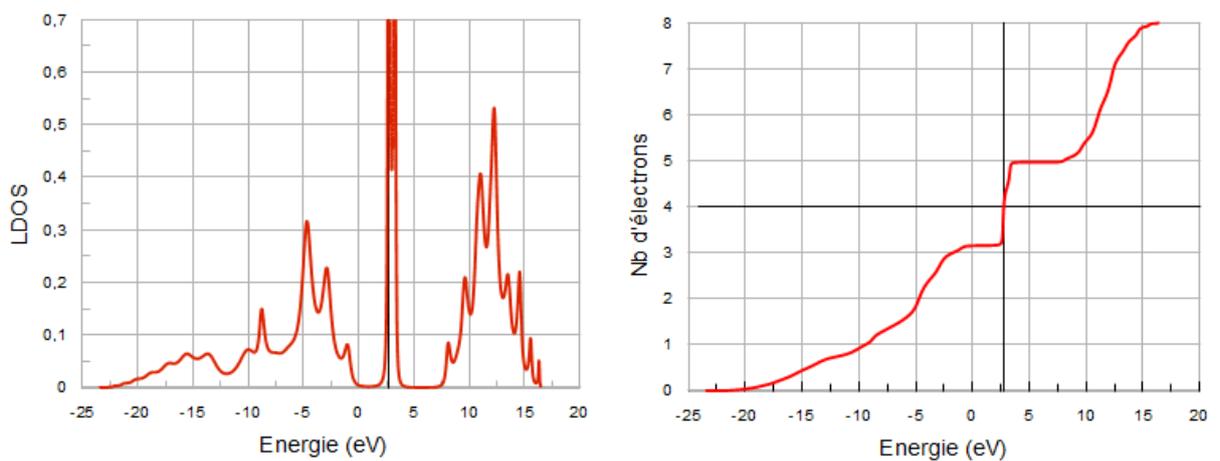


Figure 36 : LDOS d'un atome sur la surface (111) de la structure diamant, avec des paramètres de Slater adaptés au diamant, et une fraction continue à 23 coefficients.

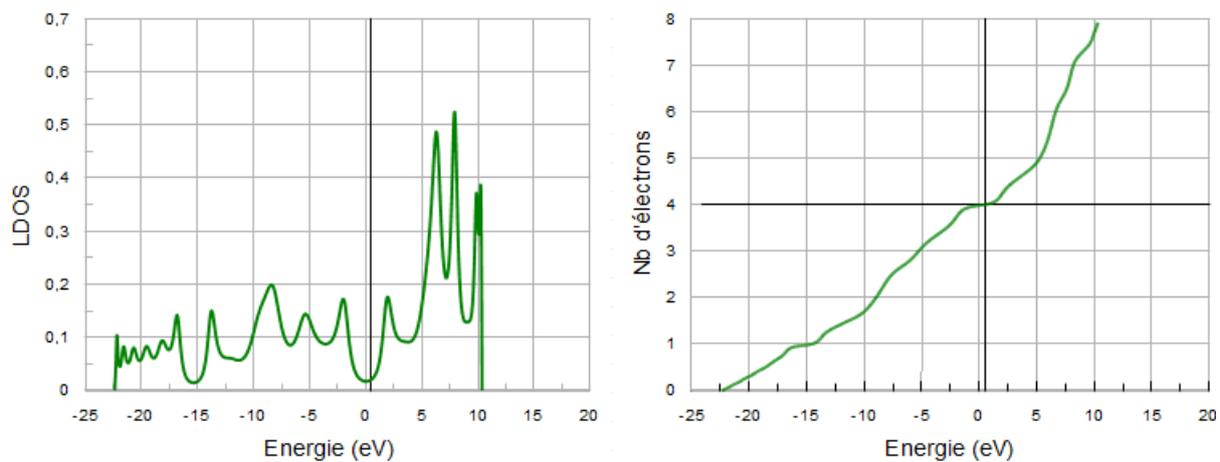


Figure 37 : LDOS d'un atome de la structure graphène, avec des paramètres de Slater adaptés au graphène, et une fraction continue à 23 coefficients.

Nous serons amenés à réaliser des relaxations des matrices carbonées. Aussi une loi géant l'évolution des paramètres de Slater d'un système constitué d'atomes de carbone en fonction de la distance inter atomique (56) sera utile. Ces paramètres sont calculés à partir des valeurs β_0 des paramètres pour la structure diamant : $\beta(r) = \beta_0 f(r)$, où $f(r)$ vaut :

$$f(r) = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \exp\left\{2\left[-\left(\frac{r}{2.87}\right)^{6.85} + \left(\frac{r_0}{2.87}\right)^{6.85}\right]\right\} \quad (46)$$

Dans cette loi, dont la forme suit celle définie par (57), $f(r)$ représente la fonction qui fournit les paramètres de Slater $\beta(r)$ dépendant de la distance r entre premiers voisins pour des atomes de carbone (Figure 38). La valeur de r_0 est celle du diamant (1.54Å).

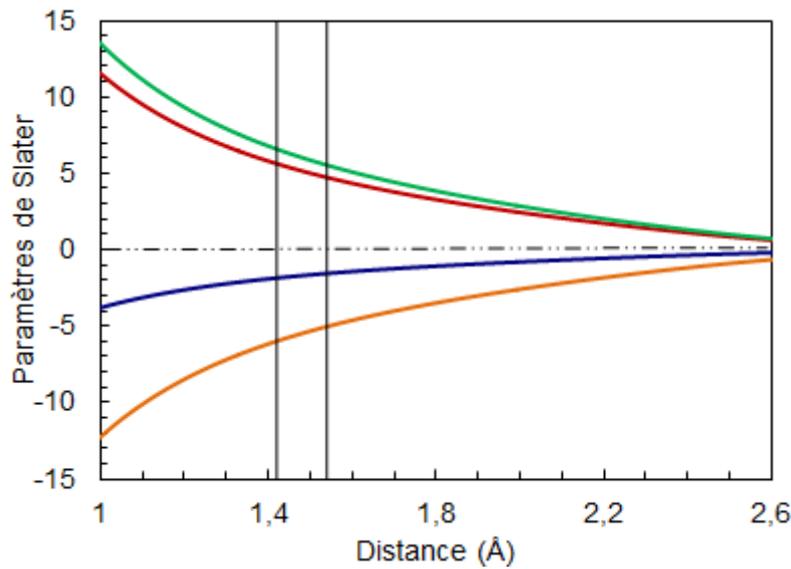


Figure 38 : Valeurs des paramètres de Slater des liaisons C-C en fonction de la distance : $ss\sigma$ (orange), $sp\sigma$ (vert), $pp\sigma$ (rouge) et $pp\pi$ (bleu).

Notons qu'il est possible de comparer pour le graphène les valeurs des paramètres de Slater fournis par cette loi (Tableau 4) pour la distance du graphène (1.42Å) avec ceux qui ont été ajustés précisément pour ces structures. On constate alors que les valeurs sont relativement proches en ce qui concerne le graphène, ce qui est rassurant. Ces divers jeux de paramètres sont nécessaires pour ajuster les structures de bande.

| | ϵ_s | ϵ_p | $ss\sigma$ | $sp\sigma$ | $pp\sigma$ | $pp\pi$ |
|-------------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|---------|
| C-C (<i>d</i>) | -2.9 | 3.7 | -5.0 | 4.7 | 5.5 | -1.5 |
| C-C (<i>g</i>) | -7.5 | 0.0 | -5.0 | 5.0 | 5.0 | -2.0 |
| C-C (<i>gd</i>) | -7.5 | 0.0 | -5.9 | 5.6 | 6.5 | -1.8 |

Tableau 4 : Description des paramètres de Slater utilisés (valeurs en eV) pour les structures graphène (*g*) et diamant (*d*), ainsi que ceux du graphène obtenus via la loi (*gd*).

IV.2.1.3 Potentiel au 4^{ème} moment

Comme il a été mentionné précédemment, il est possible de réduire la précision sur la densité d'états électroniques en réduisant le nombre de moments pour définir le potentiel. Des calculs au second moment sont représentés par un terme analytique, ce qui est avantageux. Cependant, s'ils conviennent très bien aux métaux, ils ne sont pas adaptés à l'étude du carbone, en raison de la présence d'un gap. En effet, ils reviendraient à représenter la LDOS d'une telle structure via une unique bosse étalée au lieu des deux nécessaires pour caractériser le gap. Les calculs au quatrième moment fonctionnent bien en ce qui concerne les simulations Monte Carlo, qui permettent d'obtenir l'énergie en utilisant les LDOS (58). Il est beaucoup moins évident de déduire les forces d'une LDOS écrite sous la forme d'une fraction continue, c'est pourquoi on ne les utilise pas en dynamique moléculaire.

L'objectif de relaxer une structure ne peut être atteint que si l'expression de l'énergie est correcte. Or le terme d'énergie de bande obtenu par la méthode des liaisons fortes est purement attractif. Il est donc nécessaire de rajouter un terme répulsif afin de pouvoir minimiser l'énergie totale. Ce potentiel répulsif devra bien sûr respecter la distance interatomique r_0 à l'équilibre de la structure étudiée et l'énergie de cohésion expérimentale correspondante (E_{exp}). Il sera donc paramétré pour un volume de carbone de la structure diamant. Les données accessibles sont donc la distance entre deux carbone proches ($r_0=1.54\text{eV}$), l'énergie de cohésion expérimentale ($E_{exp}=-7.3\text{eV}$) et le nombre de premiers voisins du diamant ($Z=4$). L'énergie totale se calcule donc sous la forme d'un terme de bande attractif ajouté à un terme répulsif, auquel on soustrait l'énergie de l'atome libre :

$$E_{tot} = E_{bande} + E_{rep} - E_{at} \quad (47)$$

$$E_{tot} = \int^{E_F} E n(E) dE + A \sum_R e^{-p(\frac{R}{R_0}-1)} - (R_s^0 \varepsilon_s + R_p^0 \varepsilon_p) \quad (48)$$

R_s^0 et R_p^0 sont les remplissages des orbitales s et p de l'atome isolé, et ε_s , ε_p les niveaux atomiques correspondants, sachant que comme le carbone est s^2p^2 nous avons $R_s^0=R_p^0=2$. Le niveau de Fermi E_F fixe le remplissage électronique à 0K : tous les niveaux d'énergie inférieurs à E_F sont occupés, tandis que ceux situés au-dessus ne le sont pas. Ici, le niveau de Fermi est défini tel que les orbitales soient à moitié remplies.

Le terme de bande étant prédéfini par la structure électronique, il suffit donc de trouver les constantes A et p pour obtenir l'expression de l'énergie répulsive. Cela est réalisé via la résolution du système d'équations suivant :

$$\begin{cases} E_{tot}(r = r_0) = E_{exp} \\ \left. \frac{\partial E_{tot}}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0 \end{cases} \quad (49)$$

Les valeurs ε_S et ε_P sont constantes, et de même la valeur de l'énergie de l'atome isolé est fixe : $E_{at} = -2\varepsilon_S - 2\varepsilon_P = -1.44\text{eV}$. Si l'on note le nombre de voisins effectifs $Z_{eff} = \sum \exp\left[-p\left(\frac{r}{r_0} - 1\right)\right]$, alors on peut écrire :

$$\begin{cases} A = \frac{E_{exp} - E_{bande}(r=r_0) + E_{at}}{Z_{eff}} \\ p = \frac{r_0 \left(\frac{\partial E_{tot}}{\partial r}\right)\bigg|_{r=r_0}}{E_{exp} - E_{bande}(r=r_0) + E_{at}} \end{cases} \quad (50)$$

Il est important de noter que la méthode de Liaisons Fortes que nous avons utilisée jusqu'ici comporte une fraction continue à dix étages, c'est-à-dire définie jusqu'au vingtième moment μ_{20} , la moyenne de ces coefficients fournissant la valeur des coefficients infinis du prolongement continu. Or le calcul de l'énergie de bande est bien plus rapide quoiqu'un peu moins exact dans le cas où le terme de Liaison Fortes associé est basé sur une fraction continue à deux étages, c'est-à-dire définie jusqu'au quatrième moment μ_4 . Une telle approximation, dite au 4^{ième} moment, a déjà été utilisée (58,59) en prolongeant au-delà la fraction continue par des coefficients infinis ayant pour valeur celles des coefficients du second étage (Tableau 5b). Nous préférons ici employer les coefficients asymptotiques (Tableau 5a) qui permettent d'introduire une information sur les bords de bande de la LDOS. Ces coefficients sont calculés à partir des LDOS de la structure diamant via une fraction continue à dix étages, et peuvent être réactualisés en cours de simulation si besoin est.

| Moment | μ_1 et μ_2 | μ_3 et μ_4 | μ_5 et μ_6 | μ_7 et μ_8 | μ_9 et μ_{10} |
|-----------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------------|
| méthode a | a_1, b_1 | a_2, b_2 | a_∞, b_∞ | | |
| méthode b | a_1, b_1 | a_2, b_2 | a_2, b_2 | a_2, b_2 | a_2, b_2 |

Tableau 5 : choix du prolongement de la fraction continue au 4^{ième} moment.

Le calcul de A et p à partir des valeurs pour la structure diamant avec dix étages conduisent à : $A=4.9547$ et $p=3.9251$.

Les contributions attractive et répulsive à l'énergie sont portées sur la Figure 39. Comme on peut le voir sur la Figure 40, l'énergie totale qui en résulte a son minimum bien centré sur l'énergie la plus stable correspondant à la structure diamant, c'est-à dire -7.32eV pour une distance carbone-carbone de 1.51\AA . Cependant, les structures des répliques carbonées de zéolithe tiennent plus du graphène que du diamant, de par leur coordinance majoritairement de trois et leurs parois en feuillets. C'est pourquoi il est intéressant de tester le potentiel que l'on vient de décrire sur un plan de graphène. Les contributions de l'énergie dues au terme de bande et au potentiel répulsif sont montrées Figure 39.

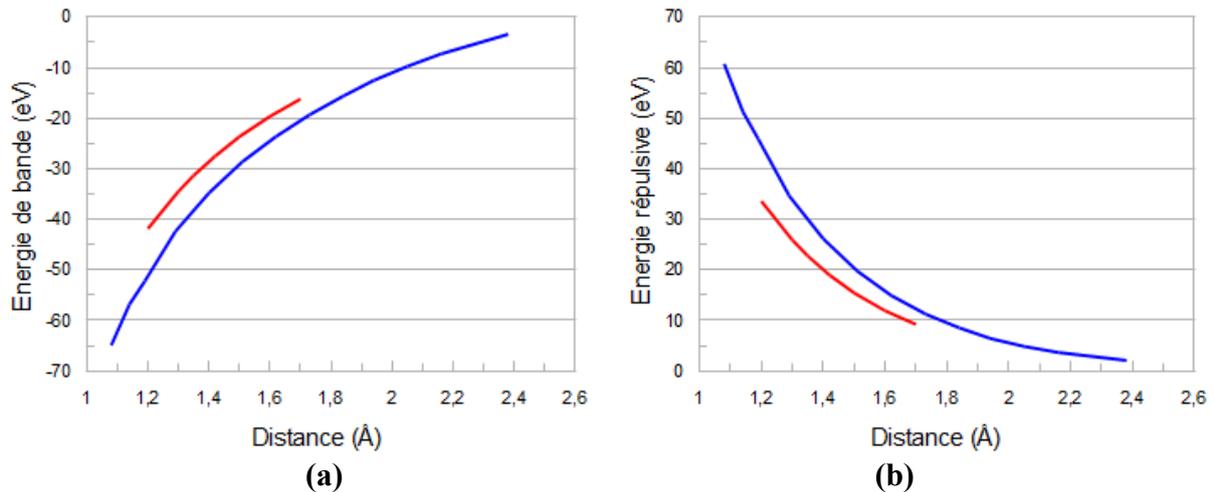


Figure 39 : Energie de bande (a) et énergie répulsive (b) pour plusieurs distances entre proches voisins pour les structures diamant (bleu) et graphène (rouge).

Un plan de graphène (Figure 33b) à l'équilibre est caractérisé par un paramètre de maille de 1.42Å. Lorsqu'à l'aide du potentiel défini ci-dessus nous faisons varier le paramètre de réseau (Figure 40), nous constatons qu'à l'équilibre ce dernier est légèrement décalé vers les courtes distances (1.35Å). L'énergie minimale correspondante est proche (-7.08eV) de celle du diamant et en accord avec les calculs DFT. Notons qu'avec ce potentiel la structure graphène est légèrement moins stable que la structure diamant, contrairement aux résultats donnés par des calculs au 4^{ème} moment avec prolongement (a₂,b₂) (38,39); cependant la faible différence entre les deux énergies minimales rend cette observation négligeable.

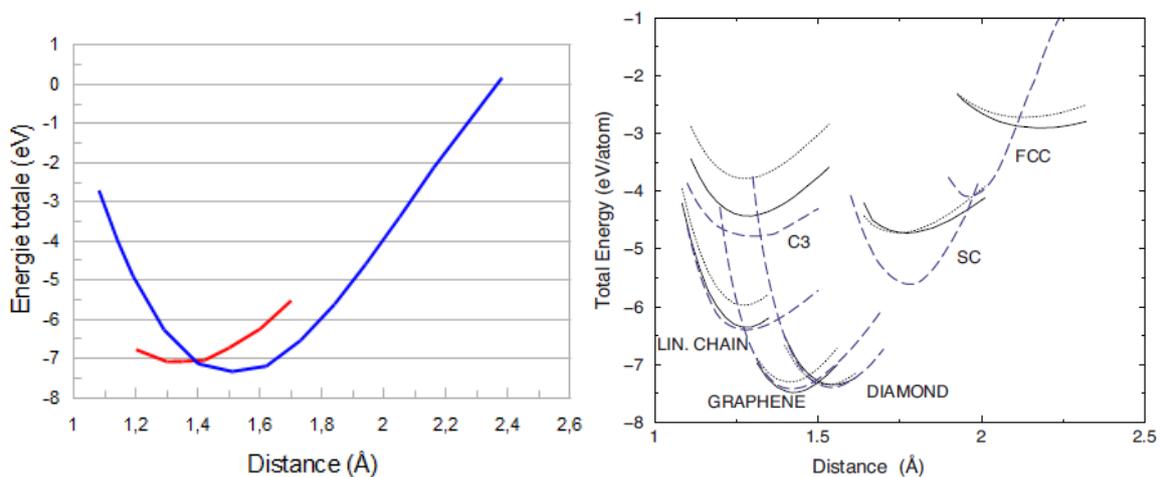


Figure 40 : (a) variation de l'énergie totale dérivée du potentiel au 4^{ème} moment dans ce travail pour les structures diamant (bleu) et graphène (rouge). (b) même chose pour diverses formes du carbone selon des calculs DFT, dans les approximations LDA (pointillés) ou GGA (ligne pleine), et selon une autre version du potentiel au 4^{ème} moment (traits) selon la référence (38,39).

IV.2.2 Interactions entre ions

Notre étude sur les supercondensateurs nécessite la modélisation d'un électrolyte. La procédure la plus simple serait de représenter ce dernier comme un système ionique de boules de charge ± 1 et de rayons différents. Nous représenterons l'électrolyte par un système simple et ayant déjà été largement traité : le chlorure de césium (Figure 41). Il nous sera ainsi facile de tester nos résultats. Il nous faut donc être capable de traiter les interactions entre ions, qui se divisent de la manière suivante : $U_{totale} = U_{elec} + U_{LJ}$.

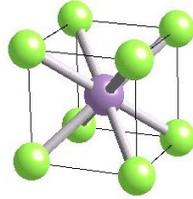


Figure 41 : Maille élémentaire du Chlorure de Césium.

Les interactions dues aux forces de dispersion et de répulsion entre les ions sont calculées à l'aide d'un potentiel classique de Lennard-Jones :

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (51)$$

Les divers paramètres utilisés sont listés dans le tableau ci-dessous (Tableau 6), et sont issus des références suivantes : (60), (61). Dans le cas où les interactions ne se font pas entre ions de même nature chimique, la loi de Lorentz-Berthelot permet néanmoins d'obtenir une approximation raisonnable des valeurs des paramètres dont nous avons absolument besoin pour calculer l'énergie :

$$\begin{cases} \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2 \\ \varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \end{cases} \quad (52)$$

| | $\text{Cs}^+ - \text{Cs}^+$ | $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ | $\text{Cs}^+ - \text{Cl}^-$ |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ε (eV) | 0.033 | 0.015 | 0,022 |
| σ (Å) | 4.959 | 3.350 | 4,155 |

Tableau 6 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones d'interaction entre ions.

Le tracé des courbes de potentiel dans les trois cas possibles (Figure 42) montre qu'il est possible de prendre un rayon de coupure à 12 Å pour ces diverses interactions. En l'absence d'interactions électrostatiques, les distances de premiers voisins sont respectivement : $d_{\text{ClCl}}=3.7\text{Å}$, $d_{\text{CsCs}}=5.6\text{Å}$, $d_{\text{ClCs}}=4.6\text{Å}$.

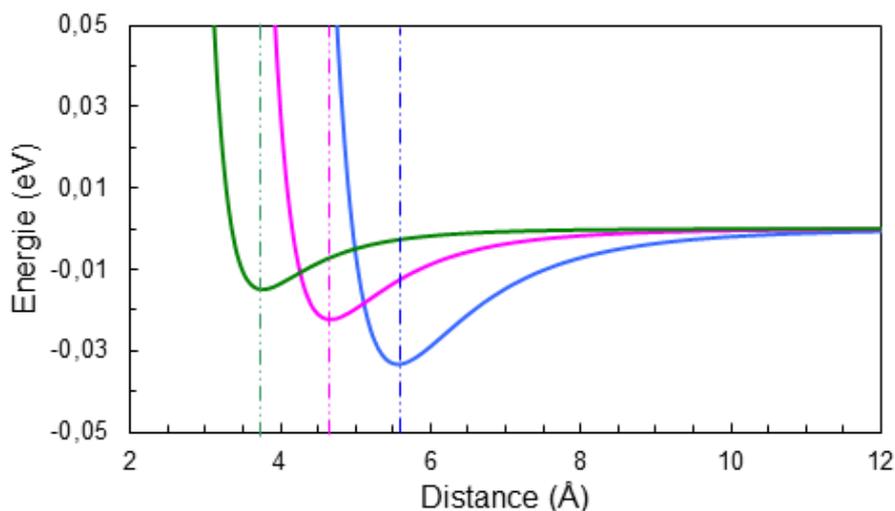


Figure 42 : Terme de Lennard-Jones pour les diverse paires atomiques du système (Cs-Cs en bleu, Cs-Cl en rouge et Cl-Cl en vert).

Les interactions électrostatiques seront elles calculées par la sommation d'Ewald. Pour simuler des systèmes infinis (liquides, cristaux,...), on modélise ces derniers par des systèmes de taille finie délimités par des boites, et répliqués virtuellement à l'infini. Ainsi, chaque particule interagit avec les autres particules de la boîte, mais aussi avec ses images virtuelles. Cependant on ne sait pas calculer la somme des interactions dans un système contenant un nombre infini de boites périodiques. En effet, l'interaction électrostatique s'écrit comme une somme infinie, qui converge très lentement avec la distance r . Une façon de contourner cette difficulté est d'utiliser la sommation d'Ewald.

La sommation d'Ewald est une méthode de calcul des énergies électrostatiques de systèmes périodiques électriquement neutres. Elle consiste à réécrire le potentiel d'interaction comme la somme de deux termes (Figure 43). Le terme de courte portée, dans lequel on considère les interactions dans la cellule unité, est calculé dans l'espace réel. Le terme à longue portée, qui traite les interactions entre les charges de la maille centrale et toutes les charges du réseau, converge très lentement s'il est calculé dans l'espace réel où il dépend de plus de l'ordre dans lequel on construit la somme sur les différentes boîtes ! Il converge par contre rapidement dans l'espace de Fourier, et c'est là tout l'intérêt de cette méthode.

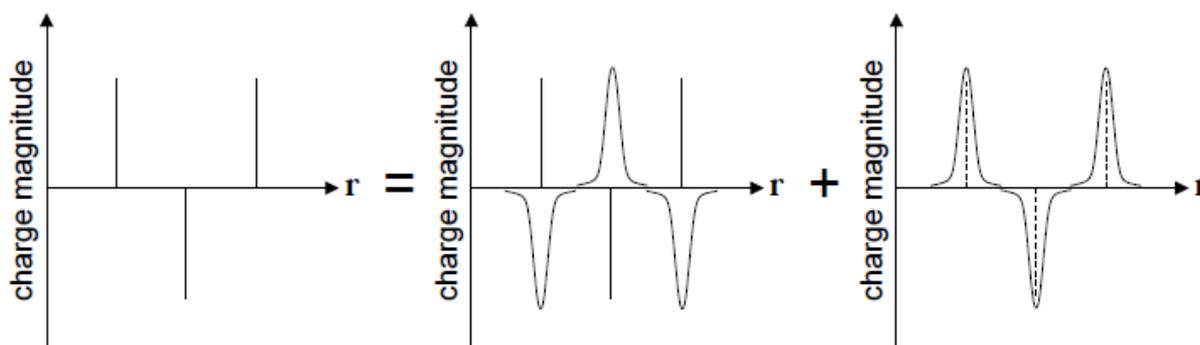


Figure 43 : Schéma explicatif de la sommation d'Ewald.

Le potentiel de Coulomb est réécrit en utilisant un terme de distribution de charge : l'astuce est d'introduire une gaussienne pour écranter la charge, afin qu'elle soit moins ressentie à longue portée. La charge ponctuelle est ainsi entourée d'une distribution de charges diffuses, de même quantité mais de signe opposé, de telle manière que la charge totale de ce nuage ajouté efface complètement la charge ponctuelle. Les nuages de charges diffuses sont modélisés par une gaussienne de largeur α :

$$\rho_{Gauss}(r) = -q_{ia} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\alpha r^2) \quad (52)$$

Le terme réel prend en compte la contribution des charges ponctuelles entourées de nuages de charges. Il correspond donc à l'énergie électrostatique due à une charge ponctuelle écrantée par sa distribution de charge de signe opposé. Son expression fait intervenir une fonction d'erreur *erfc* :

$$U_{réel} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(r_{ij}\sqrt{\alpha}) \quad (53)$$

A ce terme il faut apporter une correction. En effet, il inclue un terme d'auto-interaction entre une charge ponctuelle au centre du nuage et sa propre gaussienne, ce qui est un phénomène non physique. Le terme suivant doit donc être soustrait :

$$U_{auto} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (54)$$

Le dernier terme se calcule dans l'espace réciproque, et correspond à la contribution des nuages de charges. Le potentiel électrostatique dû à la distribution de charge est calculé par l'équation de Poisson dans l'espace de Fourier :

$$U_{Fourier} = \frac{1}{2V\epsilon_0} \sum_{k \neq 0} \frac{\exp(-k^2/4\alpha^2)}{k^2} \left| \sum_i^N q_i e^{-ik \cdot r_i} \right|^2 \quad (55)$$

A partir de ces trois expressions, on obtient le terme final de la sommation d'Ewald :

$$U_{Coul} = U_{Fourier} - U_{auto} + U_{réel} \quad (56)$$

Les calculs se font dans une boîte d'environ 37Å de côté, où se côtoient 1458 atomes, dont autant de chlore que de césium pour préserver la neutralité. Nous devons ensuite décider des paramètres de la sommation d'Ewald, c'est à dire des valeurs du nombre de vecteurs k maximal, et de la largeur α de la gaussienne. Il nous faut pour cela tracer l'évolution du terme d'Ewald total (ajouter les termes réel et réciproque, puis soustraire la correction) lorsque l'on fait varier le nombre de vecteurs k , en fonction de la largeur de gaussienne. On sélectionne la courbe présentant un palier correct, et on fixe le nombre maximal de vecteurs k comme étant celui de la courbe correspondante. Une fois ce nombre trouvé, on peut chercher α . La valeur optimale de largeur de gaussienne doit être la valeur minimale pour laquelle on reste sur le

palier de cette même courbe. Appliquer ce raisonnement sur les courbes de la Figure 44 permet de choisir 9 vecteurs k au maximum, et une gaussienne de largeur 14.

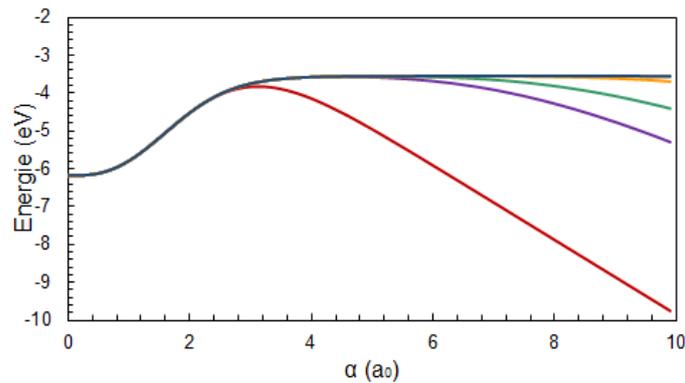


Figure 44 : Terme final de la sommation d'Ewald en fonction de la largeur de la gaussienne utilisée, pour différentes valeurs du nombre maximal de vecteurs k pris en compte : 1 (rouge), 3 (violet), 4 (vert), 5 (orange), 9 (bleu).

Ayant déterminé les interactions électrostatique et chimique dans le système, il est possible de rechercher le paramètre d'équilibre du système en fonction de la température par simulation Monte Carlo, dans le potentiel : $U_{totale} = U_{elec} + U_{LJ}$. La variation correspondante du paramètre de réseau a (arête du cube de la Figure 41 : $d_{CsCl} = a\sqrt{3}/2$) est portée sur la Figure 45. Les résultats extrapolés à zéro donnent la valeur des distances interatomiques Cs^+-Cl^- cohérentes avec ce potentiel, qui sont trouvées plus courtes que dans le seul potentiel de Lennard-Jones : $d_{CsCl} = 4.3 \text{ \AA}$ (au lieu de 4.6 \AA). Les interactions électrostatiques ont donc tendance à rapprocher les ions les uns des autres par rapport à la seule interaction chimique. Cette valeur demeure toutefois supérieure à la simple somme des rayons atomiques des atomes de Cl^- (0.99 \AA) et Cs^+ (2.63 \AA), $d_0 = 3.62 \text{ \AA}$, ce qui signifie que le cristal à l'équilibre ne peut pas être considéré comme constitué de sphères atomiques jointives. Dans ce contexte, la densité du cristal de Cs^+Cl^- à température nulle est de : $2.5 \cdot 10^{22}$ ions/cc (0.04 mole/cc). Le paramètre du liquide est de 5.58 \AA (à $3000K$), soit $d_{CsCl} = 4.8 \text{ \AA}$.

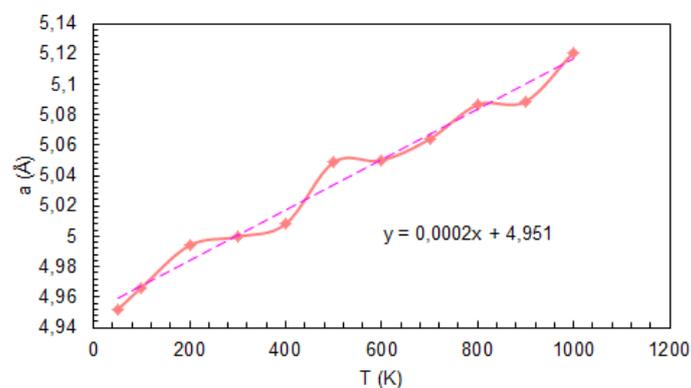


Figure 45 : Variation du paramètre de maille Cs^+Cl^- avec la température.

IV.2.3 Interactions entre ions et atomes de carbone

De même que pour les interactions inter-électrolyte, celles entre les ions de l'électrolyte et les parois carbonées des électrodes font intervenir à la fois un potentiel de Lennard-Jones et un terme obtenu via la méthode de la sommation d'Ewald (Figure 46). Les paramètres du potentiel de Lennard-Jones sont ajustés pour convenir aux différentes paires du système (Tableau 7).

| | C – C | Cl ⁻ – C | Cs ⁺ – C |
|-----------------|-------|---------------------|---------------------|
| ϵ (eV) | 0.004 | 0.011 | 0.008 |
| σ (Å) | 3.850 | 4.404 | 3.600 |

Tableau 7 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones

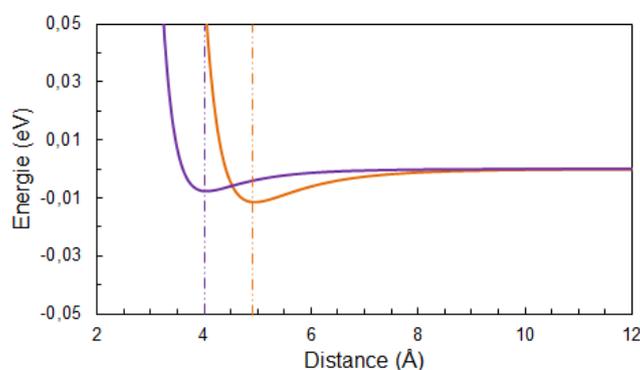


Figure 46 : Terme de Lennard-Jones pour les paires ions-carbone du système (Cs⁺-C en orange, Cl-C en violet).

IV.2.4 Procédure d'auto-cohérence

Le supercondensateur a été modélisé de façon à avoir des électrodes les plus réalistes possibles, tout en simplifiant l'électrolyte à travers l'usage de sphères dures chargées. La proximité des ions va modifier la distribution de charge des atomes de carbone, et en retour leur charge propre, nécessitant un traitement auto-cohérent de la charge. Nous effectuerons d'abord un tel traitement pour permettre la conservation de la charge des ions, après quoi nous actualiserons de manière autocohérente la charge des atomes de carbone dans la simulation Monte Carlo après chaque mise à l'équilibre du système à distribution de charges fixes. Une nouvelle simulation sera ensuite relancée, et ainsi de suite jusqu'à ce que la distribution au début et à la fin de la simulation soient identiques (d'où le terme auto-cohérence). La méthode employée pour effectuer cette auto-cohérence est de calculer la structure électronique de tout le système (carbone et ions) après l'équilibrage partiel. Ceci implique de réaliser un calcul de Liaisons Fortes complet, ce qui nécessite d'introduire de nouveaux paramètres de Slater pour caractériser les niveaux atomiques et les intégrales de saut associés aux ions césium et

chlorure, ainsi qu'aux interactions mixtes (C – Cl⁻, C – Cs⁺, Cl⁻ – Cs⁺). Ces nouveaux paramètres, obtenus via la loi définie dans (62), figurent dans le Tableau 8.

| | ε_p (eV) | ε_s (eV) | $ss\sigma$ | $sp\sigma$ | $pp\sigma$ | $pp\pi$ |
|-----------------------------------|----------------------|----------------------|------------|------------|------------|-------------|
| C - C | -5.2 | 2.3 | $-5 f(r)$ | $4.7 f(r)$ | $5.5 f(r)$ | $-1.5 f(r)$ |
| Cs ⁺ - Cs ⁺ | -3.6 | / | -0.4 | / | / | / |
| Cl ⁻ - Cl ⁻ | -24.6 | -12.3 | -2.7 | 3.5 | 6.2 | -1.5 |
| C - Cs ⁺ | / | / | -1.0 | 1.3 | / | / |
| C - Cl ⁻ | / | / | -3.7 | 4.8 | 8.5 | -2.1 |
| Cl ⁻ - Cs ⁺ | / | / | -0.8 | 1.0 | / | / |

Tableau 8 : Valeurs des paramètres de Slater pour les différentes paires atomiques.

Le calcul de la LDOS du système total permet alors de définir le niveau de Fermi qui, reporté sur les trois LDOS partielles (C, Cl⁻ et Cs⁺), détermine la charge portée par chaque espèce. Il n'y a en effet aucune garantie de trouver un système ionique, c'est-à-dire que les ions Cl⁻ soient caractérisés comme il se doit par huit électrons de valence, les ions Cs⁺ avec zéro électron de valence, et C avec quatre électrons de valence. Afin de parvenir à cette configuration électronique, nous allons modifier les niveaux atomiques associés aux trois espèces, puis recommencer le calcul global.

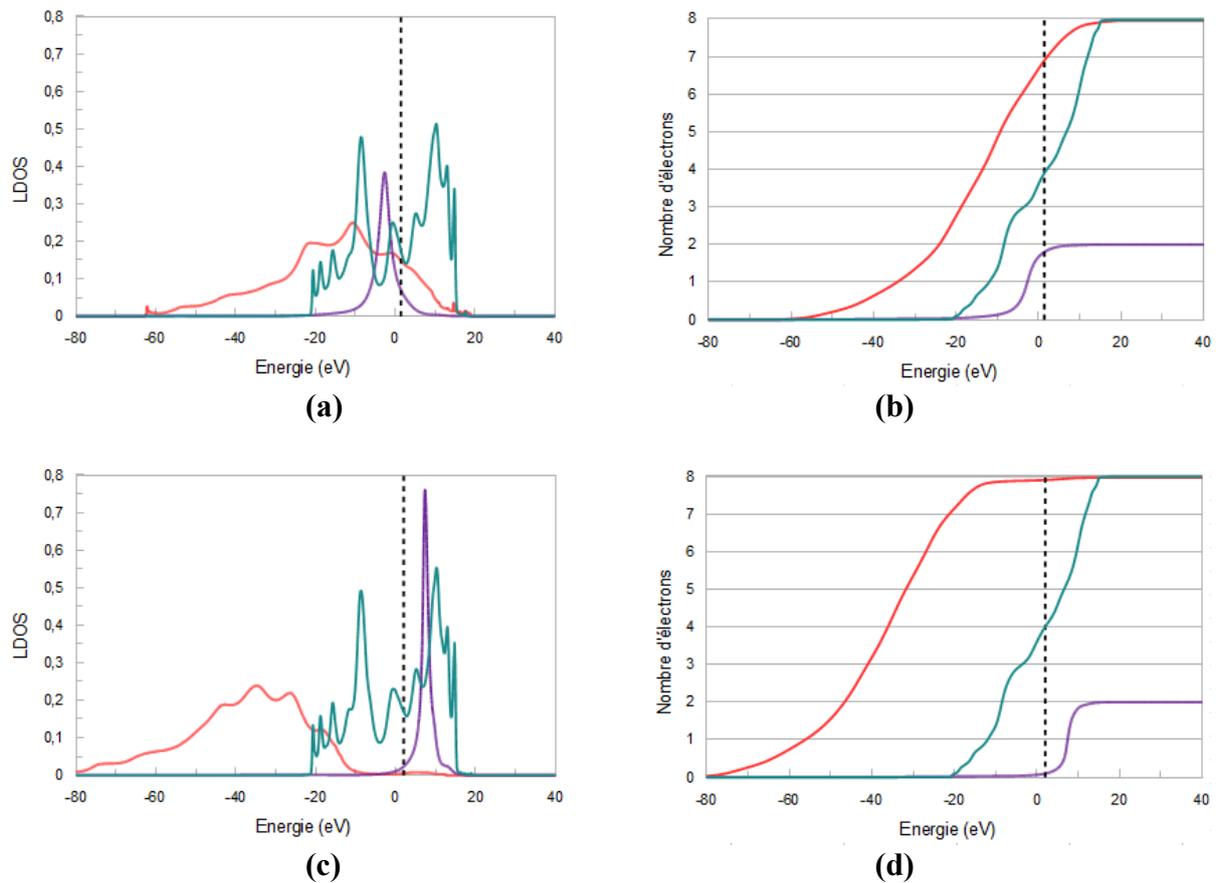


Figure 47 : LDOS (a,c) et nombre d'électrons (b,d) en fonction de l'énergie, pour les trois espèces chimiques (C en vert, Cl⁻ en rose et Cs⁺ en violet) du système où les ions sont hors des électrodes, avant (a,b) et après (b,c) auto-cohérence.

Cette procédure sera réitérée jusqu'à convergence vers ces valeurs de charge correcte. Un exemple de cette procédure est donné par les courbes de la Figure 47, qui montrent que sans auto-cohérence, pour la configuration où l'électrolyte est hors des électrodes, les ions chlorure portent une charge de 6.9 électron par ion, et les ions césium se voient affecter une charge de 1.8 électron par ion. Ce qui revient à dire que les ions chlorure seraient en réalité plutôt neutres, tandis que les ions Cs^+ s'écriraient Cs^- !

Enfin, une fois l'auto-cohérence atteinte, on injecte la nouvelle distribution de charges portée par les atomes de carbone dans la configuration issue du Monte Carlo... que l'on relance jusqu'à ce que distributions finales et initiales soient identiques, ce qui détermine la configuration d'équilibre du système sur laquelle on pourra analyser la distribution des ions dans la porosité. Bien sûr, le fait de raisonner sur les LDOS moyennées par espèce pour les ions Cs^+ et Cl^- est une approximation, et il faudrait en toute rigueur décaler les niveaux pour chaque ion pour rester cohérent avec l'approximation d'ions rigides et chargés +1 ou -1 ; mais ceci introduirait des calculs très longs, pour peu de changement. On vérifiera toutefois à la fin du processus doublement itératif (Monte Carlo, électronique) que les charges portées par les ions ne sont pas trop éloignées de ces charges ponctuelles entières.

V – Electrode et conductivité

Le but de cette étude est de simuler à l'échelle atomique la structure d'un carbone poreux pouvant servir de matériau d'électrode à un super condensateur, et en particulier d'en caractériser la distribution de charge et les propriétés de conduction. Pour comparer les potentialités en termes de conductivité électronique des divers systèmes possibles, il est utile de définir un critère basé sur les conditions structurales. Dans cet esprit, nous avons choisi deux grandes catégories de matériaux tests : les structures ordonnées, caractérisées par une large surface spécifique que sont les répliques carbonées de zéolithe (C-FAU et C-EMT), et la structure plus facile à obtenir, mais beaucoup plus désordonnée, qu'est le coke de saccharose (CS1000), qui contient contrairement aux structures précédentes 13% d'hydrogène. L'intérêt d'étudier la C-EMT est de vérifier si la méthodologie appliquée à la C-FAU, reste valable dans le cas d'une structure similaire. En ce qui concerne le CS1000, nous tenterons d'investiguer l'effet du désordre et d'une plus grande porosité. Pour chacune de ces trois matrices de carbone, l'obtention des densités d'états électroniques pour les divers types de sites en présence, via la méthode des Liaisons Fortes, nous permettra d'y cartographier la distribution des charges.

V.1 Caractérisation structurale des matériaux

V.1.1 Description générale

La C-FAU possède une maille élémentaire de 24.85Å comprenant 629 atomes dans un volume $V_0 = 15345.4 \text{ \AA}^3$, ce qui correspond à une densité atomique de $4.1 \cdot 10^{22} \text{ at/cc}$ (0,068 moles/cc) et une densité massique d'environ 0.8g/cc ($12 \cdot 0.068 = 0.8$). A titre de comparaison, le carbone en phase diamant a une densité de $17.6 \cdot 10^{22} \text{ at/cc}$ (0,293 moles/cc) et une densité massique d'environ 3.5 g/cc ($12 \cdot 0.293 = 3.5$). La C-FAU est donc environ quatre fois moins dense que le diamant. La C-EMT est quant à elle caractérisée par une maille élémentaire de 744 atomes et une densité massique de 0.9g/cc. Les deux répliques carbonées de zéolithe sont donc constituées toutes deux d'environ 700 atomes avec des densités plutôt faible. Elles ne sont formées que de carbone, et très bien ordonnées structuralement (Figure 48). A l'inverse, les cokes de saccharose sont très désordonnés, et contiennent de l'hydrogène en plus du carbone (Figure 49). La densité et le nombre d'atomes du coke activé sont proches de celles de la réplique C-EMT (0.9 g/cc et 618 atomes, dont 52 hydrogène pour le CS1000_A). Les valeurs correspondantes pour les cokes de saccharose non activés sont de beaucoup supérieures ; ainsi le CS1000 affiche une porosité supérieure (densité de 1.25g/cc) et environ le double d'atomes (1326 en tout, dont 166 hydrogènes). Ces données sont résumées dans le Tableau 9.

| Structure | C-FAU | C-EMT | CS1000 | CS1000 _A | CS400 |
|----------------|-------|-------|--------|---------------------|-------|
| Nb d'atomes | 629 | 744 | 1326 | 618 | 1265 |
| % de H | 0 | 0 | 12.5 | 8.4 | 34.6 |
| Densité (g/cc) | 0.8 | 0.9 | 1.25 | 0.9 | 1.1 |

Tableau 9 : Données numériques pour chacune des structures utilisées.

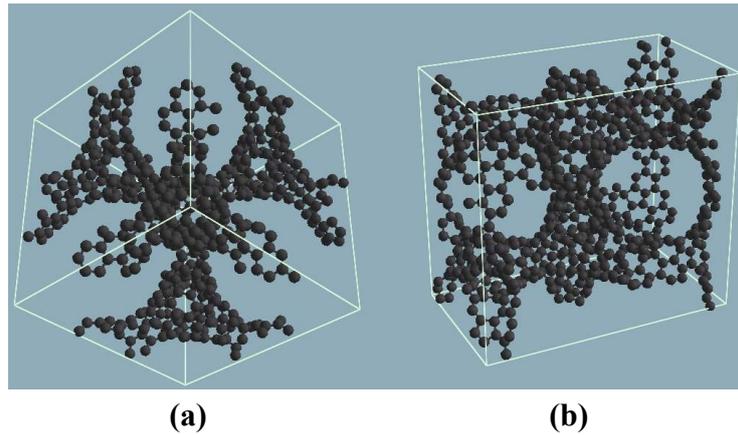


Figure 48 : Maille élémentaire de deux répliques carbonées de zéolithe : la C-FAU (a) et la C-EMT (b) (carbone en noir).

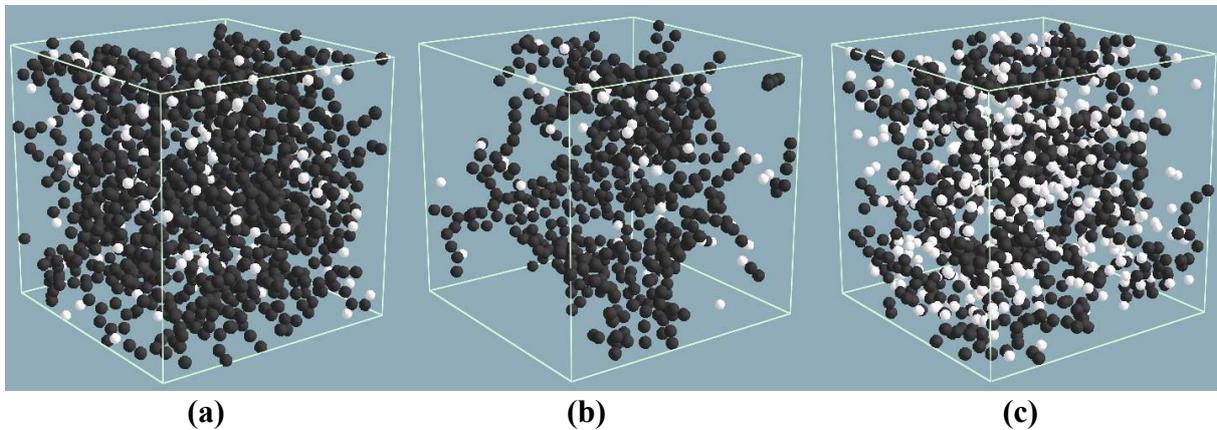


Figure 49 : Mailles élémentaires de trois cokes de saccharose : le CS1000 (a), le CS1000 (b) activé et le CS400 (c) (carbone en noir, hydrogène en blanc).

Les deux répliques carbonées de zéolithes étant très proches du point de vue du nombre d'atomes et de la porosité, on peut s'attendre à ce qu'elles présentent des distributions de charges similaires. Les cokes de saccharose étant plus poreux, plus désordonnés, un comportement différent est prévu ; nous verrons dans ce cas jusqu'où les méthodes utilisées pour simuler la C-FAU peuvent tout de même s'appliquer, et comment les étendre.

V.1.2 Stabilité dans le potentiel au 4^{ème} moment en Liaisons Fortes

Les structures carbonées que l'on se propose d'étudier ont été obtenues soit à partir de données expérimentales par une méthode de Monte Carlo inverse pour les cokes de saccharose (63), soit par une modélisation de l'adsorption du carbone dans une zéolithe pour les répliques dans le potentiel semi-empirique dit REBO (64). Les structures ainsi obtenues dans le cas des répliques n'ayant aucune raison *a priori* d'être stables en Liaisons Fortes, la première étape se devait de le vérifier. Pour ce faire, nous avons utilisé le potentiel au 4^{ème}

moment développé dans la section IV.2.2, les LDOS sur les sites inéquivalents étant calculées sous la forme de fractions continues tronquée au deuxième étage et prolongées au-delà à l'aide des coefficients infinis ajustés sur une fraction continue à dix étages (Figure 50).

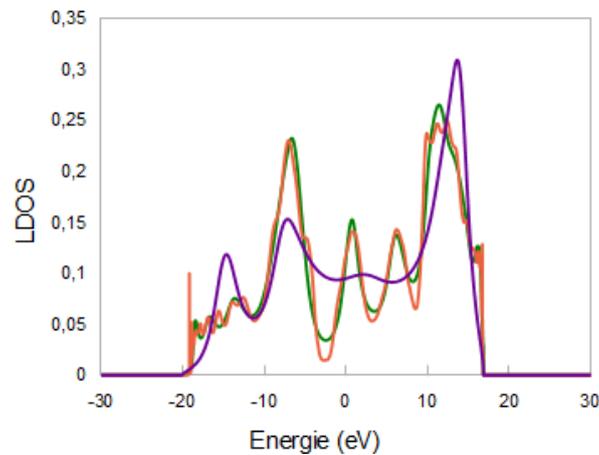


Figure 50 : LDOS de la réplique de C-FAU nue selon le nombre d'étages de la fraction continue : 2 (violet), 10 (vert) ou 23 (orange)

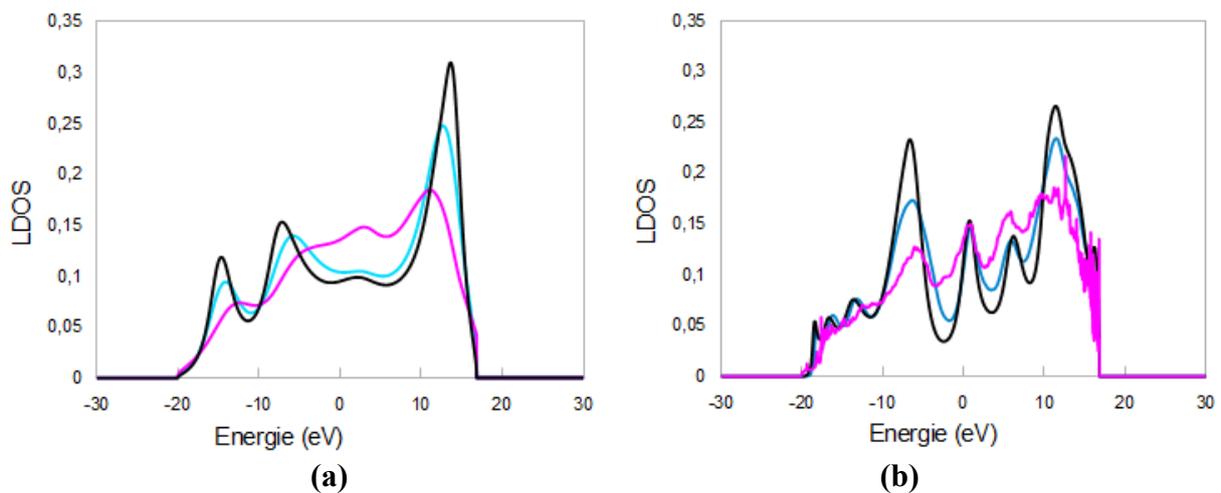


Figure 51 : LDOS de la réplique de C-FAU sans relaxation (noir), puis relaxée à 100K (bleu) ou 300K (rose) selon le nombre d'étages de la fraction continue : 2 (a) ou 10 (b).

On étudie le mouvement des atomes de carbone et les relaxations globales de la structure pour des températures fixées à 100K ou 300K. La grande similarité des densités d'états à 0K et à 100K (Figure 51) montre que la relaxation à 100K n'a que peu d'influence sur la structure, ce qui est confirmé par la faible évolution de la taille de boîte. A 300K, les densités ne sont plus superposables ; l'effet de la température est d'élargir les LDOS comme on s'y attendait.

On constate sur la Figure 52 que la taille de la boîte de simulation diminue dans la relaxation à 100K, qui pourrait laisser penser à une dilatation inverse. Cet apparent paradoxe s'explique

par le fait qu'il n'y a pas de relation directe entre la taille de boîte et la distance séparant deux carbones proches. En effet, la structure est très poreuse, ce qui implique que les carbones peuvent se déplacer vers l'intérieur des pores, réduisant par-là l'espace interne libre. Cette analyse semble être confirmée à la vue des configurations instantanées (Figure 53) ; c'est bien l'amplitude des pores de la matrice carbonée qui diminue, ce qui est visible lors de la relaxation à la plus haute des deux températures étudiées.

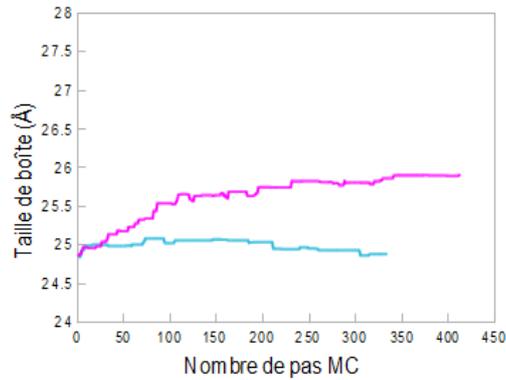


Figure 52 : Taille de boîte de la matrice carbonée après relaxation à 100K (bleu) ou 300K (rose).

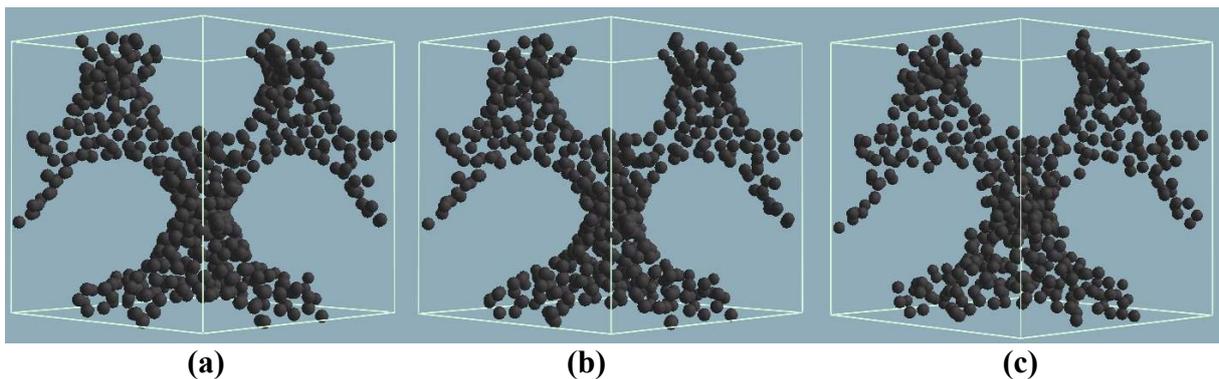


Figure 53 : Configurations instantanées de la matrice carbonée sans relaxation (a) et relaxée à 100K (b) ou 300K (c).

Ainsi le seul indicateur fiable de distance est la courbe de distribution de distances. La structure usuelle à 0K affiche une distance entre voisins directs comprise entre 1.35 et 1.5Å (presque tous équidistants), tandis que les autres voisins n'arrivent qu'à une distance plus éloignée, 2.2Å au minimum (Figure 54). Après une relaxation à 100K, le pic correspondant aux premiers voisins dans la structure s'est légèrement élargi, tandis que les seconds voisins restent inchangés. Les courbes sont globalement similaires. Par contre, après une relaxation à une température trois fois plus élevée, les voisins directs se trouvent dans un large éventail de distances comprises entre 1.16 et 2.2Å, suivis de près par les seconds voisins les plus proches. Ces courbes nous fournissent une valeur pour le coefficient de dilatation thermique α défini par la loi $d(T) = d_0(T)(1 + \alpha T)$, qui est d'environ $0.18 \cdot 10^{-3} \text{ ÅK}^{-1}$.

Ceci a deux conséquences. Tout d'abord, les structures obtenues par synthèse numérique sont stables en Liaisons Fortes à 0K. Il nous est donc permis d'étudier la structure électronique, comme cela est présenté dans le chapitre V.2. Ensuite, la faible dilatation thermique nous autorise à laisser fixe les structures carbonées, tandis que les ions de l'électrolyte seront considérés comme mobiles.

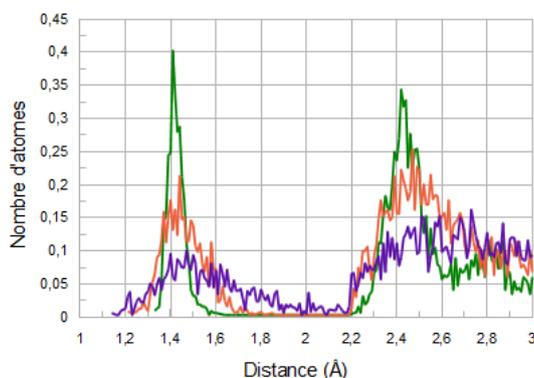


Figure 54 : Distributions de distances de la structure à 0K (vert), puis après relaxation à 100K (orange) et 300K (violet).

V.2 Caractérisation de la structure électronique

V.2.1 Choix des paramètres

La structure électronique du carbone est traitée via la méthode des Liaisons Fortes, dans laquelle l'Hamiltonien dépend de la probabilité qu'un électron de sauter d'un site à l'autre. Cette probabilité, quantifiée en terme d'intégrales de saut (paramètres de Slater) dépend de la distance entre les atomes ; on la suppose négligeable au-delà d'un certain rayon de coupure, à déterminer au vu des distributions de distance. Or les distributions radiales des deux répliques carbonées de zéolithe sont quasiment superposables, et toutes deux caractérisées par un large palier séparant les premières distances interatomiques des secondes (Figure 55a).

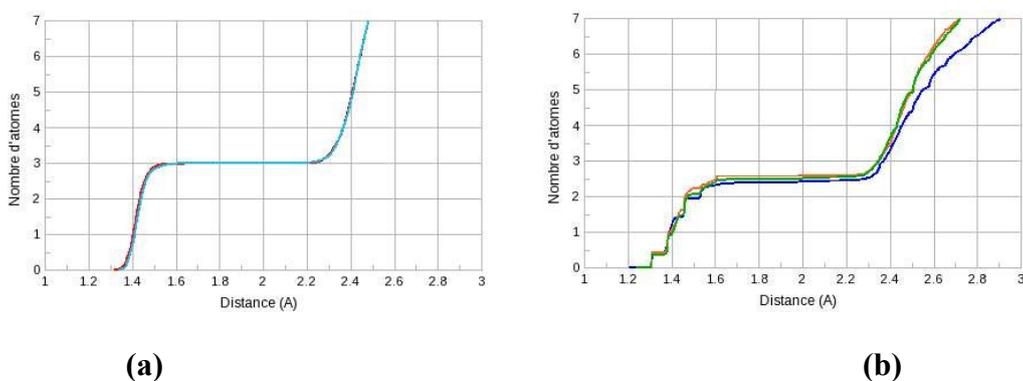


Figure 55 : Courbes de distributions radiales pour les répliques carbonées de zéolithe (a) (C-FAU en bleu clair, C-EMT en rouge), et les cokes de saccharose (b) (CS1000 en vert, CS1000_A en orange, CS400 en bleu foncé).

Notons que ces distances entre premiers voisins (environ 1.41 Å) sont très proches de la distance séparant deux atomes de carbone dans un plan de graphène (1.42 Å). Nous avons donc choisi d'utiliser pour obtenir les LDOS de la C-FAU et la C-EMT les paramètres de Slater associés à un plan de graphène. Cette hypothèse n'est plus valable dans le cas des cokes de saccharose. En effet, à l'inverse des répliques carbonées de zeolithe, les cokes de saccharose affichent une grande inhomogénéité dans la distance séparant les premiers voisins. On constate que les courbes de distribution radiale ne montrent dans ce cas aucune séparation nette entre premiers et seconds voisins (Figure 55b). C'est pourquoi la loi $f(r)$ définie dans la partie IV.2.1 à partir des intégrales de saut du diamant a été employée pour traiter le cas des cokes de saccharose. Nous avons vérifié que ces nouveaux paramètres conservaient l'allure de la LDOS des répliques carbonées de zéolithe (Figure 56), avec un léger élargissement de la courbe au-dessus du niveau de Fermi, sans incidence sur la conductivité puisque cette dernière est liée à l'intégrale de la courbe jusqu'à E_F .

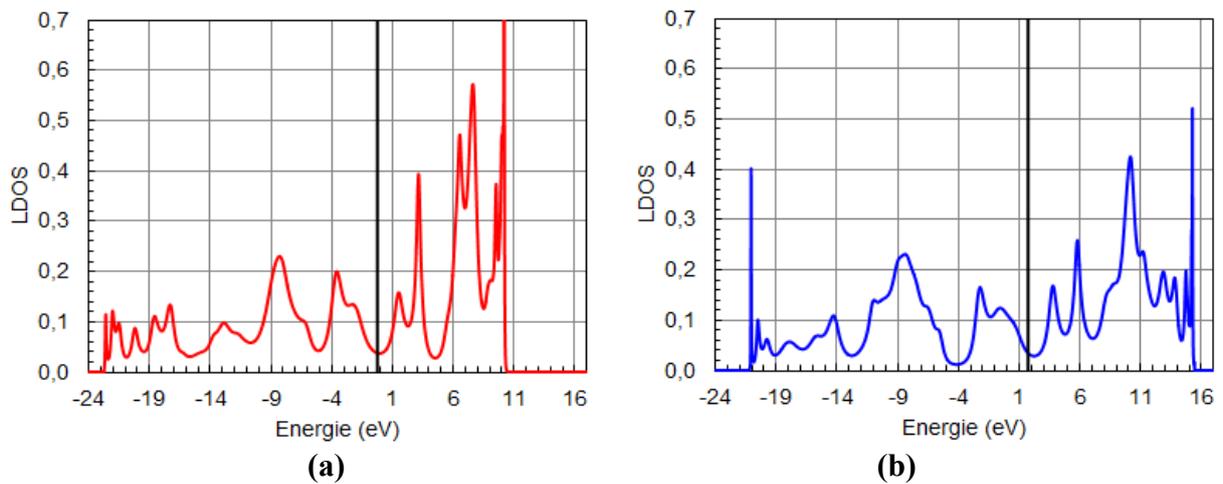


Figure 56 : Comparaison des LDOS d'un atome de la C-FAU obtenue avec les paramètres de Slater du graphène (rouge) et ceux fournis par la loi à partir des paramètres du diamant (bleu).

Il faut mentionner que les paramètres de Slater décrivant la liaison C-H ont été choisis indépendants de la distance interatomique (65). Un résumé des divers paramètres utilisés selon la structure est listé dans le Tableau 10.

| | ϵ_s | ϵ_p | $ss\sigma$ | $sp\sigma$ | $pp\sigma$ | $pp\pi$ |
|---------------------|--------------|--------------|------------|------------|------------|---------|
| C-C (<i>r, g</i>) | -7.5 | 0.0 | -5.0 | 5.0 | 5.0 | -2.0 |
| C-C (<i>d</i>) | -5.2 | 2.3 | -4.4 | 3.8 | 5.6 | -1.8 |
| C-C (<i>c</i>) | -5.2 | 2.3 | * | * | * | * |
| C-H (<i>c</i>) | 3.5 | / | -3.3 | 5.5 | / | / |

Tableau 10 : Description des paramètres de Slater utilisés (valeurs en eV) ; « r » pour réplique, « c » pour coke, « g » pour graphène, « d » pour diamant. Le symbole * signifie que la valeur varie avec la longueur de la liaison.

V.2.2 LDOS des structures globales

Les densités d'états d'électroniques calculées pour l'ensemble des atomes de la maille des cinq structures sont donc obtenues par la méthode des Liaisons Fortes.

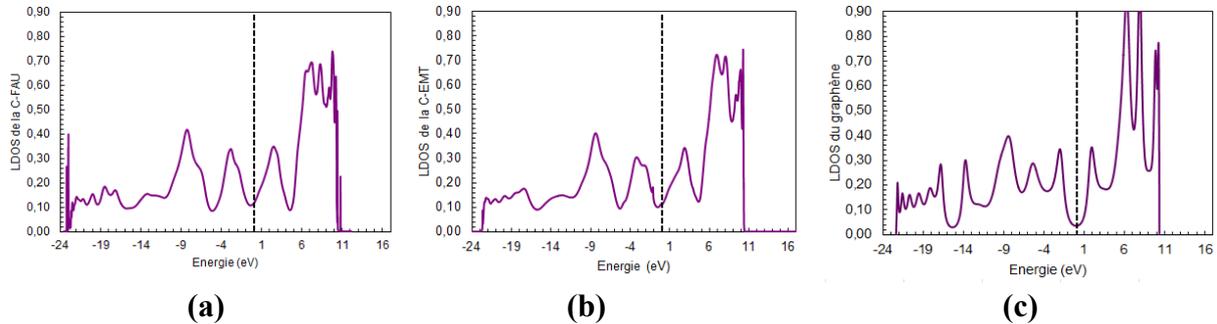


Figure 57 : Densités d'états électroniques globales de la C-FAU (a), de la C-EMT (b) et du graphène (c) en fonction de l'énergie (E_F en pointillé).

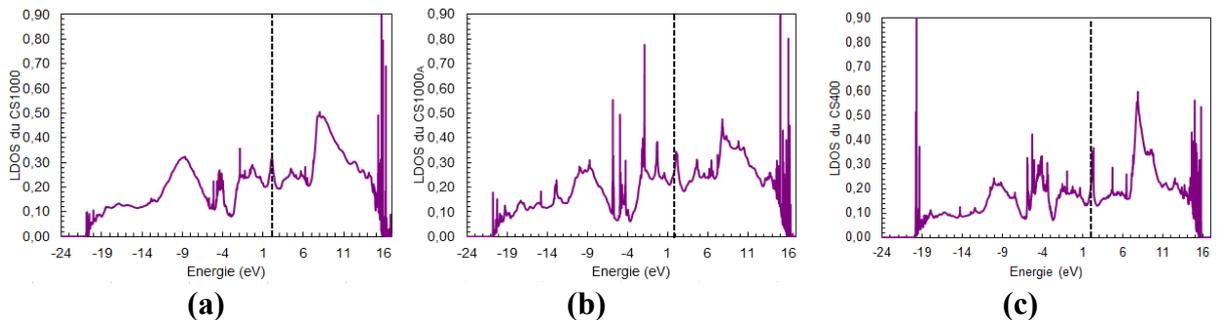


Figure 58 : Densités d'états électroniques globales du CS1000 (a), du CS1000_A (b) et du CS400 (c), en fonction de l'énergie (E_F en pointillé).

On constate que les LDOS globales des deux répliques carbonées de zéolithe sont très semblables à celle du graphène (Figure 57), au vu des pics symétriques entourant un minimum local de la courbe, minimum qui est un pseudo-gap dans le cas du graphène. A l'inverse, les LDOS caractéristiques des divers coques de saccharose ne semblent afficher aucune symétrie (Figure 58) ; dans la zone centrale de chacune des courbes se trouve toujours un palier de forte densité et de large amplitude.

A partir de la LDOS d'une structure donnée on peut avoir une idée qualitative de sa conductivité à partir de la position du niveau de Fermi E_F . Il est ainsi possible de savoir si un matériau donné se comporte plutôt comme un conducteur ou plutôt comme un isolant. L'argument est de dire que la conductivité est proportionnelle à la hauteur de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Si E_F tombe dans un gap de la LDOS alors le système aura une forte tendance isolante, comme c'est le cas pour le graphène. Selon ce critère, les structures C-FAU et C-EMT sont équivalentes et apparaissent mauvaises conductrices puisque E_F tombe dans un minimum local de la courbe de densités d'états électroniques. A l'inverse, les coques de saccharose possèdent un E_F situé dans un palier de haute densité

d'états, ce qui laisse penser que ces structures devraient a priori être plus conductrices que les répliques carbonées de zéolithe.

Il faut cependant apporter un bémol à cette interprétation. En effet, cette caractérisation est celle de la structure dans sa globalité, c'est-à-dire qu'analyser la densité d'états électroniques globale revient à traiter tous les atomes de la structure comme s'ils étaient identiques. Or cette approximation est fautive puisque chaque structure comporte des sites qui ont un comportement hétérogène. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier les divers comportements conductifs à l'intérieur d'une même structure pour avoir une idée correcte de sa conductivité. Ce sera fait à partir du groupement des atomes en classes d'équivalences, que nous fournira un paramètre d'ordre structural. Ainsi il est nécessaire de regarder les atomes de la structure, afin de définir si les zones les plus conductrices (définies comme telles par le niveau de Fermi des LDOS locales par classes d'équivalence) percolent entre elles. Si ce n'est pas le cas, le matériau ne sera pas un bon conducteur dans son ensemble. Selon ce critère, les réseaux des deux répliques carbonées de zéolithe étant différents, il n'est pas certain qu'en définitive l'analyse de la conductivité donne le même résultat. Un dilemme similaire existe pour les trois cokes de saccharose, aussi une étude plus poussée sera nécessaire, par l'intervention d'un paramètre d'ordre structural permettant de grouper les sites équivalents dans la structure.

V.2.3 Injection de charges

L'interprétation de LDOS des cinq structures par les deux critères de conductivité a montré que les répliques carbonées devraient être moins conductrices que les cokes de saccharose. On définit la charge d'un atome de carbone comme le nombre d'électrons qu'il porte et auquel on soustrait les quatre électrons correspondant à la charge de l'atome neutre. Pour simuler une injection de charge d'un signe quelconque, ce qui revient à polariser une électrode, il suffit de tracer la LDOS globale d'une structure, non plus en fonction de l'énergie comme ce fut le cas précédemment, mais cette fois en fonction de la charge volumique (Figure 59). Ainsi, décaler le niveau de Fermi sur la densité d'états électroniques globale permet d'obtenir la charge.

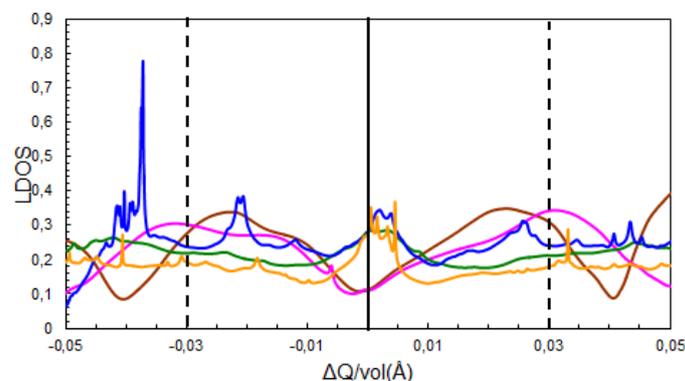


Figure 59 : Courbes de densités d'états électroniques pour chacune des cinq structures étudiées, en fonction de la charge volumique : C-FAU en marron, C-EMT en bleu, CS1000 en vert, CS1000_A en bleu et CS400 en orange.

Les courbes représentant la C-FAU et la C-EMT affichent un minimum pour une injection de charge nulle, qui évolue en maximum dès que l'on rajoute une charge suffisante. À l'inverse, les courbes symbolisant les cokes présentent un pic large pour une injection de charge nulle, qui se transforme en palier dès que l'on retire ou injecte des électrons à ces structures. Les courbes montrent que si l'on veut que les répliques se mettent à conduire aussi bien que les cokes, il est nécessaire de leur injecter ou de leur retirer environ 0.03 électron par \AA^3 , ce qui a pour effet de charger les structures au maximum. Or ceci revient, chaque structure ayant un nombre d'atome différent des autres, à injecter respectivement 0.59 et 0.73 électrons par atome dans les répliques carbonées C-EMT et C-FAU. Cependant, si l'on considère les caractéristiques typiques d'une électrode carbonée, c'est-à-dire une tension de 2.5V et une capacité de 100F/g, alors la charge d'un atome de carbone serait plutôt de l'ordre de 0.03 électron par atome ! Une charge de cet ordre est raisonnable pour la matrice poreuse. En effet, la charge globale sur l'électrode est $Q = CV = 250 \text{ C/g}$. Or la charge d'une mole de carbone est $Q' = 250 \times 12 = 3000 \text{ C/mol}$. La charge d'une mole d'électrons étant de 96500 C, la charge affectée à un atome est $Q'' = 3000/96500 = 0.031$ électron, donc beaucoup moins que ce que l'on devrait injecter ou retirer aux répliques carbonées pour les rendre aussi conductrices que les cokes de saccharose. Les conclusions que nous obtiendrons sur des systèmes neutres s'étendront donc à des systèmes portant une charge raisonnable.

V.2.4 Outil structural

Toutes ces structures sont topologiquement complexes, et nécessitent pour être analysées de façon un peu générale d'être capable de regrouper les atomes en classes d'équivalence caractérisées par leur environnement local. L'objectif est de cartographier les propriétés électroniques (LDOS, charge, conductivité) non pas atome par atome, mais par classes d'atomes, afin d'en comprendre la distribution en fonction de la géométrie. C'est difficile pour les répliques de zéolithe, puisqu'elles ne contiennent que des atomes de carbone dont la majorité est de coordinance 3. Il a donc fallu caractériser l'environnement local d'une manière plus large que par le simple décompte des premiers voisins. Le critère utilisé se base sur la description des polyèdres entourant un site donné, lesquels se distinguent par leur nombre de côtés variant de cinq à huit (Figure 60). Le paramètre d'ordre structural choisi est basé sur la distance d_2 entre les seconds voisins (appartenant à un même polyèdre) de l'atome considéré, et permet donc de vérifier la nature d'un polyèdre donné. Il croît avec ce nombre de côtés, puisqu'il est en directe relation avec le diamètre de ces polyèdres. Une analyse détaillée des structures des 2 répliques nous a permis de définir trois catégories de polyèdres : pentagone ($d_2 < 1.9 \text{\AA}$), heptagone ou octogone ($d_2 > 2.7 \text{\AA}$) et enfin hexagone. On note chaque type de sites par les trois nombres correspondant aux trois nombres de côtés des polyèdres qui l'entourent, ou bien par le diamètre moyen d_m obtenu via les trois valeurs de d_2 . En fait, plutôt que d'utiliser d_m , nous définissons un paramètre d'ordre local (η) qui quantifie l'écart à la structure parfaite dans un plan de graphène : $\eta = d_m - d_m^0$ où $d_m^0 = 2.46 \text{\AA}$ est la distance entre seconds voisins d'un même hexagone dans un plan de graphène parfait.

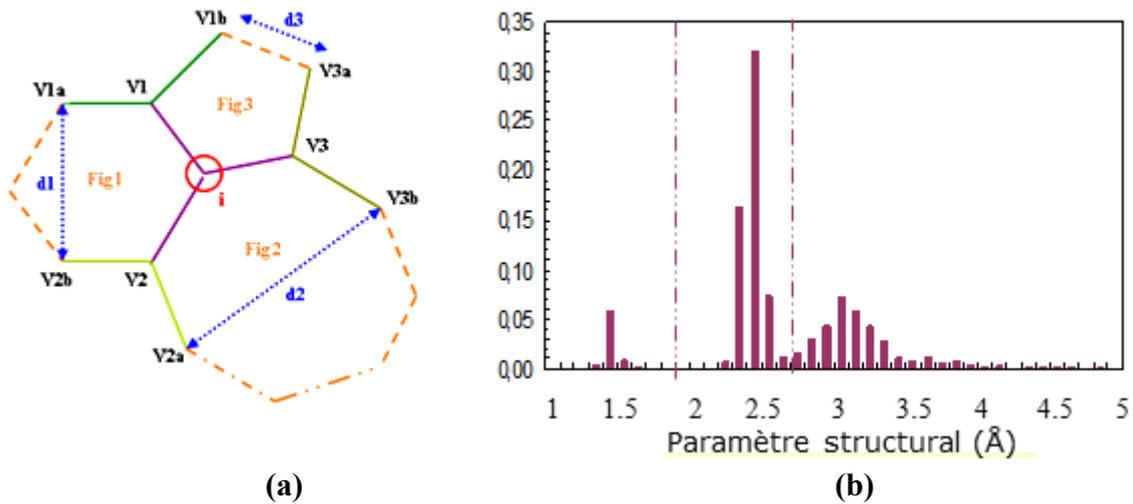


Figure 60 : Définition (a) et distribution (b) du paramètre structural d_2 pour l'ensemble des atomes de la C-FAU.

Comme on peut le voir (Figure 60), un atome de la structure C-FAU peut appartenir à 7 classes différentes en fonction de η . Ainsi, les atomes appartenant au groupe (567), à la jonction d'un pentagone, d'un hexagone et d'un heptagone ont un paramètre d'ordre $\eta < 0$, alors que $\eta > 0$ pour ceux du groupe (667), jonction de deux hexagones et d'un heptagone. Les atomes de la classe (666), notés « graphéniques » en relation avec la configuration hexagonale du graphène, présentent bien sûr un paramètre d'ordre quasi-nul ($\eta \sim 0$).

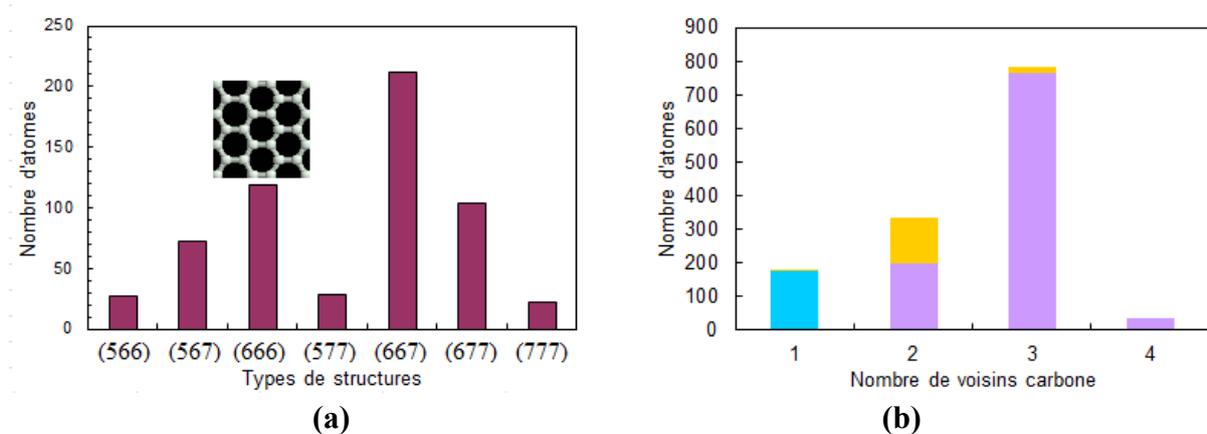


Figure 61 : Décompte du nombre d'atomes par type de classes pour la C-FAU (a) (d'après un tri réalisé via le paramètre d'ordre structural) et le CS1000 (H en bleu, C_H en jaune et C_C en mauve) (b).

La majorité des atomes de la maille de la C-EMT possédant également une coordinance de trois, le paramètre d'ordre choisi pour la C-FAU demeure pertinent. Effectivement, sa distribution dans le cas de la C-EMT est très similaire à celle obtenue précédemment dans le cas de la C-FAU, mis à part l'apparition d'une 8^e classe d'atomes, négligeable en raison du faible nombre d'atomes qu'elle comporte. Il faut préciser que la manière dont le paramètre

structural est obtenu dans la simulation ne lui permet de traiter « que » 93% des atomes de la C-FAU, et 97% des atomes de la C-EMT.

Définir des classes d'équivalence est plus simple en ce qui concerne les coques, qui mettent en présence différents types de sites carbonés : ceux qui sont entourés uniquement d'atomes de carbones (notés C_C), et ceux qui sont à proximité d'au moins un hydrogène (C_H), comme le montre la Figure 61. Les atomes C_C peuvent aussi être décrits en sous-classes selon leur coordinance (de 1 à 4).

V.2.5 Transferts et distribution de charge

Par récursion, la technique de la fraction continue permet de calculer la densité d'états électroniques locale (LDOS) sur chacun des sites d'une structure donnée. En ce qui concerne la C-FAU, nous avons grâce au paramètre d'ordre structural η qui a été défini précédemment, sept densités moyennes décomposant les densités globales obtenues précédemment pour la totalité des atomes de la maille centrale (Figure 62, Figure 63, Figure 64). Il a bien sûr été vérifié que les regroupements des atomes dans ces classes sont valides, ceci en s'assurant que les atomes d'une même classe sont caractérisés par des LDOS très proches.

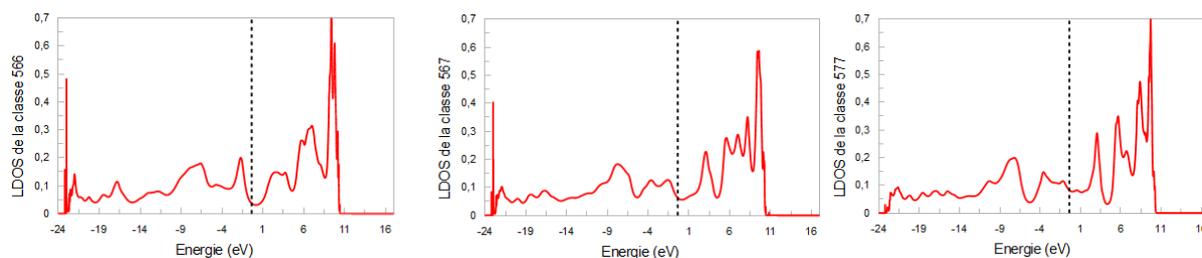


Figure 62 : LDOS des classes (566), (567) et (577).

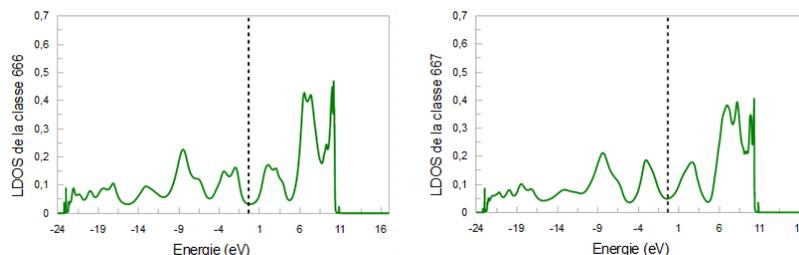


Figure 63 : LDOS des classes (666) et (667).

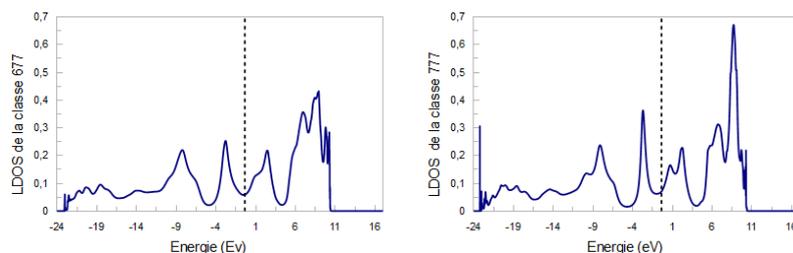


Figure 64 : LDOS des classes (677) et (777).

Le nombre d'électrons portés par le site i (N_e^i) permet de définir la charge locale en ce site q_i comme la différence entre ce nombre et celui qui caractérise un atome de volume du carbone, soit quatre électrons sp par site : $q_i = 4 - N_e^i$. Les résultats sont présentés (Figure 65) pour la réplique carbonée C-FAU et le coke de saccharose CS1000.

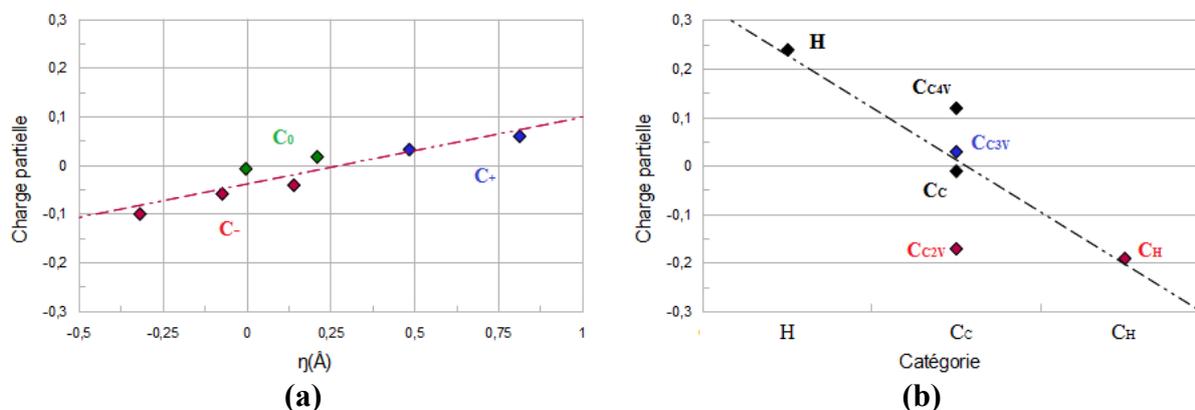


Figure 65 : Charges sur les sites inéquivalents, en fonction de η pour la C-FAU (a), et en fonction de la nature des voisins directs pour le CS1000 (b).

Des densités par classes on déduit les sept états de charges correspondant en fonction de η (Figure 65a). Il est intéressant de constater que la courbe obtenue croît de manière linéaire par rapport à η , et affiche trois types de transferts différents, de négatif à positif, en passant par un transfert de charge quasi nul (0.03 el./at), comme on aurait pu s'y attendre pour les sites à la configuration proche du graphène. La variation en fonction de η nous conduit à grouper les sept types de sites obtenus via le paramètre d'ordre en trois catégories, selon que η est négatif (groupe C₋, sites au contact d'un pentagone), positif (groupe C₊, au contact d'un heptagone) ou nul (groupe C₀, sites « graphéniques »), comme indiqué dans le Tableau 11. La tendance qui se dégage est que les sites dont l'environnement est proche de celui du graphène ont aussi sa neutralité, tandis que l'augmentation ou la diminution du nombre de cycles des polyèdres qui l'entourent a pour conséquence le changement de signe de la charge portée par le site. Nous sommes donc en présence d'une loi de type : $q = \alpha \eta + \beta$ ($\alpha = 0.14$, $\beta \sim 0$).

| | C ₋ (%) | C ₀ (%) | C ₊ (%) |
|-------|--------------------|--------------------|--------------------|
| C-FAU | 20 | 53 | 20 |
| C-EMT | 20 | 55 | 22 |

Tableau 11 : Détails de la quantité de sites de chaque type pour les répliques carbonées de zéolithe.

Dans le cas du CS1000 (Figure 65b), les 0.24 électrons perdus par chaque H sont en grande partie (0.19 el./at.) récupérés par leurs voisins directs (C_H). Le reste (0.01 el. par atome C_C) va aux autres carbone, c'est-à-dire principalement aux carbone ayant 2 voisins carbone, puisque ceux ayant quatre voisins carbone sont en nombre négligeable (Tableau 12), et ceux qui en ont trois possède une quasi neutralité telle qu'on pouvait l'attendre de sites dont l'environnement

est semblable au graphène. On note que la charge décroît en fonction de l'augmentation de la coordinance.

| | C_H (%) | C_{C1V} (%) | C_{C2V} (%) | C_{C3V} (%) | C_{C4V} (%) |
|---------------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| CS1000 | 14 | 0 | 17 | 66 | 3 |
| CS1000_A | 9 | 2 | 26 | 61 | 3 |
| CS400 | 29 | 1 | 13 | 32 | 1 |

Tableau 12 : Nombres de sites de chaque type pour les coques de saccharose.

V.3 Conductivité des structures

L'enjeu est de comparer les répliques carbonées de zéolithe et les coques de saccharose du point de vue de la conduction. Pour cela il faut d'abord repérer les sites qui peuvent être considérés comme conducteurs, c'est-à-dire pour lesquels le niveau de Fermi est situé dans une zone de haute valeur de la densité d'état. Ensuite il faut vérifier que ces sites sont bien connectés entre eux au niveau structural. Seuls les résultats obtenus pour la C-FAU et le CS1000 seront présentés, la C-EMT se comportant de manière tout à fait similaire à la C-FAU et les autres coques de saccharose (CS1000_A et CS400) partageant les mêmes tendances que le CS1000.

V.3.1 Détermination de la conduction d'une réplique carbonée de zéolithe

La logique de l'analyse de la charge en fonction du paramètre d'ordre η est d'effectuer une même analyse de l'évolution de la densité d'états au niveau de Fermi $n(E_F)$ pour les sept classes d'équivalence de la C-FAU. Comme on peut le voir sur la Figure 66, on observe une évolution linéaire qui montre qu'en moyenne les sites qui ont un déficit de charge (C_-) conduisent moins bien que ceux qui ont un excès de charge (C_+). Cependant il faut bien garder en mémoire que ces valeurs $n(E_F)$ par types de sites restent des valeurs moyennes qui de plus appartiennent à une échelle très réduite, ce qui réduit l'intérêt d'une description si détaillée de la conductivité de la structure.

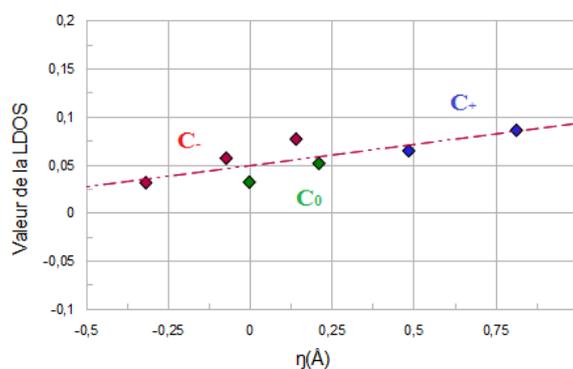


Figure 66 : Valeurs de $n(E_F)$ pour chaque classe d'équivalence, en fonction de η pour la C-FAU

On va donc s'intéresser à l'évolution de $n(E_F)$, et plus généralement des LDOS, en fonction des classes d'équivalence plus globales définies par la charge des atomes de carbone. Ainsi les atomes appartenant au groupe C_0 (53% des atomes de la structure C-FAU), ayant donc un transfert nul, sont caractérisés par une LDOS moyenne d'apparence très similaire à celle du graphène (Figure 67b). La zone centrale de la courbe affiche un minimum entouré par deux pics symétriques. Dès que les atomes deviennent plus négatifs (C_- , 20% des carbones, Figure 67a) ou plus positif (C_+ , 20% des carbones, Figure 67c), trois pics sont observés. L'évolution d'une charge positive à négative en passant par une charge nulle est corrélée avec l'évolution de la dissymétrie des trois pics centraux de la gauche vers la droite, en passant par deux pics symétriques par rapport au minimum.

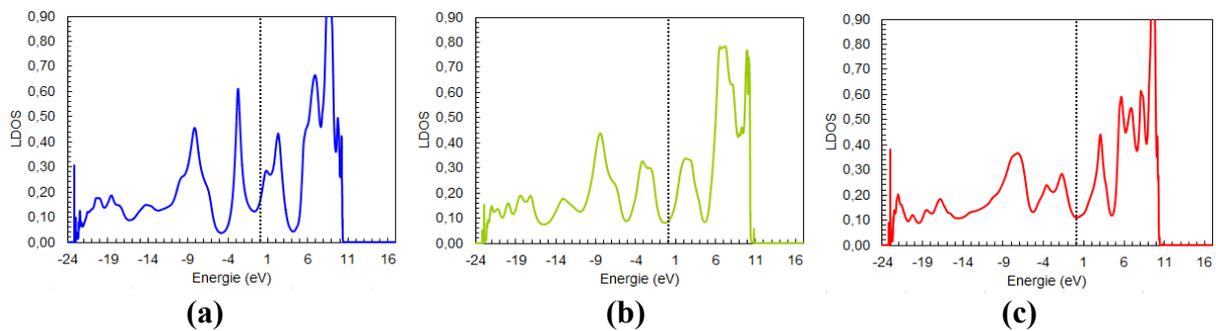


Figure 67 : LDOS moyennes pour les classes d'équivalence des répliques carbonées de zéolithe: 555, 567, 577 (bleu, C_+) (a) ; 666, 667 (vert, C_0) (b) ; 677, 777 (rouge, C_-) (c) pour la C-FAU.

En ce qui concerne la conductivité, il apparaît que $n(E_F)$ est placé dans un minimum local de la courbe ou dans une zone d'amplitude moyenne. Les trois types de sites semblent donc avoir un comportement conductif assez faible et similaire. Cette faible conductivité des répliques est confirmée à la vue de la distribution de $n(E_F)$ selon les sites de la structure (Figure 68a), l'homogénéité de la couleur gris très pâle des atomes pour chaque matrice carbonée montrant qu'il n'y a ici nul effet de percolation. Les mêmes conclusions s'imposent pour la structure C-EMT (Figure 68b).

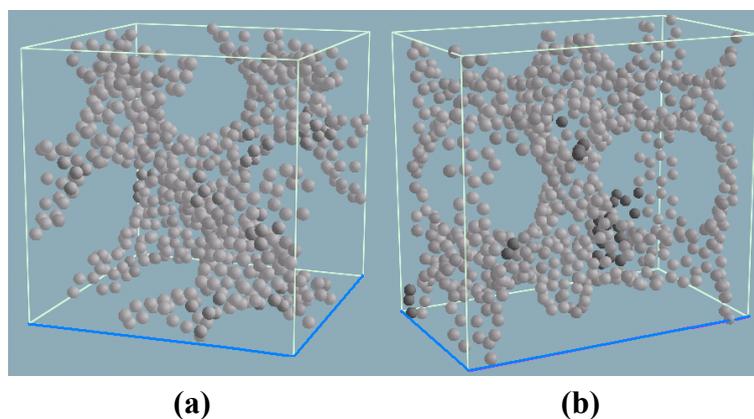


Figure 68 : Distribution des sites selon leur conductivité pour la C-FAU (a) et la C-EMT (b), selon une échelle de gris : du blanc (isolant) au noir (conducteur).

V.3.2 Détermination de la conduction d'un coke de saccharose

Les cokes de saccharose sont également décrits par trois types de sites carbonés ; ceux qui ont un hydrogène comme voisin proche en plus d'autres carbone (C_H), ceux qui ont deux voisins carbone proches (C_{C2V}), et ceux qui en ont trois (C_{C3V}). Les atomes C_H regroupent 14% des carbone de la structure CS1000, les atomes C_{C2V} et C_{C3V} constituent respectivement 17% et 66% des carbones. Toutes les LDOS correspondantes possèdent une zone centrale de forte amplitude, qui dans le cas des atomes de type C_{C2V} ou C_H se révèle être un palier (Figure 69).

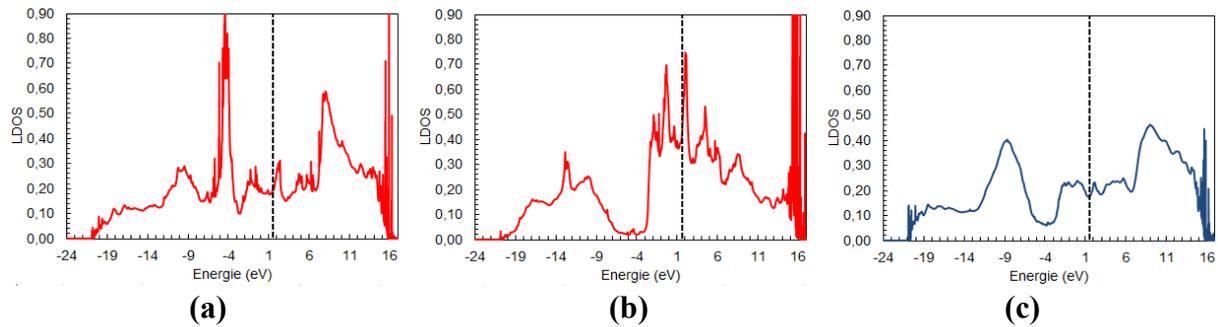


Figure 69 : LDOS moyennes des atomes C_H (a), C_C ayant deux voisins carbone (b), et C_C ayant trois voisins carbone (c) pour la structure CS1000.

Le niveau de Fermi est toujours localisé dans des zones où la valeur de la densité est élevée, garantissant une bonne tendance conductrice. Ce phénomène s'avère observable pour la structure dans sa globalité puisque aucun groupe de site n'a sa LDOS qui affiche un minimum à E_F . Ceci nous assure de plus que la structure conduirait bien même avec injection de charge, puisque un déplacement quelconque de E_F le conduirait à rester dans le palier. Les snapshots de tous les cokes de saccharose étudiés sont globalement d'un gris soutenu, avec la présence de certains atomes de couleur noire qui sont le siège d'une forte conductivité (Figure 70).

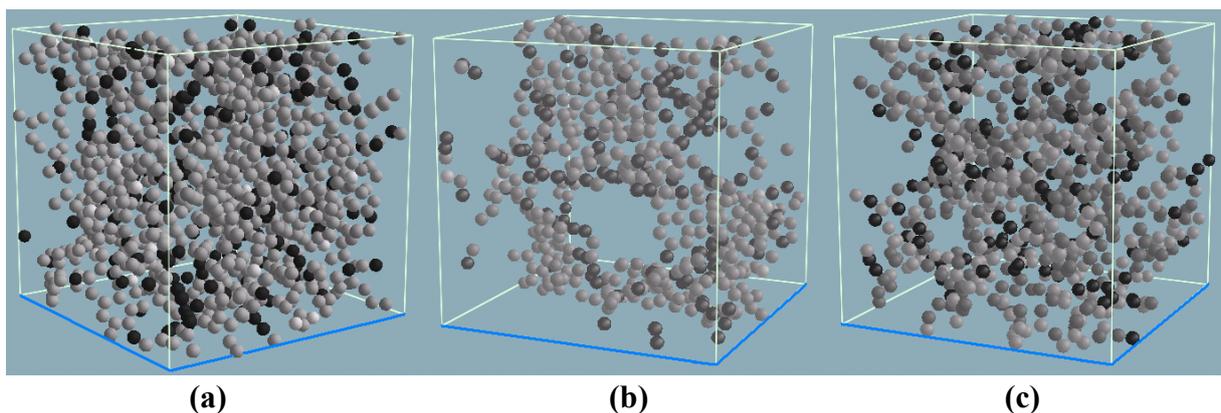


Figure 70 : Distribution des sites selon leur conductivité pour la CS1000, le CS1000_A et le CS400, selon une échelle de gris : du blanc (isolant) au noir (conducteur).

V.4 Influence des défauts sur la conductivité

Il est intéressant de voir comment les conclusions que nous avons précédemment établies sont modifiées dans le cas où les matrices carbonées contiennent des défauts. Nous avons à notre disposition deux structures correspondant à la réplique carbonée de zéolithe C-FAU (Figure 71). L'une de ces structures est le modèle parfait dont nous avons déterminé la conductivité dans le chapitre précédent. L'autre en est une version défectueuse, qui constitue une étape intermédiaire à l'obtention du modèle stable via un Monte Carlo inverse. Il peut être instructif de voir quels sont les effets des défauts d'une structure sur sa conductivité.

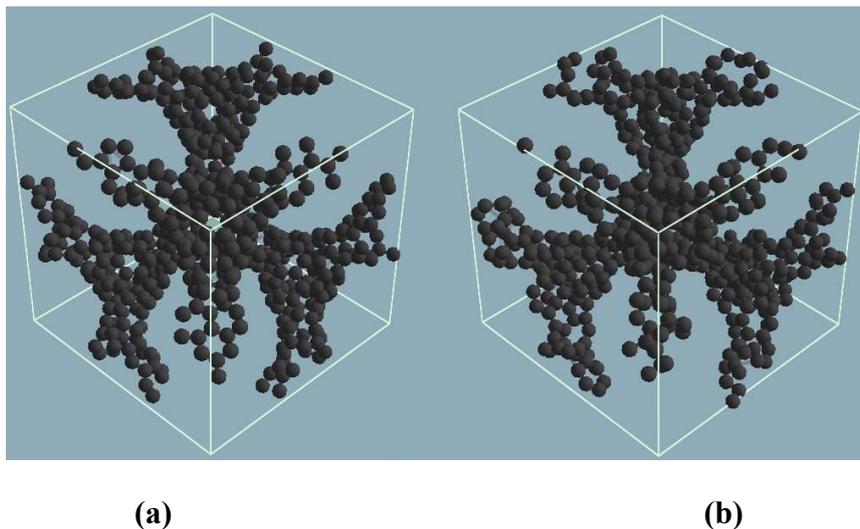


Figure 71 : Configuration de la C-FAU stable (a) et défectueuse (b).

La maille élémentaire de la C-FAU défectueuse possède 631 atomes de carbone, soit deux de plus que la structure stable. Cependant, en ce qui concerne la version stable, seuls 7% des atomes ne pouvaient être traités par le paramètre d'ordre structural, et donc étaient exclu de l'étude sur la conductivité du matériau. Ici au contraire, la moitié des atomes doivent être ignorés. En effet, dans la version défectueuse, 17% des carbones n'ont pas trois voisins directs, et 31% de plus sont tri-coordonnés alors que leurs voisins ne le sont pas.

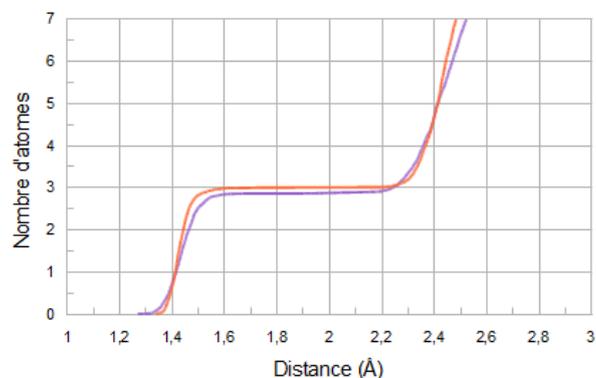


Figure 72 : Distribution radiale des atomes de carbone pour la C-FAU stable (orange) et défectueuse (bleu).

Les courbes de distributions de distances entre atomes de carbone des deux matrices carbonées montrent que leurs structures sont assez similaires (Figure 72). On observe pour la version instable un palier entre les premiers et les seconds voisins qui rappelle bien celui qui caractérise la version stable, même s'il est situé en dessous des trois voisins. On décide alors de tracer la distribution du paramètre d'ordre structural utilisé pour l'étude de la conductivité de la version stable. Les deux histogrammes se ressemblent beaucoup (Figure 73) ; ils affichent tous deux une distribution trimodale permettant de différencier les trois types de polyèdres. On note cependant que la version défectueuse semble afficher plus d'hexagones, et posséder globalement une distribution en ce qui concerne les polyèdres à 7 ou 8 côtés qui est centrée autour de 3Å, et dont l'écart-type est plus élevé. Il paraît donc possible à première vue de continuer à utiliser le paramètre structural pour l'étude de la matrice défectueuse. Il faut cependant préciser qu'en raison de la nécessité pour chaque site que l'on cherche à caractériser d'avoir trois voisins proches, ainsi que neuf seconds voisins, le paramètre d'ordre ne peut tester que 48% des sites.

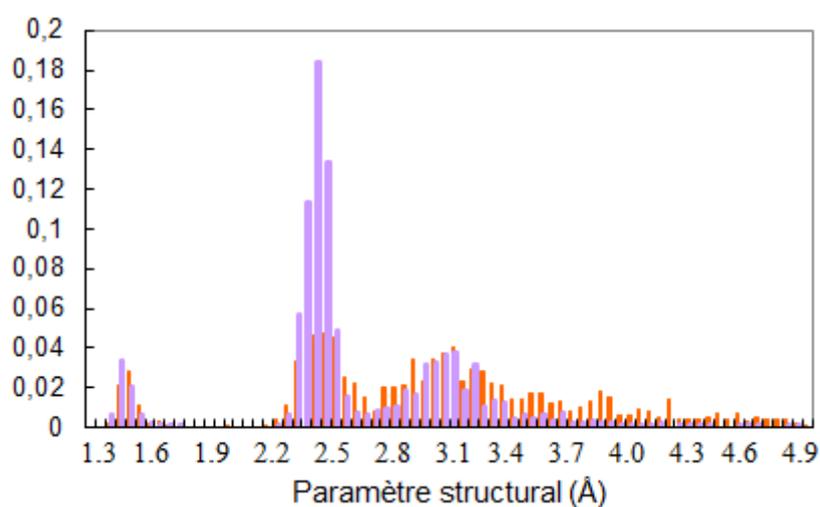


Figure 73 : Distribution du paramètre d'ordre structural pour la C-FAU stable (orange) et défectueuse (bleu).

Si la courbe de distribution radiale et l'histogramme de distribution du paramètre d'ordre structural des structures avec et sans défauts paraissent bien se correspondre, il n'en est pas de même pour les densités d'états électroniques. Il suffit de comparer les LDOS moyennes des structures globales (Figure 74a) pour s'apercevoir qu'en moyenne la version défectueuse devrait conduire bien mieux que la version stable puisque le niveau de Fermi est placé dans un haut palier de la densité d'états. La première hypothèse a été de penser que ce comportement étrange était dû aux atomes ne pouvant être pris en compte par le paramètre d'ordre structural, et que les autres avaient probablement un comportement similaire à la C-FAU stable. Or il s'avère que non, car la LDOS caractérisant les atomes ayant une coordinance de trois, et dont les voisins ont aussi trois voisins proches, diffère toujours beaucoup de la courbe obtenue pour la matrice stable (Figure 74b). Le problème trouve donc bien sa cause dans les classes d'atomes a priori équivalents.

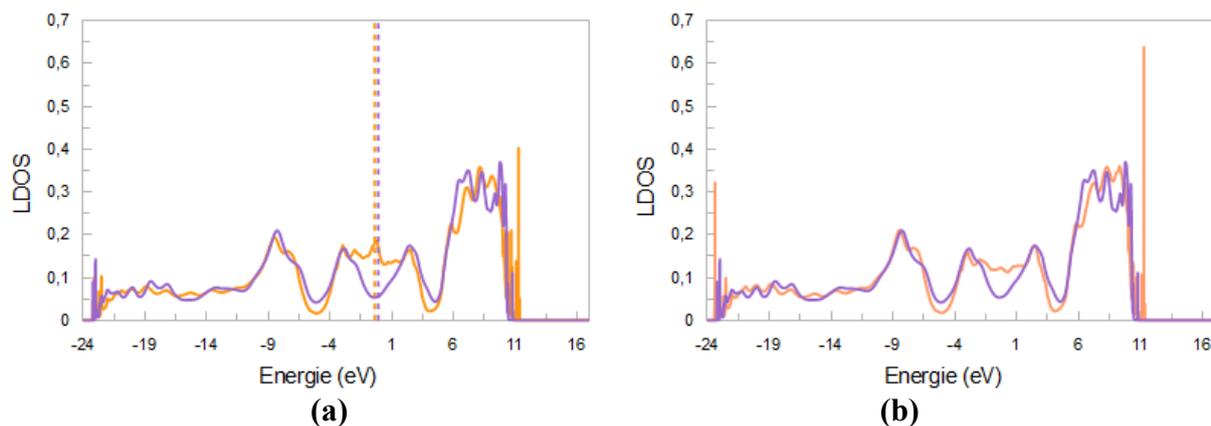


Figure 74 : LDOS moyenne pour l'ensemble des atomes (a) et pour les C_{C3V} (b), caractérisant les structures stable (violet) et défectueuse (orange).

Pour valider l'utilisation du paramètre d'ordre structural, il faut tracer les LDOS moyennes de chaque type de sites de la C-FAU instable. Ces courbes peuvent ensuite être comparées à celles de la C-FAU stable. Une telle procédure devrait permettre d'identifier quels types d'atomes se comportent inhabituellement.

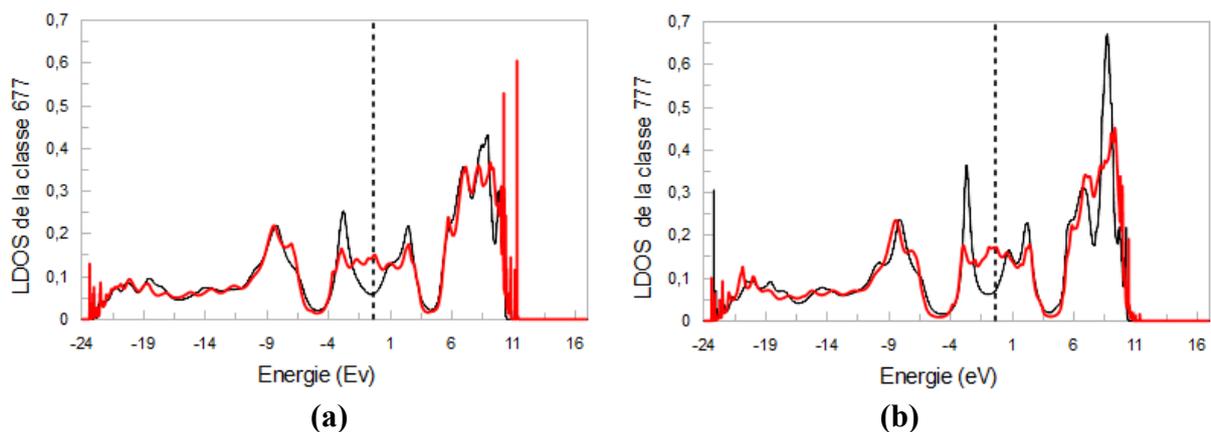


Figure 75 : LDOS pour les deux classes d'atomes (667 en (a), 777 en (b)) pour lesquelles la C-FAU stable (noir) et défectueuse (rouge) sont très différentes.

Il s'avère que sur les sept classes d'atomes données par le paramètre d'ordre structural, cinq d'entre elles, les premières si on les ordonne selon d_{moy} croissant, ont une forme générale assez semblable à celle que l'on retrouve pour la matrice stable, et semblent donc se comporter comme on pourrait l'attendre. En revanche, les deux classes comportant les atomes à la jonction de polyèdres ayant en moyenne un grand nombre de côtés sont caractérisées par des LDOS vraiment différentes de celles de la C-FAU stable (Figure 75), en ce qu'elles affichent un palier dans une zone où elles devraient à priori afficher des pics et des creux.

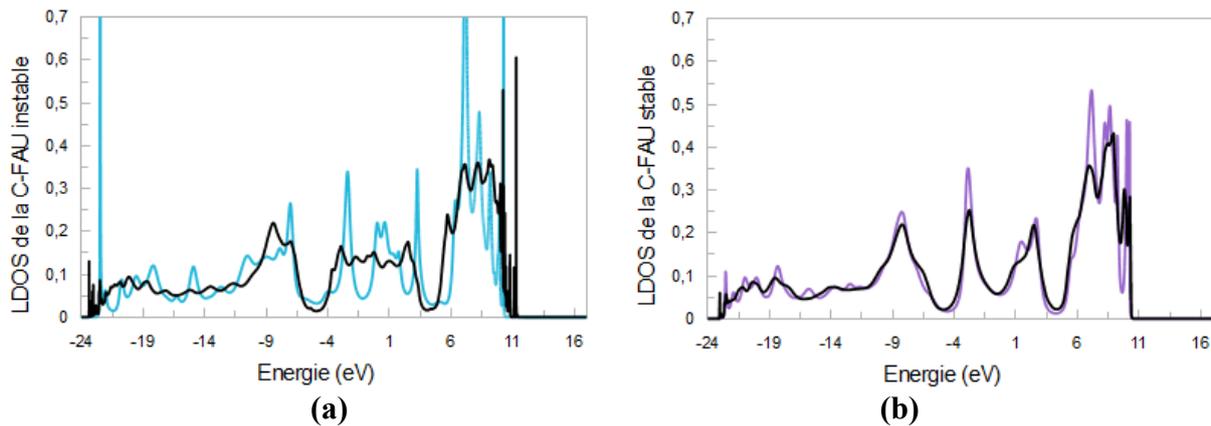


Figure 76 : LDOS pour un (bleu) et la moyenne (noir) des atomes de la classe 677 de la C-FAU stable (a) et défectueuse (b).

A partir de là, on prend certains atomes au hasard appartenant à une des deux classes problématiques, puis on superpose leur LDOS à celle de la classe moyenne (Figure 76). De nombreux atomes ont été testés aléatoirement, et il s'avère que dans le cas de la matrice défectueuse, la courbe représentant un atome est toujours caractérisée par un ensemble de pics et de creux dans sa zone centrale. De plus, tous les atomes testés ont des LDOS de formes différentes. Il est évident de cette manière que le palier que l'on observe dans la LDOS moyenne est en réalité la moyenne de tous les creux et de toutes les bosses que l'on observe pour chacun des atomes. Le paramètre d'ordre structural ne remplit donc pas son office pour deux classes, puisqu'il groupe ensemble des atomes qui n'ont pas une LDOS similaire, et donc pas un comportement conductif similaire. Et ce à l'inverse de la C-FAU stable, où les LDOS de chaque atome sont très ressemblantes, et permettent de prédire la tendance isolante ou conductrice d'un groupe d'atomes à partir de la LDOS moyenne.

Au final, il semble qu'une structure parfaite est caractérisée par une conductivité très sensible aux défauts, ce qui peut sans doute jouer en sa défaveur lors d'éventuelles applications.

V.5 Conclusions

Nous avons donc étudié deux types de structures. Les coques de saccharoses non activés sont désordonnés et denses. A l'inverse, les répliques carbonées de zéolithe sont ordonnées et très poreuses. Cette étude montre que le coke de saccharose, qu'il soit ou non activé, conduit mieux que les répliques carbonées de zéolithe, comme le montrent non seulement l'évolution de la densité moyenne de ces structures au niveau de Fermi, mais aussi une étude plus locale selon les classes d'atomes équivalents et leur connectivité. Ainsi, un critère de conductivité basé sur la position de E_F dans la LDOS globale des structures semble être suffisant.

A partir de ces données, nous pouvons nous interroger sur les caractéristiques d'une structure bonne conductrice. Une telle structure doit-elle être désordonnée ou bien dense, comme le sont le CS1000 et le CS400 ? Une structure à tendance isolante sera-t-elle ordonnée ou très

poreuse, telles la C-FAU et la C-EMT ? Autrement dit, le critère est-il la porosité ou l'état d'ordre ? La réponse est donnée par les observations réalisées sur le coke activé ; le CS1000_A se trouve être peu dense mais conducteur, bien que désordonné. Ce qui suggère qu'un critère convenable pour savoir si un matériau sera ou pas un bon conducteur, est de le rendre moins ordonné au lieu de le rendre moins dense (Figure 77). Cette hypothèse est correcte en l'absence d'une injection de charge exagérée. Pour la même densité (0.9 g/cc), le coke activé conduit mieux que la C-EMT, du moins sans injection de charges absurde. Dans ce cas, les meilleurs matériaux candidats d'électrode sont ceux ayant du désordre structural.

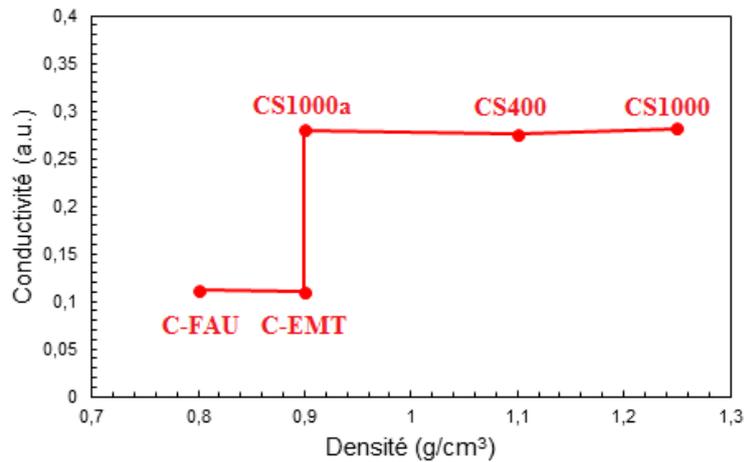


Figure 77 : Evolution schématique de la conductivité des cinq structures en fonction de la densité (inverse à la porosité) et du désordre structural, obtenue à partir des LDOS correspondant aux structures globales.

Il faut cependant noter que la présence de défauts dans la structure parfaitement stable des répliques carbonées de zéolithe conduit à un changement dans la conductivité de ces structures. Cette dernière devient difficile à caractériser.

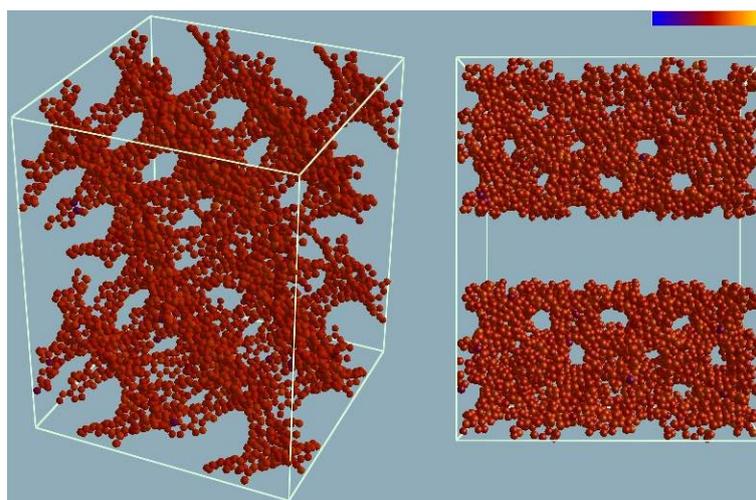


Figure 78 : Distribution de charges des électrodes en absence d'électrolyte, avec une échelle de charge allant de bleu (carbones négatifs) à jaune (carbones positifs) ; les charges sont comprises entre -1.55 et 0.91 el/atome.

L'emploi des Liaisons Fortes pour caractériser la conductivité des structures nous a également permis d'obtenir les distributions de charges associées à chacune de ces structures. Cela constitue une étape essentielle puisque lors de la simulation d'un supercondensateur, la distribution de charge associée aux électrodes doit être impérativement connue.

Cette distribution de charge peut être représentée directement sur la configuration de la matrice carbonée, comme la Figure 78 le montre pour des électrodes en C-FAU qui seraient globalement neutres et pour lesquelles il n'y aurait aucun effet de surface en raison de l'absence d'ions dans le système. Pour l'échelle de couleur choisie, les atomes sont d'une teinte homogène. Cependant si l'on distingue les atomes de carbones selon qu'ils sont considérés négatifs (charge plus négative que -0.1 électron), positifs (charge positive d'au moins 0.1 électron) ou neutres (comprise entre ces deux valeurs), comme le montre la Figure 79, on s'aperçoit que si la plupart des atomes sont neutres, on trouve malgré tout quelques carbone chargés dans la structure.

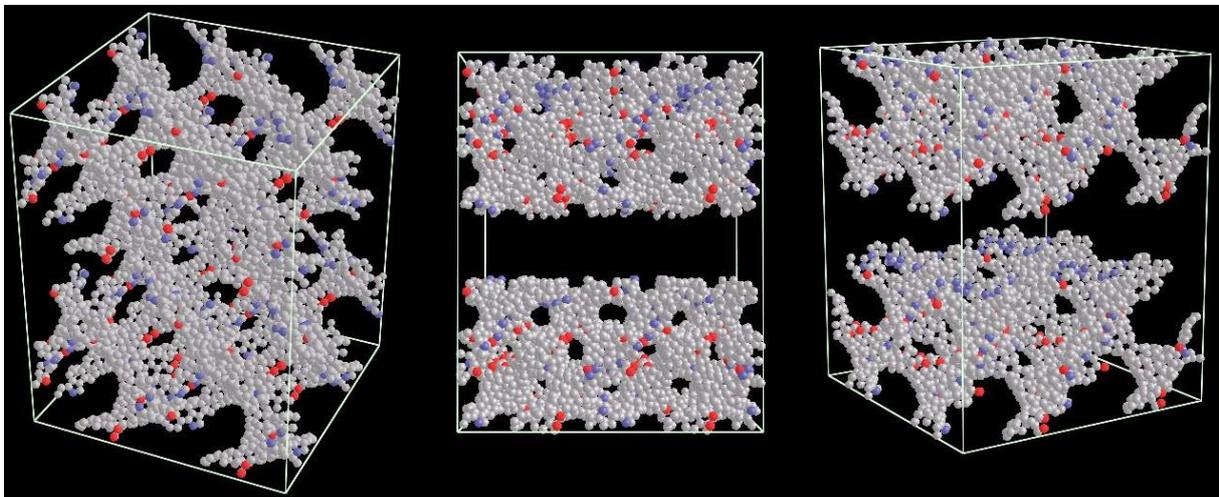


Figure 79 : Localisation des trois types de carbone sur les électrodes en absence d'électrolyte : C₊ (rouge), C (bleu) et C₋₀ (blanc).

Il faut noter toutefois que la démarche adoptée ici n'est pas complètement auto-cohérente dans la mesure où nous n'avons pas modifié les niveaux atomiques en fonction de la charge observée, comme il aurait fallu le faire de façon itérative pour respecter la relation entre charge et potentiel. Une telle procédure aurait nécessité l'introduction de paramètres supplémentaires mal contrôlés (intégrales de Coulomb), pour un résultat ayant peu d'incidence sur nos résultats dans le cas des bandes larges *sp* mises en jeu. La situation aurait bien sûr été toute autre dans le cas de métaux de transition à bande de valence *d* étroite où une telle auto-cohérence conduit à une neutralité de charges (66). Ici, on s'attend simplement à ce que les charges calculées sans réajustement de niveaux soient juste un peu surestimées par rapport à celles qui résulteraient de la mise en œuvre d'un tel processus d'auto-cohérence.

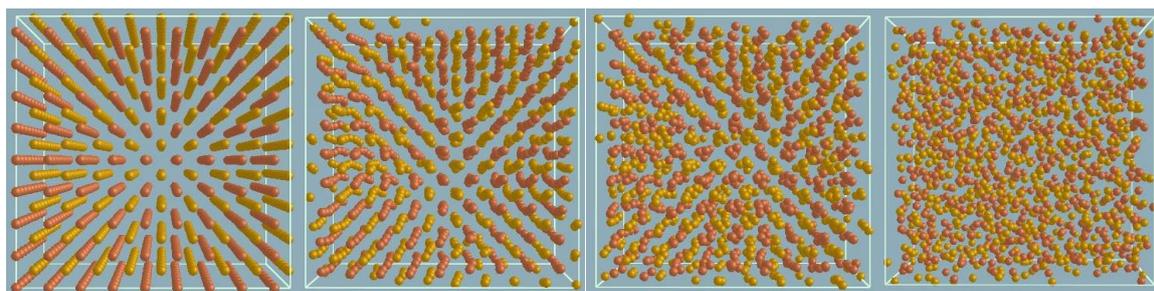
VI – Simulation d'un supercondensateur

VI.1 Méthodologie générale

Un supercondensateur étant formé de deux électrodes carbonées et d'un électrolyte, il nous faut commencer par sélectionner un matériau d'électrode parmi toutes les structures qui ont été étudiées dans la partie précédente (réplique de C-FAU à large pore ou coke de saccharose), ainsi qu'un système ionique dont il faudra tester l'adsorption. L'électrolyte sera représenté de manière simplifiée, c'est-à-dire qu'il est approximé par un système de sphères dures chargées. Cet électrolyte est choisi constitué d'ions Cs^+ et Cl^- . Le but de l'étude est tout d'abord de faire rentrer l'électrolyte dans les pores de la matrice carbonée, puis de caractériser la distribution des ions de l'électrolyte à l'intérieur de la porosité des électrodes carbonées, en fonction du potentiel appliqué aux bornes des deux électrodes. Pour ce faire, nous avons adopté une méthodologie qui se décompose en plusieurs étapes.

On fabrique tout d'abord un liquide Cs^+Cl^- à partir de la fusion d'un cristal de chlorure de césium composé de 729 ions Cs^+ et 729 ions Cl^- (soit $9 \times 9 \times 9$ mailles élémentaires de CsCl). Ceci est réalisé par l'intermédiaire d'une simulation Monte Carlo à haute température dans un potentiel contenant un terme électrostatique d'Ewald et un terme d'interaction chimique de type Lennard-Jones, dont les caractéristiques ont été explicitées en IV.2. La variation de l'énergie interne et de la distribution de distances cumulées avec la température est présentée dans la Figure 80. Au vu de cette figure, on peut considérer que CsCl est liquide dès 3000 K, température que nous choisirons ici. Comme on peut le voir la densité diminue sous l'effet de la dilatation thermique. La distance moyenne de premiers voisins Cs-Cl passe de $d_{\text{CsCl}} = 4.3 \text{ \AA}$ entre 0 K et 300 K à $d_{\text{CsCl}} = 4.8 \text{ \AA}$ à 3000 K (ce qui ne se voit guère tant la distribution est élargie à cette température). Dans le même temps la densité atomique diminue de moitié pour passer de $2.5 \cdot 10^{22} \text{ ions/cc}$ entre 0K et 300K à $1.210^{22} \text{ ions/cc}$ à 3000K. .

A partir de là, deux choix s'offrent à nous. Le premier est de remplir artificiellement les pores de la matrice carbonée par cet électrolyte liquide en le superposant à la matrice carbonée et en éliminant les ions trop proches d'atomes de carbone, puis de relaxer en Monte Carlo la position des ions par rapport aux parois. Le deuxième choix consiste à insérer l'électrolyte liquide entre deux blocs de répliques carbonées de C-FAU, moitié moins large selon l'axe des z et répété périodiquement en x et y. L'invasion de la porosité des électrodes par les ions de l'électrolyte simulée par Monte Carlo a peu de chance de se produire dans cette configuration où l'électrolyte se trouve confortablement installé dans son volume d'équilibre de sorte que seuls quelques réarrangements sont attendus à l'interface avec l'électrode. Afin de faciliter la progression des ions dans les pores, on réalise donc une compression de l'électrolyte de 25%, ce qui en l'absence de contraintes de confinement devrait permettre à environ 75% des ions de pénétrer dans les électrodes. La première méthode occultant l'aspect cinétique de l'adsorption des ions dans la porosité, la seconde alternative sera bien plus détaillée dans ce qui va suivre.

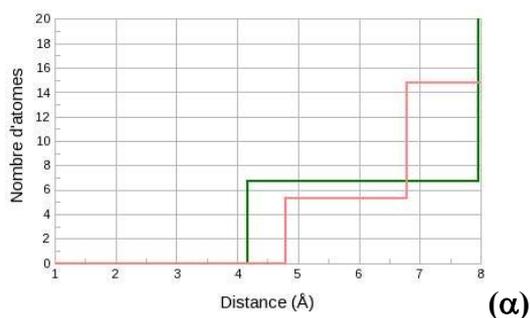


(a)

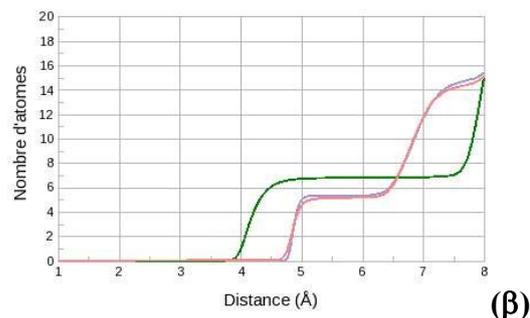
(b)

(c)

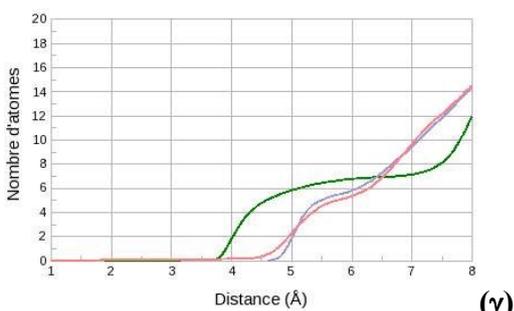
(d)



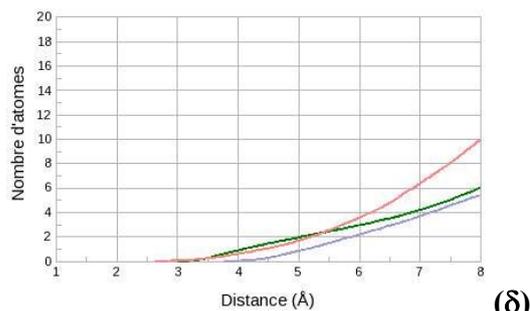
(α)



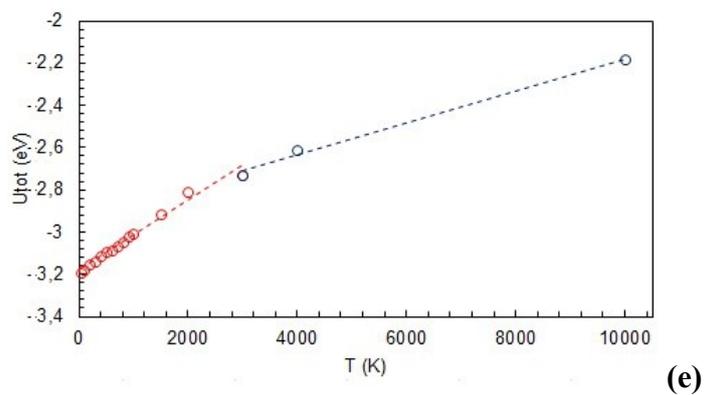
(β)



(γ)



(δ)



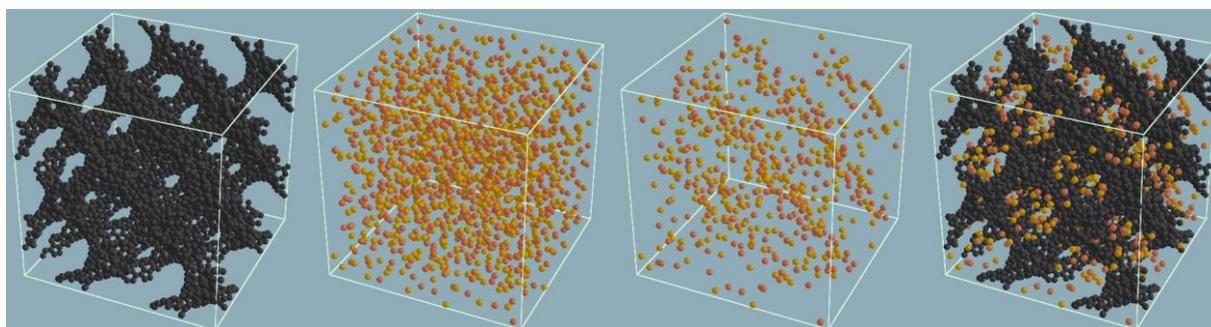
(e)

Figure 80 : Fusion du cristal de CsCl : structure (a,b,c,d) et distribution de distances cumulées (α,β,γ,δ), $\text{Cl} - \text{Cl}$ (rose pâle), $\text{Cs}^+ - \text{Cs}^+$ (mauve pâle), $\text{Cs}^+ - \text{Cl}$ (vert) à 0K (a,α), 50 K (b,β), 300K (c,γ) et 3000 K (d,δ). La variation de l'énergie interne avec la température est montrée en (e).

VI.2 Électrode à base de réplique de C-FAU

VI.2.1 Méthode statique (remplissage imposé de la matrice carbonée)

La C-FAU possède une maille élémentaire de 629 atomes dans un volume $V_0 = 15345,4 \text{ \AA}^3$, ce qui correspond à une densité atomique de $4.1 \cdot 10^{22} \text{ at/cc}$ (0,068 moles/cc) et une densité massique d'environ 0.8g/cc ($12 \cdot 0.068 = 0.8$). Dans le cadre de cette étude, nous considérons un bloc formé de huit mailles élémentaires de la réplique carbonée de zéolithe C-FAU, soit de 5032 atomes de carbone (Figure 81a), soit un volume total de $8V_0$ (avec $V_0 = 15345,4 \text{ \AA}^3$), donc 122763 \AA^3 ce qui correspond à une densité de $4.1 \cdot 10^{22} \text{ at.C/ cc}$ (0,068 moles/cc). Profitant de ce que ce volume correspond presque exactement à celui du bloc de $9 \times 9 \times 9$ mailles de CsCl liquide construit précédemment (Figure 81b), le remplissage artificiel de la C-FAU consiste à superposer ces deux blocs (Figure 81d), puis à éliminer du système les ions dont la position serait trop proche des parois carbonées (Figure 81c). Pour cette étape d'élagage, les rayons de coupures employés sont choisis comme étant égaux à la moyenne du rayon atomique du carbone et de l'ion correspondant, soit 3.5 \AA pour les ions Cs^+ et 2.6 \AA pour les ions Cl^- . Les proportions d'ions de chaque espèce enlevés selon cette procédure ne respectant pas forcément la stœchiométrie, nous avons effectué quelques "transmutations" aléatoire sur la structure finale pour la rétablir. Ce faisant nous avons inséré 602 ions (301 Cs^+ et 301 Cl^-) dans la structure carbonée (Figure 81d), soit une densité de $0.005 \text{ ions/ \AA}^3$ (ou $0.5 \cdot 10^{22} \text{ ions/ cc}$) ou de 0.12 ions/at.C .



(a) (b) (c) (d)
Figure 81 : Schéma descriptif des diverses étapes de la construction du modèle.

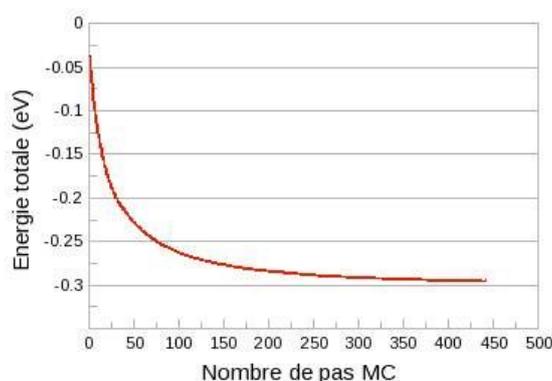


Figure 82 : Evolution de l'énergie totale du système durant la simulation Monte Carlo.

Nous équilibrons ensuite ce système par Monte Carlo à 300K (Figure 82). La Figure 83 montre clairement que les ions se sont réorganisés dans les pores.

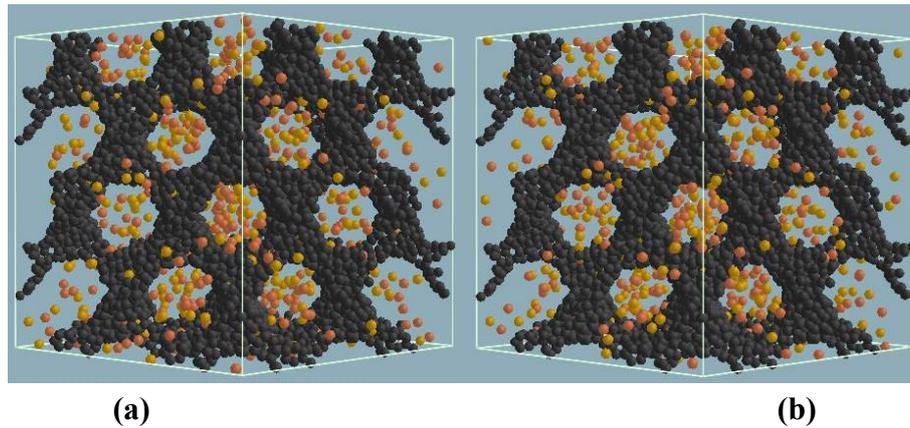


Figure 83 : Configuration initiale (a) et configuration à l'équilibre (b) après le Monte Carlo ; C en noir, Cl⁻ en jaune, Cs⁺ en orange.

Plus de précisions sont données par l'analyse des distributions de distances radiales (Figure 84). Tout d'abord, à l'équilibre les ions chlore se sont à la fois éloignés des parois de la matrice carbonée, supprimant les distances trop courtes résultant d'un élagage basé sur des rayons de coupures choisis (volontairement) petits. Dans le même temps les ions de même nature se sont éloignés les uns des autres tandis que les ions de signe opposé se sont rapprochés les uns des autres, conduisant à un quasi-palier proche de celui observé dans le cristal de CsCl à 300 K (Figure 80c). On assiste ainsi à une recristallisation partielle du liquide Cs⁺ Cl⁻.

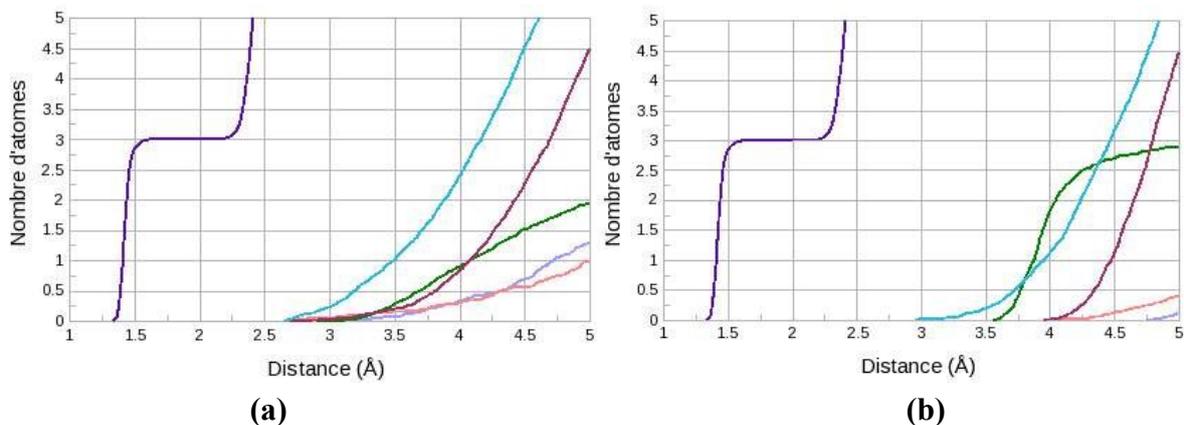


Figure 84 : Distributions de distances de la structure avant (a) et après (b) relaxation des ions : Cl⁻ - Cl⁻ (rose pâle), Cs⁺ - Cs⁺ (mauve pâle), Cs⁺ - Cl⁻ (vert), Cl⁻ - C (bleu pâle), Cs⁺ - C (rose foncé).

La densité atteinte (0.12 ions/at.C) demeure toutefois faible ce qui semble indiquer que cette méthode, basée sur un remplissage prédéterminé constants des pores, n'est pas des plus efficaces. Un choix possible serait de modifier le nombre d'ions en travaillant dans l'ensemble grand-canonique, mais nous avons ici préféré une méthode qui préserve une partie des aspects cinétiques de l'adsorption, qui fait l'objet du chapitre suivant.

VI.2.2 Méthode cinétique (invasion de la matrice carbonée)

VI.2.2.1 Distribution des ions

Comme déjà dit, ce protocole consiste à insérer l'électrolyte liquide entre deux blocs de répliques carbonées de C-FAU, moitié moins large selon l'axe des z et répété périodiquement en x et y, et à faciliter l'invasion de l'électrode par les ions par une compression de l'électrolyte de 25%, selon le schéma de la Figure 85.

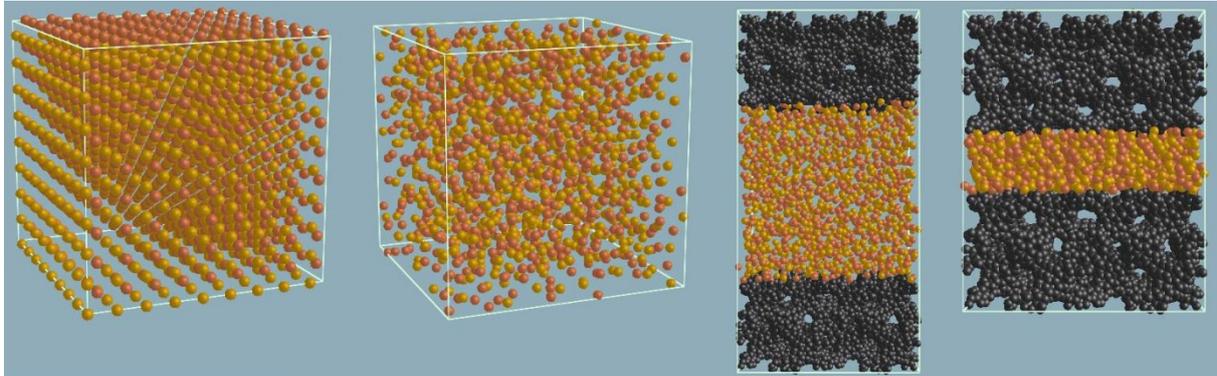


Figure 85: Schéma descriptif des diverses étapes de la construction du modèle représentant un supercondensateur ; C en noir, Cl⁻ en jaune, Cs⁺ en orange.

L'invasion de la réplique carbonée de zéolithe par les ions chlore et césium est simulée par Monte Carlo à 300K (Figure 86). Dans cet algorithme, seuls les ions Cs⁺ et Cl⁻ de l'électrolyte sont mobiles dans un premier temps, le squelette carboné formant les électrodes étant d'abord considéré rigide conformément à l'étude réalisée dans le chapitre précédent. Les diverses charges portées par les atomes de carbone des électrodes ont été dérivées du calcul en Liaisons Fortes des densités d'états locales pour la réplique carbonée isolée. Cette distribution de charge sera en première approche considérée comme fixe tout au long de la simulation, comme si l'interaction avec les ions ne la modifiait pas. Les charges caractérisant les ions chlorure et césium sont elles aussi fixées aux valeurs ± 1 électron.

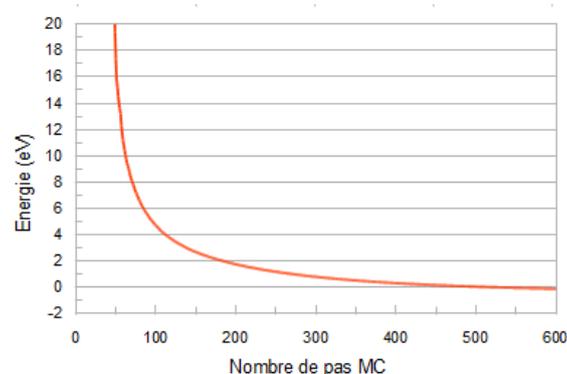


Figure 86 : Evolution de l'énergie totale du système durant la simulation.

Bien sûr, l'approximation faite de geler la charge des atomes de carbone au cours de la simulation n'est pas très justifiée puisque ces atomes doivent voir leur charge évoluer avec la

proximité des ions Cs^+ et Cl^- . C'est pourquoi il est indispensable d'appliquer la règle d'auto-cohérence définie dans la section IV.2.4, et de réactualiser ainsi épisodiquement la distribution de charges pour obtenir une charge cohérente avec la modification du potentiel réalisée à travers la modification des niveaux atomiques

La simulation Monte Carlo effectuée conduit à une configuration d'équilibre dans laquelle 722 ions de l'électrolyte sont rentrés, répartis quasiment également entre les deux espèces (354 Cl^- pour 345 Cs^+), la plus petite taille des Cl^- ne favorisant donc que très légèrement leur insertion par rapport aux Cs^+ . L'invasion ne se propageant que jusqu'au milieu de chaque électrode, on peut considérer qu'un volume de $4 V_0$ a été envahi, soit une densité de $0.012 \text{ ions}/\text{\AA}^3$, ou de $0.29 \text{ ions/at.C}...$ soit trois fois plus que dans la méthode statique précédente. Ainsi 48 % des ions de l'électrolyte sont rentrés dans les électrodes (Figure 87), ce qui est plus faible que les 75% attendus. Il faut toutefois rappeler que l'électrolyte a été préparé liquide à 3000 K alors qu'il est ici trempé à 300K. Comme vu précédemment, le paramètre de boîte passe de 5.0 Å à 5.5 Å de 300 K à 3000 K, soit une augmentation de 8%. Ainsi, la compression de 75% du liquide à 3000K se traduit par une compression de seulement 73% du solide à 300K ... ce qui ne fait pas une grande différence. Ainsi, il rentre moins d'ions qu'attendu de la configuration d'équilibre de l'électrolyte à 300K, ce qui peut provenir d'une mise à l'équilibre imparfaite de celui-ci par invasion des pores, d'un blocage cinétique après saturation de la première couche de pores, ou de l'influence du confinement de la couche d'électrolyte centrale.

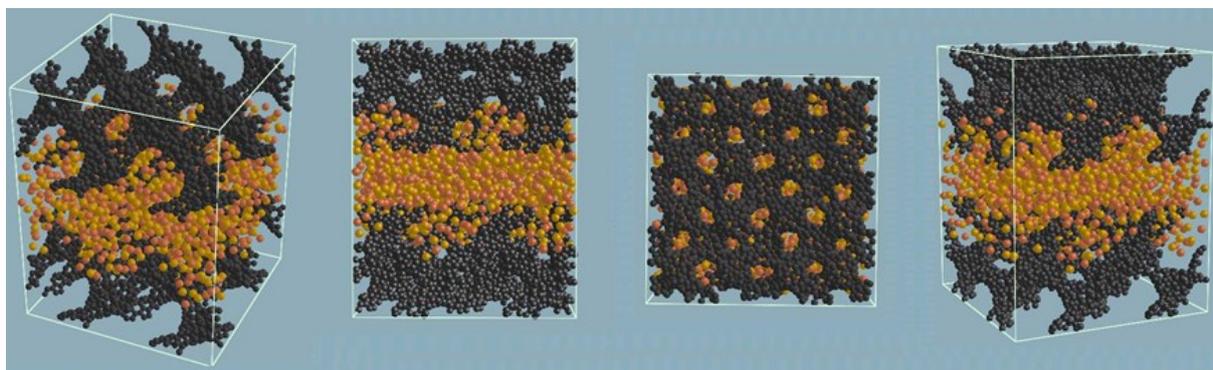


Figure 87 : Instantané de la configuration à l'équilibre (43% des ions adsorbés).

L'analyse des distributions de distance permet de donner une idée de la répartition des ions en fonction de leur charge, de leur taille et de la répartition des charges des carbones, i.e. de déterminer comment la distribution régie par l'électrostatique s'accommode de la taille des ions et de la morphologie de la matrice carbonée. Comme on peut le voir sur la Figure 88 l'analyse de la distribution de distance pour chaque couple montre que, comme on pouvait s'y attendre, les ions césium (plus gros) sont plus éloignés des atomes de carbone que ne le sont les ions chlore. Quant aux paires d'ions mixtes, on ne les trouve jamais à moins de 3.2 Å. Pour avoir une idée plus précise de la localisation des ions par rapport aux atomes de carbone, il faut faire une analyse des distributions de distances en fonction de la distribution de charges des électrodes (Figure 89)

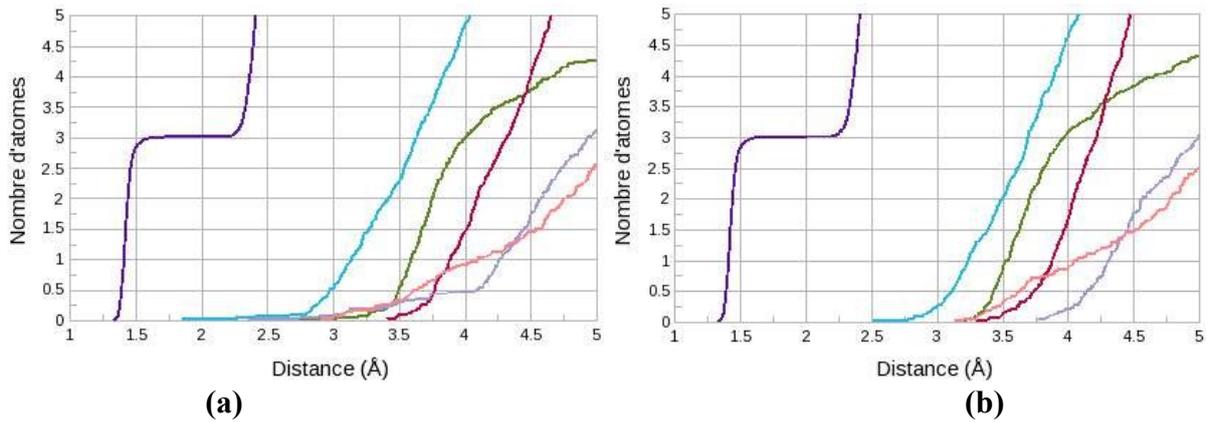


Figure 88 : Distributions de distances de la structure C-FAU après adsorption des ions avant (a) et après (b) relaxation des atomes de carbones : C – C (violet), Cl⁻ – Cl⁻ (rose pâle), Cs⁺ – Cs⁺ (mauve pâle), Cs⁺ – Cl⁻ (vert), Cl⁻ – C (bleu pâle), Cs⁺ – C (rose foncé).

Comme on pouvait s'y attendre, on voit sur la figure que les "petits" ions Cl⁻ (rayon 1 Å) peuvent se rapprocher très près (entre 2.5 Å et 3.5 Å) des carbones chargés positivement, mais (quasiment) pas à moins de 3.5 Å des carbones neutres ou chargés négativement. L'effet est beaucoup moins marqué pour les "gros" ions Cs⁺ (rayon 2.6 Å) qui ont beaucoup de mal à se rapprocher des carbones à moins de 4 Å, surtout si ces carbones sont chargés positivement. De façon très schématique, on peut dire que l'effet de taille favorise l'attraction électrostatique pour les petits ions alors qu'il l'affaiblit sensiblement pour les gros. Ainsi, les ions Cl⁻, dont le rayon est presque trois fois plus petit que celui des ions Cs⁺, arrivent-ils à se rapprocher beaucoup plus des carbones dans les zones à charge négative de l'électrode que les ions Cs⁺ qui voient à peine les différences de charge entre les carbones en raison de leur taille ... ce qui ne signifie toutefois pas qu'ils n'entrent pas dans les pores, suffisamment larges pour les accueillir : ils sont juste plus loin des parois. Il existe donc un effet de taille des pores. Précisons qu'il a été montré que lorsque les électrodes sont polarisées, des ions désolvatés arrivent à entrer dans des pores d'une taille inférieure à la leur (67).

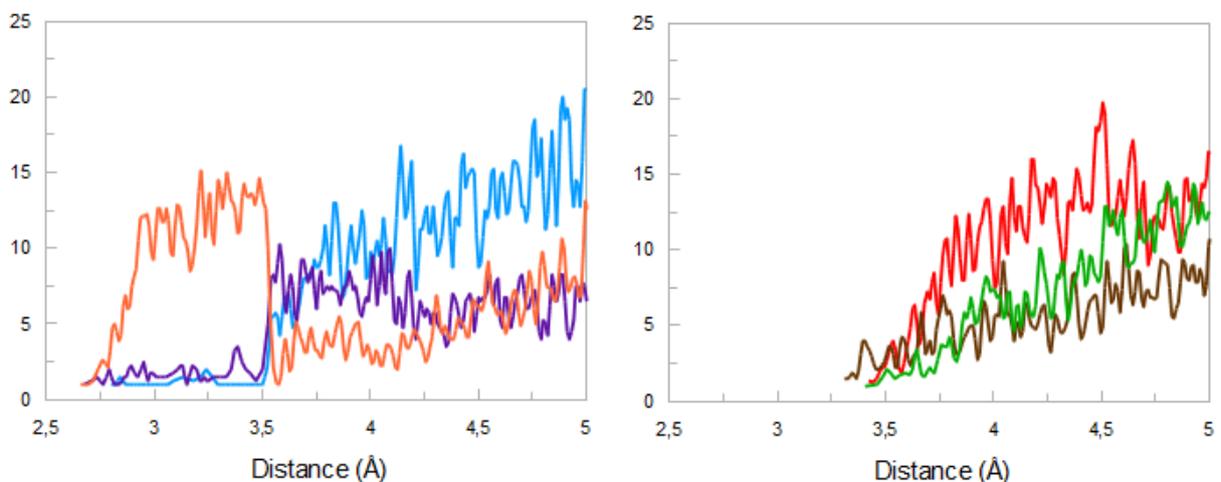


Figure 89 : Distances anions-électrode et cations-électrodes ; Cl⁻ – C₋₀ (bleu); Cl⁻ – C₊ (violet); Cl⁻ – C₊ (orange); Cs⁺ – C₋₀ (rouge); Cs⁺ – C₋ (brun); Cs⁺ – C₊ (vert).

Comme dit précédemment, il n'est pas rigoureux de considérer le réseau carboné comme rigide alors qu'il doit réagir à l'invasion des ions. Pour avoir une idée plus précise de l'importance d'une possible relaxation de la matrice carbonée envahie nous avons isolé un échantillon de structure carbonée dans laquelle des ions chlore et césium sont entrés, en ayant soin d'avoir la même quantité (10% de la totalité) de chaque type d'ion pour respecter la condition de neutralité lors de la sommation d'Ewald. On autorise ensuite les déplacements de tous les atomes et de tous les ions, mais pas la relaxation globale. La simulation se fait à la température de l'invasion soit 300K. L'équilibre est atteint plutôt rapidement (Figure 90a).

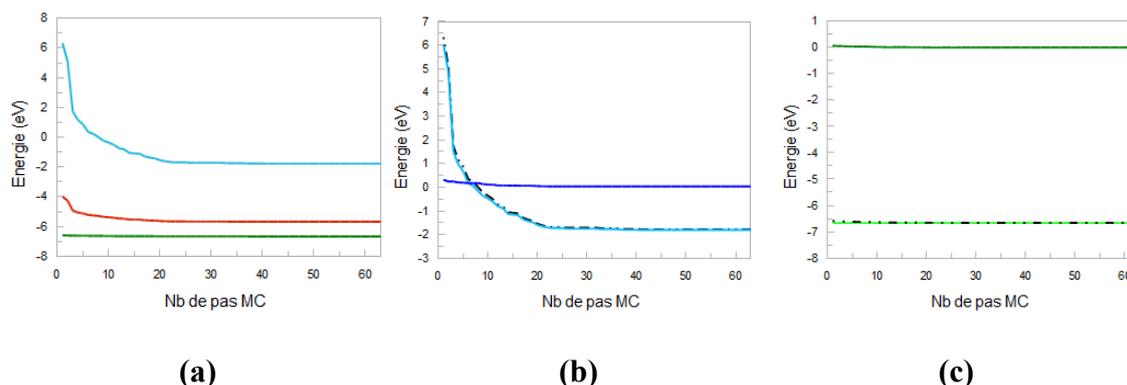


Figure 90 : (a) Courbe d'énergie totale (rouge) et contributions des atomes de carbone (vert) et des ions (bleu). (b) Courbe d'énergie due aux ions (pointillés), décomposée selon les interactions ion-carbone (bleu foncé) et ion-ion (bleu clair). (c) Courbe d'énergie due aux atomes de carbone (pointillés), décomposée selon les interactions carbone-ion (vert foncé) et carbone-carbone (vert clair).

L'analyse des taux d'acceptation montre que ce sont en grande majorité les ions qui se déplacent, tandis que les atomes de carbone ont un mouvement global très faible. Une comparaison de l'allure de la structure avant et après cette phase de relaxation montre qu'à la différence du système ne comportant pas d'ions et pour la même température, la matrice carbonée voit sa structure très bien conservée (Figure 91).

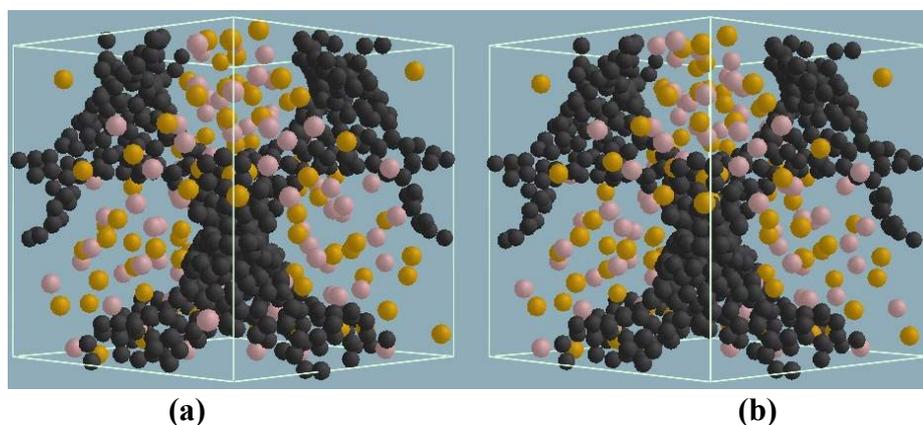


Figure 91 : Instantanés de la structure avant (a) et après (b) relaxation des ions et des atomes de carbone; C en noir, Cl⁻ en jaune, Cs⁺ en orange.

La comparaison de la distribution des distances dans la matrice poreuse après invasion (Figure 92) à celle obtenue en l'absence d'ions (Figure 54) montre en effet que la première est plus proche de la dernière à 0K qu'à la même température. Ceci est dû aux ions, qui contribuent à contenir les parois carbonées dans leur forme originelle. La courbe d'énergie due purement aux atomes de carbone reste ainsi très horizontale, et celle reflétant la part carbones-ions ne subit qu'une faible décroissance. A l'inverse, la courbe d'énergie due purement aux ions varie beaucoup. La Figure 90b montre que la majeure partie de l'énergie due aux ions vient des interactions purement entre ions, de même que l'énergie due aux atomes de carbone à globalement pour origine les interactions entre atomes de carbone uniquement.

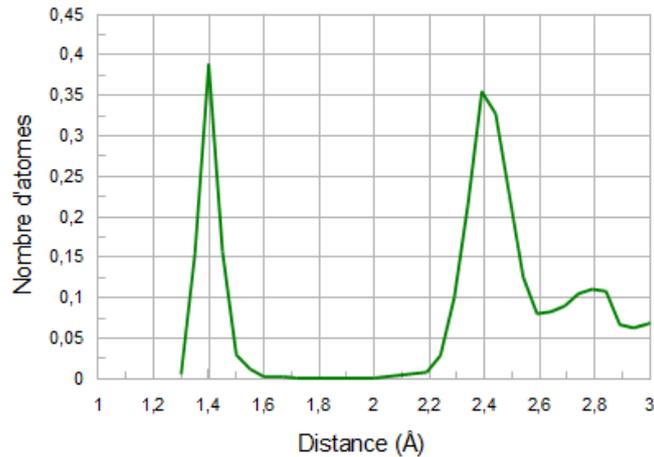


Figure 92 : Distributions de distances de la structure à 300K.

L'effet de la relaxation de la matrice carbonée sur les distributions de distance est illustré sur la Figure 93. Comme déjà mentionné les distributions de distance carbone-carbone sont superposables. Les courbes sont assez similaires, quelques petites différences apparaissant pour les distances chlore-carbone et un peu plus grandes pour les distances césium-césium. Les ions ont donc rajusté leur position vis-à-vis des parois de la matrice carbonée. Les ions césium, de rayon important, en ont profité pour s'éloigner les uns des autres ; les ions chlore se sont décalés légèrement plus à l'écart des parois. Mais dans l'ensemble, les distances entre ions césium et ions chlore sont conservées.

Il convient toutefois avant de faire des conclusions trop générales de remarquer que les distributions de la Figure 88 cumulent les ions adsorbés à l'interface électrode/électrolyte et ceux adsorbés en périphérie des pores qu'ils ont réussi à atteindre au terme de leur migration. Ces deux contributions sont séparées sur la Figure 93. La différence la plus importante concerne bien sûr les interactions entre les ions Cs^+ et Cl^- . Les courbes caractérisant les distances de ces ions aux atomes de carbone sont similaires attestant que l'adsorption se passe de la même façon sur les parois des pores et sur l'interface quasi-plan entre électrode et électrolyte. Il est intéressant de noter que la distribution dans l'électrolyte (Figure 93c) demeuré entre les deux électrodes est assez similaire à celle de l'électrolyte libre à la même température (Figure 80c) pour ce qui est des paires mixtes Cs^+ et Cl^- , avec une marche bien marquée signature d'une recristallisation. Une même marche apparaît pour les paires Cs^+ - Cs^+

mais pas pour les $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$, ces dernières distances s'étant allongées par rapport au cas non confiné. La recristallisation s'accompagne donc d'un désordre important dans chaque maille. Un comportement très similaire est observé à l'intérieur des pores (Figure 93b) moins à l'interface plan (Figure 93a). A ces petites différences près l'adsorption à l'interface plan semble se passer de façon très similaire de celle dans les pores si l'on en juge par les courbes de distances (du moins entre plus proches voisins) ion-carbone (Figure 93) qui permettent de généraliser les arguments charge-taille présentés plus haut.

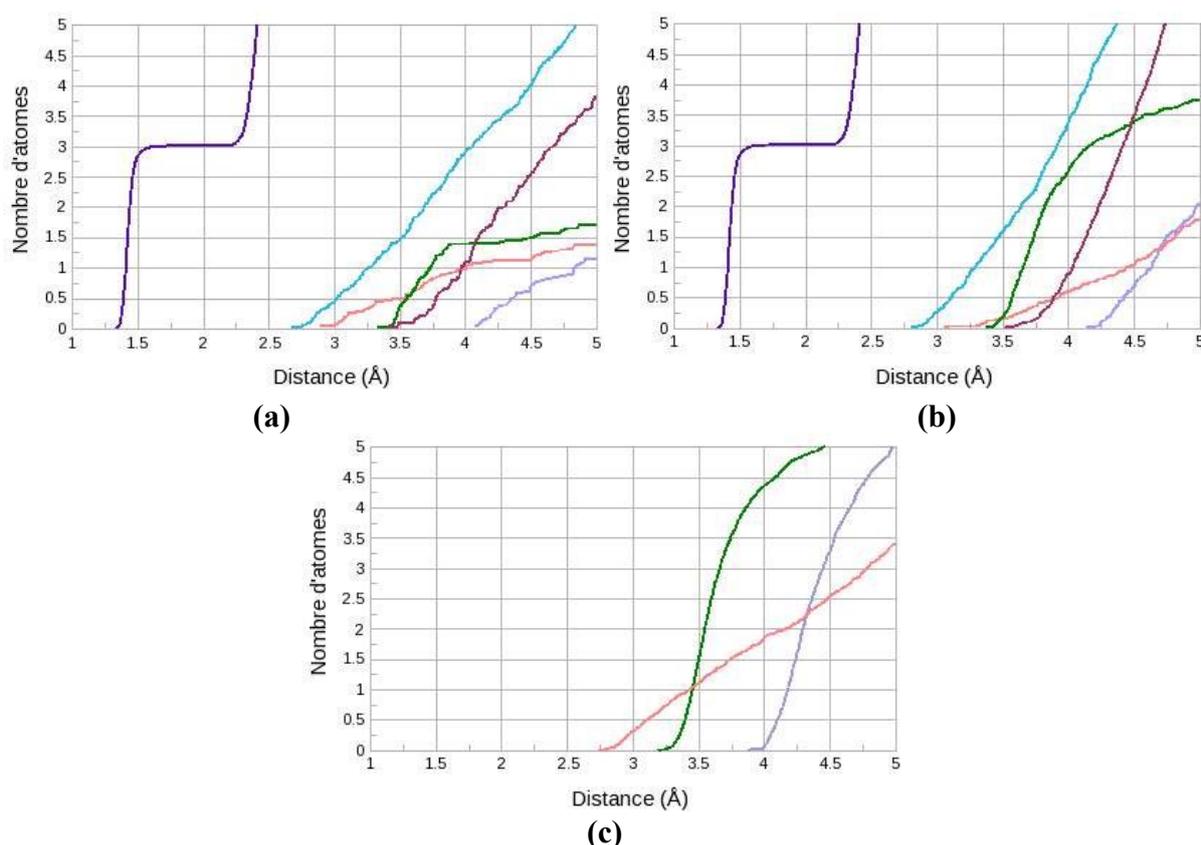


Figure 93 : Décomposition de la figure 88b (après relaxation des atomes de carbone) sur la couche d'interface (a), à l'intérieur (b) de l'électrode en C-FAU, et dans l'électrolyte entre les électrodes. C – C (violet), Cl⁻ – Cl⁻ (rose pâle), Cs⁺ – Cs⁺ (mauve pâle), Cs⁺ – Cl⁻ (vert), Cl⁻ – C (bleu pâle), Cs⁺ – C (rose foncé).

La comparaison des Figures 93b et 84b permet d'illustrer l'effet de la méthode d'introduction des ions dans la matrice carbonée (statique *versus* cinétique) sur ces distributions de distance, et donc sur la façon dont la distribution régie par l'électrostatique s'accommode de la taille des ions et de la morphologie de la matrice carbonée. La différence la plus apparente concerne la distance à laquelle les ions Cl⁻ et Cs⁺ peuvent s'approcher les uns des autres (courbe verte), même si la distance minimale est la même (3.4 Å). En fait les deux courbes diffèrent ensuite, le nombre de voisins à une distance donnée étant plus grand selon le protocole cinétique, reflétant la densité d'ions adsorbés 3 fois plus forte que dans le protocole statique. Pour la même raison, la distance minimale à laquelle les ions Cl⁻ et Cs⁺ peuvent s'approcher de la surface de carbone est plus courte selon la méthode cinétique. On touche donc là du doigt les

limitations de cette méthode à remplissage forcé, qui ne correspond pas au remplissage à l'équilibre (on est en canonique) que la méthode cinétique par invasion permet d'atteindre.

Une autre façon d'analyser la distribution des trois espèces est de porter leur répartition moyennée latéralement selon l'axe z du supercondensateur, perpendiculairement à l'interface électrode-électrolyte. On observe clairement sur la Figure 94, en plus de la régularité de la porosité de la C-FAU, une alternance entre le nombre d'anions et le nombre de cations. Il faut cependant mentionner que ces profils ont été obtenus dans la direction perpendiculaire à la surface de l'électrode. Autrement dit, même si l'on voit la concentration des ions osciller à l'intérieur des électrodes, il ne faut pas oublier que les pores dans lesquels ils sont confinés sont sphériques. Il est impossible d'observer de cette manière l'éventuel agencement en couches d'oignons des ions dans la porosité. Ces figures montrent clairement les limites de l'invasion des ions, la frontière se situant à la moitié de chaque électrode.

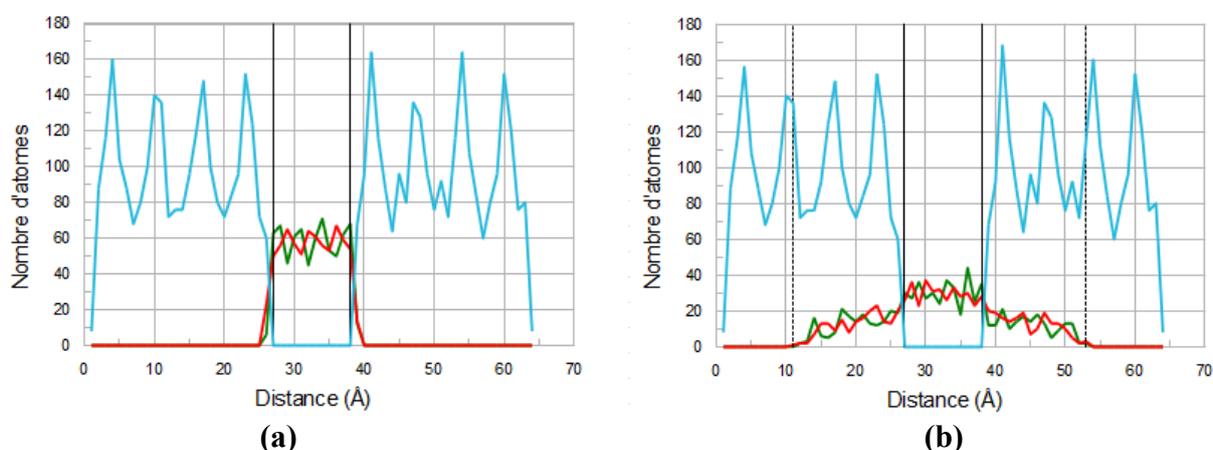


Figure 94 : Profil de densité des espèces C (bleu), Cl⁻ (rouge) et Cs⁺ (vert) avant (a) et après (b) invasion des électrodes ; les lignes continues symbolisent la surface des électrodes, et les traits pointillés la limite d'adsorption des ions.

VI.2.2.2 Structure électronique (LDOS)

Les calculs en Liaisons Fortes effectués dans la première partie étaient basés sur l'emploi d'une fraction continue à 23 étages. La procédure d'auto-cohérence s'avérant indispensable à la bonne prise en compte des ions dans le système, l'objectif est de réaliser la récurrence d'une manière correcte mais dans un laps de temps raisonnable. Pour cela, mieux vaut utiliser une fraction continue à 10 étages seulement, ce qui en raison du nombre de coefficients moindre permet de gagner du temps de simulation. La contrepartie est que la diminution du nombre de coefficients risque d'amener des imprécisions dans la courbe de LDOS (Figure 95a). Une autre difficulté est posée par la relaxation des atomes de carbone qui nécessite d'utiliser cette fois pour les atomes de l'électrode des paramètres de Slater qui dépendent de la distance et calculés à partir de la structure diamant (Figure 95b), à la place de ceux fixes adaptés au plan de graphène qui étaient utilisés jusqu'à présent pour la C-FAU.

Comme le montrent les courbes de la Figure 95, la forme de la densité est globalement bien conservée lorsqu'on diminue le nombre de coefficients de 23 à 10. C'est particulièrement vrai dans la zone centrale, où la précision de la courbe garantit une caractérisation plus juste du comportement conductif. Ceci justifie le fait de continuer notre étude avec une quantité réduite de coefficients, garantissant ainsi un gain de temps non négligeable. Les LDOS sont quasiment superposables avant le niveau de Fermi, même si le passage de paramètres de Slater fixes à variables a pour conséquence l'apparition de différences entre les courbes pour le haut de bande. La comparaison entre ces LDOS et celles de la Figure 56 illustrent l'effet de moyenne qui élargit les pics par rapport au cas d'un seul atome de la structure.

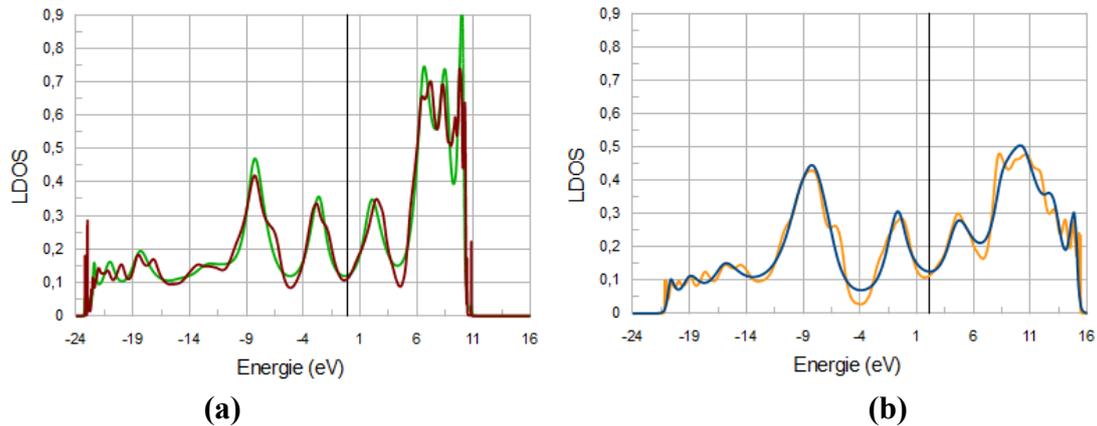


Figure 95 : LDOS correspondant à la structure C-FAU avec les paramètres de Slater fixes caractérisant le graphène et une fraction continue à 23 (rouge) ou 10 (vert) étages (a) ; avec des paramètres de Slater variant en fonction de d_{C-C} et une fraction continue à 10 (bleu) et 23 (jaune) étages (b).

Comme on peut le voir sur la Figure 96, la présence de l'électrolyte à la surface des électrodes suffit à modifier fortement la LDOS de l'électrode par rapport à la réplique nue, même avant son invasion par les ions.

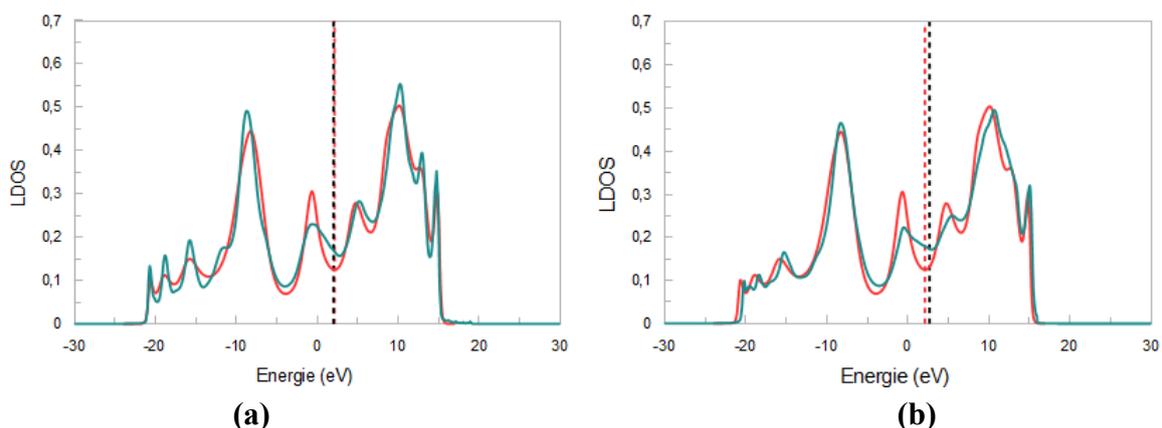


Figure 96 : LDOS des électrodes avant (a) et après (b) invasion (bleu) comparée avec la LDOS de la réplique carbonée nue (rose), pour dix coefficients.

Ces modifications sont bien sûr attribuées à la présence de l'interface, ce que confirme la Figure 97, où l'on sépare la contribution de l'interface de celle du cœur de l'électrode. On ne note guère de changement de la conductivité selon que les ions sont hors des électrodes ou

adsorbés à l'intérieur adsorbés des ions. Par contre, la superposition de la LDOS de la réplique nue à ces courbes révèle un accroissement sensible au niveau de Fermi. L'interaction avec les ions de l'électrolyte change donc les conclusions du travail précédent sur la conductivité globale de la matrice carbonée C-FAU puisqu'elle indique une conductivité accrue de la structure. Il convient toutefois de noter que la procédure auto-cohérente décrite au paragraphe IV.2.4 a été mise en place dans le cas avant invasion, pour corriger les charges des atomes et des ions, étape qui n'a pas lieu d'être dans le cas où la réplique est nue puisqu'aucun ion ne fait partie du système.

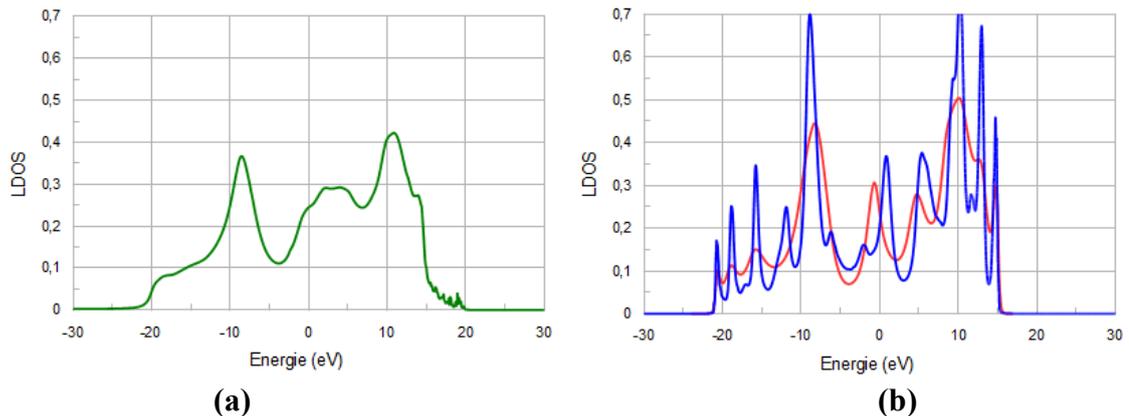


Figure 97 : LDOS des électrodes avant invasion, pour les atomes de carbone à l'interface (vert) et en volume (bleu) comparée avec la LDOS de la réplique carbonée nue (rose).

VI.2.2.3 Distribution de charge

La similarité des LDOS globales des électrodes avant et après adsorption des ions n'implique pas que les distributions de charge des deux structures carbonées soient similaires. Selon le code de couleurs qui a été choisi, la configuration avant invasion des électrodes apparaît globalement d'un orange homogène (Figure 98a), de la même teinte que la C-FAU nue (Figure 78), avec toutefois des atomes de teinte plus foncée à l'interface ion-carbone indiquant la présence d'atomes positifs et négatifs au contact direct de l'électrolyte. Après invasion (Figure 98b), les atomes de carbone constituant les pores où des ions sont entrés deviennent plus bleus (donc plus négatifs) ou plus jaunes (donc plus positifs).

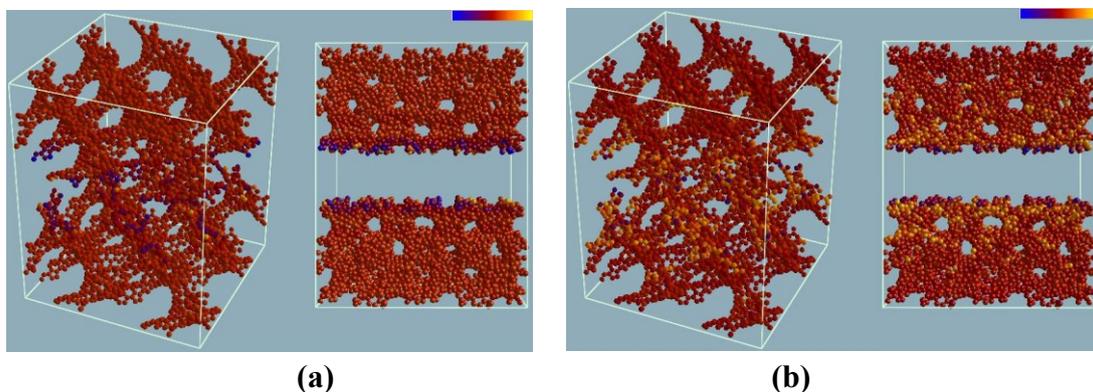


Figure 98 : Configuration instantanée avant (a) et (b) avant invasion avec une échelle de charge allant de bleu (carbones négatifs) à jaune (carbones positifs) ; les charges sont comprises entre -1.55 et 0.91 el/atome.

Les distributions de charge dans les électrodes avant et après invasion sont représentées ci-dessous sous forme d'histogramme (Figure 99). Il apparaît clairement sur ces figures que la distribution de charge des atomes de carbone avant l'adsorption des ions est monomodale, de grande amplitude, bien centrée sur 0. Ceci reflète la neutralité globale des électrodes si les pores sont vides. A l'inverse, les électrodes ayant adsorbés des ions sont caractérisées par une distribution de charge bimodale, large et étalée, bien que toujours globalement centrée sur la charge nulle.

Cet histogramme nous conduit à distinguer 3 types de carbone. D'abord, ceux qui ont une charge plus négative que -0.1 électron ; on les note C₋. A l'inverse, on trouve des carbones dotés d'une charge positive d'au moins 0.1 électron ; ils seront dès à présent représentés par le sigle C₊. Enfin, les carbones portant une charge comprise entre ces deux extrêmes seront considérés comme neutres, et affectés au groupe C_{~0}. Il faut souligner que les labels C₊, C_{~0}, C₋ et ainsi définis n'ont pas la même signification que les labels C₊, C₀, C₋ utilisés dans la partie V.2.5 puisque l'amplitude de charge est plus grande, et ne comportent d'ailleurs pas les mêmes atomes. En effet, dans la partie V.2.5 les atomes appartenant à la classe C₋ avaient leur charge dans l'intervalle [-0.09 ; -0.04], ceux de la classe C₀ dans [-0.006 ; 0.018] et ceux de la classe C₊ dans [0.03 ; 0.06]. Cette description simplifiée de la charge est utilisée dans tout ce qui va suivre. Elle servira à analyser les structures carbonées avant et après adsorption des ions dans les électrodes.

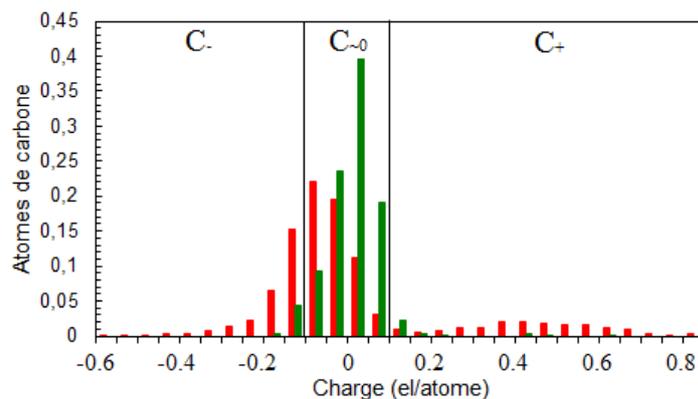


Figure 99 : Comparaison des distributions de charges avant (vert) et après (rouge) invasion des ions de l'électrolyte dans les électrodes.

De façon plus précise, l'observation des configurations avec ce code de couleur permet d'établir que, avant l'invasion des électrodes par les ions, la grande majorité des atomes de carbone qui les constituent sont de couleur blanche, donc neutres (Figure 100a). On constate la présence d'atomes bleus (négatifs) concentrés près de la surface des électrodes, près de l'électrolyte. Quelques atomes rouges (positifs) sont à l'inverse dispersés dans la structure, jouant un rôle de compensation afin que les électrodes restent globalement neutres. La présence d'ions dans les pores modifie complètement ce schéma (Figure 100b). On retrouve toujours de nombreux atomes neutres localisés de manière uniforme dans les matrices carbonées. Cependant, l'inhomogénéité de charge a beaucoup augmenté. Les carbones formant les pores où les ions sont entrés semblent se voir affecté de préférence une charge

positive. A l'inverse, les carbones des pores sans ions adsorbés sont plutôt négatifs, pour compenser afin que la charge globale des électrodes tende vers la neutralité. On touche ici aux limites de notre protocole d'autocohérence qui nous conduit à impliquer des atomes qui n'interviendront pas dans notre analyse.

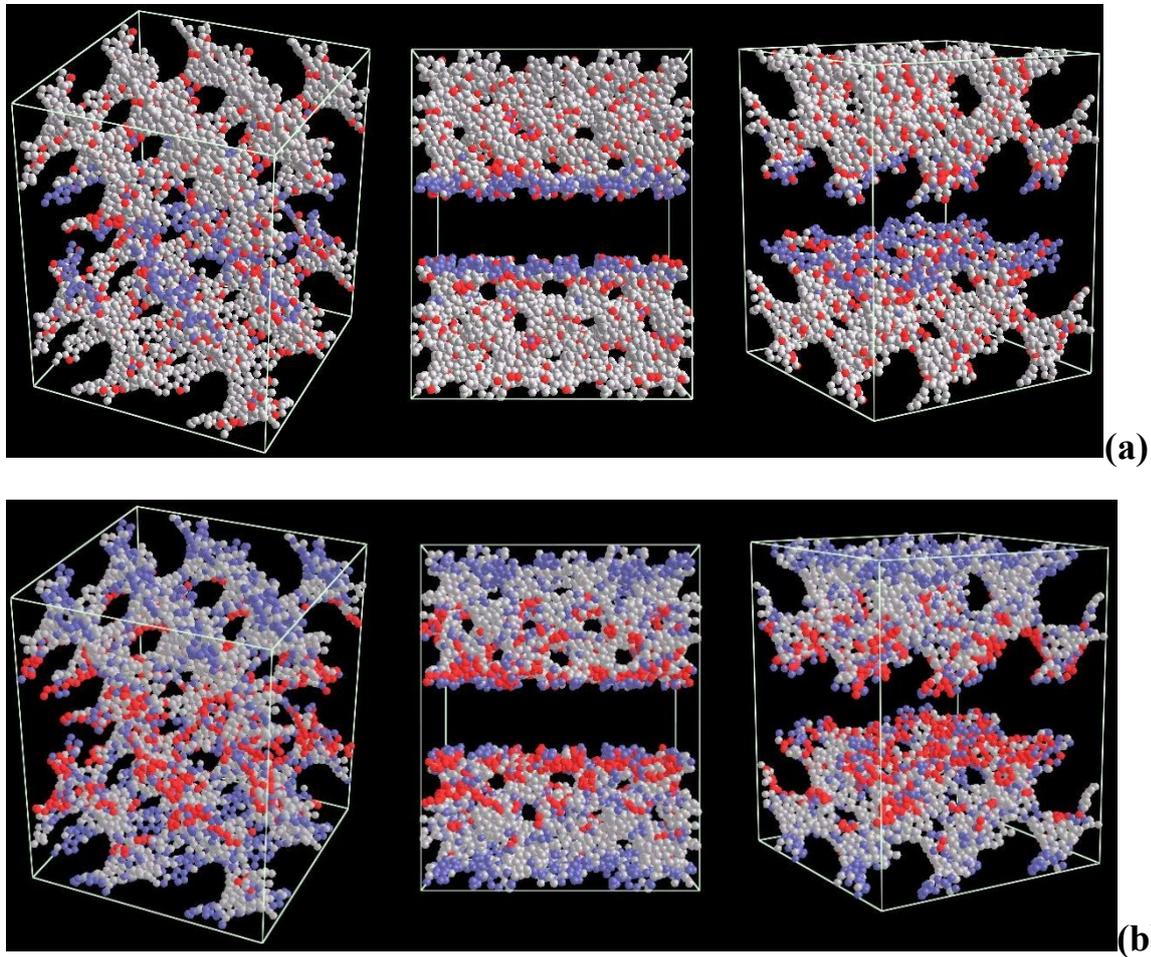


Figure 100 : Localisation des trois types de carbone sur les électrodes avant (a) et après (b) invasion : C_+ (rouge), C_- (bleu) et C_0 (blanc).

Comme pour la densité atomique, nous avons tracé le profil de charge des atomes et des ions perpendiculairement à l'interface électrode-électrolyte afin d'en caractériser la répartition avant et après que les ions aient été adsorbés dans les électrodes (Figure 101). Notons que le profil de charge des carbones avant invasion sans autocohérence, non montré ici, serait proche de la ligne horizontale. On constate bien l'inversion du signe des charges des atomes de l'électrode qui ne sont pas à proximité des ions.

Ces profils de charge apportent des informations intéressantes. Ainsi, ils confirment que l'alternance régulière entre le nombre d'anions et le nombre de cations précédemment reportée dans la Figure 94 est clairement due à un effet électrostatique. Ils illustrent également l'excès de charge positive au niveau de l'interface de l'électrode avec l'électrolyte, qui est compensé par une charge globalement négative dans le volume de l'électrode. Au final tout semble indiquer une charge positive à la surface de l'électrode, qui se traduit par l'existence

d'une couche à dominance d'anions tout près de la surface des électrodes, suivie par une couche composée en majorités de cations attirés électrostatiquement par les anions de la première couche. Cela est conforme au principe dit de "*de la double couche*", mis à part que les électrodes de notre modèle ne sont pas de vraies anode ou cathode, car globalement neutres. Il faut aussi mentionner que ces profils ont été obtenus dans la direction perpendiculaire à la surface de l'électrode. Autrement dit, même si l'on voit la charge osciller à l'intérieur des électrodes, il est impossible d'observer sur de tels profils d'éventuelles oscillations concentriques dans la porosité.

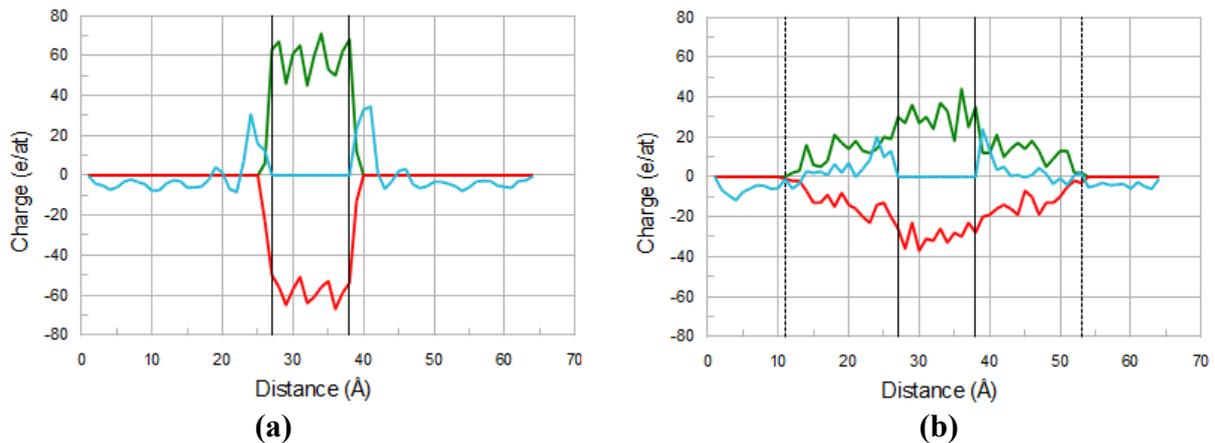


Figure 101 : Profil de charge des espèces C (bleu), Cl⁻ (rouge) et Cs⁺ (vert) pour les configurations avant (a) et après (b) invasion des électrodes ; les lignes continues symbolisent la surface des électrodes, et les pointillés la limite d'adsorption des ions.

VI.2.3 Etude pour des électrodes chargées

L'étude précédente a été réalisée sur des électrodes en C-FAU qui étaient globalement neutre. En dépit de cette non distinction entre anode et cathode, l'avancée des ions de l'électrolyte dans la porosité a pu être observée. L'objet de ce paragraphe est d'étudier comment l'apparition d'une charge moyenne non neutre sur l'ensemble d'une électrode peut affecter les résultats précédents.

Puisqu'il faut différencier l'anode et la cathode, les atomes des deux types d'électrodes se voient affecter des charges différentes. En conséquent, les conditions périodiques ayant été employées jusqu'à présent ne sont plus valable puisque la boîte de simulation comprenant deux électrodes et l'électrolyte est trop petite pour les respecter correctement. Il nous faut donc doubler la taille de la boîte de simulation, c'est-à-dire prendre en compte deux anodes et deux cathodes dans les calculs. Pour gagner du temps, la configuration initiale de l'étude sera celle du système neutre où l'électrolyte a pénétré à environ 50% dans la matrice poreuse. (Figure 102).

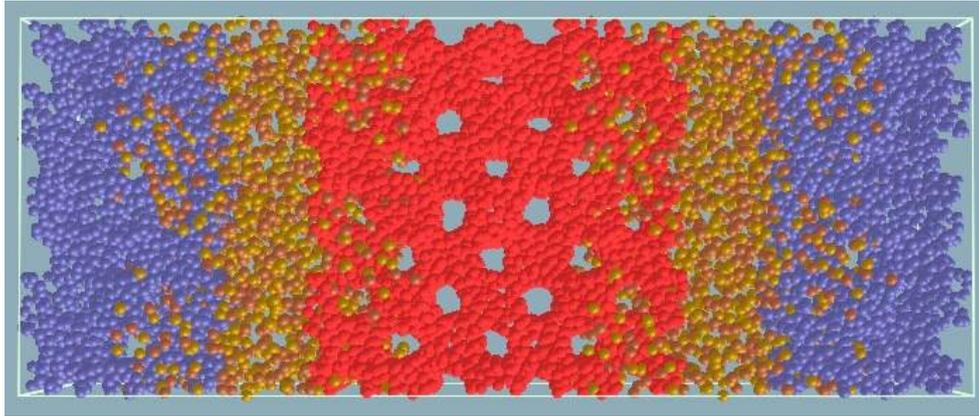


Figure 102 : Représentation schématique de la bi-boîte utilisée dans la simulation pour l'étude d'un supercondensateur avec des électrodes en C-FAU chargées (bleu pour les deux anodes, rouge pour les deux cathodes)

Deux simulations basées sur l'étude d'une double boîte ont été effectuées. La première est centrée sur l'étude d'électrodes chargées à ± 0.03 électron par atome, donnée qui correspond à une tension de 2.5V et une capacité de 100F/g. La seconde, avec une charge sur les électrodes de ± 0.1 électron par atome, est destinée à forcer l'effet qu'on cherche à obtenir. Au vu des courbes d'énergie, dans les deux cas la convergence est très lente. La cause en est le grand nombre d'atomes, doublé par rapport aux simulations précédentes, qui atteint 12 980. L'analyse de la configuration au bout des 500 premiers pas n'affichant que peu de résultats, la simulation a été stoppée avant que l'équilibre ne soit atteint. On constate cependant la présence renforcée des ions de l'électrolyte dans la réplique carbonée de zéolithe, mais sans qu'il n'y ait de réelle distinction entre les deux cas étudiés puisque 53% des ions se trouvent à l'intérieur des pores des électrodes chargées à ± 0.03 électron par atome, pour la même quantité d'ions adsorbés par la matrice carbonée chargée à ± 0.1 électron par atome (Figure 103).

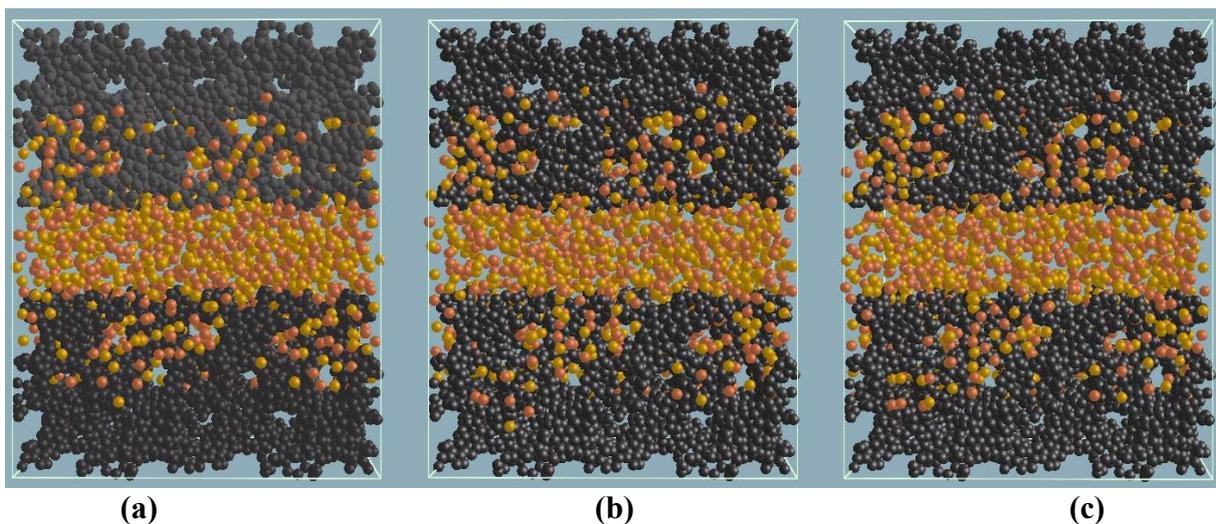


Figure 103 : Configuration initiale où les ions sont rentrés à 40% dans les pores ; configurations à l'équilibre pour des électrodes chargées à $\pm 0.03e/at$ et $\pm 0.1e/at$.

Les profils de densité et de charge portés sur les Figures 104 et 105 ne présentent eux aussi aucune modification notable par rapport au cas des électrodes non chargées, ce qui permet d'en conserver les conclusions générales, en particulier en ce qui concerne la validation atomistique du modèle empirique de "double couche".

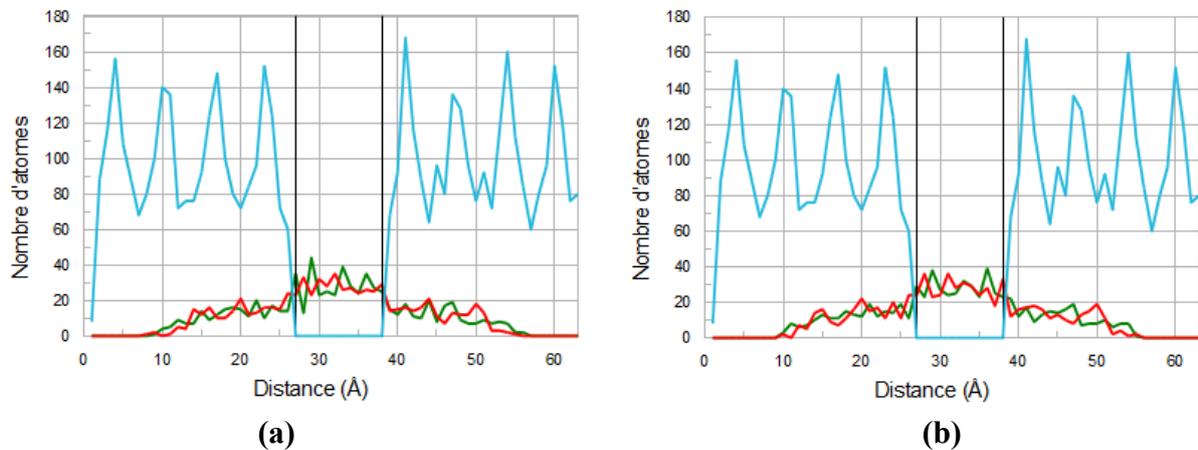


Figure 104 : Profil de densité des espèces C (bleu), Cl⁻ (rouge) et Cs⁺ (vert) pour les configurations où les électrodes sont chargées à 0.03e/at (a) et 0.1e/at (b).

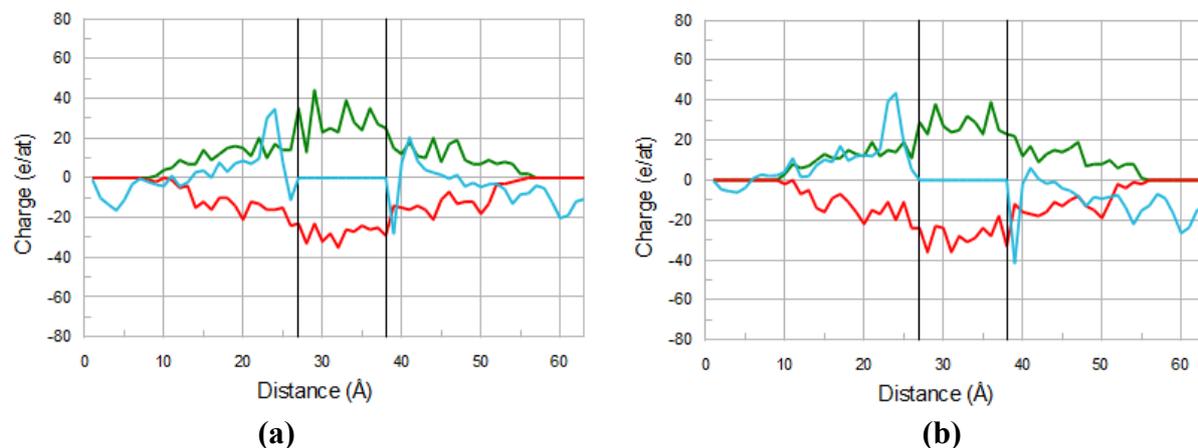


Figure 105 : Profil de charge des espèces C (bleu), Cl⁻ (rouge) et Cs⁺ (vert) pour les configurations où les électrodes sont chargées à 0.03e/at et 0.1e/at.

VI.3 Electrodes en coke de saccharose

VI.3.1 CS1000 : méthode cinétique (invasion de la matrice carbonée)

Jusqu'à présent, les supercondensateurs qui ont fait l'objet de nos simulations étaient caractérisés par des électrodes en réplique carbonées de zéolithe C-FAU, dont les pores ont une largeur d'environ 12Å. Il est intéressant de voir comment les principales conclusions de l'étude seraient changées (ou pas) pour des électrodes formées de cokes de saccharose plus denses. On procède de manière similaire à l'étude précédente, à partir d'une configuration où

l'électrolyte, 1458 ions de chlorure de césium liquide, est comprimé de 25% et placé hors des électrodes construites à partir de 8 boîtes élémentaires CS1000 de volume V_0 ($V_0=15625 \text{ \AA}$) qui contiennent chacune 9280 atomes de carbone et 1328 atomes d'hydrogène.

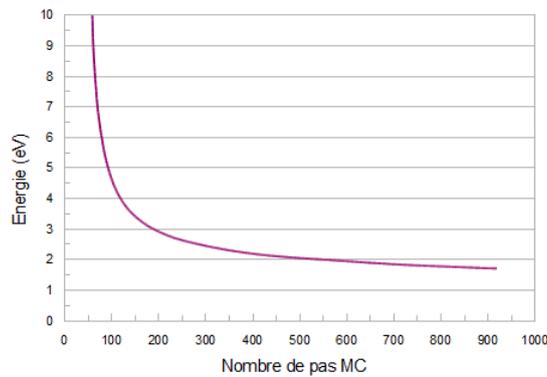


Figure 106 : Énergie d'un supercondensateur à base de CS1000 avec électrodes neutres.

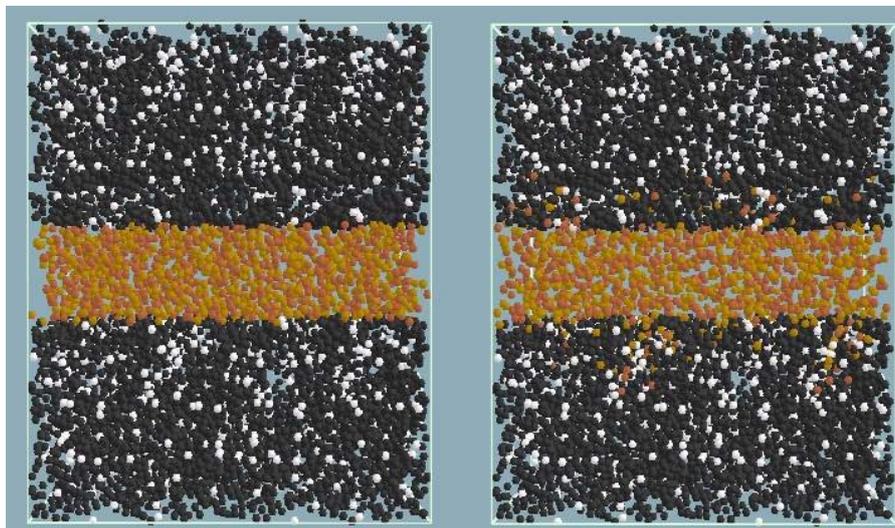


Figure 107 : Configuration où les ions sont à l'extérieur des électrodes en CS1000 ; configuration à l'équilibre après un Monte Carlo à 300K.

Comme on peut le voir sur la Figure 106, la variation de l'énergie au cours de la simulation Monte Carlo se caractérise par une décroissance lente qui montre que l'équilibre est très long à atteindre, ce qui est bien sûr dû à la très fine microporosité de la structure carbonée, qui rend difficile l'adsorption des ions de l'électrolyte. Malgré tout, on observe que, pour des temps de l'ordre de ceux mis en jeu pour la réplique de C-FAU, 17% des ions (soit 138 Cl^- et 144 Cs^+) ont réussi à entrer dans les pores du coke de saccharose (Figure 107), soit trois fois moins que dans l'étude précédente, sur une distance sensiblement plus courte ($1/3$ de $8V_0$), correspondant à une densité de 0.01 ions/at.C !

L'analyse des distributions de distance (Figure 108) montre que toutes les espèces chimiques sont globalement plus proches les unes des autres qu'elles ne l'étaient dans le cas d'un supercondensateur à base de C-FAU. C'est vrai des distances Cs^+-Cl^- , mais aussi de celles

entre les ions de l'électrolyte et les atomes de carbone. Ainsi, les deux types d'ions se rapprochent à quasiment la même distance des parois de carbone : les ions chlorure à 2.5 Å et les ions césium à 2.6 Å, soit respectivement 0.5 Å et 0.8 Å plus près des parois du coke de saccharose que de la réplique carbonée de zéolithe. Ainsi l'effet couplé de taille et de charge entre "gros" ions positifs et "petits" ions négatifs ne semble plus jouer ici.

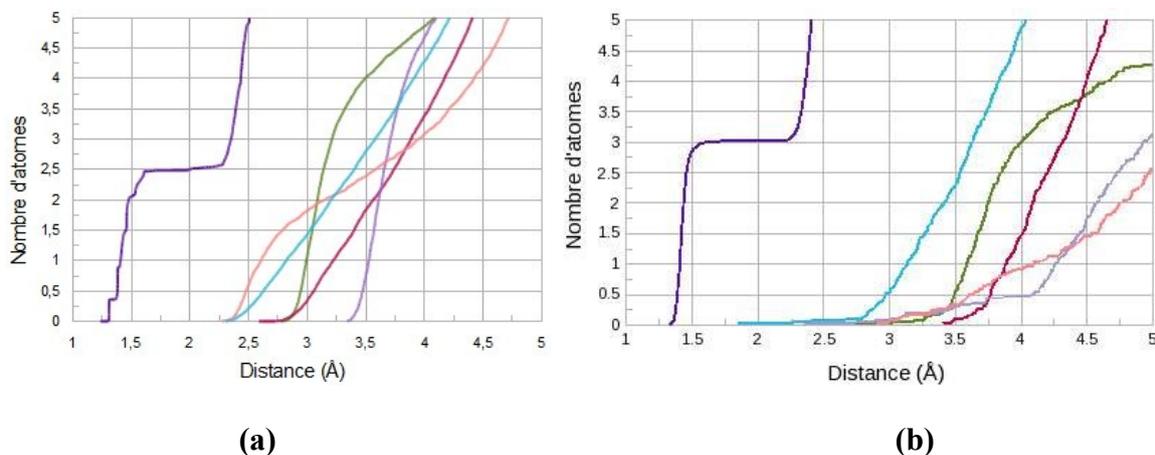


Figure 108 : Distributions de distances (sans relaxation des atomes de carbone) pour (a) le CS1000 et (b) la C-FAU, pour les paires : C – C (violet), Cl⁻ – Cl⁻ (rose pâle), Cs⁺ – Cs⁺ (mauve pâle), Cs⁺ – Cl⁻ (vert), Cl⁻ – C (bleu pâle), Cs⁺ – C (rose foncé).

Cette différence de comportement apparaît encore plus clairement si l'on décompose les distributions de distance ions-carbone selon le signe des atomes de carbone (Figure 109). Les deux types d'ions se rapprochent à la même distance de ces derniers quelle que soit leur charge.

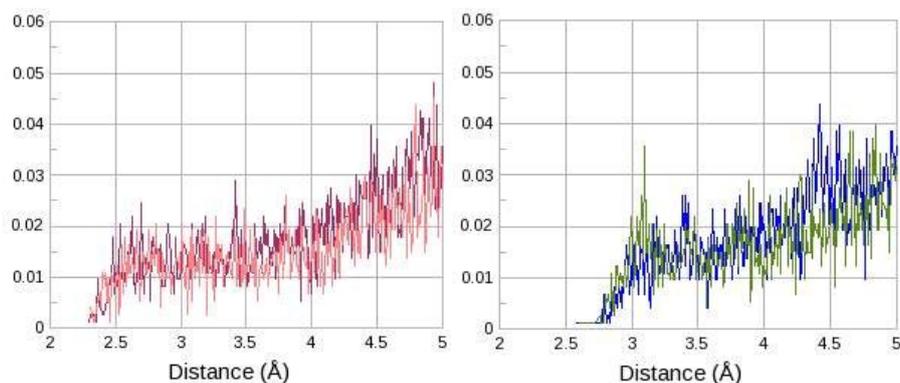


Figure 109 : Distribution radiales ions-carbone en fonction de la charge dans la CS1000 : Cl⁻ – C⁻ (rose); Cl⁻ – C⁺ (violet); Cs⁺ – C⁻ (vert); Cs⁺ – C⁺ (bleu).

VI.3.2 Méthode statique (remplissage imposé de la matrice carbonée)

La relative inefficacité de la procédure cinétique pour faire pénétrer l'électrolyte dans la porosité du coke de saccharose rend compétitive ici la procédure de remplissage statique. La procédure appliquée pour construire le système à étudier est identique à celle décrite dans le chapitre VI.2.1, soit la superposition d'un bloc de coke de saccharose et d'un bloc

d'électrolyte, suivie d'un élagage des ions trop proches des parois. Les rayons de coupure associés aux paires comportant de l'hydrogène sont 1.5 Å pour H-Cl⁻ et 3.1 Å pour H-Cs⁺.

VI.3.2.1 CS1000

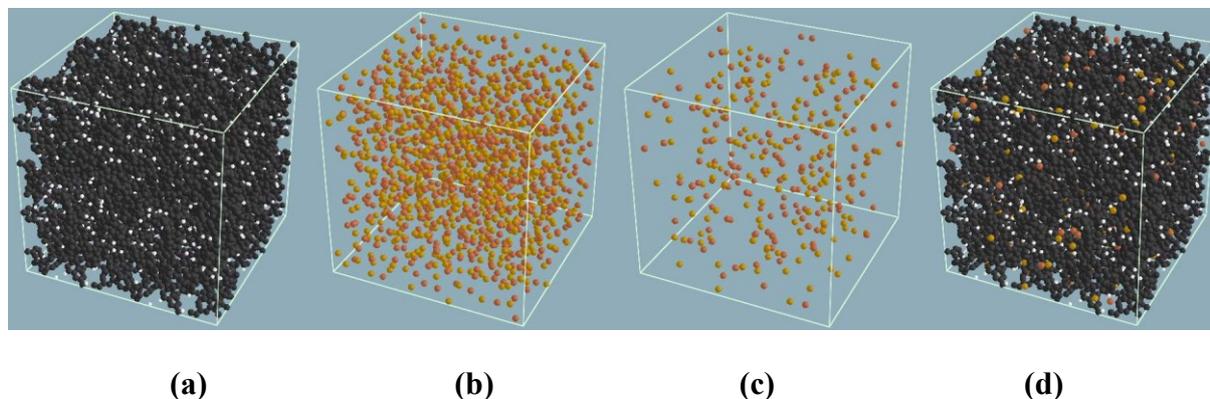


Figure 110 : Schéma descriptif des diverses étapes de la construction du modèle à base de CS1000; C en noir, Cl⁻ en jaune, Cs⁺ en orange et H en blanc.

Dans le cas du CS1000, la procédure d'élagage basée sur le même rayon de coupure que dans la C-FAU (moyenne des rayons des ions et du carbone) conduisant à ne conserver que des ions Cl⁻, nous avons adoptée pour Cs⁺ le même rayon que pour Cl⁻. La procédure illustrée sur la Figure 110 conduit ainsi à un remplissage de 318 ions pour 9280 atomes de carbone et 1328 atomes d'hydrogène. Ce remplissage correspond à une densité de 0.03 *ions/at.C*, certes plus forte que celle atteinte par la méthode cinétique (0.01 *ions/at.C*), mais qui demeure beaucoup plus faible que celle atteinte dans la C-FAU, que ce soit par la méthode statique (0.13 *ions/at.C*) ou cinétique (0.29 *ions/at.C*). La relaxation de la structure en Monte Carlo est assez rapide (Figure 111), conduisant aux configurations de la Figure 112.

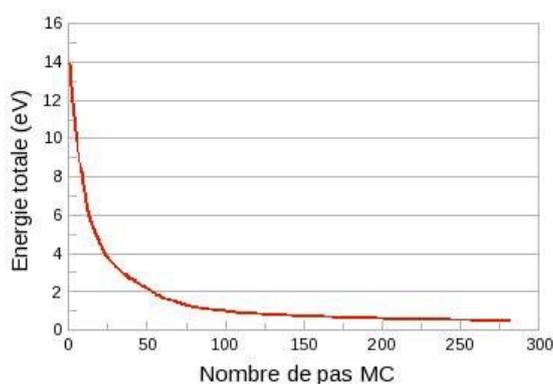


Figure 111 : Variation de l'énergie du supercondensateur en CS1000 au cours de la simulation.

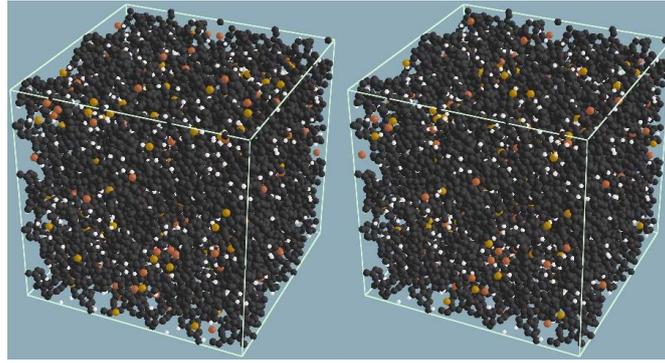


Figure 112 : Configuration initiale (a) et configuration à l'équilibre après le Monte Carlo (b) de la structure à base de CS1000 : C en noir, Cl⁻ en jaune, Cs⁺ en orange.

Les distributions de distance de la Figure 113 diffèrent bien sûr fortement en intensité de celles issues de l'invasion de la CS1000 (Figure 108a) en raison de la présence dans le premier cas du "réservoir" de CS1000 présent entre les électrodes dont la présence écrase un peu le signal des ions incorporés dans l'électrode. Ce n'est pas le cas pour les distances minimales auxquelles les ions incorporés peuvent se rapprocher des atomes de carbone qui sont du même ordre dans les deux cas, confirmant que les deux méthodes conduisent à une même description de l'adsorption. En particulier, on retrouve que les ions s'approchent plus près des parois dans la CS1000 que dans la réplique de la C-FAU, et ce (presque) indépendamment de leur taille et de leur charge. Enfin, le palier observé sur les distances Cs⁺-Cl⁻, même écrasé pour les raisons mentionnées plus haut, révèle une même tendance à une recristallisation partielle du liquide Cs⁺Cl⁻ dans le spores qu'entre les deux électrodes.

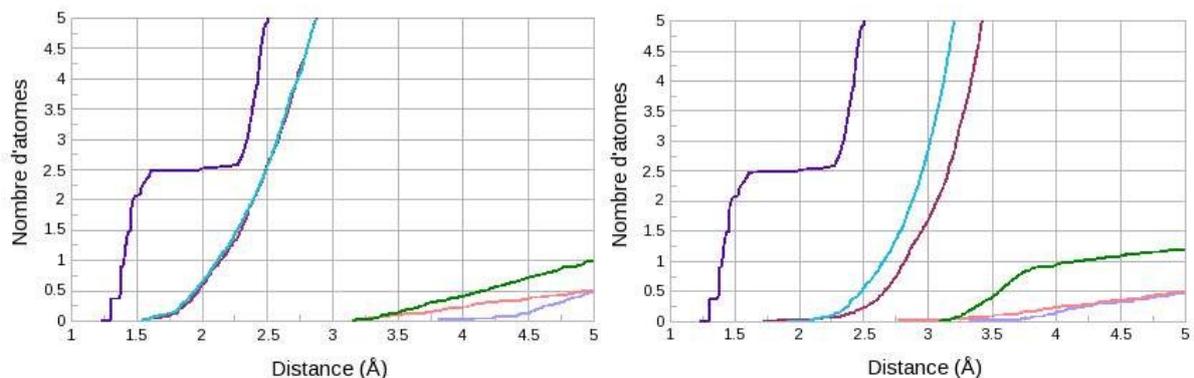


Figure 113 : Distributions de distances de la structure à base de CS1000 avant (a) et après (b) relaxation des ions : Cl⁻ - Cl⁻ (rose pâle), Cs⁺ - Cs⁺ (mauve pâle), Cs⁺ - Cl⁻ (vert), Cl⁻ - C (bleu pâle), Cs⁺ - C (rose foncé).

VI.3.2.2 CS1000_A

Les résultats sur le coke non activité étant limités par la faible incorporation des ions dans l'électrode, nous avons aussi étudié le cas du coke activité (CS1000_A) dont la plus grande porosité permet d'espérer un remplissage plus important. La procédure adoptée est la même que précédemment (superposition des blocs puis élagage) sans qu'on ait cette fois à réajuster le rayon de coupure sur celui de l'ion le plus petit (Figure 114).

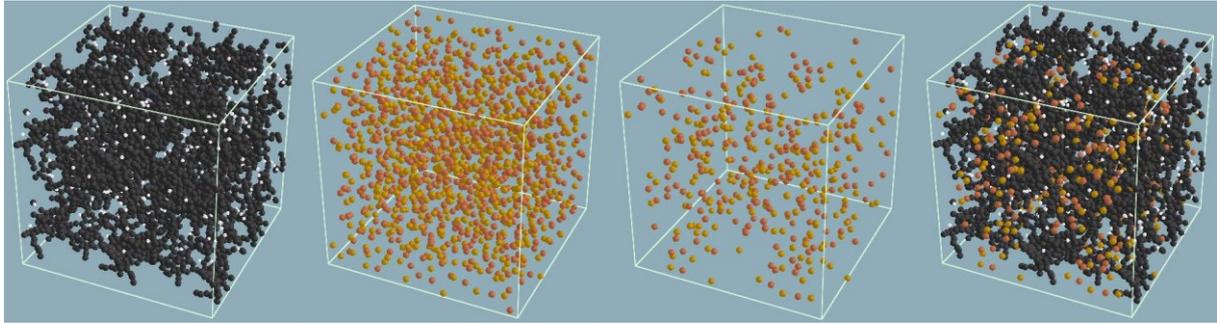


Figure 114 : Schéma descriptif des diverses étapes de la construction du modèle pour la CS1000_A ; C en noir, Cl⁻ en jaune, Cs⁺ en orange et H en blanc.

La procédure illustrée sur la Figure 114 conduit ainsi à un remplissage de 414 ions pour 4528 atomes de carbone et 400 atomes d'hydrogène. Ce remplissage correspond à une densité de 0.09 *ions/at.C*, plus forte que celle atteinte pour la CS1000 (0.03 *ions/at.C*), et plus faible encore que celle atteinte dans la C-FAU mais cette fois du même ordre de grandeur (0.13 *ions/at.C* par la même méthode statique). La simulation Monte Carlo à 300K (Figure 115) nous donne accès à la configuration d'équilibre du système.

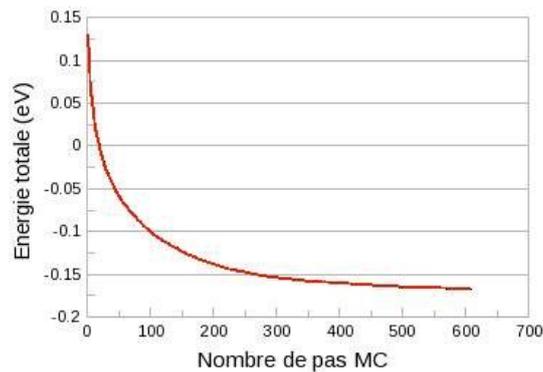


Figure 115 : Evolution de l'énergie totale de la CS1000_A durant la simulation.

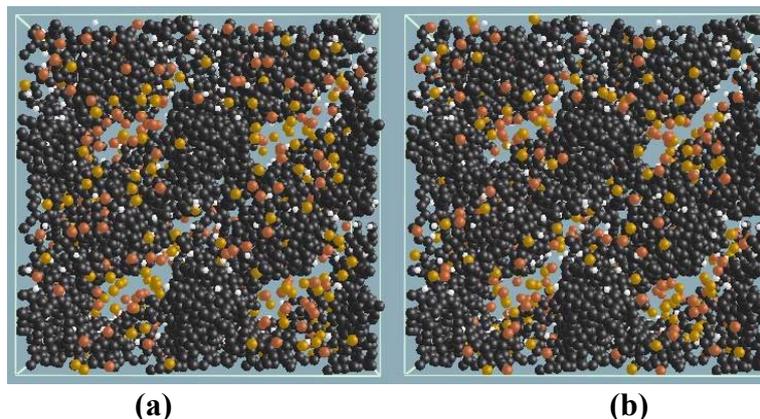


Figure 116 : Configuration initiale (a) et configuration à l'équilibre après le Monte Carlo (b) pour la structure à base de CS1000_A

Il est assez difficile de distinguer à vue d'œil (Figure 116) l'évolution des ions une fois l'équilibre atteint ; le tracé des distributions de distances s'avère ici indispensable (Figure 117).

Le processus d'adsorption ressemble beaucoup à celui observé dans la réplique de C-FAU (Figure 84). Ainsi, à l'équilibre les ions chlore se sont éloignés des parois de la matrice carbonée, supprimant les distances trop courtes dues à l'élagage basé sur des rayons de coupures choisis (volontairement) petits. Dans le même temps les ions de même nature se sont éloignés les uns des autres tandis que les ions de signe opposé se sont rapprochés les uns des autres, conduisant à un quasi-palier proche de celui observé dans le cristal de CsCl à 300 K (Figure 80c), qu'on peut interpréter comme résultant d'une recristallisation partielle du liquide $\text{Cs}^+ \text{Cl}^-$. Il ressort de cette étude que si le processus d'adsorption se traduit par une densité moindre d'ions adsorbés dans le coke de saccharose que dans la réplique de C-FAU, il présente des caractéristiques en terme de distributions de distances et de charges qui sont tout à fait similaires.

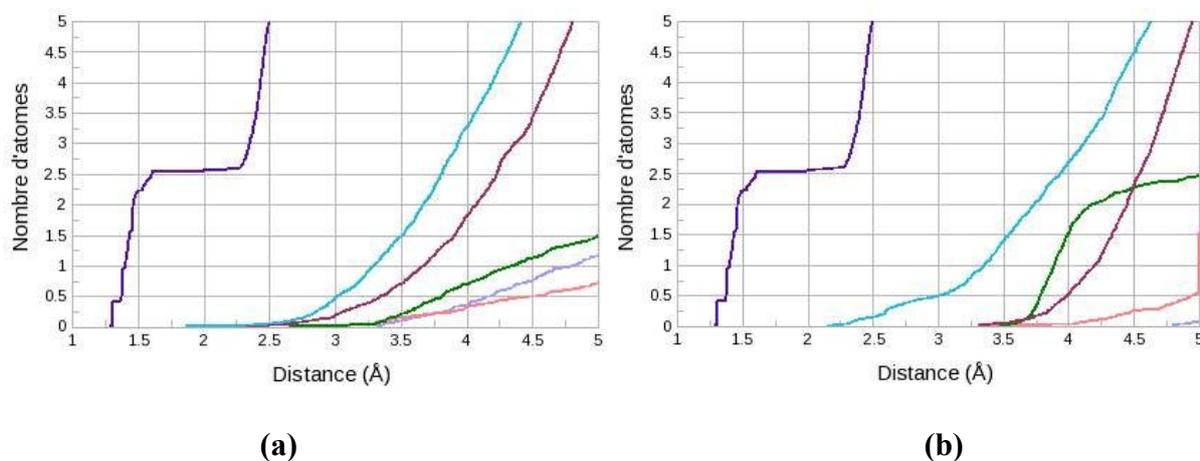


Figure 117 : Distributions de distances de la structure à base de CS1000_A avant (a) et après (b) relaxation des ions : C – C (violet), Cl⁻ – Cl⁻ (rose pâle), Cs⁺ – Cs⁺ (mauve pâle), Cs⁺ – Cl⁻ (vert), Cl⁻ – C (bleu pâle), Cs⁺ – C (rose foncé).

VII - Conclusion

Les énergies propres et renouvelables, ainsi que leur stockage, sont l'une des grandes préoccupations actuelles. Les avancées technologiques concernant les supercondensateurs, qui sont des systèmes de stockage d'énergie écologiques situés à mi-chemin entre les batteries et les condensateurs conventionnels, sont donc régulières. Les applications commerciales sont très nombreuses, souvent pour soutenir les batteries, surtout en ce qui concerne les voitures, les bus, les tramways et les locomotives.

L'objet de ce travail était de modéliser de tels supercondensateurs à l'échelle atomique, en comparant deux types d'électrodes à base de carbone poreux, soit désordonnés (cokes de saccharose) soit ordonnés (répliques de zéolites), dont les structures théoriques avaient été déterminées soit par Monte Carlo inverse à partir de données expérimentales, soit par une modélisation de l'adsorption du carbone dans une zéolithe pour les répliques dans un potentiel semi-empirique. Nous avons donc tout d'abord vérifié que ces structures étaient stables dans un potentiel des Liaisons Fortes. Ceci passe par l'ajout d'un potentiel répulsif pour obtenir l'énergie totale. A partir de là, une relaxation réalisée sur la réplique carbonée de zéolithe C-FAU a conduit à une dilatation de la structure lors des tests lors de tests à différentes températures par un Monte Carlo dans l'ensemble NPT. En raison de la possibilité offerte aux atomes de carbone de se décaler y -compris à l'intérieur des pores, les analyses des résultats se sont vu réduites à celle des distributions radiales des configurations finales. Ces dernières ont confirmé le fait que si la structure reste bien conservée après relaxation à la température la plus faible, on observe un éloignement des carbones les uns des autres à 300K.

Nous avons à notre disposition cinq configurations de matrices carbonées, dont deux répliques carbonées de zéolithe (C-FAU et C-EMT), et trois cokes de saccharose (CS1000, CS1000_A et CS400). Notre première tâche fut de tester le comportement conductif de possibles matériaux d'électrode. Ceci a pu être réalisé avec la méthode des Liaisons Fortes, qui fournit les densités d'états électroniques locales pour chacune des structures, et donc permet par l'intermédiaire de la position du niveau de Fermi sur ces courbes de déterminer la conductivité. Un paramètre d'ordre structural, décrivant l'écart de la structure locale par rapport à un plan de graphène parfait dans les répliques, nous a permis de décrire le comportement par classes de sites à travers les LDOS, c'est-à-dire du point de vue de la charge et de la conductivité. En particulier, nous avons trouvé que la charge variait linéairement avec ce paramètre, s'annulant avec lui. Une courbe reprenant la conductivité de chacune des structures en a été déduite, établissant un critère à vérifier pour avoir un matériau bon conducteur. Il faut privilégier un critère basé sur l'ordre plutôt qu'un critère basé sur la densité des matériaux. La tendance est qu'un matériau désordonné tel les cokes de saccharose aura un meilleur comportement conductif qu'un matériau ordonné comme les répliques carbonées de zéolithe. Il faut garder toutefois à l'esprit que nos calculs n'étaient pas complètement auto-cohérents dans la mesure où les potentiels n'ont pas été redéterminés en

fonction de la charge sur les divers types de sites. L'hypothèse faite que de cette auto-cohérence a toute chance d'avoir peu d'effet sur les résultats vaudrait d'être vérifiée ultérieurement par des calculs *ab initio*.

Un modèle de supercondensateur a été construit à l'aide de deux électrodes en réplique carbonée de zéolithe C-FAU, et d'un électrolyte représenté par du chlorure de césium fondu. Les charges sur les atomes de carbone ont été obtenues en Liaisons Fortes. L'invasion des électrodes par l'électrolyte, jusqu'à 48%, a été simulée par un Monte Carlo à 300K. Le tracé des LDOS montre que la présence de l'électrolyte dans les pores augmente la conductivité des électrodes. Les instantanés de la configuration à l'équilibre montrent qu'on trouve davantage de carbone positifs près de l'interface électrode-électrolyte. Ceci peut être expliqué par les courbes de distribution radiale entre les atomes de carbone et les ions, qui établissent le rapport entre la taille des ions, leur charge et celle des atomes de carbone. Les anions, plus petits que les cations dans le cas particulier du chlorure de césium, se rapprochent plus des parois des pores, et ont tendance à induire une charge positive sur les carbones autour d'eux. Cela confirme le modèle de charge de la double-couche. La surface des électrodes se charge positivement, et on constate la présence d'une couche d'anions à l'interface, suivie par une couche de cations attirés électrostatiquement par ces derniers. La même étude dans le cas du coke de saccharose (CS1000 et CS1000_A), a permis de montrer que l'adsorption était sensiblement différente du cas des répliques, avec une densité d'ions incorporés sensiblement plus fiables, et une distribution de distance ion-carbone qui est cette fois indépendante de la charge et de la taille des ions.

Enfin, un fonctionnement plus réaliste d'un supercondensateur est en cours avec une simulation dans l'ensemble grand canonique à voltage constant. L'utilisation d'une double boîte, là aussi nécessaire, couplée avec l'emploi d'une procédure autocohérente pour garantir la justesse des charges sur les carbones, rend cependant cette simulation extrêmement lente. L'ajout de la possibilité de déplacement des atomes des électrodes pourrait en outre apporter des informations sur le vieillissement des matrices carbonées.

L'une des perspectives de ces travaux est de généraliser nos résultats à un système où l'on pourrait jouer sur les rapports de taille entre les ions ainsi que faire varier leurs charges. Il serait également intéressant de chercher à modéliser l'électrolyte sous une forme plus réaliste, plus proche de celles qui sont utilisées dans l'industrie.

VIII – Index et références

VII.1 Index des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Tramway sans caténaire et Honda Insight. | 9 |
| Figure 2 : Diagramme de Ragone qui compare divers systèmes de stockage d'énergie. | 10 |
| Figure 3 : Schématisation des divers constituants d'un supercondensateur..... | 11 |
| Figure 4: Divers supercondensateurs commercialisés par Maxwell Technologies (12)..... | 13 |
| Figure 5: Emissions de CO ₂ pour divers véhicules essence et diesel, en 2007 (18). | 14 |
| Figure 6 : Batterie Lithium Métal Polymère et supercapacité présents dans la Bluecar électrique de Batscap (21). | 16 |
| Figure 7 : Fonctionnement du système SISTRAS. | 17 |
| Figure 8 : Fluctuation de l'énergie d'un tramway. | 18 |
| Figure 9 : Fonctionnement du système MITRAC (23)..... | 18 |
| Figure 10 : Unité MITRAC pour automotrice..... | 19 |
| Figure 11 : Fonctionnement d'une double couche électrique, avec la couche de Stern (1) et la couche de Gouy-Chapman (2). | 21 |
| Figure 12 : Image STM d'un nanotube de carbone individuel (a) ; image SEM d'un échantillon de graphite exfolié (b). | 23 |
| Figure 13 : Images SEM d'un monolithe typique d'un aérogel de carbone et de la surface d'une nanofibre de carbone. | 23 |
| Figure 14 : Images SEM de nanotubes de carbones recouverts par des polymères conducteurs polyaniline (a) et poly-(3,4-ethylenedioxythiophene) (b) préparés par polymérisation chimique. | 24 |
| Figure 15 : Schématisation des applications principales des charbons activés. | 26 |
| Figure 16 : Schématisation des trois catégories de pores ; distribution de taille des pores de charbon actif en fonction des applications visées..... | 27 |
| Figure 17 : Granulés de charbon activé fabriqué à partir de noix de coco (a) ; cliché de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif (b). | 28 |
| Figure 18 : Photographie d'un échantillon de zéolithe Natrolite, de formule $Na_2Si_3Al_2O_{10}2H_2O$ (a) ; formule générale des zéolithes utilisées comme détergents $Na_xAlO_2xSiO_2yzH_2O$ (b)..... | 29 |

| | |
|---|----|
| Figure 19 : Représentation schématique de la construction des structures FAU et EMT à partir d'unités sodalites connectées rassemblées en feuillets, lesquels sont ensuite connectés selon deux modes différents. | 31 |
| Figure 20 : Représentation schématique du procédé de nanocasting pour une zéolithe Y (43) (a) ou EMC-2 (44) (b). | 32 |
| Figure 21 : Images SEM et HRTEM de la zéolithe Y (a) et de sa réplique (c) préparée par imprégnation de la zéolithe par de l'alcool furfurylique suivie d'une carbonisation à 700° pendant 4h, puis d'un dépôt de carbone par pyrolyse de propylène à 800° durant 4h, et finalement d'un traitement thermique à 900°..... | 32 |
| Figure 22 : Courbes de diffraction aux rayons x de la zéolithe EMC-2 (a), et de ses répliques carbonées préparées par infiltration d'alcool furfurylique et propylène-CVD, suivie (a) ou non (c) de traitement thermique à 900° (a'); isothermes d'adsorption au diazote de répliques carbonées de zéolithes préparées par infiltration d'alcool furfurylique et propylène-CVD, suivie (a) ou non (b) de traitement thermique (46) (b'). | 33 |
| Figure 23 : Facteurs de structure déterminés à partir de diffractions expérimentales (ligne fine) ou du modèle (en gras) pour le CS400 (a) et le CS1000 (b)..... | 34 |
| Figure 24 : Fonction de distribution radiale (a) et distribution de taille de pores (b) pour le CS400 (pointillés), le CS1000 (traits) et le CS2800 (solide). | 34 |
| Figure 25 : Schéma explicatif d'une chaîne de Markov..... | 41 |
| Figure 26 : Schématisation d'une chaîne de Markov ergodique..... | 42 |
| Figure 27 : Principe du test de Métropolis pour une simulation Monte Carlo dans l'ensemble canonique..... | 43 |
| Figure 28 : Schématisation des intégrales de saut pour les orbitales atomiques de types s et p. | 46 |
| Figure 29 : Schématisation de la LDOS (bleu clair) d'une structure sans gap (a), obtenue après élargissement des piCs delta (bleu foncé) par le prolongement constant ; même chose pour une structure avec gap (b)..... | 48 |
| Figure 30 : Coefficients a_n (a) et b_n (b) de la fraction continue à 30 étages pour un atome de volume de la structure diamant, ainsi que les valeurs a_∞ et b_∞ qui en sont déduites (traits rouges). | 49 |
| Figure 31 : Schéma explicatif du calcul des moments pour un site n , dans une structure cristallographique, avec les coefficients ϵ en rouge et les coefficients β en vert. | 49 |
| Figure 32 : Schéma explicatif de la relation entre moments et coefficients pour une chaîne linéaire. | 50 |
| Figure 33 : Structure du diamant (a) et du graphène (b) | 51 |
| Figure 34 : LDOS du diamant pour un atome de volume, obtenue avec une fraction continue de 2 étages (bleu), 5 étages (vert) ou 30 étages (orange). | 51 |

| | |
|--|----|
| Figure 35 : LDOS d'un atome de volume de la structure diamant (Figure 33 b), avec des paramètres de Slater adaptés au diamant, et une fraction continue à 23 coefficients. | 52 |
| Figure 36 : LDOS d'un atome sur la surface (111) de la structure diamant, avec des paramètres de Slater adaptés au diamant, et une fraction continue à 23 coefficients. | 52 |
| Figure 37 : LDOS d'un atome de la structure graphène, avec des paramètres de Slater adaptés au graphène, et une fraction continue à 23 coefficients. | 52 |
| Figure 38 : Valeurs des paramètres de Slater des liaisons C-C en fonction de la distance : $ss\sigma$ (orange), $sp\sigma$ (vert), $pp\sigma$ (rouge) et $pp\pi$ (bleu). | 53 |
| Figure 39 : Energie de bande (a) et énergie répulsive (b) pour plusieurs distances entre proches voisins pour les structures diamant (bleu) et graphène (rouge). | 56 |
| Figure 40 : (a) variation de l'énergie totale dérivée du potentiel au 4 ^{ème} moment dans ce travail pour les structures diamant (bleu) et graphène (rouge). (b) même chose pour diverses formes du carbone selon des calculs DFT, dans les approximations LDA (pointillés) ou GGA (ligne pleine), et selon une autre version du potentiel au 4 ^{ème} moment (traits) selon la référence (38,39). | 56 |
| Figure 41 : Maille élémentaire du Chlorure de Césium. | 57 |
| Figure 42 : Terme de Lennard-Jones pour les diverse paires atomiques du système (Cs-Cs en bleu, Cs-Cl en rouge et Cl-Cl en vert). | 58 |
| Figure 43 : Schéma explicatif de la sommation d'Ewald. | 58 |
| Figure 44 : Terme final de la sommation d'Ewald en fonction de la largeur de la gaussienne utilisée, pour différentes valeurs du nombre maximal de vecteurs k pris en compte : 1 (rouge), 3 (violet), 4 (vert), 5 (orange), 9 (bleu). | 60 |
| Figure 45 : Variation du paramètre de maille Cs+Cl- avec la température. | 60 |
| Figure 46 : Terme de Lennard-Jones pour les paires ions-carbone du système (Cs ⁺ -C en orange, Cl ⁻ -C en violet). | 61 |
| Figure 47 : LDOS (a,c) et nombre d'électrons (b,d) en fonction de l'énergie, pour les trois espèces chimiques (C en vert, Cl ⁻ en rose et Cs ⁺ en violet) du système où les ions sont hors des électrodes, avant (a,b) et après (b,c) auto-cohérence. | 62 |
| Figure 48 : Maille élémentaire de deux répliques carbonées de zéolithe : la C-FAU (a) et la C-EMT (b) (carbone en noir). | 65 |
| Figure 49 : Mailles élémentaires de trois cokes de saccharose : le CS1000 (a), le CS1000 (b) activé et le CS400 (c) (carbone en noir, hydrogène en blanc). | 65 |
| Figure 50 : LDOS de la réplique de C-FAU nue selon le nombre d'étages de la fraction continue : 2 (violet), 10 (vert) ou 23 (orange) | 66 |

| | |
|--|----|
| Figure 51 : LDOS de la réplique de C-FAU sans relaxation (noir), puis relaxée à 100K (bleu) ou 300K (rose) selon le nombre d'étages de la fraction continue : 2 (a) ou 10 (b)..... | 66 |
| Figure 52 : Taille de boîte de la matrice carbonée après relaxation à 100K (bleu) ou 300K (rose). | 67 |
| Figure 53 : Configurations instantanées de la matrice carbonée sans relaxation (a) et relaxée à 100K (b) ou 300K (c). | 67 |
| Figure 54 : Distributions de distances de la structure à 0K (vert), puis après relaxation à 100K (orange) et 300K (violet). | 68 |
| Figure 55 : Courbes de distributions radiales pour les répliques carbonées de zéolithe (a) (C-FAU en bleu clair, C-EMT en rouge), et les cokes de saccharose (b) (CS1000 en vert, CS1000 _A en orange, CS400 en bleu foncé)..... | 68 |
| Figure 56 : Comparaison des LDOS d'un atome de la C-FAU obtenue avec les paramètres de Slater du graphène (rouge) et ceux fournis par la loi à partir des paramètres du diamant (bleu). | 69 |
| Figure 57 : Densités d'états électroniques globales de la C-FAU (a), de la C-EMT (b) et du graphène (c) en fonction de l'énergie (E_F en pointillé)..... | 70 |
| Figure 58 : Densités d'états électroniques globales du CS1000 (a), du CS1000 _A (b) et du CS400 (c), en fonction de l'énergie (E_F en pointillé)..... | 70 |
| Figure 59 : Courbes de densités d'états électroniques pour chacune des cinq structures étudiées, en fonction de la charge volumique : C-FAU en marron, C-EMT en bleu, CS1000 en vert, CS1000 _A en bleu et CS400 en orange. | 71 |
| Figure 60 : Définition (a) et distribution (b) du paramètre structural d_2 pour l'ensemble des atomes de la C-FAU. | 73 |
| Figure 61 : Décompte du nombre d'atomes par type de classes pour la C-FAU (a) (d'après un tri réalisé via le paramètre d'ordre structural) et le CS1000 (H en bleu, C _H en jaune et C _C en mauve) (b). | 73 |
| Figure 62 : LDOS des classes (566), (567) et (577). | 74 |
| Figure 63 : LDOS des classes (666) et (667)..... | 74 |
| Figure 64 : LDOS des classes (677) et (777)..... | 74 |
| Figure 65 : Charges sur les sites inéquivalents, en fonction de η pour la C-FAU (a), et en fonction de la nature des voisins directs pour le CS1000 (b). | 75 |
| Figure 66 : Valeurs de $n(E_F)$ pour chaque classe d'équivalence, en fonction de η pour la C-FAU | 76 |
| Figure 67 : LDOS moyennes pour les classes d'équivalence des répliques carbonées de zéolithe: 555, 567, 577 (bleu, C ₊) (a) ; 666, 667 (vert, C ₀) (b) ; 677, 777 (rouge, C ₋) (c) pour la C-FAU..... | 77 |
| Figure 68 : Distribution des sites selon leur conductivité pour la C-FAU (a) et la C-EMT (b), selon une échelle de gris : du blanc (isolant) au noir (conducteur)..... | 77 |

| | |
|--|----|
| Figure 69 : LDOS moyennes des atomes C_H (a), C_C ayant deux voisins carbone (b), et C_C ayant trois voisins carbone (c) pour la structure CS1000..... | 78 |
| Figure 70 : Distribution des sites selon leur conductivité pour la CS1000, le CS1000 _A et le CS400, selon une échelle de gris : du blanc (isolant) au noir (conducteur)..... | 78 |
| Figure 71 : Configuration de la C-FAU stable (a) et défectueuse (b)..... | 79 |
| Figure 72 : Distribution radiale des atomes de carbone pour la C-FAU stable (orange) et défectueuse (bleu). | 79 |
| Figure 73 : Distribution du paramètre d'ordre structural pour la C-FAU stable (orange) et défectueuse (bleu). | 80 |
| Figure 74 : LDOS moyenne pour l'ensemble des atomes (a) et pour les C_{C3V} (b), caractérisant les structures stable (violet) et défectueuse (orange)..... | 81 |
| Figure 75 : LDOS pour les deux classes d'atomes (667 en (a), 777 en (b)) pour lesquelles la C-FAU stable (noir) et défectueuse (rouge) sont très différentes..... | 81 |
| Figure 76 : LDOS pour un (bleu) et la moyenne (noir) des atomes de la classe 677 de la C-FAU stable (a) et défectueuse (b). | 82 |
| Figure 77 : Evolution schématique de la conductivité des cinq structures en fonction de la densité (inverse à la porosité) et du désordre structural, obtenue à partir des LDOS correspondant aux structures globales. | 83 |
| Figure 78 : Distribution de charges des électrodes en absence d'électrolyte, avec une échelle de charge allant de bleu (carbones négatifs) à jaune (carbones positifs) ; les charges sont comprises entre -1.55 et 0.91 e/atome. | 83 |
| Figure 79 : Localisation des trois types de carbone sur les électrodes en absence d'électrolyte : C_+ (rouge), C (bleu) et C_0 (blanc). | 84 |
| Figure 80 : Fusion du cristal de CsCl : structure (a,b,c,d) et distribution de distances cumulées ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$), $Cl^- - Cl^-$ (rose pâle), $Cs^+ - Cs^+$ (mauve pâle), $Cs^+ - Cl^-$ (vert) à 0K (a, α), 50 K (b, β), 300K (c, γ) et 3000 K (d, δ). La variation de l'énergie interne avec la température est montrée en (e). | 86 |
| Figure 81 : Schéma descriptif des diverses étapes de la construction du modèle. | 87 |
| Figure 82 : Evolution de l'énergie totale du système durant la simulation Monte Carlo. | 87 |
| Figure 83 : Configuration initiale (a) et configuration à l'équilibre (b) après le Monte Carlo ; C en noir, Cl^- en jaune, Cs^+ en orange. | 88 |
| Figure 84 : Distributions de distances de la structure avant (a) et après (b) relaxation des ions : $Cl^- - Cl^-$ (rose pâle), $Cs^+ - Cs^+$ (mauve pâle), $Cs^+ - Cl^-$ (vert), $Cl^- - C$ (bleu pâle), $Cs^+ - C$ (rose foncé)..... | 88 |
| Figure 85: Schéma descriptif des diverses étapes de la construction du modèle représentant un supercondensateur ; C en noir, Cl^- en jaune, Cs^+ en orange. | 89 |

| | |
|---|----|
| Figure 86 : Evolution de l'énergie totale du système durant la simulation. | 89 |
| Figure 87 : Instantané de la configuration à l'équilibre (43% des ions adsorbés)..... | 90 |

VII.2 Index des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1: Performances des trois principaux types de stockage d'énergie (10)..... | 12 |
| Tableau 2: Estimation des contraintes des cycles urbains traction-freinage (13). | 13 |
| Tableau 3 : Valeur des intégrales de saut en fonction des recouvrements des orbitales et des cosinus directeurs l, m, n du vecteur joignant deux atomes | 46 |
| Tableau 4 : Description des paramètres de Slater utilisés (valeurs en eV) pour les structures graphène (g) et diamant (d), ainsi que ceux du graphène obtenus via la loi (gd). | 53 |
| Tableau 5 : choix du prolongement de la fraction continue au 4 ^{ième} moment. | 55 |
| Tableau 6 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones d'interaction entre ions. | 57 |
| Tableau 7 : Paramètres du potentiel de Lennard-Jones | 61 |
| Tableau 8 : Valeurs des paramètres de Slater pour les différentes paires atomiques. | 62 |
| Tableau 9 : Données numériques pour chacune des structures utilisées..... | 64 |
| Tableau 10 : Description des paramètres de Slater utilisés (valeurs en eV) ; « r » pour réplique, « c » pour coke, « g » pour graphène, « d » pour diamant. Le symbole * signifie que la valeur varie avec la longueur de la liaison. | 69 |
| Tableau 11 : Détails de la quantité de sites de chaque type pour les répliques carbonées de zéolithe. | 75 |
| Tableau 12 : Nombres de sites de chaque type pour les cokes de saccharose. | 76 |

Bibliographie

1. **Lewandowski A., Galinski M.** Practical and theoretical limits for electrochemical double-layer capacitors. *J Power Sources*. 2007, Vol. 173, 822-8.
2. **Bohlen O., Kowal J., Sauer D.U.** Ageing behaviour of electrochemical double layer capacitors. *J Power Sources*. 2007, Vol. 172.
3. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*. **Conway, B. E.** New York : Kluwer Academic/Plenum, 1999.
4. **M. Winter, R. J. Brodd.** *Chem. Rev.* 2004, Vol. 104, 4245.
5. **Burke, A. J.** *Power Sources*. 2000, Vol. 91, 37.
6. **R. Kçtz, M.Carlen.** *Electrochim. Acta* . 2000, Vol. 45, 2483.
7. **S. Sarangapani, B. V.Tilak, C.-P. Chen.** *J. Electrochem. Soc.* . 1996, Vol. 143, 3791.
8. **Chen C, Zhao D, Wang X.** Influence of addition of tantalum oxide on electrochemical capacitor performance of molybdenum nitride. *Chem Phys Mater* . 2006, Vol. 97, 156-61.
9. **Zhang Y, Gui Y, Wu X, Feng H, Zhang A, Wang L, et al.** Preparation of nanostructures NiO and their electrochemical capacitive behaviors. . *Int J Hydrogen Energy* . 2009, Vol. 34, 2467-70.
10. **H. Gualous, R. Gallay, A. Berthon.** *Utilisation des supercondensateurs pour les stockage de l'énergie embarquée.*
11. *Thermal behaviour of ultracapacitors in power electronic applications, Issue 2*. **H. Gualous, D. Bouquain, A. Berthon, J. M. Kauffmann.** 2003, pp. p 21-28.
12. <http://www.maxwell.com>. [Online]
13. *Perspectives d'utilisation des supercondensateurs dans les transports*. **J.Kauv.** s.l. : INRETS LTN, 2005.
14. *Modeling and analysis of an FC/UC hybrid vehicular power system using a waveletfuzzy logic based load sharing and control algorithm*. **Erdinc O, Vural B, Uzunoglu M, Ates Y.** Turquie : National Solar and Hydrogen congress n°2, 2009. Vol. 34. 0360-3199.
15. **GJ., Suppes.** Plug-in hybrid with fuel cell battery charger. *Int J Hydrogen Energy* . 2005, Vol. 30, 113–21.
16. **Simon P, Gogotsi Y.** Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater* . 2008, Vol. 7, 845–54.
17. **A.Burke.** Ultracapacitor technologies and application in hybrid and electric vehicles. *Int. J. Energy Res.* 2010, Vol. 34, 133-151.

18. <http://www.iav.com>. [Online]
19. http://www.deq.idaho.gov/air/prog_issues/pollutants/vehicles_hybrid.cfm. [Online]
20. **Haber, Alexandria**. <http://www.buzzle.com/articles/the-facts-about-hybrid-car-emissions-and-global-warming.html>. [Online]
21. <http://www.batscap.com>. [Online]
22. www.mobility.siemens.com/. [Online]
23. <http://www.bombardier.com>. [Online]
24. **Pike Research**. *Ultracapacitors - Transportation, energy storage and other emerging applications : market analysis and forecasts*. January 25, 2011 .
25. **Aida T, Yamada K, Morita M**. An advanced hybrid electrochemical capacitor that uses a wide potential range at the positive electrode. *Electrochem Solid-State Lett*. 2006, Vol. 9, A534–6.
26. **Kisacikoglu MC, Uzunoglu M, Alam MS**. Load sharing using fuzzy logic control in a fuel cell/ultracapacitor hybrid vehicle. *Int J Hydrogen Energy* . 2009, Vol. 34, 1497–507.
27. **Chun JH, Kim NY, Chun JY**. Determination of adsorption isotherms of hydrogen and hydroxide at Pt–Ir alloy electrode interfaces using the phase-shift method and correlation constants. *Int J Hydrogen Energy*. 2008, Vol. 33, pp. 762–74.
28. **Wang L, Morishita T, Toyoda M, Inagaki M**. Asymmetric electric double layer capacitors using carbon electrodes with different pore size distributions. *Electrochim Acta* . 2007, Vol. 53, 882–6.
29. **Chmiola J, Yushin G, Gogotsi Y, Portet C, Simon P, Taberna PL**. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer. . *Science*. 2006, Vol. 313, 1760–3.
30. **C.O.Ania, J.Pernak, F.Stefaniak, E.Raymundo-Pinero, F.Béguin**. Polarization-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon*. 47, 2009, 3158-3166.
31. **Aida T, Murayama I, Yamada K, Morita M**. High-energy-density hybrid electrochemical capacitor using graphitizable carbon activated with KOH for positive electrode. . *J Power Sources* . 2007, Vol. 166, 462–70.
32. **Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM**. Carbon aerogels for electrochemical applications. . *J Non-Cryst Solids* . 1998, Vol. 225, 74–80.
33. **Show Y, Imaizumi K**. Electric double layer capacitor with low series resistance fabricated by carbon nanotube addition. *Diam Relat Mater* . 2007, Vol. 16, 1154–8.
34. **Xu B, Wu F, Chen S, Zhang C, Cao G, Yang Y**. Activated carbon fiber cloths as electrodes for high performance electric double layer capacitors. . *Electrochim Acta* . 2007, Vol. 52, 4595–8.
35. **Wahdame B, Candusso D, Francois X, Harel F, Kauffmann J-M, Coquery G**. Design of experiment techniques for fuel cell characterisation and development. . *Int J Hydrogen Energy*. 2009, Vol. 34, 967–80.

36. **Kim I-H, Kim K-B.** Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications. . *J Electrochem Soc.* 2006, Vol. 153, A383–9.
37. **Yang X-H, Wang Y-G, Xiong H-M, Xia Y-Y.** Interfacial synthesis of porous MnO₂ and its application in electrochemical capacitor. . *Electrochim Acta* . 2007, Vol. 53, 752–7.
38. **Wang S-Y, Ho K-C, Kuo S-L, Wu N-L.** Investigation on capacitance mechanisms of Fe₃O₄ electrochemical capacitors. . *J Electrochem Soc* . 2006, Vol. 153, A75–80.
39. **Wu M-S, Huang Y-A, Jow J-J, Yang W-D, Hsieh C-Y, Tsai H-M.** Anodically potentiostatic deposition of flaky nickel oxide nanostructures and their electrochemical performances. *Int J Hydrogen Energy* . 2008, Vol. 33, 2921–6.
40. **Desplobain S, Gautier G, Semai J, Ventura L, Roy M.** Investigations on porous silicon as electrode material in electrochemical capacitors. . *Phys Status Solidi (C)* . 2007, Vol. 4, 2180–4.
41. **Choi D, Blomgren GE, Kumta PN.** Fast and reversible surface redox reaction in nanocrystalline vanadium nitride supercapacitors. . *Adv Mater* . 2006, Vol. 18, 1178–82.
42. **Kotz R, Carlen M.** Principles and applications of electrochemical capacitors. . *Electrochim Acta.* 2000, Vol. 45, 2483–98.
43. **F.Gaslain, J.Parmentier, V.Valtchev, J.Patarin.** First zeolite carbon replica with a well resolved X-ray diffraction pattern. *Chem. Commun.* 2006, 991–993.
44. **H.Nishihara, Q.Yanga, P.Hou, M.Unno, S.Yamauchi, R.Saito, J.Paredes, A.Martinez-Alonso, J.Tasco, Y.Sato, M.Terauchi, T.Kyotani.** A possible buckybowll-like structure of zeolite templated carbon. *Carbon.* 2009, Vol. 47, 1220-1230.
45. **T. Chatelaina, J. Patarina, E. Brendléa, F. Dougniera, J.L. Gutha and P. Schulz.** Progress in Zeolite and Microporous Materials, Preceedings of the 11th International. *Studies in Surface Science and Catalysis Synthesis of high-silica FAU-, EMT-, RHO- and KFI-type zeolites in the presence of 18-crown-6 ether.* 1997, Vol. 105, 173-180.
46. *Proceedings of the Fundamentals of Adsorption.* **J. Pikunic, R.J.-M. Pellenq, K.E. Gubbins.** IK International, Chiba : s.n., 2002. p377.
47. **Franklin, R.E.** *Acta Cryst.* 3. 1950, Vol. 107.
48. **B.N.Finkelstein, G.E.Horowitz.** *Z. Phys.* 48, 1928, 118.
49. **A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, Y. Ohta.** *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988, Vol. 21, 35.
50. **Foulkes, W.M.C.** *Phys. Rev. B.* 1993, Vol. 43, 14216.
51. **Bloch, F.** *Z. Phys.* 1928, Vol. 59, 208.
52. **J.C. Slater, G.F. Koster.** Simplified LCAO Method for the Potential Problem. *Phys. Rev.* 1954, Vol. 94, 1498.
53. **Lanczos, C.** *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 1950, Vol. 45, 225.

54. **R. Haydock, V. Heine, M.J. Kelly.** Electronic Structure Based on Local Atomic Environment for Tight-Binding Bands. *J. Phys. C - Solid State PhysCs.* 1975, Vol. 8, 2591.
55. **P. Turchi, F. Ducastelle & G. Tréglia.** Band Gaps and Asymptotic Behaviour of Continued fraction Coefficients. *J. Phys. C - Solid State PhysCs.* 1982, Vol. 15, 2891.
56. **A. Laref, B. Bouhafs, H. Aourag, N. Bouarissa.** Calculation of the electronic and elastic properties of carbon. *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998, Vol. 10.
57. **C.H.Xu, C.Z.Wang, C.T.Chan, K.M.Hou.** *J. Phys.: Condens. Matter .* 1992, Vol. 4, 6047.
58. **H.Amara, JM.Roussel, C.Bichara, JP.Gaspard, F.Ducastelle.** Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals : Application to the Ni-C system. *Phys. Rev. B.* 2009, Vol. 79.
59. **C.H.Xu, C.Z.Wang, C.T.Chan, K.M.Ho.** *J. Phys. Condens. Matter.* 1992, Vol. 4, 6047, p. 6047.
60. **Y.Chen, G.L.Aranovich, M.D.Donohue.** Liquid-vapor density profiles from equilibrium limit of diffusion equation for interacting particules. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2007, Vol. 307, 1.
61. **W.L.Mattice.** <http://gozips.uakron.edu/~mattice/ps674/lj.html>. [Online]
62. **W.A.Harrison.** *Electronic structure and the properties of solidsstructure.* 1980 .
63. **S.Jain, R.Pellenq, J.Pikunic, K.Gubbins.** Molecular modeling of porous carbon using the hybrid reverse monte carlo method. *Langmuir.* 2006, Vol. 22, 24.
64. **T.Roussel, A.Didion, R.Pellend, R.Gadiou, C.Bicchara, C.Vix-Guterl.** Experimental and atomistic simulation study of the structural and adsorption properties of faujasite zeolite-templated nanostructured carbon materials. *Journal of physical chemistry C.* 2007, Vol. 111, 43.
65. **D.A.Areshkin, O.A.Shenderova, J.D.Schall, D.W.Brenner.** Self-consistent tight binding model adapted for hydrocarbon systems. *Molecular Simulation.* 2005, Vol. 31, 8.
66. **D.Spanjaard, C.Guillot, M.C.Desjonquères, G.Tréglia, J.Lecante.** Surface core level spectroscopy of transition metals : a new tool for the determination of their surface structure. *Surface Science Reports.* 1985, Vol. 5, 1-2.
67. **C.O.Ania, J.Pernak, F.Stefania, E.Rayundo-pinero, F.Béguin.** Polarisation-induced distortion of ions in the pores of carbon electrodes for electrochemical capacitors. *Carbon.* 2009, Vol. 47, 14.