



HAL
open science

Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux

Céline Merlet

► **To cite this version:**

Céline Merlet. Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . tel-00872938

HAL Id: tel-00872938

<https://theses.hal.science/tel-00872938>

Submitted on 14 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : 388

Par Céline MERLET

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Chimie Physique et Chimie Analytique

Modélisation de l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux

Directeur de recherche : Mathieu SALANNE

Soutenue le : 4 Septembre 2013

devant la commission d'examen formée de :

Mme. DOUBLET Marie-Liesse *Rapporteur*
M. PÁDUA Agílio *Rapporteur*
M. MADDEN Paul *Examineur*
M. SIMON Patrice *Examineur*
Mme. BOUTIN Anne *Examineur*
M. TARASCON Jean-Marie *Examineur*
M. SALANNE Mathieu *Directeur de thèse*

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Physicochimie des Électrolytes, Colloïdes, et Sciences Analytiques (PECSA) de l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) sous la direction de Mathieu Salanne. Je souhaite le remercier pour la formation qu'il a su m'apporter, pour son enthousiasme et pour sa confiance qui m'ont permis de progresser aussi bien scientifiquement qu'humainement au cours de cette thèse. Au cours de ma thèse, j'ai eu l'occasion d'assister à de nombreuses conférences et d'y présenter mes travaux, je lui en suis très reconnaissante.

Je remercie également Benjamin Rotenberg, qui a participé de près à mon encadrement, pour sa disponibilité, sa gentillesse et sa patience. J'ai beaucoup appris à son contact.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Paul Madden avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de cette thèse. Je le remercie pour le regard bienveillant et éclairé qu'il porte sur mon travail, et pour m'avoir accueilli à l'Université d'Oxford à plusieurs reprises malgré son emploi du temps extrêmement chargé.

Je souhaite remercier Patrice Simon pour les nombreux échanges fructueux que nous avons eu, permettant de tisser des liens entre théorie et expériences (ainsi qu'entre théoriciens et expérimentateurs). J'ai beaucoup apprécié mes deux séjours au sein du laboratoire CIRIMAT qui m'ont fait découvrir le monde des swageloks et des boîtes à gants.

Je remercie également les personnes de ce laboratoire qui m'ont encadrée au cours de mes pérégrinations expérimentales, et en particulier, Barbara Daffos, Pierre-Louis Taberna, Jérémy Come, Julie Ségalini et Lorie Trognko.

Je remercie vivement Marie-Liesse Doublet et Agílio Pádua d'avoir accepté de rapporter ma thèse et de m'avoir fait part de leurs impressions et remarques pertinentes sur mes travaux.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à Anne Boutin et Jean-Marie Tarascon qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Cette thèse a aussi été l'occasion pour moi d'enseigner au sein de l'université. Je suis ravie de cette expérience très enrichissante et je voudrais remercier l'ensemble de l'équipe pédagogique de chimie des solutions et de cinétique chimique, et plus particulièrement Marie Jardat qui m'a donné l'occasion de participer pleinement à la vie de cette unité d'enseignement.

Ces trois années passées au sein du laboratoire ont été pour moi trois excellentes années et je réalise chaque jour la chance que j'ai d'avoir pu réaliser ma thèse au PECSA. Je voudrais donc remercier l'ensemble du laboratoire pour l'ambiance qui y règne, les discussions scientifiques ou non auxquelles j'ai participé et les gâteaux que j'ai mangés (la tradition de la fève va me manquer).

Je voudrais remercier plus particulièrement Clarisse qui reprend le flambeau pour poursuivre ce travail de thèse et avec qui une extraordinaire complicité s'est instaurée au cours de cette dernière année.

Je tiens également à remercier Augusta et son sourire quand j'arrive le matin, ce rayon de soleil va me manquer.

Un grand merci également à Lise, Brigitte et Gérard pour leur aide dans la préparation de mes nombreux voyages.

Merci à Guillaume pour sa présence et son soutien au cours de ces trois années.

Une pensée particulière pour Amaël, Fabrice, Raphaël et Sami avec qui j'ai partagé beaucoup de choses au cours de ces trois ans et avec qui les discussions se sont parfois terminées tard dans la nuit.

Merci aussi à Dongya, Loan, David, Pauline et Eric avec qui j'ai partagé un bureau et beaucoup de bonne humeur.

Merci à Didier, Sandrine, David, Axelle, Simon, Maximilien, Antoine, Vincent, Guillaume, Pierre, Jean, Marianna, Clément, Damien, Emmanuelle, Véronique, Franciscarlos, Virginie, Anne-Laure, Christian, Wei, Antonin, Juliette, Henri, José, Magali, et cela pourrait continuer. Je ne peux pas citer tout le monde mais j'ai une pensée amicale pour chacun d'eux.

Enfin, un grand merci à ceux qui me soutiennent depuis longtemps, voire toujours. Je remercie chaleureusement ma mère, mon père, ma sœur et mon frère, ainsi que Laurent, Martine, Patrick, Dilette et Alex pour leur soutien et leur confiance infailible, et pour leur aide le jour de ma soutenance. Je remercie aussi Solenn, Edithe et Audrey qui savent m'écouter et me redonner le moral quand parfois la vie me joue des tours.

Je suis arrivée en thèse avec le sourire et je repars avec le sourire et beaucoup de souvenirs.

Table des matières

Introduction générale	7
1 Introduction : les supercondensateurs	9
1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie	10
1.2 Fonctionnement des supercondensateurs et optimisation	14
1.3 Caractérisation des carbones poreux	20
1.4 Modèles analytiques pour décrire la double couche électrochimique	32
1.5 Conclusion et objectifs de la thèse	37
2 Dynamique moléculaire et originalité des simulations	39
2.1 Principes généraux de la dynamique moléculaire	40
2.2 Modélisation de l'électrolyte	44
2.3 Structure des électrodes	56
2.4 Polarisabilité des électrodes	63
2.5 Supercondensateurs modélisés et stratégie d'exploitation	67
2.6 Conclusion	69
3 Structure du liquide à l'interface électrode/électrolyte	71
3.1 Densités ioniques	72
3.2 Interface entre un liquide ionique pur et une électrode de graphite	74
3.3 Interface entre un électrolyte organique et une électrode de graphite : effet de la solvation	76
3.4 Interface entre un liquide ionique pur et une électrode poreuse : effet du confinement	79
3.5 Interface entre un électrolyte organique et une électrode poreuse : effets combinés du solvant et du confinement	81
3.6 Effet de surécrantage et capacité	82
3.7 Conclusion	85
4 Détermination de la capacité par dynamique moléculaire	87
4.1 Calcul de la capacité intégrale	88
4.2 Calcul de la capacité différentielle : approximation linéaire	91
4.3 Calcul de la capacité différentielle à partir des fluctuations de la charge totale	97
4.4 Variation de la capacité différentielle avec le potentiel	102
4.5 Conclusion	111

5	Charge de l'électrode : de la charge totale à la charge atomique	113
5.1	Distributions de probabilité de la charge : de la charge totale à la charge atomique	113
5.2	Analyse des histogrammes de charge atomique : effets de la solvatation et du confinement	117
5.3	Conclusion	122
6	Coordination, confinement et charge locale	123
6.1	Décoordination et désolvation à l'interface électrode/électrolyte	124
6.2	Coordination des ions/molécules par les atomes de carbone	131
6.3	Confinement et charge locale	135
6.4	Conclusion	139
7	Processus dynamiques	141
7.1	Dynamique des échanges entre couches	141
7.2	Dynamique des charges et décharges	146
7.3	Conclusion	155
	Conclusion générale	157
	Annexe A	159
	Annexe B	161
	Annexe C	167
	Annexe D	173
	Annexe E	175
	Annexe F	177

Introduction générale

L'énergie est devenue ces dernières années un enjeu sociétal et géopolitique majeur. Avec l'augmentation de la population mondiale et le développement des pays émergents, la consommation d'énergie croît rapidement. Entre 1900 et 1950, la consommation mondiale d'énergie a doublé. Au cours des 60 années suivantes, entre 1950 et 2010, elle a été multipliée par 6 ! Les études actuelles prédisent un nouveau doublement de la consommation d'énergie à l'horizon 2050. Cette croissance s'accompagne de questions majeures : Comment faire face à une croissance infinie avec des ressources finies ? Comment réduire l'impact de la vie humaine sur l'environnement ? En particulier, les énergies fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon), qui représentent environ 87 % de l'approvisionnement total en énergie, engendrent des émissions importantes de gaz à effet de serre. Ces émissions conduisent à un réchauffement climatique global. Les observations montrent que la température à la surface du globe a déjà augmenté de 0,8 °C depuis 1900. Il est extrêmement difficile de prévoir les changements climatiques qui vont avoir lieu dans les années à venir. En revanche, nous savons que l'utilisation des énergies fossiles a un impact néfaste sur l'environnement et sera limité dans le temps en raison de l'épuisement des ressources disponibles.

La société se tourne alors progressivement vers l'utilisation d'énergies renouvelables. L'exploitation de nouvelles ressources ne se fait pas en un jour. Pour chaque source d'énergie, il faut répondre à quatre questions essentielles : Comment capter l'énergie ? Comment la restituer ? Comment la gérer ? Comment l'utiliser ? En particulier, certaines énergies renouvelables, telles que l'éolien ou le solaire sont disponibles par intermittence. La gestion de ces énergies implique donc de pouvoir stocker l'énergie captée. Le développement de systèmes de stockage de l'énergie fait donc partie intégrante des recherches sur les problématiques énergétiques. Le stockage de l'énergie sous forme électrique est très intéressant car il permet de répondre simultanément aux questions de la gestion et de l'utilisation de l'énergie captée. Par ailleurs, le stockage d'énergie sous forme électrique revêt une grande importance dans le domaine des appareils électriques mobiles tels que les ordinateurs et les téléphones portables qui sont utilisés quotidiennement par un grand nombre de personnes.

Parmi les systèmes de stockage de l'énergie électrique existant, les batteries et les supercondensateurs sont au premier plan. Ces deux systèmes reposent sur des fonctionnements différents et présentent des propriétés qui sont complémentaires pour un certain nombre d'applications. Les batteries permettent de stocker une quantité d'énergie importante et les charges et décharges se font sur une durée relativement grande. Au contraire, la quantité d'énergie stockée dans les supercondensateurs est très inférieure à celles des batteries mais la puissance délivrée est très grande. Dans une voiture électrique ou hybride, la batterie assure l'autonomie du véhicule tandis que le supercondensateur est lié à des fonctions complémentaires telles que le démarrage.

Les supercondensateurs sont déjà utilisés dans bon nombre d'applications mais souffrent encore de la quantité d'énergie limitée qu'ils permettent de stocker. Les recherches actuelles visent donc principalement à augmenter cette quantité. Des travaux récents ont permis une avancée majeure dans ce domaine. Les supercondensateurs sont constitués d'un électrolyte en contact avec des électrodes. Le matériau le plus utilisé pour les électrodes est le carbone poreux qui présente une grande surface spécifique et une bonne conduction électronique. Le stockage des charges se fait par adsorption des ions de l'électrolyte à la surface des électrodes. En utilisant des carbones poreux particuliers, avec des pores d'une taille proche de la taille des ions de l'électrolyte, Patricia Simon et son équipe ont montré qu'une augmentation de la capacité (proportionnelle à la quantité d'énergie stockée) était possible. Ce résultat a surpris la communauté scientifique car il semblait improbable que les ions de l'électrolyte entrent dans les pores sans leur sphère de solvation.

Depuis cette découverte, de nombreux travaux, aussi bien expérimentaux que théoriques, ont été réalisés pour comprendre l'augmentation de capacité observée dans les carbones poreux possédant de très petits pores. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte. Nous employons une méthode théorique, la simulation par dynamique moléculaire, pour tenter de comprendre les mécanismes du stockage de charge dans les supercondensateurs.

Dans le premier chapitre, nous décrivons brièvement les systèmes de stockage de l'énergie électrique puis nous nous focalisons sur les supercondensateurs : leur fonctionnement, leur caractérisation et leur modélisation par des théories analytiques.

Dans le deuxième chapitre, nous rappelons les principes généraux de la dynamique moléculaire et nous expliquons les choix que nous avons effectués pour établir un modèle de supercondensateur à partir des travaux de modélisation moléculaire existant sur ce sujet. Nous insistons notamment sur l'originalité de nos recherches par rapport aux travaux publiés.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéressons à la structure locale de l'électrolyte à l'interface avec le carbone et nous utilisons les quantités calculées pour expliquer l'augmentation de capacité observée dans les carbones poreux.

Dans le quatrième chapitre, nous détaillons différentes méthodes qui permettent de calculer la capacité d'un supercondensateur modèle par dynamique moléculaire. Nous présentons en particulier le cas d'un liquide ionique à l'interface avec une électrode de graphite qui montre un comportement original.

Dans le cinquième chapitre, nous caractérisons les fluctuations de la charge pour différents sous-systèmes de l'électrode allant de la charge totale à la charge portée par chaque atome de carbone. Cette étude nous permet de mettre en évidence l'influence de la structure locale sur la capacité du système.

Dans le sixième chapitre, nous faisons le lien entre la charge locale du point de vue du carbone et la structure locale du point de vue de l'électrolyte. Ce chapitre apporte un regard nouveau sur l'importance du confinement dans l'augmentation de capacité observée dans les carbones poreux.

Dans le septième chapitre, nous nous tournons vers le calcul de propriétés dynamiques telles que la dynamique locale observée à l'interface avec le carbone pour une situation d'équilibre ou la dynamique de charge des supercondensateurs modèles.

À la fin de la thèse, une conclusion générale rappelle les principaux résultats obtenus et propose des directions possibles pour de futurs travaux.

Chapitre 1

Introduction : les supercondensateurs

Sommaire

1.1	Le stockage électrochimique de l'énergie	10
1.1.1	Les différents systèmes de stockage	10
1.1.2	Processus faradiques	10
1.1.3	Les différents types de supercondensateurs	11
1.1.4	Applications des supercondensateurs	12
1.2	Fonctionnement des supercondensateurs et optimisation	14
1.2.1	Fonctionnement et éléments constitutifs des supercondensateurs	14
1.2.2	Énergie stockée et puissance	17
1.2.3	Variété structurale et morphologique du carbone	18
1.3	Caractérisation des carbones poreux	20
1.3.1	CDC : Température de synthèse et cristallinité	20
1.3.2	Caractérisation de la porosité	20
1.3.3	Caractérisation électrochimique	22
1.3.4	Variation de la capacité avec la taille des pores	27
1.3.5	Caractérisation de la structure locale du liquide à l'interface avec une électrode	28
1.4	Modèles analytiques pour décrire la double couche électrochimique	32
1.4.1	Description de la double couche électrochimique	32
1.4.2	Capacité dans des pores cylindriques	33
1.4.3	Modélisation des électrolytes concentrés	35
1.4.4	Modélisation du confinement	36
1.5	Conclusion et objectifs de la thèse	37

1.1 Le stockage électrochimique de l'énergie

1.1.1 Les différents systèmes de stockage

Le stockage de l'énergie électrique par voie électrochimique peut être réalisé suivant deux procédés distincts, l'un impliquant des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions électrochimiques, et l'autre non. Ces deux modes de stockage, de par leur principe de fonctionnement, possèdent des propriétés différentes, en particulier en ce qui concerne les densités d'énergie et de puissance.

1.1.2 Processus faradiques

Les systèmes impliquant des processus faradiques sont appelés *accumulateurs électrochimiques* et stockent l'énergie par conversion de l'énergie électrique en énergie chimique via des réactions d'oxydo-réduction. La conversion énergétique est basée sur le transfert d'électrons entre deux espèces et la quantité d'énergie stockée par mole de matériau est d'autant plus grande que le nombre d'électrons échangés par mole d'espèce transformée est élevé. Cependant, pour les applications industrielles, la grandeur intéressante est l'énergie stockée par masse de matériau (énergie spécifique) ou par volume de matériau (énergie volumique).

Les réactions ont lieu dans le volume de l'électrode et permettent de stocker une quantité d'énergie élevée. Cependant, la transformation chimique induit des changements de structure et des dilatations/contractions du matériau lors des charges et décharges du système. Ces déformations entraînent une dégradation de l'accumulateur au cours de son fonctionnement et limitent le nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectués. Par ailleurs, les processus faradiques sont caractérisés par une certaine cinétique qui impacte les temps de charge/décharge et réduit la puissance délivrable.

Parmi les accumulateurs électrochimiques utilisés à l'heure actuelle, nous pouvons citer la batterie plomb-acide (Pb) qui est utilisée dans les véhicules motorisés, la batterie nickel-métal hydrure (NiMH) appréciée pour les véhicules hybrides (Toyota Prius, Honda Civic) et la batterie lithium-ion (Li-ion) qui est employée dans de nombreux appareils électriques tels que les ordinateurs ou les téléphones portables.

Processus non faradiques

Les systèmes qui n'impliquent pas de processus faradiques sont appelés *condensateurs* et stockent l'énergie électrique via des phénomènes électrostatiques. Les condensateurs diélectriques conventionnels sont constitués de deux armatures métalliques séparées par un isolant et reliées à un circuit extérieur. Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée aux bornes du condensateur, des charges s'accumulent à la surface des armatures métalliques stockant ainsi l'énergie électrique fournie. Ces condensateurs peuvent être chargés et déchargés très rapidement mais stockent une quantité d'énergie très restreinte.

Les deux systèmes de stockage évoqués jusqu'ici peuvent être comparés sur un diagramme de Ragone [1] (voir figure 1.1) : celui-ci donne l'énergie spécifique en fonction de la puissance spécifique, c'est-à-dire l'énergie stockée et la puissance développée normalisées par la masse du système. En termes d'utilisation, dans un véhicule électrique par exemple : l'énergie spécifique donne une idée de l'autonomie, c'est-à-dire de la distance parcourue avec une seule charge ; la puissance spécifique indique la vitesse à laquelle le véhicule peut aller. Il apparaît sur ce diagramme que les condensateurs conventionnels et les accumulateurs ont des performances très différentes. Les *supercondensateurs* présentent des performances intermédiaires entre ces deux systèmes. Le terme "supercondensateur" désigne en fait plusieurs types de

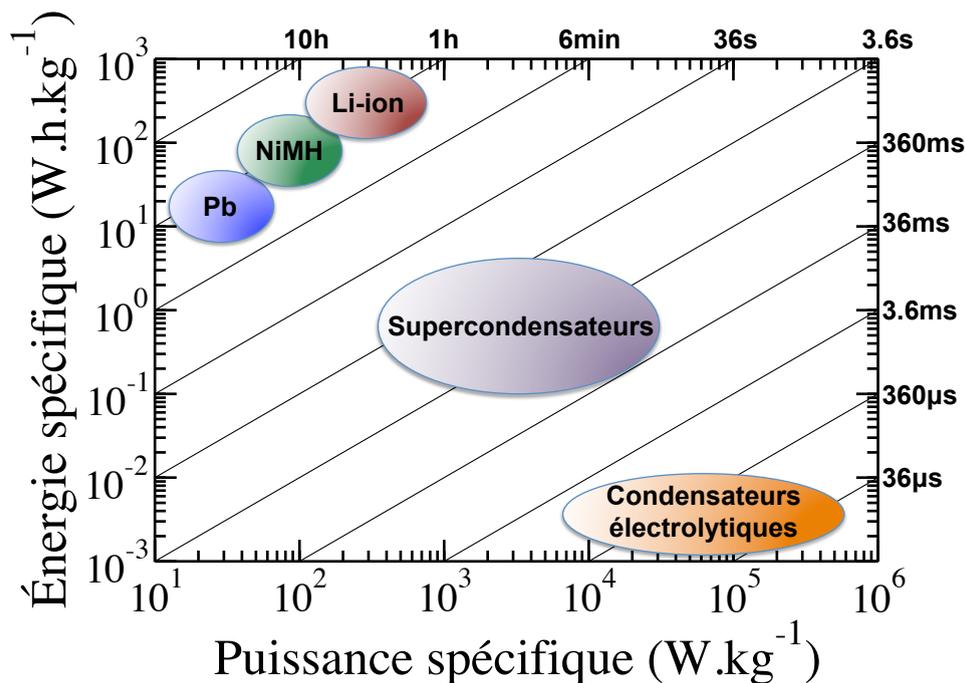


FIG. 1.1 – Diagramme de Ragone pour différents systèmes de stockage électrochimique de l'énergie [1]. Les supercondensateurs ont des performances intermédiaires entre les condensateurs conventionnels et les accumulateurs.

systèmes électrochimiques fonctionnant suivant des mécanismes distincts mais présentant des performances similaires.

1.1.3 Les différents types de supercondensateurs

Les condensateurs à double couche électrochimique

Les condensateurs à double couche électrochimique stockent l'énergie à l'interface électrode/électrolyte par adsorption réversible des ions. Comme pour les condensateurs conventionnels, l'accumulation des charges se fait à la surface du matériau et permet le développement d'une grande puissance spécifique. Par ailleurs, l'adsorption des ions se fait sans modification structurale importante du matériau d'électrode, ainsi un supercondensateur peut subir de

nombreux cycles sans être détérioré. Enfin, grâce à l'utilisation d'électrodes de grandes surfaces spécifiques, la quantité d'énergie stockée peut être augmentée et atteint des valeurs bien supérieures à celles des condensateurs conventionnels. Cependant, l'énergie spécifique caractérisant les supercondensateurs est inférieure à celle des batteries exploitées actuellement.

Les supercondensateurs “pseudo-capacitifs”

Les supercondensateurs pseudo-capacitifs stockent l'énergie par des réactions faradiques réversibles et rapides qui ont lieu à la surface du matériau. Ces supercondensateurs permettent donc de stocker une quantité d'énergie plus grande que les condensateurs à double couche électrochimique. Les principaux matériaux étudiés actuellement sont les oxydes métalliques (RuO_2 , MnO_2) [2–5] et les polymères conducteurs [6, 7]. Ces systèmes se rapprochent des condensateurs car les réactions faradiques ont lieu à la surface du matériau, et donc les puissances développées sont élevées. Cependant, l'existence de réactions électrochimiques entraîne, comme pour les accumulateurs, une dégradation rapide des électrodes et la durée de vie des supercondensateurs pseudo-capacitifs est très limitée par rapport aux condensateurs à double couche électrochimique.

Les supercondensateurs hybrides

Les supercondensateurs hybrides sont le résultat de l'association d'une électrode de type accumulateur et d'une électrode de type supercondensateur. En théorie, cette classe de systèmes est intéressante car elle associe les avantages des supercondensateurs et des batteries. De plus, l'utilisation d'électrodes de natures différentes permet d'augmenter la tension de fonctionnement du système. En pratique, ici encore, l'existence de modifications structurales liées aux réactions faradiques entraîne une dégradation du supercondensateur hybride au bout de quelques milliers de cycles. Ce type de supercondensateur est donc utilisé pour des applications particulières requérant une grande densité d'énergie et une grande densité de puissance mais ne nécessitant pas une durée de vie longue.

Nous pouvons souligner ici que les performances observées pour les supercondensateurs en font des systèmes qui n'ont pas vocation à remplacer les batteries mais plutôt à palier à leurs inconvénients pour certaines applications. Dans la suite, nous nous focaliserons sur les condensateurs à double couche électrochimique qui représentent aujourd'hui plus de 80 % des condensateurs électrochimiques commercialisés [8]. Le terme “supercondensateur” sera toujours utilisé pour désigner un condensateur à double couche électrochimique.

1.1.4 Applications des supercondensateurs

Pour bien comprendre le champ d'application des supercondensateurs par rapport aux batteries, nous pouvons donner ici quelques propriétés caractéristiques de ces deux modes de stockage (cf. tableau 1.1). Ces valeurs ne doivent pas être comprises comme des quantités absolues mais simplement comme des valeurs typiques de performances permettant de mettre en évidence les avantages et inconvénients des deux systèmes électrochimiques. Les supercondensateurs bénéficient de charges/décharges rapides, d'une durée de vie très longue et d'un très bon

Propriété	Batterie lithium-ion	Supercondensateur
Temps de charge	~3–5 minutes	~1 seconde
Durée de vie (cycle)	< 5 000	> 500 000
Énergie spécifique (W.h.kg ⁻¹)	70–100	5
Puissance spécifique (kW.kg ⁻¹)	0,5–1	5–10
Rendement charge/décharge	50%–90%	75%–95%
Coût/W.h	\$1–2	\$10–20
Coût/kW	\$75–150	\$ 25–50

TAB. 1.1 – Performances électrochimiques typiques des batteries lithium-ion et des condensateurs à double couche électrochimique. Tableau extrait d'un article de J. R. Miller et A. F. Burke [9]. Le temps de décharge est égal au temps de charge.

rendement charge/décharge. Ces trois propriétés les rendent très intéressants pour des applications nécessitant des cyclages rapides et fréquents.

La récupération d'énergie lors de montées/descentes fréquentes ou lors de freinages/démarrages réguliers est parfaitement adaptée aux supercondensateurs et permet de générer des économies d'énergie importantes. Les supercondensateurs sont par exemple utilisés dans les grues portuaires qui servent à déplacer de lourdes charges. L'énergie récupérée à la descente est restituée à la levée des charges permettant d'économiser jusqu'à 40 % de carburant par rapport à un engin sans supercondensateur [10].



FIG. 1.2 – Utilisation des supercondensateurs pour la récupération de l'énergie de freinage et le démarrage des véhicules pour les transports en commun (à gauche, tramway de la ligne T3) ou les voitures électriques (à droite, bluecar du groupe Bolloré en libre-service à Paris). La récupération de l'énergie au moment du freinage permet d'économiser 30 % de l'énergie en fonctionnement [11].

Les supercondensateurs sont aussi très présents dans les transports où ils permettent de récupérer l'énergie de freinage. En particulier, les supercondensateurs sont très utiles dans le domaine des transports en commun, un bus de ville pouvant effectuer plus de 1000 arrêts dans

une journée et donc plus de 1000 cycles de charge/décharge [9]. De nombreux tramways sont équipés de supercondensateurs pour récupérer l'énergie lors des arrêts et consomment 30 % d'énergie en moins par rapport aux anciens tramways [11]. En Chine, la construction d'un train fonctionnant exclusivement grâce à des supercondensateurs révèle la maturité de ce type de stockage [12]. Le train a une autonomie de 2 km et est rechargé en 30 secondes à chaque station. De nombreux constructeurs automobiles intègrent des supercondensateurs à leurs véhicules pour compléter la batterie au moment du démarrage qui nécessite une forte puissance. Les supercondensateurs sont ainsi des éléments clés des systèmes Stop & Start.

En dehors des applications dans le domaine des transports, les supercondensateurs peuvent être utilisés comme systèmes électriques de secours pour éviter les microcoupures. Ils sont aussi étudiés pour le stockage de l'électricité lors des périodes de faible demande pour la restituer ensuite lors des fortes demandes [9]. Pour ce type d'applications, les systèmes envisagés sont des supercondensateurs hybrides avec une électrode positive constituée d'oxyde de plomb et un carbone activé comme électrode négative. Les supercondensateurs servent aussi à délivrer des puissances élevées pour de petits appareils électriques tels que des tournevis ou des coupe-tubes. Pour toutes ces applications, le prix de l'énergie est encore élevé, freinant la commercialisation des supercondensateurs, et une augmentation de l'énergie spécifique serait souhaitable.

1.2 Fonctionnement des supercondensateurs et optimisation

1.2.1 Fonctionnement et éléments constitutifs des supercondensateurs

La figure 1.3 présente le schéma de fonctionnement d'un supercondensateur. Le système est constitué de quatre éléments principaux : les collecteurs de courant, la matière active, l'électrolyte et le séparateur. Ces éléments sont assemblés pour former une cellule électrochimique complète et les collecteurs de courant sont reliés à un circuit électrique externe. Des photographies de montages expérimentaux réalisés au cours de cette thèse sont donnés en annexe.

Les collecteurs de courant

Les collecteurs de courant font le lien entre la matière active et le circuit électrique extérieur. Leur fonction est de collecter efficacement les charges développées au niveau de la matière active, ils doivent donc être de très bons conducteurs électriques. Il est par ailleurs nécessaire d'optimiser le contact entre la matière active et le collecteur de courant afin de réduire l'augmentation de résistance induite par une telle interface. Les collecteurs doivent également être stables chimiquement et thermiquement dans les conditions de fonctionnement du supercondensateur pour éviter leur dégradation qui limiterait la durée de vie du système. Les matériaux utilisés sont typiquement l'aluminium, en milieu organique, et l'acier inoxydable, en milieu aqueux.

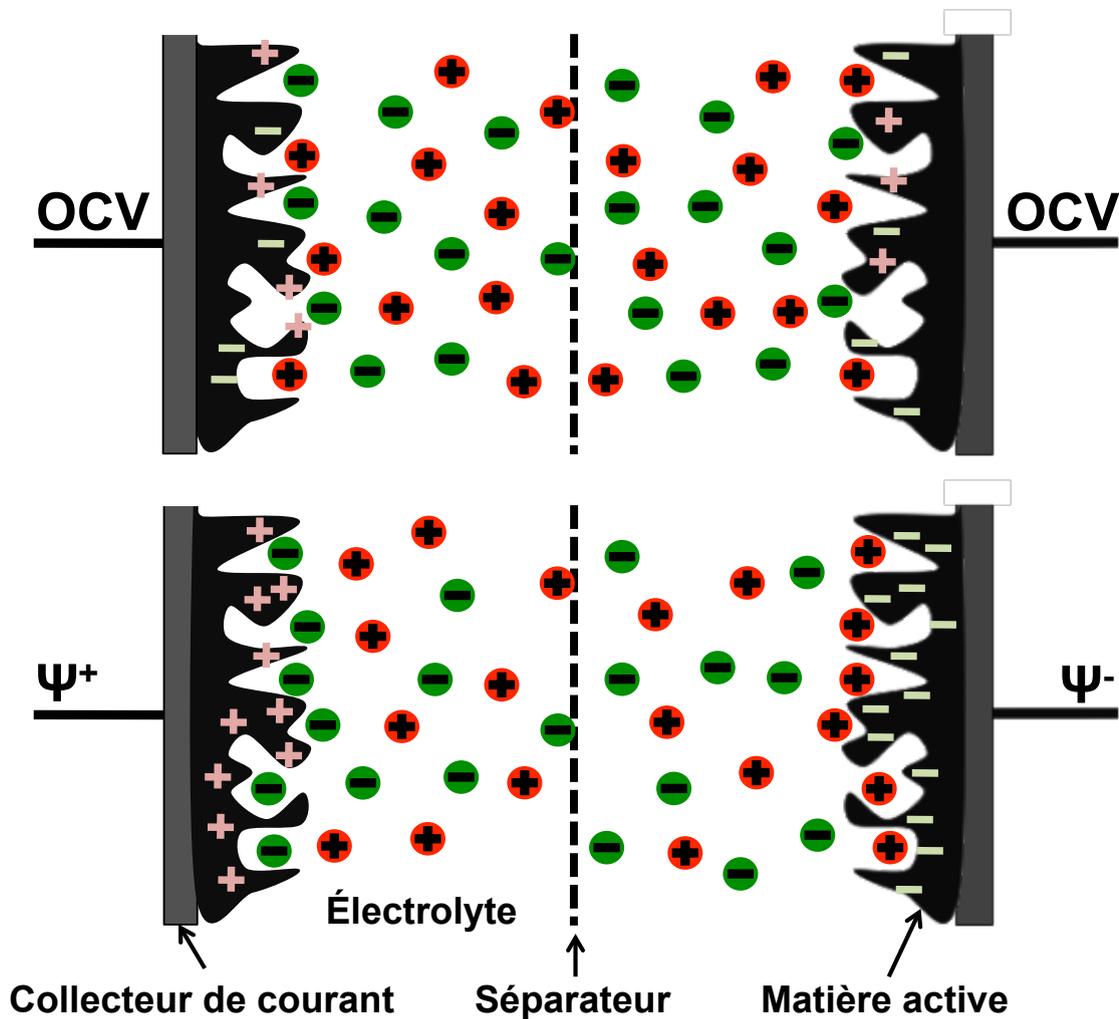


FIG. 1.3 – Schéma de fonctionnement d'un condensateur à double couche électrochimique. En haut : lorsqu'aucune différence de potentiel n'est appliquée aux bornes du supercondensateur (potentiel en circuit ouvert, OCV pour Open Circuit Voltage), les ions sont adsorbés sur les électrodes sans ségrégation particulière entre les anions et les cations. En bas : lorsqu'une différence de potentiel non nulle (égale à $\Psi^+ - \Psi^-$) est appliquée, les ions s'adsorbent sélectivement sur les électrodes positive et négative et compensent la charge portée par l'électrode.

Le séparateur

La fonction du séparateur est d'éviter les courts-circuits dans le système en isolant électriquement les deux électrodes. Le séparateur doit en revanche faciliter la conduction ionique et doit donc être adapté à l'électrolyte utilisé pour éviter une augmentation importante de la résistance du système. Comme le collecteur de courant, le séparateur doit être stable chimiquement et thermiquement dans les conditions d'opération du supercondensateur. Les principaux matériaux utilisés sont le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polypropylène poreux et la cellulose.

lose.

La matière active

La matière active constitue l'un des pans de l'interface électrode/électrolyte qui est à la base du stockage de l'énergie dans les condensateurs à double couche électrochimique. En ce sens, la nature de la matière active tient un rôle extrêmement important dans la détermination des performances électrochimiques du supercondensateur. Le stockage électrostatique de l'énergie s'appuyant sur un phénomène de surface, il semble judicieux d'utiliser pour les électrodes un matériau présentant une grande surface spécifique. Par ailleurs, ce même matériau doit posséder une bonne conductivité électronique pour assurer sa fonction d'électrode. Enfin, la matière active doit être stable électrochimiquement pour ne pas limiter la tension de fonctionnement.

Le carbone est un matériau qui réunit toutes ces propriétés. De plus, le carbone peut se décliner sous de nombreuses formes morphologiques et structurales. La variété des structures poreuses disponibles permet d'envisager une optimisation des performances électrochimiques en utilisant des procédés de synthèse particuliers. Les structures et morphologies de carbone existantes et les caractéristiques électrochimiques correspondantes seront détaillées dans la suite de ce chapitre.

En pratique, la matière carbonée se présente souvent comme une poudre qui est mélangée avec un liant en faible quantité (par exemple du PTFE à 5 % en masse) pour mettre en forme les électrodes. Cette mise en forme peut avoir une influence sur la résistance de la matière active.

L'électrolyte

L'électrolyte est le deuxième pan de l'interface au centre du stockage électrostatique de l'énergie. L'électrolyte assure la conductivité ionique entre les deux électrodes. Il existe trois grands types d'électrolytes liquides actuellement exploités dans les supercondensateurs : les électrolytes aqueux et organiques qui sont issus de la dissolution d'un sel respectivement dans de l'eau ou dans un solvant organique, et les liquides ioniques qui sont des sels à bas point de fusion, liquides à température ambiante ou plus généralement en dessous de 100°C [13].

Les propriétés de stabilité et de conductivité des électrolytes jouent un rôle essentiel dans la détermination des performances du supercondensateur. Le tableau 1.2 compare les propriétés des trois types d'électrolytes. Le principal avantage des électrolytes aqueux est leur très forte

Électrolyte	Tension de fonctionnement (V)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Température de fonctionnement (°C)
Électrolyte aqueux	1 V [14]	> 400 [15]	5–80°C [16]
Électrolyte organique	2,5 V [14]	60 [8]	-30–80°C [16]
Liquide ionique	3–5 V [13, 14]	0,1–20 [13]	-50–100°C [16]

TAB. 1.2 – Performances typiques des principaux électrolytes utilisés actuellement pour les supercondensateurs.

conductivité électrique, bien supérieure à celle des autres électrolytes. En revanche, leur fenêtre

de stabilité électrochimique réduite limite la tension de fonctionnement du supercondensateur. Les liquides ioniques présentent à l'inverse une conductivité électrique relativement faible mais permettent d'atteindre une tension de fonctionnement de 4 V [13, 14]. Les liquides ioniques ont par ailleurs l'avantage d'être stables thermiquement. De plus, l'utilisation de mélanges de liquides ioniques permet de diminuer la température de fusion [16] et d'accroître ainsi la fenêtre de température d'opération. Les électrolytes organiques ont des propriétés intermédiaires entre les deux autres types d'électrolytes mais les solvants organiques principalement utilisés, l'acétonitrile (ACN) et le polypropylène carbonate, posent certains problèmes de sécurité. En particulier, le point éclair (la température à partir de laquelle un liquide peut s'enflammer au contact d'une source de chaleur) de l'acétonitrile est de 5°C.

Dans tous les cas, lors de l'utilisation d'un sel dissous dans un solvant, il faut veiller à avoir une concentration en ions suffisante pour, d'une part, avoir une conductivité ionique satisfaisante et, d'autre part, ne pas limiter la capacité du système s'il n'y a pas assez de charges ioniques pour compenser la charge de l'électrode.

1.2.2 Énergie stockée et puissance

Les performances électrochimiques d'un supercondensateur sont caractérisées par l'énergie stockée au sein du système et par la puissance pouvant être délivrée. Ces quantités sont d'ailleurs également utilisées pour comparer les supercondensateurs avec les autres systèmes de stockage électrochimique sur le diagramme de Ragone (cf. figure 1.1). L'énergie stockée et la puissance sont respectivement données par :

$$E = \frac{1}{2}CU^2 \quad \text{et} \quad P = \frac{U^2}{4R} \quad (1.1)$$

où U, C et R sont respectivement la tension de fonctionnement, la capacité et la résistance du système [17].

La tension de fonctionnement, et donc à la fois l'énergie et la puissance, sont limitées par la fenêtre électrochimique de l'électrolyte. En effet, pour garantir le bon fonctionnement du supercondensateur, la tension appliquée au cours des cycles de charge/décharge doit être choisie telle qu'aucune réaction faradique ne soit observée. Autrement dit, la tension de fonctionnement doit être inférieure au potentiel pour lequel l'électrolyte est dégradé.

La résistance du système est la somme de toutes les résistances existant dans le montage, qui correspondent à des résistances en série. La résistance globale est la somme des contributions suivantes : la résistance du collecteur de courant (souvent négligeable), la résistance de contact entre le collecteur de courant et la matière active, la résistance de la matière active, la résistance de l'électrolyte dans la matière active et la résistance de l'électrolyte dans la porosité du séparateur. L'ensemble des éléments constitutifs du supercondensateur et l'ensemble des interfaces créées entre ces constituants jouent un rôle dans la détermination de la résistance globale. Idéalement, ces résistances sont toutes minimisées pour augmenter la puissance du système.

La capacité du système dépend principalement de la matière active et de son adéquation avec l'électrolyte choisi. L'énergie stockée étant directement proportionnelle à la capacité, l'optimisation de cette propriété est indispensable pour améliorer les performances des condensateurs

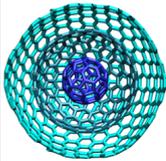
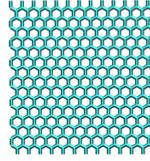
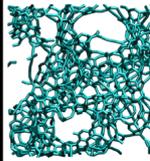
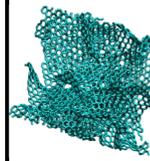
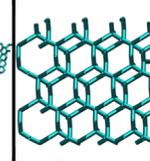
à double couche électrochimique. La capacité totale du supercondensateur est liée à la capacité des deux interfaces électrode/électrolyte suivant :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C^+} + \frac{1}{C^-} \quad (1.2)$$

où C^+ et C^- sont respectivement les capacités de l'électrode positive et de l'électrode négative. Ainsi la capacité totale est en fait limitée par la capacité la plus faible. La capacité peut être augmentée radicalement en jouant sur l'adéquation entre la structure du carbone et la structure des ions.

1.2.3 Variété structurale et morphologique du carbone

Suivant les procédés de synthèse utilisés, il est possible d'obtenir une grande variété de formes structurales et morphologiques du carbone. Ces différentes formes du carbone, plus ou moins difficiles à générer ont des propriétés de conductivité électronique et des performances électrochimiques différentes. Le tableau 1.3 fournit une comparaison des principales structures étudiées à l'heure actuelle.

Matériau	Oignons de carbone	Nanotubes de carbone	Graphène	Carbones activés	Carbones dérivés de carbures	Répliques carbonées
Conductivité	Élevée	Élevée	Élevée	Faible	Modérée	Faible
Capacité Volumique	Faible	Faible	Modérée	Élevée	Élevée	Faible
Coût	Élevé	Élevé	Modéré	Faible	Modéré	Élevé
Structure						

TAB. 1.3 – Tableau comparatif des différentes structures de carbone disponibles à l'heure actuelle [8]. Les différents types de carbone donnent accès à des performances électrochimiques variables.

Les oignons de carbone

Les oignons de carbone sont composés de nanoparticules qui sont des structures quasi-sphériques de carbone imbriquées les unes dans les autres. La surface spécifique de ces matériaux est de l'ordre de $500\text{--}600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui est assez faible en comparaison avec d'autres types de carbone. En revanche, toute la surface est accessible ; ceci favorise une excellente densité de puissance et une très bonne conservation de la capacité avec l'augmentation de la vitesse de cyclage [18, 19].

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des structures longitudinales avec un diamètre variable et qui peuvent se présenter sous la forme de nanotubes imbriqués les uns dans les autres [8, 20, 21]. Les nanotubes de carbone peuvent être ouverts et ainsi permettre une entrée des ions à l'intérieur du tube, ou fermés et n'offrir que leur surface externe comme surface accessible [22]. La capacité observée dépend de cette caractéristique : les nanotubes fermés se rapprochent des oignons de carbone, un effet de courbure supplémentaire pouvant exister ; les nanotubes ouverts peuvent bénéficier d'une capacité plus grande si la porosité interne est accessible aux ions de l'électrolyte. Des surfaces accessibles pouvant atteindre $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [8] et des capacités allant jusqu'à $180 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ sont obtenues avec ce type de matériau [20, 23].

Le graphène

Le graphène, issu de l'exfoliation du graphite, possède des propriétés atypiques qui pourraient être intéressantes pour de nombreuses applications [24]. En particulier, dans le cas des supercondensateurs, le graphène associe une bonne conductivité électronique avec une grande surface spécifique (théoriquement $2670 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Des capacités gravimétriques relativement élevées ont pu être observées avec ce type de matériau ($100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [20, 21]). Cependant, la faible densité du graphène pose un problème pour la mise en forme d'électrodes macroscopiques, les feuillets peuvent se ré-empiler, entraînant une perte de capacité et de conductivité.

Les carbones activés

Les carbones activés (ou charbons actifs) sont générés par un procédé d'activation à partir de poudres de carbone ou de précurseurs organiques naturels. Le procédé d'activation crée une porosité complexe dans le matériau ; la structure tridimensionnelle obtenue présente une grande surface spécifique de l'ordre de $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [8, 15]. La densité du matériau et la grande surface spécifique permettent d'obtenir des capacités gravimétriques et volumétriques supérieures à $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ [25]. De plus, l'existence de pores de grande taille dans le matériau favorise les échanges ioniques avec l'électrolyte et permet de conserver une bonne puissance.

De par leur facilité d'obtention, leur faible coût et les grandes capacités accessibles, les carbones activés sont beaucoup utilisés dans les supercondensateurs commercialisés. Par contre, le mauvais contrôle de la porosité dans ces structures carbonées avec, en particulier, des tailles de pores variables, et l'existence de groupements fonctionnels mal maîtrisés [26] empêchent une compréhension approfondie des paramètres impactant la capacité.

Les carbones dérivés de carbures métalliques (CDC)

Les carbones dérivés de carbures métalliques (CDC) sont synthétisés par réaction entre un carbure métallique et un gaz halogène. Par exemple, les carbones dérivés de carbure de titane sont générés par chloration suivant la réaction [1] :



En fonction de la température de synthèse, les paramètres structuraux sont modifiés. Notamment la taille moyenne des pores et la surface spécifique augmentent quand la température de

chloration augmente [27–29]. La taille moyenne des pores peut aller de 0,6 nm à 1,1 nm environ, tandis que la surface spécifique varie de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une température allant de 400°C à 1200°C [8]. Dans la suite de ce manuscrit, les CDC seront désignés d’après la température à laquelle ils ont été synthétisés avec la nomenclature suivante : “CDC-400” indique un carbone dérivé de carbure de titane synthétisé par chloration à 400°C .

Cette méthode de synthèse permet un très bon contrôle de la porosité. De plus, après la chloration, un traitement au dihydrogène est réalisé pour réduire les groupements fonctionnels qui seraient présents à la surface du carbone. Ainsi, les CDC présentent une surface de carbone pauvre en groupements fonctionnels susceptibles d’avoir une influence sur la capacité et d’aboutir à l’existence de processus faradiques ou d’adsorption spécifique. Des analyses XPS (spectrométrie électronique X) montrent que le pourcentage en masse d’oxygène associé à des groupements fonctionnels de surface est inférieur à 3,4 % [30]. Une étude plus complète de l’influence des conditions de synthèse sur la chimie de surface des CDC a été menée [31]. De très bonnes capacités, entre $100 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ et $200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ peuvent être atteintes en fonction de la taille des pores.

Les CDC apparaissent comme de bons systèmes modèles pour étudier la relation entre la structure du carbone et la capacité observée. Nous allons maintenant décrire les méthodes de caractérisations structurales et électrochimiques de la matière active nécessaires à la compréhension du lien entre structure de l’électrode et capacité. Nous évoquerons aussi brièvement les méthodes expérimentales permettant de sonder la structure locale de l’interface électrode/électrolyte.

1.3 Caractérisation des carbones poreux

1.3.1 CDC : Température de synthèse et cristallinité

L’utilisation de la diffraction des rayons X permet de caractériser la structure de carbone obtenue pour les différentes températures de synthèse. La comparaison des diffractogrammes pour le carbure de titane initial, le graphite et les différents CDC permet de montrer que [28, 32] i) au-dessus de 400°C , la réaction est totale, l’intégralité du carbure de titane initial est consommé, ii) au-dessus de 1200°C , le produit de la réaction est le graphite et iii) de 400°C à 1200°C , des structures amorphes avec un degré de cristallinité de plus en plus élevé sont générées.

1.3.2 Caractérisation de la porosité

La taille moyenne des pores et la distribution de la taille des pores sont des propriétés essentielles d’une structure poreuse. Les pores sont classés, selon la nomenclature IUPAC [33] en trois catégories : les micropores (taille de pore inférieure à 2 nm), les mésopores (taille de pore comprise entre 2 nm et 50 nm) et les macropores (taille de pore supérieure à 50 nm). Dans la suite, nous utiliserons les termes “micropore” et “nanopore” de manière indifférenciée.

La distribution de la taille des pores est estimée expérimentalement à partir d’isothermes d’adsorption. Le volume de gaz adsorbé au cœur du matériau poreux est déterminé pour plusieurs valeurs de pression P . Lorsque la pression augmente, le volume de gaz adsorbé augmente

jusqu'à une valeur limite correspondant au matériau saturé. La pression associée, qui est la pression de vapeur saturante à la température de l'expérience est notée P^0 . La figure 1.4 montre l'isotherme d'adsorption obtenue par adsorption d'argon pour un CDC synthétisé à 400°C [28]. Cette isotherme est caractéristique d'un matériau exclusivement microporeux avec une adsorption forte dans le domaine des faibles P/P^0 .

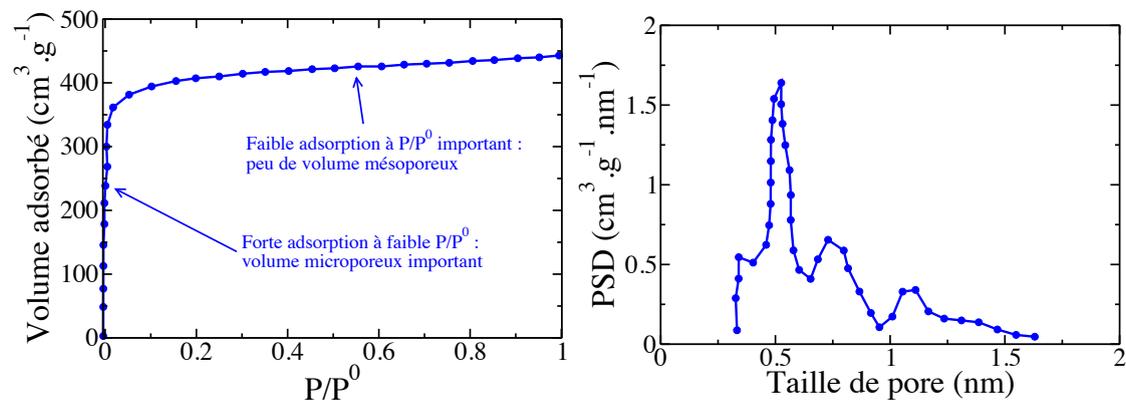


FIG. 1.4 – Isotherme d'adsorption d'argon (à gauche) et distribution de la taille des pores (PSD, à droite) pour un CDC-400 [28]. L'isotherme est caractéristique d'un matériau exclusivement microporeux. La distribution de la taille des pores est obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption par le biais d'un modèle thermodynamique.

Il existe deux modèles principaux pour calculer la distribution de la taille des pores à partir d'une isotherme d'adsorption : la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) et la méthode NLDFT (Non-Local Density Fonctional Theory) [34, 35]. La méthode BJH est basée sur la description de la condensation capillaire dans les pores et sur l'équation de Kelvin-Cohan [36]. Cette représentation du phénomène d'adsorption est en fait uniquement valable pour les pores ayant un diamètre supérieur à 20 nm et conduit à des sous-estimations de l'ordre de 1 nm pour de pores de 2 à 4 nm [35]. La méthode BJH n'est donc pas utilisable dans le cas des carbones microporeux qui sont étudiés ici.

La méthode de choix est alors la NLDFT qui est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité classique. Le calcul de la distribution de la taille des pores repose sur deux hypothèses principales : le gaz adsorbé est considéré comme un fluide de sphères dures et les pores sont supposés être en forme de fentes. L'isotherme expérimentale est alors considérée comme la somme de plusieurs isothermes théoriques qui sont caractéristiques de tailles de pores différentes. Ainsi, en établissant la combinaison d'isothermes qui permet de reconstruire l'isotherme expérimentale, il est possible de déterminer la distribution de la taille des pores dans le matériau. Il est important de noter que cette méthode repose sur une hypothèse forte : les pores sont considérés comme des fentes et la connectivité entre les pores, c'est-à-dire la structure du réseau, n'est pas prise en compte.

En sus de la taille moyenne des pores et de la distribution de la taille des pores, l'estimation de la surface accessible est essentielle pour bien caractériser les matériaux poreux. Celle-ci est généralement calculée d'après la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [37]. L'équation BET relie directement la quantité de gaz adsorbée dans le matériau à la quantité de gaz adsorbée

en surface pour une pression P/P^0 donnée. En utilisant des données pour plusieurs valeurs de P/P^0 , il est possible de déterminer la quantité de gaz adsorbée en surface, et donc, si la surface occupée par une molécule de gaz est connue, il est aisé de calculer la surface spécifique correspondante. Comme la méthode BJH pour l'estimation de la distribution de la taille des pores, la méthode BET n'est pas adaptée aux micropores. Mais en raison de sa facilité d'utilisation, elle reste très utilisée à l'heure actuelle [38]. Une meilleure estimation de la surface spécifique peut être effectuée via la méthode NLDFT.

Dans tous les cas, la détermination de la surface spécifique est le résultat de l'application d'un modèle sur l'isotherme expérimental. Ce modèle repose sur une hypothèse sur la forme des pores qui sont souvent considérés comme des fentes. Les différentes méthodes, plus ou moins sophistiquées, peuvent être contestées [38] mais permettent néanmoins d'établir des tendances en ce qui concerne la relation structure/capacité pour les différentes électrodes de carbone.

1.3.3 Caractérisation électrochimique

Comme nous l'avons expliqué, la comparaison des performances électrochimiques des différentes matières actives repose sur deux grandeurs principales que sont la puissance et la quantité d'énergie stockée. Afin d'accéder à ces deux propriétés du système, il est nécessaire de mesurer à la fois la résistance et la capacité du système.

Les courbes expérimentales illustrant les caractérisations électrochimiques ont été réalisées avec l'aide de Barbara Daffos et Jérémy Come, au cours de deux visites au laboratoire CIRIMAT de l'Université Paul Sabatier.

Voltammétrie cyclique

L'expérience de voltammétrie cyclique consiste à appliquer au système une différence de potentiel variant linéairement avec le temps et à mesurer le courant résultant. La différence de potentiel s'exprime alors comme :

$$\Delta\Psi(t) = \Delta\Psi_0 + \nu t \quad (1.4)$$

où $\Delta\Psi$ est la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la contre-électrode, $\Delta\Psi_0$ est le potentiel en circuit ouvert (OCV), ν est la vitesse de balayage et t est le temps. Le cyclage est effectué entre deux valeurs limites appartenant à la fenêtre électrochimique de l'électrolyte considéré. Lorsque le potentiel le plus haut est atteint, le potentiel est diminué linéairement jusqu'à retrouver le potentiel initial. Par exemple, pour une voltammétrie cyclique allant de 0 V à 2,3 V, un cycle correspond à l'augmentation du potentiel de 0 V à 2,3 V puis à sa diminution de 2,3 V à 0 V.

Pour un condensateur idéal, la relation caractéristique entre le courant I et le potentiel appliqué est :

$$I = C \frac{d\Delta\Psi}{dt} = C\nu \quad (1.5)$$

Pour un tel système, le courant est constant en fonction du potentiel appliqué et le signe du courant est simplement inversé quand le potentiel est balayé en sens inverse. Ainsi, pour un condensateur idéal, la courbe $I = f(t)$ est un rectangle. La figure 1.5 présente la courbe $I = f(t)$ obtenue

expérimentalement pour le liquide ionique pur [BMI][PF₆] en contact avec des électrodes de CDC-900. La forme de la courbe est proche d'un rectangle mais présente des écarts à l'idéalité.

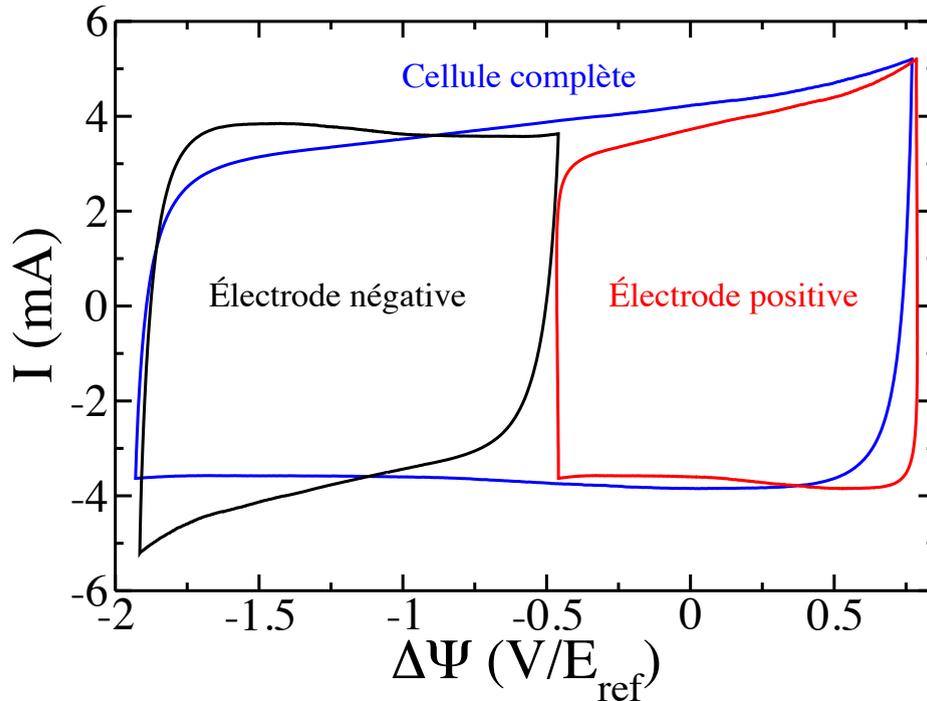


FIG. 1.5 – Voltammétrie cyclique du système [BMI][PF₆]/CDC-900 effectuée à 100 °C. L'utilisation d'une cellule électrochimique à 3 électrodes permet de séparer les courbes pour les électrodes positive et négative.

Ceci est dû au fait qu'un supercondensateur n'est en fait pas un condensateur idéal. Comme cela a déjà été évoqué, le système est caractérisé par une résistance globale qui est la somme de plusieurs contributions. Le circuit équivalent correspondant à un supercondensateur est un montage série comportant deux condensateurs, correspondant aux deux interfaces électrode/électrolyte, et une résistance (cf. figure 1.6).

La voltammétrie cyclique est une méthode de choix pour caractériser le comportement du supercondensateur en cyclage. Elle peut permettre de mettre en évidence des phénomènes non réversibles et l'existence de processus faradiques non désirés (identifiables par la présence de pics de courant). En augmentant progressivement la fenêtre de potentiel utilisée pour le cyclage, il est aussi possible de déterminer le potentiel de décomposition de l'électrolyte. La capacité massique de la cellule peut être déduite des données expérimentales suivant :

$$C(\Delta\Psi) = \frac{2 \times I}{v \times m} \quad (1.6)$$

où m est la masse d'une électrode.

La courbe $I = f(t)$ pour la cellule complète peut être obtenue avec une cellule électrochimique à deux électrodes (électrode de travail et contre-électrode) ou avec une cellule à trois électrodes (électrode de travail, contre-électrode, électrode de référence). Avec une cellule à

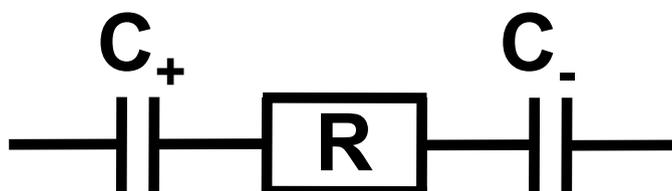


Fig. 1.6 – Circuit équivalent correspondant à un condensateur à double couche électrochimique. Chaque interface électrode/électrolyte est caractérisée par une valeur de capacité. La résistance est la somme de plusieurs contributions.

trois électrodes, nous avons également accès aux différences de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence d'une part, et la contre-électrode et l'électrode de référence d'autre part. Ainsi, nous pouvons suivre séparément l'évolution des potentiels des électrodes positive et négative. La figure 1.5 montre que lorsque la cellule complète balaye un potentiel allant de -1,9 V à 0,8 V (par rapport au potentiel de l'électrode de référence considéré constant), chaque électrode balaye une fenêtre de potentiel différente. Ainsi, les vitesses de balayage pour la cellule complète, l'électrode positive et l'électrode négative ne sont pas les mêmes. Nous pouvons en déduire les capacités des électrodes positive et négative :

$$C^{\pm}(\Delta\Psi) = \frac{I}{v_{\pm} \times m} \quad (1.7)$$

Cyclage galvanostatique

Une autre méthode très souvent utilisée pour la caractérisation électrochimique des matériaux est le cyclage galvanostatique. Il s'agit cette fois d'appliquer un courant aux bornes du supercondensateur et de mesurer le potentiel résultant. Un exemple de courbe expérimentale donnant le potentiel en fonction du temps pour une solution de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($[\text{NEt}_4][\text{BF}_4]$) à 1,5 M dans l'acétonitrile en contact avec des électrodes de carbone activé est fourni dans la figure 1.7. Le carbone activé testé est le YP17 [39].

La figure 1.7 montre une réponse quasi-linéaire du système en accord avec la nature capacitive du supercondensateur constitué par les électrodes de carbone et l'électrolyte organique. Comme pour la voltammétrie cyclique, l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes permet de caractériser séparément les électrodes positive et négative. La capacité massique d'une électrode est calculée d'après la valeur de la pente p^{\pm} :

$$C^{\pm} = \frac{I}{p^{\pm} \times m} \quad (1.8)$$

Pour la cellule totale, l'équation 1.8 est modifiée d'un facteur 2 pour compenser l'effet de la masse (masse totale = masse de l'électrode positive + masse de l'électrode négative) :

$$C = \frac{2 \times I}{p \times m} \quad (1.9)$$

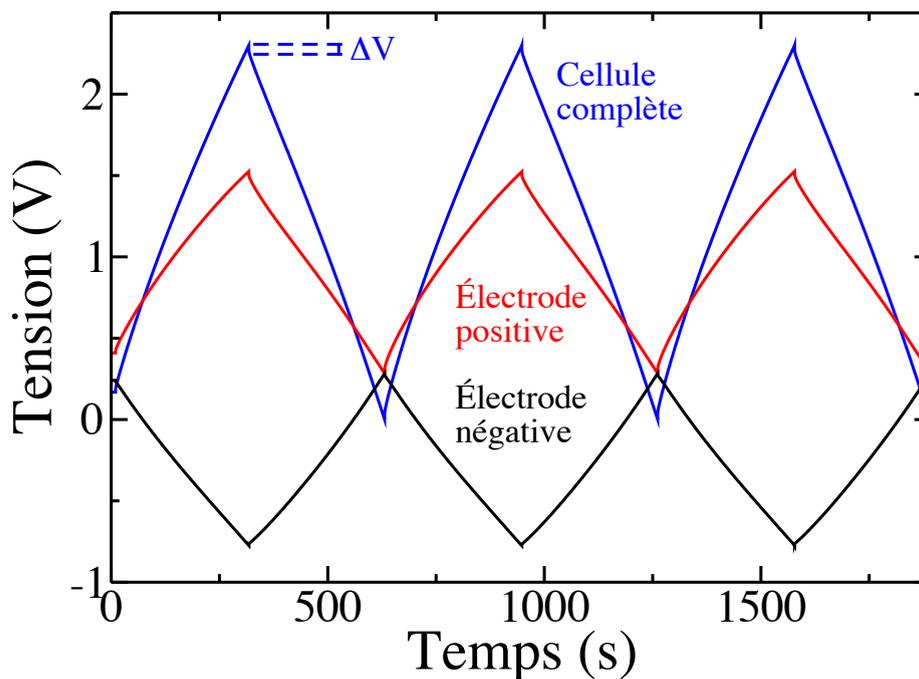


FIG. 1.7 – Cyclage galvanostatique à température ambiante pour une solution de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($[\text{NEt}_4][\text{BF}_4]$) à 1,5 M dans l'acétonitrile et pour des électrodes de carbone activé YP17 [39].

La mesure de la capacité par cette méthode est plus fiable car l'estimation de la pente est plus précise que l'estimation d'une valeur moyenne de la capacité d'après les courbes de voltammétrie cyclique.

D'autre part, nous voyons sur la figure 1.7 que les courbes de cyclage galvanostatique présentent une chute de potentiel ΔV lors de l'inversion du courant de I à $-I$. Cette chute est liée à l'existence d'une résistance dans le supercondensateur qui n'est autre que la résistance globale du système. Le cyclage galvanostatique apporte donc une première solution pour mesurer la résistance des condensateurs à double couche électrochimique.

Nous venons de voir comment mesurer la capacité massique d'un supercondensateur à partir de méthodes électrochimiques. Les deux méthodes présentées reposent sur un cyclage à potentiel imposé ou à courant imposé et peuvent servir à tester le comportement du système pour un grand nombre de cycles. En particulier, si des réactions parasites ont lieu, ou si les composants du supercondensateur ne sont pas stables électrochimiquement, la capacité peut diminuer avec le nombre de cycles. Cet effet est souvent négligeable pour les condensateurs à double couche électrochimique par rapport aux supercondensateurs pseudo-capacitifs ou aux batteries. L'étude des performances en fonction de la vitesse de balayage ou du courant imposé permet d'appréhender l'influence de la vitesse de charge/décharge sur les propriétés du système.

Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser le comportement en fréquence du supercondensateur et d'avoir une mesure de sa résistance interne. Le principe est le suivant : une variation de tension sinusoïdale est surimposée à une valeur de potentiel donnée constante ; en réponse à cette perturbation, un courant sinusoïdal est mesuré. En fonction de la fréquence du signal sinusoïdal en entrée, le signal en sortie est modifié. L'impédance complexe du système Z , mesurée en fonction de la fréquence, est constituée d'une partie imaginaire Z'' et d'une partie réelle Z' . La représentation de $-Z''$ en fonction de Z' est appelée diagramme de Nyquist. Le diagramme de Nyquist correspondant à une solution de $[\text{NEt}_4][\text{BF}_4]$ à 1,5 M dans l'acétonitrile en contact avec des électrodes de YP17 [39] est donné dans la figure 1.8.

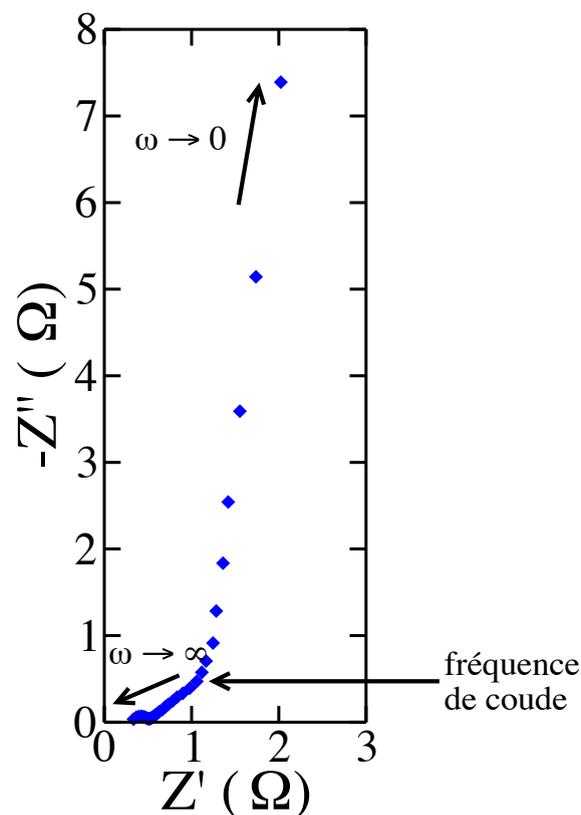


FIG. 1.8 – Spectroscopie d'impédance électrochimique à température ambiante pour une solution de tétraéthylammonium tétrafluoroborate ($[\text{NEt}_4][\text{BF}_4]$) à 1,5 M dans l'acétonitrile et pour des électrodes de carbone activé YP17 [39].

Pour un supercondensateur, le circuit équivalent (cf. figure 1.6) est composé de deux condensateurs en série avec une résistance. Ce circuit équivalent peut être simplifié en considérant une seule capacité globale pour le système. Ainsi, l'impédance du supercondensateur est l'impédance d'un circuit résistance-condensateur (circuit RC) en série et correspond à :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (1.10)$$

Cette équation montre que pour de hautes fréquences ($\omega \rightarrow \infty$), le comportement du supercondensateur est celui d'une résistance pure. Au contraire, pour de basses fréquences, le comportement du système se rapproche de celui d'un condensateur idéal (qui correspondrait à une asymptote verticale dans le diagramme de Nyquist). La transition entre ces deux régimes est visible sur la figure 1.8 et correspond à la fréquence de coude. Cette équation montre aussi que la résistance globale du circuit équivalent est observée lorsque la partie imaginaire de l'impédance est nulle, c'est-à-dire lorsque la courbe $-Z''=f(Z')$ intersecte l'axe des abscisses. La résistance du supercondensateur peut donc être déterminée graphiquement. La différence entre la partie réelle de l'impédance à la fréquence de coude et la résistance interne du supercondensateur donne une idée de la résistance de l'électrolyte dans les pores. Il est alors envisageable d'examiner la variation de cette résistance avec le potentiel appliqué pour mieux comprendre les performances du supercondensateur du point de vue de la puissance.

Les méthodes électrochimiques décrites ici sont complémentaires et permettent d'étudier l'influence de certains paramètres sur les performances électrochimiques des supercondensateurs. En associant les capacités issues de ces mesures aux paramètres structuraux déterminés par exemple par adsorption de gaz, nous pouvons maintenant étudier la relation entre la taille des pores et la taille des ions pour les carbones poreux.

1.3.4 Variation de la capacité avec la taille des pores

La caractérisation structurale des CDC montre deux résultats importants : la taille moyenne des pores est contrôlable en changeant la température de synthèse des matériaux et la distribution de la taille des pores est étroite [28, 30, 32]. Ces deux propriétés en font des matériaux de choix pour étudier la variation de la capacité en fonction de la taille des pores. La figure 1.9 donne la capacité massique en fonction de la taille de pore pour deux électrolytes en contact avec des électrodes de CDC.

En regardant ces courbes, nous constatons que i) il y a une augmentation de capacité importante pour les tailles de pores inférieures au nanomètre et ii) il existe un maximum de capacité autour de 0,7 nm pour les deux électrolytes. La première observation peut paraître surprenante si nous réfléchissons à la taille des ions dans le liquide. D'après Yang *et al.*, le cation NEt_4^+ solvaté a une taille de 1,30 nm environ et le cation désolvaté a une taille de 0,67 nm ; l'anion BF_4^- solvaté a une taille de 1,16 nm environ et l'anion désolvaté a une taille de 0,48 nm. Si nous considérons que les ions ne peuvent pas se désolvater alors la capacité devrait diminuer drastiquement pour les tailles de pores inférieures à 1,30 nm. Or, c'est l'inverse qui est observé. Nous pouvons en conclure que pour les petites tailles de pores, les ions peuvent pénétrer dans la structure poreuse et que cette entrée se fait avec une désolvatation partielle. Ce résultat, qui a beaucoup surpris la communauté scientifique, permet d'envisager des performances accrues pour les condensateurs à double couche électrochimique. En effet, les études précédentes [1, 29, 42] suggéraient que la capacité maximale était obtenue pour des mésopores plutôt que pour des micropores.

Cependant, cette découverte apporte de nouvelles questions. Comment expliquer et caractériser la désolvatation des ions dans les pores ? Quelle est alors la structure du liquide dans le carbone poreux ? Quelle est la structure optimale de carbone pour obtenir une capacité maximale ? Pour cette dernière question, des éléments de réponse sont déjà apportés par

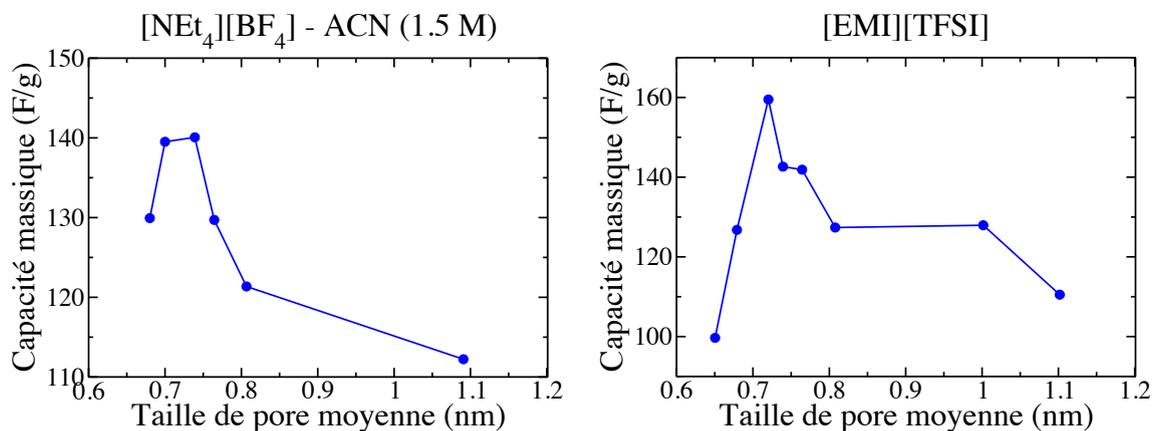


FIG. 1.9 – Capacité massique en fonction de la taille moyenne des pores pour un électrolyte organique ([NEt₄][BF₄] à 1,5 M dans l'acétonitrile, à gauche) et un liquide ionique pur (éthylméthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, [EMI][TFSI], à droite). Les données sont extraites des travaux de Chmiola *et al.* [40] et Lin *et al.* [41]. Les deux courbes montrent une augmentation importante de la capacité pour une taille de pore inférieure au nanomètre et un maximum de capacité autour de 0,7 nm.

la figure 1.9. La capacité maximale est observée pour une taille de pore proche de la taille du cation. Il semble donc qu'il n'y ait pas de structure de carbone idéale mais bien qu'il y ait une adéquation intéressante entre la taille de pore et la taille de l'ion.

Une autre question qui se pose est la suivante : si la désolvation des ions est possible pour un électrolyte organique, est-il possible qu'un phénomène similaire se produise pour un liquide ionique pur ? La réponse à cette question n'est pas évidente car dans le liquide ionique, les interactions électrostatiques entre espèces sont très fortes. La figure 1.9 montre que pour le liquide ionique pur 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([EMI][TFSI]), il existe également un maximum de capacité pour une taille moyenne des pores inférieure au nanomètre. Or, la dimension des ions est de l'ordre de 0,8 nm. Ceci montre que les ions d'un liquide ionique pur peuvent accéder à la porosité en perdant une partie de leur sphère de coordination.

La compréhension des mécanismes de charge associés à la désolvation ou à la décoordination des ions est essentielle pour envisager une meilleure optimisation des supercondensateurs. Expérimentalement, il est plus ardu d'accéder aux propriétés locales qu'aux propriétés électrochimiques macroscopiques. Nous allons présenter brièvement quelques méthodes qui permettent de mettre en évidence certains phénomènes survenant à l'interface électrode/électrolyte.

1.3.5 Caractérisation de la structure locale du liquide à l'interface avec une électrode

Nous allons classer arbitrairement les méthodes expérimentales permettant la caractérisation de la structure locale du liquide en deux catégories : celles permettant une étude de l'interface

entre une surface plane et un électrolyte et celles s'intéressant aux structures poreuses complexes.

Structure à l'interface entre une surface plane et un électrolyte

La méthode de choix pour étudier la structure du liquide à l'interface avec une électrode plane est la microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy). Cette technique est basée sur l'exploitation des interactions entre une pointe de très petite taille et les atomes de la surface observée. En pratique, la pointe est montée sur un levier flexible. La déviation du levier par rapport à sa position d'équilibre peut être mesurée grâce à un laser. La position relative de la pointe sur la surface est modifiable avec une grande précision grâce à l'utilisation de matériaux piézoélectriques. Ainsi, il est possible de balayer latéralement la surface avec la pointe et de rapprocher progressivement la pointe de la surface.

L'expérience de microscopie à force atomique, pour l'application qui nous intéresse ici (à savoir déterminer la structure du liquide à la surface de l'électrode) consiste à approcher progressivement la pointe de la surface et à mesurer la force associée. Ainsi, l'expérimentateur peut tracer des courbes force-distance. Atkin *et al.* ont appliqué cette méthode à l'étude de l'interface entre la surface (111) de l'or et des liquides ioniques de structure variée [43–47]. Un avantage important de cette méthode est qu'elle permet une étude *in situ* des changements structuraux liés à l'application d'un potentiel.

Les courbes force-distance pour le liquide ionique 1-éthyl-3-méthylimidazolium tris(pentafluoroéthyl)-trifluorophosphate ([EMI][FAP]) à l'interface avec la surface Au(111) maintenue à deux potentiels différents sont données dans la figure 1.10 [46]. Les courbes présentent des sauts

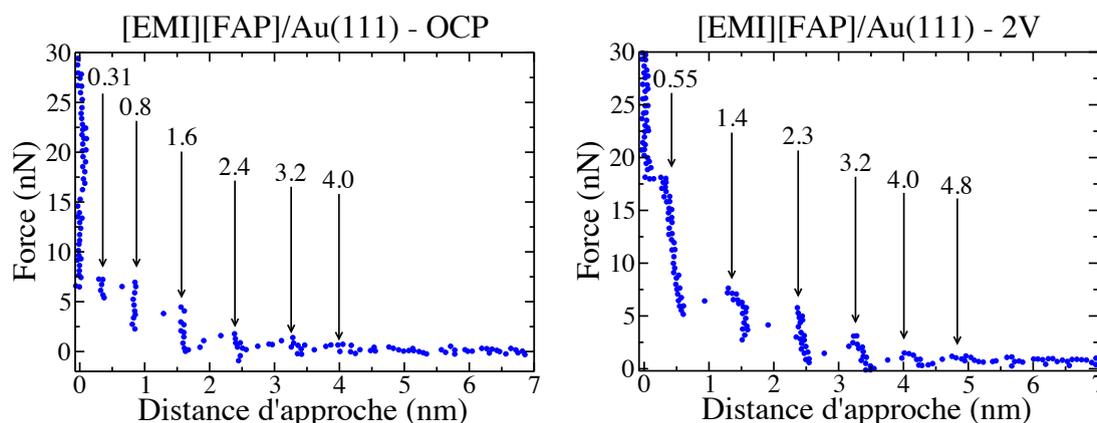


FIG. 1.10 – Courbes force-distance typiques d'une expérience d'AFM sur l'interface d'un liquide ionique (ici [EMI][FAP]) avec la surface (111) de l'or. Les données sont extraites d'un travail de Hayes *et al.* [46]. Les courbes présentent des sauts correspondant au passage d'une couche ionique à une autre. Le potentiel imposé a un impact sur la structure du liquide.

caractéristiques d'une structure en couches, un saut correspondant au passage d'une couche à une autre. Cette structure en couches est modifiée avec l'augmentation du potentiel, ceci est démontré par l'augmentation de la distance entre les sauts. La distance entre les couches est du

même ordre de grandeur que les diamètres moléculaires, les variations de distance sont donc liés à des réorganisations à l'échelle moléculaire de la structure. Des études complémentaires de microscopie à effet tunnel (STM pour Scanning Tunneling Microscopy) [43–45] montrent que les couches formées ne sont pas uniformes ce qui suggère que les couches contiennent un mélange d'anions et de cations, même pour les potentiels éloignés de l'OCV. L'existence d'une structuration en couches a également été démontrée par réflectivité des rayons X [48].

La sensibilité des expériences d'AFM permet de montrer l'influence des impuretés. En particulier, l'addition d'une impureté, par exemple LiCl, modifie à la fois la position des sauts et la force associée [45, 47]. Ceci rend les expériences d'AFM délicates car il est nécessaire de manipuler des liquides ioniques de très grande pureté. L'inconvénient principal de cette méthode est qu'elle permet uniquement l'étude de surfaces planes.

Entre la méthode d'AFM décrite précédemment et les méthodes de caractérisation applicables au cas des carbones poreux complexes, un appareil à force de surface (SFA pour Surface Force Apparatus) permet d'étudier le comportement du liquide en confinement. L'idée est de confiner le liquide entre deux surfaces : l'une des surfaces est mobile et l'autre est fixée sur des ressorts. Ainsi, deux types d'expériences sont possibles. Une première expérience consiste à rapprocher les deux surfaces progressivement et à mesurer la force développée au niveau du ressort correspondant à la direction d'approche. Une deuxième expérience consiste à déplacer l'une des surfaces latéralement par rapport à l'autre et à mesurer la friction. La surface la plus utilisée à l'heure actuelle est le mica qui est lisse à l'échelle atomique.

La SFA a permis d'observer la structure de différents liquides ioniques confinés entre des surfaces de mica chargées négativement [49–52]. Les courbes force-distance obtenues par SFA ressemblent beaucoup à celles observées par AFM. La distance entre les deux surfaces de mica peut être caractérisée très précisément par interférométrie. Les distances de sauts observées sont reliées à un nombre de couches moléculaires présentes entre les deux surfaces par de simples considérations géométriques. Ainsi, il a été montré que le nombre de couches confinées est impair et que les sauts correspondent à la diminution du nombre de couches par blocs de deux, l'une anionique et l'autre cationique. Pour le mica, ceci est compréhensible car la surface porte une charge élevée d'environ -2 e.nm^{-2} [49, 53]; la charge portée par les ions confinés doit donc compenser cette charge pour assurer l'électroneutralité de la structure locale. Les couches confinées contiennent alors toujours plus de cations que d'anions.

Cet appareil de mesure est aussi utilisé pour déterminer les propriétés lubrifiantes des liquides ioniques [49–52]. Il est possible de choisir le nombre de couches confinées (en fixant la distance entre les surfaces de mica) et d'appliquer un déplacement latéral pour caractériser la friction observée en fonction du nombre de couches. Ces expériences peuvent s'avérer utiles pour caractériser la viscosité d'un liquide confiné qui est liée à la puissance du supercondensateur. Ce type d'expérience est pour l'instant limité à un type de surface mais une évolution vers des mesures à potentiel variable est envisageable.

Structure de l'électrolyte dans une électrode poreuse complexe

Certaines méthodes permettent de sonder, *in situ*, l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux. La microbalance à quartz (EQCM pour Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) permet de mesurer des masses adsorbées de l'ordre du nanogramme. Cette technique est basée sur l'exploitation des propriétés piézo-électriques du quartz. Plus particulièrement, les

variations de la fréquence de résonance du cristal de quartz peuvent être reliées aux variations de la masse des matériaux en interaction avec ce cristal. Pour étudier l'adsorption des ions dans les carbones nanoporeux, une électrode de carbone est déposée sur le cristal de quartz. Le dépôt effectué doit être solidaire du cristal de quartz pour que la variation de fréquence associée à celui-ci soit constante au cours de l'expérience. La modification de fréquence supplémentaire associée à l'application d'un potentiel est alors directement associée aux phénomènes d'adsorption/désorption des ions. La difficulté est alors d'isoler les contributions des différentes molécules et ions au signal total.

Levi *et al.* ont utilisé la microbalance à quartz pour étudier l'adsorption des ions dans des carbones poreux de type carbone activé pour plusieurs électrolytes aqueux [54,55]. Ils montrent en particulier qu'il existe plusieurs régimes de charge, selon la valeur du potentiel, pour lesquels la variation de la quantité d'ions adsorbés n'est pas la même. L'utilisation de l'EQCM a aussi permis de confirmer la désolvatation des ions dans les pores et de caractériser cette désolvatation pour une série d'ions alcalins. Cette technique fournit donc des informations importantes autant du point de vue de la dynamique que du point de vue des quantités d'ions adsorbés.

Une autre méthode de choix pour l'étude *in situ* du comportement des supercondensateurs est la résonance magnétique nucléaire (RMN). La RMN permet non seulement de déterminer, en principe, la variation de la quantité d'ions adsorbés mais autorise de plus l'identification de différents environnements ressentis par ces ions adsorbés. L'étude des supercondensateurs grâce à la RMN *in situ* est récente [56,57] et ouvre de larges possibilités. Les cellules électrochimiques, de petite taille, sont enfermées dans un sac plastique ; l'ensemble est positionné dans le spectromètre RMN.

La première difficulté dans l'analyse des spectres RMN issus des expériences est l'attribution des pics aux différents environnements existant dans le système. Une façon d'opérer est de se placer à l'OCV et de faire des injections successives d'électrolyte dans le sac plastique. Pour un électrolyte organique constitué de $[\text{NEt}_4][[\text{BF}_4]]$ dissous dans l'acétonitrile en contact avec un carbone activé, les résultats sont décrits ci-dessous [56]. Quand la quantité d'électrolyte injectée est faible, un seul pic est observé, attribué aux ions interagissant fortement avec le carbone. Quand la quantité d'électrolyte augmente, un deuxième pic apparaît puis un troisième attribués respectivement à des ions adsorbés moins fortement et aux ions libres. Ceci est déjà un résultat important en soi car cela suggère que les ions ressentent des environnements différents au sein de la porosité. Lors de l'application d'un potentiel, le déplacement chimique et la hauteur des pics changent. Ces modifications peuvent être reliées aux quantités d'ions adsorbés. Une autre étude RMN du même électrolyte en contact avec deux carbones activés différents suggère l'existence d'un état "solide" pour certains ions tétrafluoroborate confinés [58]. Cependant, les expériences de cette deuxième étude n'ont pas été réalisées *in situ* et des artefacts peuvent exister, en conséquence de l'ouverture des supercondensateurs et de l'évaporation de l'acétonitrile. Des expériences de RMN *in situ* ont été menées sur le même électrolyte organique en contact avec des électrodes de CDC [57] de tailles de pores variées. Dans ce cas, deux pics, caractéristiques d'un environnement interne à la porosité et de l'espace entre les particules, sont identifiés. La comparaison des spectres obtenus pour différents CDC donne une idée de l'accessibilité des pores aux ions.

En résumé, les méthodes expérimentales de caractérisation structurale mettent en évidence :

- la présence d'une structure en couches pour un liquide ionique pur à l'interface avec une surface plane ;
 - la désolvatation des ions dans les pores pour un électrolyte aqueux ;
 - la variation de la quantité d'ions adsorbés dans les carbones en fonction du potentiel ;
 - l'existence de sites d'adsorption distincts dans les carbones poreux.
- Les méthodes *in situ* sont par ailleurs exploitables pour étudier la dynamique des phénomènes de charge et de décharge.

1.4 Modèles analytiques pour décrire la double couche électrochimique

Nous venons de voir que l'étude des supercondensateurs bénéficie d'avancées expérimentales. L'interprétation de ces expériences complexes requiert cependant une amélioration des théories ayant trait à la caractérisation des interfaces entre un électrolyte et une surface chargée. Nous allons décrire brièvement les modèles analytiques développés pour décrire ces interfaces.

1.4.1 Description de la double couche électrochimique

Helmholtz a introduit le concept de "double couche électrochimique" pour décrire l'interface entre une surface chargée et un électrolyte [59] (cf. figure 1.11). La double couche électrochimique désigne alors les deux plans chargés formés par la charge à la surface du métal d'une part et la charge portée par une couche dense d'ions adsorbés sur la surface d'autre part. Ce modèle permet d'estimer simplement la capacité de l'interface d'après :

$$C = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon}{d} \quad (1.11)$$

où A est l'aire de l'électrode, ε est la permittivité de l'électrolyte relativement à la permittivité absolue du vide ε_0 , et d est la distance entre le centre de masse des ions adsorbés à l'électrode et la surface de l'électrode. Suivant ce modèle, la chute de potentiel à l'interface est linéaire. Le modèle d'Helmholtz repose sur plusieurs hypothèses : les charges sont considérées comme ponctuelles, il n'y a pas de contre-ions à l'interface, le solvant est représenté implicitement par sa permittivité (supposée constante à l'interface), l'agitation thermique est négligée et la surface du métal est parfaitement lisse.

Le modèle de Gouy-Chapman [60, 61] prend en compte l'agitation thermique et représente donc mieux la répartition des ions à l'interface. En particulier, la couche diffuse contient à la fois des contre-ions et des co-ions. Dans cette représentation, la concentration des ions à l'interface suit une statistique de Boltzmann et le potentiel varie de manière exponentielle entre le potentiel du métal et le potentiel du bulk. La couche d'ions adsorbée est alors appelée couche diffuse.

Le modèle de Stern [62] rend compte de la structure de la double couche par une combinaison des modèles de Helmholtz et de Gouy-Chapman. La capacité globale de la double couche électrochimique est alors donnée par :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.12)$$

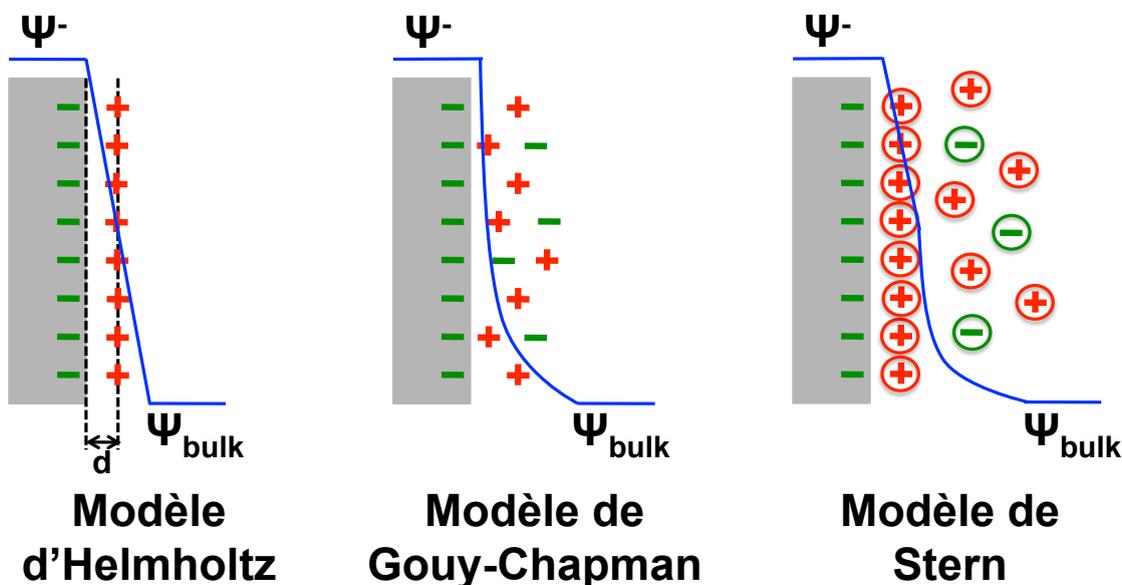


FIG. 1.11 – Schéma représentatif des différentes théories décrivant la double couche électrochimique entre une surface plane chargée et un électrolyte [59–62] et profil du potentiel électrostatique associé.

où C_H est la capacité de la couche compacte et C_{GC} celle de la couche diffuse. Le modèle de Stern est adapté à l'étude des solutions très diluées en contact avec des électrodes planes. Son domaine d'application est donc très limité. Le modèle de Stern ne permet pas d'étudier les électrolytes organiques de concentration proche de 1,5 M typiquement utilisés dans les supercondensateurs et encore moins les liquides ioniques. Par ailleurs, les électrodes poreuses ont une structure complexe absolument incompatibles avec un tel modèle.

1.4.2 Capacité dans des pores cylindriques

Pour représenter l'évolution de la capacité dans des carbones avec une taille de pore bien définie (distribution de la taille des pores unimodale), Huang *et al.* proposent de séparer les pores en trois catégories. Les trois situations considérées sont représentées dans la figure 1.12.

Pour les pores de grand diamètre (typiquement les mésopores), la courbure de la surface est nulle du point de vue moléculaire et le modèle utilisé est celui de la double couche de Helmholtz avec :

$$C = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon}{d} \quad (1.13)$$

Pour les pores de petite taille, l'effet de courbure ne peut plus être négligé et la capacité dépend aussi de la structure du liquide à l'intérieur du pore, en particulier de la présence ou non de plusieurs couches d'ions à l'intérieur du pore. Si au moins deux couches d'ions peuvent se former, les dimensions caractéristiques du système sont b , le rayon du pore, et a , la distance entre le centre du pore et le cylindre intérieur sur lequel sont localisés les ions. La capacité est

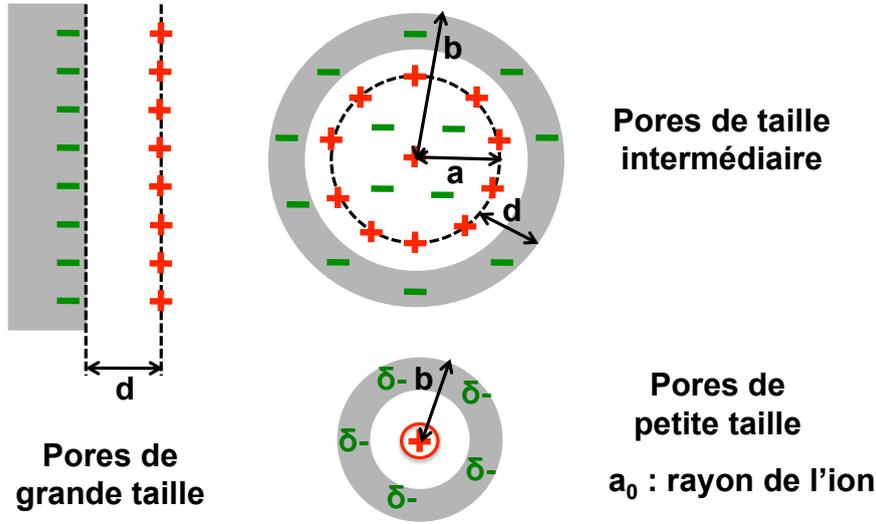


FIG. 1.12 – Schéma représentatif des différentes catégories de pores cylindriques considérés par Huang *et al.* pour expliquer l'augmentation de capacité dans les CDC [63].

alors donnée par :

$$C = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon}{b \ln(b/a)} = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon}{b \ln(b/(b-d))} \quad (1.14)$$

Le dernier cas est celui où il n'y a qu'un ion au centre du pore, caractérisé par son rayon a_0 . La capacité est alors égale à :

$$C = \frac{A\varepsilon_0\varepsilon}{b \ln(a_0)} \quad (1.15)$$

Huang *et al.* utilisent ces trois modèles pour expliquer la variation de la capacité en fonction de la taille de pore (cf. figure 1.9). Ceci est réalisé au prix d'une séparation des données expérimentales en trois groupes correspondant aux trois catégories de pores. Des ajustements sont possibles pour les tailles de pores i) supérieures à 5 nm, ii) comprises entre 2 nm et 5 nm et iii) inférieures à 1 nm. Deux inconvénients majeurs apparaissent alors : les pores de taille comprise entre 1 nm et 2 nm ne sont pas modélisés ; les régions définies pour un électrolyte donné ne sont pas forcément valables pour un autre électrolyte. Par ailleurs, la concentration en ions semble avoir une légère influence sur les capacités obtenues, cette dépendance en concentration n'est pas représentée par le modèle.

Le modèle proposé par Huang *et al.* a donc le mérite d'introduire des environnements particuliers qui permettent de décrire en partie l'influence du confinement sur la capacité, mais sa complexité d'utilisation et le manque de continuité entre les différentes tailles de pores le rendent insuffisant pour représenter correctement la variation de la capacité dans les carbones poreux. De plus, le solvant est ici encore traité de manière implicite et la taille des ions n'est explicitement prise en compte que pour les petits pores. Il en résulte que ce modèle sera probablement inapplicable au cas des solutions très concentrées ou aux liquides ioniques purs.

1.4.3 Modélisation des électrolytes concentrés

En 2007, Kornyshev a proposé une théorie de champ moyen pour aller au-delà du modèle de Gouy-Chapman pour des solutions concentrées ou des liquides ioniques purs en contact avec une électrode plane [64]. La démarche adoptée est proche de la théorie de Flory-Huggins pour la caractérisation des solutions de polymères. Comme toute théorie de champ moyen, celle-ci ne prend pas en compte les fluctuations locales et les corrélations ioniques. Dans ce modèle d'électrolyte concentré, l'énergie libre est donnée par :

$$F = e\Psi(N_+ - N_-) + B_+N_+^2 + B_-N_-^2 + CN_+N_- - k_B T \ln W \quad (1.16)$$

où e est la charge élémentaire, Ψ est le potentiel du metal, N_+ et N_- sont respectivement les nombres de cations et d'anions, B_+ , B_- et C sont des constantes associées aux interactions à courte portée cation-cation, anion-anion et cation-anion. Le terme $-k_B T \ln W$ correspond à l'entropie du système avec k_B , la constante de Boltzmann et T la température. W est calculé en considérant que les ions peuvent occuper N sites au total :

$$W = \frac{N!}{(N - N_+ - N_-)!N_+!N_-!} \quad (1.17)$$

Si les cations et les anions ont des interactions de courte portée similaires, les termes d'interactions peuvent être négligés ($B_+N_+^2 \sim B_-N_-^2 \sim CN_+N_- \sim 0$). Dans ce cas, l'utilisation de la formule de Stirling permet de calculer les potentiels chimiques des anions et des cations et d'en déduire les concentrations des ions en fonction du potentiel :

$$c_+ = c_0 \frac{\exp(-e\Psi/k_B T)}{1 - (N_{bulk}/N) + (N_{bulk}/N) \cosh(e\Psi/k_B T)} \quad (1.18)$$

$$c_- = c_0 \frac{\exp(e\Psi/k_B T)}{1 - (N_{bulk}/N) + (N_{bulk}/N) \cosh(e\Psi/k_B T)} \quad (1.19)$$

où N_{bulk} est le nombre total de cations et d'anions dans le *bulk*. Le modèle de Gouy-Chapman aboutissait à des concentrations ioniques correspondant à des distributions de Boltzmann. Ici, les concentrations sont à rapprocher de distributions de Fermi. En particulier, une saturation est observée à fort potentiel. À partir des concentrations et de l'équation de Poisson, les courbes donnant la capacité en fonction du potentiel peuvent être construites.

Le modèle présenté prédit deux formes de courbes particulières selon la valeur du rapport N_{bulk}/N , c'est-à-dire le rapport entre le nombre total d'ions dans le bulk et le nombre total de sites disponibles (cf. figure 1.13). Si le ratio N_{bulk}/N est petit, ce qui correspond à un liquide "peu encombré", c'est-à-dire peu concentré, la courbe présente deux maxima autour du potentiel de charge nulle. Si le ratio N_{bulk}/N est élevé, ce qui correspond à un système dense, la courbe présente un maximum au niveau du potentiel de charge nulle. Cette théorie prédit donc que pour une surface plane :

- si l'électrolyte est un liquide ionique, le rapport N_{bulk}/N sera grand *a priori* et la courbe capacité-potentiel présentera un seul maximum ("bell-shape") ;
- si l'électrolyte est une solution diluée, le rapport N_{bulk}/N sera plus faible et la courbe capacité-potentiel présentera deux maxima ("camel-shape").

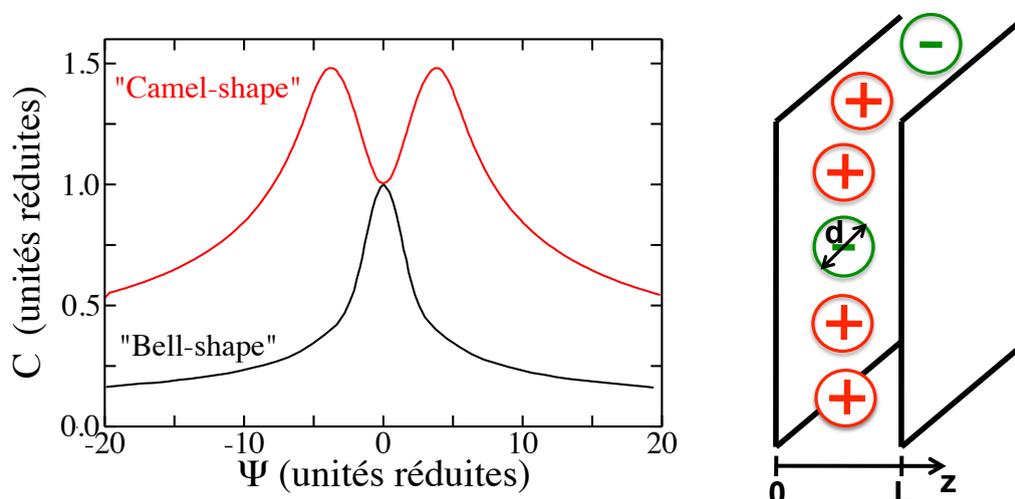


FIG. 1.13 – À gauche : Formes typiques des courbes capacité-potential obtenues selon la théorie de champ moyen développée par Kornyshev [64]. Selon les possibilités de compaction des ions à l’interface, un maximum au niveau du potentiel de charge nulle ou deux maxima encadrant le potentiel de charge nulle sont observés. À droite : Représentation schématisée du modèle de pore en fente associé à la description de l’écrantage par le métal décrit par Kondrat *et al.* [65,66].

Ces formes de courbes ont été observées expérimentalement par plusieurs groupes [67–69]. Cette théorie permet donc de proposer une explication aux formes “bell-shape” et “camel-shape”. Cependant, le fait de négliger les corrélations ioniques et les interactions à courte portée est une hypothèse extrêmement forte pour les liquides ioniques qui sont constitués uniquement d’ions interagissant fortement entre eux.

1.4.4 Modélisation du confinement

Kondrat *et al.* ont introduit un effet important dans les réflexions sur le confinement, il s’agit de l’écrantage de la charge des ions par la surface métallique pour un système confiné [65]. Le système modèle utilisé pour introduire cet effet est schématisé dans la figure 1.13. Les ions sont confinés dans un pore en fente de largeur L . Ce choix est intéressant car la forme du pore en fente est souvent utilisée pour décrire la porosité, par exemple pour le calcul de la distribution de la taille des pores. Pour un ion situé en $z = z_1$, le potentiel électrostatique créé en un point situé à une distance latérale R de cet ion, en $z = z_2$, est :

$$\Phi(z_2, R, z_1) = \frac{\exp(-\pi R/L)}{\varepsilon \sqrt{2LR}} \sin(\pi z_1/L) \sin(\pi z_2/L) \quad (1.20)$$

C’est-à-dire que le potentiel électrostatique décroît exponentiellement avec la distance latérale (dans le plan parallèle aux surfaces planes). En prenant en compte cet effet et une contribution électrostatique à l’énergie libre caractérisant le passage d’un ion du bulk vers l’intérieur du pore, Kondrat *et al.* prédisent l’existence d’un état dit “superionique”, dans lequel des ions de charges

égales peuvent se trouver proches dans le pore grâce à l'écrantage de leurs charges par la surface métallique.

Ce modèle peut être injecté dans des simulations moléculaires de type Monte Carlo [66]. Les simulations montrent alors que le modèle permet de reproduire une augmentation de capacité quand la taille de pore diminue. D'autre part, Kondrat *et al.* suggèrent d'utiliser des moyennes de simulations pour plusieurs tailles de pores différentes en vue de retrouver les résultats expérimentaux obtenus avec des structures de carbone poreuses polydisperses [70]. Cependant, ces moyennes ne prennent pas en compte la connectivité entre les différents pores.

1.5 Conclusion et objectifs de la thèse

Nous avons décrit dans cette partie les recherches récentes dans le domaine des supercondensateurs qui stockent l'énergie à l'interface électrode/électrolyte par des phénomènes électrostatiques. Nous avons montré qu'il est possible de synthétiser des électrodes de carbone de grande surface spécifique avec une taille de pore contrôlée et une distribution de la taille des pores étroite. Ces matériaux, les CDC, permettent d'étudier la relation entre la capacité du supercondensateur et la taille moyenne des pores. Le résultat de cette étude est qu'une augmentation importante de la capacité est observée pour les pores sub-nanométriques avec un maximum de capacité quand la taille de pore est proche de la taille des ions désolvatés.

Plusieurs techniques expérimentales et modèles analytiques permettent de proposer des explications à ce phénomène. Cependant, les techniques expérimentales *in situ* adaptées aux supercondensateurs ont été développées récemment et leur complexité implique un échange entre expérience et théorie pour bien interpréter les résultats. Du point de vue de la théorie, les modèles actuels négligent les corrélations ioniques et la complexité structurale des électrodes. Il en résulte que ces modèles ne proposent pas d'explication satisfaisante à l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux.

L'objectif principal de cette thèse est d'utiliser des simulations de dynamique moléculaire pour comprendre pleinement l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux. Il s'agit alors à la fois d'établir des modèles de supercondensateurs adaptés à cette étude et de développer les outils nécessaires à la compréhension des phénomènes électrochimiques survenant à l'échelle moléculaire. La dynamique moléculaire doit aussi permettre d'étudier les mécanismes de désolvatation et de décoordination dans la porosité. L'exploration des processus dynamiques au sein des supercondensateurs est également envisagée.

Chapitre 2

Dynamique moléculaire et originalité des simulations

Sommaire

2.1	Principes généraux de la dynamique moléculaire	40
2.2	Modélisation de l'électrolyte	44
2.2.1	Choix et description du champ de force	44
2.2.2	Validation du champ de force : propriétés de bulk	48
2.2.3	Validation du champ de force : tensions de surface	54
2.3	Structure des électrodes	56
2.3.1	Structures régulières	57
2.3.2	Structures complexes hétérogènes	60
2.4	Polarisabilité des électrodes	63
2.4.1	Modèle de polarisabilité et implémentation	63
2.4.2	Accélération du calcul	64
2.4.3	Importance de la polarisabilité de l'électrode	65
2.5	Supercondensateurs modélisés et stratégie d'exploitation	67
2.6	Conclusion	69

Nous avons donné dans le chapitre précédent l'objectif principal de cette thèse, à savoir comprendre l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux. Dans ce chapitre, nous expliquons notre démarche en vue de la réalisation de cet objectif. Dans un premier temps, nous allons rappeler certains éléments clés des simulations de dynamique moléculaire classique pour mettre en avant les options qui se présentent dans une tentative de modélisation des supercondensateurs. Puis, dans un deuxième temps, nous expliquerons nos choix de modèles en relation avec les études publiées dans la littérature. Notre stratégie pour analyser l'augmentation de capacité est de modéliser au moins deux systèmes : un système de référence pour lequel la capacité est relativement faible et un système de grande capacité avec des électrodes nanoporeuses réalistes, de préférence des carbones désordonnés pour lesquels les plus hautes capacités sont observées (cf. chapitre 1.1). La comparaison des résultats pour ces deux systèmes nous permettra d'appréhender les phénomènes moléculaires à l'origine de l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux.

2.1 Principes généraux de la dynamique moléculaire

Intégration de la seconde loi de Newton

La dynamique moléculaire (DM) consiste à modéliser l'évolution dans le temps d'un ensemble de N particules. La méthode de simulation repose sur l'intégration de la seconde loi de Newton pour l'ensemble des particules du système. Il s'agit alors de résoudre l'ensemble des équations de Newton :

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.1)$$

où \mathbf{F}_i , m_i et \mathbf{a}_i sont respectivement la force agissant sur la particule i , sa masse et son accélération. Avec cette expression, nous comprenons immédiatement que le choix des interactions entre les différentes particules qui sont à la base du calcul des forces \mathbf{F}_i revêt une grande importance pour le bon déroulement de la dynamique moléculaire. En effet, la force agissant sur la particule i est le gradient de l'énergie potentielle totale. Ces forces étant calculées à chaque pas d'intégration, il faut que la forme des interactions soit à la fois i) suffisamment proche de la réalité pour décrire correctement l'évolution du système et ii) suffisamment simple pour que le temps de calcul des forces soit compatible avec les performances actuelles des ordinateurs.

L'algorithme utilisé pour intégrer les équations de mouvement doit être efficace et doit permettre de vérifier certaines propriétés importantes de l'équation de Newton : la conservation de l'énergie, la conservation de la quantité de mouvement totale, la conservation du moment angulaire et la réversibilité du temps. Nous allons expliquer ici à titre d'exemple l'algorithme de Verlet [71, 72]. La position d'une particule à un instant $t + \delta t$, avec δt le pas d'intégration, peut être déterminée suivant une expansion de Taylor :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \cdot \delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{6} + o(\delta t^4) \quad (2.2)$$

Une expansion de Taylor peut aussi être réalisée entre t et $t - \delta t$ (propriété de réversibilité du temps) :

$$\mathbf{r}_i(t - \delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} \cdot \delta t + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \cdot \frac{\delta t^2}{2} - \frac{d^3\mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \cdot \frac{\delta t^3}{6} + o(\delta t^4) \quad (2.3)$$

L'algorithme de Verlet est obtenu en sommant ces deux équations :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \frac{d^2\mathbf{r}_i(t)}{dt^2} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + o(\delta t^4) \\ &= 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \delta t) + \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\delta t^2}{2} + o(\delta t^4) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Ainsi, la position de la particule i à l'instant $t + \delta t$ est calculée à partir de sa position aux instants t et $t - \delta t$, et des forces agissant sur elle à l'instant t . D'autres algorithmes, plus efficaces peuvent être utilisés. Il faut retenir de ce développement que la trajectoire calculée numériquement dépend du pas d'intégration choisi. Si le pas de temps est trop grand, les propriétés de conservation et de réversibilité du temps associées à l'équation de Newton ne seront plus vérifiées et la trajectoire ne sera pas exploitable.

D'autre part, la trajectoire est générée à partir d'une configuration initiale qu'il faut construire. Plus la configuration initiale est proche d'une situation réaliste, plus il sera aisé de produire

une trajectoire exploitable. La représentativité de la trajectoire obtenue pour les N particules est extrêmement importante car toutes les propriétés macroscopiques que nous cherchons à étudier sont des moyennes statistiques de propriétés microscopiques. En conséquence, si la trajectoire n'est pas réaliste, en raison d'un mauvais choix du potentiel d'interaction entre les particules ou d'un pas de temps trop grand, toutes les propriétés estimées seront entachées d'erreurs. Pour la suite de ce travail, il apparaît donc important de choisir correctement le champ de force et la configuration initiale, c'est-à-dire la forme des interactions entre particules et la géométrie des différents constituants, pour décrire le système de manière adaptée aux propriétés que nous souhaitons étudier.

Éléments de thermodynamique statistique

L'intégration des équations de Newton permet de générer une trajectoire, c'est-à-dire un ensemble de S configurations pour le système étudié. Ces configurations, ou micro-états, correspondent à des grandeurs macroscopiques particulières et sont obtenues dans un ensemble statistique donné. La détermination des observables macroscopiques est réalisée en considérant que l'ensemble des S configurations extraites de la trajectoire est équivalent à un grand nombre de configurations indépendantes (hypothèse d'ergodicité). Au cours d'une simulation de dynamique moléculaire, une grandeur \mathcal{A} peut prendre une multitude de valeurs discrètes \mathcal{A}_i . Sous l'hypothèse d'ergodicité, la valeur moyenne d'une grandeur \mathcal{A} , ou observable macroscopique, est donnée par la moyenne temporelle, égale à la moyenne d'ensemble :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_S = \sum_{i=1}^S p_i \mathcal{A}_i \quad (2.5)$$

$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t \mathcal{A}(t') dt' \quad (2.6)$$

où p_i est la probabilité d'observer la valeur \mathcal{A}_i pour un système donné. Dans la suite, la notation $\langle \rangle$ indiquera une moyenne d'ensemble.

Il existe un certain nombre d'ensembles statistiques couramment utilisés en dynamique moléculaire. L'ensemble microcanonique correspond à une évolution du système au cours de laquelle l'Hamiltonien du système, c'est-à-dire la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, est conservé. Cet ensemble est aussi appelé ensemble NVE car l'évolution du système se fait à nombre de particules (N), volume (V) et énergie constante (E). Il est possible de simuler un système en équilibre avec un thermostat à une température T . L'ensemble statistique correspondant est l'ensemble canonique (ou NVT). En pratique, le système est couplé à un thermostat qui modifie les équations du mouvement afin de maintenir la température à une valeur fixée. Un algorithme souvent employé pour réaliser ce type de simulation est l'algorithme de Nosé-Hoover [73–75] qui repose sur l'ajout d'un terme de friction aux équations du mouvement. Ce terme additionnel contraint l'énergie cinétique du système à être égale à une valeur choisie. Le couplage du système avec un thermostat et un barostat permet de mener des simulations dans l'ensemble NPT . Le volume de la boîte de simulation est alors autorisé à varier. Il est important de savoir dans quel ensemble thermodynamique les simulations sont menées pour connaître les grandeurs macroscopiques effectivement calculables à partir des trajectoires.

Conditions aux limites périodiques

Une caractéristique intrinsèque de la dynamique moléculaire est que le temps de calcul dépend directement du nombre de particules simulées. Pour effectuer la résolution numérique sur un nombre réduit de particules, il existe deux méthodologies. Il est possible de modéliser un agrégat comportant un nombre donné de particules dans le vide. Cette méthode présente des écueils évidents : l'effet de bord peut être considérable et la présence d'une interface système-vide peut entraîner des expansions non réalistes de l'agrégat. Un moyen de limiter l'effet de bord est de réaliser les simulations en considérant des conditions aux limites périodiques.

Le principe des conditions aux limites périodiques est que la boîte de simulation est répliquée dans toutes les directions de l'espace nécessaires au calcul. La figure 2.1 illustre ce concept : la boîte centrale est répliquée dans les directions x et y . Si, au cours de la dynamique, une particule quitte la boîte centrale alors elle est immédiatement réintroduite dans celle-ci artificiellement. L'une des subtilités de cette méthodologie est dans le choix des couples de particules à prendre

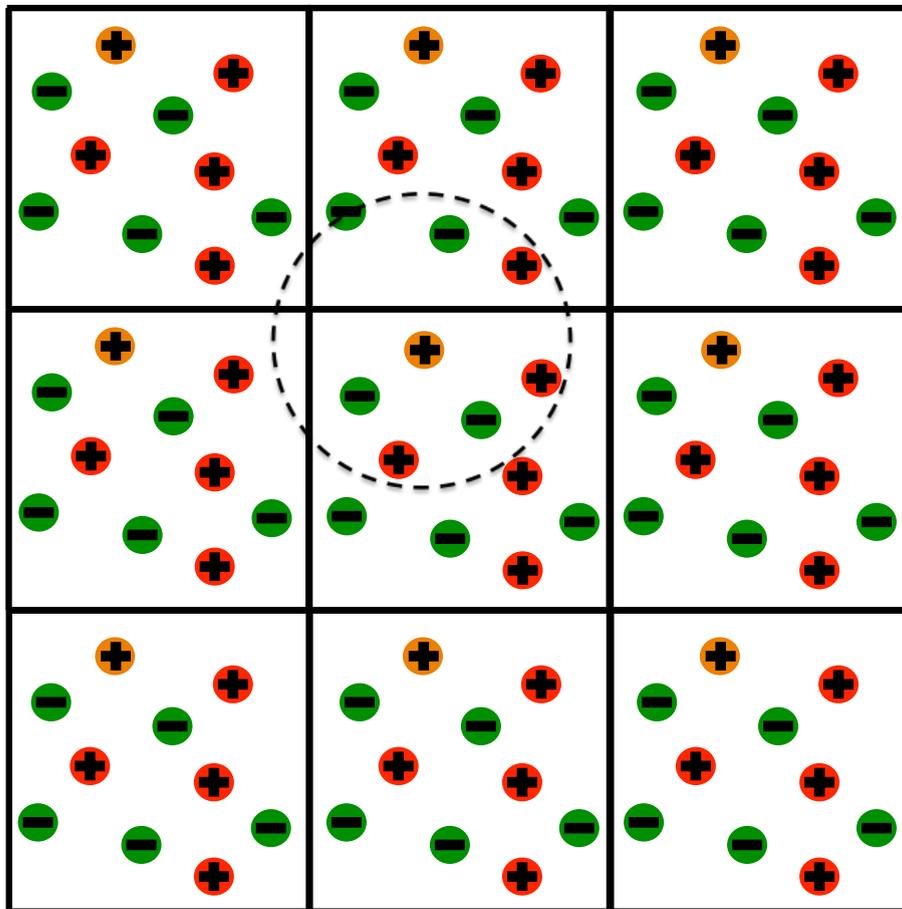


FIG. 2.1 – Représentation du principe des conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation est répliquée dans les directions de l'espace voulues (une, deux ou trois dimensions selon le système étudié). Les ions inclus dans le cercle en pointillés interagissent avec l'ion orange.

en compte pour le calcul des forces. Pour gérer ce calcul, les interactions sont séparées en deux

catégories : les interactions à courte portée, qui décroissent “rapidement” (en r^{-n} avec $n \geq 3$), et les interactions à longue portée. Pour les interactions à courte portée, typiquement les forces de dispersion ou de répulsion, la convention est de calculer l’interaction entre la particule i considérée et ses plus proches voisins, qui n’appartiennent pas forcément à la boîte centrale. Les interactions entre particules sont calculées jusqu’à une certaine distance qui doit être inférieure à la moitié de la longueur de boîte pour éviter de compter à la fois l’interaction entre la particule i et une particule j , et entre la même particule i et une réplique de la particule j . Pour les interactions électrostatiques qui sont des interactions à longue portée, il n’est pas possible de tronquer le calcul de cette manière.

La méthode la plus employée pour le traitement des interactions électrostatiques est la sommation d’Ewald [76]. Cette méthode exploite la périodicité du système et permet de calculer l’énergie électrostatique pour un système infini en considérant les interactions entre chaque particule et toutes ses images périodiques. En pratique, l’énergie est déterminée en calculant une partie des interactions dans l’espace réciproque et l’autre partie dans l’espace réel. La sommation d’Ewald pour la détermination de l’énergie électrostatique d’un ensemble de particules portant des charges ponctuelles répliquées en trois dimensions est bien connue et très souvent utilisée. Lorsque les charges ne sont pas ponctuelles ou que les conditions aux limites périodiques ne correspondent plus à une périodicité à trois dimensions, certains ajustements doivent être réalisés.

Malgré l’ingéniosité du principe des conditions aux limites périodiques, la taille de la boîte centrale garde une importance. Les répliques sont des reproductions à l’identique des positions et vitesses des particules de la boîte centrale, cette périodicité spatiale n’est pas conforme à la réalité d’un système macroscopique. Ainsi, des effets de taille de boîte peuvent exister pour le calcul de certaines propriétés. En ce qui concerne notre problème de modélisation de supercondensateurs modèles, la question principale qui se pose est de savoir quelles conditions aux limites nous allons appliquer.

Résumé des choix à effectuer

Après avoir décrit rapidement le concept de la dynamique moléculaire classique et des conditions aux limites périodiques, nous pouvons revenir aux caractéristiques du système que nous souhaitons modéliser. La figure 2.2 rappelle les différents éléments constitutifs d’un supercondensateur typique. Pour simplifier le modèle, les collecteurs de courant et le séparateur ne seront pas inclus dans notre étude. De même, le liant utilisé pour mettre en forme la matière active ne sera pas considéré. Notre boîte de simulation est donc limitée à deux électrodes de matière active séparées par un électrolyte.

Du point de vue de l’électrolyte, il faut essentiellement choisir sa nature et le champ de force associé. Toutefois, nous verrons dans la suite que la distance entre les électrodes et donc la quantité d’électrolyte définissent également le champ d’application des simulations. Du point de vue de la matière active, il s’agit essentiellement de choisir la structure des électrodes pour le système de référence et pour les carbones nanoporeux. Cependant, une autre propriété des carbones nanoporeux demande une attention particulière. Nous avons vu dans le chapitre 1.1 que les différentes formes du carbone présentent une certaine conductivité électronique. Nous devons donc nous poser la question de la représentation de cette conductivité en dynamique moléculaire classique.

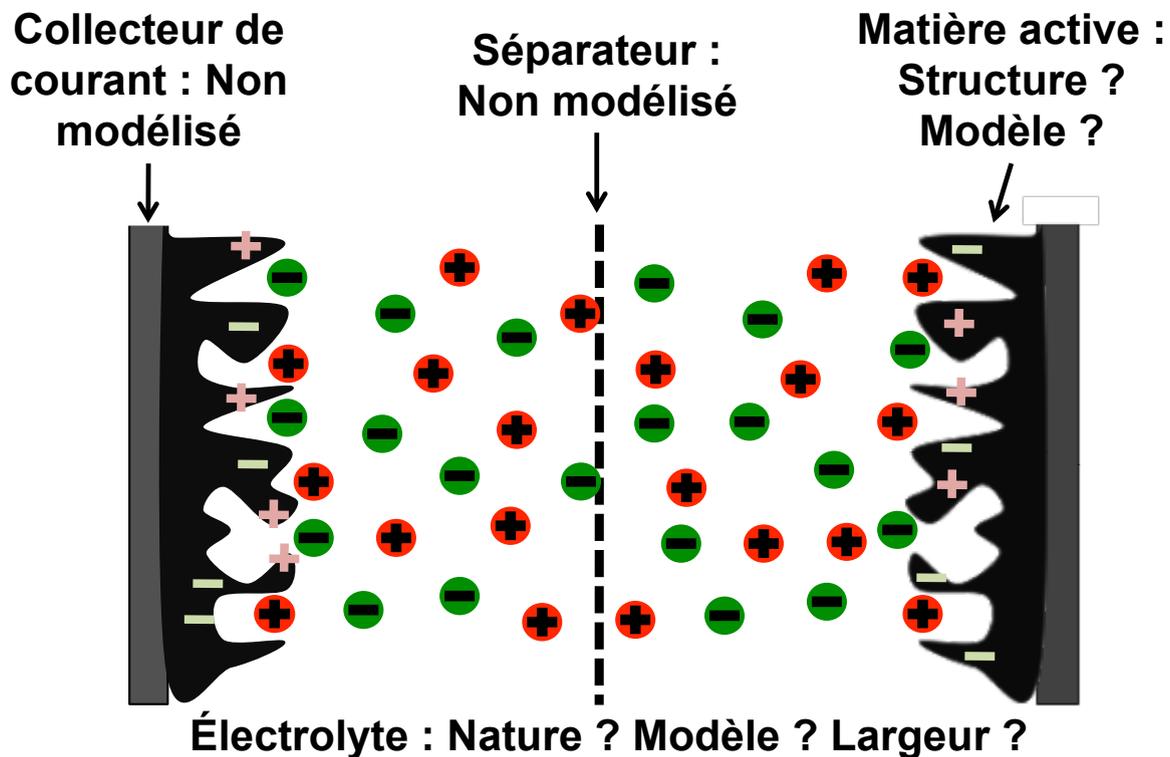


FIG. 2.2 – Schéma d'un supercondensateur rappelant les quatre principaux éléments constitutifs de ces systèmes de stockage. Les simulations de dynamique moléculaire ne prennent pas en compte le collecteur de courant ni le séparateur. Pour l'électrolyte et la matière active, il s'agit de choisir un modèle adapté à notre étude.

Pour ce qui est du choix des conditions aux limites, il semble adapté de choisir des conditions aux limites périodiques en deux dimensions. En effet, si nous répliquons le système dans les trois directions, chaque électrode interagira avec la réplique de l'autre électrode, ce qui est à éviter. Les simulations sont donc réalisées avec des conditions aux limites périodiques dans les directions x et y , qui sont les directions parallèles à l'électrode, mais pas dans la direction z .

2.2 Modélisation de l'électrolyte

L'augmentation de capacité dans les carbones ayant une taille de pore sub-nanométrique a été observée pour tous les types d'électrolytes liquides [8]. Dans cette thèse, nous allons nous focaliser sur les liquides ioniques purs et les électrolytes organiques.

2.2.1 Choix et description du champ de force

Les liquides ioniques présentent des propriétés particulières qui en font de bons candidats pour un certain nombre d'applications. En conséquence, de nombreux champs de force ont été développés ces dernières années pour représenter ces liquides [77–88]. Selon leur degré de com-

plexité, ces modèles sont plus ou moins précis pour la détermination de propriétés structurales et dynamiques, et plus ou moins coûteux en termes de temps de calcul.

Le choix d'un modèle est conditionné par la nature des quantités à calculer et par la complexité du système à modéliser. Parmi les critères principaux, nous pouvons citer la différence entre un modèle tout atome ou gros grains et la différence entre un modèle polarisable ou non. Un modèle tout atome inclut des paramètres pour tous les atomes de chaque ion simulé. Le potentiel d'interaction comporte des termes intramoléculaires, qui concernent l'élongation des liaisons, la déformation des angles de valence et la torsion des angles dièdres, ainsi que des termes intermoléculaires, qui concernent les interactions électrostatiques, de van der Waals et éventuellement de polarisation. Ainsi, même pour de petites molécules, le nombre de paramètres et de couples d'atomes en interaction peut devenir très grand. Les modèles gros grains rassemblent des ensembles d'atomes en grains avec des paramètres effectifs. Par exemple, une molécule de CH_4 pourra être représentée par un seul grain, ce qui permet d'éliminer tous les termes d'interactions intramoléculaires. L'utilisation d'un modèle tout atome par rapport à un modèle gros grains induit donc un coût de calcul supplémentaire mais permet d'accéder à des valeurs plus précises de propriétés.

Certains modèles incluent un terme de polarisation qui permet de modéliser la déformation du nuage électronique. Ce terme de polarisation est particulièrement important pour les sels fondus qui peuvent comporter des ions halogénures très polarisables [89]. L'étude de la spéciation dans des liquides ioniques comportant un ion halogène nécessite aussi un traitement explicite de la polarisation des ions [83]. Cependant, l'ajout d'un terme de polarisation explicite dans le potentiel d'interaction induit une augmentation du temps de calcul qui freine pour l'instant le développement et l'utilisation de ce type de potentiels.

L'inclusion explicite de la polarisation a peu d'influence sur l'estimation des propriétés d'équilibre et structurales. En revanche, l'ajout d'un terme de polarisation a une grande incidence sur les propriétés dynamiques en accélérant les processus microscopiques de manière considérable. L'emploi de charges réduites pour prendre en compte l'effet moyen de la polarisation est maintenant largement utilisé et rationalisé dans les simulations en général [90] et dans les liquides ioniques en particulier [91]. L'idée consiste à diviser toutes les charges du modèle par un facteur d'échelle qui représente l'écrantage des charges coulombiennes par un continuum diélectrique. Cette approche n'est pas équivalente à l'inclusion explicite de la polarisation [91] mais permet néanmoins d'améliorer la réponse dynamique collective d'un modèle non polarisable.

Dans notre cas, le choix du modèle se fait selon deux considérations en particulier. En premier lieu, nous souhaitons modéliser un système complexe avec deux électrodes. Pour se rapprocher d'une électrode réaliste, nous allons utiliser une structure poreuse avec l'inclusion d'effets de conduction électronique. Ceci implique que nous devons simuler un nombre assez grand d'ions en contact avec des électrodes complexes et nous oriente donc vers un modèle assez simple de liquide ionique pour limiter les temps de calcul. En second lieu, nous souhaitons être en mesure de comprendre l'augmentation de capacité dans les carbones poreux. Or, d'après les résultats expérimentaux, ce phénomène semble être principalement lié à la taille des ions. Nous avons donc choisi de travailler avec un modèle gros grains non polarisable.

En 2010, Roy *et al.* ont proposé un modèle très simple pour le liquide ionique [BMI][PF₆], qu'ils ont ensuite raffiné en réduisant les charges ioniques pour améliorer la description des pro-

propriétés dynamiques [88,92]. Ce modèle représente le cation imidazolium par trois sites et l'anion hexafluorophosphate par un seul site. Nous avons choisi de travailler avec le modèle raffiné de Roy *et al.* car, en dépit de sa simplicité, il reproduit bien les propriétés de bulk (structurales et dynamiques) du liquide ionique. Dans ce modèle, les interactions entre les différents sites sont données par la somme d'un potentiel de Lennard-Jones et d'interactions coulombiennes :

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (2.7)$$

où r_{ij} est la distance entre les sites. Les paramètres σ_{ij} et ε_{ij} pour les interactions croisées sont calculés d'après les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (2.9)$$

Pour certains modèles, tout atome ou gros grains, il existe une méthodologie de développement robuste qui permet d'obtenir des modèles compatibles et transférables [80, 83, 93]. Dans notre cas, le modèle à trois sites est un développement isolé. Pour pouvoir étudier l'influence de la nature des ions sur certaines propriétés des supercondensateurs, nous avons décidé d'étendre le champ de force associé à ce type de modèle gros grains très simpliste. Pour ce faire, nous avons adopté une méthodologie de détermination de "proche en proche". À partir du modèle pour [BMI][PF₆], nous avons modifié uniquement les paramètres de Lennard-Jones σ_i et ε_i de l'anion pour passer au liquide ionique [BMI][BF₄]. Ces paramètres ont été modifiés afin de reproduire les valeurs expérimentales de densités et de coefficients de diffusion de ce liquide à 400 K. La valeur de σ_i a une influence sur la densité principalement, tandis que la valeur de ε_i impacte la diffusion. La charge portée par l'anion BF₄⁻ est égale à -0,78 e, tout comme celles de BMI⁺ et PF₆⁻ pour assurer la compatibilité des modèles en vue de faire des mélanges.

De la même manière, les paramètres pour le cation EMI⁺ ont été déterminés en modifiant le potentiel de [BMI][BF₄]. Dans ce deuxième cas, la distribution des charges sur les différents sites et la géométrie du cation ont été modifiées en plus des paramètres σ_i et ε_i du site cationique C3 (cf. figure 2.3 et tableau 2.1). Les nouvelles charges ont été calculées d'après un modèle tout atome non polarisable [85] en sommant les charges de tous les atomes correspondant au site et en appliquant le bon facteur d'échelle pour retrouver la charge de 0,78 e. La géométrie a été définie suivant les positions des centres de masse d'une configuration typique du cation EMI⁺.

L'un des solvants les plus couramment utilisés dans les supercondensateurs commerciaux ou dans les recherches expérimentales est l'acétonitrile. Cette molécule est celle que nous avons choisie pour étudier l'effet de la solvation dans nos supercondensateurs modèles. Un modèle du même type que celui utilisé pour les ions a été développé pour l'acétonitrile [94]. Il est important de noter que l'acétonitrile est une molécule linéaire. Dans ce cas, l'algorithme utilisé pour intégrer les équations de mouvement pour les molécules rigides non linéaires n'est plus adapté. Le code de dynamique moléculaire que nous utilisons n'intégrait pas cette particularité. L'implémentation de l'algorithme SHAKE pour les molécules linéaires est décrite en annexe.

Une représentation schématique des modèles gros grains employés au cours de cette thèse ainsi que la définition des sites d'interaction sont données dans la figure 2.3. L'ensemble des paramètres du champ de force est fourni dans le tableau 2.1. Toutes les interactions site-site, y

Site	x (Å)	y (Å)	z (Å)	M (g.mol ⁻¹)	σ_i (Å)	ϵ_i (kJ.mol ⁻¹)	q_i (e)
PF₆⁻							
-	0.000	0.000	0.000	144.96	5.06	4.71	-0.7800
BF₄⁻							
-	0.000	0.000	0.000	86.81	4.51	3.24	-0.7800
BMI⁺							
C1	0.000	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	0.4374
C2	0.000	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	0.1578
C3	0.000	0.187	-2.389	57.12	5.04	1.83	0.1848
EMI⁺							
C1'	0.000	-0.527	1.365	67.07	4.38	2.56	0.3591
C2'	0.000	1.641	2.987	15.04	3.41	0.36	0.1888
C3'	0.000	-0.737	-1.653	29.07	4.38	1.24	0.2321
ACN							
N	0.000	0.000	0.000	14.01	3.30	0.42	-0.398
C	0.000	0.000	2.210	12.01	3.40	0.42	0.129
Me	0.000	0.000	4.970	15.04	3.60	1.59	0.269
Atome de carbone de l'électrode							
C _{elec}	0.000	0.000	0.000	12.01	3.37	0.23	variable

TAB. 2.1 – Paramètres du champ de force employé : les paramètres pour les ions BMI⁺ et PF₆⁻, pour l'acétonitrile et pour les atomes de carbone de l'électrode sont issus de la littérature [88, 92, 94, 95]; les paramètres pour EMI⁺ et BF₄⁻ sont issus de ce travail. Les molécules comportant plusieurs sites sont rigides et les coordonnées fournies définissent leurs géométries. Les interactions entre les différents sites sont données par la somme d'un potentiel de Lennard-Jones et d'interactions coulombiennes $u_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij}[(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^6] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$ où r_{ij} est la distance entre les sites. Les paramètres pour les interactions croisées sont calculés d'après les règles de combinaison de Lorentz-Berthelot.

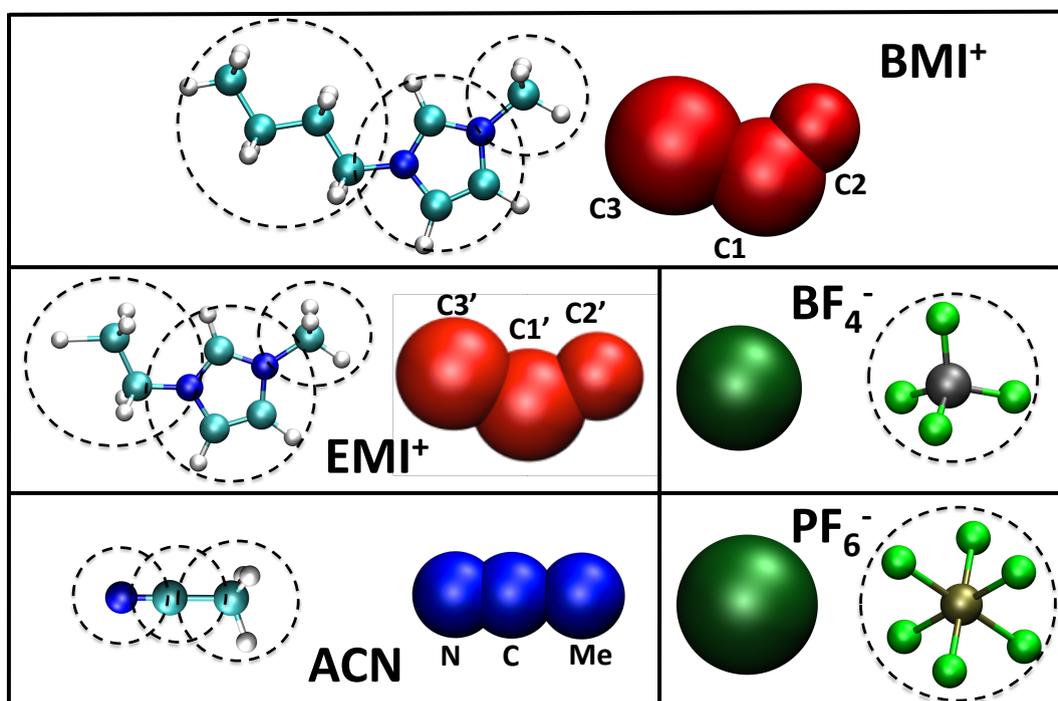


Fig. 2.3 – Schéma des modèles gros grains utilisés pour les différentes molécules simulées. Les cations imidazolium et l'acétonitrile sont représentés par un ensemble de 3 sphères avec une géométrie rigide. Les anions sont représentés par une seule sphère.

compris les interactions ion-carbone sont données par la somme d'un terme de type Lennard-Jones et d'un terme électrostatique. Les paramètres du champ de force pour le liquide ionique [BMI][PF₆] ont déjà été validés sur des propriétés de bulk et sont en bon accord avec les mesures expérimentales [88, 92]. En revanche, ce modèle n'a jamais servi à modéliser une interface. Les paramètres pour BF₄⁻ et EMI⁺ ont été déterminés au cours de cette thèse et doivent être validés à la fois sur des propriétés de bulk et interfaciales. Enfin, la transférabilité des paramètres développés pour les liquides ioniques purs à la simulation de solutions organiques avec de l'acétonitrile n'est pas garantie *a priori*. Il apparaît donc que la reproduction des mesures expérimentales pour les électrolytes organiques est aussi à tester. Toutes ces validations seront décrites dans la suite de ce chapitre.

2.2.2 Validation du champ de force : propriétés de bulk

Les nombres d'ions considérés pour l'ensemble des simulations visant à valider les propriétés de bulk sont donnés dans le tableau 2.2.

Densités

La première propriété de bulk que nous pouvons tester est la densité. Ceci est réalisé pour les liquides [BMI][BF₄], [EMI][BF₄], ACN-[BMI][PF₆] et ACN-[BMI][BF₄]. En pratique, la

Système	[BMI][PF ₆]	[BMI][BF ₄]	[EMI][BF ₄]	ACN-[BMI][PF ₆]	ACN-[BMI][BF ₄]
N _{ions}	432	432	576	192	192
N _{ACN}	–	–	–	1792	1792

Tab. 2.2 – Nombre de paires d'ions (N_{ions}) et nombre de molécules de solvant (N_{ACN}) considérés pour les simulations bulk.

densité est déterminée à partir de simulations dans l'ensemble *NPT*, c'est-à-dire à nombre de particules, pression et température constants. La température et la pression sont maintenues grâce à un thermostat et un barostat de Nosé-Hoover [73, 74] avec des constantes de temps respectives de 10 ps et 20 ps. Les simulations sont réalisées dans une boîte cubique avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Les molécules étant rigides, nous pouvons prendre un pas de temps assez grand, ici 2 fs. Pour les électrolytes organiques, nous avons choisi de travailler avec une concentration de 1,5 M pour les ions dans l'acétonitrile (équivalent à une fraction molaire $n_{ACN}/(n_{ACN}+n_{ions})$ de 10 %), ce qui est une concentration proche des solutions utilisées expérimentalement. Après équilibration des systèmes aux différentes températures, la densité est estimée à partir de la taille de boîte. Les résultats sont donnés dans la figure 2.4. Pour les liquides ioniques purs, les paramètres ont été

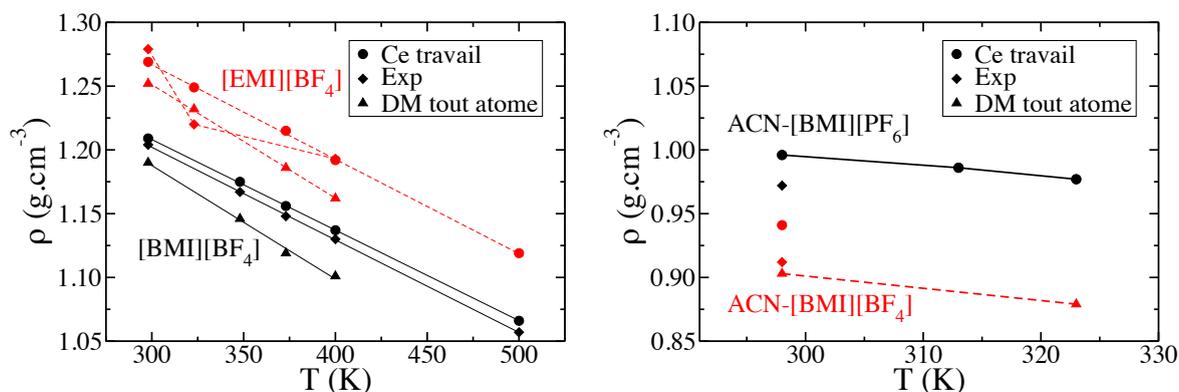


Fig. 2.4 – Densités obtenues avec les modèles gros grains développés au cours de cette thèse et pour les systèmes solvatés. Les résultats sont comparés à des valeurs expérimentales [96–98] et à des simulations effectuées avec un modèle tout atome [85].

ajustés pour reproduire la densité expérimentale à 400 K, il est donc normal que cette grandeur soit bien reproduite. Ce qui est plus intéressant est que la variation de la densité avec la température est bien reproduite par les modèles gros grains, en particulier pour [BMI][BF₄]. Pour [EMI][BF₄], les données de densités proviennent de deux sources différentes, ce qui peut expliquer l'écart observé pour la valeur à 323 K. Du point de vue des électrolytes organiques, l'accord entre les données de la littérature et les données obtenues ici sont également satisfaisantes, d'autant qu'aucun paramètre n'a été réajusté. Pour le liquide ACN-[BMI][BF₄], l'écart entre la valeur expérimentale et la valeur simulée est de 3,2 %, ce qui est raisonnable.

Dans la suite, l'ensemble des propriétés de bulk seront calculées à partir de simulations dans l'ensemble NVT , c'est-à-dire à nombre de particules, température et volume constants. Après la période d'équilibration, les données sont accumulées pendant une période de production de 10 ns.

Fonctions de distribution radiale

Nous pouvons d'abord nous focaliser sur la structure locale du liquide. Par dynamique moléculaire, celle-ci peut être analysée par le calcul de fonctions de distribution radiale (ou fonctions de distribution de paires) entre les différentes espèces. Celles-ci représentent la probabilité de trouver une paire d'ions à une distance r_{ij} dans le système par rapport à cette même probabilité dans un système parfaitement homogène. Les fonctions de distribution radiale sont calculées d'après :

$$g_{\alpha\beta}(r_{ij}) = \frac{\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)}{\rho_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{r}_i) \times \rho_{\beta}^{(1)}(\mathbf{r}_j)} \quad (2.10)$$

où les indices α et β indiquent les grandeurs relatives aux espèces α et β . $\rho_{\beta}^{(1)}(\mathbf{r}_i)$ et $\rho_{\alpha\beta}^{(2)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ sont respectivement les densités à un corps et à deux corps. Les fonctions de distribution radiale correspondant aux liquides ioniques [BMI][BF₄] et [EMI][BF₄] sont données dans la figure 2.5. Elles sont comparées avec celles obtenues à partir de simulations de dynamique moléculaire avec des modèles tout atome.

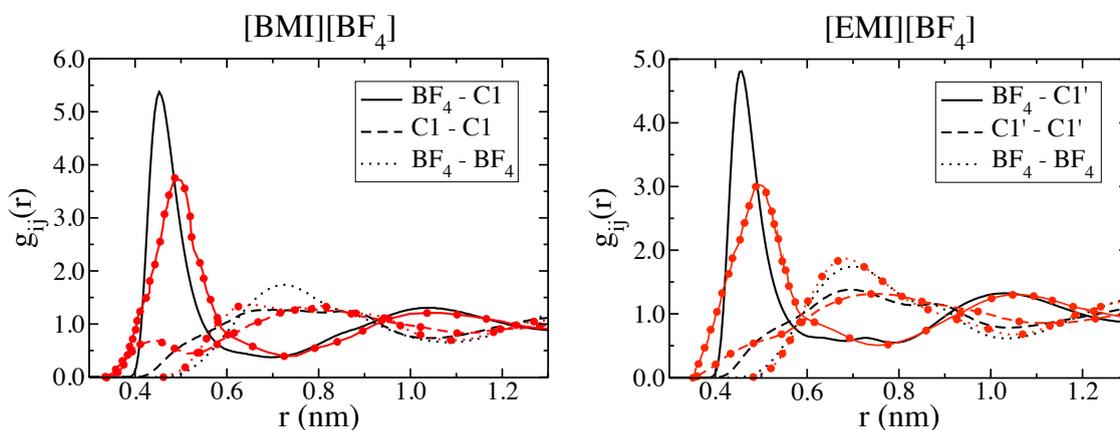


FIG. 2.5 – Fonctions de distribution radiale entre les différentes espèces (site C1 ou C1' correspondant au cycle imidazolium pour le cation et centre de masse pour l'anion). Comparaison des résultats obtenus avec les modèles gros grains développés au cours de cette thèse (en noir) et avec des modèles tout atome (en rouge) [86, 99].

La fonction de distribution radiale entre le centre de masse de l'anion et le site C1 (ou C1') présente un premier pic autour de 0,45 nm pour les deux liquides ioniques. Pour les modèles tout atome, ce pic est à 0,48 nm ou 0,50 nm respectivement pour [BMI][BF₄] et [EMI][BF₄]. Il apparaît donc que notre modèle sous-estime légèrement la distance entre l'anion et le cycle

imidazolium. La figure 2.5 montre également que le pic anion-cation est plus large avec une intensité maximale plus faible pour les modèles tout atome par rapport aux modèles gros grains.

Pour [BMI][B₄], il y a deux autres changements qui caractérisent le passage du modèle tout atome au modèle gros grains. Premièrement, pour la courbe C1-C1, les pics à 0,44 nm et 0,77 nm du modèle tout atome fusionnent en un seul pic relativement plat centré autour de 0,61 nm, c'est-à-dire la valeur moyenne entre les deux pics initiaux. De manière similaire, pour la courbe anion-anion, les pics présents à 0,64 nm et 0,80 nm pour le modèle tout atome fusionnent en un seul pic centré sur 0,72 nm. Des conclusions similaires sont obtenues pour [EMI][BF₄]. Nous pouvons en conclure que la structure locale est bien représentée par le modèle gros grains avec toutefois une perte de précision sur certaines quantités.

Après les propriétés statiques que nous jugeons satisfaisantes, nous pouvons nous tourner vers les propriétés dynamiques. La bonne reproduction de ces quantités est cruciale pour pouvoir envisager des simulations hors-équilibre de nos supercondensateurs modèles pour, par exemple, caractériser les processus de charge et de décharge. Les quantités dynamiques que nous allons examiner sont les suivantes : les coefficients de diffusion de chacune des espèces, la viscosité et la conductivité électrique.

Coefficients de diffusion

Pour une simulation à l'équilibre, les coefficients de diffusion peuvent être calculés à partir de la fonction d'autocorrélation des vitesses d'après l'équation de Green-Kubo, ou d'après la relation d'Einstein. C'est cette deuxième option qui sera adoptée ici. Les coefficients de diffusion

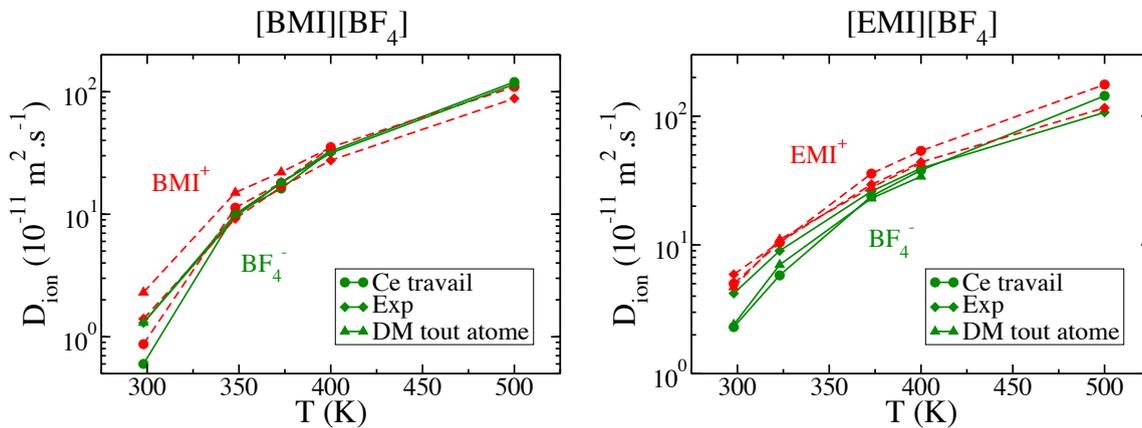


FIG. 2.6 – Coefficients de diffusion obtenus avec les modèles gros grains développés au cours de cette thèse. Comparaison avec des valeurs acquises par des mesures expérimentales [96, 98] et par des simulations avec un modèle tout atome [85].

sont alors exprimés en fonction des déplacements quadratiques moyens :

$$D_{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{i \in \alpha} \delta \mathbf{r}_i(t) \right|^2 \right\rangle \quad (2.11)$$

où $\delta\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)$ est le déplacement d'un ion i de l'espèce α au temps t par rapport à sa position initiale. Les coefficients de diffusion déterminés au cours de cette thèse pour les liquides ioniques sont donnés dans la figure 2.6 et comparés avec des valeurs expérimentales et des valeurs obtenues avec un modèle tout atome. Les coefficients de diffusion pour les électrolytes organiques sont fournis dans le tableau 2.3. Pour les liquides ioniques, l'accord entre les valeurs provenant des différentes sources est bon sur toute la plage de température étudiée. Toutefois, notre modèle a tendance à sous-estimer la diffusion pour les basses températures pour lesquelles les liquides deviennent très visqueux. Pour les électrolytes organiques, peu de données sont

Coefficients de diffusion ($\times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	ACN-[BMI][PF ₆]	ACN-[BMI][BF ₄]
T = 298 K	$D_{\text{BMI}^+} = 70,2 \pm 2,4$ $D_{\text{PF}_6^-} = 76,9 \pm 2,6$ $D_{\text{ACN}} = 147,7 \pm 5,0$	$D_{\text{BMI}^+} = 71,6 \pm 2,4$ (72,4 [100]) $D_{\text{PF}_6^-} = 84,7 \pm 2,9$ (78,0 [100]) $D_{\text{ACN}} = 151,8 \pm 5,2$ (160,0 [100])
T = 313 K	$D_{\text{BMI}^+} = 86,1 \pm 2,9$ $D_{\text{PF}_6^-} = 92,9 \pm 3,2$ $D_{\text{ACN}} = 180,8 \pm 6,1$	– – –
T = 323 K	$D_{\text{BMI}^+} = 102,7 \pm 3,5$ $D_{\text{PF}_6^-} = 114,7 \pm 3,9$ $D_{\text{ACN}} = 208,5 \pm 7,1$	– – –

Tab. 2.3 – Coefficients de diffusion obtenus pour les solutions de sels à 1,5 M dans l'acétonitrile. Pour le système ACN-[BMI][BF₄], les valeurs calculées avec le modèle gros grains sont proches de celles publiées pour un modèle tout atome.

diponibles pour les solutions à 1,5 M que nous étudions. Pour ACN-[BMI][BF₄], la comparaison de nos résultats avec ceux de Chaban *et al.* [100] qui emploient un modèle tout atome est satisfaisante étant donnée la simplicité du modèle.

Viscosité

La viscosité est déterminée à partir de la fonction d'autocorrélation du tenseur des contraintes :

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle \sigma_{\alpha\beta}(0) \sigma_{\alpha\beta}(t) \rangle dt \quad (2.12)$$

où $\sigma_{\alpha\beta}$ est l'une des composantes du tenseur des contraintes et V est le volume de la boîte de simulation. Les quantités déterminées pour les liquides ioniques sont rassemblées dans le tableau 2.4. Ici encore, l'accord entre simulations et expériences est correct avec un écart plus grand pour les basses températures. Aux basses températures, l'estimation des propriétés dynamiques par dynamique moléculaire nécessite de plus longues simulations, en particulier pour les propriétés collectives telles que la viscosité ou la conductivité électrique. Ceci peut expliquer les plus grandes différences constatées entre expérience et simulation. Pour les électrolytes organiques modélisés à 298 K, nous obtenons des viscosités égales à 1,4 mPa.s assez proches de la valeur égale à 1,0 mPa.s publiée par Chaban *et al.* [100] pour ACN-[BMI][BF₄].

Viscosité (mPa.s)	348 K	373 K	400 K	500 K
BMI-BF ₄				
Ce travail	25,4 ±1,8	9,7 ±0,7	5,1 ±0,4	1,7 ±0,1
Exp [98]	15,1	8,6	5,4	1,9
DM tout atome [85]	13,0	8,0	5,0	–
EMI-BF ₄				
Ce travail	–	7,5 ±0,5	5,3 ±0,4	1,8 ±0,1
Exp [96]	8,8	5,8	4,0	1,7
Exp [101]	12,4	8,0	5,4	2,1
DM tout atome [85]	10,0	6,0	4,0	–

TAB. 2.4 – Viscosités calculées au cours de cette thèse comparées à des données expérimentales [96, 98, 101] et des simulations de dynamique moléculaire avec un modèle tout atome [85].

Conductivité électrique

La conductivité électrique est déterminée à partir des déplacements quadratiques moyens pondérés par les charges des ions suivant :

$$\lambda = \frac{e^2}{k_B T V} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N q_i \delta \mathbf{r}_i(t) \right|^2 \right\rangle \quad (2.13)$$

Les conductivités calculées pour les différents liquides sont données dans la figure 2.7 et comparées à la fois avec des valeurs de la littérature [98, 100, 102] et des valeurs mesurées au laboratoire CIRIMAT. Le protocole expérimental suivi pour la mesure des conductivités dans des cellules électrochimiques de type “swagelok” est donné en annexe. La première chose que nous pouvons noter est que l’ordre de grandeur des conductivités calculées est bon. Les liquides contenant les ions BMI⁺ et BF₄⁻ reproduisent mieux les résultats expérimentaux. Le modèle gros grains de Roy *et al.* [88, 92] a tendance à sous-estimer la conductivité électrique. Pour le liquide ACN-[BMI][PF₆], les valeurs de conductivité obtenues sont disparates et relativement éloignées des valeurs expérimentales qui, par ailleurs, prédisent un maximum à température ambiante.

Nous avons montré qu’en dépit de leur simplicité, le modèle gros grains de Roy *et al.* [88, 92], celui de Edwards *et al.* [94] et les modèles développés au cours de ce travail de thèse donnent des résultats tout à fait satisfaisants pour la détermination des propriétés de bulk. Par la suite, nous travaillerons à des températures de 400 K pour les liquides ioniques et 298 K pour les électrolytes organiques. Ces températures permettent d’avoir une mobilité suffisante dans les liquides et de ne pas dépasser la température d’ébullition de l’acétonitrile (355 K). Les quantités structurales et dynamiques à ces températures sont très bien reproduites par le champ de force adopté.

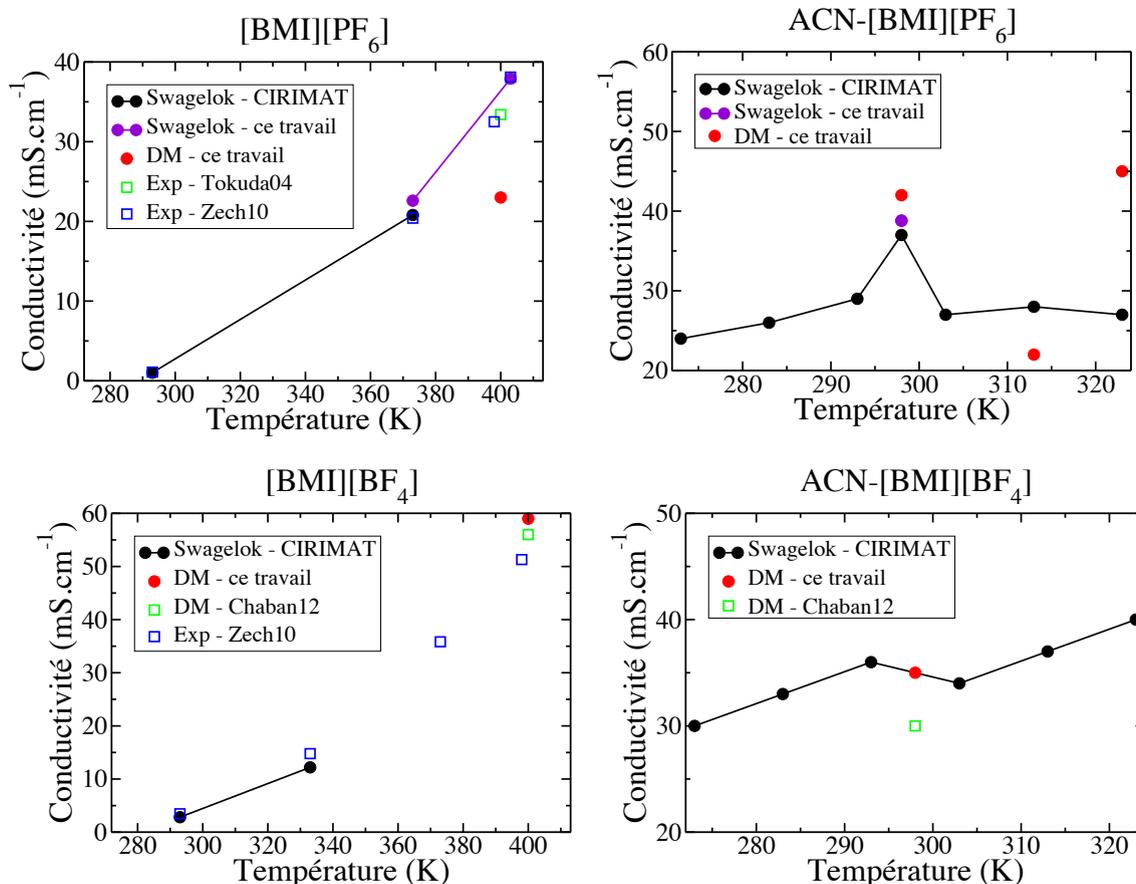


FIG. 2.7 – Comparaison des conductivités électriques obtenues avec les modèles gros grains développés au cours de cette thèse avec les valeurs mesurées expérimentalement (dont certaines au cours de cette thèse) [98, 102] et les valeurs calculées par dynamique moléculaire avec un modèle tout atome [100].

2.2.3 Validation du champ de force : tensions de surface

Nous avons démontré que les modèles sélectionnés et développés pour décrire les électrolytes reproduisent correctement les propriétés de bulk. Cependant, nous souhaitons utiliser ces modèles dans une boîte de simulation avec des interfaces carbone-électrolyte. À ce stade, il apparaît difficile de tester directement les propriétés de cette interface. En revanche, nous pouvons étudier la capacité de ces modèles à reproduire une quantité liée à l'interface liquide-vapeur, à savoir la tension de surface. Cette étude sera réalisée exclusivement sur les liquides ioniques, en incluant [BMI][PF₆].

La tension de surface est calculée à partir de simulations d'une tranche de liquide en contact avec du vide. Cette situation est représentée sur la figure 2.8. Si cette tranche de liquide est parallèle au plan (xy), la tension de surface est donnée par les composantes du tenseur des

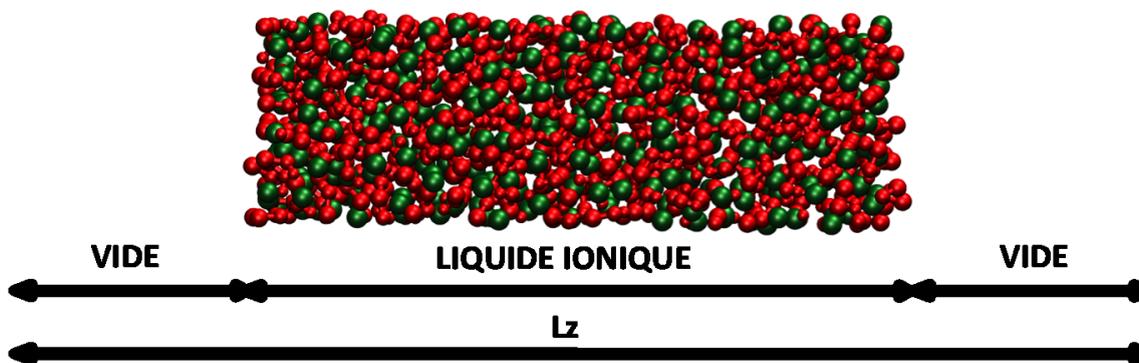


FIG. 2.8 – Schéma explicatif de la méthodologie utilisée pour calculer la tension de surface. Un film de liquide est simulé entre des régions vides pour modéliser l'interface liquide-vapeur.

pressions, Π , selon :

$$\gamma = \frac{Lz}{2} \left(\langle \Pi_{zz} \rangle - \frac{\langle \Pi_{xx} + \Pi_{yy} \rangle}{2} \right) \quad (2.14)$$

Ces simulations sont menées en répliquant périodiquement la boîte dans les trois directions de l'espace. La boîte de simulation est orthorhombique avec $L_x \sim L_y \neq L_z$. Le système contient 320 paires d'ions pour les premières simulations où L_z est modifiée et 1280 pour la dernière simulation où la surface en (xy) est quadruplée.

Nous allons d'abord étudier le cas de [BMI][PF₆] pour optimiser les conditions de simulation. Dans un premier temps, nous analysons les effets des conditions aux limites périodiques en trois dimensions sur la tension de surface. En particulier, il faut vérifier que les tranches périodiques de liquide n'interagissent pas entre elles. En pratique, quand nous calculons la tension de surface pour différentes longueurs L_z , nous voyons qu'il y a une distance minimale à partir de laquelle les interactions deviennent négligeables. Des simulations ont été menées avec différentes valeurs de L_z , c'est-à-dire en augmentant progressivement la longueur de la région vide et en gardant L_x et L_y constantes. Les tensions de surface résultantes sont 14,6 mN.m⁻¹, 26,0 mN.m⁻¹ et 26,0 mN.m⁻¹ respectivement pour L_z égale à 300 Å, 400 Å et 500 Å. Nous pouvons en conclure que 500 Å est une valeur suffisante pour négliger les interactions entre les tranches dans la direction z .

Dans un deuxième temps, nous analysons les effets de taille finie dans notre système. La détermination des propriétés interfaciales est sujette à des erreurs potentielles dues aux effets de taille finie. La théorie des ondes capillaires suggère que la tension de surface converge vers la valeur macroscopique suivant [103] :

$$\gamma(L_x) = \gamma_\infty + \frac{C}{L_x^2} \quad (2.15)$$

où C est une constante et γ_∞ est l'observable macroscopique (quand $L_x \sim L_y$). Cette prédiction, établie à l'origine pour les fluides de van der Waals, est aussi applicable aux sels fondus simples comme cela a été démontré pour KI [104]. Des études récentes montrent que pour certains

Liquide ionique	[BMI][PF ₆]	[BMI][BF ₄]	[EMI][BF ₄]
DM à 400 K	39,4	33,8	44,3
Exp	40,8 (393 K) [106]	38,2 (393 K) [106]	41,9 (400 K) [107]

Tab. 2.5 – Comparaison des tensions de surface (en mN.m⁻¹) obtenues par dynamique moléculaire avec les modèles gros grains avec des mesures expérimentales.

liquides ioniques, la tension de surface se comporte de manière légèrement différente [105] :

$$\gamma(L_x) = A_0 + A_1 \frac{\exp(-\alpha_c L_x)}{L_x} \cos(A_2 L_x + A_3) \quad (2.16)$$

où α_c est une longueur de décroissance et les grandeurs A_i sont des constantes. Les auteurs suggèrent que la périodicité et l'amplitude des oscillations dépendent de la forme du potentiel. En particulier, l'existence d'une répulsion forte entre certaines particules ou d'interactions coulombiennes auraient un lien avec cette variation oscillatoire de la tension de surface avec la taille de boîte. Les longueurs de boîte peuvent être ou non des multiples des distances entre particules, ce qui crée des effets de taille spécifiques. Dans les deux cas, quand l'interface est plus large qu'une certaine valeur limite, les effets de taille finie peuvent être négligés. D'après González-Melchor *et al.* [105], la longueur minimale qui peut être choisie est environ égale à $10\sigma_{\pm}$ où σ_{\pm} est le diamètre des anions/cations. Pour notre modèle gros grains, le diamètre des ions est proche de 5 Å ce qui signifie que les longueurs $L_x = 32,2$ Å et $L_y = 34,4$ Å utilisées dans les calculs précédents sont trop petites pour négliger les effets de taille finie. Nous avons alors évalué la tension de surface pour une surface environ quatre fois plus grande ($72,0$ Å \times $77,0$ Å) et une longueur L_z de 500 Å. Nous obtenons une valeur de 39,4 mN.⁻¹ en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Cette valeur est rappelée dans le tableau 2.5 avec les tensions de surface déterminées pour les autres liquides ioniques. Le calcul a été effectué dans les mêmes conditions car, les tailles des ions étant similaires, les conclusions de l'étude sur [BMI][PF₆] restent valables. Les tensions de surface modélisées sont également en bon accord avec les valeurs expérimentales.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que nous avons choisi de travailler avec un modèle gros grains non polarisable. Le champ de force choisi, dont une partie a été développée au cours de cette thèse, reproduit bien les propriétés de bulk et la tension de surface malgré sa grande simplicité. Ce choix de modèle permettant un calcul rapide des interactions particule-particule nous autorise à envisager une représentation plus complexe pour la matière active.

2.3 Structure des électrodes

Nous allons maintenant nous intéresser à la représentation des électrodes dans nos systèmes modèles. Les deux grandes questions auxquelles nous devons répondre sont : Quelle structure adopter ? Comment représenter la conduction électronique dans le carbone ? Pour analyser l'effet du confinement sur la capacité des supercondensateurs, nous souhaitons pouvoir comparer une structure d'électrode réaliste avec une structure de référence. Depuis la découverte de l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux, de nombreuses simulations moléculaires

ont été réalisées pour comprendre ce phénomène. Certaines géométries d'électrodes sont récurrentes et d'autres sont plus originales. Nous allons décrire les différents types de structures en précisant le but recherché dans chacun des cas.

2.3.1 Structures régulières

Électrodes planes

Parmi les structures d'électrodes choisies pour étudier l'interface électrode/électrolyte, la plus simple et la plus utilisée est l'électrode plane. Cette électrode peut être modélisée par un simple mur sans structure [66, 108–111], par une face cristalline [112–121] ou par une structure de type graphène [122–136]. Pour représenter l'interface carbone-électrolyte dans les supercondensateurs, c'est cette dernière possibilité qui est la plus employée. La disposition des électrodes de graphène dans la boîte de simulation permet de modéliser deux phénomènes en particulier.

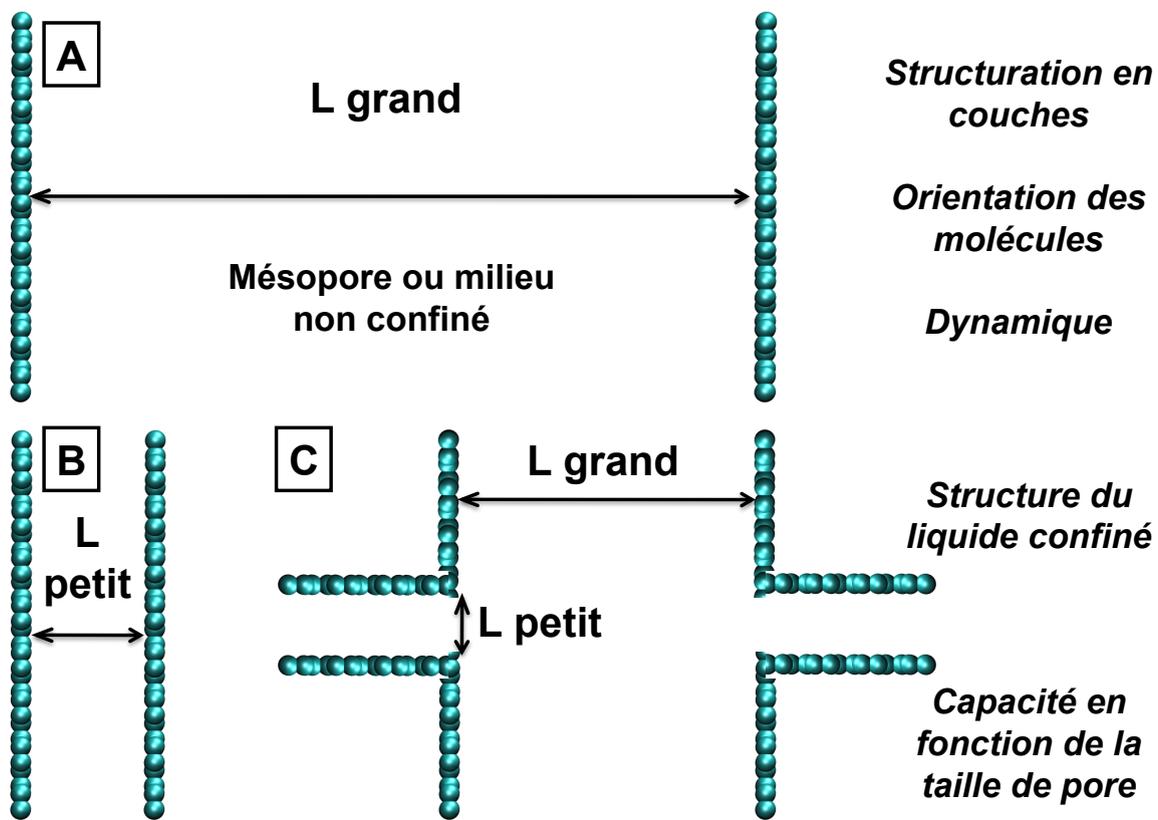


FIG. 2.9 – Schéma représentatif de quelques exemples de systèmes pouvant être simulés à l'aide d'électrodes planes. Une grande distance entre les deux électrodes permet de modéliser un système non confiné et d'étudier la structuration en couches. Une faible distance avec une charge égale pour les deux plans formant le pore permet d'étudier l'influence de la taille de pore sur la capacité.

Lorsque la quantité d'électrolyte est grande (situation A dans la figure 2.9), c'est-à-dire

lorsque deux électrodes de graphène sont situées à une distance relativement grande (~ 10 nm) ou lorsqu'un système électrode/électrolyte/vide est simulé avec une largeur suffisante de liquide, les simulations reproduisent globalement le comportement d'un liquide non confiné à l'interface avec une électrode plane. Ces simulations permettent de caractériser par exemple l'interface entre une électrode plane et un liquide ionique, et de décrire, en particulier, la structuration en couches [122–128, 130, 132, 133], l'orientation des molécules [123–127, 130, 132] et l'hétérogénéité de la diffusion dans les différentes couches [124, 125, 128, 132]. Une boîte de simulation composée de deux électrodes de type graphène séparées par une tranche de liquide constitue un très bon modèle de référence du liquide non confiné. C'est ce modèle que nous avons choisi comme système de référence.

Si la distance entre les électrodes est réduite (situations B et C dans la figure 2.9), le liquide est confiné et il est possible d'étudier l'influence de ce confinement sur la structure du liquide à l'interface. De plus, la distance entre les feuillets de carbone est parfaitement définie et permet d'analyser la variation de la capacité avec la taille de pore pour un pore unique de type pore en fente [137–143]. Dans les deux situations (B et C) présentées dans la figure 2.9, une charge positive ou négative peut être appliquée au pore pour déterminer séparément les capacités des électrodes positive et négative. L'intérêt principal de cette géométrie est la définition aisée d'une taille de pore. Cependant, cette structure est peu représentative de la réalité. En effet, les bords du pore peuvent être courbés et la densité de pores ainsi que l'interconnexion entre les pores ne sont pas prises en compte.

Nanotubes de carbone

Un autre modèle récurrent de structure d'électrode est le nanotube de carbone. Comme pour les électrodes planes, ces structures sont utilisées pour analyser deux phénomènes en particulier, à savoir l'effet de courbure et la variation de la capacité en fonction de la taille de pore. Dans le premier cas, un nanotube de carbone, vide, est entouré d'électrolyte et la distance entre les nanotubes de carbone (résultante des conditions aux limites périodiques) est suffisante pour négliger les effets de confinement. Ce cas correspond à la situation A de la figure 2.10. Cette configuration permet d'étudier en particulier l'effet de courbure sur la valeur de la capacité [144, 145] et sur l'organisation des molécules à l'interface avec le carbone [146]. Avec ce type de structure d'électrode, Feng *et al.* [144] montrent par exemple que la capacité de l'interface électrode/électrolyte augmente de 30 %–44 % lors du passage d'une électrode plane à un nanotube de carbone (de diamètre 0,67 nm) pour les liquides ioniques [BMI][PF₆] et [BMI][Cl]. Il est à noter qu'un effet de courbure est aussi présent dans le cas des oignons de carbone. Des simulations de dynamique moléculaire avec des électrodes sphériques permettent d'étudier ce phénomène [147].

Pour représenter un liquide confiné, deux options se présentent : la porosité peut être définie comme l'espace entre les nanotubes [148] ou comme l'intérieur du nanotube [149] (cf. situations B et C de la figure 2.10). Dans les deux cas, il est possible d'étudier la variation de la capacité avec la taille de pore. Des courbes donnant la capacité en fonction de la taille de pore obtenues par dynamique moléculaire avec des pores en fente [139] et des nanotubes [149] sont reproduites dans la figure 2.11. Ces courbes montrent que les simulations avec ce type d'électrodes simplifiées permettent de reproduire qualitativement l'augmentation de capacité dans les pores de taille sub-nanométrique. Cependant, dans les deux cas, ni la polydispersité, ni l'intercon-

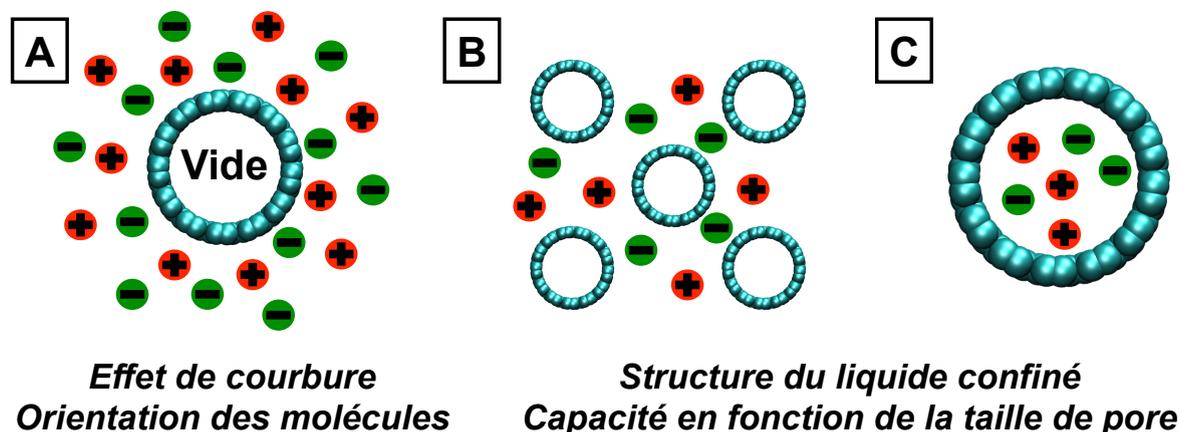


FIG. 2.10 – Schéma représentatif de quelques exemples de systèmes pouvant être simulés à l'aide de nanotubes de carbone. Les simulations avec des nanotubes éloignés et une adsorption externe au nanotube permet d'étudier l'influence de la courbure sur la structure en couches et sur la capacité. Une distance réduite entre les nanotubes ou un petit diamètre de nanotube permet d'étudier l'influence de la taille de pore sur la capacité.

nexion observée expérimentalement entre les pores ne sont prises en compte. De plus, aucune explication n'est fournie quant à l'origine de l'augmentation de capacité.

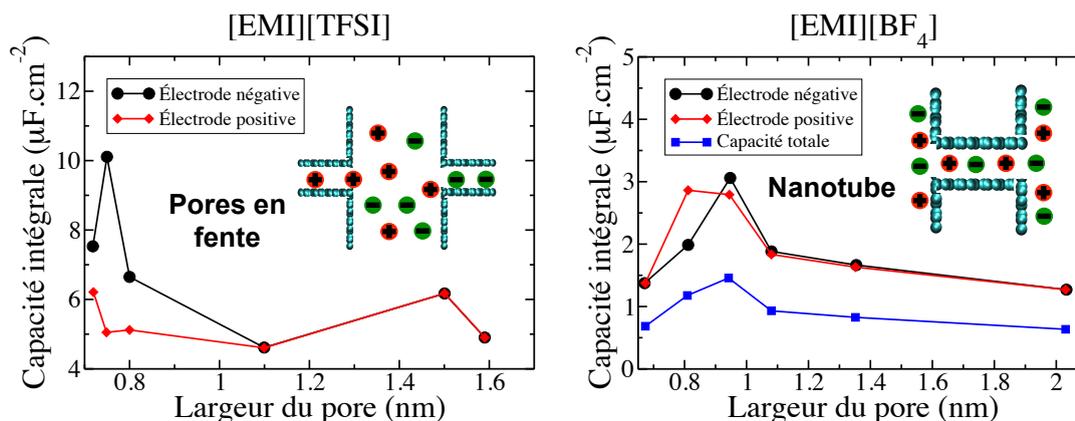


FIG. 2.11 – Variation de la capacité en fonction de la taille de pore obtenue par dynamique moléculaire avec des électrodes de type pore en fente (données extraites de [139]) et une électrode de type nanotube de carbone (données extraites de [149]). Les deux types d'électrode reproduisent qualitativement l'augmentation de capacité pour les pores de taille inférieure au nanomètre.

Surfaces rugueuses

Les travaux décrits jusqu'à présent traitent la porosité de la matière active en incluant un seul pore dans la boîte de simulation et ne prennent pas en compte l'éventuelle rugosité des surfaces. D'autres études de l'interface électrode/électrolyte dans les supercondensateurs concernent des surfaces régulières avec de multiples pores ou une surface rugueuse [121, 150]. La figure 2.12 montre les structures d'électrodes utilisées dans ce cas. Les résultats de ces si-

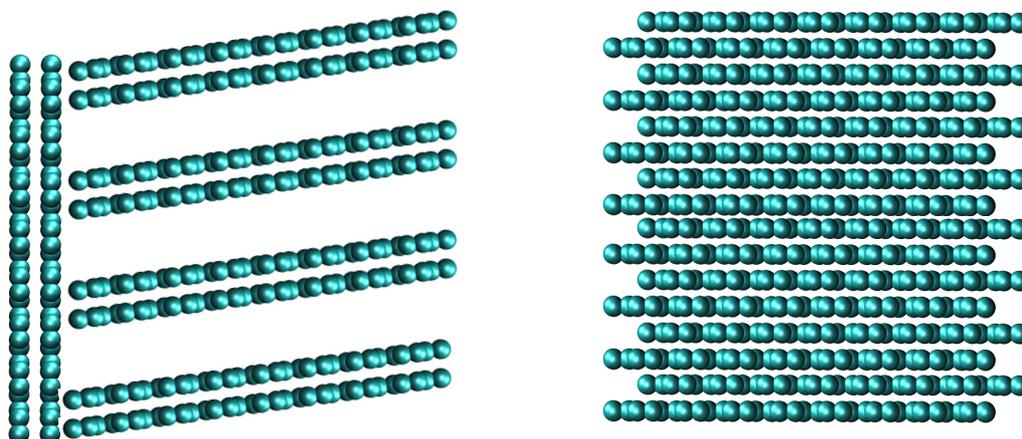


FIG. 2.12 – Schéma représentatif de quelques exemples d'électrodes possédant une structure régulière rugueuse.

mulations indiquent que la capacité de l'interface électrode/électrolyte est plus élevée dans le cas des électrodes rugueuses que dans le cas des électrodes planes sur toute la plage de potentiels étudiée. Ceci suggère que la prise en compte d'un certain degré de désordre et de rugosité, présents naturellement dans les systèmes réels est un élément nécessaire pour se rapprocher d'une structure réaliste.

2.3.2 Structures complexes hétérogènes

Toutes les structures présentées jusqu'ici sont des structures régulières et ordonnées. Ces structures d'électrodes sont intéressantes car elles sont i) faciles à générer suivant des considérations géométriques et ii) faciles à caractériser. Ainsi, il est aisé de faire varier un unique paramètre, par exemple la distance entre les électrodes, et d'observer comment la variation de ce paramètre affecte la capacité de l'interface électrode/électrolyte. En revanche, ces structures ne sont en aucun cas une reproduction fidèle et réaliste des électrodes expérimentales de type carbone nanoporeux (carbone activé ou CDC).

Une tentative de création de structure complexe a été proposée par Soolo *et al.* [151]. Des "flocons" de carbone de différentes courbures ont été générés et placés aléatoirement dans une boîte. La structure d'électrode obtenue est reproduite dans la figure 2.13. Cette structure représente l'électrode de façon beaucoup plus réaliste que les structures précédentes car, d'une part, la structure résultante est désordonnée, ce qui est le cas des structures nanoporeuses expérimentales des carbones activés et des CDC qui sont les structures donnant les meilleures

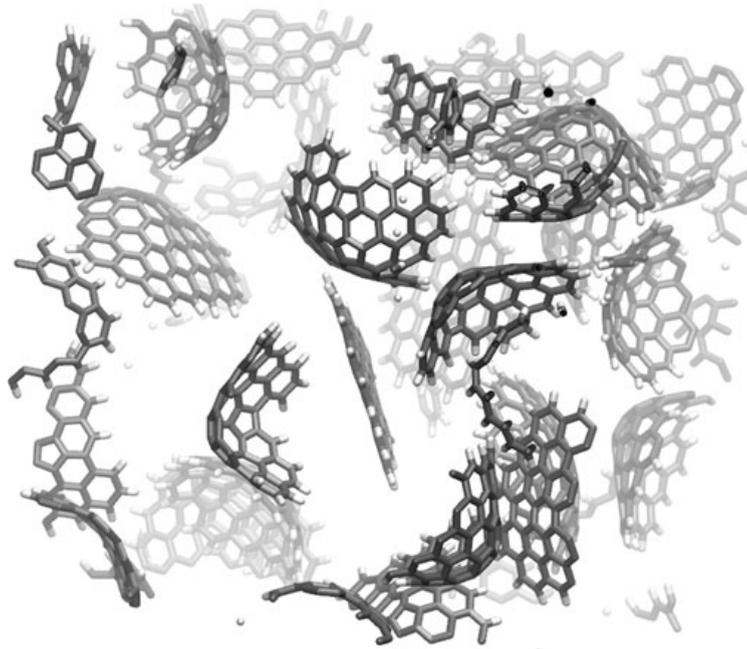


Fig. 2.13 – Soolo *et al.* ont obtenu une structure hétérogène en utilisant des “flocons” de carbone disposés aléatoirement dans l’espace (figure extraite de [151]).

capacités (voir les expériences de diffraction des rayons X [28, 32]) ; et d’autre part, l’interconnexion entre les pores est représentée. Soolo *et al.* utilisent ce type de structure pour étudier l’organisation des ions du liquide ionique [BMI][BF₄] dans une électrode nanoporeuse complexe ainsi que leur diffusion au sein de la porosité. Le principal inconvénient de cette structure est le vide existant entre les “flocons”. Ce vide n’est probablement pas réaliste car, d’une part, il limiterait de manière drastique la conduction électronique dans le matériau, et d’autre part, la structure ne serait pas stable mécaniquement. Pour l’étude que nous souhaitons effectuer, ce modèle n’est pas adapté car nous voulons prendre en compte la conduction électronique.

Les deux autres tentatives de modélisation des carbones poreux proviennent de l’équipe de Keith Gubbins. Dans un premier temps, un modèle de carbone activé a été obtenu grâce à une simulation de type Monte Carlo inverse hybride [152]. Cette technique de simulation inclut à la fois des contraintes expérimentales et énergétiques. Un potentiel approximatif représente les interactions carbone-carbone et une minimisation de l’écart entre les fonctions de distribution radiale expérimentales et simulées est réalisée pour déterminer une structure carbonée représentative de la structure expérimentale. Cette méthode a permis de générer une structure modèle désordonnée pour un type de carbone activé. Cette structure permet de se faire une idée plus précise de la morphologie effective du carbone. En revanche, la polydispersité existant pour les carbones activés et le manque de structures complémentaires pour d’autres tailles de pores moyennes restreindrait rapidement les simulations.

Plus récemment, Palmer *et al.* ont proposé une méthode très intéressante pour générer des structures de carbone proches des CDC expérimentaux [153]. Cette méthode repose sur des simulations de dynamique moléculaire avec trempe. Dans le cas exposé ici, le principe est le

suivant : les atomes de carbone sont représentés par un potentiel réactif, modèle qui permet de rompre/créer des liaisons au cours de simulations de dynamique moléculaire classique. Le carbone est chauffé jusqu'à l'état liquide puis subit une trempe. Après la trempe, la coordination des atomes de carbone est analysée et tous les atomes ayant un nombre de coordination égal à zéro sont retirés de la structure, créant ainsi une porosité.

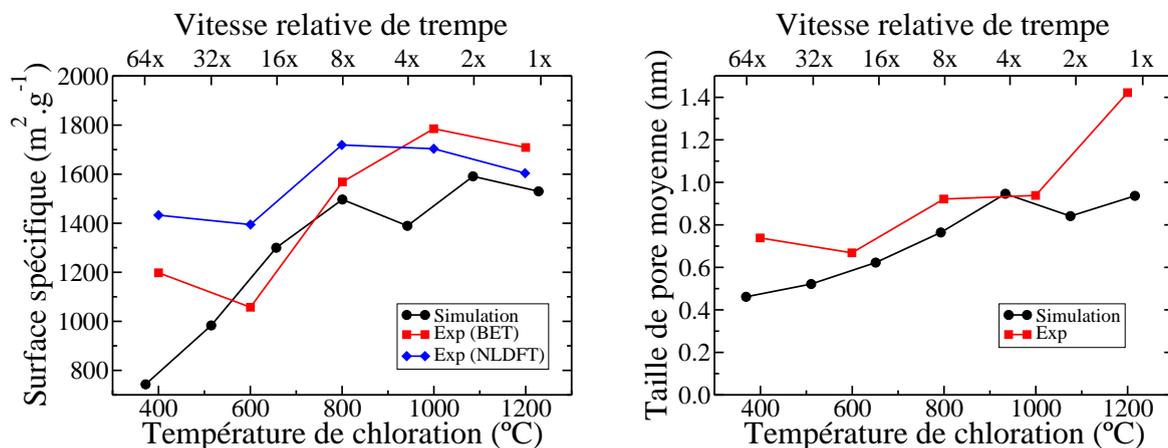


Fig. 2.14 – Variation de la surface spécifique et de la taille de pore moyenne pour les CDC expérimentaux [28] et les CDC générés par dynamique moléculaire avec trempe [153]. Ces données et en particulier la proposition d'équivalence entre la vitesse de trempe relative et la température de chloration expérimentale sont issues de [153]. Ces structures poreuses apparaissent comme de bons modèles pour étudier à la fois l'influence du confinement et la variation de la capacité avec la taille de pore.

En fonction de la vitesse de trempe appliquée au système, la porosité obtenue varie. Palmer *et al.* ont caractérisé les différentes porosités générées et montré que i) les distributions de la taille des pores, les surfaces spécifiques et les nombres de coordination sont proches des valeurs expérimentales observées pour le CDC, et ii) une corrélation peut être établie entre la vitesse de trempe et la taille de pore. Ces structures complexes désordonnées semblent donc réalistes, d'après la comparaison entre les caractérisations expérimentales et simulées, et permettent d'envisager une étude de la variation de la capacité en fonction de la taille de pore. C'est avec ce type de structure que nous avons décidé de travailler et de construire nos supercondensateurs modèles.

En résumé de cette partie, nous avons choisi de travailler avec d'une part, des électrodes planes de structure graphitique pour le système de référence qui correspondra à un liquide non confiné, et d'autre part, des électrodes de porosité complexe pour représenter les CDC. Dans les deux cas, les atomes de carbone seront fixes. Ceci peut sembler être une approximation excessive, cependant, des expériences de dilatométrie électrochimique *in situ* ont montré que la variation de volume est inférieure à 2 % lors de l'adsorption des ions [154]. Il semble donc que la structure soit peut modifiée au moment des charges/décharges.

2.4 Polarisation des électrodes

Dans la majorité des simulations évoquées précédemment et indépendamment de la structure d'électrode choisie, les charges portées par les électrodes sont considérées constantes au cours de la simulation et le plus souvent, réparties de façon homogène sur la surface de l'électrode [111, 112, 117, 127, 133, 136, 149, 151, 155, 156]. Ceci n'est pas conforme à la réalité expérimentale : des études montrent en effet que les CDC synthétisés à une température supérieure à 1000°C ont une conductivité électronique de nature métallique [157]. D'autre part, lors d'une expérience électrochimique, une différence de potentiel est appliquée aux bornes du supercondensateur et la charge locale, qui fluctue au cours du temps, dépend à la fois du potentiel imposé et des molécules avoisinant la surface.

2.4.1 Modèle de polarisation et implémentation

Il existe plusieurs manières d'inclure la polarisation dans les simulations de dynamique moléculaire classique. Dans tous les cas, l'introduction de la polarisation induit un coût de calcul supplémentaire. Cependant, dans des systèmes tels que les supercondensateurs, où les interactions électrostatiques et la conduction électronique jouent un rôle crucial pour la détermination des propriétés, il apparaît essentiel de représenter cette polarisation. La polarisation des atomes, ions ou molécules est l'aptitude du nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Dans le cas des électrodes, nous désignons par polarisation la capacité du matériau à conduire le courant, c'est-à-dire la redistribution des charges sur les différents atomes constituant le solide sous l'effet d'un champ électrique. Pour prendre en compte la polarisation des atomes, ions ou molécules, plusieurs modèles existent. Une première option consiste à attribuer aux atomes un dipôle ponctuel. Les dipôles sont alors considérés comme des degrés de liberté supplémentaires déterminés à chaque pas de temps par une procédure de minimisation de l'énergie totale de polarisation [83]. Une deuxième option consiste à attribuer à chaque atome polarisable un oscillateur de Drude [158], c'est-à-dire que chaque atome/ion porte deux charges ponctuelles séparées par un ressort [159]. Une variante de ce modèle est de considérer une "tige" rigide d'une certaine longueur à la place du ressort. La rotation de la tige permet de modéliser la polarisation. Cette deuxième approche a été employée avec succès pour modéliser l'interface entre un liquide ionique et une surface métallique afin d'étudier la stabilisation de nanoparticules métalliques en milieu liquide ionique [160, 161], les propriétés de friction de ces liquides [162] ou encore la structure du liquide à l'interface [163].

La principale limitation des deux approches décrites jusqu'ici est l'application effective d'une différence de potentiel entre les électrodes. Pour les simulations de dynamique moléculaire classique, Siepmann et Sprik [164] ont introduit une méthode qui permet de traiter les charges atomiques de l'électrode comme des degrés de liberté supplémentaires. C'est-à-dire que la polarisation n'est pas représentée par l'affectation d'un dipôle aux atomes mais par la fluctuation de la charge qu'ils portent. Les charges évoluent suivant une dynamique de Car-Parrinello afin de maintenir le potentiel d'électrode proche d'une valeur cible. Ce modèle a été adapté par Reed *et al.* [113] au cas des dynamiques de type Born-Oppenheimer pour lesquelles il est considéré que les degrés de liberté électroniques relaxent instantanément relativement au mouvement des ions/molécules.

En pratique, les charges de l'électrode sont représentées par des densités de charge gaussiennes centrées sur les atomes. Elles sont calculées à chaque pas de temps en minimisant l'expression :

$$U = \sum_i q_i(t) \left[\frac{\Psi_i(\{q_j\})}{2} + \frac{q_i(t)\kappa}{\sqrt{2\pi}} - \Psi^0 \right] \quad (2.17)$$

où q_i est la charge portée par l'atome i , κ est la largeur des distributions gaussiennes, $\Psi_i(\{q_j\})$ est le potentiel à la position i dû à tous les autres atomes et aux ions ; le second terme provient de l'interaction de la gaussienne avec elle-même et Ψ^0 est le potentiel appliqué. A chaque pas de simulation, il convient de déterminer toutes les charges de manière auto-cohérente en minimisant l'équation 2.17, ce qui est réalisé à l'aide de la méthode des gradients conjugués. Cette méthodologie a été appliquée avec succès à un certain nombre d'interfaces électrodes/électrolytes [113–116, 121, 134, 135, 150, 165]. Comparativement à d'autres méthodes plus rapides [166], cette technique présente l'avantage d'être directement applicable au cas des électrodes non planes et irrégulières.

2.4.2 Accélération du calcul

L'obtention des charges atomiques à chaque pas de temps peut être effectuée avec une simple méthode des gradients conjugués. Cependant, pour nos systèmes modèles, la procédure de convergence permettant d'accéder à ces charges est l'étape limitante des calculs. Ainsi, toute accélération de cette étape aura un effet direct sur le temps de calcul. Pour des modèles de molécules polarisables, Kolafa *et al.* [167] proposent de calculer les dipôles au pas de temps $t + \delta t$ à partir des dipôles au temps t suivant une expansion polynômiale. La méthode s'effectue en deux temps : une étape de prédiction suivie d'une étape de correction.

Nous avons implémenté une technique similaire dans notre programme de dynamique moléculaire pour la prédiction des charges au temps $t + \delta t$ à partir des charges au temps t . Dans notre cas, le calcul se fait en deux étapes : une première étape de prédiction des charges et une deuxième étape de convergence des charges suivant la méthode des gradients conjugués. Les charges au temps $t + \delta t$ sont prédites à partir des charges aux six derniers pas de temps suivant [167, 168] :

$$\begin{aligned} q'_i(t + \delta t) = & \frac{22}{7} \times q_i(t) - \frac{55}{14} \times q_i(t - \delta t) + \frac{55}{21} \times q_i(t - 2\delta t) \\ & - \frac{22}{21} \times q_i(t - 3\delta t) + \frac{5}{21} \times q_i(t - 4\delta t) - \frac{1}{42} \times q_i(t - 5\delta t) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Le fait de précéder la procédure de convergence d'une étape de prédiction permet d'accélérer le calcul d'un facteur 2.

En dépit de cette amélioration, le grand nombre d'atomes polarisables rend les simulations longues et difficiles à mener sur des ordinateurs de laboratoire. La plupart des calculs sont menées sur des supercalculateurs. Il est alors important d'améliorer les performances du programme pour les calculs sur un grand nombre de processeurs. Au cours de cette thèse, un travail a été mené en ce sens ; ceci est décrit en annexe.

2.4.3 Importance de la polarisabilité de l'électrode

Avant d'expliquer la stratégie adoptée pour étudier les effets du confinement et de la solvata-tion sur les performances électrochimiques des supercondensateurs, nous souhaitons insister sur l'importance de modéliser les électrodes de manière polarisable. La première chose que nous constatons au cours des simulations est l'inhomogénéité des charges sur la surface de l'électrode en contact avec le liquide. La figure 2.15 représente les charges atomiques instantanées d'une électrode de carbone de structure graphitique en contact avec le liquide ionique [BMI][PF₆]. Sur

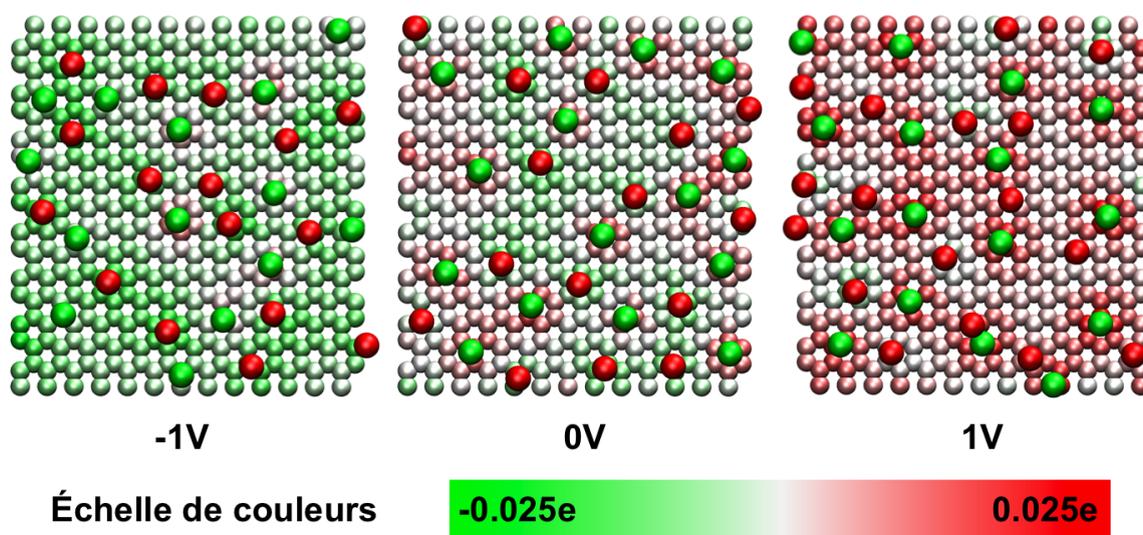


FIG. 2.15 – Configurations extraites de simulations du liquide ionique [BMI][PF₆] en contact avec des électrodes de graphite pour des différences de potentiel de 0 V et 2 V. Les atomes de l'électrode sont colorés d'après la charge qu'ils portent. Les sphères désignent l'emplacement des centres de masse des cations (en rouge) et des anions (en vert) adsorbés à la surface de l'électrode (seule la première couche d'ions est montrée). La charge portée par chaque atome de carbone dépend à la fois du potentiel appliqué et des ions qui lui sont proches.

cette figure, nous voyons nettement que les charges ne sont pas distribuées de façon homogène à la surface de l'électrode. La charge portée par un atome d'électrode dépend à la fois de la différence de potentiel imposée et de l'électrolyte présent à proximité. Ainsi, chaque charge élevée positive (respectivement négative) est observée à proximité d'un anion (respectivement d'un cation). La prise en compte de la polarisabilité modifie donc la représentation des interactions électrostatiques à l'interface carbone/électrolyte.

L'introduction de la polarisabilité a potentiellement des conséquences sur la structure du liquide à l'interface avec l'électrode. Par ailleurs, l'effet sur les processus dynamiques est très marqué comme nous allons le montrer ici. Un moyen d'étudier la dynamique de charge d'un supercondensateur est de partir d'une configuration initiale correspondant à un potentiel nul et d'appliquer instantanément une différence de potentiel non nulle aux bornes du supercondensateur. La réponse du système à cette perturbation apporte de nombreuses informations. Pour montrer l'importance de la polarisabilité, nous avons effectué deux simulations à partir d'une configuration initiale correspondant à un potentiel nul (cf. figure 2.16). À partir de cette confi-

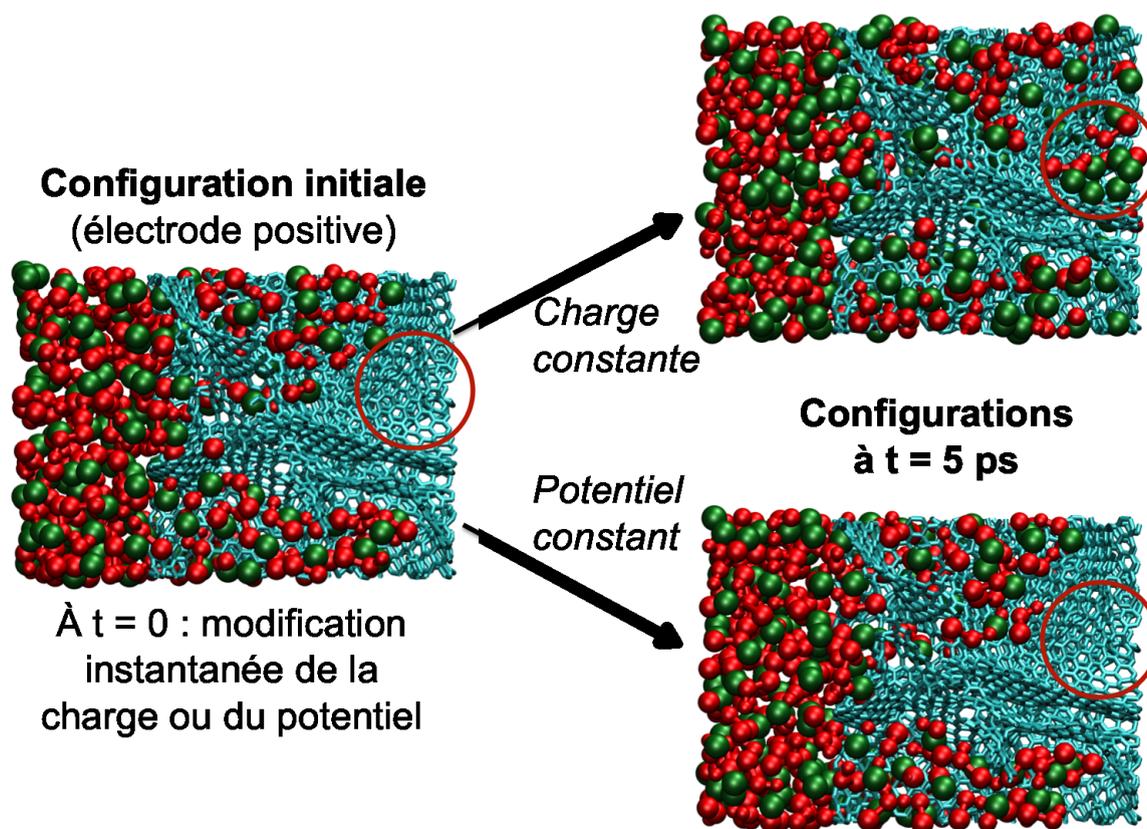


FIG. 2.16 – Illustration de la différence observée pour les processus dynamiques pour des simulations à charge constante ou à potentiel constant. Le système étudié ici est le liquide ionique [BMI][PF₆] en contact avec des électrodes poreuses complexes. L’application instantanée d’une charge constante induit une dynamique non physique.

guration initiale, nous menons deux simulations :

- l’une à potentiel constant avec une différence de potentiel de 1 V entre les deux électrodes ;
- l’autre à charge constante avec une charge atomique de 0,01 e, c’est-à-dire en négligeant la polarisabilité des électrodes.

Ces simulations ont été réalisées au laboratoire PECSA par Clarisse Péan. Il est à noter que la charge constante a été choisie telle que la différence de potentiel, reconstruite à partir de la densité de charge, soit égale à 1 V pour une simulation à l’équilibre. Sur la figure 2.16, nous notons qu’au bout de 5 ps, la “poche” (cerclée de rouge) vide dans la configuration initiale est remplie dans le cas de la simulation à charge constante et encore vide dans le cas de la simulation à potentiel constant. Ceci suggère que l’utilisation de charges constantes accélère la dynamique du système. D’autre part, une augmentation de température, due à l’effet Joule, est observée au cours des simulations. Pour la simulation à potentiel constant, le gradient de température est cohérent avec une simple estimation basée sur la loi d’Ohm (voir les détails en annexe). En revanche, pour la simulation à charge constante, la température atteint 25 000 K en 1 ps, ce qui n’est absolument pas réaliste. Ce type de simulation ne doit donc pas être utilisé pour étudier les phénomènes dynamiques. En revanche, il est envisageable d’imposer une charge constante au

système pour accéder à une configuration proche de l'équilibre ; la détermination des propriétés est ensuite réalisée à potentiel constant.

2.5 Supercondensateurs modélisés et stratégie d'exploitation

Nous avons décrit dans ce chapitre les outils que nous allons utiliser pour construire nos supercondensateurs modèles. Au cours de cette thèse, nous allons étudier en particulier quatre types de systèmes. Ces supercondensateurs modèles sont représentés dans la figure 2.17. Le premier cas nous servira de référence, il s'agit d'un système comportant deux électrodes de structure graphitique séparées par un liquide ionique pur ([BMI][PF₆]). L'ajout d'un solvant,

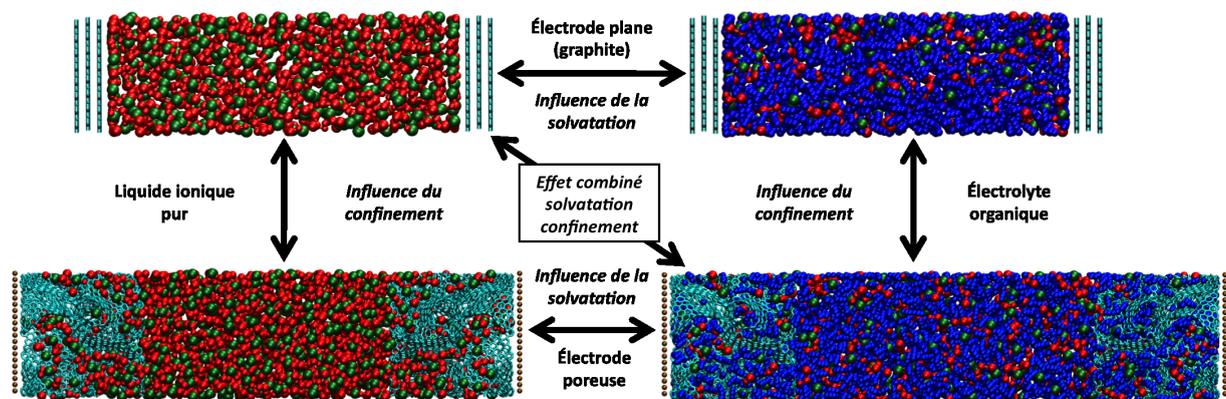


FIG. 2.17 – Principaux systèmes modélisés au cours de la thèse. La comparaison des résultats obtenus pour les différents systèmes donne des informations sur les effets du confinement et de la solvation dans les supercondensateurs. La représentation est telle que : les anions sont en vert, les cations sont en rouge, les molécules d'acétonitrile sont en bleu foncé, les atomes de carbone des électrodes sont en bleu clair et les atomes neutres (empêchant la sortie des ions dans la direction z) sont en marron.

l'acétonitrile, nous permettra d'étudier l'effet de la solvation sur la structure et la capacité de l'interface entre un électrolyte et une électrode plane. Les électrolytes organiques considérés sont des solutions à 1,5 M. Pour analyser l'effet du confinement, nous allons comparer le système de référence avec un système comportant deux électrodes poreuses complexes et le même électrolyte. La structure d'électrode choisie pour cette étude est la structure obtenue par Palmer *et al.* [153] avec la vitesse de trempe la plus faible (notée "1x" dans l'article cité) qui correspond à un carbone synthétisé à 1200°C. Ce carbone sera donc noté CDC-1200 dans la suite. L'ajout d'acétonitrile dans l'électrolyte nous permettra d'observer les effets combinés du confinement et de la solvation sur les propriétés des supercondensateurs. L'influence de la nature des ions sera aussi examinée par modification de la nature de l'électrolyte. Enfin, l'impact de la morphologie du carbone sur les performances électrochimiques sera évoqué grâce à la comparaison des simulations du liquide ionique [BMI][PF₆] en contact avec deux CDC différents (CDC-1200 et CDC-950).

Paramètres des simulations

Nous allons donner ici les paramètres généraux des simulations de dynamique moléculaire menées au cours de cette thèse. Les modifications ponctuelles de ces paramètres pour des applications particulières seront mentionnées dans les chapitres concernés. Le tableau 2.6 rassemble les grandeurs caractérisant la boîte de simulation pour les différents systèmes. Pour l'ensemble des systèmes, les simulations sont menées dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Nosé-Hoover [75] de constante de temps égale à 10 ps. La longueur L_z des différentes boîtes de simulation est choisie pour que la densité au centre de la boîte soit égale à la densité expérimentale du liquide. Les températures de simulation sont égales respectivement à 400 K et 298 K pour les liquides ioniques purs et les électrolytes organiques.

Système	L_x (nm)	L_y (nm)	L_z (nm)	N_C	N_{ions}	N_{ACN}
[BMI][PF ₆]/graphite	3,22	3,44	12,32	1248	320	–
[BMI][BF ₄]/graphite	3,22	3,44	11,26	1248	320	–
[EMI][BF ₄]/graphite	3,22	3,44	9,68	1248	320	–
ACN-[BMI][PF ₆]/graphite	3,22	3,44	12,27	1248	96	896
ACN-[BMI][BF ₄]/graphite	3,22	3,44	11,89	1248	96	896
[BMI][PF ₆]/CDC-1200	4,37	4,37	18,64	3649	600	–
[BMI][PF ₆]/CDC-950	4,36	4,36	18,64	3276	600	–
ACN-[BMI][PF ₆]/CDC-1200	4,37	4,37	19,44	3649	230	2146

TAB. 2.6 – Caractéristiques des boîtes de simulation pour les différents systèmes étudiés au cours de cette thèse : L_x , L_y et L_z sont les longueurs de la boîte orthorhombique, N_C est le nombre de carbones dans une électrode, N_{ions} est le nombre de paires d'ions, N_{ACN} est le nombre de molécules d'acétonitrile pour les électrolytes organiques.

L'emploi d'un modèle gros grains nous permet d'utiliser un pas de temps de 2 fs pour l'ensemble des simulations. Nous avons adopté des conditions aux limites périodiques en deux dimensions : le système est répliqué dans les directions x et y (parallèles à l'électrode) mais non répliqué dans la direction z . Pour les interactions à courte portée, un rayon de coupure égal à la moitié de la plus petite longueur de boîte est utilisé. Pour les interactions électrostatiques, une sommation d'Ewald adaptée aux conditions périodiques en deux dimensions est réalisée [113, 169]. Pour les simulations comportant des carbones poreux, des murs constitués d'atomes neutres sont placés aux extrémités de la boîte (en $z = 0$ et $z = L_z$) pour que les molécules ne puissent pas quitter la boîte de simulation.

La différence de potentiel $\Delta\Psi$ entre les deux électrodes est toujours appliquée telle que l'électrode positive (placée du côté des petits z) soit maintenue à un potentiel Ψ^+ et l'électrode négative (placée du côté des z élevés) soit maintenue à un potentiel Ψ^- avec :

$$\Psi^+ = -\Psi^- = \frac{\Delta\Psi}{2} \quad (2.19)$$

Dans le cas des simulations de type électrolyte/graphite, l'accroissement du potentiel se fait de manière progressive. Chaque changement de potentiel se fait à partir d'une configuration

issue d'un potentiel proche (par exemple pour $\Delta\Psi = 3$ V, la configuration initiale est issue d'une simulation avec $\Delta\Psi = 2,5$ V). Ceci permet de limiter la durée de la phase d'équilibration à 200 ps par potentiel. La durée de la phase de production est ensuite de 1 ns. Dans ce cas, l'équilibration et la production sont effectuées à potentiel constant. Pour les carbones poreux, les équilibrations sont réalisées à charge constante et durent environ 1 ns. Nous vérifions en particulier que le nombre d'ions dans les électrodes est constant à la fin des équilibrations. Ensuite une phase de production de 1 ns à charge constante est menée. Des configurations sont extraites toutes les 100 ps de cette simulation et servent de point de départ pour 10 simulations de 10 ps à potentiel constant. Ces 10 dernières simulations constituent la vraie phase de production.

2.6 Conclusion

En guise de conclusion, nous pouvons rappeler les caractéristiques originales de notre travail. Premièrement, nous utilisons un modèle gros grains non polarisable pour représenter l'électrolyte. Le champ de force sélectionné, en partie développé au cours de cette thèse, n'avait jamais été utilisé pour modéliser des interfaces électrode/électrolyte. Deuxièmement, nous employons des structures complexes pour représenter les électrodes poreuses. Celles-ci ont été obtenues par Palmer *et al.* grâce à l'utilisation ingénieuse de simulations de dynamique moléculaire avec trempe. Enfin, nous incluons la conduction électronique au sein du carbone en modélisant les électrodes comme des entités polarisables.

Chapitre 3

Structure du liquide à l'interface électrode/électrolyte

Sommaire

3.1 Densités ioniques	72
3.2 Interface entre un liquide ionique pur et une électrode de graphite	74
3.2.1 Structuration en couches neutres pour une différence de potentiel nulle	74
3.2.2 Alternance anions/cations pour une différence de potentiel non nulle .	75
3.3 Interface entre un électrolyte organique et une électrode de graphite : effet de la solvation	76
3.3.1 Densités ioniques/moléculaires et structure à l'interface	76
3.3.2 Profils d'énergie libre	78
3.4 Interface entre un liquide ionique pur et une électrode poreuse : effet du confinement	79
3.4.1 Effet du confinement pour une différence de potentiel nulle	79
3.4.2 Effet du confinement pour une différence de potentiel non nulle	80
3.5 Interface entre un électrolyte organique et une électrode poreuse : effets combinés du solvant et du confinement	81
3.6 Effet de surécrantage et capacité	82
3.6.1 Description de l'effet de surécrantage	82
3.6.2 Surécrantage et solvation	83
3.6.3 Surécrantage et confinement	84
3.7 Conclusion	85

L'étude de l'organisation du liquide à l'interface électrode/électrolyte apparaît comme une étape essentielle dans la compréhension des propriétés des supercondensateurs. En particulier, la structure de la double couche électrochimique a un impact direct sur la capacité du système. Ce chapitre présente les travaux effectués pour analyser la structure du liquide à l'interface avec les électrodes de carbone, via l'analyse des profils de densités ioniques, qui permettent de comprendre en partie les phénomènes moléculaires survenant lors de l'application d'une différence de potentiel. L'accent est d'abord mis sur l'organisation d'un liquide ionique pur

à l'interface avec une électrode de graphite. Ce système, largement étudié dans la littérature, servira de référence pour analyser les effets de la solvation et du confinement sur la double couche électrochimique.

3.1 Densités ioniques

La densité ionique est définie comme le nombre moyen de molécules présentes dans un volume donné. Pour un système homogène, la densité ionique ne dépend pas des variables d'espace, elle est identique en tout point du système considéré. C'est ce que l'on observera par exemple pour des simulations de liquides sans interface (bulk). Dans le cas des électrodes de graphite telles qu'étudiées ici, l'homogénéité dans les directions parallèles au plan de l'électrode (x et y) est conservée mais une hétérogénéité est créée dans la direction perpendiculaire au plan de l'électrode (z). Il est alors utile d'examiner les hétérogénéités de la densité ionique dans la direction z . Dans ces conditions, il suffit de diviser la boîte de simulation en secteurs le long de la direction d'intérêt. Le volume de chaque secteur est connu et égal au produit de la surface du graphite par la largeur du secteur. Cette situation est illustrée sur la figure 3.1.

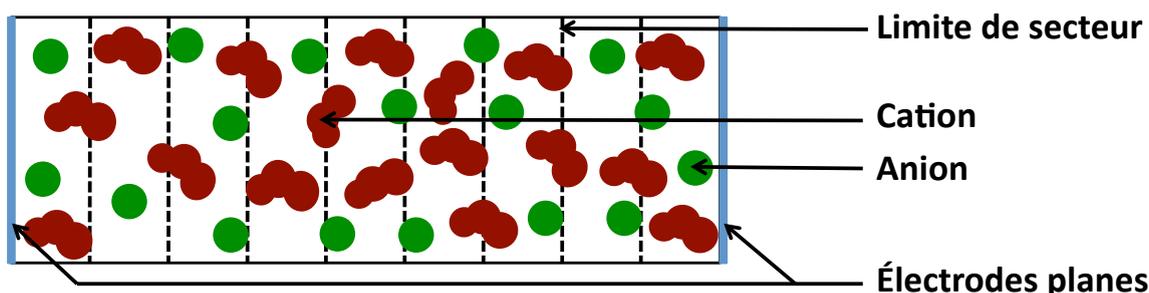


FIG. 3.1 – Illustration du calcul de la densité ionique dans le cas d'un liquide ionique placé entre des électrodes planes. La boîte de simulation est divisée en secteurs de largeur égale et le nombre moyen d'ions est évalué dans chaque zone.

Lorsque l'électrode étudiée est un carbone poreux, le calcul de la densité ionique revêt un caractère beaucoup plus complexe en raison de l'hétérogénéité existant dans les trois directions de l'espace au cœur de la porosité. La stratégie adoptée dans ce cas est de définir une surface locale à partir de laquelle on va pouvoir estimer une densité ionique locale. La surface accessible est définie comme la surface entre le volume accessible et le volume exclu. Ces volumes sont estimés géométriquement d'après la distance minimale entre une "sphère sonde" et les atomes de carbone de l'électrode. Il convient alors de choisir une taille de sphère appropriée au système étudié. Pour cette analyse, la taille de sonde adoptée est celle correspondant à un atome d'argon afin de se rapprocher des recherches expérimentales. En effet, la surface spécifique est couramment calculée à partir de la quantité d'argon ou de diazote adsorbée dans un matériau poreux suivant l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [37]. L'utilisation d'une sphère sonde permet de définir deux surfaces [170–173] : la surface de Connolly correspondant au contact entre les atomes de surface et la sphère sonde et la surface accessible correspondant au centre de la sphère sonde. Ceci est illustré sur la figure 3.2.

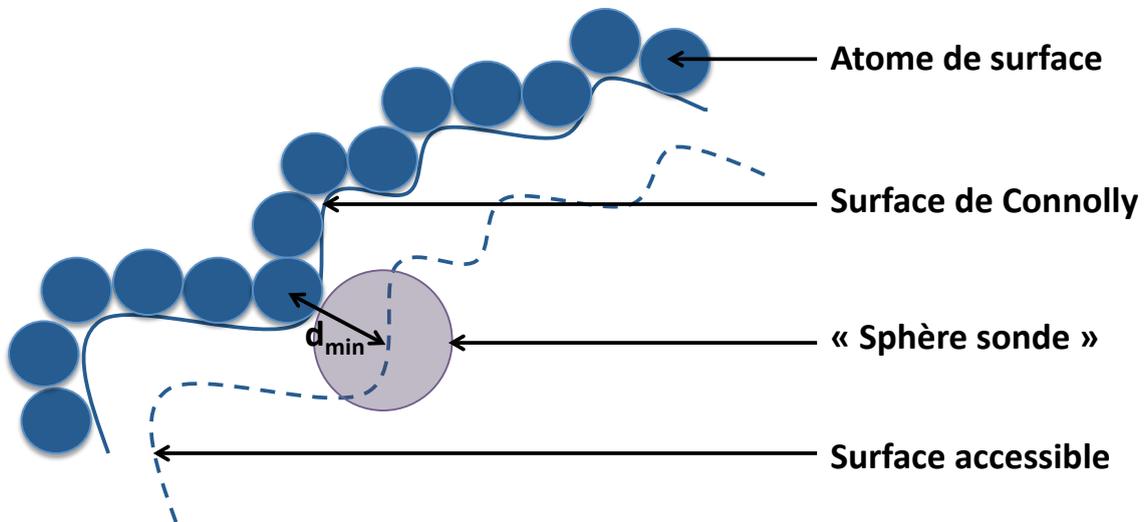


FIG. 3.2 – Définition de la surface accessible pour le calcul des densités ioniques dans le cas des carbones poreux.

En pratique, il s'agit de découper le volume contenant l'électrode en une grille de petits volumes élémentaires auxquels on attribue une valeur selon la fonction indicatrice suivante : $\chi(\mathbf{r}) = 1$ si l'élément de volume est accessible, et $\chi(\mathbf{r}) = 0$ sinon. Le volume accessible total est alors égal à :

$$V_{acc} = \int \chi(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (3.1)$$

La surface accessible est la région où le gradient $\nabla\chi$ est non nul et l'aire totale correspondante est :

$$S_{acc} = \int \|\nabla\chi(\mathbf{r})\| \, d\mathbf{r} \quad (3.2)$$

où $\|\nabla\chi\|$ est la norme de $\nabla\chi$. Le gradient est estimé numériquement par la méthode des éléments finis. Finalement, le vecteur unitaire local normal à la surface, qui est utilisé pour construire les profils de densités ioniques est donné par :

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla\chi(\mathbf{r})}{\|\nabla\chi(\mathbf{r})\|} \quad (3.3)$$

Cette méthode permet, d'une part, de connaître une estimation de la surface accessible, à ceci près qu'il n'y a pas de distinction entre les pores clos (non accessibles aux ions) et les pores ouverts, et, d'autre part, d'avoir les quantités nécessaires pour établir des profils de densités ioniques locales. Ces derniers sont tracés selon la normale à la surface locale. Un autre avantage de cette technique est qu'elle est applicable au graphite aussi bien qu'au carbone poreux et donc autorise une comparaison directe entre les deux types de structures.

3.2 Interface entre un liquide ionique pur et une électrode de graphite

Le premier système auquel nous nous sommes intéressés est constitué d'un liquide ionique pur, [BMI][PF₆], confiné entre des électrodes de graphite. Ce supercondensateur modèle a été soumis à plusieurs différences de potentiel et les trajectoires ont été analysées afin d'en extraire les densités ioniques.

3.2.1 Structuration en couches neutres pour une différence de potentiel nulle

En premier lieu, nous avons considéré le cas où une différence de potentiel nulle est appliquée aux bornes du condensateur. Les densités ioniques obtenues sont montrées sur la figure 3.3. À l'interface entre le liquide ionique et le graphite, une succession de pics de densités ioniques est observée. Ceux-ci sont situés à approximativement 0,5 nm, 1,0 nm et 1,5 nm des atomes de carbone et correspondent à une organisation en couches. Ce type de structuration moléculaire a été mis en évidence d'abord par simulation [112, 127, 128, 130, 174–176] puis expérimentalement [43, 45, 46, 48].

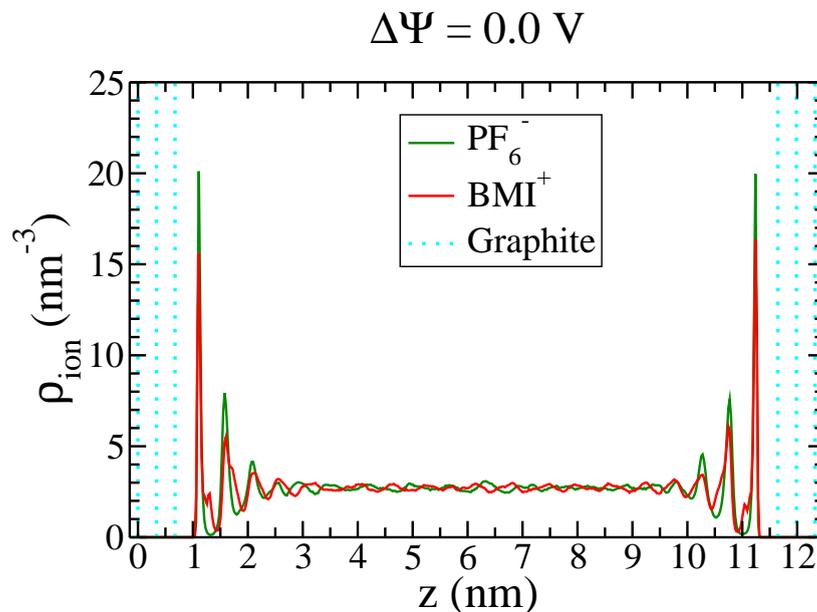


FIG. 3.3 – Densités ioniques pour les centres de masse des anions (PF_6^-) et des cations (BMI^+) dans le cas d'une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes. La position des feuillets de graphite est indiquée par des lignes en pointillés. Les profils de densités ioniques présentent des pics correspondant à une structuration en couches.

L'espace entre les couches de liquide prédit dans ce travail, et coïncidant avec un diamètre moléculaire, est en accord avec les résultats de Kislenco *et al.* [127, 128] et Feng *et al.* [144]

acquis par simulations moléculaires avec un modèle tout atome pour le liquide ionique. Ceci confirme que le modèle gros grains utilisé est adapté à l'étude des interfaces électrode/électrolyte. Au centre de la boîte de simulation, la densité atteint une valeur constante égale à la densité du bulk.

Dans la suite, nous emploierons souvent les termes de *première couche* et de *deuxième couche* pour désigner les ions adsorbés à l'électrode. La première couche désigne l'ensemble des ions qui sont situés entre le graphite et le premier minimum de la densité ionique. La deuxième couche désigne l'ensemble des ions qui sont situés entre le premier minimum et le deuxième minimum de la densité ionique.

3.2.2 Alternance anions/cations pour une différence de potentiel non nulle

Pour sonder l'effet de l'application d'un potentiel entre les bornes du supercondensateur, la différence de potentiel entre les deux électrodes est progressivement augmentée par paliers de 0,5 V jusqu'à 4 V. La différence de potentiel maximale a été choisie d'après les résultats expérimentaux de Lewandowski *et al.* et coïncide avec la fenêtre électrochimique de [BMI][PF₆]. La figure 3.4 donne les profils de densités ioniques pour $\Delta\Psi = 2$ V et $\Delta\Psi = 4$ V. La charge portée par chaque électrode induit un déplacement relatif des couches de cations et d'anions.

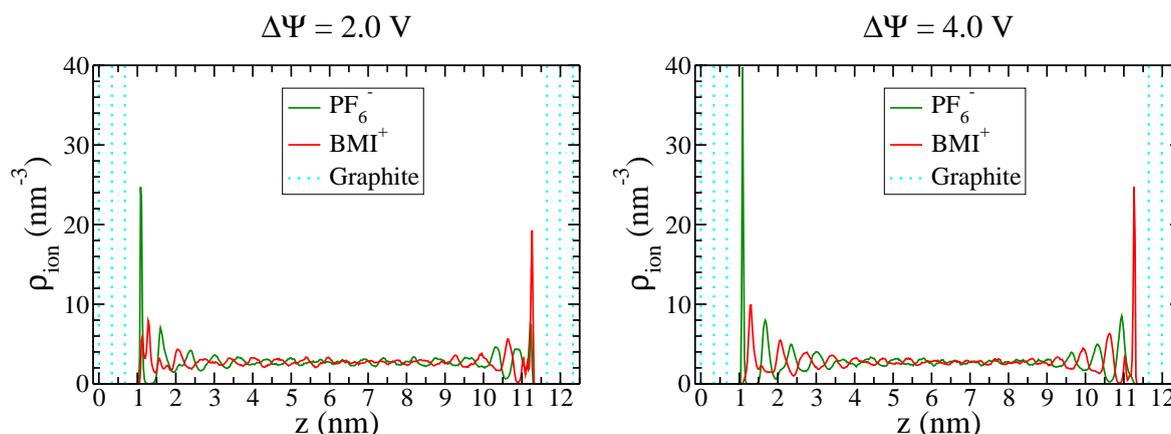


FIG. 3.4 – Densités ioniques pour les centres de masse des anions (PF₆⁻) et des cations (BMI⁺) pour une différence de potentiel non nulle entre les deux électrodes. La position des feuillets de graphite est indiquée par des lignes en pointillés. Les profils de densités ioniques présentent des pics correspondant à une structuration en couches, la charge portée par chaque électrode induit un déplacement relatif des couches de cations et d'anions.

Plus la charge est importante, plus les couches de charge opposée ont tendance à être distinctes et alternées. En effet, à 2 V, il reste encore des co-ions présents dans la première couche de liquide à proximité de l'électrode ; à 4 V, la structure en couches alternées est plus marquée. Cette alternance anions/cations a aussi pu être constatée expérimentalement [43, 45, 46, 51]. La hauteur des pics de densités ioniques décroît progressivement jusqu'à rejoindre la densité du bulk. La zone de polarisation de l'électrolyte s'étend sur plusieurs nanomètres. Il est à noter que

les profils de densités pour l'électrode positive et l'électrode négative ne sont pas symétriques, ce qui est cohérent avec l'asymétrie entre les ions. En effet, malgré la simplicité du modèle utilisé, les anions et les cations n'ont ni la même géométrie, ni la même distribution des charges ; il en découle une organisation différente à l'interface selon la charge portée par l'électrode.

3.3 Interface entre un électrolyte organique et une électrode de graphite : effet de la solvation

L'étude de la structure du liquide ionique [BMI][PF₆] à l'interface avec une électrode de graphite a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. Pour une différence de potentiel nulle, le liquide se structure en couches neutres espacées d'un diamètre moléculaire. Lorsque les électrodes sont progressivement chargées, les couches se polarisent et forment une alternance de couches positives et négatives, la zone d'existence de cette polarisation pouvant atteindre plusieurs nanomètres. Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la présence de solvant sur la structure de l'interface.

3.3.1 Densités ioniques/moléculaires et structure à l'interface

L'électrolyte organique choisi pour examiner l'effet de la solvation sur la structure à l'interface est une solution à 1,5 M de [BMI][PF₆] dans l'acétonitrile. Ce solvant a été sélectionné car il est l'un des solvants les plus utilisés dans les études expérimentales sur les supercondensateurs. Les densités ioniques et moléculaires calculées pour le liquide ionique pur et l'électrolyte organique sont fournies dans la figure 3.5. Les quantités estimées sont normalisées par la densité du bulk pour faciliter la comparaison entre les différents électrolytes.

Le premier constat que l'on peut faire est que la structuration en couches à l'interface, attestée par la présence de pics de densités, existe dans les deux types d'électrolytes. Cette organisation à proximité de la surface de graphite est la conséquence de la taille des molécules d'une part et des interactions et corrélations existant entre les différentes espèces d'autre part. Cette caractéristique de l'interface ne peut donc pas être mise en évidence par les théories de champ moyen parfois utilisées pour décrire les supercondensateurs [64].

Lors de l'application d'une différence de potentiel non nulle entre les deux électrodes, les deux systèmes voient les couches se polariser. Le tracé des densités pour $\Delta\Psi = 2$ V permet de mettre en évidence un impact important du solvant : la région du liquide affectée par les oscillations de densités est largement réduite dans le cas de l'électrolyte organique par rapport au liquide ionique pur. Dans le cas de [BMI][PF₆] pur, pour $\Delta\Psi = 2$ V, la zone de perturbation à l'interface s'étend sur 2 nm environ alors qu'elle est restreinte à 1 nm pour ACN-[BMI][PF₆]. Cet effet est le résultat de la diminution des corrélations entre ions lors de l'ajout d'un solvant. La présence de molécules d'acétonitrile entraîne une diminution du nombre de charges dans le liquide et un écrantage de celles-ci. Ainsi, les interactions électrostatiques sont atténuées par rapport au cas du liquide ionique pur et les corrélations entre les ions diminuent.

Il apparaît sur la figure 3.5 que la position des pics de densités anioniques et cationiques les plus proches de l'électrode n'est pas modifiée par l'addition de solvant dans le système. Ceci montre qu'il existe des ions adsorbés à l'électrode, en contact direct avec celle-ci. De plus,

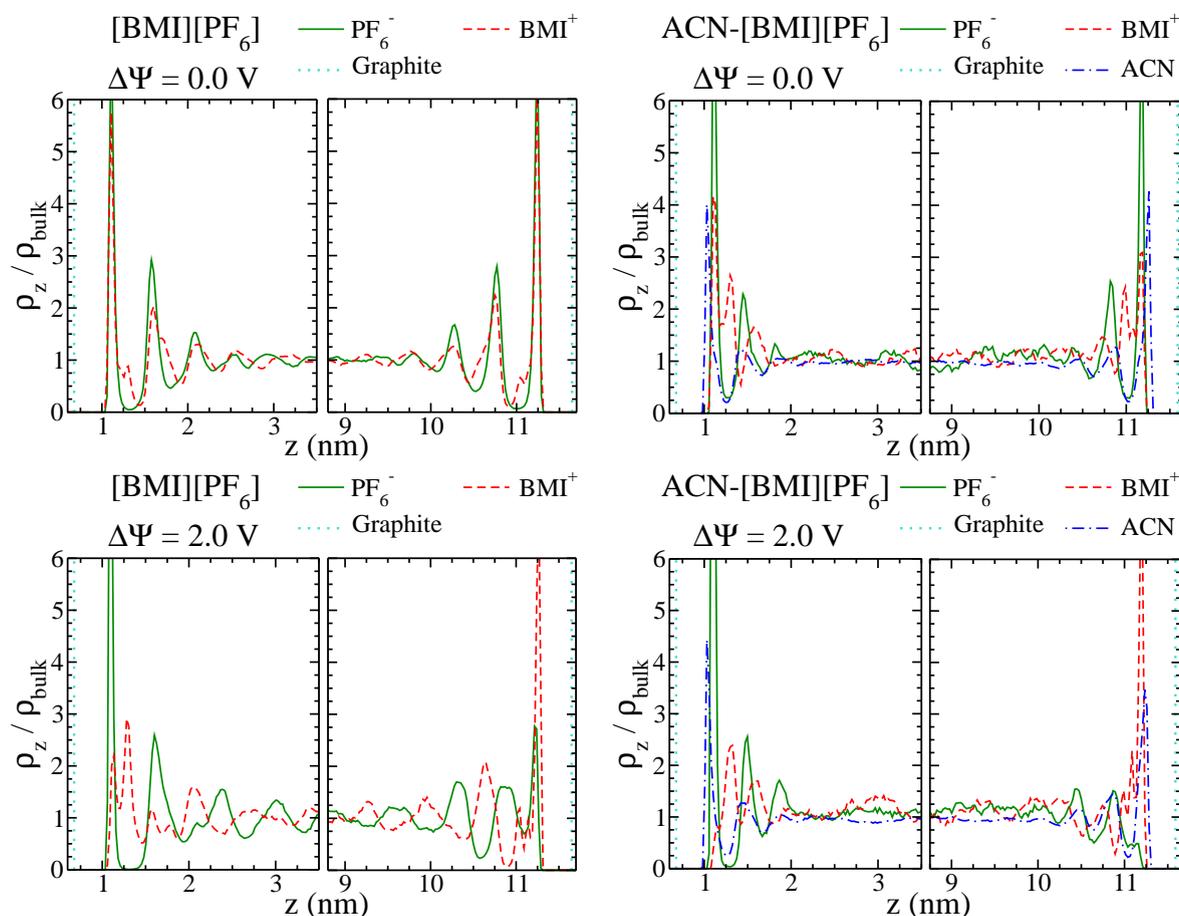


Fig. 3.5 – Densités ioniques/moléculaires pour les centres de masse des anions (PF₆⁻), des cations (BMI⁺) et du solvant (ACN) pour $\Delta\Psi = 0$ V et $\Delta\Psi = 2$ V. La position des feuillets de graphite est indiquée par des lignes en pointillés. Les densités au niveau du bulk ne sont pas représentées pour améliorer la visualisation.

dans un électrolyte donné, les espèces ioniques ont des affinités différentes pour la surface de graphite, ce qui induit des différences dans les profils de densités. Un point commun, quels que soient l'électrolyte et la polarité de la surface, est la variation importante des positions et formes des pics de densités ioniques avec l'application d'une différence de potentiel.

En revanche, la densité moléculaire de l'acétonitrile ne dépend pas ou peu du potentiel appliqué. Il en résulte que, contrairement au cas du liquide ionique pur où la charge sur l'électrode induit principalement une polarisation des couches, dans le cas de l'électrolyte organique, la charge de l'électrode est accommodée par échange d'ions entre les différentes couches. Il est important de se rappeler qu'une concentration de 1,5 M signifie que 10 % seulement des molécules sont des ions. En conséquence, même si les densités ioniques sont modifiées lors de la charge du supercondensateur, le constituant majoritaire à l'interface et dans le bulk est l'acétonitrile.

Un autre effet remarquable de l'ajout de solvant est la meilleure expulsion des co-ions de la première couche adsorbée pour une différence de potentiel de 2 V. Pour [BMI][PF₆] avec

$\Delta\Psi = 2$ V, la hauteur des pics de densités est réduite d'un facteur compris entre 2 et 3 mais des co-ions sont encore présents dans la première couche. Pour la même différence de potentiel, dans le cas de l'électrolyte organique, les co-ions sont presque absents de la première couche adsorbée. Une autre manière d'aborder ces résultats est de tracer les profils d'énergie libre.

3.3.2 Profils d'énergie libre

Les profils d'énergie libre pour les différentes espèces ioniques sont obtenus par :

$$A(z) - A_{bulk} = -k_B T \ln\left(\frac{\rho_z}{\rho_{bulk}}\right) \quad (3.4)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température du système et ρ_z/ρ_{bulk} est la densité ionique normalisée par la densité du bulk. Les profils d'énergie libre sont donnés dans la figure 3.6. Pour une différence de potentiel nulle, tous les profils sont caractérisés par un puits à proximité

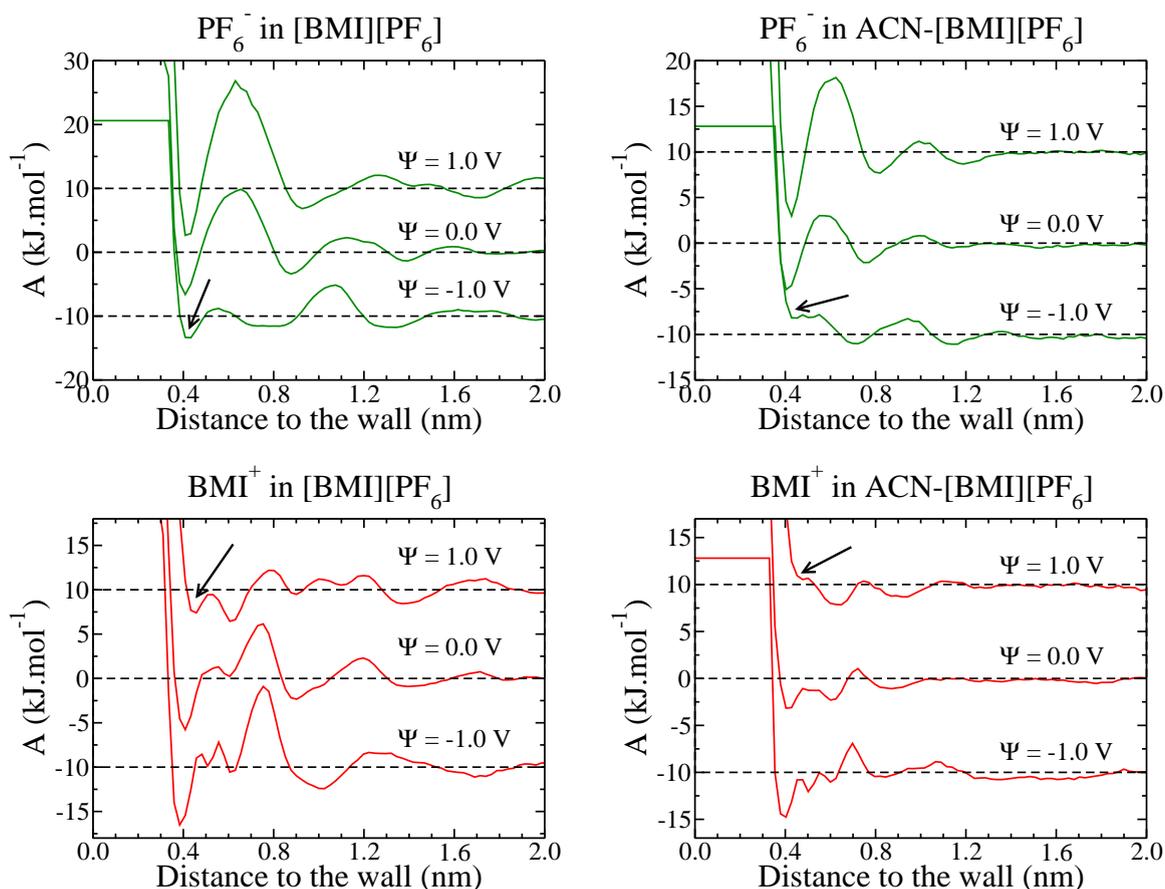


FIG. 3.6 – Profils d'énergie libre pour les anions et les cations dans les électrolytes $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ et $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{PF}_6]$. Les courbes pour les électrodes positive et négative sont décalées respectivement de 10 kJ.mol^{-1} et -10 kJ.mol^{-1} pour faciliter la visualisation.

de l'électrode, à une distance d'environ 0,4 nm des atomes de graphite. Pour $\Delta\Psi = 2$ V, la barrière énergétique à surmonter pour déplacer un ion de la première couche adsorbée au bulk du liquide augmente pour une surface chargée favorablement (c'est-à-dire portant une charge de signe opposé à la charge de l'ion) et diminue dans le cas contraire.

Dans le cas des surfaces chargées défavorablement, le puits de potentiel est toujours visible pour le liquide ionique pur, bien que très peu profond, mais absent dans le cas de l'électrolyte organique. Ceci est mis en évidence par des flèches sur la figure 3.6. La meilleure expulsion des co-ions dans la première couche adsorbée est une conséquence de la réduction des corrélations ioniques induite par l'addition de solvant et est cohérente avec un mécanisme de charge de la double couche impliquant des échanges ioniques entre les différentes couches de liquide.

3.4 Interface entre un liquide ionique pur et une électrode poreuse : effet du confinement

La comparaison entre deux types d'électrolytes, un liquide ionique pur et un électrolyte organique, nous a permis de montrer l'influence de la solvation sur le comportement des ions à l'interface. Nous pouvons retenir que la réduction des corrélations entre les différentes espèces ioniques due à l'ajout de solvant induit plusieurs effets avec, en particulier (i) une diminution de la région du liquide affectée par la présence du graphite et (ii) une modification du mécanisme de charge, qui passe d'une polarisation des couches ioniques pour un liquide ionique pur à un échange d'ions entre couches pour l'électrolyte organique. Nous abordons maintenant l'effet du confinement sur la structure du liquide à l'interface. Celui-ci est étudié par comparaison de simulations effectuées avec une électrode plane de graphite et avec une électrode poreuse complexe (CDC-1200). L'électrolyte est le même dans les deux systèmes, il s'agit du liquide ionique pur [BMI][PF₆].

3.4.1 Effet du confinement pour une différence de potentiel nulle

Comme expliqué dans la section 3.1, pour l'étude des carbones poreux, les densités ioniques calculées sont des densités ioniques locales définies par rapport à une surface locale. La méthode utilisée permet de comparer rigoureusement les positions des pics de densités ioniques et qualitativement la forme de ces pics. En revanche, la hauteur des pics ne doit pas être utilisée en tant que telle car elle dépend fortement de la valeur considérée pour la surface accessible. Or, si cette surface est bien connue pour le graphite, elle est calculée approximativement dans le cas du carbone poreux car les zones réellement accessibles aux ions et les zones closes ne sont pas différenciées.

Les profils de densités ioniques locales pour BMI⁺ et PF₆⁻ pour une différence de potentiel nulle sont rapportés dans la figure 3.7. Les densités locales semblent plus faibles dans le carbone poreux qu'à proximité du graphite. Ceci peut être dû à la surestimation de la surface accessible dans le cas des carbones poreux mais aussi à un effet du confinement et de la courbure locale du carbone. En revanche, par intégration de ces courbes, nous pouvons conclure que, dans la porosité, tous les ions sont à proximité d'une surface, ce qui n'est pas vrai pour le graphite. Nous pouvons aussi voir que, dans les carbones poreux, la distance ion-carbone est réduite d'environ

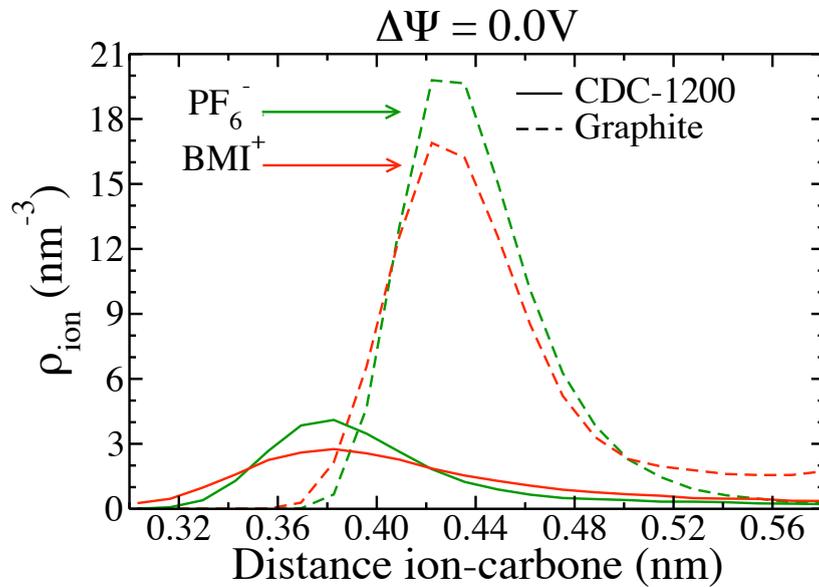


FIG. 3.7 – Densités ioniques locales, pour les systèmes $[BMI][PF_6]/\text{graphite}$ et $[BMI][PF_6]/\text{CDC-1200}$, pour les centres de masse des anions (PF_6^-) et des cations (BMI^+) dans le cas d'une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes.

0,05 nm par rapport au graphite.

3.4.2 Effet du confinement pour une différence de potentiel non nulle

Les profils de densités ioniques locales pour BMI^+ et PF_6^- pour une différence de potentiel de 1 V sont donnés dans la figure 3.8. Pour les deux géométries d'électrodes étudiées, l'application d'une différence de potentiel non nulle induit un léger décalage de la position du maximum de densité et une forte modification de la forme des pics. La forme des pics diffère d'une géométrie à l'autre avec des pics plus larges dans le cas des carbones poreux. Le confinement implique dans tous les cas un rétrécissement de la distance ion-carbone.

Cependant, le principal effet du confinement n'est pas dans la forme des pics mais dans la suppression de la structure en couches. En effet, si nous regardons le panneau de droite de la figure 3.8, nous pouvons voir qu'à proximité de l'électrode plane de graphite, nous retrouvons bien la structure en couches décrite dans les paragraphes précédents. Au contraire, pour les carbones poreux, un seul pic de densité est identifiable. La taille restreinte des pores, qui crée le confinement, empêche la formation de couches successives. Nous verrons dans la section 3.6 que cette caractéristique de l'organisation due au confinement est associée à l'augmentation de capacité dans les carbones poreux.

Nous pouvons noter également que l'asymétrie entre les électrodes positive et négative due aux différences géométriques et électrostatiques entre BMI^+ et PF_6^- est aussi manifeste dans le cas d'une porosité complexe.

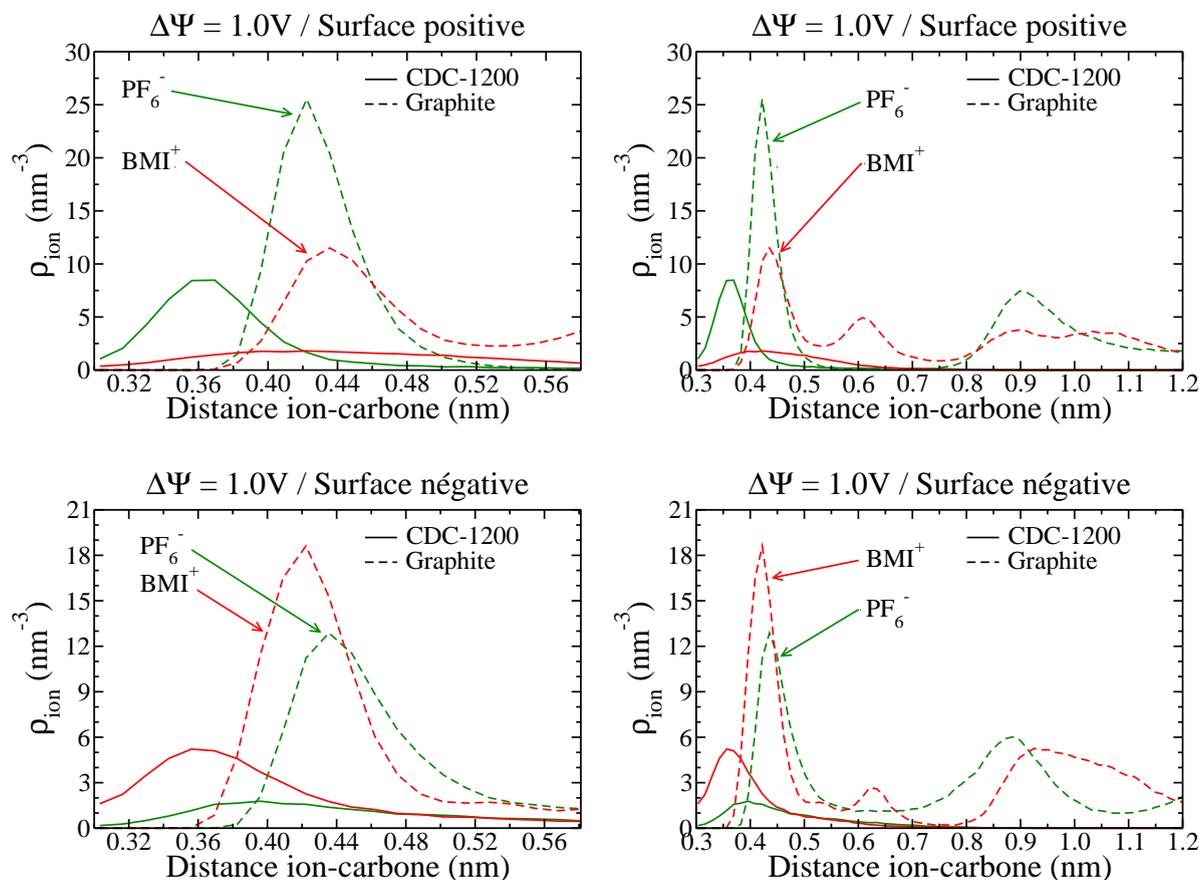


FIG. 3.8 – Densités ioniques locales pour les centres de masse des anions (PF_6^-) et des cations (BMI^+) dans le cas d’une différence de potentiel de 1 V entre les deux électrodes. En haut : densités ioniques pour l’électrode chargée positivement ; en bas : densités ioniques pour l’électrode chargée négativement. Le panneau de gauche présente les mêmes courbes que le panneau de droite avec un zoom plus important sur le premier pic de densité.

3.5 Interface entre un électrolyte organique et une électrode poreuse : effets combinés du solvant et du confinement

Les principaux effets du confinement, démontrés par l’étude précédente, sont : la réduction de la distance ion-carbone et la suppression de la succession de couches. Nous nous interrogeons maintenant sur la possibilité d’un effet combiné de la solvation et du confinement. Des simulations sont menées sur un système constitué de la solution à 1,5 M de $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ dans l’acétonitrile comme électrolyte et de structures poreuses comme électrodes. Pour analyser l’effet combiné de la solvation et du confinement, nous nous sommes focalisés sur les supercondensateurs modèles suivants :

- $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{graphite}$ = système de référence ;
- $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{CDC-1200}$ = système subissant un confinement ;

- ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200 = système d'intérêt ici subissant à la fois confinement et solvation.

Les densités ioniques obtenues sont rassemblées dans la figure 3.9.

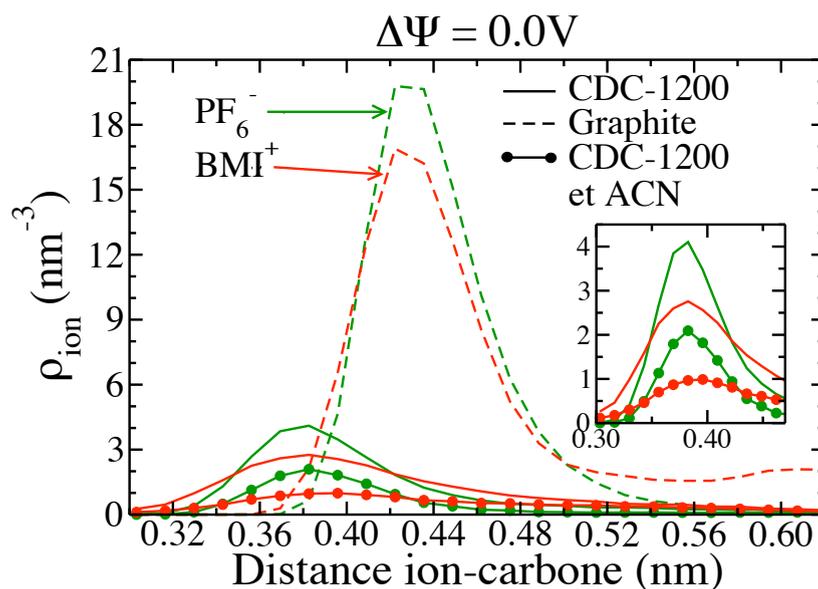


FIG. 3.9 – Densités ioniques locales pour les centres de masse des anions (PF₆⁻), des cations (BMI⁺) et du solvant (ACN) dans le cas d’une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes. Les systèmes considérés ici sont [BMI][PF₆]/CDC-1200 (“CDC-1200”), [BMI][PF₆]/graphite (“Graphite”) et ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200 (“CDC-1200 et ACN”). L’insert montre un zoom aux courtes distances du graphe principal.

La position des pics de densités est la même pour les deux systèmes correspondant aux électrodes poreuses. La hauteur des pics est par contre modifiée par la présence de solvant ; ce résultat est prévisible et dû à la dilution des ions. Les courbes à différence de potentiel non nulle, égale à 1 V, ne sont pas rapportées ici mais conduisent aux mêmes conclusions. Avec ou sans solvation, le confinement empêche la formation des couches successives. Il apparaît donc que c’est l’effet du confinement qui domine par rapport à celui de la solvation.

3.6 Effet de surcrantage et capacité

3.6.1 Description de l’effet de surcrantage

La formation d’une structure en couches alternées à l’interface électrode/électrolyte est en fait associée à un phénomène appelé surcrantage. Le terme surcrantage est relatif au fait que pour une surface chargée, il se forme une succession de couches chargées telles que la charge de la première couche surcompense la charge portée par l’électrode. Il existe alors une charge résiduelle qui va elle-même être surcompensée par la charge dans la couche suivante. De cette façon, la charge résiduelle diminue progressivement avec l’éloignement par rapport à l’électrode

pour finalement atteindre une valeur nulle au niveau du bulk. Plus la surcompensation est importante et plus la structuration en couches alternées s'étend dans le liquide.

L'influence du surécrantage sur la valeur de la capacité peut se comprendre de différentes façons. Par un raisonnement "avec les mains", nous pouvons considérer chaque double couche de charges (couche positive et couche négative) comme un condensateur, la succession des couches est alors vue comme une association de condensateurs en série. La capacité totale de l'interface diminue avec l'augmentation du nombre de couches car $1/C_{tot} = 1/C_1 + 1/C_2 + \dots + 1/C_N$ avec N , le nombre de condensateurs. Nous pouvons aussi réfléchir à partir d'une estimation théorique très simple de la capacité : d'après $C = \epsilon S/e$ où ϵ est la permittivité du liquide, S est la surface de l'électrode et e est l'épaisseur de l'interface. Nous pouvons en déduire que plus l'interface est épaisse, plus la capacité est faible, et que le surécrantage rend le stockage de charge inefficace pour un liquide en contact avec une surface plane.

Suite à ces réflexions, il semble intéressant d'étudier l'effet de surécrantage dans les différents systèmes pour comprendre l'efficacité du stockage de charge. Une manière de caractériser le surécrantage est le calcul de la fonction suivante [177] :

$$S(u) = - \int_0^{z_1} (\rho_q(u)/\sigma) du \quad (3.5)$$

où z_1 est la coordonnée considérée dans la direction z perpendiculaire à l'électrode, $\rho_q(u)$ est la densité de charge dans le liquide et σ est la charge surfacique de l'électrode. Lorsque cette fonction vaut 1, cela signifie que la charge du liquide, entre la surface de l'électrode et le plan parallèle à cette surface en $z = z_1$ compense exactement la charge de l'électrode.

3.6.2 Surécrantage et solvation

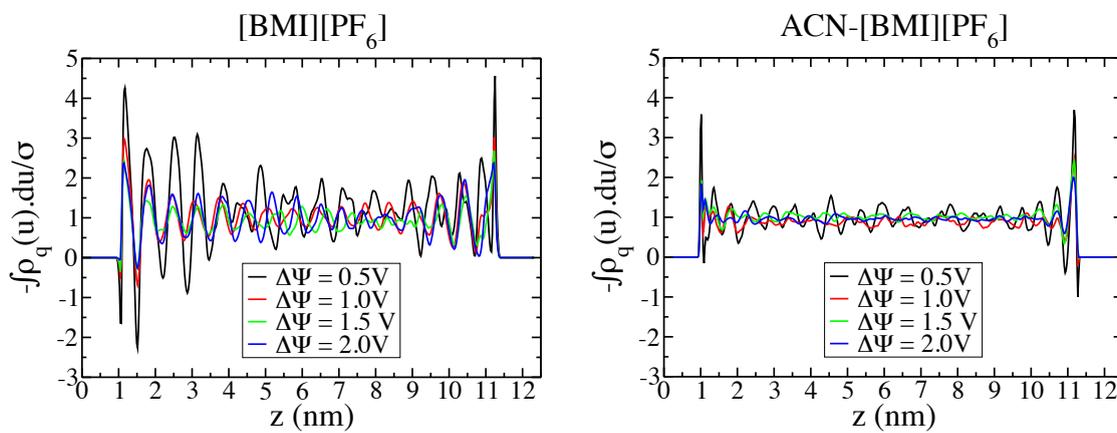


FIG. 3.10 – Analyse du phénomène de surécrantage à proximité d'une électrode plane selon le type d'électrolyte et le potentiel appliqué. Pour les deux systèmes, le surécrantage diminue avec l'augmentation de la différence de potentiel entre les électrodes. La solvation réduit à la fois l'intensité du surécrantage et la région sur laquelle il est observé.

La figure 3.10 donne la fonctions $S(u)$ pour le liquide ionique pur [BMI][PF₆] et l'électrolyte organique ACN-[BMI][PF₆] simulés entre des électrodes de graphite. À partir des courbes obtenues, nous pouvons faire un premier constat : le phénomène de surécrantage diminue avec l'augmentation de la différence de potentiel entre les électrodes. Ceci peut s'expliquer par un effet de gêne stérique [178]. À faible différence de potentiel, les ions sont attirés par l'électrode chargée et une charge ionique bien supérieure à la charge de l'électrode peut être observée car la couche n'est pas surpeuplée. À forte différence de potentiel, il faut un nombre plus important d'ions pour compenser la charge de l'électrode et les ions se repoussent, la surcompensation a alors tendance à diminuer.

Ces courbes montrent également que l'addition de solvant dans l'électrolyte réduit à la fois l'intensité du surécrantage (la charge portée par la première couche de liquide surcompense moins la charge portée par l'électrode) et la largeur de la région sur laquelle il est observé. Plus particulièrement, la présence de solvant réduit les corrélations entre espèces et facilite ainsi la séparation des charges de signe opposé.

3.6.3 Surécrantage et confinement

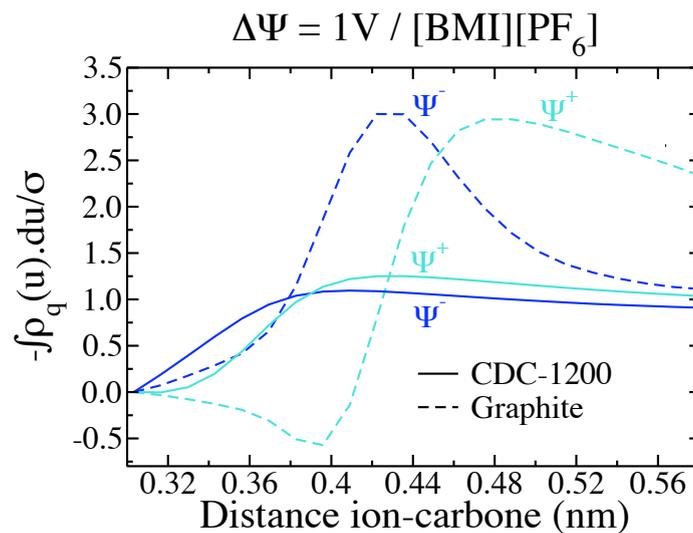


FIG. 3.11 – Analyse du phénomène de surécrantage selon le type d'électrode et le potentiel appliqué pour le liquide ionique pur [BMI][PF₆]. Le confinement, via la suppression de la succession de couches, induit une suppression du surécrantage et rend le stockage de charge beaucoup plus efficace.

La figure 3.11 permet de comparer le phénomène de surécrantage pour une électrode de graphite et une électrode poreuse dans le cas d'un liquide ionique pur. Les courbes, tracées pour une différence de potentiel de 1 V, montrent un surécrantage important dans le cas des électrodes de graphite avec une charge du liquide dans la première couche trois fois supérieure à la charge de l'électrode. Le graphique présente simplement le surécrantage dans la première couche adsorbée mais d'autres oscillations de la fonction $S(u)$ sont visibles aux plus grandes

distances.

Dans le cas des carbones poreux, la fonction $S(u)$ atteint une valeur de 1, sans la dépasser, pour de courtes distances ion-carbone. Pour les plus grandes distances, aucune oscillation n'est présente. Cette observation permet d'affirmer qu'il n'y a pas de surécrantage dans les carbones poreux en raison du confinement imposé par cette structure d'électrode. Ceci est un résultat important, qui n'avait pas été démontré précédemment et qui permet de comprendre l'augmentation de capacité dans les carbones poreux.

En effet, d'après les réflexions menées dans la partie 3.6.1, la réduction du surécrantage et du nombre de couches tend à augmenter la capacité de l'interface. Pour les électrodes poreuses, le surécrantage est supprimé et il n'y a qu'une seule "couche" d'ions. La charge portée dans l'électrode est exactement compensée par une unique couche d'ions, ce qui rend le stockage de charge beaucoup plus efficace (ou beaucoup moins inefficace).

La figure 3.12 rassemble les fonctions $S(u)$ obtenues pour tous les systèmes étudiés. Ces courbes permettent d'affirmer que, quel que soit le type d'électrolyte et le type de carbone, il existe une asymétrie entre les électrodes positive et négatives due à la structure différente des anions et des cations. Pour les deux électrolytes, le phénomène de surécrantage existe à

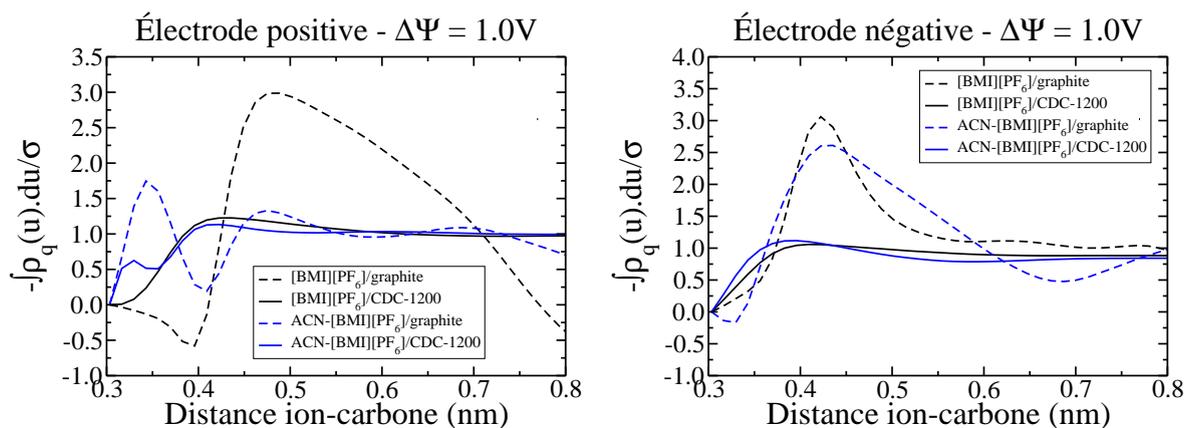


FIG. 3.12 – Analyse du phénomène de surécrantage selon la nature de l'électrolyte et le type d'électrode. L'effet du confinement domine sur celui de la solvation et induit, dans les deux types d'électrolyte, un stockage de charge beaucoup plus efficace qu'à la surface du graphite.

l'interface avec le graphite et est supprimé lorsque les ions sont confinés dans une électrode poreuse. Nous pouvons souligner ici encore que c'est l'effet du confinement qui domine sur celui de la solvation.

3.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les densités ioniques, aisément calculables par des calculs de dynamique moléculaire, pour sonder la structure de l'interface électrode/électrolyte dans des supercondensateurs modèles. L'étude de l'interface entre un liquide ionique pur et

une électrode plane de graphite nous a permis de retrouver des phénomènes déjà étudiés dans la littérature, à savoir, la structuration en couches anions-cations et la polarisation de ces couches lors de l'application d'une différence de potentiel non nulle.

L'introduction d'un solvant dans les simulations induit un changement du mécanisme de stockage qui passe d'une polarisation des couches à un échange d'ions entre les différentes couches. Les simulations avec des électrodes poreuses révèlent que le confinement empêche la formation de la succession de couches ioniques présente dans le cas d'une électrode plane.

L'étude de la structure est complétée par une étude du phénomène de surécranage via l'estimation d'une fonction adéquate et permet de conclure sur l'origine de l'augmentation de capacité dans les carbones poreux. C'est l'absence de surécranage dans les électrodes poreuses qui rend le stockage de charge beaucoup plus efficace et qui autorise une augmentation d'un facteur trois de la capacité.

Chapitre 4

Détermination de la capacité par dynamique moléculaire

Sommaire

4.1	Calcul de la capacité intégrale	88
4.1.1	Calcul de la capacité intégrale totale	88
4.1.2	Calcul de la capacité intégrale pour chaque interface du supercondensateur	89
4.1.3	Comparaison des capacités intégrales à 1 V pour différents systèmes	90
4.2	Calcul de la capacité différentielle : approximation linéaire	91
4.2.1	Comparaison des valeurs de capacités différentielles pour différents électrolytes	92
4.2.2	Capacité différentielle et polarisabilité des électrodes	94
4.2.3	Capacité différentielle à haut potentiel et non linéarité	95
4.3	Calcul de la capacité différentielle à partir des fluctuations de la charge totale	97
4.3.1	Simulations à potentiel constant et capacité différentielle	97
4.3.2	Illustration de la méthode à 0 V	100
4.4	Variation de la capacité différentielle avec le potentiel	102
4.4.1	Distributions de probabilité de Q_{tot} : le cas de l'électrolyte organique	103
4.4.2	Distributions de probabilité de Q_{tot} : le cas du liquide ionique pur	104
4.4.3	Optimisation de la détermination de la variation de la capacité avec le potentiel	105
4.4.4	Variation de la capacité et interprétation microscopique	107
4.5	Conclusion	111

Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux. Étant donné l'importance de cette propriété pour l'étude des supercondensateurs et leur optimisation, nous allons consacrer ce chapitre à décrire et commenter plusieurs méthodes de détermination de la capacité par des simulations de dynamique moléculaire. La capacité d'un système est la quantité de charge stockée pour une différence de potentiel donnée.

Deux types de capacités peuvent être estimées, à savoir la capacité intégrale C_{int} et la capacité différentielle C_{diff} , définies selon :

$$C_{\text{int}} = \frac{\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}}{\Delta\Psi} \quad \text{et} \quad C_{\text{diff}} = \frac{\partial \langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}}{\partial \Delta\Psi} \quad (4.1)$$

où $\langle Q_{\text{tot}} \rangle$ est la charge moyenne totale portée par l'électrode positive (exactement égale à l'opposé de la charge portée par l'électrode négative) au cours d'une simulation et l'indice $\Delta\Psi$ indique que la moyenne est réalisée pour une simulation à différence de potentiel, $\Delta\Psi$, fixée. Nous pouvons noter ici que ces deux expressions donnent le même résultat si la variation de la charge avec la différence de potentiel est linéaire et si le potentiel de charge nulle est égal à 0 V.

Nous allons d'abord nous focaliser sur le calcul de la capacité intégrale, qui peut être obtenue avec une unique simulation puis nous verrons plusieurs méthodes qui permettent d'évaluer la capacité différentielle et sa variation avec la différence de potentiel appliquée. L'objectif de ce chapitre est donc double : i) décrire plusieurs méthodes de détermination de la capacité, ii) utiliser chacune des méthodes pour collecter des informations sur les supercondensateurs modèles étudiés.

4.1 Calcul de la capacité intégrale

4.1.1 Calcul de la capacité intégrale totale

À partir de nos simulations, il est facile de calculer une capacité intégrale. En effet, il suffit de connaître la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes et la charge portée par ces dernières. Pour les simulations à potentiel constant, la différence de potentiel est égale à la

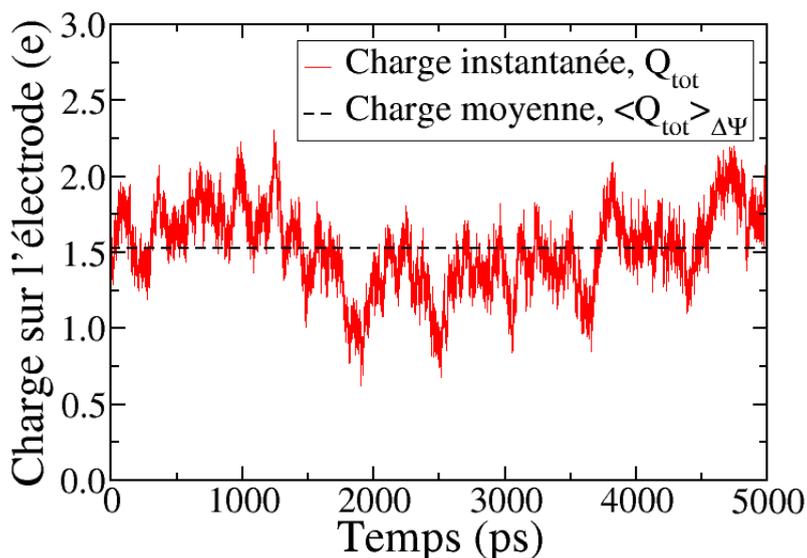


FIG. 4.1 – Illustration du calcul de la charge moyenne portée par l'électrode positive dans le cas du système [BMI][PF₆]/graphite pour une différence de potentiel de 1 V.

valeur imposée. La charge totale est déduite des charges atomiques déterminées à chaque pas de simulation. La figure 4.1 illustre la détermination de la charge moyenne portée par l'électrode positive dans le cas d'une simulation de [BMI][PF₆] en contact avec des électrodes de graphite. La principale difficulté est en fait de vérifier que la durée des simulations est suffisante pour avoir une estimation précise de la charge moyenne. L'appréciation de la durée nécessaire pour obtenir une estimation satisfaisante des grandeurs moyennes sera expliquée dans la section 4.3.

4.1.2 Calcul de la capacité intégrale pour chaque interface du supercondensateur

Pour certains systèmes, il est aussi possible d'estimer la capacité de chaque interface : électrode positive/électrolyte (C_{int}^+) et électrode négative/électrolyte (C_{int}^-). La relation entre la capacité totale et les capacités interfaciales est alors donnée par :

$$\frac{1}{C_{\text{int}}} = \frac{1}{C_{\text{int}}^+} + \frac{1}{C_{\text{int}}^-} \quad (4.2)$$

Le calcul des capacités interfaciales permet par exemple de savoir quelle électrode est limitante en terme de capacité.

Pour accéder à la capacité de chaque électrode, il faut être capable de déduire des simulations la chute de potentiel interfaciale pour chaque électrode. Une manière de connaître cette différence de potentiel entre le potentiel de chaque électrode et le bulk est d'intégrer l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \Psi = -\frac{\rho_q}{\varepsilon_0} \quad (4.3)$$

où ρ_q est la densité de charge et ε_0 est la permittivité du vide. Pour les électrodes de graphite, il est aisé d'intégrer cette relation car l'électrode est homogène et invariante par translation dans les directions x et y . La densité de charge est alors une fonction qui dépend uniquement de la direction z . Il est alors possible de tracer le potentiel électrostatique selon la direction perpendiculaire à l'électrode :

$$\begin{aligned} \Psi(z) &= \Psi_q(z) \\ &= \Psi_q(z_0) - \frac{1}{\varepsilon_0} \int_{z_0}^z dz' \int_{-\infty}^{z'} dz'' \rho_q(z'') \end{aligned} \quad (4.4)$$

où z_0 est un point de référence dans l'électrode positive tel que $\Psi_q(z_0) = \Psi^+$ et $\rho_q(z)$ est la densité de charge en z . Le profil de Poisson obtenu pour le cas d'une simulation de [BMI][PF₆] en contact avec des électrodes de graphite avec $\Delta\Psi = 1$ V est représenté sur la figure 4.2.

À partir du potentiel électrostatique, nous pouvons définir la chute de potentiel associée à chaque interface comme :

$$\Delta\Psi^\pm = \Psi^\pm - \Psi_{\text{bulk}} \quad (4.5)$$

avec Ψ_{bulk} le potentiel du bulk. Les capacités intégrales sont alors données par :

$$C_{\text{int}}^\pm = \frac{\pm \langle Q_{\text{tot}} \rangle}{\Delta\Psi^\pm} \quad (4.6)$$

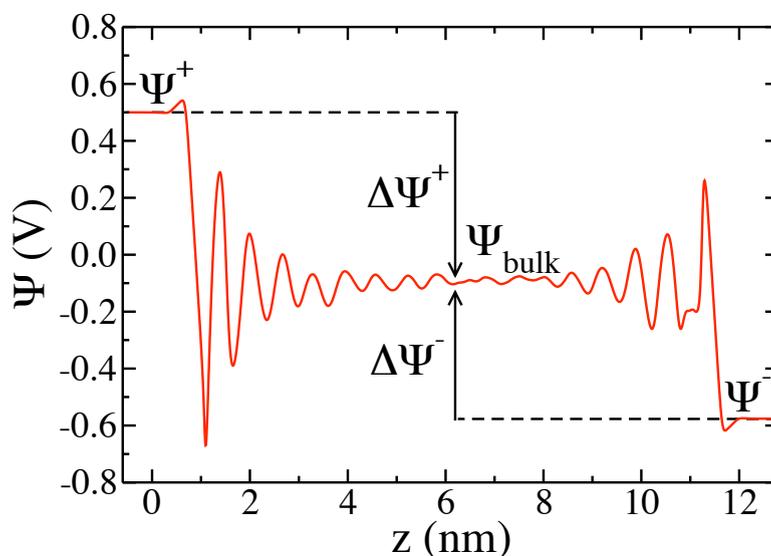


FIG. 4.2 – Profil de Poisson obtenu dans le cas du système [BMI][PF₆]/graphite pour une différence de potentiel de 1 V. Le plateau au centre de la boîte de simulation correspond au potentiel du bulk et permet de définir des chutes de potentiel pour les deux interfaces : $\Delta\Psi^\pm = \Psi^\pm - \Psi_{\text{bulk}}$.

Dans le cas des carbones poreux, lorsque l'on contraint le potentiel de chaque atome à prendre la valeur Ψ^+ ou Ψ^- , il n'est plus possible de définir une valeur de référence dans l'électrode positive et l'équation de Poisson ne peut plus être utilisée simplement.

4.1.3 Comparaison des capacités intégrales à 1 V pour différents systèmes

La capacité intégrale présente l'avantage d'être calculable facilement pour tous les systèmes étudiés. Nous allons détailler ici le calcul des capacités intégrales pour plusieurs des supercondensateurs modèles examinés au cours de cette thèse. Dans tous les cas, des simulations à potentiel constant avec une différence de potentiel $\Delta\Psi = 1$ V ont été réalisées.

Les charges moyennes portées par les électrodes de carbone sont rassemblées dans le tableau 4.1. Pour pouvoir comparer les performances des différents types de carbones, il est préférable de rapporter la capacité obtenue à une masse. Les grandeurs (voir figure 4.3) montrent que le confinement induit une augmentation de capacité d'un facteur environ 3 alors que la solvation a peu d'influence sur la capacité. Ces constats sont tout à fait cohérents avec les conclusions expérimentales et sont interprétés dans le chapitre 3.

L'utilisation de la capacité intégrale permet une estimation correcte des performances des supercondensateurs, en accord avec les résultats expérimentaux. Toutefois, cette grandeur doit être maniée avec précaution. En effet, d'une part, la capacité est susceptible de changer avec la différence de potentiel appliquée et d'autre part, obtenir une charge moyenne avec des statistiques suffisantes n'est pas aisé, en particulier pour les carbones poreux.

Nous pouvons illustrer ici le premier point en calculant la capacité du système constitué par l'électrolyte ACN-[BMI][PF₆] en contact avec les carbones de type CDC-1200 à deux potentiels

Système étudié	$\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}$ (e)	Nombre de carbones	C_{int} (F.g ⁻¹)
[BMI][PF ₆]/graphite	1.528	416	29
ACN-[BMI][PF ₆]/graphite	1.745	416	34
[BMI][PF ₆]/CDC-1200	39.168	3649	87
ACN-[BMI][PF ₆]/CDC-1200	36.371	3649	80

TAB. 4.1 – Valeurs de $\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}$ et de capacités intégrales pour différents systèmes pour $\Delta\Psi = 1$ V. Les capacités sont données en F.g⁻¹ pour permettre une comparaison entre les différents systèmes. Les incertitudes relatives sur ces valeurs sont grossièrement estimées à 20 %.

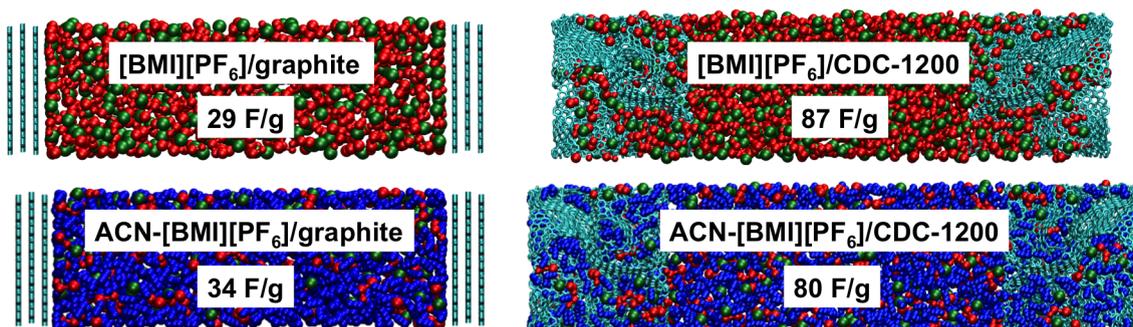


FIG. 4.3 – Capacités intégrales obtenues pour les différents systèmes étudiés pour $\Delta\Psi = 1$ V. Ces valeurs sont cohérentes avec les résultats expérimentaux et peuvent être interprétées à partir de la structure du liquide à l'interface (cf. chapitre 3).

différents. Des simulations ont été menées pour $\Delta\Psi = 0,4$ V et $\Delta\Psi = 1$ V. Dans le premier cas, la capacité obtenue est égale à 100 F.g⁻¹ ; dans le deuxième cas, elle vaut 80 F.g⁻¹. L'étude de la variation de la capacité en fonction du potentiel est encore difficilement accessible pour les carbones poreux. En revanche, une étude complète peut être réalisée pour le graphite. C'est cette étude qui sera décrite dans la suite de ce chapitre.

4.2 Calcul de la capacité différentielle : approximation linéaire

Nous avons montré dans la section précédente que la capacité intégrale permet une évaluation facile et rapide de la performance d'un supercondensateur et est très utile dans le cas des carbones poreux où les études par dynamique moléculaire sont encore rares et peu aisées. Cependant, l'étude de la variation de la capacité en fonction du potentiel a aussi son importance et sera détaillée dans la suite pour le cas de plusieurs systèmes électrolyte/graphite. Dans cette section, nous allons montrer que la capacité différentielle peut, pour un certain nombre de systèmes, être considérée comme constante sur une plage de potentiels restreinte et ainsi être assimilée à la pente de la courbe donnant la charge en fonction du potentiel. Toutefois, cette approximation a ses limites et sera remise en question à la fin de la section.

4.2.1 Comparaison des valeurs de capacités différentielles pour différents électrolytes

La capacité différentielle est la dérivée de la fonction donnant la charge portée par l'électrode en fonction du potentiel appliqué. Pour évaluer cette grandeur précisément, il est nécessaire de mener des simulations pour plusieurs différences de potentiel appliquées entre les électrodes de graphite. Pour chaque différence de potentiel, la charge moyenne sur chaque électrode est déterminée et la chute de potentiel à l'interface électrode/électrolyte est calculée d'après le tracé du potentiel électrostatique au travers de la cellule électrochimique. Dans la suite, les charges moyennes sur le graphite seront exprimées en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ car, pour ce type d'électrode, la surface est mieux adaptée que la masse pour caractériser le système.

Comme cela a été décrit pour la capacité intégrale, il est possible d'utiliser le profil de Poisson pour estimer les capacités interfaciales des électrodes positive et négative séparément. Dans le cas de la capacité différentielle, nous pouvons écrire que :

$$C_{\text{diff}}^{\pm} = \pm \frac{\partial \langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}}{\partial \Delta\Psi^{\pm}} \quad (4.7)$$

C'est cette expression que nous utiliserons par la suite. Les courbes donnant la charge surfacique sur chaque électrode (positive et négative) en fonction de la chute de potentiel interfaciale associée sont exposées dans la figure 4.4 pour plusieurs électrolytes.

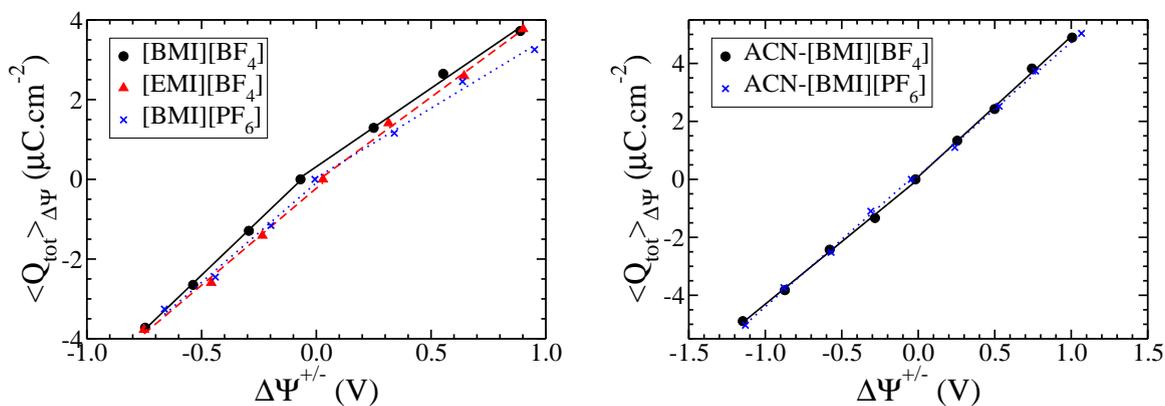


FIG. 4.4 – Charge surfacique en fonction de la chute de potentiel interfaciale pour différents électrolytes en contact avec des électrodes de graphite. Les courbes peuvent être approximées par des droites, ce qui permet d'analyser l'influence de la nature des ions et de la solvation sur les propriétés capacitives des systèmes de stockage.

Pour tous les électrolytes sélectionnés, trois liquides ioniques purs et deux électrolytes organiques, nous pouvons observer des régimes linéaires ou quasi-linéaires pour chaque interface. Les capacités différentielles peuvent alors être assimilées aux pentes des courbes pour la zone de potentiel étudiée. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 4.2.

Pour les liquides ioniques purs, de légères différences de capacités sont observées en raison de la nature différente des ions. Les valeurs de capacités sont différentes d'une électrode à

	[BMI][PF ₆]	[BMI][BF ₄]	[EMI][BF ₄]	ACN-[BMI][PF ₆]	ACN-[BMI][BF ₄]
C _{diff} ⁻	4,8 (4,6 [127]) (4,09 [144])	5,5 (6,7 [177]) (3,9 [179])	4,9	4,6	4,3 (6,5–7,5 [177])
C _{diff} ⁺	3,9 (3,7 [127]) (4,40 [144])	3,9 (6,7 [177]) (11,0 [179])	4,2	4,6	4,8 (6,5–7,5 [177])

TAB. 4.2 – Valeurs de capacités différentielles (en $\mu\text{F.cm}^{-2}$) estimées à partir de la pente des courbes de la figure 4.4. Les valeurs de la littérature, qui des capacités intégrales obtenues par des simulations à charge constante avec un modèle tout-atome, sont indiquées entre parenthèses.

l'autre, en accord avec la différence de forme entre les cations et les anions. Par ailleurs, le système [BMI][BF₄]/graphite a déjà été étudié par dynamique moléculaire avec un modèle tout-atome. Feng *et al.* [177] rapportent des valeurs de capacité d'environ $6,7 \mu\text{F.cm}^{-2}$ pour une charge surfacique constante égale à $\pm 10 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Shim *et al.* [179] obtiennent, pour une charge surfacique de $\pm 6,9 \mu\text{C.cm}^{-2}$: $C_{\text{diff}}^- = 3,9 \mu\text{F.cm}^{-2}$, $C_{\text{diff}}^+ = 11,0 \mu\text{F.cm}^{-2}$.

Ces valeurs semblent éloignées des nôtres mais les conditions de simulations sont légèrement différentes. Outre l'utilisation d'un modèle tout-atome, les simulations de Feng *et al.* [177] et Shim *et al.* [179] sont effectuées à charge constante, avec une charge importante qui ne correspond pas à la zone de potentiel étudiée ici, et la capacité calculée est la capacité intégrale. Ceci peut expliquer les différences observées entre nos résultats et les valeurs publiées [177, 179]. Le calcul de capacités à forts potentiels sera d'ailleurs décrit plus loin dans ce chapitre.

De plus, d'autres simulations employant un modèle tout-atome, effectuées cette fois sur le système [BMI][PF₆]/graphite par deux groupes différents, présentent des résultats distincts [127, 144]. Nos résultats concordent avec ceux de Kislenco *et al.* qui ont conduit leurs simulations avec une charge égale à $\pm 8,2 \mu\text{C.cm}^{-2}$ mais diffèrent légèrement, en particulier pour le rapport $C_{\text{diff}}^-/C_{\text{diff}}^+$, de ceux de Feng *et al.* qui ont utilisé une charge plus importante de $\pm 11,2 \mu\text{C.cm}^{-2}$. Cette dernière valeur de charge correspond à une valeur de potentiel de 6 V, supérieure à la fenêtre électrochimique de [BMI][PF₆]. Il semble donc que les disparités entre les capacités soient principalement dues aux différences de potentiels appliqués. Une comparaison des valeurs de capacité obtenues pour des simulations à charge constante et à potentiel constant dans des conditions similaires sera détaillée par la suite.

Lorsque l'on compare les courbes de charge en fonction du potentiel pour les liquides ioniques purs et les électrolytes organiques, une propriété intéressante peut être mise en évidence. Les courbes pour [BMI][PF₆] et [BMI][BF₄] sont différentes mais celles pour ACN-[BMI][PF₆] et ACN-[BMI][BF₄] sont confondues. De plus, l'asymétrie entre électrode positive et électrode négative disparaît avec l'ajout de solvant. Ces constats suggèrent que la solvation a tendance à supprimer les effets spécifiques des ions, au moins pour ce qui concerne les propriétés capacitives des systèmes.

Enfin, nous retrouvons ici le fait que la capacité n'est pas radicalement modifiée par l'ajout de solvant. Cette observation a déjà été mentionnée dans la littérature suite à des simulations à charge constante sur les électrolytes ACN-[BMI][BF₄] [177] et ACN-[EMI][BF₄] [179] en

contact avec des électrodes de graphite. En particulier, Feng *et al.* montrent que la capacité est presque constante pour une fraction massique d'ACN allant de 0 % à 50 %. Comme pour les liquides ioniques purs, la comparaison quantitative de nos valeurs de capacités avec celles de la littérature montre des différences marquées pouvant s'expliquer par les conditions de simulations.

4.2.2 Capacité différentielle et polarisabilité des électrodes

Grâce à notre capacité à simuler les systèmes à charge constante et à potentiel constant, nous pouvons examiner l'influence de la polarisabilité sur l'estimation de la capacité.

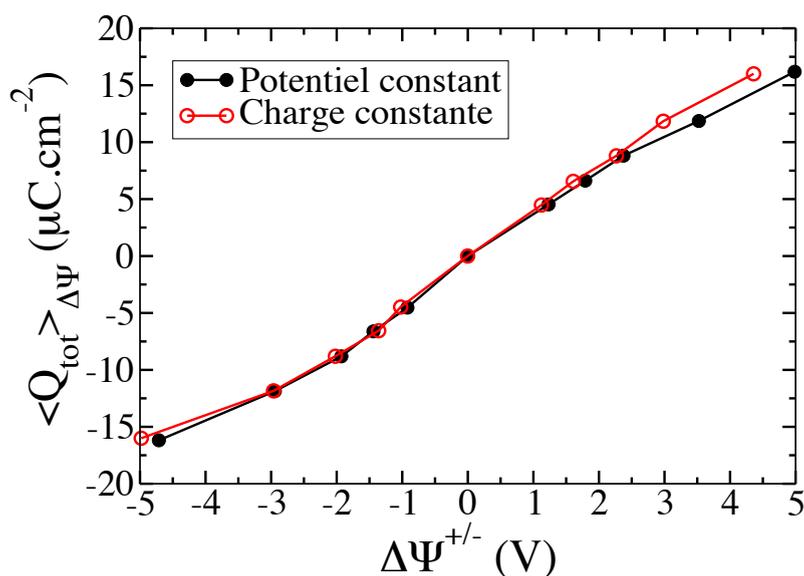


FIG. 4.5 – Charge surfacique en fonction du potentiel pour des simulations menées à charge constante et à potentiel constant sur le système [BMI][PF₆]/graphite. Les résultats des deux types de simulations sont similaires, en particulier dans la fenêtre électrochimique, c'est-à-dire pour $\Delta\Psi \leq 4 \text{ V}$ ($\Delta\Psi^{\pm} \leq 2 \text{ V}$).

Cette étude est effectuée sur un système en particulier : le liquide ionique pur [BMI][PF₆] simulé entre des électrodes de graphite. Les simulations ont été réalisées pour six différences de potentiel (0 V, 2 V, 3 V, 4 V, 6 V, 9 V) et pour les charges constantes correspondantes (égales aux charges moyennes déterminées par les simulations à potentiel constant). Les courbes donnant la charge surfacique en fonction du potentiel sont présentées dans la figure 4.5.

Les deux types de simulations donnent des résultats très similaires, en particulier pour les différences de potentiel inférieures ou égales à 4 V. Il semble donc que pour l'interface plane étudiée ici, la prise en compte de la polarisabilité de l'électrode a peu d'influence sur les propriétés capacitives du système. Il est important de souligner que ces résultats concernent une seule interface ([BMI][PF₆]/graphite) et il est donc possible que le très bon accord observé ici soit fortuit.

D'autre part, outre l'écart visible entre les deux types de simulations au-delà d'une différence de potentiel de 4 V, une déviation à la linéarité semble exister. Pour étudier plus finement ce qui se passe en dehors de la fenêtre électrochimique du liquide ionique, c'est-à-dire pour des potentiels supérieurs à 4 V dans le cas de [BMI][PF₆], des simulations à plus hauts potentiels ont été faites.

4.2.3 Capacité différentielle à haut potentiel et non linéarité

Pour mieux cerner la variation de la capacité en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes, nous avons échantillonné plus finement la zone de potentiel entre 0 V et 2 V et réalisé quelques simulations pour des potentiels supérieurs à 4 V. L'ensemble des potentiels étudiés est alors : 0 V - 0,2 V - 0,5 V - 0,75 V - 1 V - 1,25 V - 1,5 V - 1,75 V - 1,85 V - 2 V - 2,5 V - 3 V - 3,5 V - 4 V - 5 V - 6 V - 7 V - 8 V - 9 V - 10 V - 15 V - 20 V.

Les charges surfaciques en fonction du potentiel sont réunies dans la figure 4.6.

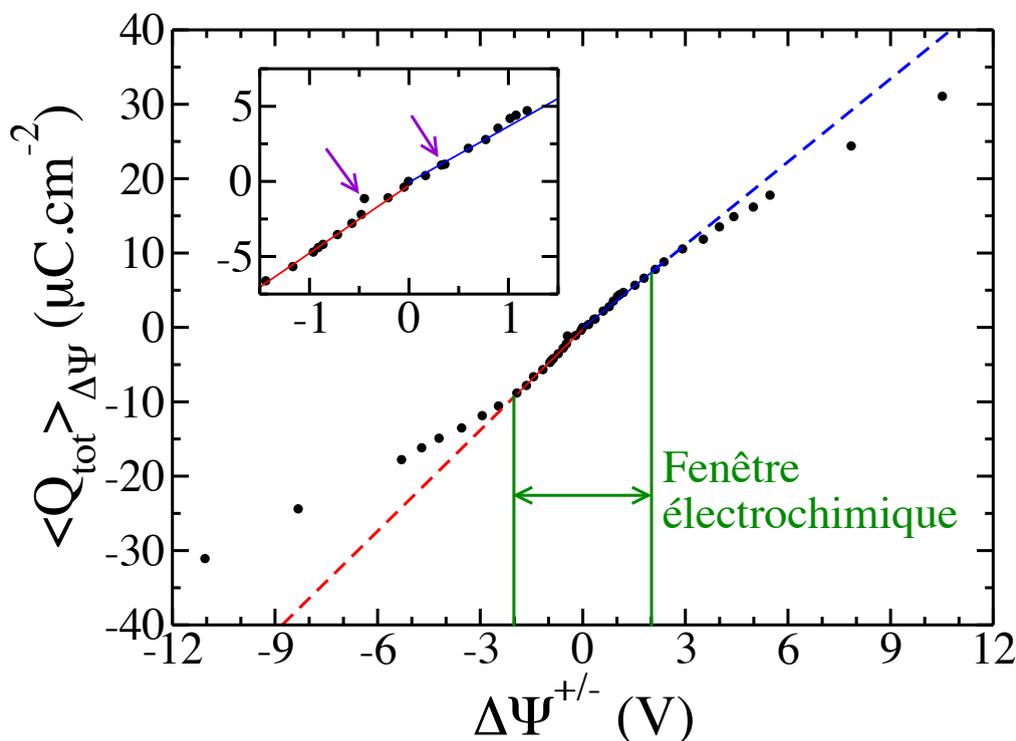


FIG. 4.6 – Charge surfacique en fonction du potentiel pour un grand nombre de potentiels appliqués. Des régressions linéaires ont été réalisées pour les valeurs de potentiel incluses dans la fenêtre électrochimique (pour $\Delta\Psi$ compris entre 0 V et 4 V). L'extrapolation des droites montre bien l'importante déviation à la linéarité pour les hauts potentiels. De plus, des écarts à la linéarité sont également observés dans la zone de plus faibles potentiels (cf. zoom en encart). En particulier, des flèches indiquent les points correspondant à $\Delta\Psi = 0,75$ V.

Des régressions linéaires sont réalisées sur tous les points inclus dans la fenêtre électrochimique du liquide pour les parties correspondant aux électrodes positive et négative, séparément.

Les droites obtenues et leurs extrapolations aux hauts potentiels permettent de conclure deux choses : d'une part, dans la fenêtre électrochimique, la capacité différentielle est presque constante ; d'autre part, une variation importante de la capacité est observée en dehors de la fenêtre électrochimique. L'approximation de linéarité n'est donc pas applicable sur l'ensemble des potentiels étudiés.

Ces résultats incitent à la plus grande prudence quant aux valeurs de capacités estimées pour des potentiels hors de la fenêtre électrochimique du liquide examiné. Nous pouvons confirmer ici que les différences quantitatives entre nos valeurs de capacité et celles de la littérature [144, 177, 179] sont principalement dues aux hauts potentiels correspondant aux charges importantes appliquées pour les simulations à charge constante.

L'encart de la figure 4.6 est un zoom sur la région des faibles potentiels. De nombreux points de simulations correspondent bien aux régressions linéaires ; cependant, quelques valeurs semblent sortir du cadre de l'approximation linéaire. En particulier, la simulation à $\Delta\Psi = 0,75$ V (données repérées par des flèches) apparaît comme un cas particulier. Ceci indique que, même pour de faibles différences de potentiel, considérer la capacité différentielle comme constante peut s'avérer erroné.

Il s'ensuit qu'il faut recourir à une nouvelle forme de courbe pour caractériser la variation de la capacité différentielle avec le potentiel. Un certain nombre de travaux récents [121, 134] utilisent une forme polynômiale pour décrire la variation de C_{diff} avec le potentiel. L'avantage de cette forme est qu'elle est simple et peut s'adapter à bon nombre de formes de courbes, son principal problème est qu'elle n'a pas de sens physique et qu'il n'y a donc pas de choix privilégié pour le degré du polynôme utilisé. Cet inconvénient est limité si le degré du polynôme n'a pas ou peu d'influence sur la capacité déterminée.

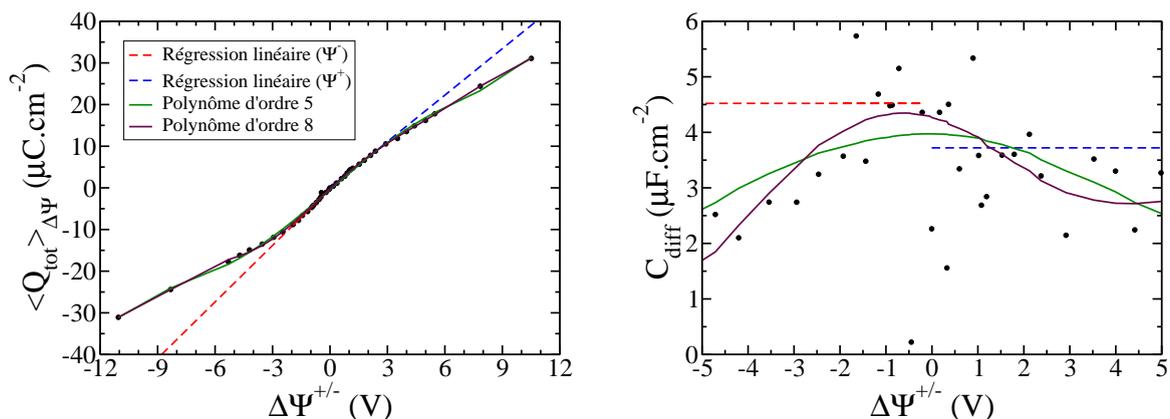


FIG. 4.7 – À gauche : Charge surfacique en fonction du potentiel, données extraites des simulations (points noirs) et ajustements réalisés (traits pleins ou pointillés). À droite : Dérivées des courbes de la figure de gauche correspondant aux capacités différentielles (zoom sur la zone centrale). Selon la forme utilisée pour “ajuster” les données des simulations, les valeurs de capacité obtenues peuvent varier de façon importante.

La figure 4.7 montre les résultats des différents ajustements effectués sur les valeurs de simu-

lations en fonction de la forme analytique employée, et les dérivées correspondantes. En premier lieu, nous pouvons voir que les résultats de différentiation pour les données brutes de simulation (points noirs sur la figure 4.7) sont très bruités et nécessiteraient des calculs supplémentaires avec un meilleur échantillonnage de la plage de potentiels pour être utilisés directement. En second lieu, il apparaît que le fait d'approximer la capacité à une constante semble injustifié au vu de la forme en cloche obtenue à partir des dérivées de polynômes.

Bien que la forme en cloche soit décrite dans la littérature et interprétée d'après certains modèles de type champ moyen [64], le fait que des différences quantitatives allant jusqu'à 50 % existent entre les valeurs de capacités obtenues pour les deux degrés de polynômes testés suggère que cette forme ne convient pas pour déterminer précisément la capacité différentielle.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que, pour un certain nombre de systèmes électrolyte/graphite, la capacité différentielle peut être considérée comme constante en première approximation et peut donc être estimée par la pente de la charge surfacique en fonction du potentiel. Cette approximation linéaire permet de caractériser les interfaces d'intérêt à partir de quelques valeurs de potentiels, de comparer des électrolytes de compositions similaires et de comprendre, par exemple, l'effet de la solvation sur les propriétés capacitatives d'une électrode plane.

En revanche, une étude plus poussée montre que la capacité n'est pas parfaitement constante. La capacité différentielle peut alors être évaluée comme la dérivée d'un polynôme ajusté sur les valeurs de charges surfaciques calculées pour les nombreuses différences de potentiel testées. Cependant, la forme polynomiale n'a pas de sens physique. Nous présentons maintenant une meilleure méthode pour reconstruire la courbe donnant la capacité différentielle en fonction du potentiel.

4.3 Calcul de la capacité différentielle à partir des fluctuations de la charge totale

Dans cette partie, la méthode de reconstruction de la variation de C_{diff} en fonction du potentiel est basée sur le calcul de la capacité différentielle à partir des fluctuations de la charge totale portée par l'électrode. Nous allons d'abord expliciter la démarche de calcul pour une différence de potentiel donnée et nous testerons son efficacité à 0 V. Nous formaliserons ensuite l'approche utilisée pour reconstruire la totalité de la courbe.

4.3.1 Simulations à potentiel constant et capacité différentielle

De la même manière que la capacité calorifique peut être calculée à partir des fluctuations de l'énergie du système [180], la capacité électrique peut être déterminée à partir des fluctuations de la charge de l'électrode. La capacité différentielle est déduite de la variance de la charge d'après [181–183] :

$$C_{\text{diff}} = \frac{\langle Q_{\text{tot}}^2 \rangle - \langle Q_{\text{tot}} \rangle^2}{k_B T} \quad (4.8)$$

Nous allons démontrer cette formule qui sera utilisée par la suite.

Nous avons décrit dans le chapitre 2 comment mener des simulations à potentiel constant. Ces simulations correspondent à un ensemble thermodynamique particulier, l'ensemble à potentiel constant. Le hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{K}(\mathbf{p}_N) + U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M) \quad (4.9)$$

avec $\mathbf{r}_N = \{\mathbf{r}_i\}_{i=1,\dots,N}$, l'ensemble des positions associées aux ions, $\mathbf{p}_N = \{\mathbf{p}_i\}_{i=1,\dots,N}$, l'ensemble des quantités de mouvement associées aux ions et $\mathbf{q}_M = \{q_i\}_{i=1,\dots,M}$, l'ensemble des charges atomiques sur les électrodes. Le terme cinétique $\mathcal{K}(\mathbf{p}_N)$ dépend uniquement des quantités de mouvement et peut être évalué aisément pour le calcul des moyennes dans cet ensemble. Nous allons donc nous concentrer sur le terme lié à l'énergie potentielle $U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M)$ et considérer les probabilités des états microscopiques dans l'ensemble à potentiel constant.

Cet ensemble est défini par le potentiel imposé $\Psi^0 = \{\Psi_i^0\}_{i=1,\dots,M}$. En principe, des valeurs indépendantes peuvent être choisies pour chaque atome ; cependant, en pratique, nous nous intéressons au cas qui correspond aux expériences, c'est-à-dire le cas où le potentiel prend uniquement deux valeurs, à savoir $\Psi_i^0 = \Psi^+$ pour les atomes de l'électrode positive et $\Psi_i^0 = \Psi^-$ pour les atomes de l'électrode négative.

Dans cet ensemble thermodynamique, la distribution de charge \mathbf{q}_M fluctue en conséquence d'un échange de charge avec un réservoir. Ce réservoir correspond en fait au circuit électrique qui relie les deux électrodes. Le travail échangé pour passer d'une charge nulle à une charge \mathbf{q}_M correspondant à Ψ^0 est égal à $\mathbf{q}_M \cdot \Psi^0$. La probabilité d'un micro-état, caractérisé par les positions \mathbf{r}_N et la distribution de charge \mathbf{q}_M dans l'ensemble à potentiel Ψ^0 , est alors :

$$P(\mathbf{r}_N | \Psi^0) = \frac{\int d\mathbf{q}_M e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M) + \beta \mathbf{q}_M \cdot \Psi^0}}{\int d\mathbf{r}_N d\mathbf{q}_M e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M) + \beta \mathbf{q}_M \cdot \Psi^0}} \quad (4.10)$$

Les intégrales peuvent être calculées en utilisant la méthode du point col, à proximité de la distribution de charge \mathbf{q}_M^* , qui minimise le terme dans l'exponentielle et qui satisfait :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \mathbf{q}_M} \right)_{\mathbf{q}_M = \mathbf{q}_M^*} = \Psi^0 \quad (4.11)$$

Dans nos simulations, cette condition est imposée de telle manière qu'une seule distribution de charge \mathbf{q}_M^* est échantillonnée pour chaque configuration. Cela est suffisant car, d'une part, l'énergie potentielle $U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M)$ est une fonction quadratique des charges, et, d'autre part, les dérivées secondes par rapport aux charges atomiques sont indépendantes des positions ioniques et dépendent seulement des positions des atomes d'électrodes qui sont fixées. En conséquence, les intégrales gaussiennes se simplifient, et la probabilité implique seulement l'intégrale correspondant à \mathbf{q}_M^* .

Nous introduisons alors une transformée de Legendre $\mathcal{U}(\mathbf{r}_N, \Psi^0) = U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M^*) - \mathbf{q}_M^* \cdot \Psi^0$ pour exprimer la probabilité d'un micro-état caractérisé par les positions \mathbf{r}_N et la distribution de charge \mathbf{q}_M^* :

$$P(\mathbf{r}_N | \Psi^0) = \frac{e^{\mathcal{U}(\mathbf{r}_N, \Psi^0)}}{\mathcal{Z}(\Psi^0)} = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M^*) + \beta \mathbf{q}_M^* \cdot \Psi^0}}{\mathcal{Z}(\Psi^0)} \quad (4.12)$$

avec la fonction de partition :

$$\mathcal{Z}(\Psi^0) = e^{-\beta \mathcal{F}(\Delta\Psi)} = \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M^*) + \beta \mathbf{q}_M^* \cdot \Psi^0} \quad (4.13)$$

Dans le cas particulier où Ψ_i^0 peut prendre uniquement deux valeurs Ψ^+ et Ψ^- , le terme d'énergie additionnel se simplifie :

$$\mathbf{q}_M^* \cdot \Psi^0 = \sum_i q_i^* \Psi_i^0 = Q_{\text{tot}} \cdot \Delta\Psi \quad (4.14)$$

avec $\Delta\Psi = \Psi^+ - \Psi^-$, la différence de potentiel imposée entre les électrodes. D'après cette expression, nous pouvons voir que la probabilité d'un micro-état, et donc toute grandeur observable, ne dépend que de la différence de potentiel et pas de la valeur absolue des potentiels.

Nous pouvons donc exprimer la probabilité d'un micro-état comme :

$$P(\mathbf{r}_N | \Delta\Psi) = \frac{e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M) + \beta Q_{\text{tot}} \Delta\Psi}}{\mathcal{Z}(\Delta\Psi)} \quad (4.15)$$

avec la fonction de partition :

$$\mathcal{Z}(\Delta\Psi) = \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M) + \beta Q_{\text{tot}} \Delta\Psi} \quad (4.16)$$

N'importe quelle grandeur observable \mathcal{A} peut alors être calculée d'après :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\Delta\Psi} = \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_N | \Delta\Psi) \mathcal{A}(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M^*) \quad (4.17)$$

Nous pouvons appliquer cette dernière expression au cas de la charge totale et nous obtenons :

$$\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi} = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \mathbf{q}_M) + \beta Q_{\text{tot}} \Delta\Psi} Q_{\text{tot}} \quad (4.18)$$

Ceci permet de faire apparaître la charge moyenne comme la dérivée de la fonction de partition $\mathcal{Z}(\Delta\Psi)$:

$$\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi} = k_B T \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \Delta\Psi} \quad (4.19)$$

De même, la charge carrée moyenne est liée à la dérivée seconde de la fonction de partition $\mathcal{Z}(\Delta\Psi)$:

$$\langle Q_{\text{tot}}^2 \rangle_{\Delta\Psi} = (k_B T)^2 \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \Delta\Psi^2} \quad (4.20)$$

La capacité différentielle étant définie comme :

$$C_{\text{diff}} = \frac{\partial \langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}}{\partial \Delta\Psi} \quad (4.21)$$

nous pouvons montrer, en dérivant l'expression 4.18 et en utilisant l'expression 4.20 que :

$$\langle Q_{\text{tot}}^2 \rangle_{\Delta\Psi} - \langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}^2 = C_{\text{diff}} k_B T \quad (4.22)$$

qui est l'expression que nous emploierons par la suite.

4.3.2 Illustration de la méthode à 0 V

Nous allons commencer par illustrer la détermination de la capacité différentielle en détaillant le cas du calcul pour une différence de potentiel nulle pour les systèmes [BMI][PF₆]/graphite et ACN-[BMI][PF₆]/graphite. Les simulations utilisées pour ce calcul ont une durée de 5 ns. Les valeurs de charges atomiques sont collectées toutes les 200 fs, ce qui donne un échantillon de 25 000 valeurs à analyser par électrolyte. Le calcul de la variance sur la totalité de chaque simulation donne accès à une valeur de capacité pour $\Delta\Psi = 0$ V qui est donnée dans le tableau 4.3. La capacité différentielle du système est également estimée en effectuant une régression linéaire

Électrolyte	C _{diff} (fluctuations)	C _{diff} (pentes)
[BMI][PF ₆]	2,52 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (31 %)	2,10 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (36 %)
ACN-[BMI][PF ₆]	2,19 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (13 %)	2,28 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (19 %)

TAB. 4.3 – Valeurs de capacité différentielles déterminées par deux méthodes distinctes pour les systèmes composés d’électrodes de graphite et d’un liquide ionique ([BMI][PF₆]) ou d’un électrolyte organique (ACN-[BMI][PF₆]). Les deux méthodes donnent des résultats du même ordre de grandeur mais le rapport des capacités différentielles est inversé pour les deux électrolytes. Les erreurs relatives estimées sont données entre parenthèses.

sur la fonction donnant la charge surfacique en fonction de la différence de potentiel entre les deux électrodes (cf. partie gauche des figures 4.10 et 4.11). Les deux méthodes donnent des résultats du même ordre de grandeur mais le rapport des capacités différentielles est inversé pour les deux électrolytes.

Il est important de souligner ici que la capacité différentielle résultante des pentes correspond à une régression linéaire pour une région de potentiels et non pour une valeur de potentiel particulière comme c’est le cas pour le calcul à partir des fluctuations. Nous pouvons rappeler aussi que, pour le liquide ionique pur, une forme en cloche est identifiée avec un maximum de capacité au niveau de la différence de potentiel nulle, ce qui ne peut être reproduit par les régressions linéaires. À cause de ces différences de méthodologies, nous pouvons effectivement nous attendre à des différences dans les valeurs de capacité.

Le fait d’obtenir des valeurs proches permet de valider, au moins en partie, l’approche adoptée et de nous assurer qu’une durée de simulation de 5 ns donne des résultats comparables avec les précédents. Pour aller plus loin dans la caractérisation de la durée de simulation nécessaire pour obtenir une erreur statistique satisfaisante, nous allons procéder à une analyse des moyennes par blocs.

La méthode décrite ici est un résumé de la description donnée dans l’ouvrage *Understanding Molecular Simulations : From Algorithms to Applications* [180]. Nous cherchons à savoir si la durée d’un bloc (ou de la simulation entière) est suffisante pour estimer une grandeur \mathcal{A} . Ceci correspond à $t_B \gg t_{\mathcal{A}}^C$ où t_B est la durée du bloc (ou de la simulation entière) et $t_{\mathcal{A}}^C$ est la durée pour laquelle les valeurs sont corrélées.

S’il est possible d’évaluer le temps de corrélation $t_{\mathcal{A}}^C$ alors la variance pour notre estimation $\langle \mathcal{A} \rangle_B$ est :

$$\sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_B) \sim (\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2) \frac{t_{\mathcal{A}}^C}{t_B} \quad (4.23)$$

où $\langle \mathcal{A} \rangle_B$ est la moyenne de \mathcal{A} pour le bloc B et $\langle \mathcal{A} \rangle$ la moyenne d'ensemble \mathcal{A} . Pour estimer $t_{\mathcal{A}}^C$, il faut calculer :

$$p(t_B) = t_B \times \frac{\sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_B)}{\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2} \quad (4.24)$$

où $\langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2$ est évaluée sur la simulation complète et,

$$\sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_B) = \frac{1}{nb} \sum_{B=1}^{nb} (\langle \mathcal{A} \rangle_B - \langle \mathcal{A} \rangle)^2 \quad (4.25)$$

où n_B est le nombre de blocs. Il s'agit ensuite de tracer $p(t_B) = f(t_B)$ ou $1/p(t_B) = f(1/t_B)$ pour évaluer $t_{\mathcal{A}}^C$ d'après :

$$\lim_{t_B \rightarrow \infty} p(t_B) = t_{\mathcal{A}}^C \quad (4.26)$$

Nous pouvons appliquer cette procédure pour la charge de l'électrode positive Q_{tot} . D'après

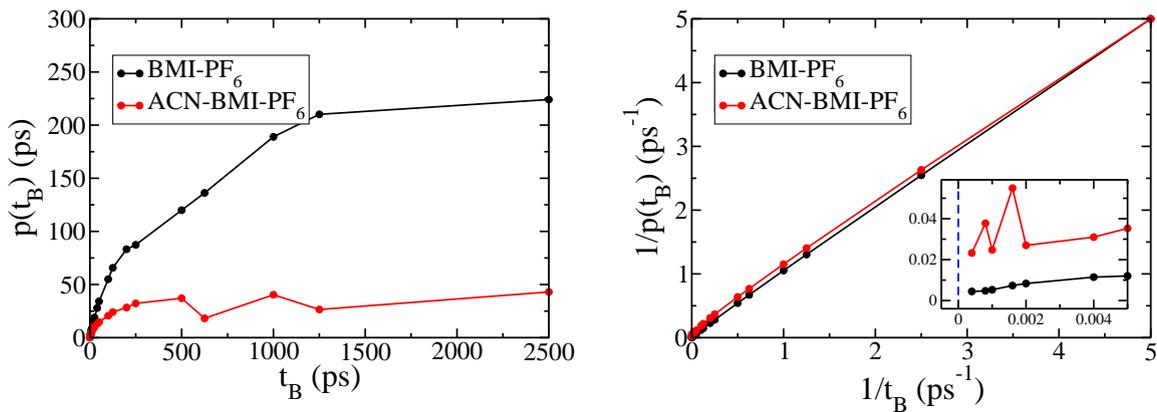


FIG. 4.8 – Courbes donnant $p(t_B)$ et son inverse (voir le corps du texte) permettant de déterminer le temps de corrélation typique pour Q_{tot} .

les graphes de la figure 4.8, nous estimons un temps de corrélation $t_{\mathcal{A}}^C$ égal à environ 250 ps pour le liquide ionique pur (correspondant à une erreur de 31 % sur la capacité) et 45 ps pour l'électrolyte organique (correspondant à une erreur de 13 % sur la capacité).

Il est également possible de déterminer le temps de corrélation pour les fluctuations de la charge portée par l'électrode en traçant la fonction d'autocorrélation de la charge $\langle Q_{\text{tot}}(0) \cdot Q_{\text{tot}}(t) \rangle$ et en déterminant le temps pour lequel cette fonction est égale à $(1/e) \cdot \langle Q_{\text{tot}}(0)^2 \rangle$.

La figure 4.9 illustre cette deuxième méthode de détermination de $t_{\mathcal{A}}^C$. Les temps de corrélation estimés, 200 ps pour [BMI][PF₆] et 40 ps pour ACN-[BMI][PF₆], sont assez proches de ceux de la première méthode. Nous pouvons souligner ici que le temps de corrélation associé à la charge de l'électrode est beaucoup plus court pour l'électrolyte organique que pour le liquide ionique pur. L'erreur sur l'estimation de la capacité est donc plus faible pour ce liquide.

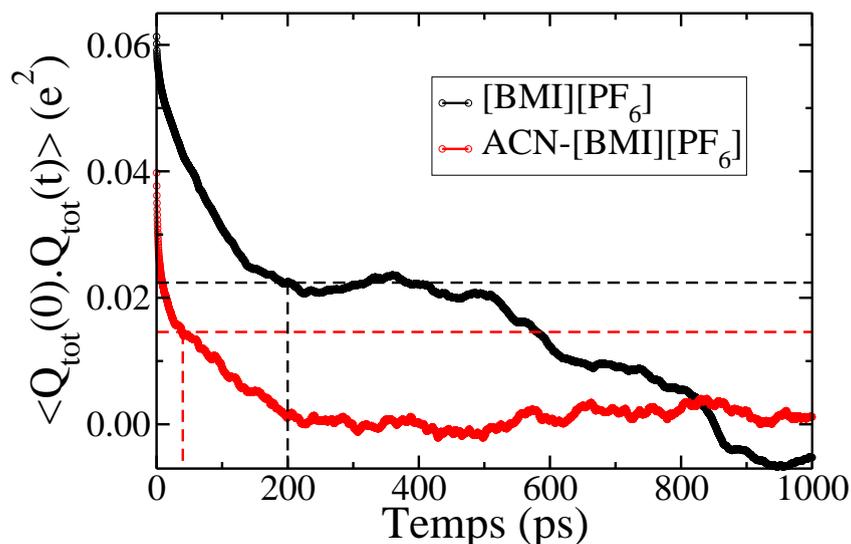


FIG. 4.9 – Détermination du temps de corrélation associé à Q_{tot} par le calcul de la fonction d'autocorrélation de la charge. Les temps de corrélations obtenus par cette deuxième méthode sont en accord avec ceux de la première méthode.

Pour les valeurs de capacités obtenues par le biais de régressions linéaires, l'erreur est estimée d'après l'appréciation des incertitudes sur la charge et sur la chute de potentiel interfaciale. Les erreurs estimées pour une valeur de pente déduite de simulations à 5 potentiels différents, de 1 ns chacune (c'est-à-dire 5 ns en tout), sont de 36 % pour le liquide ionique pur et 19 % pour l'électrolyte organique. Les deux méthodes de détermination de la capacité, par les fluctuations et par les pentes, sont donc proches en terme d'efficacité. Toutefois, la capacité différentielle calculée à partir des fluctuations de la charge est précisément déterminée pour une différence de potentiel donnée alors que l'autre méthode repose sur l'approximation que la capacité est constante. L'analyse des fluctuations de la charge totale de l'électrode positive pour plusieurs différences de potentiel va nous permettre d'aller plus loin dans la compréhension de la dépendance de la capacité avec le potentiel appliqué.

4.4 Variation de la capacité différentielle avec le potentiel

Le but de cette partie est de montrer comment à partir de quelques simulations à potentiel constant, il est possible de reconstruire les histogrammes de charge et la totalité de la courbe donnant la variation de C_{diff} en fonction de $\Delta\Psi$. Nous nous intéresserons d'abord au cas du système ACN-[BMI][PF₆]/graphite pour lequel la capacité ne dépend pas du potentiel dans la gamme de potentiels étudiée, puis nous détaillerons le cas du système [BMI][PF₆]/graphite, plus complexe.

4.4.1 Distributions de probabilité de Q_{tot} : le cas de l'électrolyte organique

Des simulations ont été menées pour 5 différences de potentiel :

$$0 \text{ V} - 0,5 \text{ V} - 1 \text{ V} - 1,5 \text{ V} - 2 \text{ V}.$$

La durée typique des simulations est de 1 ns. La charge moyenne portée par l'électrode positive en fonction de la différence de potentiel appliquée est donnée dans la figure 4.10. Le système a un comportement capacitif linéaire et les capacités différentielle et intégrale sont égales et valent $2,28 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

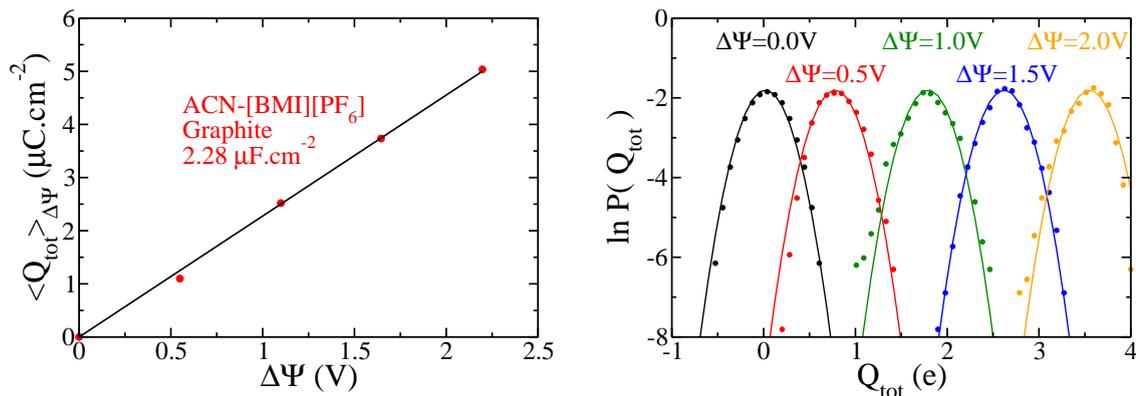


FIG. 4.10 – À gauche : Charge surfacique en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes pour le système ACN-[BMI][PF₆]/graphite. La capacité intégrale est égale à la capacité différentielle et estimée d'après la pente de la régression linéaire. À droite : Reconstruction des histogrammes de charge totale pour l'électrode positive. Les points correspondent aux résultats directement calculés à partir des simulations. Les traits pleins sont des distributions gaussiennes de moyennes égales à $C_{\text{int}}\Delta\Psi$ et de variance égale à $C_{\text{int}}k_B T$ avec $C_{\text{int}} = 2,28 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

D'après ce qui précède, pour les distributions de probabilité de Q_{tot} , nous pouvons nous attendre à observer des courbes gaussiennes dont la moyenne et la variance sont respectivement :

$$\langle Q_{\text{tot}} \rangle = C_{\text{int}}\Delta\Psi \quad \text{et} \quad \langle Q_{\text{tot}}^2 \rangle - \langle Q_{\text{tot}} \rangle^2 = C_{\text{int}}k_B T. \quad (4.27)$$

La figure 4.10 montre les distributions de probabilité de Q_{tot} pour les simulations à différents potentiels construites de deux manières : en calculant des histogrammes à partir des données brutes de la simulation, c'est-à-dire à partir de Q_{tot} pour chaque configuration, et en traçant les distributions gaussiennes d'après les expressions 4.27. À partir d'un échantillon de données, les distributions de probabilité sont calculées en discrétisant l'intervalle de charge étudié. La probabilité d'avoir une certaine charge Q_i est donnée par :

$$P(Q_i) = \frac{N(Q_{\text{tot}} \in [Q_i - \Delta, Q_i + \Delta])}{N_{\text{valeurs}} \times 2\Delta} \quad (4.28)$$

où $N(Q_i \in [Q_i - \Delta, Q_i + \Delta])$ est le nombre de valeurs de l'échantillon pour lesquelles Q_{tot} appartient à l'intervalle $[Q_i - \Delta, Q_i + \Delta]$, N_{valeurs} est le nombre total de valeurs dans l'échantillon et 2Δ est la largeur de l'intervalle.

Pour le système ACN-[BMI][PF₆], les distributions de probabilité sont très bien décrites par les gaussiennes. Bien que la structure à l'interface soit modifiée lors de l'application d'un potentiel (cf. chapitre 3), la capacité est constante sur la plage de potentiels étudiée. L'excellente correspondance entre les courbes indique également que l'ensemble thermodynamique à potentiel constant est bien échantillonné par nos simulations.

4.4.2 Distributions de probabilité de Q_{tot} : le cas du liquide ionique pur

Considérons maintenant le liquide ionique [BMI][PF₆] pur, en commençant par nous focaliser sur les 5 différences de potentiel étudiées pour ACN-[BMI][PF₆]. La figure 4.11 rassemble les résultats de cette étude. Nous voyons sur ce graphique que, malgré la quasi-linéarité de la

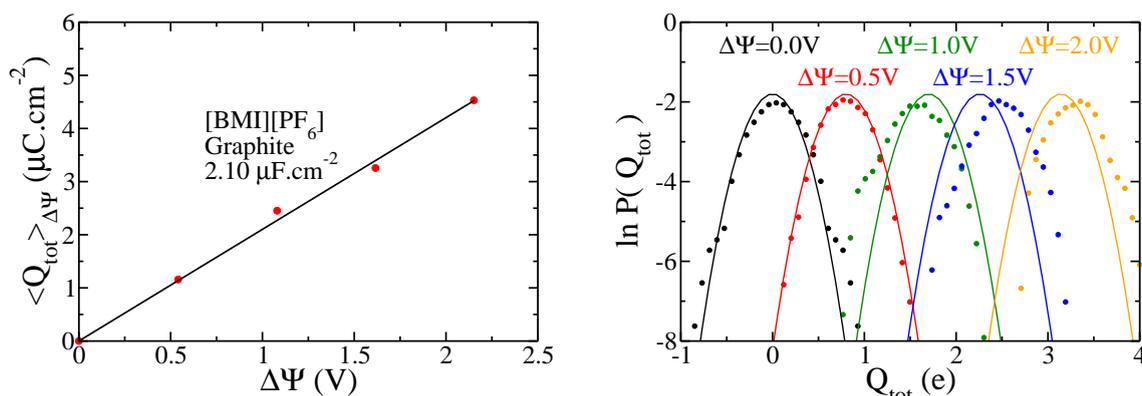


FIG. 4.11 – À gauche : Charge surfacique en fonction de la différence de potentiel appliquée entre les électrodes pour le système [BMI][PF₆]/graphite. La capacité intégrale est estimée d'après la pente de la régression linéaire réalisée. À droite : Reconstruction des histogrammes de charge totale pour l'électrode positive, les courbes sont de forme gaussienne. Les points correspondent aux résultats directement calculés à partir des simulations. Les traits pleins sont des distributions gaussiennes de moyennes égales à $C_{\text{int}}\Delta\Psi$ et de variance égale à $C_{\text{int}}k_B T$ avec $C_{\text{int}} = 2.10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.

charge en fonction du potentiel, la reconstruction des distributions de probabilité est très mauvaise. Non seulement, le maximum de probabilité est mal décrit mais la forme des courbes est aussi plus complexe. Les courbes ne peuvent plus être décrites simplement par des gaussiennes. À 0 V, par exemple, des "ailes" de faible probabilité existent pour une charge autour de 0,6-0,7 e. Par ailleurs, les histogrammes à 1 V et 1,5 V sont très déformés par rapport à une gaussienne idéale. Ceci suggère que le mécanisme de charge est plus complexe dans le cas du liquide ionique pur que dans le cas de l'électrolyte organique.

4.4.3 Optimisation de la détermination de la variation de la capacité avec le potentiel

Dans l'ensemble à potentiel constant, pour une différence de potentiel $\Delta\Psi$ entre les électrodes, la probabilité d'une configuration est caractérisée par l'ensemble des positions des ions \mathbf{r}_N et par la distribution de charge \mathbf{q}_M , et est donnée par les équations 4.15 et 4.16. La distribution de probabilité de Q_{tot} dans cet ensemble est :

$$P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi) = \langle \delta(Q - Q_{\text{tot}}) \rangle_{\Delta\Psi} = \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_N|\Delta\Psi) \delta(Q - Q_{\text{tot}}) \quad (4.29)$$

avec δ , la distribution de Dirac, et $Q = \sum_{i \in +} q_i$. Pour une différence de potentiel donnée, l'échantillonnage de la charge totale est limité aux valeurs proches de la charge moyenne Q_{tot} correspondant à ce potentiel car seules les configurations qui ont une probabilité suffisante seront visitées durant les simulations. Une meilleure estimation de $P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi)$ peut être obtenue en combinant les données de toutes les simulations en pondérant les histogrammes calculés. En effet, la probabilité d'observer une charge totale Q_{tot} lorsqu'une différence de potentiel $\Delta\Psi$ est appliquée entre les électrodes peut s'écrire comme :

$$\begin{aligned} P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi) &= \frac{1}{Z(\Delta\Psi)} \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, \Delta\Psi)} \delta(Q - Q_{\text{tot}}) \\ &= \frac{1}{Z(\Delta\Psi)} \int d\mathbf{r}_N e^{-\beta U(\mathbf{r}_N, 0) + \beta Q \Delta\Psi} \delta(Q - Q_{\text{tot}}) \\ &= \frac{Z(0)}{Z(\Delta\Psi)} e^{\beta Q_{\text{tot}} \Delta\Psi} \int d\mathbf{r}_N P(\mathbf{r}_N|0) \delta(Q - Q_{\text{tot}}) \\ &= \frac{Z(0)}{Z(\Delta\Psi)} e^{\beta Q_{\text{tot}} \Delta\Psi} P(Q_{\text{tot}}|0) \end{aligned} \quad (4.30)$$

En utilisant la définition de l'énergie libre donnée par l'équation 4.16, nous pouvons écrire :

$$-\ln P(Q_{\text{tot}}|0) = -\ln P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi) + \beta Q_{\text{tot}} \Delta\Psi + \beta \Delta\mathcal{F} \quad (4.31)$$

avec $\Delta\mathcal{F} = \mathcal{F}(\Delta\Psi) - \mathcal{F}(0)$. Chaque simulation à potentiel constant $\Delta\Psi$ fournit donc une estimation de la distribution de la charge totale à n'importe quel autre potentiel $\Delta\Psi'$.

La méthode WHAM (Weighted Histogram Analysis Method), combine les données de toutes les simulations de manière optimale [184–186], en donnant pour chaque valeur de charge Q_{tot} , plus de poids aux histogrammes qui échantillonnent le mieux cette charge. En pratique, pour pouvoir mener cette analyse, il faut que les histogrammes calculés se recouvrent suffisamment sur toute la zone de potentiel à étudier. Des détails sur la méthode WHAM sont donnés en annexe.

La figure 4.11 montre qu'avec 5 différences de potentiel, le recouvrement n'est pas suffisant. Certaines valeurs de Q_{tot} sont mal échantillonnées (0,5 e - 1,2 e - 2,0 e - 2,9 e). Pour améliorer l'étude de la gamme de potentiels allant de 0 V à 2 V, nous avons donc mené des simulations plus longues (5 ns) et augmenté le nombre de différences de potentiel appliquées. L'ensemble des potentiels étudiés est maintenant :

$$0 \text{ V} - 0,2 \text{ V} - 0,5 \text{ V} - 0,75 \text{ V} - 1 \text{ V} - 1,25 \text{ V} - 1,5 \text{ V} - 1,75 \text{ V} - 1,85 \text{ V} - 2 \text{ V}.$$

Les histogrammes obtenus à partir des données brutes et ceux reconstruits avec la méthode WHAM sont représentés dans la figure 4.12. Avec l'ensemble des histogrammes, le recouvrement est très bon et le bon accord entre les histogrammes initiaux et reconstruits montrent le bon fonctionnement de la méthode.

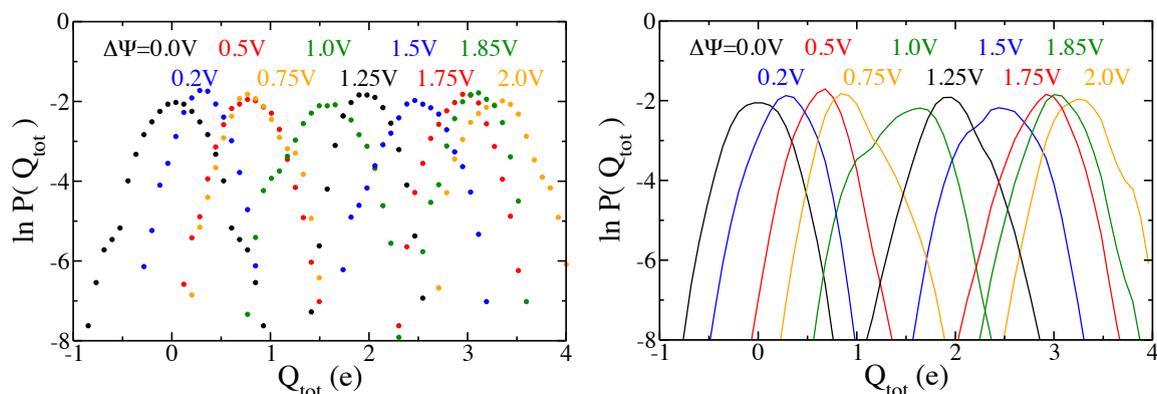


FIG. 4.12 – À gauche : Distributions de probabilité pour la charge totale pour le système [BMI][PF₆]/graphite obtenues à partir des simulations. Le recouvrement entre les différentes simulations est suffisant pour appliquer la méthode WHAM. À droite : Distributions de probabilité reconstruites grâce à la méthode WHAM. Les courbes reconstruites reproduisent bien les “déformations” observées.

Une fois les histogrammes reconstruits, nous pouvons calculer C_{diff} et $\langle Q_{\text{tot}} \rangle$ sur toute la plage de potentiel d’après :

$$\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi} = \int dQ_{\text{tot}} P(Q_{\text{tot}} | \Delta\Psi) \quad (4.32)$$

$$C_{\text{diff}}(\Delta\Psi) = \beta \int dQ_{\text{tot}} P(Q_{\text{tot}} | \Delta\Psi) [Q_{\text{tot}} - \langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}]^2 \quad (4.33)$$

La courbe donnant la charge surfacique en fonction du potentiel reconstruite sur l’intégralité de la gamme de potentiels étudiée ainsi que sa dérivée, la capacité différentielle, sont reproduites dans la figure 4.13. L’erreur sur ces quantités est estimée par une analyse “bootstrap” [187–189]. Des échantillons aléatoires sont générés à partir de la distribution $P(Q_{\text{tot}} | \Delta\Psi)$ et utilisés pour reconstruire de nouvelles estimations de $P(Q_{\text{tot}} | \Delta\Psi)$ par la méthode WHAM. Pour chacun des échantillons ainsi générés, la charge moyenne et la capacité différentielle sont estimées. Nous avons donc autant d’estimations de ces quantités que d’échantillons aléatoires générés. Les barres d’erreur indiquées dans la figure 4.13 correspondent aux déviations standard estimées pour $\langle Q_{\text{tot}} \rangle_{\Delta\Psi}$ et C_{diff} avec 1000 échantillons aléatoires.

L’analyse effectuée grâce à la méthode WHAM montre que la capacité différentielle n’est pas constante sur la gamme de potentiels étudiée. La courbe présente deux maxima, l’un autour de 0,9 V et l’autre autour de 1,4 V. D’autre part, nous remarquons un plateau entre 0,5 V et 0,75 V. Ce plateau correspond à une charge totale d’environ 0,7 e. Or cette charge particulière a déjà été mentionnée car elle est associée à l’existence d’“ailes” de faible probabilité dans l’histogramme à 0 V. La différence de potentiel de 0,75 V a également été repérée car elle

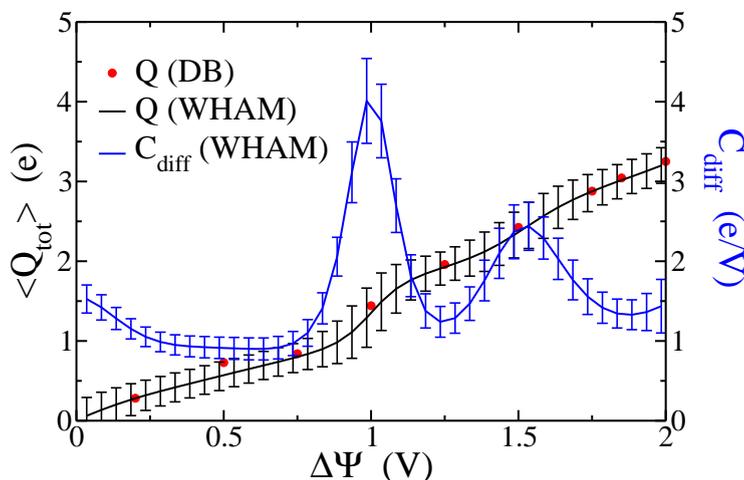


FIG. 4.13 – Charge moyenne et capacité différentielle pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Ces courbes sont obtenues par la méthode WHAM qui permet de combiner les résultats de toutes les simulations. Les charges moyennes calculées directement à partir des simulations (données brutes, DB) sont aussi indiquées (points rouges). La capacité n'est pas constante sur la gamme de potentiels étudiée.

montrait un écart à la linéarité (cf. figure 4.6). Nous allons maintenant montrer que ces pics de capacité peuvent être reliés aux propriétés structurales du liquide à l'interface.

4.4.4 Variation de la capacité et interprétation microscopique

En sus de la structuration en couches, le liquide ionique peut adopter une organisation à deux dimensions (2D) remarquable dans le plan de l'électrode. Des agencements 2D ont déjà été mentionnés dans la littérature : par exemple à l'interface entre le liquide LiCl et des électrodes d'aluminium [115, 116] ou encore pour [BMI][PF₆] à la surface du mica [190]. Des expériences ont montré l'existence d'états ordonnés et désordonnés à l'interface entre le liquide ionique [BMI][BF₄] et une surface d'or (100) [191] pour différents potentiels appliqués. Une corrélation entre la transition ordre-désordre et l'augmentation de capacité observée (d'un facteur 5) a été suggérée. Nous allons voir si une telle corrélation existe dans notre système.

Pour mettre en évidence l'existence d'un ordre à deux dimensions dans la première couche adsorbée sur l'électrode, nous avons calculé les facteurs de structure partiels 2D dans le plan de l'électrode. Ceux-ci sont définis par [192, 193] :

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} e^{-ik(r_i - r_j)} \right\rangle \quad (4.34)$$

Les facteurs de structure 2D anion-anion à l'électrode positive et cation-cation à l'électrode négative (site correspondant au cycle imidazolium) sont présentés sur la figure 4.14.

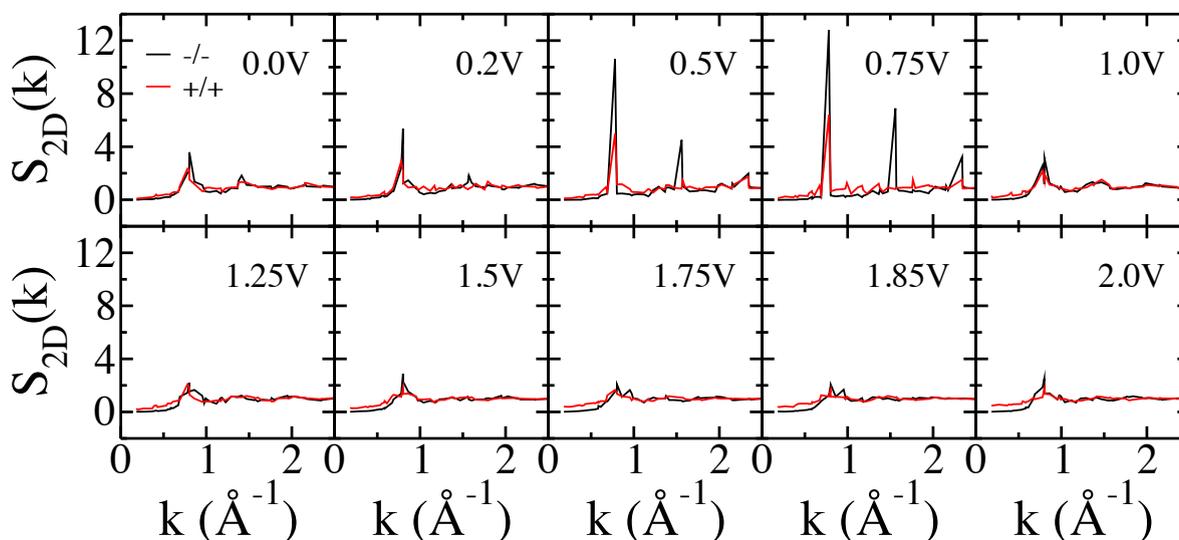


FIG. 4.14 – Facteurs de structure 2D dans le plan de l'électrode pour les ions de la première couche adsorbée pour les couples anion-anion à l'électrode positive (en noir) et cation-cation à l'électrode négative (en rouge). Un pic de Bragg correspondant à un maximum d'ordre est identifiable pour $\Delta\Psi = 0,75$ V.

Pour les potentiels inférieurs à 1 V, nous identifions un pic de Bragg, plus ou moins marqué, pour $k_{max} \sim 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ qui témoigne de l'existence d'un ordre à deux dimensions. Les ions sont en fait organisés en un réseau triangulaire caractérisé par un paramètre de maille d'environ 10 \AA qui concorde avec les travaux de Kislenko *et al.* [127] effectués avec un modèle tout atome pour le liquide ionique. Il est à noter que pour les différences de potentiel de 0,5 V et 0,75 V, un pic de Bragg est également observé dans la deuxième couche de liquide (données non représentées), ce qui indique qu'un ordre est aussi présent dans cette couche plus éloignée du graphite.

D'après la figure 4.14, il est clair que i) la structure de la première couche adsorbée dépend du potentiel appliqué et ii) la structure est plus ordonnée pour une différence de potentiel proche de 0,5–0,75 V, c'est-à-dire pour une valeur de potentiel correspondant au plateau de capacité différentielle mis en évidence dans la figure 4.13. Nous pouvons en déduire que le premier pic de capacité autour de 0,9 V est certainement associé à la transition ordre-désordre observée ici. En revanche, le deuxième pic de capacité autour de 1,4 V ne peut pas être relié à une transition ordre-désordre.

Il semble alors intéressant de se focaliser sur le vecteur d'onde qui donne l'intensité maximale pour les facteurs de structure, $k_{max} = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$, et de regarder la variation de l'intensité en fonction du temps pour chaque simulation. Il s'agit donc de tracer :

$$S_{\alpha\beta}(k_{max}, t) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \left\langle \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} e^{-ik_{max}(r_i(t) - r_j(t))} \right\rangle. \quad (4.35)$$

Nous allons nous concentrer sur le cas des anions adsorbés à l'électrode positive pour lesquels, d'une part, il est facile de définir la limite de la première couche adsorbée à partir de la densité ionique car la courbe présente un pic marqué (cf. figure 3.5) et, d'autre part, les facteurs de structure présentent une intensité plus forte aux potentiels d'intérêt. Pour les cations, les pics de

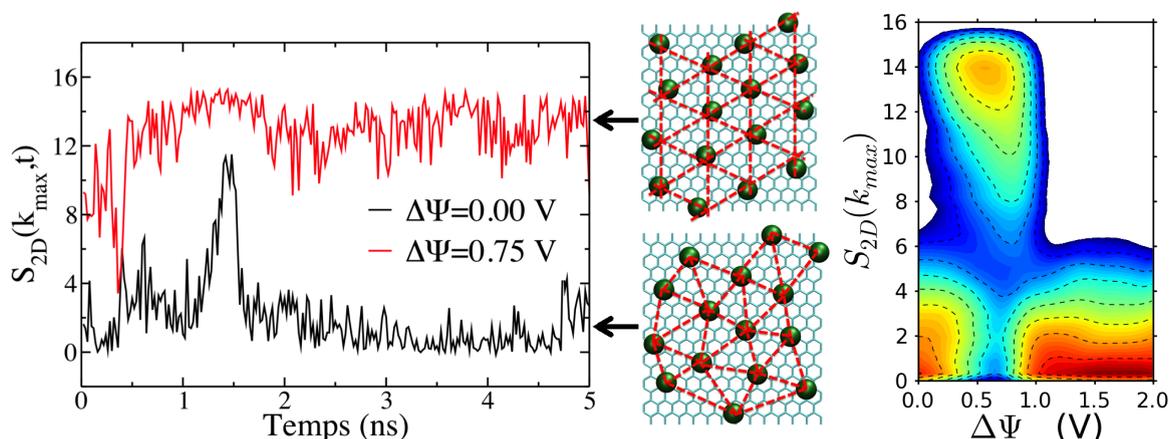


FIG. 4.15 – À gauche : Évolution du facteur de structure 2D anion-anion, pour k_{max} correspondant au maximum d'intensité, dans la première couche adsorbée à l'électrode positive pour $\Delta\Psi = 0$ V et $\Delta\Psi = 0,75$ V. La structure observée est plus ordonnée pour une différence de potentiel non nulle, avec les anions organisés sur un réseau triangulaire. Toutefois, la structure ordonnée apparaît aussi à 0 V, pour des périodes de temps plus courtes. À droite : Distribution de probabilité du facteur de structure anion-anion pour $k_{max} \sim 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ pour les anions situés dans la première couche adsorbée à l'électrode positive. La probabilité est représentée sur une échelle logarithmique avec des lignes espacées de $0,5 k_B T$.

densités ioniques sont moins bien définis, ce qui rend cette étude plus difficile.

L'évolution du facteur de structure anion-anion au cours des simulations à 0 V et 0,75 V est donnée dans la figure 4.15. Pour une différence de potentiel de 0,75 V, la valeur du facteur de structure pour $k_{max} = 0,78 \text{ \AA}^{-1}$ est grande tout au long de la simulation. Ceci indique que la structure ordonnée est présente durant de longues périodes. À 0 V, cette structure métastable est beaucoup moins présente mais elle apparaît quand même par intermittence. La figure 4.15 présente aussi des configurations instantanées issues des simulations sur lesquels le réseau triangulaire adopté par les anions est mis en évidence. Là aussi, la structure apparaît, en moyenne, plus désordonnée dans le cas de la différence de potentiel nulle.

Les analyses précédentes permettent de montrer que la structure métastable est principalement observée autour de 0,5 V–0,75 V mais cette fourchette n'est pas précise. Il serait intéressant de reconstruire la variation continue du facteur de structure entre 0 V et 2 V à partir des données de simulations correspondant à des valeurs de potentiels discrètes.

En généralisant, il s'agit alors de reconstruire la distribution de n'importe quelle propriété \mathcal{A} en fonction du potentiel appliqué par la méthode WHAM. Ceci est possible car la distribution de \mathcal{A} peut être exprimée comme une intégrale de la distribution de probabilité conjointe de \mathcal{A} et Q_{tot} suivant :

$$P(\mathcal{A}|\Delta\Psi) = \int dQ_{tot} P(Q_{tot}, \mathcal{A}|\Delta\Psi). \quad (4.36)$$

La loi de probabilité à plusieurs variables $P(Q_{tot}, \mathcal{A}|\Delta\Psi)$ peut être déterminée par la méthode WHAM. L'intégrale de cette loi sur l'ensemble des charges totales pouvant être prises par le système au cours des simulations fournit, pour chaque potentiel, la distribution de probabilité

de \mathcal{A} .

Cette approche est utilisée sur deux quantités : le facteur de structure 2D calculé pour k_{max} et la charge ionique dans la première couche et la deuxième couche d'ions adsorbées à l'électrode, c'est-à-dire la différence $N_+ - N_-$ avec N_+ et N_- , les nombres de cations et d'anions respectivement. Sur la figure 4.15, nous voyons que la distribution de probabilité du facteur de structure pour $k_{max} \sim 0,78 \text{ \AA}$ présente une bistabilité pour les potentiels inférieurs à 1 V. Au cours des simulations, les deux structures, ordonnées et désordonnées, peuvent exister. Ceci est parfaitement cohérent avec les "ailes" de probabilité observées pour les distributions de charges (cf. figure 4.12). Le premier pic de capacité est donc effectivement corrélé à une transition ordre-désordre dans les couches ioniques adsorbées à l'électrode.

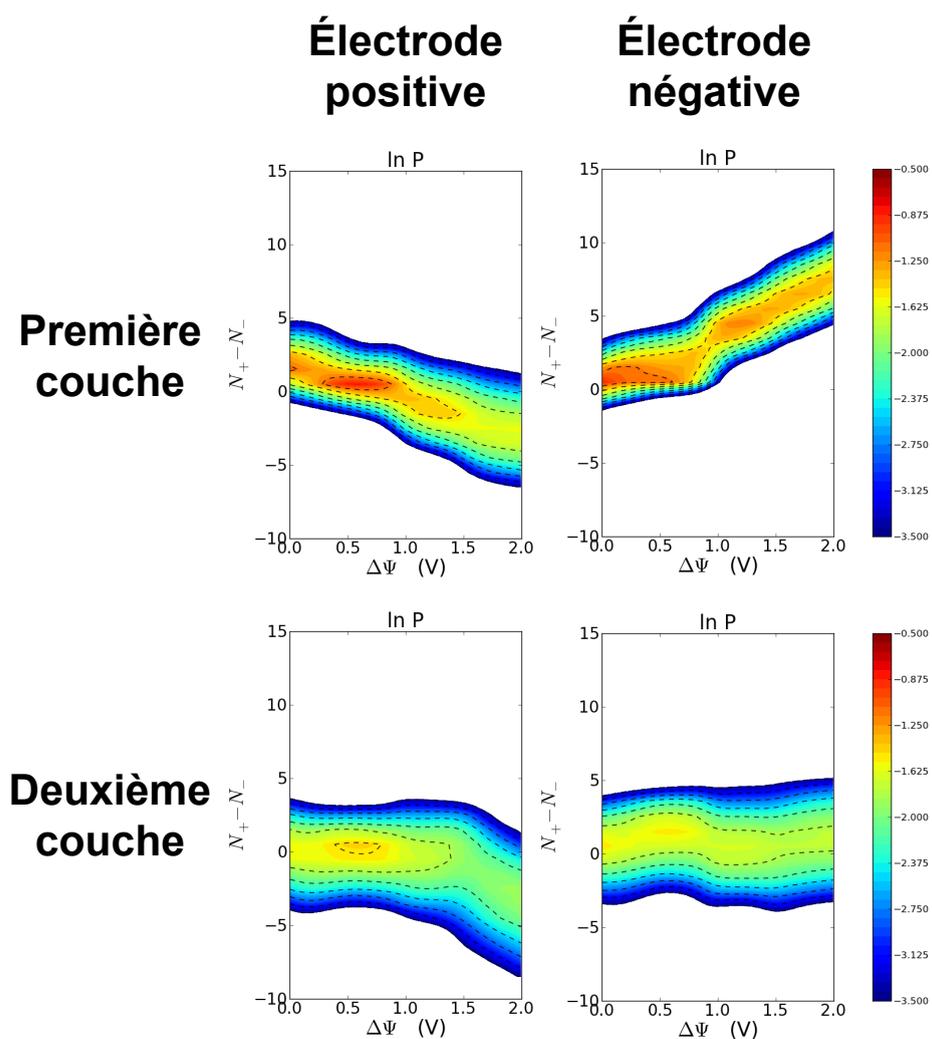


FIG. 4.16 – Distribution de probabilité de la charge ionique dans les couches d'ions adsorbées aux électrodes. La probabilité est représentée sur une échelle logarithmique avec des lignes espacées de $0,5 k_B T$.

La figure 4.16 présente les distributions de probabilité des charges ioniques dans les couches

adsorbées à l'électrode. Nous remarquons qu'en dessous de 0,9 V, la charge ionique dans les couches adsorbées à l'électrode est presque constante et proche de zéro. La formation d'une structure ordonnée dans la première couche rend l'échange d'ions entre la première couche et le reste du liquide difficile et conduit à un plateau de charge. Quand la différence de potentiel atteint 0,9 V, la charge ionique change dans la première couche et la capacité augmente. Dans la deuxième couche, la charge ionique n'est pas modifiée jusqu'à environ 1,4 V. Le deuxième pic de capacité correspond donc vraisemblablement à la variation de la charge dans la deuxième couche. Plus précisément, cette évolution de la charge est liée à une réorientation marquée des cations pour ce potentiel qui peut être caractérisée par les distributions de probabilité des orientations observées pour les cations à la surface du graphite (données non représentées).

Nous venons de montrer que la simulation par dynamique moléculaire permet i) de prédire la variation de la capacité avec la différence de potentiel appliquée et ii) d'identifier les phénomènes microscopiques à l'origine des variations observées.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit et utilisé plusieurs méthodes pour déterminer la capacité d'un supercondensateur via la dynamique moléculaire. Nous avons montré que le calcul de la capacité intégrale est applicable à tous les systèmes étudiés au cours de cette thèse et en particulier aux carbones poreux. Cette première estimation de la capacité permet de comparer des systèmes très différents, électrodes de géométries simples et complexes par exemple, et donne des résultats cohérents avec l'expérience. Cependant, la capacité intégrale peut varier avec le potentiel appliqué. De plus, le calcul repose sur l'estimation de la charge moyenne qui peut s'avérer problématique si les données statistiques sont insuffisantes.

Nous nous sommes ensuite concentrés sur le calcul de la capacité différentielle à partir de simulations sur un nombre restreint de différences de potentiel. Pour les systèmes considérés, à savoir des électrolytes en contact avec des électrodes de graphite, la courbe donnant la charge surfacique en fonction du potentiel peut être assimilée à une droite. Cette approche permet de comparer différents électrolytes et d'analyser certains effets, par exemple les conséquences de l'ajout de solvant, sur les propriétés capacitatives des supercondensateurs.

Nous avons ensuite montré que le fait d'approximer la capacité différentielle à une quantité constante peut s'avérer erroné dans certains cas. Des écarts à la linéarité sont observés pour les hauts potentiels, mais pas seulement. Il s'ensuit que pour étudier dans le détail la variation de la capacité différentielle avec le potentiel, il faut, d'une part, mener des simulations sur un nombre suffisant de potentiels et, d'autre part, représenter de manière adaptée la forme de la courbe donnant la charge surfacique en fonction du potentiel pour estimer correctement sa dérivée.

L'emploi d'un ajustement par une fonction de forme polynomiale ne constitue pas une solution satisfaisante car cette forme n'a pas de sens physique et les valeurs de capacité différentielle obtenues dépendent du degré du polynôme. La meilleure solution est alors de mener des simulations sur une plage de potentiels donnée en s'assurant que la gamme de charge Q_{tot} associée est bien échantillonnée. À partir de l'ensemble des simulations, il est alors possible de reconstruire toutes les propriétés d'intérêt en pondérant les différentes données.

Nous avons appliqué cette méthode de reconstruction au système [BMI][PF₆]/graphite et montré que la capacité différentielle n'est pas constante mais présente deux maxima sur la zone

de potentiel étudiée. Ces maxima de capacité ont été corrélés à l'existence de modifications structurales du liquide à l'interface. L'analyse des fluctuations par pondération des données issues de simulations à plusieurs différences de potentiel est ici la manière optimale d'exploiter les informations fournies par la dynamique moléculaire.

Chapitre 5

Charge de l'électrode : de la charge totale à la charge atomique

Sommaire

5.1 Distributions de probabilité de la charge : de la charge totale à la charge atomique	113
5.1.1 Charge totale et charge atomique	113
5.1.2 Sous-systèmes et corrélations	115
5.2 Analyse des histogrammes de charge atomique : effets de la solvation et du confinement	117
5.2.1 Effet de la solvation	118
5.2.2 Effet du confinement	119
5.2.3 Effet de la structure locale	120
5.3 Conclusion	122

Le chapitre précédent détaille comment il est possible de tirer parti des fluctuations de la charge totale d'une électrode pour reconstruire la variation de certaines propriétés avec le potentiel. Nous avons aussi montré que la distribution de probabilité de la charge totale Q_{tot} dépend de l'électrolyte employé. D'autre part, dans le chapitre 2, nous avons détaillé l'implémentation de la polarisabilité des électrodes et souligné le fait que les charges atomiques sont inhomogènes pour une configuration instantanée. Cela suggère qu'il est possible d'extraire des informations supplémentaires en traçant les distributions de probabilité de la charge atomique Q_C .

5.1 Distributions de probabilité de la charge : de la charge totale à la charge atomique

5.1.1 Charge totale et charge atomique

La figure 5.1 donne la répartition instantanée des charges atomiques et les distributions de probabilité de Q_C pour le système [BMI][PF₆]/graphite simulé à deux différences de potentiel

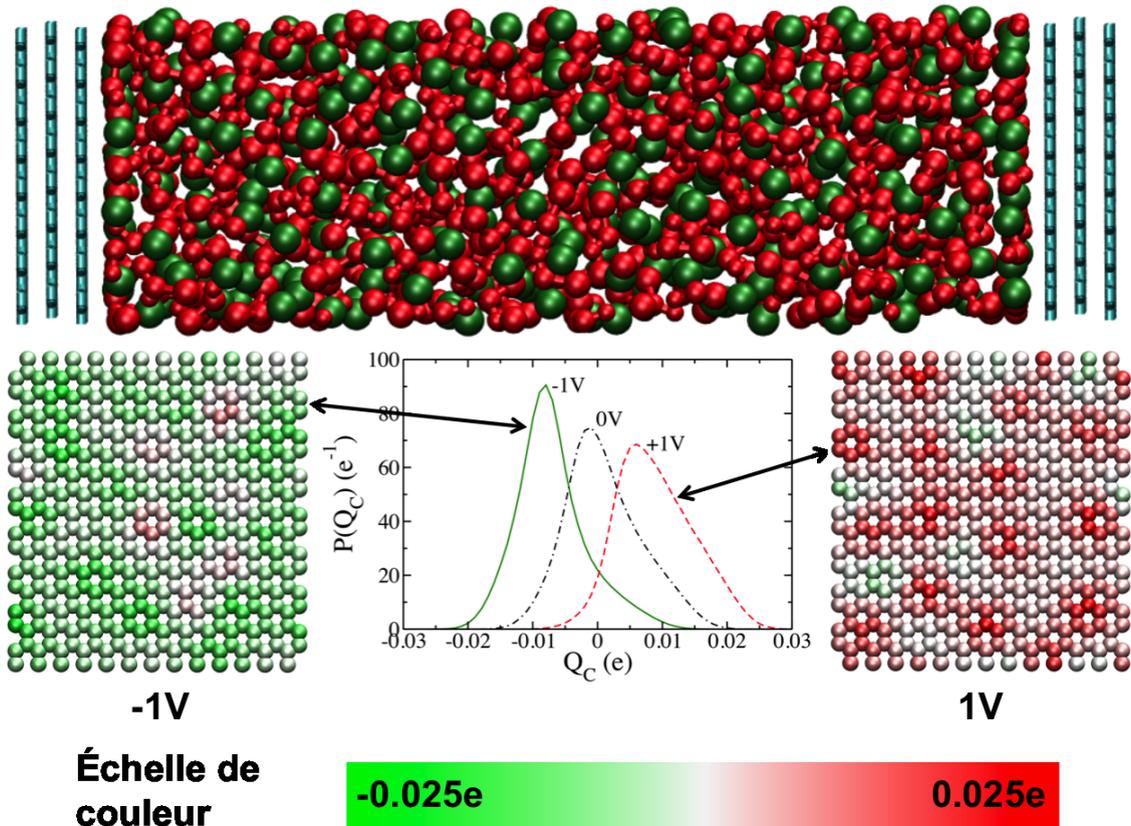


FIG. 5.1 – Illustration de l’inhomogénéité des charges portées par les atomes de carbone. En haut : Le système étudié est le liquide ionique [BMI][PF₆] (anions en vert, cations en rouge) à l’interface avec des électrodes de graphite (en bleu). En bas : Représentation des charges atomiques pour une configuration instantanée d’une simulation avec $\Delta\Psi = 2\text{V}$, les charges de l’électrode positive et de l’électrode négative sont inhomogènes. Les distributions de probabilité de la charge atomique Q_C sont également données pour $\Delta\Psi = 0\text{V}$ et $\Delta\Psi = 2\text{V}$, elles varient en fonction du potentiel appliqué et ne correspondent pas à des distributions gaussiennes.

$\Delta\Psi = 0\text{ V}$ et $\Delta\Psi = 2\text{ V}$. Dans ce chapitre, les distributions de probabilité seront calculées suivant le même modèle que pour la charge totale (équation 4.28) et toujours tracées, pour chaque électrode, pour les charges portées par les atomes de carbone du feuillet de graphite le plus proche de l’électrolyte car la charge totale portée par l’électrode dépend principalement de la charge portée par ce feuillet. En effet, la charge totale correspond à environ 95 % de la charge du premier feuillet (le feuillet central est de charge opposée au feuillet surfacique). La visualisation de la répartition instantanée des charges (figure 5.1) montre bien l’inhomogénéité des charges sur les atomes de l’électrode. Localement, la charge dépend à la fois du potentiel appliqué et des ions présents à proximité de l’électrode.

Nous pouvons voir sur la figure 5.1 que, quelle que soit le potentiel imposé à l’électrode, la distribution de probabilité de Q_C n’est pas gaussienne. Nous remarquons aussi qu’il existe une asymétrie entre l’électrode positive et l’électrode négative. Ceci est dû au fait que la charge lo-

cale dépend de la nature des ions/molécules à l'interface. L'électroneutralité globale du système impose que les charges totales portées par les électrodes soient de signe opposé et égales en valeur absolue, mais n'implique pas que les distributions des charges atomiques soient les mêmes. L'étude des distributions de probabilité de Q_C apporte alors des informations supplémentaires par rapport à l'étude des fluctuations de la charge totale.

5.1.2 Sous-systèmes et corrélations

Le tracé des distributions de probabilité pour la charge totale Q_{tot} et la charge atomique Q_C montre que, dans le premier cas, la forme des courbes est gaussienne, et dans le deuxième cas, la forme des courbes n'est pas gaussienne. Ceci suggère qu'il existe une transition entre gaussianité et non gaussianité pour un sous-système de taille particulière. Nous allons voir qu'il est possible d'identifier une telle transition.

Afin de déterminer si une transition existe quand la taille du système diminue, nous avons entrepris de tracer les distributions de probabilité pour les charges de différents sous-systèmes. La méthodologie, illustrée dans la figure 5.2 est la suivante : l'électrode de graphite est découpée en zones de tailles égales, d'abord 4 zones, puis 9, puis 16, etc... ; la somme des charges atomiques des carbones appartenant à la zone, Q_N , et le nombre de carbones correspondant sont évalués pour chaque configuration ; la distribution de probabilité $P(Q_N / \sqrt{N})$ est calculée à partir de toutes les quantités Q_N / \sqrt{N} établies. Avec cette définition, nous remarquons qu'il existe deux cas extrêmes. Quand N est égal au nombre total d'atomes de carbones, la distribution de probabilité est $P(Q_{tot} / \sqrt{N})$. Quand N est égal à 1, cela signifie que les zones sont suffisamment petites pour ne contenir qu'un atome de carbone, ce qui correspond à la distribution de probabilité de la charge atomique Q_C . Pour des raisons de normalisation, la distribution de probabilité

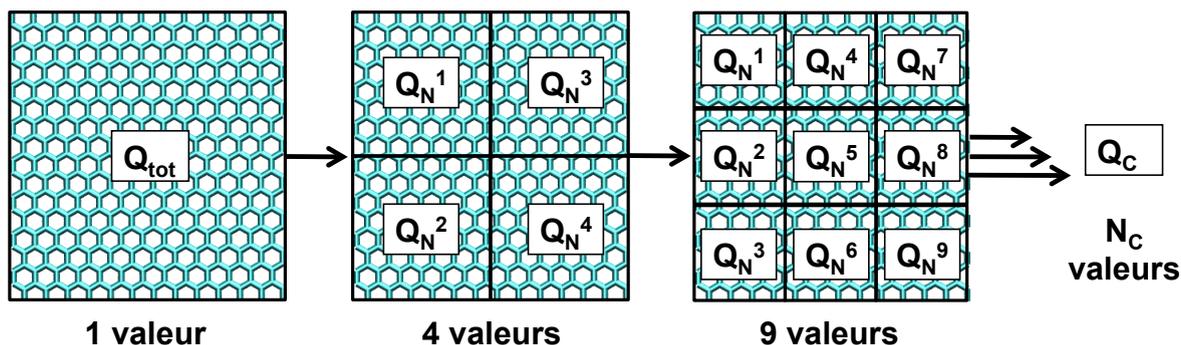


FIG. 5.2 – Les distributions de probabilité de la charge sont tracées pour différents sous-systèmes. Plus il y a des zones et plus il y a de valeurs pour chaque configuration. Les cas extrêmes correspondent à la charge totale e l'électrode et à la charge atomique.

estimée est celle de Q_N / \sqrt{N} , ainsi la variance est la même pour les différents sous-systèmes. En effet, la variance de Q_N / \sqrt{N} est égale à :

$$\left\langle \left(\frac{Q_N}{\sqrt{N}} \right)^2 \right\rangle - \left\langle \frac{Q_N}{\sqrt{N}} \right\rangle^2 = \frac{C_{diff}(N)}{N} \quad (5.1)$$

par linéarité de l'espérance. Comme la capacité différentielle est une quantité extensive, ce rapport ne dépend pas de N .

La figure 5.3 donne les distributions de probabilité pour les différents sous-systèmes examinés dans le cas de [BMI][PF₆]/graphite. Pour les sous-systèmes de taille suffisamment im-

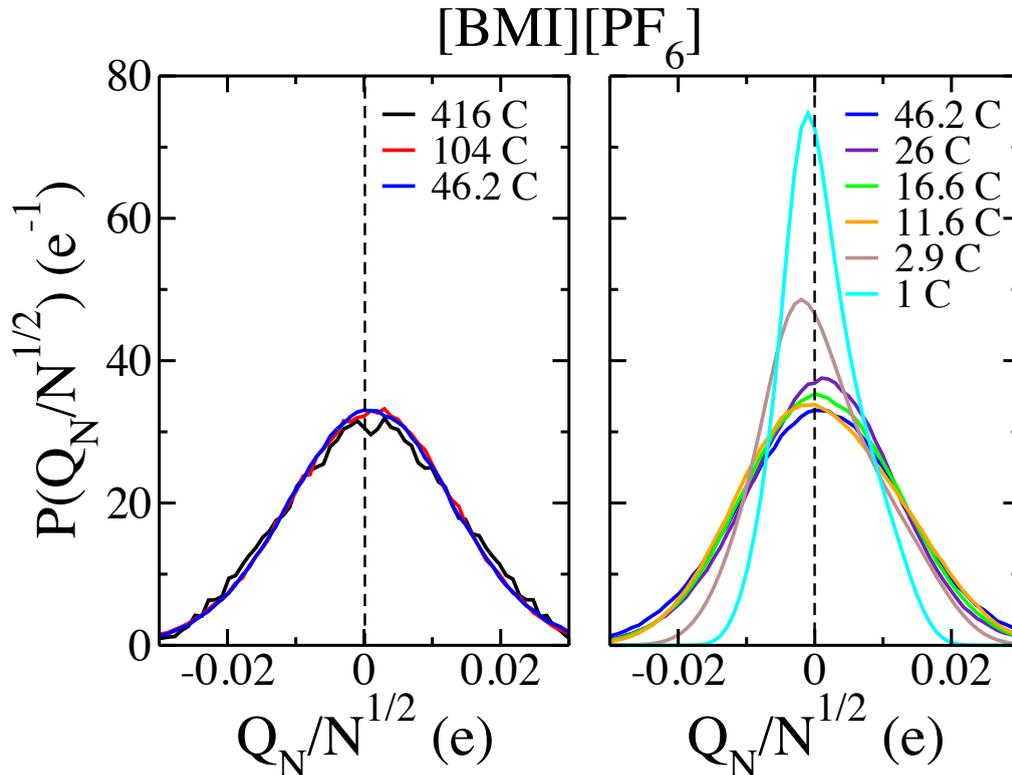


FIG. 5.3 – Distributions de probabilité de la charge pour des sous-systèmes de taille variable dans le cas du système [BMI][PF₆]/graphite simulé à 0 V. Pour un sous-système contenant plus de 46,2 atomes de carbone en moyenne, la forme de la distribution est gaussienne et les courbes pour les différents systèmes sont superposables. Pour un sous-système contenant moins de 26 atomes de carbone en moyenne, la forme de la courbe n'est plus gaussienne et les courbes pour les différents systèmes ne sont plus superposables.

portante, nous voyons que les courbes ont des allures gaussiennes et se superposent. En dessous d'une taille critique, ici entre 46,2 et 26 atomes de carbone, la courbe n'est plus gaussienne et son allure change systématiquement avec le nombre de carbones appartenant à la zone sondée. Ainsi, il y a un passage progressif de l'allure gaussienne, correspondant à la charge totale, à l'allure plus étroite, associée à la charge atomique.

Le même travail peut être réalisé pour le système ACN-[BMI][PF₆]/graphite, les résultats sont donnés dans la figure 5.4. Il existe aussi une taille critique en dessous de laquelle la distribution de probabilité n'est plus gaussienne. Cependant, il semble que cette transition se fasse pour un nombre de carbones légèrement plus faible. Le passage d'une distribution gaussienne à une distribution non gaussienne correspond en fait au passage de sous-systèmes non corrélés à des sous-systèmes corrélés. Le nombre de carbones correspondant à la transition peut alors

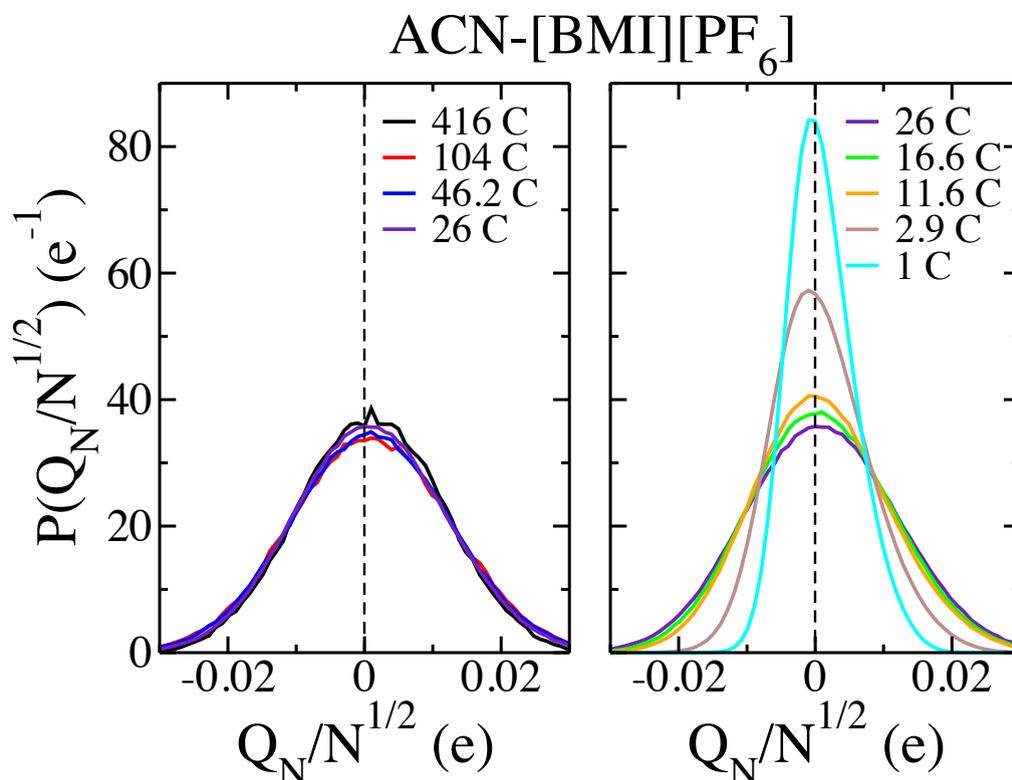


FIG. 5.4 – Distributions de probabilité de la charge pour des sous-systèmes de taille variable dans le cas du système ACN-[BMI][PF₆]/graphite simulé à 0 V. Pour un sous-système contenant plus de 26 atomes de carbone en moyenne, la forme de la distribution est gaussienne et les courbes pour les différents systèmes sont superposables. Pour un sous-système contenant moins de 16,6 atomes de carbone en moyenne, la forme de la courbe n'est plus gaussienne et les courbes pour les différents systèmes ne sont plus superposables.

être relié à une certaine longueur de corrélation. Pour un liquide ionique pur, la transition a lieu entre 46,2 et 26 atomes de carbone alors que pour l'électrolyte organique, elle est observée entre 26 et 16,6 atomes. Ceci suggère que la longueur de corrélation entre les charges portées par les atomes de graphite est plus petite pour l'électrolyte organique que pour le liquide ionique pur.

5.2 Analyse des histogrammes de charge atomique : effets de la solvation et du confinement

Nous allons maintenant nous concentrer sur le cas extrême des distributions de probabilité de la charge atomique Q_C pour analyser les effets de la solvation et du confinement sur la polarisation locale des électrodes.

5.2.1 Effet de la solvation

L'effet de la solvation est apprécié en comparant 4 supercondensateurs modèles qui diffèrent par la nature de l'électrolyte employé. Les 4 électrolytes étudiés à l'interface avec le graphite sont : [BMI][PF₆], [BMI][BF₄], ACN-[BMI][PF₆] et ACN-[BMI][BF₄]. C'est-à-dire deux liquides ioniques purs et leurs solutions à 1,5 M dans l'acétonitrile. Les distributions de probabilité de Q_C pour $\Delta\Psi = 0$ V et $\Delta\Psi = 2$ V sont données dans la figure 5.5.

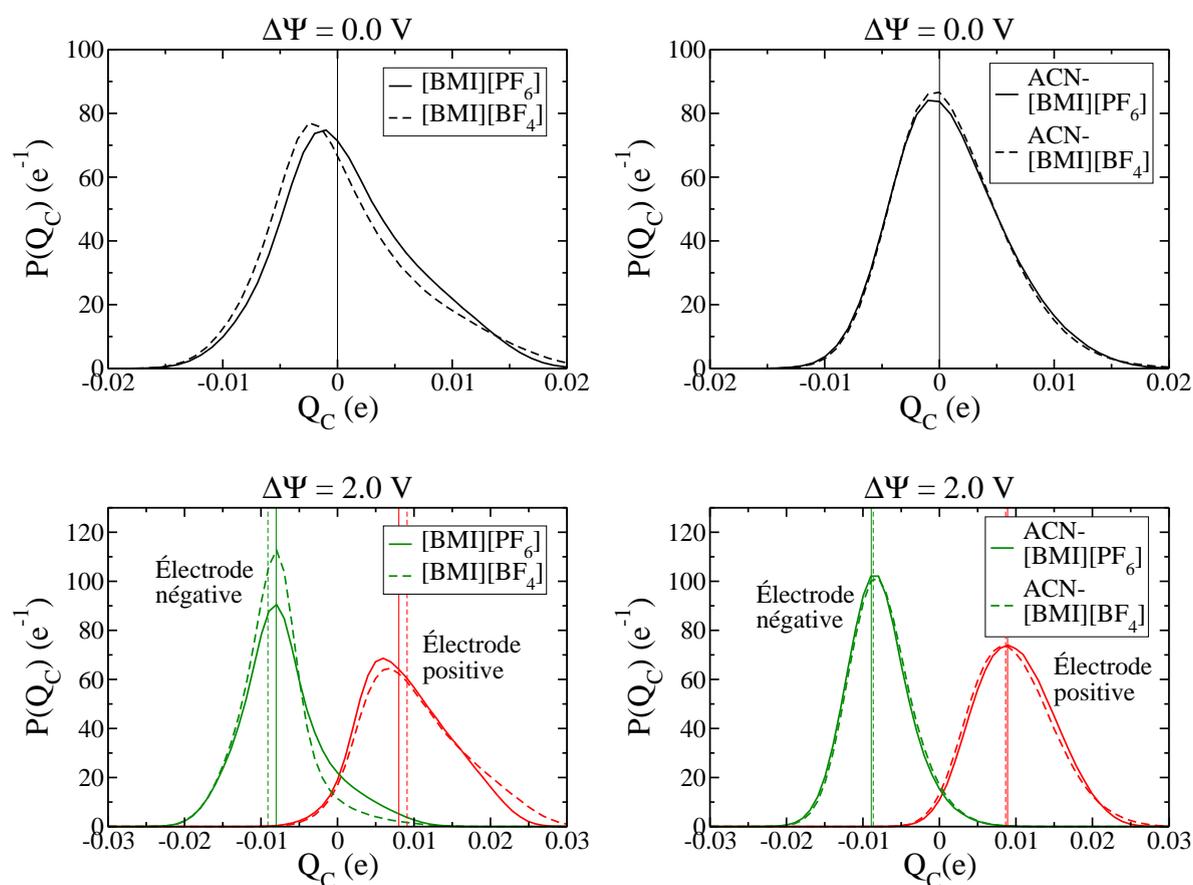


FIG. 5.5 – Distributions de probabilité de la charge atomique pour des systèmes composés d'un électrolyte variable et d'électrodes de graphite. Les charges moyennes correspondant aux différents systèmes sont indiquées par des traits verticaux. Pour tous les systèmes, il existe une asymétrie entre électrodes positive et négative ; et la variance diminue lorsque la charge totale de l'électrode passe d'une valeur positive à une valeur négative. Avec l'addition de solvant, les courbes deviennent superposables, le solvant masque en partie la spécificité des ions.

L'addition de solvant semble avoir deux effets sur la polarisation de l'électrode. Le premier est la diminution de l'asymétrie de la forme des distributions de probabilité. Quand la distribution est moins asymétrique, la charge la plus fréquente se rapproche de la charge moyenne. Le deuxième effet est que les distributions de probabilité pour deux électrolytes deviennent superposables avec l'ajout d'acétonitrile. Ce constat est à rapprocher du fait que les propriétés

capacitives deviennent également similaires avec la solvataion (cf. chapitre 4).

Indépendamment de la nature de l'électrolyte, il y a un élargissement de la courbe lors du passage d'un potentiel négatif à un potentiel nul à un potentiel positif. Ceci peut être expliqué par une structure différente du liquide à l'interface. Du côté de l'électrode positive, l'anion porte sa charge sur un seul site alors que, du côté de l'électrode négative, la charge du cation est répartie sur 3 sites inéquivalents. Quand un solvant est présent, l'orientation des molécules d'acétonitrile, dipolaires, change avec la charge portée par l'électrode, ce qui peut induire une polarisation différente de la surface.

Cette étude met en évidence l'importance de plusieurs facteurs sur la polarisation de l'électrode : i) la différence de potentiel imposée entre les électrodes crée un environnement différent à proximité de l'électrode et un élargissement/rétrécissement de la distribution de probabilité de Q_C ; ii) dans les liquides ioniques purs, la nature de l'anion a une influence sur la forme de la courbe ; iii) la solvataion conduit à une symétrisation de la courbe et réduit l'impact de la nature de l'anion.

5.2.2 Effet du confinement

L'effet du confinement peut être sondé en comparant des simulations avec des électrodes de géométries différentes. Les électrolytes [BMI][PF₆] et ACN-[BMI][PF₆] sont simulés en contact avec des électrodes de graphite et de carbone poreux (CDC-1200). Les distributions de probabilité de Q_C sont fournies dans la figure 5.6. Les courbes correspondant aux carbones de l'électrode poreuse positive sont beaucoup plus asymétriques que celles des carbones du graphite avec en particulier i) très peu de charges négatives et ii) des charges plus importantes, pouvant être deux fois supérieures à celles des carbones du graphite.

Ces deux constats sont en fait une conséquence directe du confinement. Pour la différence de potentiel étudiée, à savoir $\Delta\Psi = 1$ V, la couche d'ions adsorbée à l'électrode de graphite contient encore une fraction importante de cations. En effet, les densités ioniques à 2 V (cf. chapitre 3, figure 3.4) montrent que pour cette différence de potentiel, il y a encore des cations dans la première couche adsorbée. *A fortiori*, ceci est donc vrai pour une différence de potentiel plus faible. L'électrode de graphite voit donc à la fois des anions et des cations et développe localement des charges positives et négatives. Avec le confinement, la densité ionique locale en contre-ions devient très faible avec l'application du potentiel (cf. chapitre 3, figure 3.8) et les charges négatives sur les atomes de carbone se font plus rares.

Le rapport anion/cation étant plus important dans l'électrode poreuse qu'à proximité du graphite, la charge locale développée sur le carbone est aussi plus grande. D'autre part, la réduction de la distance ion-carbone dans les carbones poreux par rapport à une surface plane induit aussi une légère augmentation de la charge. Ceci permet d'expliquer l'élargissement de la distribution de probabilité vers les charges plus fortes avec le confinement.

Enfin, nous pouvons noter qu'un effet combiné de la solvataion et du confinement est visible sur la figure 5.6. La présence d'acétonitrile diminue de manière non négligeable la probabilité d'observer des charges atomiques nulles dans l'électrode poreuse. L'interprétation de ce phénomène est en fait la petite taille de la molécule d'acétonitrile qui peut accéder à une plus grande fraction du volume poreux. Bien que non chargée, la molécule d'acétonitrile est polaire et les carbones qui font face à du vide lorsque l'électrolyte est un liquide ionique pur et se re-

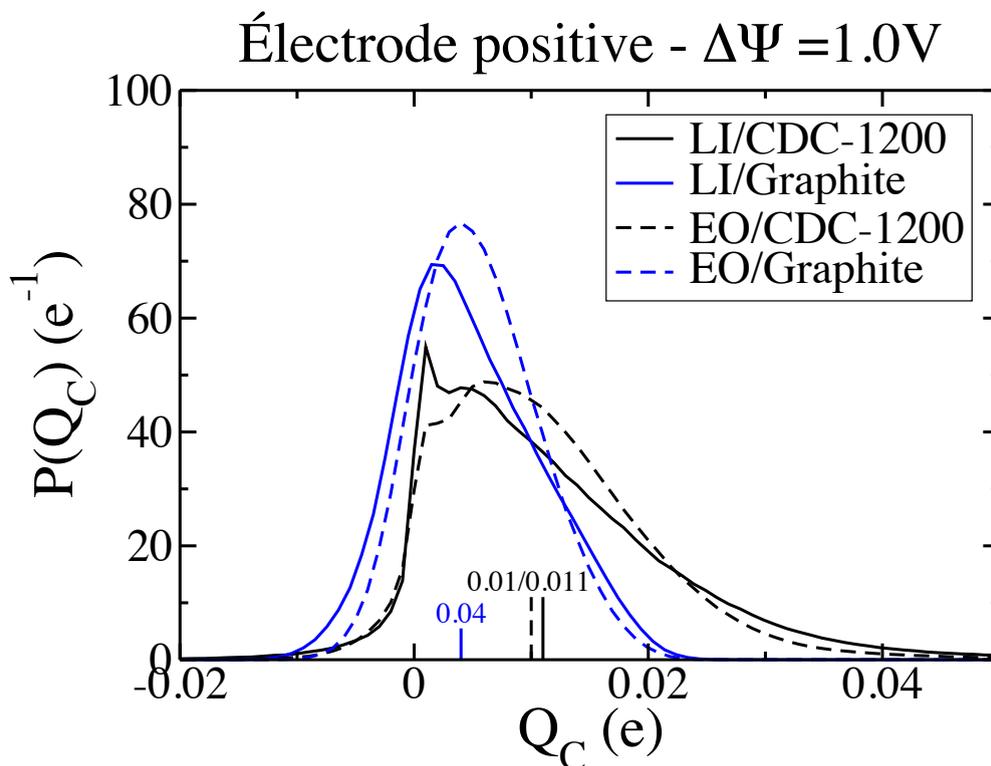


FIG. 5.6 – Distributions de probabilité de la charge atomique pour différents systèmes étudiés (LI : liquide ionique pur, EO : électrolyte organique). L'effet du confinement domine sur celui de la solvation entraînant un élargissement considérable de la distribution de probabilité. Nous pouvons noter la diminution du pic correspondant aux charges nulles lors du passage du système [BMI][PF₆]/CDC-1200 au système ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200, ceci est dû à la petite taille de la molécule d'acétonitrile qui peut accéder à une plus grande fraction du volume poreux.

trouvent à proximité d'acétonitrile lorsque le solvant est ajouté voient leur charge augmenter. Cette explication est soutenue par le calcul du volume occupé par le liquide qui est abordé dans le chapitre 6.

5.2.3 Effet de la structure locale

L'effet du confinement a été examiné pour une structure poreuse en particulier. Il est important de rappeler ici que les structures poreuses utilisées dans les simulations ont une géométrie complexe et une structure désordonnée. Il est possible que la structure locale ait un impact sur la distribution de probabilité de la charge atomique. Nous disposons de deux structures poreuses ayant la même taille de pore moyenne (0,9 nm [153]) mais des caractéristiques locales différentes. Le carbone CDC-1200 comporte des régions de type graphitique alors que le CDC-950 possède une structure plus désordonnée.

Des simulations du liquide ionique pur [BMI][PF₆] en contact avec les électrodes de CDC-1200 et de CDC-950 ont été effectuées. Les différences de potentiel appliquées sont respecti-

vement $\Delta\Psi = 1$ V et $\Delta\Psi = 0,75$ V pour le CDC-1200 et le CDC-950. Pour comparer les deux types de carbone, il est alors préférable de calculer les distributions de probabilité de la “capacité atomique”, que nous définissons comme la charge atomique divisée par la différence de potentiel entre les électrodes.

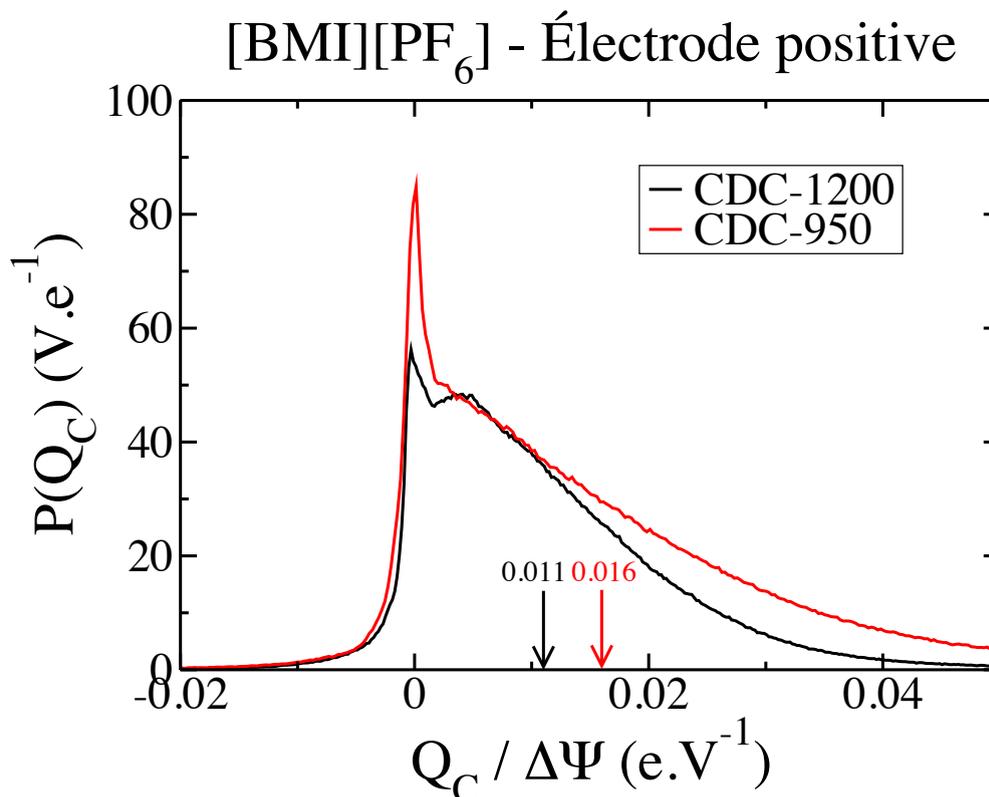


FIG. 5.7 – Distributions de probabilité de la charge atomique pour différentes géométries d’électrode. Les carbones CDC-950 et CDC-1200 ont la même taille de pore moyenne (0,9 nm [153]) mais des structures locales différentes. Il est intéressant de constater que la forme de la distribution de probabilité est très différente pour ces deux carbones poreux, ceci indique que la structure locale a une influence sur la charge des atomes de carbone. Les flèches correspondent aux capacités atomiques moyennes.

Les distributions de probabilité obtenues pour les deux géométries d’électrode sont données dans la figure 5.7. Cette figure montre que les distributions calculées pour les deux types d’électrodes sont différentes. Les capacités atomiques moyennes sont indiquées par des flèches. Les capacités massiques correspondantes sont de 87 F.g^{-1} pour la structure CDC-1200 et de 125 F.g^{-1} pour le carbone CDC-950. Nous pouvons en déduire que la structure locale a une influence i) sur la répartition de la charge sur l’électrode et ii) sur la capacité du supercondensateur.

Plus précisément, pour une même taille de pore moyenne, la structure poreuse avec plus de zones graphitiques présente une capacité moins importante. La distribution de probabilité des capacités atomiques du CDC-950 s’étend plus largement vers les fortes charges. Ceci

suggère que les zones graphitiques du CDC-1200, qui présentent de faibles courbures locales, développent des charges moins importantes que les pores de structure variable du CDC-950.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé des distributions de probabilité de la charge pour différents systèmes et sous-systèmes. Dans un premier temps, nous avons étudiés les systèmes constitués des électrolytes [BMI][PF₆] et ACN-[BMI][PF₆] en contact avec des électrodes de graphite. Nous avons calculé les distributions de probabilité de la charge pour différents sous-systèmes et montré qu'en dessous d'une taille critique, les distributions ne sont plus gaussiennes. Le passage d'une allure gaussienne à une allure non gaussienne correspond au passage de sous-systèmes non corrélés à des sous-systèmes corrélés et peut donc être relié à une longueur de corrélation. La solvation tend à diminuer cette longueur de corrélation.

Dans un second temps, nous nous sommes concentrés sur les distributions de probabilité pour la charge atomique et nous avons étudié les effets de la solvation, du confinement et de la structure du carbone sur ces distributions. Nous avons vu que la solvation conduit à une symétrisation des distributions et réduit l'influence de la nature des ions. Nous avons montré que le confinement a pour effet de diminuer la fraction de charges nulles au sein des électrodes et d'augmenter la charge maximale pouvant être prise par un atome de carbone. Enfin, nous avons montré que deux structures poreuses de tailles moyennes des pores similaires mais de structures locales différentes présentaient des distributions de charge distinctes. Ceci indique que la structure locale du carbone a une influence sur la charge développée sur les atomes. Nous allons maintenant faire le lien entre cette charge locale et la structure du liquide avoisinant.

Chapitre 6

Coordination, confinement et charge locale

Sommaire

6.1	Décoordination et désolvation à l'interface électrode/électrolyte	124
6.1.1	Calcul du nombre de coordination	124
6.1.2	Le cas du graphite	125
6.1.3	Le cas des CDC	127
6.2	Coordination des ions/molécules par les atomes de carbone	131
6.2.1	Le cas du graphite	131
6.2.2	Le cas des CDC	132
6.3	Confinement et charge locale	135
6.3.1	Estimation de la charge locale et du degré de confinement	136
6.3.2	Corrélation confinement/charge locale	137
6.4	Conclusion	139

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que la charge atomique portée par un carbone dépend de la structure locale autour de ce carbone. Par ailleurs, pour les pores de taille sub-nanométrique, il existe nécessairement une désolvation, c'est-à-dire une diminution du nombre de molécules de solvant entourant un ion donné, et/ou une décoordination, c'est-à-dire une diminution du nombre d'ions entourant un ion donné, pour permettre l'entrée des ions dans les pores. Ce processus de désolvation ou de décoordination est mis en évidence indirectement par les grandes valeurs de capacité observées pour les carbones nanoporeux. Les études expérimentales permettant de sonder l'environnement local des ions sont rares et des informations issues de nos simulations peuvent apporter un nouveau regard sur ces phénomènes. Dans ce chapitre, nous allons commencer par étudier la variation des nombres de coordination et de solvation à proximité d'une interface. Puis, nous caractériserons la coordination des ions par les atomes de carbones en milieu confiné et nous verrons qu'un lien peut être fait entre le niveau de confinement des ions et la charge développée localement sur l'électrode.

6.1 Décoordination et désolvatation à l'interface électrode/électrolyte

6.1.1 Calcul du nombre de coordination

Le nombre de coordination d'un ion (ou d'une molécule) est le nombre de plus proches voisins qu'il possède. Le nombre de solvatation d'un ion (ou d'une molécule) est le nombre de molécules de solvant parmi ses plus proches voisins. Dans un système à l'état liquide, la définition d'un proche voisin n'est pas forcément évidente. Les deux méthodes les plus utilisées pour déterminer le nombre de plus proches voisins sont : i) de compter les voisins situés à une distance inférieure à une certaine distance de coupure (ou rayon de coupure, noté R_{cut}) et ii) d'utiliser un diagramme de Voronoi [194, 195]. La première méthode repose sur le choix d'une distance de coupure, la difficulté étant alors de définir correctement cette distance (cf. figure 6.1). La deuxième méthode est basée sur une construction géométrique exclusivement, il s'agit de repérer, pour chaque particule, les points de l'espace qui sont plus proches de cette particule que de n'importe quelle autre particule. L'espace ainsi délimité autour d'une particule est une cellule de Voronoi. Les plus proches voisins d'une particule donnée sont alors les particules qui partagent une arête de cellule avec cette particule centrale. L'avantage de cette deuxième méthode est qu'elle n'est basée sur aucun paramètre. Cependant, le calcul du nombre de coordination selon l'approche de Voronoi est bien plus long que selon la première approche.

Dans ce chapitre, nous calculerons les nombres de coordination grâce à la première approche. Nous devons alors choisir une distance de coupure adaptée à notre système. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre 3, en simulation moléculaire, la structure locale d'un liquide est souvent caractérisée par le calcul des fonctions de distribution radiale. Le premier pic de ces courbes indique la distance la plus probable entre deux particules appartenant à des espèces données. Le premier minimum correspond alors à la distance limite entre la première sphère de coordination et la deuxième. À titre d'exemple, les fonctions de distribution radiale pour les centres de masse des ions PF_6^- et BMI^+ obtenues avec notre modèle gros grains sont données dans la figure 6.1. Nous pouvons définir une distance de coupure à partir des fonctions de distribution radiale associées aux couples d'espèces qui nous intéressent.

L'un des problèmes associé à cette définition du rayon de coupure est que les fonctions de distribution radiale sont continues alors que la distance de coupure est une limite ponctuelle. Toutefois, dans l'étude qui suit, nous nous intéressons plus à la variation des nombres de coordination avec le confinement par une interface ou avec le potentiel qu'à la valeur absolue des nombres de coordination. Par ailleurs, nous souhaitons comparer plusieurs électrolytes de structures proches. Nous allons utiliser les mêmes rayons de coupure pour tous les liquides. Ces rayons de coupure sont donnés dans le tableau 6.1.

En résumé, pour une configuration donnée, le nombre de coordination de chaque ion est calculé en comptant le nombre de molécules/ions qui sont situés à une distance inférieure au rayon de coupure adapté. Pour chaque configuration, nous avons alors accès non seulement au nombre de coordination moyen pour chaque espèce mais également à la distribution de probabilité des nombres de coordination. Dans la suite, le nombre de coordination d'une espèce A par une espèce B sera noté $N_B(A)$.

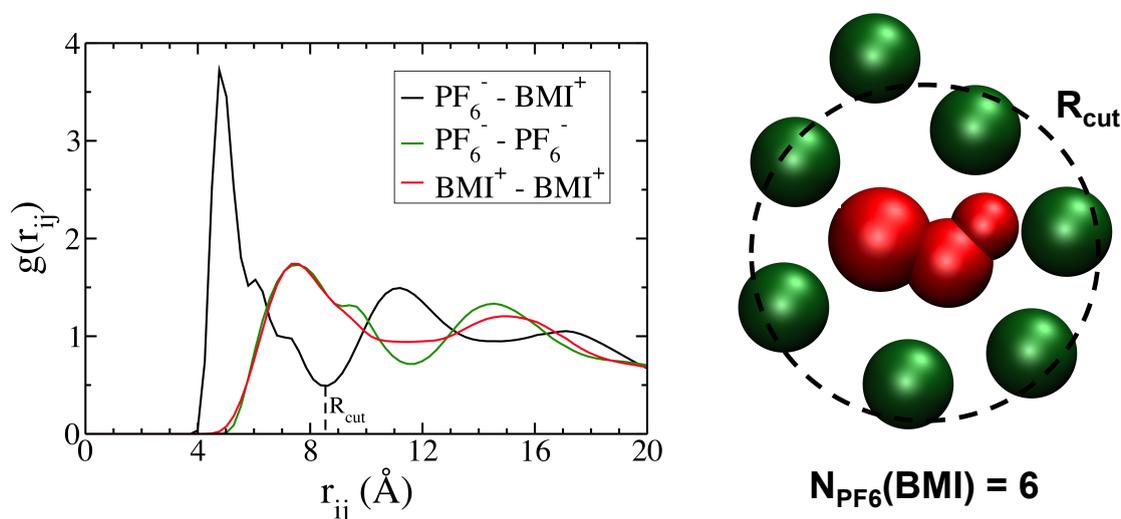


FIG. 6.1 – Illustration du calcul du nombre de coordination : définition du rayon de coupure R_{cut} à partir de la fonction de distribution radiale $g(r_{ij})$ et décompte du nombre de voisins à une distance inférieure à ce rayon de coupure au cours de la simulation.

Anion - Cation	Anion - ACN	Cation - ACN	Ion - Carbone	ACN - Carbone
7,7 Å	6,5 Å	6,2 Å	6,3 Å	6,3 Å

TAB. 6.1 – Rayons de coupure utilisés dans ce chapitre pour les différents couples d'espèces. Pour un ion donné, les ions/molécules situés à une distance inférieure à ce rayon de coupure sont considérés comme des proches voisins.

6.1.2 Le cas du graphite

Nous allons d'abord nous intéresser à la variation du nombre de coordination pour des ions en contact avec une interface plane. Nous examinerons plusieurs électrolytes en contact avec une électrode de graphite : $[\text{BMI}][\text{PF}_6]$, $[\text{BMI}][\text{BF}_4]$, $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ et $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{BF}_4]$. La figure 6.2 présente des configurations extraites de simulations à plusieurs potentiels pour les systèmes $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{graphite}$ et $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{graphite}$. Le nombre de coordination des cations par les anions, $N_{\text{PF}_6}(\text{BMI})$, et le nombre de coordination des anions par les cations, $N_{\text{BMI}}(\text{PF}_6)$, dans le bulk du liquide ionique pur sont égaux à 6,0. Au passage du bulk à une interface neutre, les nombres de coordination $N_{\text{PF}_6}(\text{BMI})$ et $N_{\text{BMI}}(\text{PF}_6)$ diminuent à cause de la gêne stérique créée par la présence du carbone et sont en moyenne égaux à 5,0. Avec un changement de potentiel, le nombre de coordination des contre-ions, qui interagissent favorablement avec la surface et s'en rapprochent légèrement, diminue alors que celui des co-ions augmente. Les nombres de coordination associés au système $[\text{BMI}][\text{BF}_4]/\text{graphite}$ montrent la même tendance (cf. tableau 6.2).

Pour l'électrolyte $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{PF}_6]$ en contact avec une électrode neutre, le nombre de coordination des ions par leurs contre-ions passe de 1,8 dans le bulk à 1,6 à l'interface. Cette

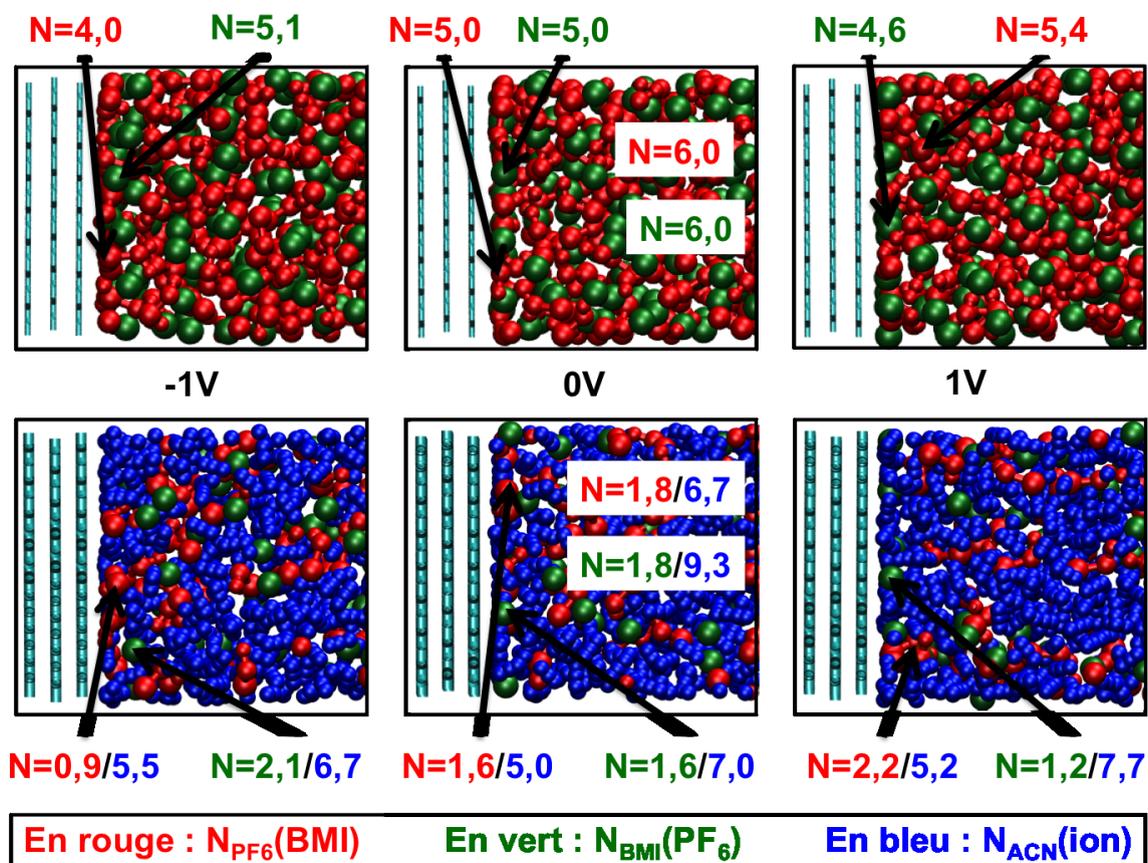


FIG. 6.2 – Nombres de coordination pour des systèmes électrolyte/graphite dans le bulk et à proximité des électrodes pour des différences de potentiel de 0 V et 2 V ($\Psi^- = -1$ V et $\Psi^+ = 1$ V). Les nombres de coordination sont indiqués sur des configurations instantanées issues de simulations avec le liquide ionique [BMI][PF₆] (anions en vert, cations en rouge, carbone en bleu clair) ou avec l'électrolyte organique ACN-[BMI][PF₆] (ACN en bleu foncé). Les flèches indiquent les ions centraux considérés et les cadres blancs correspondent aux nombres de coordinations dans le bulk.

variation de $-0,2$ est bien inférieure à la variation de $-1,0$ observée pour le liquide ionique pur [BMI][PF₆]. De plus, nous voyons que pour l'électrolyte organique, le nombre de solvation varie plus fortement que le nombre de coordination. En effet, le nombre de solvation du cation (respectivement de l'anion) passe de 6,7 (respectivement 9,3) dans le bulk à 5,0 (respectivement 7,0) à l'interface. Ceci indique que, face à une situation de gêne stérique, la désolvation est plus favorable que la décooordination. Il est plus facile de séparer un dipôle (solvant) d'une charge (ion) que deux ions de charge opposée. Nous faisons le même constat pour les électrolytes à base de [BMI][BF₄].

De plus, nous pouvons noter que la désolvation est plus marquée pour PF₆⁻ que pour BF₄⁻, ce qui est cohérent avec le modèle de Born qui décrit l'enthalpie libre de l'interaction ion-solvant

suivant :

$$\Delta G_{IS} = -\frac{z^2 e^2 N_a}{8\pi \epsilon_0 R_{\text{ion}}} \times \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right), \quad (6.1)$$

où z est la valence de l'ion, e est la charge élémentaire, R_{ion} est le rayon de l'ion, et N_a est la constante d'Avogadro. D'après cette expression, quand la taille de l'ion diminue, l'énergie d'interaction augmente et la désolvatation est plus difficile.

Potentiel d'électrode	Électrolyte	$N_C(\text{A})$	$N_A(\text{C})$	$N_{\text{ACN}}(\text{A})$	$N_{\text{ACN}}(\text{C})$
Bulk	[BMI][PF ₆]	6,0	6,0	–	–
	ACN-[BMI][PF ₆]	1,8	1,8	9,3	6,7
	[BMI][BF ₄]	6,0	6,0	–	–
	ACN-[BMI][BF ₄]	1,9	1,9	8,8	6,7
0 V	[BMI][PF ₆]	5,0	5,0	–	–
	ACN-[BMI][PF ₆]	1,6	1,6	7,0	5,0
	[BMI][BF ₄]	4,8	4,8	–	–
	ACN-[BMI][BF ₄]	1,4	1,4	7,2	5,2
–1 V	[BMI][PF ₆]	5,1	4,0	–	–
	ACN-[BMI][PF ₆]	2,1	0,9	6,7	5,5
	[BMI][BF ₄]	4,9	3,9	–	–
	ACN-[BMI][BF ₄]	2,0	0,8	6,2	5,1
1 V	[BMI][PF ₆]	4,6	5,4	–	–
	ACN-[BMI][PF ₆]	1,2	2,2	7,7	5,2
	[BMI][BF ₄]	4,6	5,5	–	–
	ACN-[BMI][BF ₄]	0,9	2,1	7,9	5,3

TAB. 6.2 – Nombres de coordination dans le bulk et à l'interface pour différents électrolytes en contact avec une électrode de graphite. Le nombre de coordination d'une espèce A par une espèce B est noté $N_B(\text{A})$. A et C désignent respectivement les anions et les cations.

6.1.3 Le cas des CDC

Nous allons maintenant nous tourner vers le cas des électrodes poreuses de type CDC-1200. Avant de calculer les nombres de coordination, nous souhaitons faire quelques remarques quant aux nombres d'ions/molécules situés dans les électrodes, ceux-ci sont rassemblés dans le tableau 6.3. À partir de ces nombres d'ions et du volume de chaque molécule (estimé simplement à partir du modèle gros grains et de la géométrie de la molécule), il est possible de calculer le volume total occupé par l'électrolyte. Le premier constat que nous pouvons faire est que, malgré les variations des nombres d'ions survenant lors de l'application d'un potentiel, le volume occupé par un électrolyte donné est constant en fonction du potentiel. Ceci suppose qu'il n'y a pas exclusivement une entrée d'ions lors du passage de $\Delta\Psi = 0$ V à $\Delta\Psi = 1$ V mais bien un échange entre les ions du bulk et les ions de l'électrode. Aux plus hauts potentiels, cette conservation de volume n'est pas forcément vérifiée.

Nous voyons aussi dans ce tableau que l'addition de solvant implique une augmentation de 30 % environ du volume occupé par le liquide dans l'électrode. Ce qui signifie que certaines régions du volume poreux qui étaient inaccessibles aux ions, sont accessibles à l'acétonitrile. Ce constat peut être relié à la diminution de la probabilité d'observer des charges nulles dans le système ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200 par rapport à [BMI][PF₆]/CDC-1200 (cf. chapitre 5).

	[BMI][PF ₆]			ACN-[BMI][PF ₆]			
	N(PF ₆ ⁻)	N(BMI ⁺)	V _{occ} (Å ³)	N(PF ₆ ⁻)	N(BMI ⁺)	N(ACN)	V _{occ} (Å ³)
Ψ = 0,5 V	115	66	16 070	66	20	322	21 427
Ψ = 0	82	82	15 837	30	30	333	20 732
Ψ = -0,5 V	55	104	16 762	8	51	328	21 647

TAB. 6.3 – Nombres d'ions et de molécules de solvant dans les électrodes poreuses de type CDC-1200 pour les deux électrolytes [BMI][PF₆] et ACN-[BMI][PF₆] et pour deux différences de potentiel (0 V et 1 V). Les volumes totaux occupés par les ions/molécules sont donnés : ces volumes varient peu avec l'application d'un potentiel mais la présence de solvant induit une hausse de 30 % environ. Ceci est dû au fait qu'une partie du volume inaccessible aux ions est occupé par l'acétonitrile.

Il existe peu de méthodes expérimentales qui permettent de caractériser les quantités d'ions dans les électrodes. La RMN permet de réaliser ce type de quantification. Des expériences RMN ont été réalisées par deux équipes différentes sur un électrolyte organique, une solution de [NEt₄][BF₄] dans l'acétonitrile, en contact avec des électrodes de carbone activé [56, 58]. Nous ne pouvons pas nous attendre à des valeurs quantitativement égales puisque la nature des ions est différente pour les expériences et pour nos simulations. En particulier, le rapport des tailles ioniques est différent. Nous pouvons néanmoins comparer qualitativement les tendances observées avec l'application d'un potentiel.

Wang *et al.* [56] caractérisent la variation de l'adsorption des anions par l'intégration du spectre RMN associé à l'atome de bore, ils montrent ainsi une augmentation de 17 % de l'adsorption lors du passage de 0 V à 1 V du côté de l'électrode négative, et une diminution de 23 % du côté de l'électrode négative. Dans nos simulations, nous observons une augmentation de la quantité d'anions de 120 % du côté de l'électrode positive et une diminution de 73 % du côté de l'électrode négative. Les grands écarts observés sont probablement dus au fait que le spectre RMN prend en compte à la fois les ions adsorbés et les ions libres. Pour faire une meilleure comparaison, il faudrait pouvoir dissocier les contributions des différents ions au signal RMN.

Deschamps *et al.* proposent des valeurs de proportions molaires des anions, cations et molécules d'acétonitrile pour différents potentiels. Pour interpréter ces résultats, il faut retenir que ces expériences ne sont pas menées réellement *in situ*, contrairement aux travaux de Wang *et al.* [56]. Au moment d'acquérir le signal RMN, les cellules électrochimiques sont ouvertes et l'acétonitrile, très volatile, peut s'évaporer. La quantité d'acétonitrile peut donc apparaître plus faible qu'elle ne l'est réellement. Deschamps *et al.* étudient l'interface entre une solution de [NEt₄][BF₄] à 1 M dans l'acétonitrile et des électrodes de carbone activé de deux types (désignées par A et B). À 0 V, l'électroneutralité impose que les nombres d'anions et de cations dans l'électrode soient égaux. C'est effectivement ce qui est observé aussi bien dans les

expériences que dans nos simulations. Ce qui est plus étonnant est que, d'après les résultats RMN, la fraction molaire d'acétonitrile ($n_{\text{ACN}}/(n_{\text{ACN}}+n_{\text{BF}_4}+n_{\text{NEt}_4})$) dans les électrodes est égale à 43 % pour le carbone A et 38 % pour le carbone B. Or, une concentration de 1 M correspond à une fraction molaire d'acétonitrile proche de 87 %. Ceci suggère que les ions rentrent préférentiellement dans la structure poreuse par rapport au solvant. En simulation, nous observons au contraire que les proportions molaires dans les électrodes sont égales à celles du bulk. Il est possible que l'évaporation de l'acétonitrile au cours des expériences soit responsable, au moins en partie, de cette discordance de résultats.

$n_A/(n_A+n_C)$	CDC-1200 (1 V)	Carbone activé A (1,2 V)	Carbone activé B (1,2 V)
Électrode positive	0,77	0,60	0,54
Électrode négative	0,14	0,41	0,45

TAB. 6.4 – Comparaison des ratios des quantités de matière des ions (A désigne l'anion et C le cation) dans les électrodes déterminés par simulation et par RMN [58]. La séparation des charges est plus marquée dans nos simulations que dans les expériences. Ceci pourrait être lié à la différence de morphologie entre CDC et carbones activés.

Pour une différence de potentiel de 1,2 V, Deschamps *et al.* rapportent que la fraction molaire d'acétonitrile est presque la même qu'à 0 V et que les ratios entre les différents ions varient. Dans nos simulations, nous notons également que pour 1 V, la fraction molaire d'acétonitrile dans les électrodes est pratiquement inchangée (proche de 80 %). Le tableau 6.4 compare les ratios ioniques obtenus dans ce travail avec ceux de Deschamps *et al.*. Les ratios ioniques obtenus en simulation montrent une séparation de charge beaucoup plus marquée que dans les expériences RMN. Ceci pourrait être dû à la différence de morphologie des carbones étudiés. Les carbones activés contiennent à la fois des mésopores et des micropores. La séparation de charge est probablement moins efficace dans les mésopores. Nos structures poreuses contiennent seulement des micropores. Les différences observées peuvent aussi être liées aux tailles différentes des ions qui impactent l'organisation du liquide. Sans information supplémentaire, il est difficile de conclure sur l'influence précise de ces deux facteurs.

À partir des nombres d'ions et de leur variation, nous pouvons nous attendre à une évolution marquée des nombres de coordination et de solvation au cœur des électrodes poreuses par rapport au bulk. Pour nous faire une première idée de la valeur des nombres de coordination au sein de la porosité, nous pouvons nous intéresser à la variation du nombre de coordination moyen avec la coordonnée z . En pratique, nous divisons la boîte en secteurs selon la direction z (suivant le modèle décrit pour les densités ioniques) et nous calculons le nombre de coordination moyen pour chaque secteur. Les courbes obtenues pour le système [BMI][PF₆]/CDC-1200 sont données dans la figure 6.3. Il apparaît clairement que le nombre de coordination moyen est plus faible dans les électrodes que dans le bulk. De plus, comme pour l'interface électrolyte/graphite, la coordination du contre-ion par le co-ion diminue avec l'application d'un potentiel non nul.

Pour aller plus loin, nous pouvons regarder les distributions de probabilité du nombre de coordination des anions situés dans l'électrode. Ces distributions, déterminées dans les systèmes [BMI][PF₆]/CDC-1200 et ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200, sont fournies dans la figure 6.4. Le

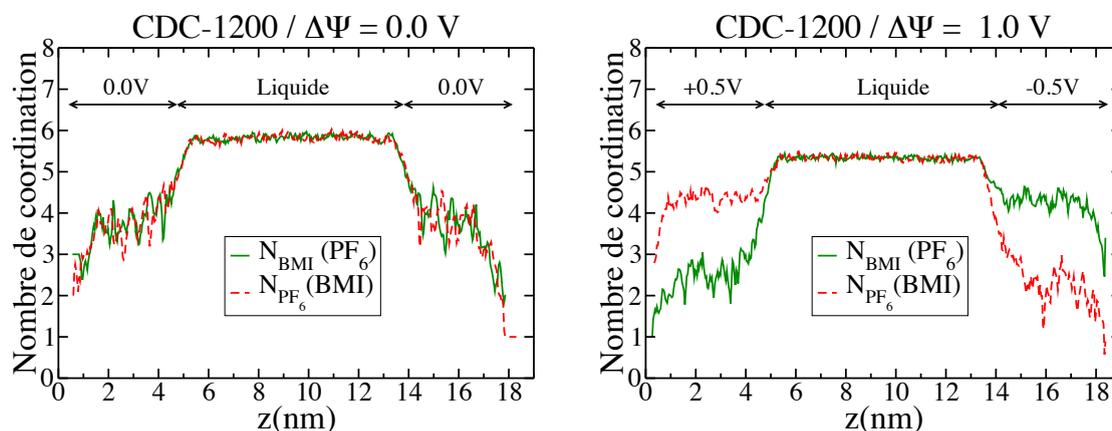


FIG. 6.3 – Nombres de coordination moyens pour le système $[BMI][PF_6]/CDC-1200$ en fonction de la position selon la direction z . À différence de potentiel nulle, les nombres de coordination anion-cation sont égaux et plus faibles dans les électrodes que dans le bulk en raison du confinement. Pour $\Delta\Psi = 1$ V, dans une électrode donnée, le nombre de coordination du contre-ion diminue tandis que celui du co-ion augmente.

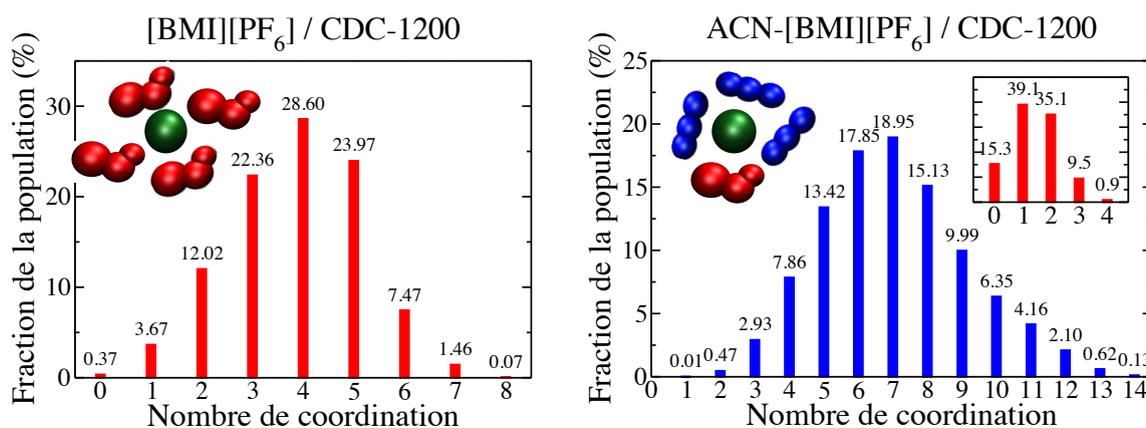


FIG. 6.4 – Distributions de probabilité des nombres de coordination des anions confinés dans les électrodes poreuses pour les électrolytes $[BMI][PF_6]$ et $ACN-[BMI][PF_6]$ à 0 V. Les histogrammes en rouge correspondent à la coordination des anions par les cations, ceux en bleu traduisent la solvation des anions par l'acétonitrile.

tracé des distributions de probabilité permet de connaître les nombres de coordination les plus fréquents et surtout les nombres de coordination extrêmes qui présentent un intérêt dans notre cas. Pour le liquide ionique pur, nous voyons sur la figure 6.4 que les nombres de coordination 3, 4 et 5 représentent 75 % de la population ionique. La fraction d'anions avec un nombre de coordination de 0 ou 8 est très faible mais néanmoins non nulle. Ceci signifie que même pour une différence de potentiel de 0 V, il est possible d'observer une décooordination totale d'une petite partie des anions. Pour l'électrolyte organique, les nombres de solvation les plus probables sont compris entre 5 et 9 mais les valeurs vont de 1 à 14.

Nous pouvons conclure de cette étude que i) il y a bien une désolvatation et une décoordination des ions au sein des électrodes poreuses et ii) la désolvatation et la décoordination peuvent être partielles ou totales. Le degré de désolvatation ou de décoordination est probablement très corrélé à la structure locale du carbone. Plus l'espace autour d'un ion est occupé par des atomes de carbone, moins il y a d'espace pour accommoder des ions et des molécules de solvant. Pour mieux comprendre cet effet de confinement, nous allons nous tourner vers le calcul de nombres de coordination des ions par le carbone.

6.2 Coordination des ions/molécules par les atomes de carbone

Les nombres de coordination des ions/molécules par les atomes de carbone sont déterminés de la même manière que précédemment. Mais, étant donnée la petite taille des atomes de carbone et la densité de l'électrode, les nombres de coordination peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus importantes.

6.2.1 Le cas du graphite

Dans le cas du graphite, la structure est régulière et nous nous attendons à voir un maximum de probabilité pour le nombre de coordination qui correspond à un ion situé à la distance la plus probable (identifiée d'après les densités ioniques) à proximité d'une structure graphitique. Nous avons calculé les nombres de coordination autour des anions et des cations pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Le calcul est limité aux ions de la première couche adsorbée. Les résultats sont donnés dans la figure 6.5. Dans un premier temps, nous pouvons nous concentrer sur les courbes correspondant à une électrode neutre. Nous observons effectivement un maximum de probabilité. Celui-ci correspond à un nombre de coordination de 24. Nous pouvons noter que ce pic n'est pas étroit et que le nombre de coordination peut prendre une multitude de valeurs. En fait, au sein de la première couche d'ions adsorbés, les ions sont mobiles et les variations de la distance à l'électrode peuvent induire des variations du nombre de coordination. Par ailleurs, un ion est considéré dans la couche adsorbée si sa distance à l'électrode est inférieure à la distance associée au premier minimum de densité ionique. Les ions situés à la limite intérieure de cette frontière sont relativement loin de l'électrode et possèdent en conséquence un nombre de coordination assez faible.

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'évolution des distributions de probabilité avec l'application d'un potentiel. Nous voyons sur la figure 6.5 que dans le cas des anions comme des cations, les variations sont assez faibles pour une différence de potentiel de 1 V par rapport à 0 V. Le maximum de probabilité est toujours observé pour un nombre de coordination égal à 24. Des changements sont toutefois visibles au niveau du pic correspondant à un nombre de coordination de 27-28. Pour les anions, la probabilité d'avoir un nombre de coordination autour de 27-28 augmente pour une surface chargée positivement et diminue pour une surface chargée négativement. Le contraire est observé pour les cations. Nous voyons ici que les populations des nombres de coordination sont modifiées par la valeur du potentiel. Ceci est la conséquence d'une réorganisation des ions à proximité de l'électrode lorsque la charge portée

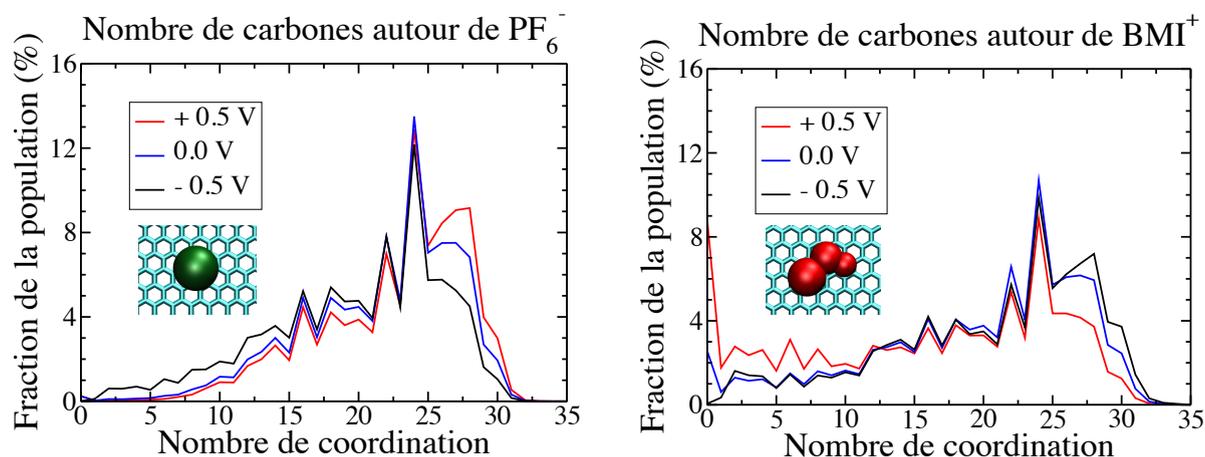


FIG. 6.5 – Distribution des nombres de coordination par les atomes de carbone à l'interface électrode/électrolyte pour le système $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{graphite}$ à 0 V et 1 V ($\Psi^+ = 0,5$ V et $\Psi^- = -0,5$ V). L'occurrence maximale est observée pour un nombre de carbones égal à 24. Quand le potentiel change, les ions se réorganisent dans l'électrode et les distributions sont modifiées.

par celle-ci est modifiée.

L'étude du système $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{graphite}$ nous a ainsi permis de voir que i) l'interaction d'un ion PF_6^- ou BMI^+ avec une surface plane de structure graphitique est caractérisée par un nombre de coordination proche de 24 et ii) les populations des différents nombres de coordination sont affectées par la valeur de la différence de potentiel entre les électrodes.

6.2.2 Le cas des CDC

Dans le cas des carbones poreux, nous nous attendons à observer une plus grande variété de nombres de coordination en raison de la structure complexe de ces matériaux d'électrode. Les distributions de probabilité des nombres de coordination par le carbone pour les différentes espèces des systèmes $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{CDC-1200}$ et $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{CDC-1200}$ sont tracées dans la figure 6.6. Nous remarquons tout d'abord que le nombre de coordination peut prendre un grand nombre de valeurs. Pour le graphite, le nombre de coordination était compris entre 0 et 35. Ici, le nombre de coordination est compris entre 0 et 100. Nous notons ensuite que certains maxima de probabilité sont identifiables sur ces courbes. Ceci suggère que certains environnements locaux caractéristiques existent dans la porosité.

À partir de l'examen de configurations typiques de certains nombres de coordination, nous divisons la distribution de probabilité en secteurs et nous attribuons à chaque secteur une géométrie caractéristique. Des configurations extraites de simulations permettent de visualiser les différents environnements identifiés (cf. figure 6.6). Nous avons ainsi défini quatre différents types d'adsorption, les ions peuvent être :

- proches d'un *bord*, c'est-à-dire d'une arête de carbone ;
- proches d'un *plan*, c'est-à-dire d'une surface localement plane de structure graphitique ;

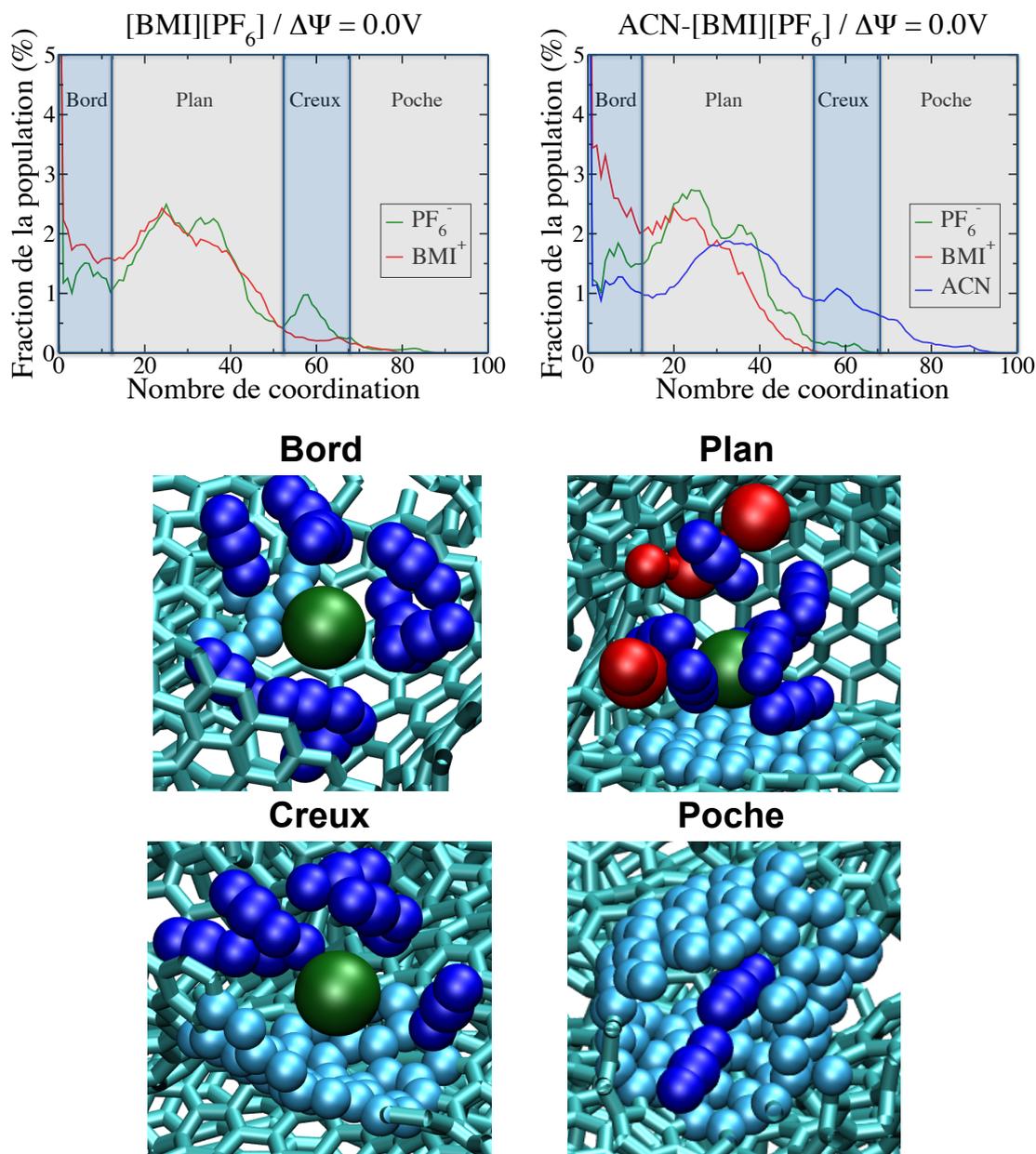


FIG. 6.6 – En haut : Distributions de probabilité des nombres de coordination par les atomes de carbone dans les électrodes de type CDC-1200 pour une différence de potentiel nulle. Certains types de coordination particuliers sont identifiables, ces différences de coordination sont susceptibles de donner des signaux distincts dans les expériences de RMN. En bas : Configurations locales extraites des simulations du système ACN-[BMI][PF₆]/CDC-1200 avec $\Delta\Psi = 0$ V illustrant les différents types de coordination repérés sur les distributions de probabilité. Les anions sont en vert, les cations sont en rouge, les molécules d'acétonitrile sont en bleu foncé et les atomes de carbones en bleu clair. Les atomes de carbone coordonnés à la molécule centrale sont représentés par des sphères.

- dans un *creux*, c'est-à-dire une structure courbée, plus ou moins repliée ;
- dans une *poche* qui est une structure refermée sur elle-même.

À 0 V, les ions du liquide ionique pur sont principalement situés dans des sites de faible coordination de type bord ou plan. Toutefois, un petit nombre d'entre eux sont dans des sites de type creux et quelques anions occupent des poches de la structure. Nous notons que les anions ont tendance à occuper des sites de plus haute coordination, ce qui est cohérent avec leur plus petite taille. Avec l'addition de solvant, les ions sont expulsés des sites de haute coordination, remplis majoritairement par l'acétonitrile de très petite taille. Nous pouvons aussi faire le lien entre la désolvatation et le confinement. La figure 6.7 montre les distributions de probabilité des nombres de solvation pour les anions de l'électrolyte ACN-[BMI][PF₆] dans les différents sites repérés comparées à la distribution de probabilité dans le bulk. Les histogrammes montrent clairement que plus l'ion est confiné, plus la désolvatation est importante.

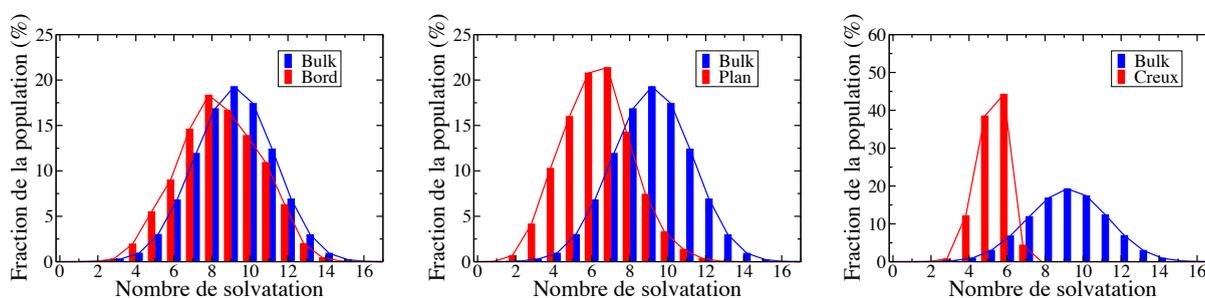


FIG. 6.7 – Distributions de probabilité des nombres de solvation pour les anions de l'électrolyte ACN-[BMI][PF₆] dans le bulk et dans les électrodes de CDC-1200. Il n'y a pas suffisamment d'anions dans les poches pour tracer la courbe correspondante. Plus les anions sont confinés et plus la désolvatation augmente.

Il est difficile d'établir un parallèle entre ces observations et les expériences de RMN. Pour les carbones activés, Wang *et al.* [56] décrivent des sites où les ions sont fortement adsorbés et des sites où ils sont faiblement adsorbés ; Deschamps *et al.* [58] introduisent un environnement supplémentaire. Pour les CDC, Forse *et al.* observent également deux pics qu'ils attribuent à des ions au sein de la porosité et à des ions entre les particules de CDC. La comparaison entre les expériences et les simulations est difficile à mettre en place car d'une part, prédire le déplacement chimique associé à un type d'environnement par des simulations requiert des calculs compliqués et d'autre part, il n'est pas aisé de dissocier les contributions liées aux différents environnements dans les expériences de RMN. Nous nous limiterons donc à dire que nous avons repéré des types d'environnements locaux et que ceux-ci sont susceptibles d'engendrer des déplacements chimiques différents dans les expériences de RMN.

Avec l'application d'une différence de potentiel de 1 V, les ions se réorganisent au sein de l'électrode et les populations des différents nombres de coordination sont fortement modifiées (cf. figure 6.8). En particulier, les contre-ions sont attirés dans les sites de haute coordination tandis que les co-ions sont repoussés vers les sites de faible coordination quand ils ne sont pas expulsés de l'électrode. Les cations et les anions peuvent tous deux se trouver dans des poches de la structure et ceci quel que soit l'électrolyte. L'effet du potentiel est beaucoup plus

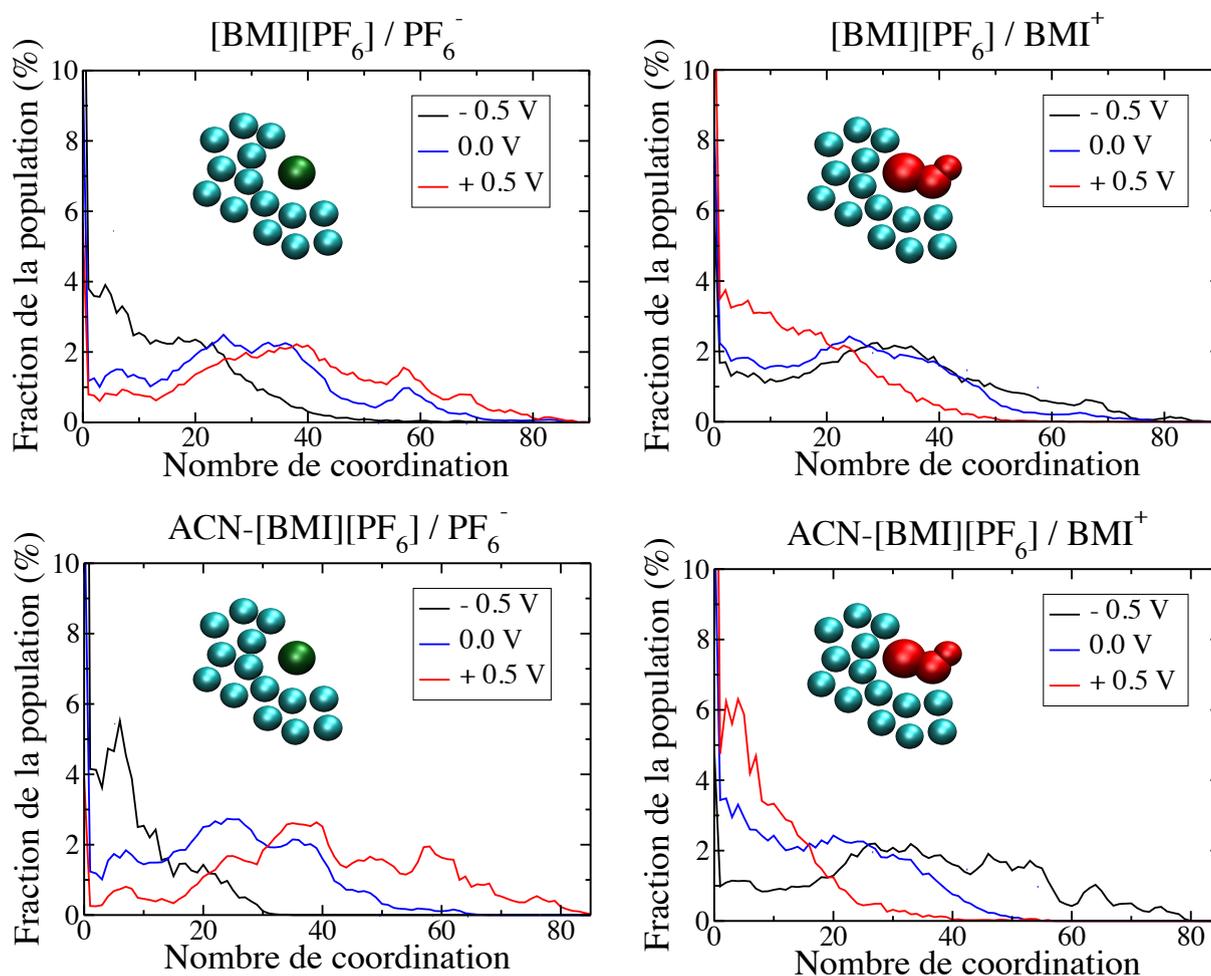


FIG. 6.8 – Évolution des nombres de coordination par les atomes de carbone avec la différence de potentiel appliquée dans les électrodes de type CDC-1200. Certains types de coordination se dépeuplent tandis que d'autres se peuplent.

marqué que dans le cas du graphite ou seules de faibles transformations étaient observées. Nous pouvons en conclure qu'en plus de l'échange d'ions mis en évidence par les quantités d'ions au sein de l'électrode, une réorganisation importante de la structure ionique a lieu. La variété des environnements locaux et la capacité de réorganisation des ions dans l'électrode poreuse rendent le mécanisme de charge très différent de celui observé pour le graphite. Nous allons maintenant chercher à montrer le lien existant entre les différents environnements locaux et l'efficacité du stockage de charge.

6.3 Confinement et charge locale

Les différents environnements décrits précédemment correspondent à différents niveaux de confinement. Plus le nombre de coordination par les atomes de carbones est grand, plus l'ion est

confiné. Nous allons montrer que la charge portée par les carbones à proximité d'un ion dépend de ce niveau de confinement.

6.3.1 Estimation de la charge locale et du degré de confinement

Pour caractériser la charge locale développée sur le carbone à proximité d'un ion, nous cherchons les atomes de carbone appartenant à la sphère de coordination de cet ion et nous faisons la somme de leurs charges atomiques. Afin d'examiner l'efficacité du stockage de charge, cette charge locale est divisée par la valeur absolue de la charge d'un ion (égale à 0,78 e dans le modèle utilisé); c'est-à-dire que nous regardons quelle charge peut être développée sur le carbone pour une charge ionique. Ce principe de calcul de la charge locale est schématisé dans la figure 6.9.

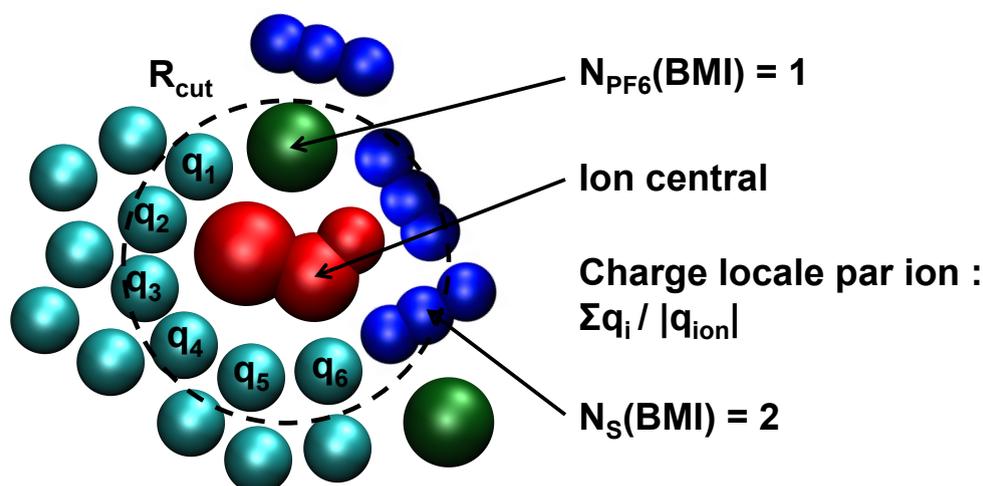


FIG. 6.9 – Schéma explicatif du calcul de la charge locale en fonction du nombre de coordination local. La charge locale est la somme des charges portées par les atomes de carbone à une distance inférieure à un certain rayon de coupe de l'ion considéré.

Le nombre de coordination par le carbone permet une certaine mesure du niveau de confinement mais n'intègre pas directement la géométrie de la structure carbonée autour de l'ion. Pour la suite, nous avons choisi de caractériser le degré de confinement par un calcul de l'angle solide total occupé par du carbone divisé par l'angle maximal correspondant à une situation où l'ion serait intégralement entouré de carbone. L'angle solide $\alpha_{i,j}$ est calculé à partir de la distance entre l'ion i et un atome de carbone j , $d_{i,j}$, comme [194] :

$$\alpha_{i,j} = 2\pi \left(1 - \frac{d_{i,j}}{\sqrt{d_{i,j}^2 + R_j^2}} \right), \quad (6.2)$$

où R_j est le rayon de la sphère associée à l'atome j (cf. figure 6.10). Dans notre cas, les atomes appartiennent à des cycles carbonés et la distance carbone-carbone varie peu et est approximativement égale à 1,43 Å. Nous choisissons alors de travailler avec un rayon R_j égal à la moitié

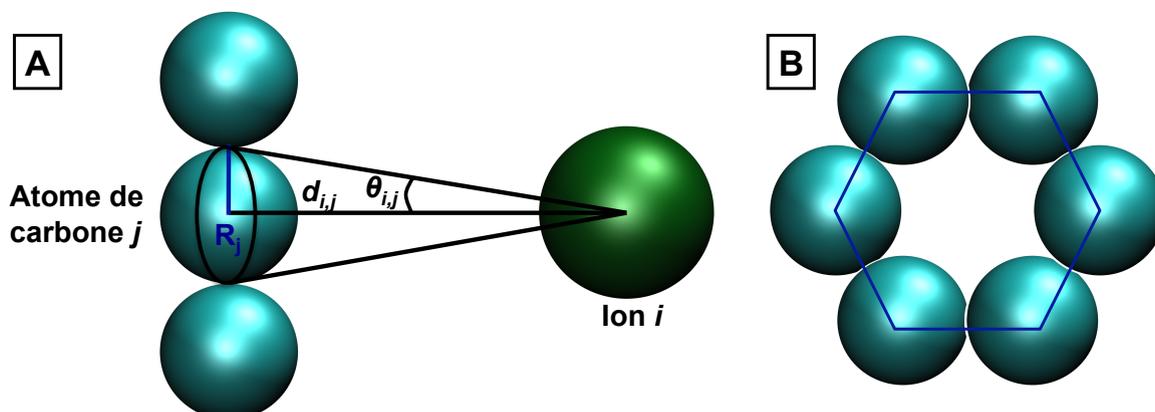


FIG. 6.10 – Schéma explicatif du calcul du degré de confinement. L'angle solide associé à l'atome de carbone j vu par l'ion i est calculé à partir de la distance entre i et j , $d_{i,j}$, et du rayon de l'atome de carbone R_j (ici égal à la moitié de la distance carbone-carbone). Le schéma B montre que pour une structure graphitique, l'angle solide n'atteindra pas la valeur maximale de 4π même si l'ion est entouré de carbone. Un facteur correctif doit alors être appliqué.

de cette distance. Pour un solide parfaitement dense, l'angle solide total, égal à la somme des angles solides pour tous les atomes voisins de cet ion, peut être égal à 4π au maximum. Ici, l'angle solide maximal est plus faible car, pour un cycle à 6 atomes de carbone, les sphères du carbone n'occupent qu'une partie de l'hexagone. Cette situation est représentée sur la figure 6.10. Une construction géométrique en deux dimensions nous montre que les sphères de carbone occupent en fait 60,46 % de l'aire de l'hexagone. Dans nos structures, la plupart des carbones appartiennent à des cycles à 6, donc l'angle solide maximal qui pourra être atteint est égal à 60,46 % de 4π . Finalement, le degré de confinement pour un ion i est calculé suivant :

$$\frac{\sum_{j=1}^{N_{\text{coord}}} \alpha_{i,j}}{4\pi \times 0,6046} \times 100, \quad (6.3)$$

où N_{coord} est le nombre de carbones appartenant à la sphère de coordination de l'ion i . Le degré de confinement correspond alors au pourcentage de l'angle solide occupé par du carbone.

6.3.2 Corrélation confinement/charge locale

Nous pouvons maintenant caractériser la corrélation entre le degré de confinement et la charge locale. Les courbes tracées pour les électrolytes [BMI][PF₆] et ACN-[BMI][PF₆] en contact avec le carbone CDC-1200 sont données dans la figure 6.11. Quels que soient l'électrolyte et la différence de potentiel appliquée, il existe une corrélation notable entre le degré de confinement et la charge locale. Plus un ion est confiné et plus la charge développée par les carbones voisins est grande. Dans le cas du liquide ionique pur à 0 V, nous voyons que la charge portée par le carbone est de signe opposé à la charge de l'ion. La variation de la charge avec le degré de confinement est assez monotone mais certaines "anomalies" sont visibles. En particulier, pour l'anion, un "pic" est observé autour de 45 % et un plateau existe pour les degrés de

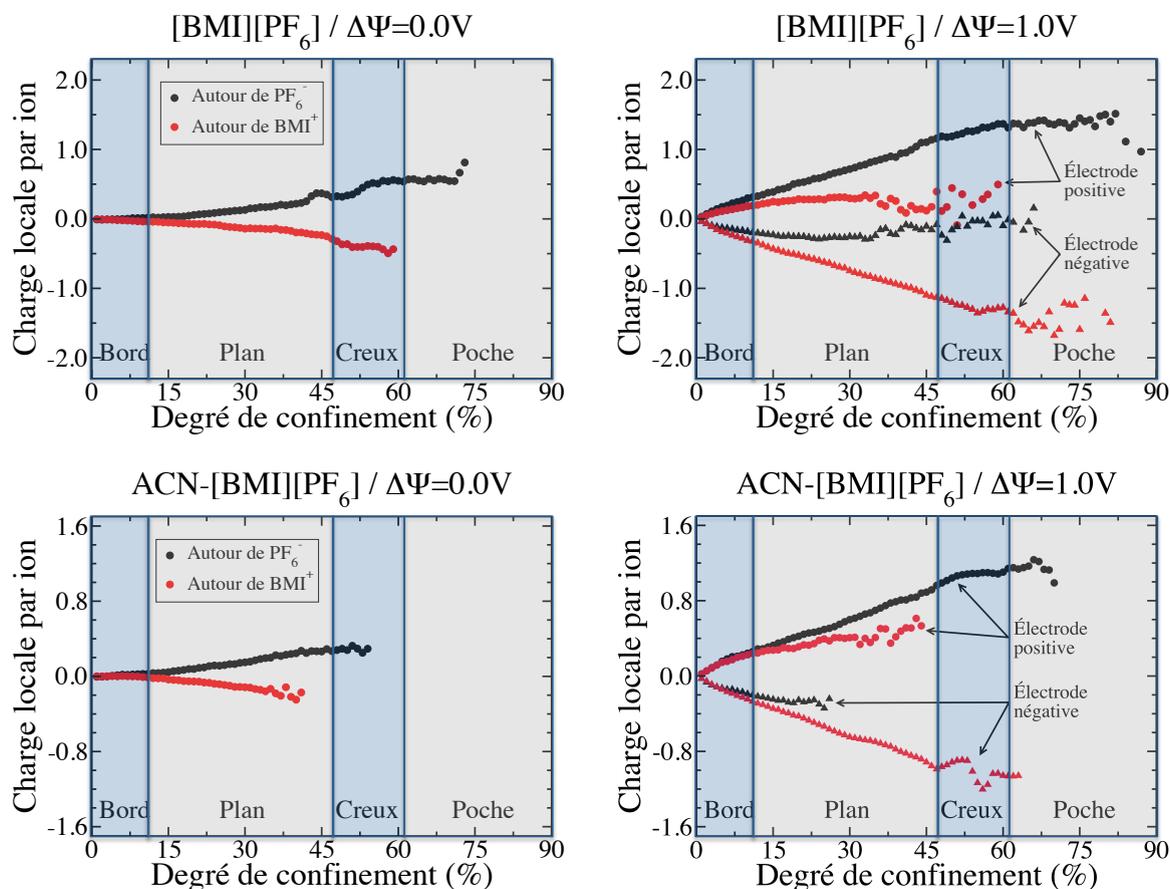


FIG. 6.11 – Charge locale en fonction du degré de confinement pour les systèmes $[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{CDC-1200}$ et $\text{ACN}-[\text{BMI}][\text{PF}_6]/\text{CDC-1200}$ simulés à 0 V et 1 V. Plus l’ion est confiné, plus la charge portée par les atomes de carbone voisins est importante.

confinement supérieurs à 55 %. Un plateau est aussi présent dans le cas des cations. Cependant, ces “anomalies” ne sont peut-être qu’un artefact des simulations. Il faut en effet se rappeler que la fraction des ions qui occupent des sites de type creux ou poche, qui correspondent à ces hauts degrés de confinement, est faible à 0 V et donc les points associés sont obtenus à partir de quelques valeurs seulement.

Lors de l’application d’une différence de potentiel non nulle, la courbe correspondant aux contre-ions s’étale car ces espèces sont attirées dans les sites de haute coordination. Le degré de confinement maximal observé est toujours plus faible pour les co-ions que pour les contre-ions puisqu’ils sont exclus des creux et des poches. Avec l’application d’un potentiel non nul, la courbe s’étire aussi vers le haut, les valeurs de charge locale par ion sont plus grandes. Par ailleurs, nous voyons que, dans l’électrode positive, la charge locale à proximité des cations est presque toujours positive. Ceci est cohérent avec les résultats du chapitre précédent où nous avons montré que la probabilité d’observer des charges négatives dans l’électrode positive est proche de zéro. En fait, il y a toujours des anions à proximité des cations et ces anions occupent des positions plus proches de la surface de carbone. Cette remarque est aussi valable

pour l'électrode négative. Les résultats pour l'électrolyte organique sont qualitativement similaires avec toutefois des degrés de confinement moins grands. Ceci est dû au remplissage des pores de petite taille par l'acétonitrile principalement.

Le tracé de la charge locale en fonction du degré de confinement a permis de mettre en évidence le lien fort existant entre ces deux quantités. En particulier, plus les ions sont confinés, plus la charge stockée par charge ionique est grande. Nous pouvons en conclure que pour que le stockage de charge soit efficace dans un carbone poreux, il faut qu'il existe des structures locales permettant un bon confinement des ions.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé une méthode simple de détermination des nombres de coordination pour caractériser la désolvatation et la décooordination des ions à l'interface avec une électrode. À proximité d'une électrode plane neutre, les nombres de coordination et de solvation diminuent légèrement dans la couche d'ions adsorbés sur la surface. Pour un électrolyte organique, la désolvatation est favorisée par rapport à la décooordination. Lors de l'application d'une différence de potentiel non nulle, les contre-ions voient leur nombre de coordination diminuer tandis que celui des co-ions augmente. La coordination par les atomes de carbone a aussi été étudiée. Nous avons montré que la distribution de probabilité est caractérisée par un maximum, correspondant à un ion situé à la distance la plus probable de l'électrode de graphite, et que les populations des différents nombres de coordination sont légèrement modifiées par la valeur du potentiel.

Dans les électrodes poreuses, la variété des environnements de coordination est bien plus vaste que pour une électrode de graphite. Même à potentiel nul, il est possible d'observer une désolvatation et/ou une décooordination totale ou presque totale. Le tracé des distributions de probabilité des nombres de coordination par le carbone permet de mettre en évidence l'existence de plusieurs environnements caractéristiques que nous associons à des structures locales particulières : bord, plan, creux et poche. Avec l'application d'une différence de potentiel non nulle, les populations d'ions dans les différents environnements sont fortement modifiées. Cette réorganisation structurale au sein de l'électrode s'ajoute à l'échange d'ions entre le bulk et les électrodes.

La caractérisation du confinement des ions par le carbone a été réalisée en introduisant le calcul d'un degré de confinement correspondant au pourcentage de l'angle solide occupé par du carbone. Le tracé de la charge locale développée autour d'un ion en fonction du degré de confinement montre que plus l'ion est confiné et plus la charge stockée est importante. Ce phénomène est à relier au maximum de capacité observé expérimentalement pour des carbones poreux avec une taille de pore moyenne proche de la taille des ions.

Chapitre 7

Processus dynamiques

Sommaire

7.1	Dynamique des échanges entre couches	141
7.1.1	Détermination des temps de séjour	142
7.1.2	Temps de séjour et solvatation	144
7.2	Dynamique des charges et décharges	146
7.2.1	Description des simulations	146
7.2.2	Le cas du graphite	146
7.2.3	Le cas des CDC	151
7.3	Conclusion	155

Dans les chapitres précédents, nous avons exclusivement étudié des propriétés statiques. Ces travaux ont apporté de nombreuses informations sur l'interface électrode/électrolyte dans les supercondensateurs. En particulier, les simulations ont permis d'expliquer l'augmentation de capacité observée dans les carbones nanoporeux. Cependant, la caractérisation des performances électrochimiques des systèmes de stockage ne se limite pas à déterminer leur capacité. Les supercondensateurs sont particulièrement intéressants en raison des fortes puissances qu'ils peuvent délivrer. Dans ce cadre, la modélisation des processus dynamiques apparaît comme une étape essentielle dans la compréhension des phénomènes moléculaires survenant au sein des supercondensateurs. Ce chapitre présente une amorce d'étude de ces processus dynamiques. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la dynamique des échanges entre couches au niveau de l'interface entre une électrode plane et un électrolyte. Dans un deuxième temps, nous réaliserons des simulations suivant un protocole particulier pour caractériser les dynamiques de charge/décharge de nos supercondensateurs modèles.

7.1 Dynamique des échanges entre couches

Nous avons vu dans le chapitre 3 que la structure du liquide à l'interface avec une électrode plane est caractérisée par la formation de couches. Au cours du temps, les ions diffusent et peuvent passer du bulk à l'interface et passer d'une couche à une autre. Ces échanges sont plus ou moins rapides selon la nature du fluide et aussi, probablement, selon la valeur du potentiel

de l'électrode. Il en résulte que le temps moyen qu'un ion reste dans la couche, appelé temps de séjour, varie.

7.1.1 Détermination des temps de séjour

Par dynamique moléculaire, un moyen de caractériser la cinétique des échanges est de calculer les fonctions d'autocorrélation de fonctions indicatrices [128, 196]. Deux fonctions parti-

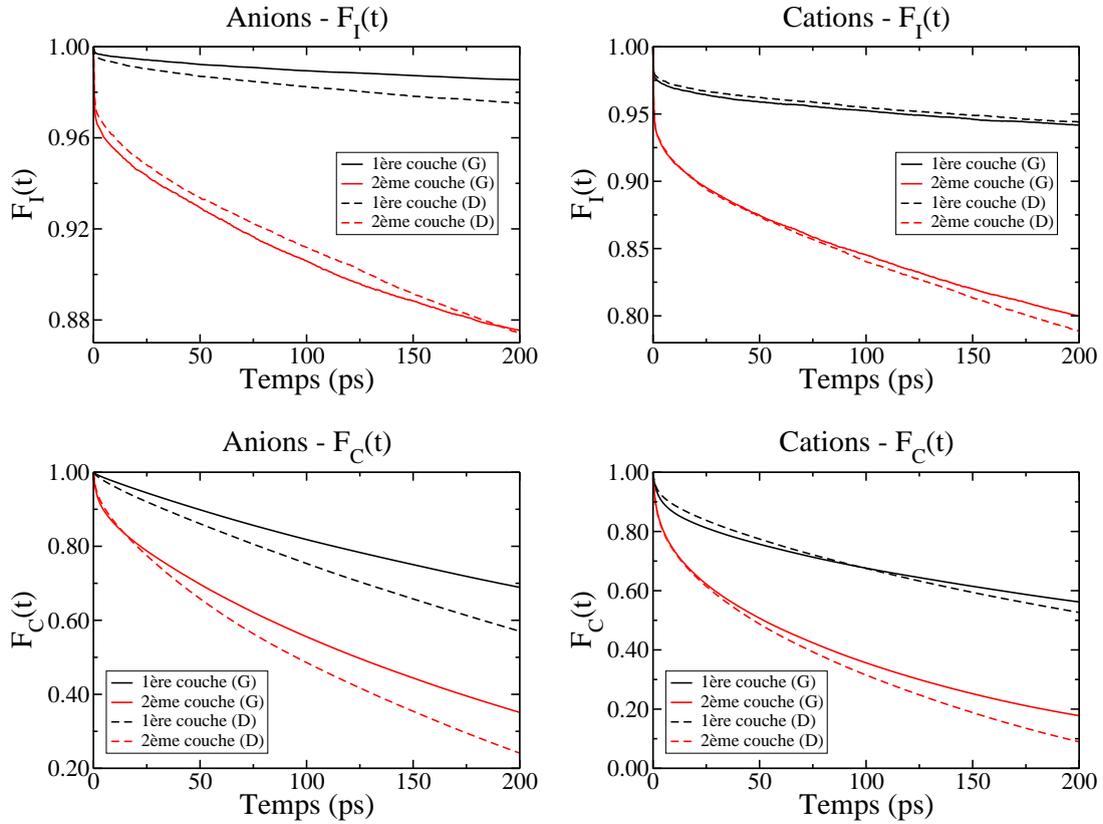


FIG. 7.1 – Fonctions d'autocorrélation intermittente et continue pour le système [BMI][PF₆]/graphite à 0 V. Les deux électrodes (notées G pour gauche et D pour droite) sont supposées être équivalentes et l'écart observé entre les résultats atteste du fait que les simulations sont trop courtes pour effectuer une étude précise.

culières, une fonction intermittente $F_I(t)$ et une fonction continue $F_C(t)$, sont définies :

$$F_I(t) = \frac{\langle \sum_{i \in \alpha} h_I^i(t) h_I^i(0) \rangle}{\langle \sum_{i \in \alpha} h_I^i(0)^2 \rangle} \quad \text{et} \quad F_C(t) = \frac{\langle \sum_{i \in \alpha} h_C^i(t) h_C^i(0) \rangle}{\langle \sum_{i \in \alpha} h_C^i(0)^2 \rangle} \quad (7.1)$$

où h_I^i et h_C^i sont respectivement les fonctions indicatrices intermittente et continue associées à l'ion i de l'espèce α . h_I^i est telle que : $h_I^i(t) = 1$ si l'ion i est dans la couche à l'instant t ; $h_I^i(t) = 0$ sinon. h_C^i est telle que : $h_C^i(t) = 1$ si l'ion i est dans la couche à l'instant t et n'a pas quitté la

couche depuis l'instant initial ; $h_C^i(t) = 0$ sinon. Dans les deux cas, à l'instant initial, tous les ions de la couche se voient attribuer la valeur 1 et tous les ions qui n'y sont pas se voient attribuer la valeur 0. Après une certaine durée de simulation, certains ions ont changé de couche et voient leur fonction indicatrice changer. Les temps de séjour sont déduits des fonctions F_I et F_C en ajustant les données sur des fonctions de la forme e^{-t/τ_S} avec τ_S , le temps de séjour.

Les fonctions $F_I(t)$ et $F_C(t)$ ont été calculées sur des trajectoires de 5 ns pour le système [BMI][PF₆]/graphite, avec des différences de potentiel comprises entre 0 V et 2 V, et pour le système ACN-[BMI][PF₆]/graphite à 0 V. Les fonctions obtenues pour les deux premières couches de fluide à l'interface avec le carbone pour le liquide ionique pur à 0 V sont données dans la figure 7.1. La première chose que nous pouvons noter est que, bien que les deux électrodes soient équivalentes dans les simulations à 0 V, les courbes sont proches mais pas confondues. Ceci montre que les trajectoires de 5 ns sont trop courtes pour réaliser une étude vraiment précise. Deuxièmement, comme nous pouvions nous y attendre, les fonctions d'auto-corrélation décroissent plus vite dans la deuxième couche que dans la première, ce qui indique des temps de séjour moins longs. L'interaction entre le graphite et les ions favorise des temps de séjour plus longs dans la première couche.

Nous constatons que l'allure des courbes ne correspond pas à une décroissance exponentielle simple. En particulier, nous remarquons une allure différente aux temps très courts et aux temps plus longs. Ceci est également visible sur la figure 7.2 qui présente le logarithme des fonctions intermittentes associées aux anions des deux premières couches du système [BMI][PF₆]/graphite à 0 V. Nous constatons alors que pour les temps compris entre 50 ps et 200 ps, la décroissance de F_I est effectivement proche d'une décroissance exponentielle. En conséquence, le temps de séjour est calculé en considérant que le logarithme des fonctions F_I et F_C est une droite entre 50 ps et 200 ps et en effectuant une régression linéaire dans cette zone.

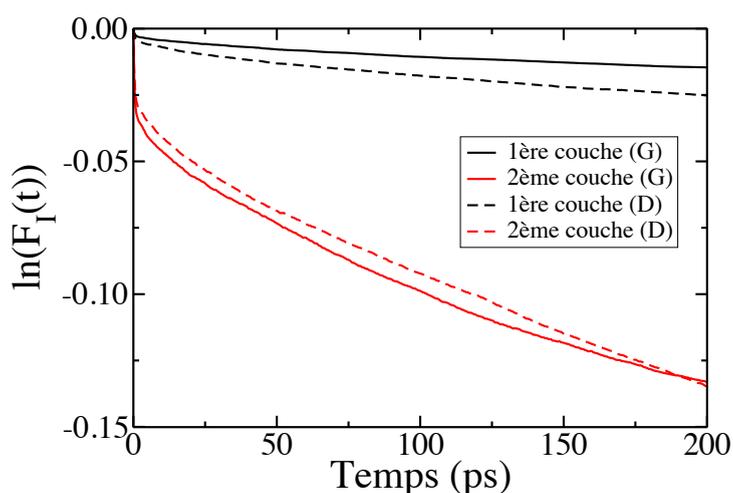


Fig. 7.2 – Logarithmes des fonctions intermittentes pour les anions des deux premières couches pour le système [BMI][PF₆] à 0 V. Le temps de séjour est déterminé en réalisant une régression linéaire pour les temps supérieurs à 50 ps.

7.1.2 Temps de séjour et solvation

Les temps de séjour obtenus avec la fonction intermittente pour les systèmes [BMI][PF₆] et ACN-[BMI][PF₆] dans les deux premières couches sont donnés dans le tableau 7.1. Les valeurs calculées avec la fonction continue ne sont pas indiquées mais conduisent aux mêmes conclusions. Les résultats pour le liquide ionique pur sont comparés avec des valeurs de la littérature obtenues par des simulations de dynamique moléculaire avec un modèle tout-atome et des électrodes neutres [128]. Les temps de séjour calculés pour les deux électrodes sont

τ_S (ns)	Anions		Cations	
	Couche 1	Couche 2	Couche 1	Couche 2
[BMI][PF ₆]	22,0 (G)	2,5 (G)	8,2 (G)	1,7 (G)
	12,3 (D)	2,3 (D)	7,8 (D)	1,5 (D)
	17,2±5	2,4±0,1	8,0±0,2	1,6±0,1
	19,0±6 [128]	2,4±0,2 [128]	6,9±0,7 [128]	1,5±0,1 [128]
	Couche 1	Couche 2	Couche 1	Couche 2
ACN-[BMI][PF ₆]	0,55 (G)	0,20 (G)	0,57 (G)	0,44 (G)
	0,50 (D)	0,22 (D)	0,42 (D)	0,36 (D)
	0,53±0,03	0,21±0,01	0,50±0,08	0,40±0,04

Tab. 7.1 – Temps de séjour obtenus pour la fonction intermittente pour les systèmes électrolyte/graphite à 0 V. Les valeurs calculées pour les deux électrodes sont différentes et donnent une idée de l'erreur sur l'estimation réalisée. La moyenne des deux valeurs est donnée en gras. Pour le liquide ionique pur, la comparaison avec les résultats publiés de Kislenco *et al.* [128] est satisfaisante. La cinétique des échanges est beaucoup plus rapide pour l'électrolyte contenant de l'acétonitrile que pour le liquide ionique pur.

différents et donnent une idée de l'erreur réalisée sur l'estimation de τ_S . Il semble évident que nos simulations d'une durée de 5 ns sont insuffisantes pour déterminer précisément un temps de séjour de l'ordre de la nanoseconde ou d'une dizaine de nanosecondes. Malgré cela, nos résultats sont en bon accord avec ceux de Kislenco *et al.* qui ont réalisé la détermination des temps de séjour avec 8 simulations indépendantes de 3 ns chacune. En outre, les simulations de Kislenco *et al.* ont été effectuées à charge constante, ce qui suggère que la cinétique d'échange à charge nulle et à potentiel nul est sensiblement la même.

Pour les deux types d'électrolytes, les temps de séjour dans la première couche sont supérieurs aux temps de séjour dans la deuxième couche. L'interaction avec la surface de graphite a donc tendance à favoriser des temps de séjour plus longs. Pour le liquide ionique pur, les temps de séjour sont plus longs pour l'anion que pour le cation. Pour l'électrolyte organique, les temps de séjour de l'anion et du cation dans la première couche sont similaires, mais ceux de la deuxième couche diffèrent. La nature du liquide a donc bien une influence sur la cinétique des échanges entre couches.

Enfin, la comparaison entre le liquide ionique pur et l'électrolyte organique nous apprend que la solvation tend à diminuer les temps de séjour d'un ordre de grandeur environ. La cinétique est donc plus rapide dans l'électrolyte organique bien que la température de simulation soit plus faible.

Temps de séjour et différence de potentiel

Nous nous intéressons maintenant à l'influence de la différence de potentiel sur la cinétique des échanges entre couches pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Nous traçons alors les temps de séjour en fonction de la différence de potentiel à l'interface (telle que définie dans le chapitre 4). Les courbes obtenues sont données dans la figure 7.3. Probablement en raison de la

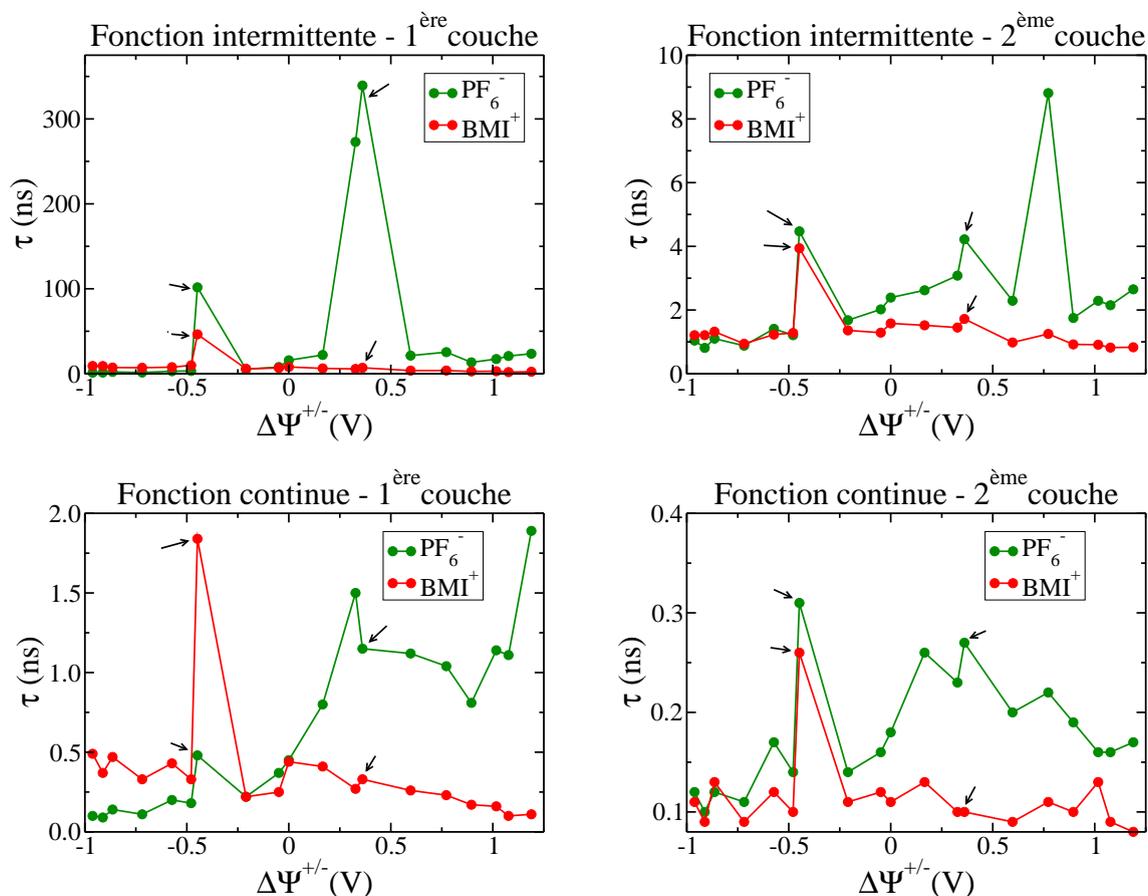


FIG. 7.3 – Temps de séjour en fonction de la différence de potentiel à l'interface pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Les flèches indiquent les points associés à une différence de potentiel de 0,75 V entre les deux électrodes, correspondant à l'existence d'une structure ordonnée à deux dimensions dans la première couche d'ions adsorbée (cf. chapitre 4).

faible durée des simulations et des temps de séjour relativement longs, les résultats sont difficiles à interpréter. En particulier, des discordances sont observées entre les valeurs déterminées par la fonction intermittente et la fonction continue.

Nous remarquons toutefois que les temps de séjour sont presque toujours plus longs pour les anions que pour les cations avec l'exception de la fonction continue pour une électrode négative. Il est possible que la réorientation des cations favorise des temps de séjour plus courts dans la majorité des cas. La répartition de la charge ionique sur trois sites dans le cas des cations peut aussi être un facteur important. L'autre constat que nous pouvons faire est qu'un maximum,

plus ou moins marqué, est observé dans presque tous les cas pour une différence de potentiel de 0,75 V entre les deux électrodes. Ceci est cohérent avec l'existence d'une structure ordonnée à deux dimensions pour cette différence de potentiel (cf. chapitre 4). Les interactions favorables au sein de la structure ordonnée de la couche adsorbée induisent des temps de séjour plus longs. Dans la deuxième couche, un maximum de temps de séjour est observé pour les anions à l'électrode positive pour une différence de potentiel de 1,25 V. Ce maximum est probablement lié au deuxième pic de capacité observé (cf. figure 4.13, chapitre 4).

La détermination des temps de séjour pour deux types d'électrolytes nous a permis de montrer que même à plus basse température, la cinétique est plus rapide dans l'électrolyte contenant un solvant que dans le liquide ionique pur. Pour le liquide ionique pur, les temps de séjour sont presque toujours plus longs pour les anions que pour les cations. Ceci peut être dû à la capacité des cations à se réorienter et/ou à la différente répartition des charges sur ces ions. Enfin, des temps de séjour plus longs sont observés quand la couche adsorbée présente une structuration particulière, comme c'est le cas pour une différence de potentiel de 0,75 V.

7.2 Dynamique des charges et décharges

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous allons décrire l'évolution de la charge portée par les électrodes de carbone au cours de régimes transitoires.

7.2.1 Description des simulations

Le principe des simulations est le suivant : une configuration initiale est extraite d'une simulation à l'équilibre à une certaine différence de potentiel ; à l'instant initial de la simulation, une nouvelle différence de potentiel est appliquée entre les bornes du supercondensateur modèle et l'évolution des quantités caractéristiques du système est suivie en fonction du temps. Ceci est illustré dans la figure 7.4 pour le cas où la configuration initiale est extraite d'une simulation à 0 V et une différence de potentiel $\Delta\Psi$, non nulle, est appliquée à l'instant initial. L'exploitation des courbes d'évolution de la charge en fonction du temps est réalisée en supposant que le système a un comportement proche de celui d'un circuit RC idéal. Il est ainsi possible de déterminer une constante de temps pour chaque système. L'évolution de la charge sera toujours examinée pour l'électrode positive sachant que les résultats pour l'électrode négative sont tout à fait similaires.

7.2.2 Le cas du graphite

Dans un premier temps, nous nous intéressons au cas du système [BMI][PF₆]/graphite. À partir d'une configuration initiale issue d'une simulation à 0 V, nous appliquons des différences de potentiel de 1 V, 2 V et 4 V pour examiner l'influence de la valeur du potentiel appliqué sur la dynamique de charge. Pour chaque potentiel, deux simulations sont réalisées : une première pour laquelle l'électrode en $z = 0$ est positive et l'autre négative ; une deuxième pour laquelle l'électrode en $z = 0$ est négative et l'autre positive. La structure instantanée du liquide à l'interface est différente pour les deux électrodes, cette approche revient donc à réaliser des si-

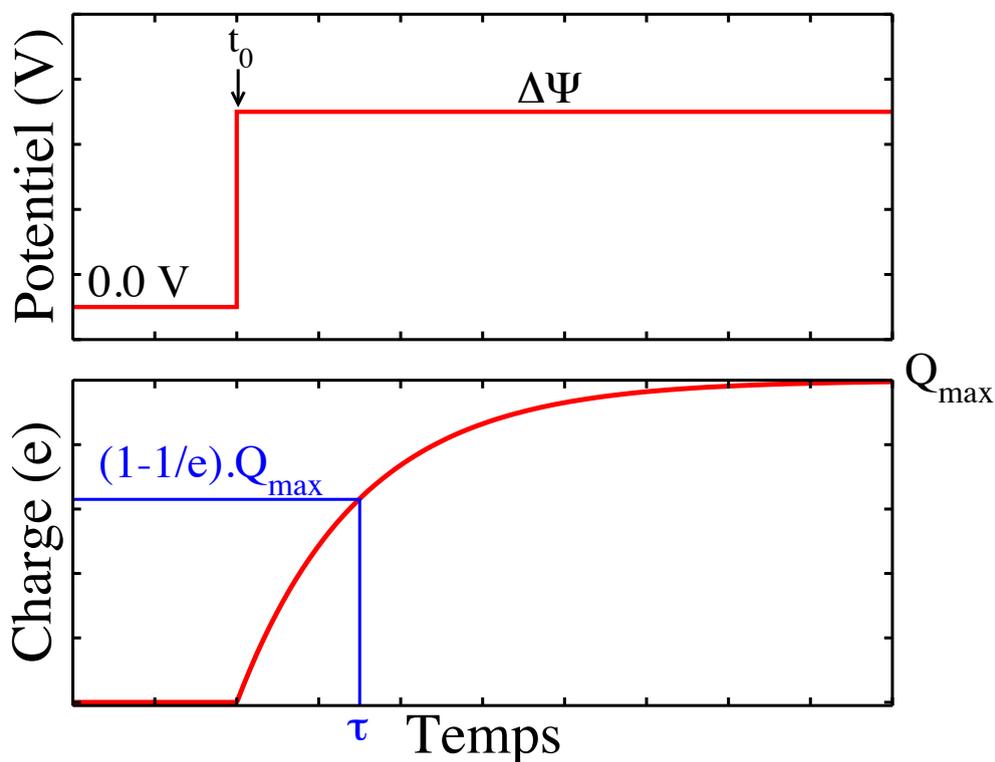


FIG. 7.4 – Illustration de la méthode utilisée pour étudier la dynamique de charge de l'interface carbone/électrolyte. La configuration initiale est extraite d'une simulation à l'équilibre à 0 V. Au temps $t_0 = 0$, une différence de potentiel non nulle est appliquée aux bornes du supercondensateur modèle. L'évolution de la charge totale portée par l'électrode positive est suivie en fonction du temps. La constante de temps τ peut être estimée en considérant la réponse d'un circuit RC idéal.

mulations pour deux points de départ distincts. Les courbes d'évolution de la charge totale de l'électrode positive en fonction du temps pour les différents potentiels sont données dans la figure 7.5. Ces courbes montrent que, pour une même différence de potentiel, les deux points de départ conduisent à une évolution globale similaire qui est donc *a priori* représentative du potentiel considéré. Nous voyons également que la charge développée sur l'électrode augmente quand la valeur de potentiel appliqué augmente.

Les profils de charge obtenus sont proches d'une évolution exponentielle qui est la forme attendue pour un circuit RC idéal. Nous réalisons des ajustements sur ces courbes de deux manières différentes pour accéder à des valeurs de constantes de temps, notées τ . Dans un cas, nous considérons que la charge maximale est égale à la charge moyenne calculée pour des simulations à l'équilibre et que la constante de temps τ correspond au temps pour lequel $Q_{\text{tot}} = (1 - 1/e) \cdot Q_{\text{max}}$. Dans l'autre cas, nous ajustons deux paramètres A et B , qui correspondent respectivement à la charge maximale et à la constante de temps, sur la courbe. Les ajustements réalisés sont visibles sur la figure 7.6 et les constantes de temps correspondantes sont rassemblées dans le tableau 7.2.

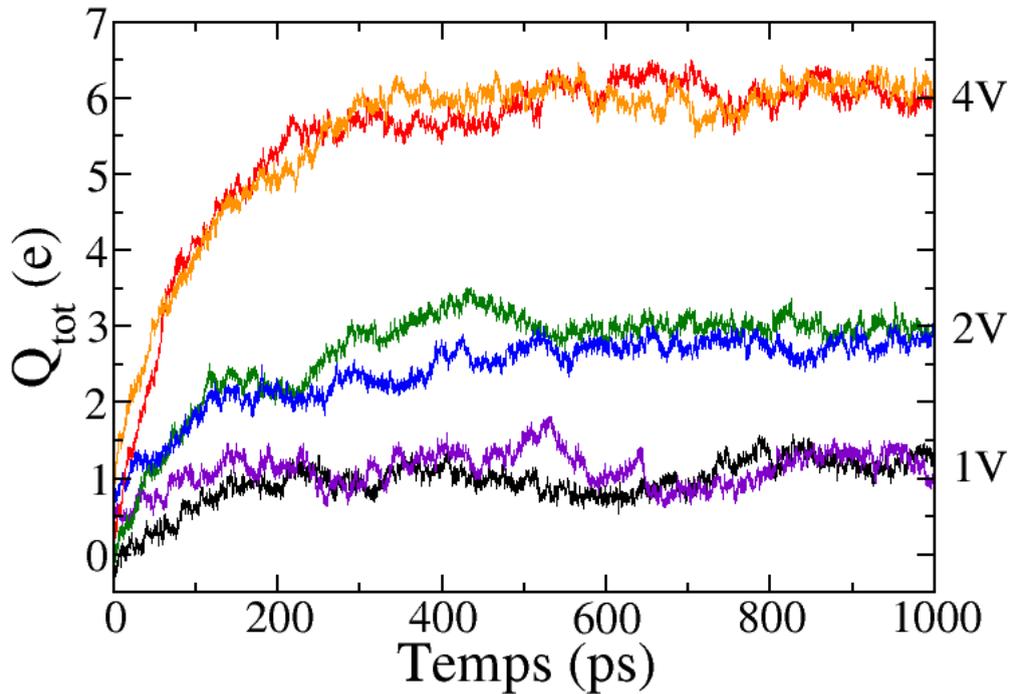


FIG. 7.5 – Évolution de la charge pour le système [BMI][PF₆]/graphite en fonction du temps pour $\Delta\Psi$ égal à 1 V, 2 V et 4 V. Pour chaque différence de potentiel, deux configurations initiales différentes ont été utilisées. Les courbes obtenues pour les deux configurations initiales sont représentées par différentes couleurs.

Modèle	$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-t/\tau})$		$Q_{\text{tot}} = A \cdot (1 - e^{-t/B})$	
	Q_{max}	τ	Q_{max}	τ
1 V	1,528 e	96 ps	1,284 e	170 ps
	1,528 e	164 ps	1,162 e	39 ps
	1,528 e	130 ps	1,223 e	105 ps
2 V	3,261 e	109 ps	3,041 e	113 ps
	3,261 e	114 ps	2,680 e	105 ps
	3,261 e	112 ps	2,861 e	109 ps
4 V	6,102 e	82 ps	6,017 e	91 ps
	6,102 e	96 ps	6,040 e	92 ps
	6,102 e	89 ps	6,029 e	92 ps

TAB. 7.2 – Constantes de temps obtenues pour les simulations réalisées avec les trois différences de potentiel pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Pour chaque case, la première ligne correspond à la valeur pour l'électrode positive, la deuxième ligne correspond à la valeur pour l'électrode négative et la valeur en gras est la moyenne des deux précédentes.

Pour les simulations à 2 V et 4 V, les deux modèles d'ajustement et les deux points de départ donnent des résultats similaires. Pour les simulations à 1 V, les écarts entre les différents

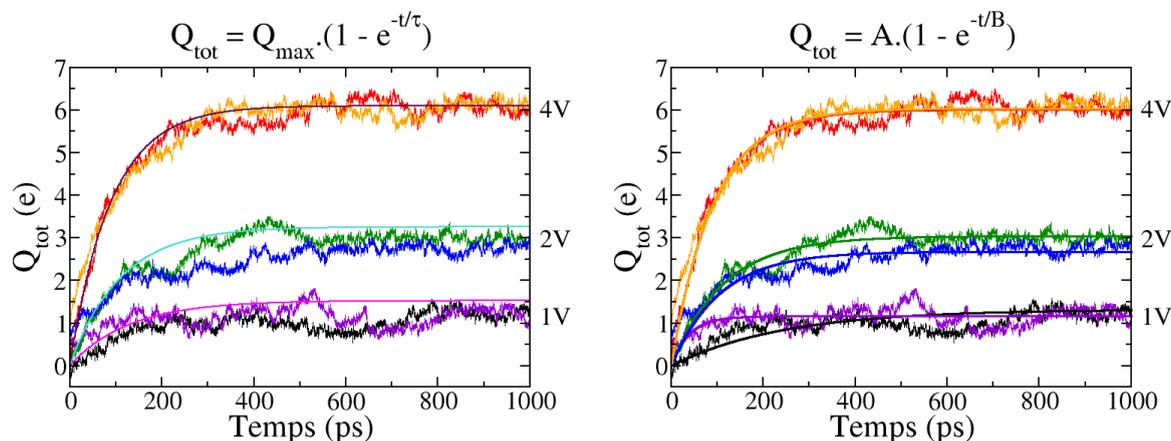


FIG. 7.6 – L'évolution de la charge en fonction du temps est proche de celle attendue pour un circuit RC. Il est alors possible d'estimer une constante de temps. Ceci est réalisé en exploitant les résultats de deux manières différentes. À gauche : la charge maximale est celle des simulations à l'équilibre et la constante de temps correspond au temps pour lequel $Q_{\text{tot}} = (1-1/e) \cdot Q_{\text{max}}$. À droite : les courbes sont ajustées sur une fonction analytique de la forme $Q_{\text{tot}} = A \cdot (1 - e^{-t/B})$ où B est la constante de temps.

modèles et les deux points de départ sont plus grands mais les valeurs moyennes de charge maximale et de constante de temps sont en bon accord. Les résultats montrent que la constante de temps change peu avec la différence de potentiel appliquée et est proche de 100 ps. Le système [BMI][PF₆]/graphite est constitué de deux électrodes planes séparées par un électrolyte liquide. Un modèle simple peut nous permettre d'estimer la constante de temps attendue à partir de la géométrie du système et de la conductivité de l'électrolyte.

Nous avons vu que les courbes d'évolution de la charge en fonction du temps sont proches de la forme exponentielle attendue dans le cas d'un circuit RC idéal. Pour un tel circuit, la constante de temps est normalement donnée par $\tau = RC$ avec R , la résistance de l'électrolyte en ohm, et C , la capacité du condensateur en farad. Pour la capacité, nous pouvons prendre la valeur moyenne estimée dans le chapitre 4 pour les différences de potentiel comprises entre 0 V et 4 V, c'est-à-dire $2,10 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. Par ailleurs, la résistance de l'électrolyte peut être estimée d'après :

$$R = \frac{L}{\sigma \times S} \quad (7.2)$$

où L est la distance entre les deux électrodes, S est la surface d'une électrode et σ est la conductivité de l'électrolyte. Dans le système [BMI][PF₆]/graphite, L est égale à 10,97 nm et la conductivité vaut $2,3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (cf. chapitre 2). D'où :

$$\tau = \frac{L \times C \times S}{\sigma \times S} = \frac{L \times C}{\sigma} \quad (7.3)$$

D'après ce modèle simple, nous estimons une constante de temps de 100,2 ps, ce qui est en très bon accord avec les valeurs calculées par simulation moléculaire. Le fait que la constante de temps soit plus petite pour les simulations à 4 V est cohérent avec la légère hausse de

température, de 400 K à 460 K observée pour ces simulations. Cette hausse de température induit une légère augmentation de la conductivité qui se traduit par une diminution de la constante de temps.

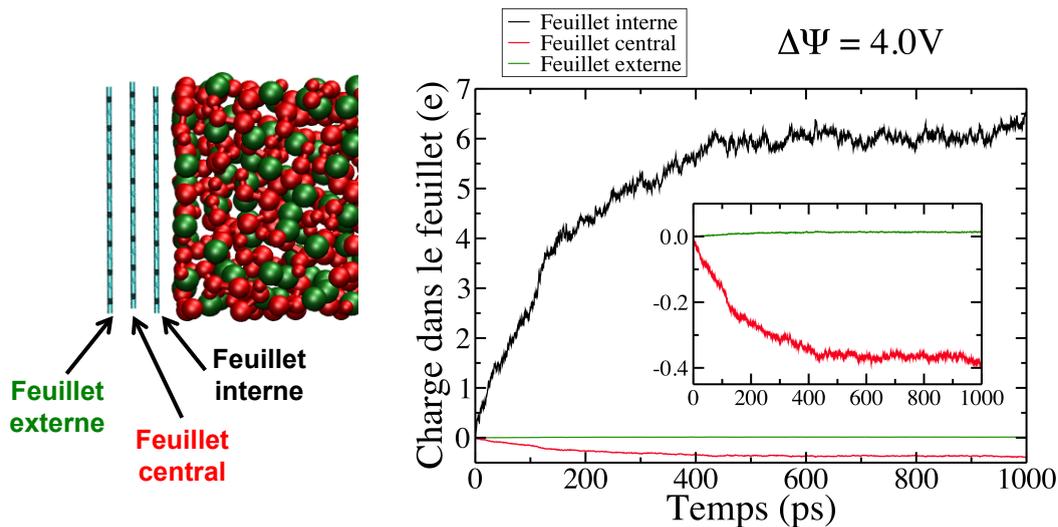


FIG. 7.7 – Évolution de la charge dans les différents feuillets pour le système [BMI][PF₆]/graphite. La charge développée dans le feuillet interne (proche du liquide) est bien supérieure à celle observée dans les autres feuillets. Tous les feuillets se chargent simultanément.

Dans nos simulations, l'électrode de graphite est constituée de trois feuillets. Les charges portées par les différents feuillets ne sont pas égales. Nous pouvons examiner l'évolution de la charge en fonction du temps dans les différents feuillets. La définition des différents feuillets et l'évolution des charges associées sont données dans la figure 7.7. Nous voyons sur cette figure que la charge portée par le feuillet proche de l'électrolyte est très supérieure à celles des autres feuillets. La charge du feuillet central est de signe opposé à la charge du feuillet interne. Nous remarquons que la charge des différents feuillets se fait simultanément.

Nous nous posons maintenant la question de savoir si la charge et la décharge suivent la même dynamique. Des configurations initiales sont extraites de simulations à l'équilibre à 1 V, 2 V et 4 V et une différence de potentiel nulle est appliquée à l'instant initial. Les courbes montrant l'évolution de la charge totale de l'électrode positive en fonction du temps sont données dans la figure 7.8. Les constantes de temps sont déterminées graphiquement comme les temps pour lesquels $Q_{\text{tot}} = (1/e) \cdot Q_{\text{tot}}(0)$. Les courbes $Q_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}}(0) \cdot e^{-t/\tau}$ reportées sur la partie droite de la figure 7.8 montrent que le comportement du système en décharge est également proche de celui d'un circuit RC idéal. Les constantes de temps dépendent peu de la configuration initiale et sont proches des constantes de temps calculées pour les dynamiques de charge.

En conclusion de cette partie, nous pouvons dire que nous avons caractérisé le comportement dynamique en charge et en décharge du système [BMI][PF₆]/graphite grâce à des simulations hors équilibre. Nous avons montré qu'en charge comme en décharge, le comportement du système est proche de celui d'un circuit RC idéal. Nous avons déterminé une constante de

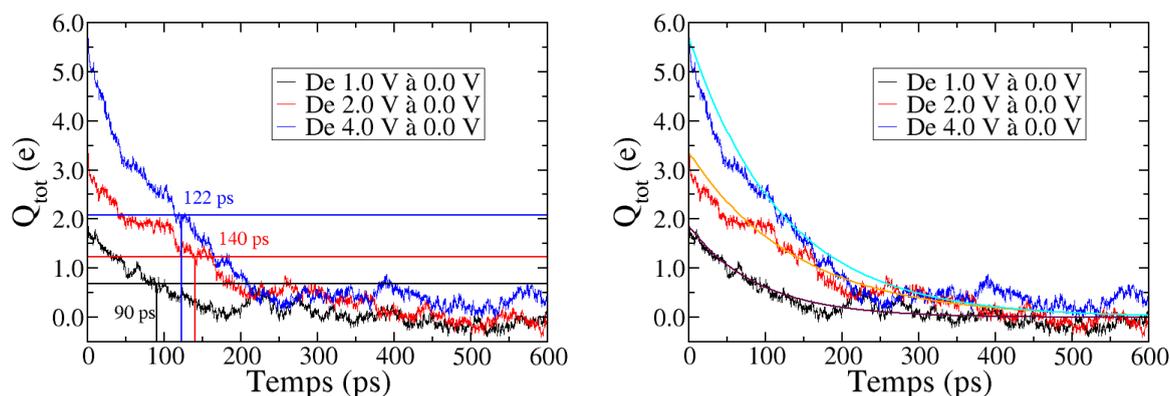


FIG. 7.8 – Évolution de la charge en fonction du temps pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Les décharges sont effectuées à partir de configurations initiales issues de simulations à l'équilibre avec différents potentiels appliqués. La constante de temps correspond au temps pour lequel $Q_{\text{tot}} = (1/e) \cdot Q_{\text{tot}}(0)$, la forme des courbes est compatible avec une décroissance exponentielle.

temps égale à environ 100 ps. Cette constante de temps dépend peu du potentiel appliqué et est égal pour les charges et décharges. Il est d'ailleurs possible de retrouver cette constante de temps grâce à un modèle simple.

7.2.3 Le cas des CDC

Nous nous tournons maintenant vers la dynamique de charge dans le cas des carbones poreux et nous nous concentrons sur le système [BMI][PF₆]/CDC-1200. À partir d'une configuration initiale correspondant à une simulation à 0 V, nous menons trois simulations avec trois différences de potentiel égales à 1 V, 2 V et 4 V. L'évolution de la charge totale de l'électrode positive en fonction du temps est donnée dans la figure 7.9. Nous exploitons les courbes obtenues de la même manière que précédemment. Cependant, pour les simulations à 1 V et 2 V, les charges sont incomplètes. Pour avoir une idée de la charge maximale, nous considérons que la capacité est constante et nous utilisons la charge maximale à 4 V divisée par 2 ou par 4. Cette approche n'est pas satisfaisante car la capacité n'est pas nécessairement constante. D'ailleurs, la charge maximale atteinte pour la simulation à 4 V correspond à une capacité intégrale environ deux fois plus faible que celle déterminée dans le chapitre 4. Les résultats des ajustements sont donnés dans la figure 7.10 et les constantes de temps déterminées sont rassemblées dans le tableau 7.3.

Nous voyons sur la figure 7.10 que la forme exponentielle est moins évidente pour ce système, en particulier pour la simulation à 1 V. Pour cette simulation, la charge portée par l'électrode positive dépasse la valeur maximale qui serait attendue si la capacité à 1 V était égale à celle à 4 V. Par ailleurs, il apparaît clairement que la constante de temps dépend de la différence de potentiel appliquée. Plus le potentiel est faible et plus la constante de temps est grande. Ceci est donc une différence majeure entre les électrodes poreuses et les électrodes de

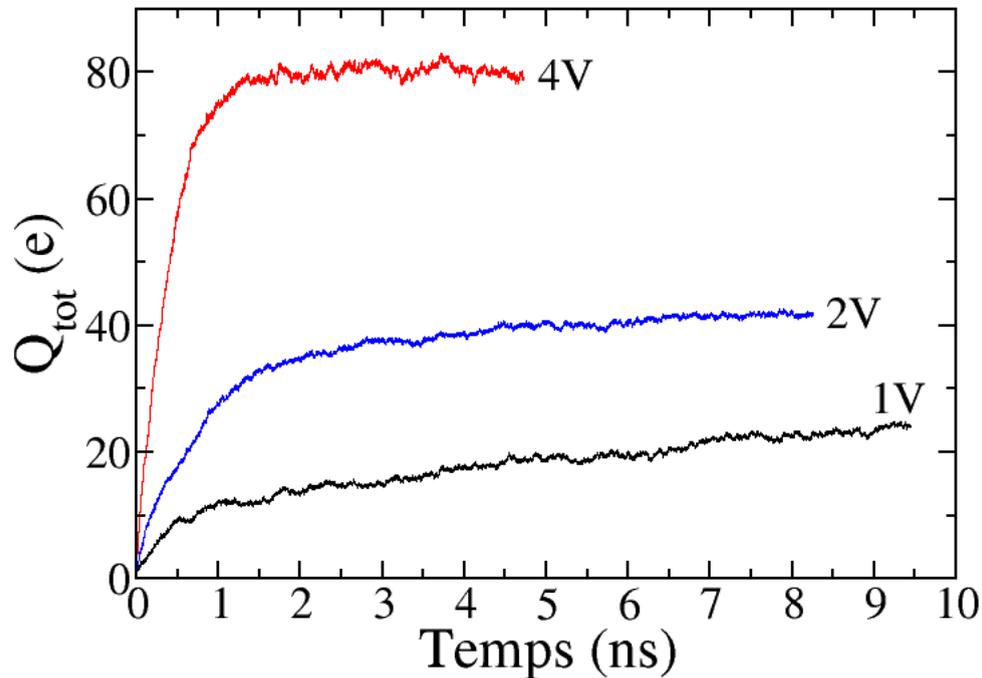


FIG. 7.9 – Évolution de la charge pour le système [BMI][PF₆]/CDC-1200 en fonction du temps pour des différences de potentiel égales à : 1 V, 2 V et 4 V. Les temps de charge sont beaucoup plus longs que pour le système [BMI][PF₆]/graphite.

Modèle	$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-t/\tau})$		$Q_{\text{tot}} = A \cdot (1 - e^{-t/B})$	
	Q_{max}	τ	Q_{max}	τ
1 V	20,141 e	1603 ps	22,309 e	2065 ps
2 V	40,283 e	859 ps	40,270 e	907 ps
4 V	80,565 e	412 ps	80,565 e	395 ps

TAB. 7.3 – Constantes de temps obtenues pour les simulations réalisées avec les trois différences de potentiel pour le système [BMI][PF₆]/CDC-1200.

graphite. Les simulations sont par ailleurs marquées par des hausses de température plus grandes (de 400 K à 800 K pour la simulation à 4 V). De plus, les temps de charge sont beaucoup plus grands que pour les électrodes planes. Ceci s'explique par le fait que dans les carbones poreux, la charge du système implique des échanges ioniques entre le bulk et l'électrode alors que dans le cas du graphite, il s'agit principalement d'une polarisation des couches de liquide.

Nous pouvons aller plus loin dans l'étude de la dynamique de charge en étudiant l'évolution de la charge pour différentes régions de l'électrode plus ou moins éloignées du bulk. Nous définissons quatre "tranches" de volumes équivalents dans l'électrode et nous observons comment évolue la charge pour chaque tranche. La définition des tranches et les charges correspondantes sont données dans la figure 7.11. Les résultats sont montrés pour la simulation à 4 V pour laquelle les phénomènes sont plus marqués mais le comportement est similaire pour les

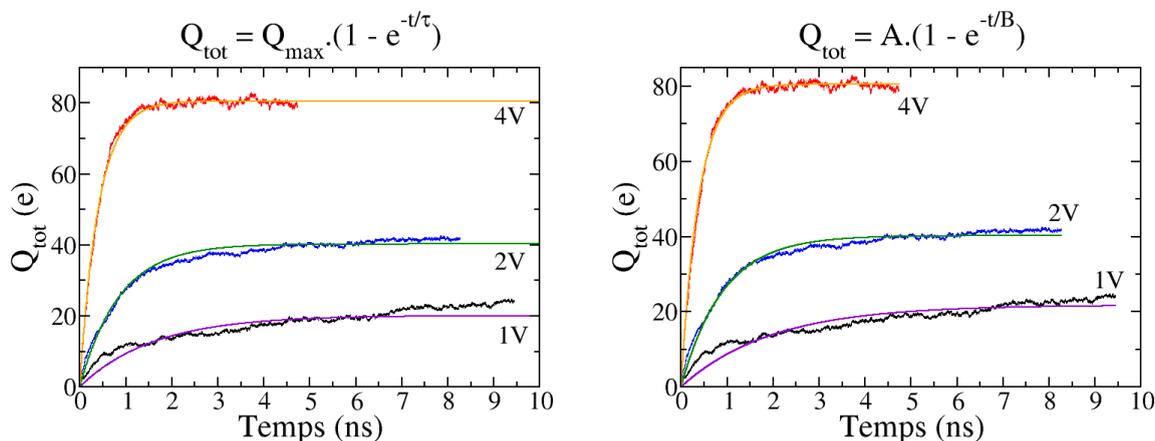


FIG. 7.10 – Comme pour le système [BMI][PF₆]/graphite, les courbes sont exploitées en considérant que le comportement est proche de celui d'un circuit RC idéal. Il est alors possible d'estimer une constante de temps. Ceci est réalisé en exploitant les résultats de deux manières différentes. À gauche : la charge maximale est celle des simulations à l'équilibre et la constante de temps correspond au temps pour lequel $Q_{\text{tot}} = (1-1/e) \cdot Q_{\text{max}}$. À droite : les courbes sont ajustées sur une fonction analytique de la forme $Q_{\text{tot}} = A \cdot (1 - e^{-t/B})$ où B est la constante de temps.

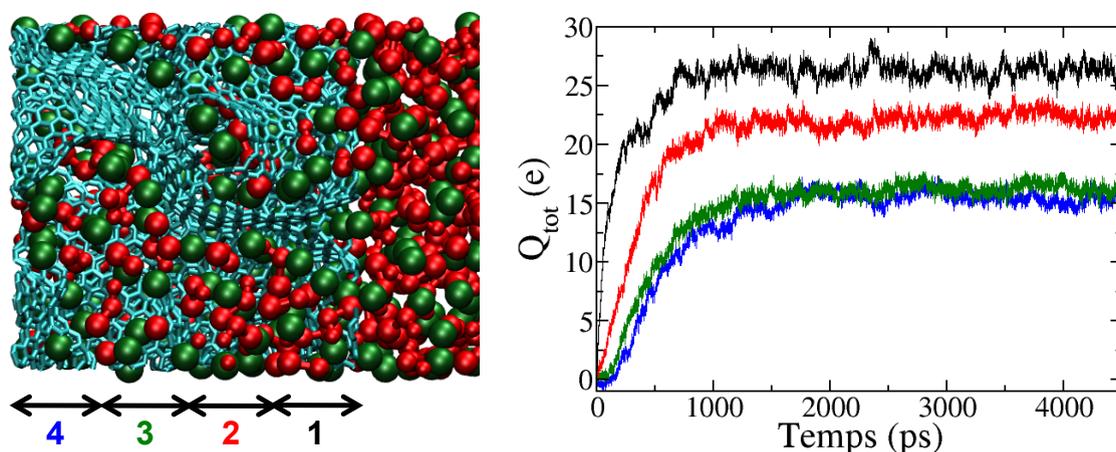


FIG. 7.11 – Évolution de la charge en fonction du temps pour différentes régions (ou tranches) de l'électrode plus ou moins éloignées du bulk.

potentiels plus faibles.

L'évolution de la charge dans les différentes tranches nous permet de faire deux constats importants. Premièrement, la charge n'est pas la même dans toutes les tranches : la charge est plus grande dans les tranches proches du bulk. Deuxièmement, nous observons un retard à l'évolution de la charge dans les couches les plus éloignées du bulk. La charge dans le feuillet le plus proche du bulk augmente dès les premiers instants alors que la charge dans le feuillet le

plus éloigné évolue au bout de 150 ps seulement. Une partie des carbones de la tranche la plus proche du bulk est en contact direct avec des ions non confinés pour lesquels la réorganisation locale est sans doute facilitée par rapport aux ions confinés.

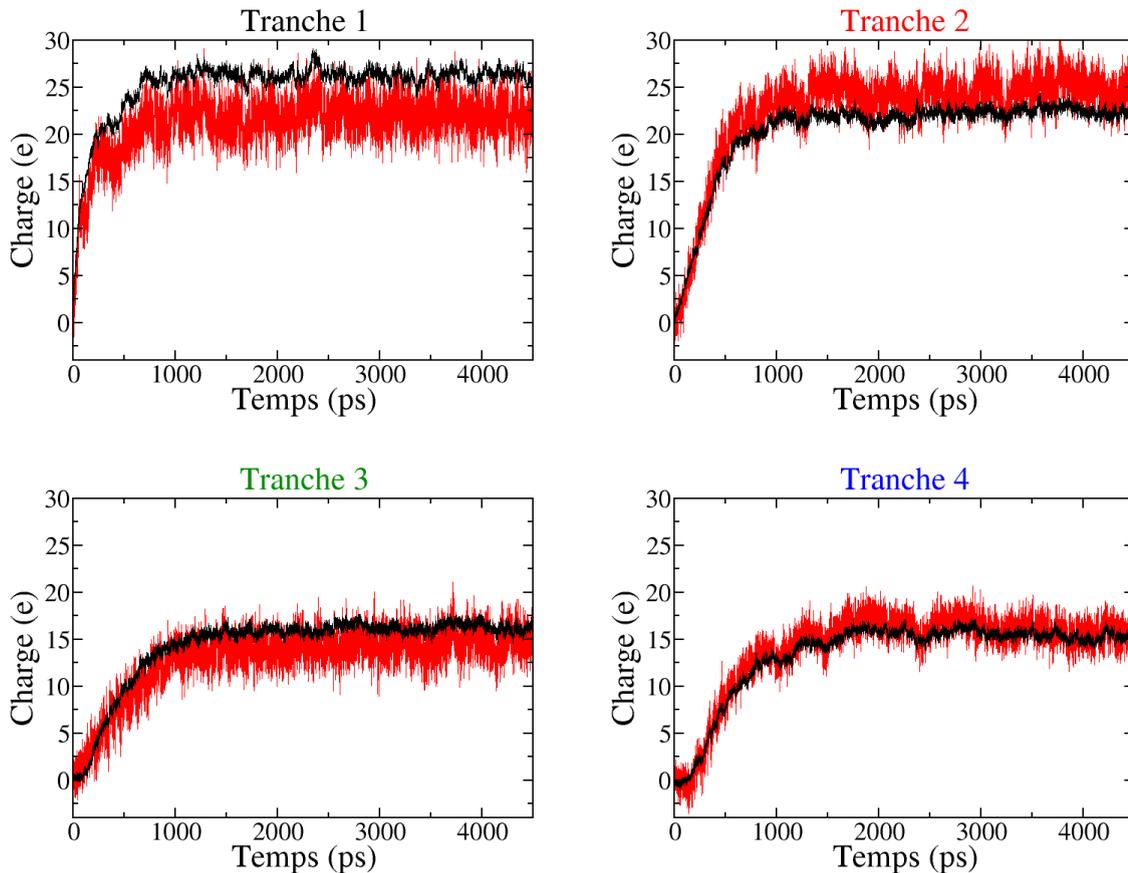


Fig. 7.12 – Évolution de la charge totale portée par l'électrode positive (en rouge) et de l'opposé la charge ionique totale en fonction du temps pour les différentes régions de l'électrode. L'évolution de ces deux quantités est parfaitement corrélée.

L'évolution de la charge est intimement liée à la diffusion des ions et à la charge ionique locale dans les différentes tranches. Comme nous l'avons montré dans cette thèse, la charge portée par un atome de carbone dépend à la fois du potentiel appliqué et des ions présents au voisinage de cet atome. La figure 7.12 montre, pour chaque tranche, l'évolution de la charge portée par le carbone d'une part, et l'évolution de l'opposé de la charge ionique totale calculée à partir des nombres d'ions présents dans la tranche en fonction du temps d'autre part. Les courbes obtenues montrent clairement le lien entre ces deux grandeurs. Il en découle que la dynamique de charge est liée aux interactions existant entre les charges du carbone et la diffusion des ions.

Pour aller plus loin et caractériser finement le mécanisme de charge des supercondensateurs, il serait intéressant de calculer précisément les flux d'anions et de cations entre les différentes tranches de l'électrode. Ceci apporterait des informations pour comprendre les différentes cons-

tantes de temps observées pour les différents potentiels et les différentes capacités. Il est possible que les flux rapides d'ions dans le cas de la simulation à 4 V entraîne par exemple le blocage de certains ions dans la porosité et limite ainsi la capacité du système.

7.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons réalisé une étude des processus dynamiques survenant dans les supercondensateurs. Peu d'études de ce type sont rapportées dans la littérature. Dans un premier temps, nous avons examiné la cinétique des échanges entre couches pour le système [BMI][PF₆]/graphite. Cette étude est difficile à mener en raison des temps de séjour relativement grands dans les couches d'ions adsorbées à l'électrode. Le principal résultat de ce travail est l'augmentation effective du temps de séjour lorsque les couches sont ordonnées à deux dimensions. Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé la dynamique de charge et de décharge du même système grâce des simulations hors équilibre. Nous avons montré que le comportement de ce système est proche de celui d'un circuit RC idéal. Enfin, nous nous sommes intéressés au cas des carbones poreux avec l'étude du système [BMI][PF₆]/CDC-1200. Nous avons montré que la dynamique de charge est intimement liée aux échanges ioniques avec le bulk. Il en découle que les différentes régions de l'électrode ne se chargent pas simultanément. Des études complémentaires plus précises des flux ioniques seraient souhaitables pour caractériser plus finement le mécanisme de charge des supercondensateurs dans le cas des carbones poreux.

Conclusion générale

Le principal objectif de cette thèse consistait à utiliser la dynamique moléculaire pour comprendre l'augmentation de capacité observée dans les carbones nanoporeux. Ce phénomène, mis en évidence par des expériences de caractérisation électrochimique, implique que les ions de l'électrolyte entrent dans la porosité des électrodes, ceci s'accompagnant d'une désolvatation de ces entités. De plus, il a été montré qu'une capacité maximale était obtenue lorsque la taille des ions est proche de la taille des pores.

Le développement de méthodes expérimentales de caractérisation *in situ* a permis de confirmer l'existence d'une désolvatation des ions au sein des électrodes et d'étudier la variation de la quantité d'ions adsorbée en fonction du potentiel appliqué aux bornes du supercondensateur. Cependant, la complexité de ces techniques expérimentales nécessite le développement de nouvelles théories pour l'interprétation des résultats. Parmi ces théories, certains modèles analytiques proposent des explications quant à l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux. Néanmoins, ces modèles n'incluent pas les corrélations ioniques qui sont indispensables pour une bonne représentation des électrolytes. En effet, ces derniers sont des liquides ioniques purs ou des solutions concentrées.

La dynamique moléculaire apparaît alors comme une méthode de choix pour étudier les phénomènes microscopiques à l'origine de l'augmentation de capacité dans les carbones nanoporeux. Les travaux antérieurs à cette thèse concernaient principalement des systèmes modèles constitués d'un liquide ionique pur en contact avec une électrode de structure simple. Peu de travaux avaient été réalisés pour caractériser l'effet de la solvatation ou l'effet du confinement dans une structure poreuse complexe.

Notre stratégie a été de modéliser plusieurs types de systèmes avec en particulier deux structures d'électrodes, une électrode plane servant de référence et une électrode complexe proche d'une structure expérimentale, et deux électrolytes, un liquide ionique pur et une solution des mêmes ions dans un solvant. Nos simulations de dynamique moléculaire présentent certaines caractéristiques originales. Premièrement, nous utilisons un modèle gros grains pour représenter l'électrolyte. Deuxièmement, pour la structure de l'électrode complexe, nous employons un modèle de carbone issu de simulations de dynamique moléculaire avec trempe. Cette structure est désordonnée et présente de grandes similitudes avec les structures expérimentales de carbones dérivés de carbures (CDC). Enfin, nous prenons en compte la polarisation des électrodes de carbone, c'est-à-dire que, comme dans les expériences, il est possible d'appliquer une différence de potentiel aux bornes de nos supercondensateurs modèles.

Les simulations de dynamique moléculaire réalisées nous ont permis d'étudier les effets du confinement et de la solvatation dans les supercondensateurs. En particulier, nous avons montré que la structure en couches successives formée à l'interface entre une électrode plane et un

électrolyte n'est pas présente dans le cas des carbones poreux. Cette structure en couches a pour effet de rendre le stockage de charge inefficace dans le cas des électrodes planes. Ainsi, sa suppression est à l'origine de l'augmentation de capacité observée dans les carbones poreux. Nous avons par ailleurs détaillé plusieurs méthodes de détermination de la capacité par dynamique moléculaire.

L'utilisation d'électrodes polarisables de structure complexe nous a permis d'aller plus loin dans la caractérisation de la structure locale, de la désolvation et du stockage de charge dans les supercondensateurs. Nous avons montré que la structure locale du carbone a une influence sur la charge portée localement par les atomes de l'électrode. Nous avons ensuite corrélé la charge développée sur le carbone avec la structure locale du liquide et la désolvation. Dans les électrodes poreuses de structure complexe, il existe une grande variété d'environnements structuraux. Nous avons établi que plus les ions sont confinés et désolvés, plus le stockage de charge est efficace. Ceci apporte un regard nouveau sur la désolvation observée dans les carbones nanoporeux et fournit des informations quant à l'optimisation du stockage de charge dans les supercondensateurs.

Les supercondensateurs sont principalement utilisés pour leur capacité à développer de grandes puissances spécifiques. Malgré cela, les travaux théoriques qui visent à étudier les phénomènes dynamiques sont très rares en raison de la complexité des systèmes étudiés et des temps de calcul impliqués dans le cas des simulations moléculaires. Nous avons présenté des travaux préliminaires menés en ce sens. Nous avons montré qu'il est possible de caractériser la cinétique des échanges entre couches à l'interface entre une électrode plane et un électrolyte. De plus, nous avons montré qu'il est possible de simuler à l'échelle moléculaire la dynamique de charge et de décharge des supercondensateurs. Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives dans la compréhension des performances électrochimiques des supercondensateurs.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre des recherches sur le stockage de l'énergie, a permis de proposer des interprétations microscopiques à certaines observations macroscopiques. Dans le futur, les échanges entre la théorie et les expériences pourraient favoriser le développement de supercondensateurs optimisés. Les perspectives de ce travail incluent la comparaison des propriétés statiques et dynamiques de différentes structures d'électrodes et de différents électrolytes. La présence de groupements fonctionnels à la surface de la matière active pour de nombreux matériaux commercialisés, qui induit des phénomènes microscopiques différents, est également une direction de recherche privilégiée.

Annexe A

Publications issues de ce travail

C. MERLET, M. SALANNE, B. ROTENBERG et P.A. MADDEN, Imidazolium ionic liquid interfaces with vapor and graphite : interfacial tension and capacitance from coarse-grained molecular simulations, *J. Phys. Chem. C* **115**, 16613–16618 (2011)

C. MERLET, B. ROTENBERG, P.A. MADDEN, P.-L. TABERNA, P. SIMON, Y. GOGOTSI et M. SALANNE, On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes *Nat. Mater.* **11**, 306–310 (2012)

C. MERLET, M. SALANNE et B. ROTENBERG, New coarse-grained models of imidazolium ionic liquids for bulk and interfacial molecular simulations *J. Phys. Chem. C* **116**, 7687–7693 (2012)

C. MERLET, C. PÉAN, B. ROTENBERG, P.A. MADDEN, P. SIMON et M. SALANNE, Simulating supercapacitors : Can we model electrodes as constant charge surfaces ? *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 264–268 (2013)

C. MERLET, M. SALANNE, B. ROTENBERG et P.A. MADDEN, Influence of solvation on the structural and capacitive properties of electrical double layer capacitors *Electrochim. Acta* **101**, 262–271 (2013)

C. MERLET, B. ROTENBERG, P.A. MADDEN et M. SALANNE, Computer simulations of ionic liquids *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 15781–15792 (2013)

D.T. LIMMER, C. MERLET, M. SALANNE, D. CHANDLER, P.A. MADDEN, R. VAN ROIJ et B. ROTENBERG, Charge fluctuations in nanoscale capacitors *Phys. Rev. Lett.* **111**, 106102 (2013)

C. MERLET, C. PÉAN, B. ROTENBERG, P.A. MADDEN, B. DAFFOS, P.-L. TABERNA, P. SIMON et M. SALANNE, Hidden ions store charge more efficiently in supercapacitors, *soumis*

Annexe B

Protocoles expérimentaux

Cette annexe décrit les protocoles expérimentaux utilisés pour les mesures de conductivités électriques et de capacités. Les travaux expérimentaux ont été réalisés au cours de deux séjours au laboratoire CIRIMAT, avec l'aide de Barbara Daffos et Jérémy Come.

Composition d'une cellule électrochimique

Une cellule électrochimique à deux électrodes comporte généralement les éléments suivants :

- deux électrodes composées d'un film de matière active (CDC ou carbone activé) et d'un collecteur de courant ;
- un séparateur (en PTFE ou en fibre de verre) ;
- un électrolyte.

Ces éléments sont donc ceux qu'il faut préparer en vue de monter la cellule électrochimique. Pour le cas d'une cellule à trois électrodes, il faut ajouter une électrode de référence, par exemple, un fil d'argent.

Préparation des films de matière active

Composition de la pâte en masse : 95 % poudre de carbone - 5 % PTFE

- Pesée et mise en suspension dans l'éthanol de la poudre de carbone.
- Pesée du PTFE et ajout à la suspension précédente.
- Agitation et chauffage à 150°C/200°C pour permettre l'évaporation de l'éthanol jusqu'à obtenir une pâte.
- Malaxage de la pâte obtenue avec une spatule puis avec un rouleau, pour permettre la fibrillation du PTFE, jusqu'à obtenir un film de bonne tenue mécanique.
- Séchage du film à l'étuve (120°C) sous vide.

Après séchage, les films de matière active sont mis en forme, à l'aide d'un rouleau et, éventuellement d'un emporte-pièce, pour obtenir des électrodes de taille adaptée à la cellule électrochimique et de densité égale à 15 mg.cm^{-2} : un disque de $1,13 \text{ cm}^2$ dans le cas d'une cellule swagelok (voir figure 13) et un carré de 4 cm^2 dans le cas d'une cellule électrochimique conventionnelle (voir figure 14). L'épaisseur du film est généralement comprise entre $250 \mu\text{m}$ et $400 \mu\text{m}$.

Préparation des collecteurs de courant en aluminium traité

- Laminage de plaques d'aluminium pour obtenir une épaisseur de 250 μm .
- Immersion dans une solution de soude à 1 M à température ambiante pendant 20 min pour décaper la surface.
- Rinçage dans un bain d'eau distillée.
- Immersion dans une solution d'acide chlorhydrique à 1 M à 80°C pendant 2 min pour activer la surface, c'est-à-dire obtenir une surface rugueuse et augmenter la surface spécifique.
- Rinçage dans un bain d'eau distillée.
- Élimination du dépôt apparu (Al attaqué) lors de l'activation par brossage mécanique.
- Séchage des feuilles d'aluminium à l'air comprimé.
- Dépôt à la surface de l'aluminium d'un sol constitué de noir d'acétylène en suspension dans une solution de polymère (hexaméthylène-tétramine) par dip-coating.
- Traitement thermique afin d'éliminer la base polymérique du sol : rampe de 3 h puis palier de 4 h à 470°C.
- Élimination par brossage mécanique de l'excès de noir d'acétylène déposé.
- Découpage des collecteurs aux dimensions voulues.

Préparation de la solution [BMI][PF₆]-acétonitrile à 1,5 M

Préparation en boîte à gants dans un flacon à bouchon pour éviter l'évaporation de l'acétonitrile

- Prélèvement à la seringue de 7 mL d'acétonitrile et de 3 mL de [BMI][PF₆].
- Agitation à température ambiante dans le flacon (bouchon fermé).

Montage des cellules de test de type swagelok

Tous les montages sont réalisés en boîte à gants dans laquelle les taux en oxygène et en eau sont maintenus à des valeurs inférieures à 0,1 ppm. Le matériel doit être séché à l'étuve au moins une heure avant d'être utilisé en boîte à gants. La cellule swagelok est séchée à l'étuve à 60°C. Les séparateurs et les collecteurs de courant sont préparés à l'emporte-pièce puis séchés à l'étuve sous vide à 120°C.

Montage d'une cellule (\varnothing 0,9 cm) à deux électrodes pour une mesure de conductivité

- Une partie de la cellule swagelok (piston, joints, boulon) peut être assemblée avant la mise à l'étuve. Prendre cette partie pré-assemblée et y introduire le premier collecteur de courant (platine, \varnothing 0,8 cm) et le séparateur en fibre de verre (\varnothing 0,9 cm, épaisseur = 200 μm).
- À l'aide d'une pipette, ajouter l'électrolyte.
- Ajouter le deuxième collecteur de courant.
- À l'aide d'une pipette, ajouter un peu d'électrolyte pour assurer un excès de liquide dans la cellule.
- Positionner le deuxième piston, les joints et fermer avec le boulon.

Montage d'une cellule à trois électrodes pour une mesure de capacité

- Prendre la partie pré-assemblée et y introduire, dans cet ordre : le premier collecteur de courant (aluminium traité, \varnothing 1,2 cm), le premier film de matière active (\varnothing 1,2 cm), les deux séparateurs en PTFE (\varnothing 1,4 cm, épaisseur = $2 \times 25 \mu\text{m}$), le deuxième film de matière active, le deuxième collecteur de courant.
- Positionner le piston et les joints puis fermer avec le boulon, ne pas trop serrer.
- À l'aide d'une pipette, ajouter l'électrolyte par la troisième ouverture. En mettre suffisamment pour que l'électrode d'argent trempe dans la solution.
- Fermer la troisième ouverture avec le bouchon en silicone dans lequel est inséré l'électrode d'argent.
- Resserrer les boulons pour assurer l'étanchéité du système.

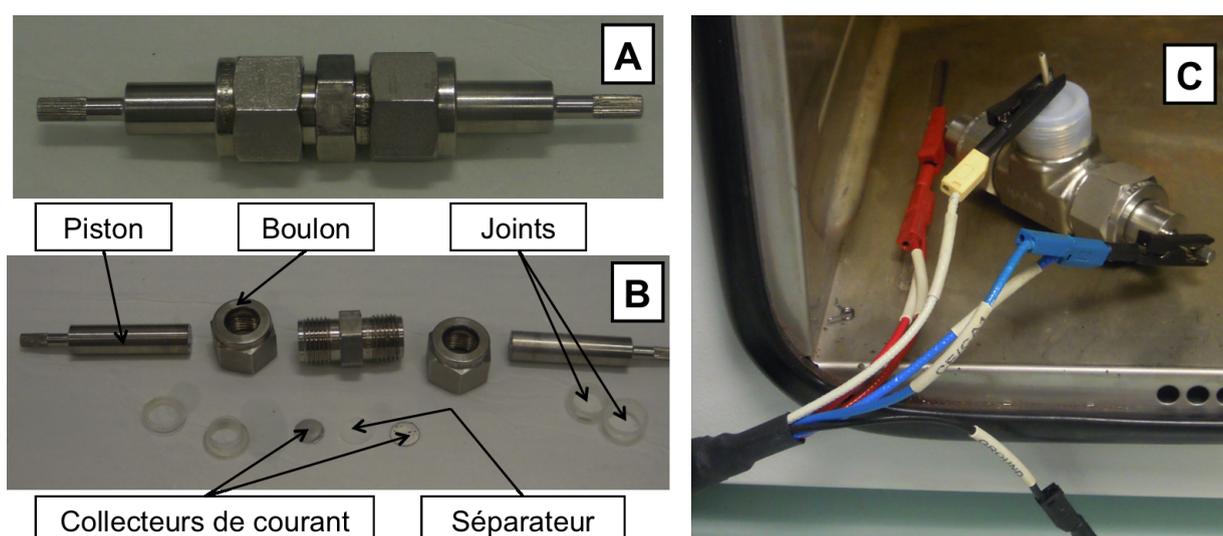


FIG. 13 – Photographies des cellules de type swagelok. A : Cellule à deux électrodes pour une mesure de conductivité. B : Cellule ouverte et noms des différents composants. C : Cellule à trois électrodes reliée au potentiostat pour une mesure de capacité.

Montage des cellules de test conventionnelles

Tous les montages sont réalisés en boîte à gants dans laquelle les taux en oxygène et en eau sont maintenus à des valeurs inférieures à 0,1 ppm. Le matériel doit être séché à l'étuve au moins une heure avant d'être utilisé en boîte à gants. La cellule swagelok est séchée à l'étuve à 60°C . Les séparateurs et les collecteurs de courant sont séchés à l'étuve sous vide à 120°C .

Montage d'une cellule à trois électrodes pour une mesure de capacité

- Assemblage des composants dans cet ordre : première cale (PTFE), premier collecteur de courant (aluminium traité, 4 cm^2), premier film de matière active (4 cm^2), séparateur (PTFE), deuxième film de matière active, deuxième collecteur de courant, deuxième cale. Ces éléments sont maintenus grâce à des pinces.
- L'assemblage précédent est placé dans un bécher rempli d'électrolyte avec un fil d'argent.

- L'ensemble est mis dans la cellule en verre, fermée à l'aide de bouchons en silicone et d'un film de parafilm pour améliorer l'étanchéité du système.
- La cellule électrochimique assemblée est placée dans une boîte étanche avant la sortie de la boîte à gants.

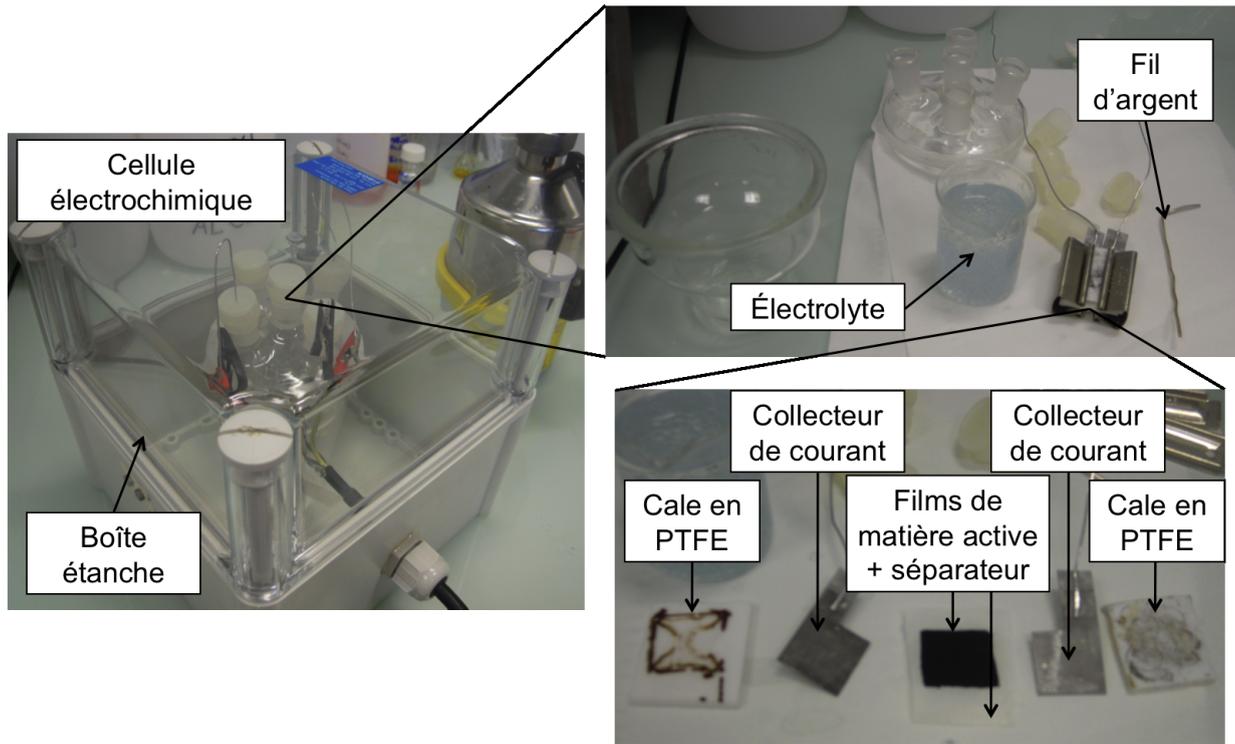


FIG. 14 – Photographies d'une cellule de test conventionnelle et noms des différents composants.

Mesure de la conductivité

La conductivité est mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique sur une cellule électrochimique de type swagelok. La mesure d'impédance est réalisée à l'OCV avec une amplitude de tension alternative de 10 mV et pour des fréquences comprises entre 1 MHz et 1 Hz. La résistance de l'électrolyte est déduite du diagramme de Nyquist et correspond au point d'intersection entre la courbe et l'axe des réels (cf. figure 15). La conductivité est ensuite calculée d'après :

$$\sigma = \frac{d}{R.A} \quad (4)$$

où d est la distance entre les électrodes (ici égale à l'épaisseur du séparateur), R est la résistance de l'électrolyte et A est la surface du séparateur.

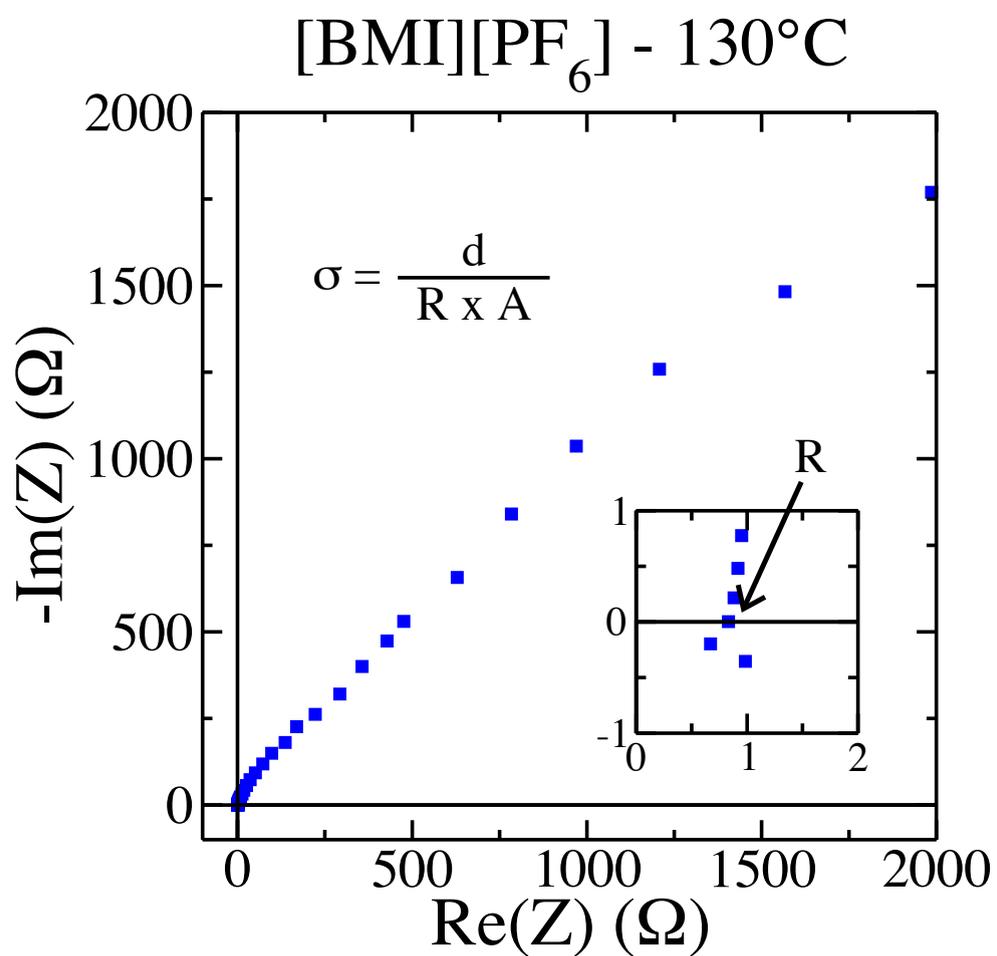


Fig. 15 – Mesure de la conductivité d'un électrolyte par impédance électrochimique.

Annexe C

Implémentation de SHAKE pour les molécules linéaires

La méthode SHAKE qui permet d'intégrer les équations du mouvement dans le cas de molécules rigides était implémentée dans le code *metalwalls* avant le début de ce projet de thèse. L'algorithme impliqué dans la résolution de ces équations n'est pas applicable dans le cas des molécules linéaires. Cette annexe explique pourquoi l'algorithme SHAKE classique n'est pas adapté au cas des molécules linéaires et comment une résolution des équations du mouvement a été implémentée pour le cas des molécules linéaires à trois sites.

Pour comprendre la résolution des équations du mouvement dans le cas d'une molécule rigide, prenons l'exemple d'une molécule à trois sites non alignés 1, 2 et 3. Pour cette molécule, on considère que toutes les distances (d_{12} , d_{13} , d_{23}) sont fixées. Les équations du mouvement pour cette molécule s'écrivent :

$$\begin{aligned} m_1 \cdot \ddot{\mathbf{r}}_1 &= \mathbf{f}_1 + \mathbf{g}_1 \\ m_2 \cdot \ddot{\mathbf{r}}_2 &= \mathbf{f}_2 + \mathbf{g}_2 \\ m_3 \cdot \ddot{\mathbf{r}}_3 &= \mathbf{f}_3 + \mathbf{g}_3 \end{aligned} \quad (5)$$

où m_i est la masse de l'atome i , $\ddot{\mathbf{r}}_i$ est l'accélération de i , \mathbf{f}_i est la force qui s'applique à l'atome i et \mathbf{g}_i est la contrainte correspondant à l'atome i . Le rôle des contraintes est de permettre la conservation des distances, cela revient à vérifier dans ce cas précis :

$$\begin{aligned} \chi_{12} &= \mathbf{r}_{12}^2(t) - d_{12}^2 = 0 \\ \chi_{13} &= \mathbf{r}_{13}^2(t) - d_{13}^2 = 0 \\ \chi_{23} &= \mathbf{r}_{23}^2(t) - d_{23}^2 = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

où \mathbf{r}_{ij} est la distance entre les ions i et j . On dérive de ces contraintes les équations du mouvement de Lagrange :

$$\mathbf{g}_i = \frac{1}{2} \lambda_{12} \nabla_{\mathbf{r}_i} \chi_{12} + \frac{1}{2} \lambda_{23} \nabla_{\mathbf{r}_i} \chi_{23} + \frac{1}{2} \lambda_{13} \nabla_{\mathbf{r}_i} \chi_{13} \quad (7)$$

où les λ_{ij} sont les multiplicateurs de Lagrange. Les contraintes sont dirigées selon les liaisons et la troisième loi de Newton est vérifiée, il est alors possible d'écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= \lambda_{12} \mathbf{r}_{12} + \lambda_{13} \mathbf{r}_{13} \\ \mathbf{g}_2 &= \lambda_{23} \mathbf{r}_{23} - \lambda_{12} \mathbf{r}_{12} \\ \mathbf{g}_3 &= -\lambda_{13} \mathbf{r}_{13} - \lambda_{23} \mathbf{r}_{23} \end{aligned} \quad (8)$$

Si l'on considère maintenant la façon dont les contraintes entrent dans l'algorithme de Verlet, on obtient :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}'_i(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_i} \mathbf{g}_i(t) \quad (9)$$

où r'_i est la position qu'aurait eu l'atome i s'il n'y avait pas de contraintes. On réécrit l'équation précédente en substituant les contraintes par leurs valeurs d'après l'équation 9 :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1(t + \delta t) &= \mathbf{r}'_1(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_1} (\lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t)) \\ \mathbf{r}_2(t + \delta t) &= \mathbf{r}'_2(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_2} (\lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) - \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t)) \\ \mathbf{r}_3(t + \delta t) &= \mathbf{r}'_3(t + \delta t) + \frac{\delta t^2}{m_3} (-\lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) - \lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t)) \end{aligned} \quad (10)$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{12}(t + \delta t) &= \mathbf{r}_1(t + \delta t) - \mathbf{r}_2(t + \delta t) \\ &= \mathbf{r}'_{12}(t + \delta t) + \delta t^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \frac{\delta t^2}{m_1} \lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t) - \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) \\ \mathbf{r}_{23}(t + \delta t) &= \mathbf{r}_2(t + \delta t) - \mathbf{r}_3(t + \delta t) \\ &= \mathbf{r}'_{23}(t + \delta t) + \delta t^2 \left(\frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} \right) \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) - \frac{\delta t^2}{m_2} \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \frac{\delta t^2}{m_3} \lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t) \\ \mathbf{r}_{13}(t + \delta t) &= \mathbf{r}_1(t + \delta t) - \mathbf{r}_3(t + \delta t) \\ &= \mathbf{r}'_{13}(t + \delta t) + \delta t^2 \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_3} \right) \lambda_{13} \mathbf{r}_{13}(t) + \frac{\delta t^2}{m_1} \lambda_{12} \mathbf{r}_{12}(t) + \frac{\delta t^2}{m_3} \lambda_{23} \mathbf{r}_{23}(t) \end{aligned} \quad (11)$$

D'autre part, les contraintes sur les distances donnent :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{12}^2(t + \delta t) &= \mathbf{r}_{12}^2(t) = d_{12}^2 \\ \mathbf{r}_{23}^2(t + \delta t) &= \mathbf{r}_{23}^2(t) = d_{23}^2 \\ \mathbf{r}_{13}^2(t + \delta t) &= \mathbf{r}_{13}^2(t) = d_{13}^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Il s'agit donc d'un système de trois équations quadratiques dont les seules inconnues sont les multiplicateurs de Lagrange λ_{12} , λ_{23} et λ_{13} et qui peut être résolu de manière itérative. La résolution des équations du mouvement selon le principe décrit ici correspond à la méthode SHAKE.

Cette méthode peut être appliquée aux molécules non linéaires à trois sites car de telles molécules ont six degrés de liberté (trois translationnels et trois rotationnels) et les équations peuvent être résolues avec $n_c = 3 \times 3 - 6 = 3$ contraintes. Les molécules linéaires à trois sites n'ont que cinq degrés de liberté (trois translationnels et deux rotationnels) et donc $n_c = 3 \times 3 - 5 = 4$ contraintes or il n'y a que trois distances à contraindre. La résolution des équations du mouvement pour les molécules linéaires peut être réalisée en exprimant les contraintes d'une manière différente. Soit une molécule comportant trois sites 1, 2 et 3, alignés tels que $d_{12} = d$. Les contraintes s'expriment alors suivant :

$$\mathbf{r}_{12}^2 = d^2 \quad (13)$$

$$\mathbf{r}_{13} = \lambda \mathbf{r}_{12} \quad (14)$$

ou encore :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_{12}^2 - d^2 &= 0 \\ &= \sigma \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_3 - (1 - \lambda)\mathbf{r}_1 - \lambda\mathbf{r}_2 &= \vec{0} \\ &= \tau \end{aligned} \quad (16)$$

Les équations du mouvement s'écrivent alors :

$$\begin{aligned} m_i \ddot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{f}_i + \mathbf{g}_i \\ &= \mathbf{f}_i - a \nabla_{\mathbf{r}_i} \sigma - \nabla_{\mathbf{r}_i} (\mathbf{b} \cdot \tau) \end{aligned} \quad (17)$$

où a et \mathbf{b} sont les multiplicateurs de Lagrange. On obtient alors les contraintes :

$$\begin{aligned} \mathbf{g}_1 &= -2a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + (1 - \lambda)\mathbf{b} \\ \mathbf{g}_2 &= 2a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \lambda\mathbf{b} \\ \mathbf{g}_3 &= -\mathbf{b} \end{aligned} \quad (18)$$

et les équations du mouvement se réécrivent :

$$\begin{aligned} m_1 \ddot{\mathbf{r}}_1 &= \mathbf{f}_1 - 2a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + (1 - \lambda)\mathbf{b} \\ m_2 \ddot{\mathbf{r}}_2 &= \mathbf{f}_2 + 2a(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) + \lambda\mathbf{b} \\ m_3 \ddot{\mathbf{r}}_3 &= \mathbf{f}_3 - \mathbf{b} \end{aligned} \quad (19)$$

On cherche maintenant à résoudre ces équations sachant que l'on ne connaît ni a , ni \mathbf{b} . On utilise d'abord la deuxième contrainte (équation 16) que l'on dérive deux fois :

$$\begin{aligned} \ddot{\tau} &= \vec{0} \\ &= \ddot{\mathbf{r}}_3 - (1 - \lambda)\ddot{\mathbf{r}}_1 - \lambda\ddot{\mathbf{r}}_2 \end{aligned} \quad (20)$$

En utilisant les équations de mouvement, on en déduit :

$$\frac{1}{m_3}(\mathbf{f}_3 - \mathbf{b}) - \frac{(1 - \lambda)}{m_1}[\mathbf{f}_1 + 2a\mathbf{r}_{12} + (1 - \lambda)\mathbf{b}] - \frac{\lambda}{m_2}[\mathbf{f}_2 - 2a\mathbf{r}_{12} + \lambda\mathbf{b}] = \vec{0} \quad (21)$$

On pose :

$$A = \frac{1}{m_3} + \frac{(1 - \lambda)^2}{m_1} + \frac{\lambda^2}{m_2} \quad (22)$$

$$B = \frac{1 - \lambda}{m_1} - \frac{\lambda}{m_2} \quad (23)$$

On peut alors exprimer le multiplicateur de Lagrange \mathbf{b} comme :

$$\mathbf{b} = \frac{1}{Am_3}\mathbf{f}_3 - \frac{1 - \lambda}{Am_1}\mathbf{f}_1 - \frac{\lambda}{Am_2}\mathbf{f}_2 - \frac{2aB}{A}\mathbf{r}_{12} \quad (24)$$

En réinsérant cette expression dans les équations du mouvement pour les sites 1 et 2, on peut écrire :

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{r}}_1 &= \frac{1}{m_1}\mathbf{f}_1 + \frac{1-\lambda}{Am_3m_1}\mathbf{f}_3 - \frac{(1-\lambda)^2}{Am_1^2}\mathbf{f}_1 - \frac{\lambda(1-\lambda)}{Am_2m_1}\mathbf{f}_2 - \frac{2a}{m_1}\left(\frac{(1-\lambda)B}{A} - 1\right)\mathbf{r}_{12} \\ &= \frac{\mathcal{F}_1}{m_1} + a\mathcal{R}_1\end{aligned}\quad (25)$$

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{r}}_2 &= \frac{1}{m_2}\mathbf{f}_2 + \frac{\lambda}{Am_3m_2}\mathbf{f}_3 - \frac{\lambda(1-\lambda)}{Am_1m_2}\mathbf{f}_1 - \frac{\lambda^2}{Am_2^2}\mathbf{f}_2 - \frac{2a}{m_2}\left(\frac{\lambda B}{A} + 1\right)\mathbf{r}_{12} \\ &= \frac{\mathcal{F}_2}{m_2} + a\mathcal{R}_2\end{aligned}\quad (26)$$

Les grandeurs $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \mathcal{R}_1, \mathcal{R}_2, m_1$ et m_2 sont connues. Il reste à résoudre :

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{r}}_1 &= \frac{\mathcal{F}_1}{m_1} + a\mathcal{R}_1 \\ \ddot{\mathbf{r}}_2 &= \frac{\mathcal{F}_2}{m_2} + a\mathcal{R}_2\end{aligned}\quad (27)$$

On fait une expansion de Taylor :

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t).\delta t + \ddot{\mathbf{r}}_i(t)\frac{\delta t^2}{2} \\ &= \mathbf{r}_i(t) + \dot{\mathbf{r}}_i(t).\delta t + \left(\frac{\mathcal{F}_i(t)}{m_i} + a\mathcal{R}_i(t)\right)\frac{\delta t^2}{2} \\ &= \mathbf{r}'_i(t + \delta t) + a\mathcal{R}_i(t)\end{aligned}\quad (28)$$

où $\mathbf{r}'_i(t + \delta t)$ est calculable directement. Pour trouver a , on utilise alors la première contrainte (équation 15) :

$$\sigma(t + \delta t) = 0\quad (29)$$

Ce qui donne :

$$d^2 = \|\mathbf{r}_1(t + \delta t) - \mathbf{r}_2(t + \delta t)\|^2\quad (30)$$

Ce qui équivaut à :

$$d^2 = \|\mathbf{r}'_1(t + \delta t) - \mathbf{r}'_2(t + \delta t) + a\frac{\delta t^2}{2}(\mathcal{R}_1(t) - \mathcal{R}_2(t))\|^2\quad (31)$$

On obtient une équation du second degré :

$$(\mathbf{r}'_1(t + \delta t) - \mathbf{r}'_2(t + \delta t))^2 - 2a\delta t^2((\mathbf{r}'_1(t + \delta t) - \mathbf{r}'_2(t + \delta t)) \cdot \mathbf{r}_{12}(t))\alpha + a^2\delta t^4\mathbf{r}_{12}(t)^2\alpha^2 = d^2\quad (32)$$

en ayant posé :

$$\alpha = \frac{(1-\lambda)B}{Am_1} - \frac{1}{m_1} - \frac{B\lambda}{Am_2} - \frac{1}{m_2}\quad (33)$$

La résolution de cette équation du second degré donne accès à la valeur de a et donc à $\mathbf{r}_1(t + \delta t)$ et $\mathbf{r}_2(t + \delta t)$. La position du site 3 est déduite des positions des sites 1 et 2 :

$$\mathbf{r}_{13}(t + \delta t) = \lambda \mathbf{r}_{12}(t + \delta t) \quad (34)$$

Finalement, la résolution des équations du mouvement pour les molécules linéaires à 3 sites est implémentée de la manière suivante :

- calcul de $\mathbf{r}'_1(t + \delta t)$, $\mathbf{r}'_2(t + \delta t)$, $\mathbf{r}_{12}(t)$, et a ;
- obtention de l'équation du second degré ;
- résolution de l'équation pour connaître la valeur de a ;
- calcul des nouvelles positions $\mathbf{r}_1(t + \delta t)$ et $\mathbf{r}_2(t + \delta t)$, puis $\mathbf{r}_3(t + \delta t)$.

Cette procédure est répétée pour toutes les molécules linéaires de la boîte de simulation.

Annexe D

Extensibilité du programme de dynamique moléculaire

Les systèmes étudiés au cours de ce travail de thèse comportent plusieurs milliers d'atomes et les calculs ne peuvent donc être menés en un temps raisonnable que s'ils sont effectués sur un grand nombre de cœurs. Les principales méthodes de parallélisation des codes, qui ne seront pas détaillées ici, sont au nombre de trois :

- la parallélisation de type OpenMP permet de répartir les tâches d'un programme sur des processeurs partageant une mémoire commune ;
- la parallélisation de type MPI permet de répartir les tâches d'un programme sur des processeurs partageant ou non une mémoire commune ;
- la parallélisation hybride MPI/OpenMP.

Le code *metalwalls* employé au laboratoire utilise un procédé de parallélisation MPI.

L'extensibilité d'un système est sa capacité à se mettre à l'échelle, c'est-à-dire, sa capacité à augmenter sa production si la demande et les moyens augmentent. Pour le cas particulier d'un programme de simulation moléculaire, l'extensibilité représente le fait de conserver des performances de calculs simulaires si l'on augmente le nombre de cœurs en même temps que le nombre d'atomes mis en jeu dans le système. Pour avoir la possibilité de modéliser des systèmes de grande taille, il faut donc s'appliquer à rendre le programme que l'on utilise performant en terme d'extensibilité.

En pratique, cette propriété du programme peut être analysée en simulant un système donné et en faisant varier le nombre de cœurs. Si le programme est parfaitement extensible, le temps de calcul doit alors être divisé par deux à chaque fois que le nombre de cœurs est multiplié par deux. Il en découle une possibilité d'estimer la fraction du programme qui est effectivement parallèle (ou degré de parallélisme, α) qui suit la loi d'Amdhal :

$$A_{np} = \frac{1}{(1 - \alpha) + \frac{\alpha}{np}} \quad (35)$$

où np est le nombre de cœurs utilisés pour les calculs et A_{np} est l'accélération obtenue pour un calcul sur np cœurs par rapport à un calcul sur un seul cœur. Le degré de parallélisme d'un programme peut s'avérer être une grandeur trompeuse. En effet, si l'on suppose que α vaut 99 %, ce qui semble être une grande valeur, son exécution sur 128 cœurs donnera une accélération d'environ 56 au lieu de la valeur 128 idéalement attendue. Suivant cette loi, l'accélération atteint irrémédiablement un plafond (exception faite du cas idéal ou $\alpha = 1$).

La question qui se pose alors est d'augmenter l'efficacité de la parallélisation. Dans cette optique, il convient de se souvenir que lorsque le nombre de cœurs devient très grand, l'échange

d'informations entre les différents cœurs peut devenir l'étape limitante du calcul. Si les processeurs passent plus de temps à collecter/répartir les informations qu'à évaluer un résultat, le rendement global diminue. Autrement dit, pour un grand nombre de processeurs, il peut s'avérer plus avantageux de calculer une même valeur plusieurs fois que de le faire une fois et de faire passer l'information entre les différents cœurs. Ce phénomène a été observé pour notre programme. Les distances entre les différents ions/atomes étaient évaluées une fois au début de chaque pas de simulation puis chaque cœur accédait aux données autant de fois que nécessaire. Dans le cas d'un faible nombre de tâches MPI (c'est-à-dire un faible nombre de cœurs), étant donné le grand nombre de paires d'ions/atomes, cette solution est la plus efficace. Mais pour un grand nombre de cœurs, calculer la valeur à chaque fois qu'elle est utilisée est plus favorable.

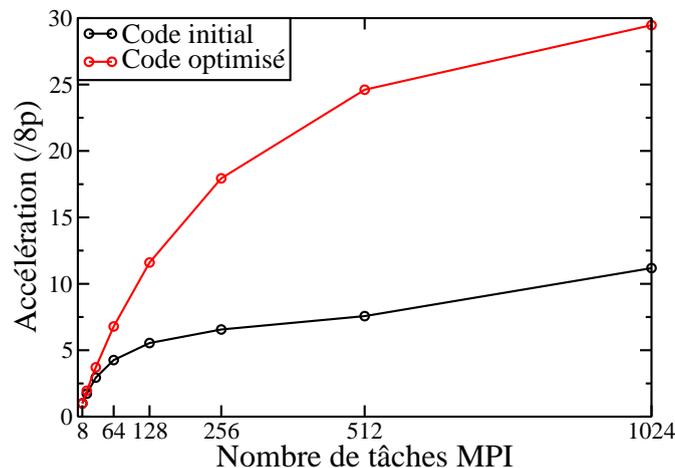


FIG. 16 – Accélération observée pour un nombre croissant de tâches MPI par rapport à 8 tâches MPI. La modification effectuée dans le programme a permis de passer d'un degré de parallélisme compris entre 98 % et 99 % à une valeur supérieure à 99.5 %.

Pour améliorer l'extensibilité du programme sur les supercalculateurs, le calcul des distances entre ions/atomes a été modifié, les variables globales ont été transformées en variables locales. Pour les grands systèmes, avec plusieurs milliers d'atomes, ce remaniement permet aussi de réduire la mémoire vive nécessaire au fonctionnement du programme. L'impact de cette amélioration est visible sur la figure 16. Ce graphique montre que l'accélération n'est pas linéaire et va atteindre un plafond mais la modification apportée au programme a permis d'accroître la hauteur de ce plateau de manière considérable. L'amélioration de notre programme de dynamique moléculaire, *metalwalls*, a eu un impact direct sur nos recherches puisqu'elle a rendu possible l'étude de systèmes variés et sur des temps relativement longs. Nous avons pu mener des simulations sur plusieurs supercalculateurs (JADE, CURIE et BABEL en France, HECTOR au Royaume-Uni) pour un total d'environ 1 600 000 heures CPU.

Annexe E

Augmentation de température dans les simulations de charges

Au cours des simulations de charges des supercondensateurs, une augmentation de température est constatée. La figure 17 montre cette augmentation de température pour des charges de 0 V à 1 V et de 0 V à 5 V à potentiel constant pour le système [BMI][PF₆]/CDC-1200, et pour une charge de 0 e à 0.01 e (par atome de carbone) à charge constante. Dans le cas de la simulation à charge constante, la température atteint 25 000 K en 1 ps, ce qui n'est pas réaliste. Dans le cas des simulations à potentiel constant, l'augmentation de température peut être reliée à la dissipation d'énergie par effet Joule. La vitesse d'accroissement peut être estimée à partir d'un modèle très simple.

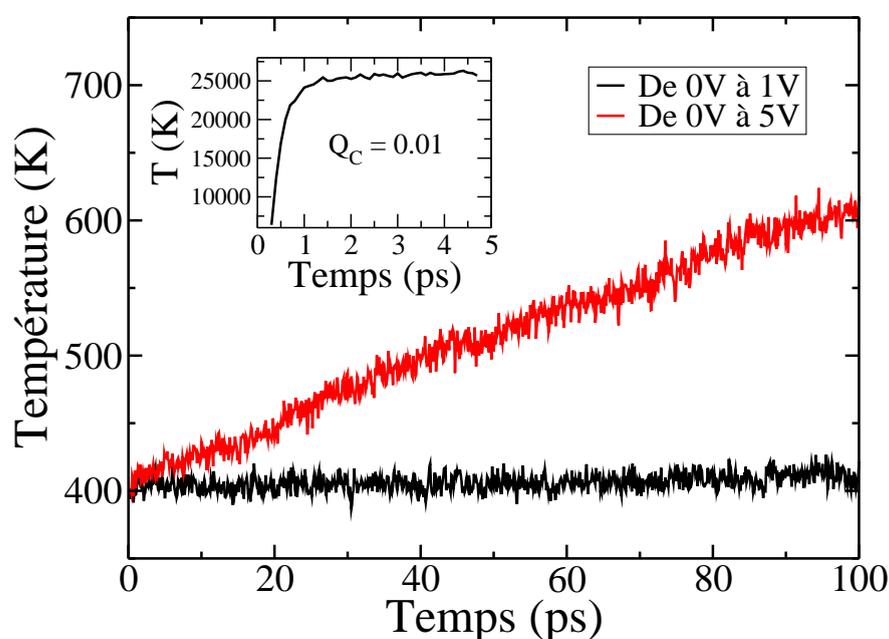


FIG. 17 – Évolution de la température au cours des simulations quand une différence de potentiel non nulle est appliquée soudainement à l'instant initial (insert : quand une charge constante non nulle est appliquée).

La vitesse d'accroissement de la température \dot{T} peut être déterminée à partir du taux d'ac-

croissement de la chaleur $\dot{Q} = C_V \dot{T}$ qui est égal à la puissance électrique dissipée par l'électrolyte :

$$P_{el} = \int_V \mathbf{j}_{el} \cdot \mathbf{E} dV \quad (36)$$

où \mathbf{j}_{el} est le courant dans l'électrolyte, \mathbf{E} est le champ électrique imposé par les électrodes sur l'électrolyte et V est le volume de liquide. D'après la loi d'Ohm, on peut réexprimer le courant comme $\mathbf{j}_{el} = \sigma \mathbf{E}$ avec σ la conductivité électrique de l'électrolyte. Par ailleurs, $\mathbf{E} = -\Delta\Psi/L$ avec $\Delta\Psi$, la différence de potentiel entre les deux électrodes et L , la distance entre les deux électrodes. On a alors :

$$P_{el} = \int_V \sigma \mathbf{E}^2 dV = \sigma \left(\frac{\Delta\Psi}{L} \right)^2 V = C_V \dot{T} \quad (37)$$

Finalement :

$$\dot{T} = \frac{\sigma V}{C_V} \left(\frac{\Delta\Psi}{L} \right)^2 \quad (38)$$

Si l'on considère que l'augmentation de température est limitée, alors les grandeurs caractéristiques de l'électrolyte sont constantes et on peut estimer une vitesse d'accroissement de la température. La capacité calorifique peut être estimée à partir du nombre total de degrés de liberté sachant que les anions ont 3 degrés de liberté translationnels et les cations 6 degrés de liberté (3 translationnels et 3 rotationnels) :

$$C_V = \frac{3}{2}(6N_+ + 3N_-)k_B = \frac{9}{2}N_{paires}k_B \quad (39)$$

avec N_+ , N_- et N_{paires} les nombres de cations, d'anions et de paires d'ions respectivement. La conductivité électrique a été calculée par dynamique moléculaire (cf. chapitre 2) et vaut $2,3 \text{ S.m}^{-1}$. La distance entre les électrodes est égale à $9,53 \text{ nm}$ et les longueurs de boîte dans les directions x et y sont égales à $4,37 \text{ nm}$. On peut en déduire une estimation des vitesses d'accroissement de la température de $0,12 \text{ K.ps}^{-1}$ pour la charge de 0 V à 1 V et de $3,09 \text{ K.ps}^{-1}$ pour la charge de 0 V à 5 V . Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs extraites des simulations, qui sont égales à $0,08 \text{ K.ps}^{-1}$ (1 V) et $2,1 \text{ K.ps}^{-1}$ (5 V), compte-tenu de la simplicité du modèle ci-dessus.

Annexe F

Weighted Histogram Analysis Method

Nous cherchons à déterminer de la manière la plus précise possible $P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi)$ à partir de plusieurs simulations à différences de potentiel $\Delta\Psi_i$ imposées. Ceci est réalisé grâce à la méthode WHAM [184–186]. Nous avons montré dans le texte principal (cf. équation 4.31) que pour une simulation dans l'ensemble thermodynamique à potentiel constant $\Delta\Psi_i$:

$$-\ln P(Q_{\text{tot}}|0) = -\ln P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi_i) + \beta Q_{\text{tot}}\Delta\Psi_i + \beta\Delta\mathcal{F}_i \quad (40)$$

avec Q_{tot} , la charge totale portée par l'électrode positive, $\beta = 1/k_B T$ et $\Delta\mathcal{F}_i = \mathcal{F}(\Delta\Psi_i) - \mathcal{F}(0)$. Pour chaque simulation à potentiel constant $\Delta\Psi_i$, il est possible de calculer $-\ln P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi_i)$ qui fournit alors une estimation de $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$ à la constante $\Delta\mathcal{F}_i$ près. Inversement, si les constantes $\Delta\mathcal{F}_i$ sont connues et $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$ est connu aussi, alors il est possible de calculer $-\ln P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi)$ pour n'importe quel potentiel.

Il s'agit donc de déterminer les $\Delta\mathcal{F}_i$. Ceci est réalisé en estimant $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$ pour chaque simulation à potentiel constant $\Delta\Psi_i$. La fonction $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$ est continue et les constantes $\Delta\mathcal{F}_i$ sont donc déterminées pour assurer l'ajustement entre les différentes estimations de $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$. On comprend bien ici la nécessité d'avoir des distributions de probabilité de la charge totale qui se recouvrent pour mener à bien cette étude. La réalisation de simulations pour N différences de potentiel $\Delta\Psi_i$ conduit à l'obtention de N estimations de $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$ qui doivent coïncider. En pratique, les constantes $\Delta\mathcal{F}_i$ sont déterminées grâce à une procédure itérative.

La méthode WHAM nous permet ici de reconstruire la fonction $-\ln P(Q_{\text{tot}}|0)$ et donc la distribution de probabilité $-\ln P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi)$, pour n'importe quelle différence de potentiel $\Delta\Psi$ de la fenêtre de potentiel étudiée y compris pour des valeurs de $\Delta\Psi$ pour lesquelles aucune simulation n'a été effectuée. L'estimation de $-\ln P(Q_{\text{tot}}|\Delta\Psi)$ par cette méthode utilise les données de l'ensemble des simulations, pondérées de manière adéquate, et est donc bien meilleure que la simple estimation à partir de la seule simulation à potentiel constant $\Delta\Psi$.

Bibliographie

- [1] P. SIMON et Y. GOGOTSI, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* **7**, 845–854 (2008).
- [2] J. P. ZHENG et T. R. JOW, A new charge storage mechanism for electrochemical capacitors, *J. Electrochem. Soc.* **142**, L6–L8 (1995).
- [3] H. XIA, Y. S. MENG, G. YUAN, C. CUI, et L. LU, A symmetric RuO₂/RuO₂ supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous electrolyte, *Electrochem. Solid St.* **15**, A60–A63 (2012).
- [4] T. BROUSSE, P.-L. TABERNA, O. CROSNIER, R. DUGAS, P. GUILLEMET, Y. SCUDELLER, Y. ZHOU, F. FAVIER, D. BÉLANGER, et P. SIMON, Long-term cycling behavior of asymmetric activated carbon/MnO₂ aqueous electrochemical supercapacitor, *J. Power Sources* **173**, 633–641 (2007).
- [5] H. GAO, F. XIAO, C. B. CHING, et H. DUAN, High-performance asymmetric supercapacitor based on graphene hydrogel and nanostructured MnO₂, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2801–2810 (2012).
- [6] G. A. SNOOK, P. KAO, et A. S. BEST, Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources* **196**, 1–12 (2011).
- [7] M. MASTRAGOSTINO, C. ARBIZZANI, et F. SOAVI, Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors, *Solid State Ionics* **148**, 493–498 (2002).
- [8] P. SIMON et Y. GOGOTSI, Capacitive energy storage in nanostructured carbon–electrolyte systems, *Accounts Chem. Res.* **46**, 1094–1103 (2013).
- [9] J.R. MILLER et A.F. BURKE, Electrochemical capacitors : challenges and opportunities for real-world applications, *Electrochem. Soc. Interface* **17**, 53–57 (2008).
- [10] J. R. MILLER et P. SIMON, Electrochemical capacitors for energy management, *Science* **321**, 651–652 (2008).
- [11] P. BALL, Supercapacitors take charge in Germany, *MRS Bull.* **37**, 802–803 (2012).
- [12] Supercapacitor light metro train unveiled, *Railway Gazette International* (2012).
- [13] M. GALIŃSKI, A. LEWANDOWSKI, et I. STEPNIAK, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta* **51**, 5567–5580 (2006).
- [14] L. L. ZHANG et X. S. ZHAO, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2520–2531 (2009).
- [15] E. FRACKOWIAK et F. BÉGUIN, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* **39**, 937–950 (2001).

-
- [16] R. LIN, P.-L. TABERNA, S. FANTINI, V. PRESSER, C. R. PEREZ, F. MALBOSC, N. L. RUPESINGHE, K. B. K. TEO, Y. GOGOTSI, et P. SIMON, Capacitive energy storage from -50 to 100°C using an ionic liquid electrolyte, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2396–2401 (2011).
- [17] A. G. PANDOLFO et A. F. HOLLENKAMP, Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources* **157**, 11–27 (2006).
- [18] C. PORTET, G. YUSHIN, et Y. GOGOTSI, Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors, *Carbon* **45**, 2511–2518 (2007).
- [19] C. PORTET, J. CHMIOLA, Y. GOGOTSI, S. PARK, et K. LIAN, Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique, *Electrochim. Acta* **53**, 7675–7680 (2008).
- [20] L. L. ZHANG, RUI ZHOU, et X. S. ZHAO, Graphene-based materials as supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem.* **20**, 5983–5992 (2010).
- [21] Y. ZHAI, Y. DOU, D. ZHAO, P. F. FULVIO, R. T. MAYES, et S. DAI, Carbon materials for chemical capacitive energy storage, *Adv. Mater.* **23**, 4828–4850 (2011).
- [22] A. AL-ZUBAIDI, T. INOUE, T. MATSUSHITA, Y. ISHII, et S. KAWASAKI, Ion adsorption on the inner surface of single-walled carbon nanotubes used as electrodes for electric double-layer capacitors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16055–16061 (2012).
- [23] X. ZHAO, B. T. T. CHU, B. BALLESTEROS, W. WANG, C. JOHNSTON, J. M. SYKES, et P. S. GRANT, Spray deposition of steam treated and functionalized single-walled and multi-walled carbon nanotube films for supercapacitors, *Nanotechnology* **20**, 065605 (2009).
- [24] A. K. GEIM et K. S. NOVOSELOV, The rise of graphene, *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
- [25] L. WEI, M. SEVILLA, A. B. FUERTES, R. MOKAYA, et G. YUSHIN, Hydrothermal carbonization of abundant renewable natural organic chemicals for high-performance supercapacitor electrodes, *Adv. Energy Mater.* **1**, 356–361 (2011).
- [26] P. CHINGOMBE, B. SAHA, et R. J. WAKEMAN, Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon* **43**, 3132–3143 (2005).
- [27] Y. GOGOTSI, A. NIKITIN, H. YE, W. ZHOU, J. E. FISCHER, B. YI, H. C. FOLEY, et M. W. BARSOUM, Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size, *Nat. Mater.* **2**, 591–594 (2003).
- [28] R. DASH, J. CHMIOLA, G. YUSHIN, Y. GOGOTSI, G. LAUDISIO, J. SINGER, J. FISCHER, et S. KUCHEYEV, Titanium carbide derived nanoporous carbon for energy-related applications, *Carbon* **44**, 2489–2497 (2006).
- [29] J. CHMIOLA, G. YUSHIN, Y. GOGOTSI, C. PORTET, P. SIMON, et P. L. TABERNA, Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer, *Science* **313**, 1760–1763 (2006).
- [30] J. SÉGALINI, *Étude de l'adsorption des ions dans des carbones microporeux ; application aux supercondensateurs*, Thèse, Université Paul Sabatier (2012).
- [31] C. PORTET, D. KAZACHKIN, S. OSSWALD, Y. GOGOTSI, et E. BORGUET, Impact of synthesis conditions on surface chemistry and structure of carbide-derived carbons, *Thermochim. Acta* **497**, 137–142 (2010).

-
- [32] C. LARGEOT, *Développement de supercondensateurs carbone/carbone : relation entre la taille des ions et la taille des pores de la matière active*, Thèse, Université Paul Sabatier (2009).
- [33] A. D. McNAUGHT et A. WILKINSON, *Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
- [34] F. ROUQUEROL, J. ROUQUEROL, et K. SING, *Adsorption by powders and porous solids*, Academic Press, Inc. (1998).
- [35] P. I. RAVIKOVITCH et A. V. NEIMARK, Characterization of nanoporous materials from adsorption and desorption isotherms, *Colloids Surf., A* **187–188**, 11–21 (2001).
- [36] L. H. COHAN, Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 433–435 (1938).
- [37] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT, et E. TELLER, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
- [38] T. A. CENTENO, O. SEREDA, et F. STOECKLI, Capacitance in carbon pores of 0.7 to 15 nm : a regular pattern, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 12403–12406 (2011).
- [39] Carbone activé commercial de Kuraray Chemicals - Japan.
- [40] J. CHMIOLA, C. LARGEOT, P.-L. TABERNA, P. SIMON, et Y. GOGOTSI, Desolvation of ions in subnanometer pores and its effect on capacitance and double-layer theory, *Angew. Chem. Int. Edit.* **47**, 3392–3395 (2008).
- [41] R. LIN, P. HUANG, J. SÉGALINI, C. LARGEOT, P.-L. TABERNA, J. CHMIOLA, Y. GOGOTSI et P. SIMON, Solvent effect on the ion adsorption from ionic liquid electrolyte into sub-nanometer carbon pores *Electrochim. Acta* **54**, 7025–7032 (2009).
- [42] H. ZHOU, S. ZHU, M. HIBINO, et I. HONMA, Electrochemical capacitance of self-ordered mesoporous carbon, *J. Power Sources* **122**, 219–223 (2003).
- [43] R. ATKIN, S. Z. EL ABEDIN, R. HAYES, L. H. S. GASPAROTTO, N. BORISENKO, et F. ENDRES, AFM and STM studies on the surface interaction of [BMP]TFSA and [EMIm]TFSA ionic liquids with Au(111), *J. Phys. Chem. C* **113**, 13266–13272 (2009).
- [44] R. ATKIN, N. BORISENKO, M. DRUSCHLER, S. Z. EL ABEDIN, F. ENDRES, R. HAYES, B. HUBER, et B. ROLING, An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface : potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6849–6857 (2011).
- [45] F. ENDRES, N. BORISENKO, S. Z. EL ABEDIN, R. HAYES, et R. ATKIN, The interface ionic liquid(s)/electrode(s) : In situ STM and AFM measurements, *Faraday Discuss.* **154**, 221–233 (2012).
- [46] R. HAYES, N. BORISENKO, M. K. TAM, P. C. HOWLETT, F. ENDRES, et R. ATKIN, Double layer structure of ionic liquids at the Au(111) electrode interface : An atomic force microscopy investigation, *J. Phys. Chem. C* **115**, 6855–6863 (2011).
- [47] R. HAYES, N. BORISENKO, B. CORR, G. B. WEBBER, F. ENDRES, et R. ATKIN, Effect of dissolved LiCl on the ionic liquid-Au(111) electrical double layer structure, *Chem. Commun.* **48**, 10246–10248 (2012).

- [48] M. MEZGER, H. SCHRÖDER, H. REICHERT, S. SCHRAMM, J. S. OKASINSKI, S. SCHÖDER, V. HONKIMÄKI, M. DEUTSCH, B. M. OCKO, J. RALSTON, M. ROHWERDER, M. STRATMANN, et H. DOSCH, Molecular layering of fluorinated ionic liquids at a charged sapphire (0001) surface, *Science* **322**, 424–428 (2008).
- [49] S. PERKIN, T. ALBRECHT, et J. KLEIN, Layering and shear properties of an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, confined to nano-films between mica surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1243–1247 (2010).
- [50] S. PERKIN, L. CROWHURST, H. NIEDERMEYER, T. WELTON, A. M. SMITH, et N. N. GOSVAMI, Self-assembly in the electrical double layer of ionic liquids, *Chem. Commun.* **47**, 6572–6574 (2011).
- [51] S. PERKIN, Ionic liquids in confined geometries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 5052–5062 (2012).
- [52] A. M. SMITH, K. R. J. LOVELOCK, N. N. GOSVAMI, P. LICENCE, A. DOLAN, T. WELTON, et S. PERKIN, Monolayer to bilayer structural transition in confined pyrrolidinium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 378–382 (2013).
- [53] O.J. ROJAS, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed., Taylor & Francis (2006).
- [54] M. D. LEVI, G. SALITRA, N. LEVY, D. AURBACH, et J. MAIER, Application of a quartz-crystal microbalance to measure ionic fluxes in microporous carbons for energy storage, *Nat. Mater.* **8**, 872–875 (2009).
- [55] M. D. LEVI, S. SIGALOV, G. SALITRA, R. ELAZARI, et D. AURBACH, Assessing the solvation numbers of electrolytic ions confined in carbon nanopores under dynamic charging conditions, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 120–124 (2011).
- [56] H. WANG, T. K. J. KÖSTER, N. M. TREASE, J. SÉGALINI, P.-L. TABERNA, P. SIMON, Y. GOGOTSI, et C. P. GREY, Real-time NMR studies of electrochemical double-layer capacitors, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19270–19273 (2011).
- [57] A. C. FORSE, J. M. GRIFFIN, H. WANG, N. M. TREASE, V. PRESSER, Y. GOGOTSI, P. SIMON, et C. P. GREY, Nuclear magnetic resonance study of ion adsorption on microporous carbide-derived carbon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7722–7730 (2013).
- [58] M. DESCHAMPS, E. GILBERT, P. AZAIS, E. RAYMUNDO-PIÑERO, M. R. AMMAR, P. SIMON, D. MASSIOT, et F. BÉGUIN, Exploring electrolyte organization in supercapacitor electrodes with solid-state NMR, *Nat. Mater.* **12**, 351–358 (2013).
- [59] H. HELMHOLTZ, Studien über elektrische Grenzschichten, *Ann. Phys.* **243**, 337–382 (1879).
- [60] M. GOUY, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys. Theor. Appl.* **9**, 457–468 (1910).
- [61] D. L. CHAPMAN, LI. A contribution to the theory of electrocapillarity, *Philos. Mag.* **25**, 475–481 (1913).
- [62] O. STERN, The theory of the electrolytic double shift, *Z. Elektrochem. Angew. P.* **30**, 508–516 (1924).

-
- [63] J. HUANG, B. G. SUMPTER, et V. MEUNIER, Theoretical model for nanoporous carbon supercapacitors, *Angew. Chem. Int. Edit.* **47**, 520–524 (2008).
- [64] A. A. KORNYSHEV, Double-layer in ionic Liquids : paradigm change ?, *J. Phys. Chem. B* **111**, 5545–5557 (2007).
- [65] S. KONDRAT et A. KORNYSHEV, Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes, *J. Phys. : Condens. Matter* **23**, 022201 (2011).
- [66] S. KONDRAT, N. GEORGI, M. V. FEDOROV, et A. A. KORNYSHEV, A superionic state in nanoporous double-layer capacitors : insights from Monte Carlo simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11359–11366 (2011).
- [67] M. T. ALAM, M. M. ISLAM, T. OKAJIMA, et T. OHSAKA, Measurements of differential capacitance at mercury/room-temperature ionic liquids interfaces, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18326–18333 (2007).
- [68] M. TANZIRUL ALAM, M. M. ISLAM, T. OKAJIMA, et T. OHSAKA, Capacitance measurements in a series of room-temperature ionic liquids at glassy carbon and gold electrode interfaces, *J. Phys. Chem. C* **112**, 16600–16608 (2008).
- [69] F. SILVA, C. GOMES, M. FIGUEIREDO, R. COSTA, A. MARTINS, et C. M. PEREIRA, The electrical double layer at the [BMIM][PF6] ionic liquid/electrode interface - Effect of temperature on the differential capacitance, *J. Electroanal. Chem.* **622**, 153–160 (2008).
- [70] S. KONDRAT, C. R. PEREZ, V. PRESSER, Y. GOGOTSI, et A. A. KORNYSHEV, Effect of pore size and its dispersity on the energy storage in nanoporous supercapacitors, *Energy Environ. Sci.* **5**, 6474–6479 (2012).
- [71] L. VERLET, Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Phys. Rev.* **159**, 98–103 (1967).
- [72] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY, *Computer simulation of liquids*, Oxford Science Publications (1989).
- [73] W. G. HOOVER, Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695–1697 (1985).
- [74] S. MELCHIONNA, G. CICCOTTI, et B. L. HOLIAN, Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size, *Mol. Phys.* **78**, 533–544 (1993).
- [75] G. J. MARTYNA, M. L. KLEIN, et M. TUCKERMAN, Nosé–Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* **97**, 2635–2643 (1992).
- [76] P. P. EWALD, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, *Ann. Phys.* **369**, 253–287 (1921).
- [77] J. N. CANONGIA LOPES, J. DESCHAMPS, et A. A. H. PÁDUA, Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field, *J. Phys. Chem. B* **108**, 2038–2047 (2004).
- [78] J. N. CANONGIA LOPES, J. DESCHAMPS, et A. A. H. PÁDUA, Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11250–11250 (2004).
- [79] J. N. A. CANONGIA LOPES et A. A. H. PÁDUA, Nanostructural organization in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330–3335 (2006).

-
- [80] J. N. CANONGIA LOPES et A. A. H. PÁDUA, CL&P : A generic and systematic force field for ionic liquids modeling, *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1129 (2012).
- [81] T. YAN, C. J. BURNHAM, M. G. DEL PÓPOLO, et G. A. VOTH, Molecular dynamics simulation of ionic liquids : The effect of electronic polarizability, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11877–11881 (2004).
- [82] O. BORODIN, Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **113**, 11463–11478 (2009).
- [83] M. SALANNE, L. J. A. SIQUEIRA, A. P. SEITSONEN, P. A. MADDEN, et B. KIRCHNER, From molten salts to room temperature ionic liquids : Simulation studies on chloroaluminate systems, *Faraday Discuss.* **154**, 171–188 (2012).
- [84] B. L. BHARGAVA et S. BALASUBRAMANIAN, Refined potential model for atomistic simulations of ionic liquid [bmim][PF₆], *J. Chem. Phys.* **127**, 114510 (2007).
- [85] V. V. CHABAN, I. V. VOROSHYLOVA, et O. N. KALUGIN, A new force field model for the simulation of transport properties of imidazolium-based ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 7910–7920 (2011).
- [86] F. DOMMERT, J. SCHMIDT, B. QIAO, Y. ZHAO, C. KREKELER, L. DELLE SITE, R. BERGER, et C. HOLM, A comparative study of two classical force fields on statics and dynamics of [EMIM][BF₄] investigated via molecular dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **129**, 224501 (2008).
- [87] J. K. SHAH, J. F. BRENECKE, et E. J. MAGINN, Thermodynamic properties of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate from Monte Carlo simulations, *Green Chem.* **4**, 112–118 (2002).
- [88] D. ROY, N. PATEL, S. CONTE, et M. MARONCELLI, Dynamics in an idealized ionic liquid model, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8410–8424 (2010).
- [89] M. SALANNE et P. A. MADDEN, Polarization effects in ionic solids and melts, *Mol. Phys.* **109**, 2299–2315 (2011).
- [90] I. LEONTYEV et A. STUCHEBRUKHOV, Accounting for electronic polarization in non-polarizable force fields, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 2613–2626 (2011).
- [91] C. SCHRODER, Comparing reduced partial charge models with polarizable simulations of ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 3089–3102 (2012).
- [92] D. ROY et M. MARONCELLI, An improved four-site ionic liquid model, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12629–12631 (2010).
- [93] L. LARINI et J.-E. SHEA, Coarse-grained modeling of simple molecules at different resolutions in the absence of good sampling, *J. Phys. Chem. B* **116**, 8337–8349 (2012).
- [94] D. M.F. EDWARDS, P. A. MADDEN, et I. McDONALD, A computer simulation study of the dielectric properties of a model of methyl cyanide, *Mol. Phys.* **51**, 1141–1161 (1984).
- [95] M. W. COLE et J. R. KLEIN, The interaction between noble gases and the basal plane surface of graphite, *Surf. Sci.* **124**, 547–554 (1983).
- [96] A. NODA, K. HAYAMIZU, et M. WATANABE, Pulsed-gradient spin-echo ¹H and ¹⁹F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **105**, 4603–4610 (2001).

-
- [97] C.-L. WONG, A. N. SORIANO, et M.-H. LI, Diffusion coefficients and molar conductivities in aqueous solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* **271**, 43–52 (2008).
- [98] H. TOKUDA, K. HAYAMIZU, K. ISHII, M. ABU BIN HASAN SUSAN, et M. WATANABE, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B* **108**, 16593–16600 (2004).
- [99] J. DE ANDRADE, E. S. BÖES, et H. STASSEN, Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations force-field proposal and validation, *J. Phys. Chem. B* **106**, 13344–13351 (2002).
- [100] V. V. CHABAN, I. V. VOROSHYLOVA, O. N. KALUGIN, et O. V. PREZHDO, Acetonitrile boosts conductivity of imidazolium ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7719–7727 (2012).
- [101] K. HAYAMIZU, Y. AIHARA, H. NAKAGAWA, T. NUKUDA, et W. S. PRICE, Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF₄] and LiBF₄, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19527–19532 (2004).
- [102] O. ZECH, A. STOPPA, R. BUCHNER, et W. KUNZ, The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468)K. B. variation of the anion, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 1774–1778 (2010).
- [103] M. P. GELFAND et M. E. FISHER, Finite-size effects in fluid interfaces, *Physica A* **166**, 1–74 (1990).
- [104] A. AGUADO, W. SCOTT, et P. A. MADDEN, Molecular dynamics simulations of the liquid–vapor interface of a molten salt. II. Finite size effects and comparison to experiment, *J. Chem. Phys.* **115**, 8612–8619 (2001).
- [105] M. GONZALEZ-MELCHOR, F. BRESME, et J. ALEJANDRE, Molecular dynamics simulations of the surface tension of ionic liquids, *J. Chem. Phys.* **122**, 104710 (2005).
- [106] M. H. GHATEE et A. R. ZOLGHADR, Surface tension measurements of imidazolium-based ionic liquids at liquid-vapor equilibrium, *Fluid Phase Equilib.* **263**, 168–175 (2008).
- [107] M. SHAMSIPUR, A. A. M. BEIGI, M. TEYMOURI, S. M. POURMORTAZAVI, et M. IRANDOUST, Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Mol. Liq.* **157**, 43–50 (2010).
- [108] Z. WANG et Y. MA, Computational evidence of two driving mechanisms for overcharging in an electric double layer near the point of zero charge, *Phys. Rev. E* **85**, 062501 (2012).
- [109] M.V. FEDOROV, N. GEORGI, et A.A. KORNYSHEV, Double layer in ionic liquids : The nature of the camel shape of capacitance, *Electrochem. Commun.* **12**, 296–299 (2010).
- [110] N. GEORGI, A.A. KORNYSHEV, et M.V. FEDOROV, The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions : Electrostriction vs. lattice saturation, *J. Electroanal. Chem.* **649**, 261–267 (2010).
- [111] C. PINILLA, M. G. DEL PÓPOLO, J. KOHANOFF, et R. M. LYNDEN-BELL, Polarization relaxation in an ionic liquid confined between electrified walls, *J. Phys. Chem. B* **111**, 4877–4884 (2007).

- [112] O. J. LANNING et P. A. MADDEN, Screening at a charged surface by a molten salt, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11069–11072 (2004).
- [113] S. K. REED, O. J. LANNING, et P. A. MADDEN, Electrochemical interface between an ionic liquid and a model metallic electrode, *J. Chem. Phys.* **126**, 084704 (2007).
- [114] S. K. REED, P. A. MADDEN, et A. PAPADOPOULOS, Electrochemical charge transfer at a metallic electrode : A simulation study, *J. Chem. Phys.* **128**, 124701 (2008).
- [115] M. POUNDS, S. TAZI, M. SALANNE, et P. A. MADDEN, Ion adsorption at a metallic electrode : an ab initio based simulation study, *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, 424109 (2009).
- [116] S. TAZI, M. SALANNE, C. SIMON, P. TURQ, M. POUNDS, et P. A. MADDEN, Potential-induced ordering transition of the adsorbed layer at the ionic liquid/electrified metal interface, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8453–8459 (2010).
- [117] M. V. FEDOROV et A. A. KORNYSHEV, Ionic liquid near a charged wall : Structure and capacitance of electrical double layer, *J. Phys. Chem. B* **112**, 11868–11872 (2008).
- [118] M. V. FEDOROV et A. A. KORNYSHEV, Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids, *Electrochim. Acta* **53**, 6835–6840 (2008).
- [119] M. SHA, G. WU, Q. DOU, Z. TANG, et H. FANG, Double-layer formation of [Bmim][PF₆] ionic liquid triggered by surface negative charge, *Langmuir* **26**, 12667–12672 (2010).
- [120] N. SIEFFERT et G. WIPFF, Ordering of imidazolium-based ionic liquids at the α -Quartz (001) surface : A molecular dynamics study, *J. Phys. Chem. C* **112**, 19590–19603 (2008).
- [121] J. VATAMANU, O. BORODIN, et G. D. SMITH, Molecular dynamics simulations of atomically flat and nanoporous electrodes with a molten salt electrolyte, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 170–182 (2010).
- [122] J. VATAMANU, O. BORODIN, et G. D. SMITH, Molecular dynamics simulation studies of the structure of a mixed carbonate/LiPF₆ electrolyte near graphite surface as a function of electrode potential, *J. Phys. Chem. C* **116**, 1114–1121 (2011).
- [123] L. XING, J. VATAMANU, O. BORODIN, G. D. SMITH, et D. BEDROV, Electrode/electrolyte interface in sulfolane-based electrolytes for Li-ion batteries : A molecular dynamics simulation study, *J. Phys. Chem. C* **116**, 23871–23881 (2012).
- [124] G. FENG, J. HUANG, B. G. SUMPTER, V. MEUNIER, et R. QIAO, Structure and dynamics of electrical double layers in organic electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 5468–5479 (2010).
- [125] Q. DOU, M. L. SHA, H. Y. FU, et G. Z. WU, Molecular dynamics simulation of the interfacial structure of [C_nmim][PF₆] adsorbed on a graphite surface : effects of temperature and alkyl chain length, *J. Phys. : Condens. Matter* **23**, 175001 (2011).
- [126] M. V. FEDOROV et R. M. LYNDEN-BELL, Probing the neutral graphene-ionic liquid interface : insights from molecular dynamics simulations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2552–2556 (2012).
- [127] S. A. KISLENKO, I. S. SAMOYLOV, et R. H. AMIROV, Molecular dynamics simulation of the electrochemical interface between a graphite surface and the ionic liquid [BMIM][PF₆], *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 5584–5590 (2009).

-
- [128] S. A. KISLENKO, R. H. AMIROV, et . S. SAMOYLOV, Influence of temperature on the structure and dynamics of the [BMIM][PF₆] ionic liquid/graphite interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 11245–11250 (2010).
- [129] R. M. LYNDEN-BELL, A. I. FROLOV, et M. FEDOROV, Electrode screening by ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2693–2701 (2011).
- [130] S. MAOLIN, Z. FUCHUN, W. GUOZHONG, F. HAIPING, W. CHUNLEI, C. SHIMOU, Z. YI, et H. JUN, Ordering layers of [bmim][PF₆] ionic liquid on graphite surfaces : Molecular dynamics simulation, *J. Chem. Phys.* **128**, 134504 (2008).
- [131] N. N. RAJPUT, J. MONK, R. SINGH, et F. R. HUNG, On the influence of pore size and pore loading on structural and dynamical heterogeneities of an ionic liquid confined in a slit nanopore, *J. Phys. Chem. C* **116**, 5169–5181 (2012).
- [132] N. N. RAJPUT, J. MONK, et F. R. HUNG, Structure and dynamics of an ionic liquid confined inside a charged slit graphitic nanopore, *J. Phys. Chem. C* **116**, 14504–14513 (2012).
- [133] X. SI, S. LI, Y. WANG, S. YE, et T. YAN, Effects of specific adsorption on the differential capacitance of imidazolium-based ionic liquid electrolytes, *ChemPhysChem* **13**, 1671–1676 (2012).
- [134] J. VATAMANU, O. BORODIN, et G. D. SMITH, Molecular insights into the potential and temperature dependences of the differential capacitance of a room-temperature ionic liquid at graphite electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14825–14833 (2010).
- [135] J. VATAMANU, L. CAO, O. BORODIN, D. BEDROV, et G. D. SMITH, On the influence of surface topography on the electric double layer structure and differential capacitance of graphite/ionic liquid interfaces, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2267–2272 (2011).
- [136] E. PÆK, A. J. PAK, et G. S. HWANG, A computational study of the interfacial structure and capacitance of graphene in [BMIM][PF₆] ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A1–A10 (2013).
- [137] G. FENG, R. QIAO, J. HUANG, B. G. SUMPTER, et V. MEUNIER, Atomistic insight on the charging energetics in subnanometer pore supercapacitors, *J. Phys. Chem. C* **114**, 18012–18016 (2010).
- [138] G. FENG, R. QIAO, J. HUANG, B. G. SUMPTER, et V. MEUNIER, Ion distribution in electrified micropores and its role in the anomalous enhancement of capacitance, *ACS Nano* **4**, 2382–2390 (2010).
- [139] L. XING, J. VATAMANU, O. BORODIN, et D. BEDROV, On the atomistic nature of capacitance enhancement generated by ionic liquid electrolyte confined in subnanometer pores, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 132–140 (2013).
- [140] D. JIANG, Z. JIN, D. HENDERSON, et J. WU, Solvent effect on the pore-size dependence of an organic electrolyte supercapacitor, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 1727–1731 (2012).
- [141] G. FENG et P. T. CUMMINGS, Supercapacitor capacitance exhibits oscillatory behavior as a function of nanopore size, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 2859–2864 (2011).
- [142] D. JIANG, Z. JIN, et J. WU, Oscillation of capacitance inside nanopores, *Nano Lett.* **11**, 5373–5377 (2011).

-
- [143] P. WU, J. HUANG, V. MEUNIER, B. G. SUMPTER, et R. QIAO, Complex capacitance scaling in ionic liquids-filled nanopores, *ACS Nano* **5**, 9044–9051 (2011).
- [144] G. FENG, R. QIAO, J. HUANG, S. DAI, B. G. SUMPTER, et V. MEUNIER, The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 1152–1161 (2011).
- [145] G. FENG, S. LI, J. S. ATCHISON, V. PRESSER, et P. T. CUMMINGS, Molecular insights into carbon nanotube supercapacitors : capacitance independent of voltage and temperature, *J. Phys. Chem. C* **117**, 9178–9186 (2013).
- [146] A. I. FROLOV, K. KIRCHNER, T. KIRCHNER, et M. V. FEDOROV, Molecular-scale insights into the mechanisms of ionic liquids interactions with carbon nanotubes, *Faraday Discuss.* **154**, 235–247 (2012).
- [147] G. FENG, D. JIANG, et P. T. CUMMINGS, Curvature effect on the capacitance of electric double layers at ionic liquid/onion-like carbon interfaces, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 1058–1063 (2012).
- [148] L. YANG, B. H. FISHBINE, A. MIGLIORI, et L. R. PRATT, Molecular simulation of electric double-layer capacitors based on carbon nanotube forests, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 12373–12376 (2009).
- [149] Y. SHIM et H. J. KIM, Nanoporous carbon supercapacitors in an ionic liquid : A computer simulation study, *ACS Nano* **4**, 2345–2355 (2010).
- [150] J. VATAMANU, O. BORODIN, D. BEDROV, et G. D. SMITH, Molecular dynamics simulation study of the interfacial structure and differential capacitance of alkyylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C_nmim][TFSI] ionic liquids at graphite electrodes, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7940–7951 (2012).
- [151] E. SOOLO, D. BRANDELL, A. LIIVAT, H. KASEMAEGI, T. TAMM, et A. AABLOO, Molecular dynamics simulations of EMI-BF₄ in nanoporous carbon actuators, *J. Mol. Model.* **18**, 1541–1552 (2012).
- [152] J. C. PALMER, J. K. BRENNAN, M. M. HURLEY, A. BALBOA, et K. E. GUBBINS, Detailed structural models for activated carbons from molecular simulation, *Carbon* **47**, 2904–2913 (2009).
- [153] J.C. PALMER, A. LLOBET, S.-H. YEON, J.E. FISCHER, Y. SHI, Y. GOGOTSI, et K.E. GUBBINS, Modeling the structural evolution of carbide-derived carbons using quenched molecular dynamics, *Carbon* **48**, 1116–1123 (2010).
- [154] M. M. HANTEL, V. PRESSER, R. KÖTZ, et Y. GOGOTSI, In situ electrochemical dilatometry of carbide-derived carbons, *Electrochem. Commun.* **13**, 1221–1224 (2011).
- [155] R. M. LYNDEN-BELL, M. G. DEL PÓPOLO, T. G. A. YOUNGS, J. KOHANOFF, C. G. HANKE, J. B. HARPER, et C. C. PINILLA, Simulations of ionic liquids, solutions, and surfaces, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1138–1145 (2007).
- [156] G. FENG, J. S. ZHANG, et R. QIAO, Microstructure and capacitance of the electrical double layers at the interface of ionic liquids and planar electrodes, *J. Phys. Chem. C* **113**, 4549–4559 (2009).

-
- [157] P. M. VORA, P. GOPU, M. ROSARIO-CANALES, C. R. PÉREZ, Y. GOGOTSI, J. J. SANTIAGO-AVILÉS, et J. M. KIKKAWA, Correlating magnetotransport and diamagnetism of sp^2 -bonded carbon networks through the metal-insulator transition, *Phys. Rev. B* **84**, 155114 (2011).
- [158] F. IORI et S. CORNI, Including image charge effects in the molecular dynamics simulations of molecules on metal surfaces, *J. Comput. Chem.* **29**, 1656–1666 (2008).
- [159] G. LAMOUREUX et B. ROUX, Modeling induced polarization with classical Drude oscillators : Theory and molecular dynamics simulation algorithm, *J. Chem. Phys.* **119**, 3025–3039 (2003).
- [160] A. S. PENSADO et A. A. H. PÁDUA, Solvation and stabilization of metallic nanoparticles in ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Edit.* **50**, 8683–8687 (2011).
- [161] A. PODGORŠEK, A. S. PENSADO, C. C. SANTINI, M. F. COSTA GOMES, et A. A. H. PÁDUA, Interaction energies of ionic liquids with metallic nanoparticles : solvation and stabilization effects, *J. Phys. Chem. C* **117**, 3537–3547 (2013).
- [162] A. C. F. MENDONÇA, A. A. H. PÁDUA, et P. MALFREYT, Nonequilibrium molecular simulations of new ionic lubricants at metallic surfaces : Prediction of the friction, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 1600–1610 (2013).
- [163] A. C. F. MENDONÇA, P. MALFREYT, et A. A. H. PÁDUA, Interactions and ordering of ionic liquids at a metal surface, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 3348–3355 (2012).
- [164] J. I. SIEPMANN et M. SPRIK, Influence of surface topology and electrostatic potential on water/electrode systems, *J. Chem. Phys.* **102**, 511–524 (1995).
- [165] J. VATAMANU, O. BORODIN, et G. D. SMITH, Molecular simulations of the electric double layer structure, differential capacitance, and charging kinetics for N-Methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide at graphite electrodes, *J. Phys. Chem. B* **115**, 3073–3084 (2011).
- [166] M. K. PETERSEN, R. KUMAR, H. S. WHITE, et G. A. VOTH, A computationally efficient treatment of polarizable electrochemical cells held at a constant potential, *J. Phys. Chem. C* **116**, 4903–4912 (2012).
- [167] J. KOLAFA, Time-reversible always stable predictor–corrector method for molecular dynamics of polarizable molecules, *J. Comput. Chem.* **25**, 335–342 (2004).
- [168] T. D. KÜHNE, M. KRACK, F. R. MOHAMED, et M. PARRINELLO, Efficient and accurate Car-Parrinello-like approach to Born-Oppenheimer molecular dynamics, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 066401 (2007).
- [169] T. R. GINGRICH et M. WILSON, On the Ewald summation of Gaussian charges for the simulation of metallic surfaces, *Chem. Phys. Lett.* **500**, 178–183 (2010).
- [170] M. L. CONNOLLY, Analytical molecular-surface calculation, *J. Appl. Crystallogr.* **16**, 548–558 (1983).
- [171] M. L. CONNOLLY, Computation of molecular volume, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 1118–1124 (1985).
- [172] L. D. GELB et K. E. GUBBINS, Characterization of porous glasses : Simulation models, adsorption isotherms, and the Brunauer–Emmett–Teller analysis method, *Langmuir* **14**, 2097–2111 (1998).

- [173] L. D. GELB et K. E. GUBBINS, Pore size distributions in porous glasses : A computer simulation study, *Langmuir* **15**, 305–308 (1999).
- [174] D. M. HEYES et J. H. R. CLARKE, Computer simulation of molten-salt interphases. Effect of a rigid boundary and an applied electric field, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **77**, 1089–1100 (1981).
- [175] M. P. SINGH, R. K. SINGH, et S. CHANDRA, Studies on imidazolium-based ionic liquids having a large anion confined in a nanoporous silica gel matrix, *J. Phys. Chem. B* **115**, 7505–7514 (2011).
- [176] R. SINGH, J. MONK, et F. R. HUNG, Heterogeneity in the dynamics of the ionic liquid [BMIM⁺][PF₆⁻] confined in a slit nanopore, *J. Phys. Chem. C* **115**, 16544–16554 (2011).
- [177] G. FENG, J. HUANG, B. G. SUMPTER, V. MEUNIER, et R. QIAO, A “counter-charge layer in generalized solvents” framework for electrical double layers in neat and hybrid ionic liquid electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 14723–14734 (2011).
- [178] M. Z. BAZANT, B. D. STOREY, et A. A. KORNYSHEV, Double layer in ionic liquids : Overscreening versus crowding, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 046102 (2011).
- [179] Y. SHIM, H. J. KIM, et Y. JUNG, Graphene-based supercapacitors in the parallel-plate electrode configuration : Ionic liquids versus organic electrolytes, *Faraday Discuss.* **154**, 249–263 (2012).
- [180] D. FRENKEL et B. SMIT, *Understanding molecular simulations : From algorithms to applications*, 2nd ed., Academic Press (2001).
- [181] J. B. JOHNSON, Thermal agitation of electricity in conductors, *Phys. Rev.* **32**, 97–109 (1928).
- [182] H. NYQUIST, Thermal agitation of electric charge in conductors, *Phys. Rev.* **32**, 110–113 (1928).
- [183] R. VAN ROIJ, Statistical thermodynamics of supercapacitors and blue engines, *Proceedings of the CECAM Workshop “New challenges in electrostatics of soft and disordered matter”* (2013).
- [184] A. M. FERRENBURG et R. H. SWENDSEN, Optimized Monte Carlo data analysis, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1195–1198 (1989).
- [185] S. KUMAR, J. M. ROSENBERG, D. BOUZIDA, R. H. SWENDSEN, et P. A. KOLLMAN, The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method, *J. Comput. Chem.* **13**, 1011–1021 (1992).
- [186] B. ROUX, The calculation of the potential of mean force using computer simulations, *Comput. Phys. Commun.* **91**, 275–282 (1995).
- [187] A. M. FERRENBURG, D. P. LANDAU, et R. H. SWENDSEN, Statistical errors in histogram reweighting, *Phys. Rev. E* **51**, 5092–5100 (1995).
- [188] B. EFRON, Bootstrap methods : Another look at the jackknife, *Ann. Stat.* **7**, 1–26 (1979).
- [189] J. S. HUB, B. L. DE GROOT, et D. VAN DER SPOEL, g-wham—A free weighted histogram analysis implementation including robust error and autocorrelation estimates, *J. Chem. Theory Comput.* **6**, 3713–3720 (2010).

-
- [190] Y. LIU, Y. ZHANG, G. WU, et J. HU, Coexistence of liquid and solid phases of Bmim-PF₆ ionic liquid on mica surfaces at room temperature, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7456–7457 (2006).
- [191] Y.-Z. SU, Y.-C. FU, J.-W. YAN, Z.-B. CHEN, et B.-W. MAO, Double layer of Au(100)/ionic liquid interface and its stability in imidazolium-based ionic liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 5148–5151 (2009).
- [192] J.-P. HANSEN et I. R. McDONALD, *Theory of simple liquids*, Academic Press, 3rd edition, (2005).
- [193] M. C. C. RIBEIRO, Chemla Effect in Molten LiCl/KCl and LiF/KF Mixtures, *J. Phys. Chem. B* **107**, 4392–4402 (2003).
- [194] J. A. VAN MEEL, L. FILION, C. VALERIANI, et D. FRENKEL, A parameter-free, solid-angle based, nearest-neighbor algorithm, *J. Chem. Phys.* **136**, 234107 (2012).
- [195] A. OKABE, B. BOOTS, K. SUGIHARA, et S. N. CHIU, *Spatial tessellations : Concepts and applications of Voronoi diagrams*, Wiley, (2000).
- [196] R. W. IMPEY, P. A. MADDEN, et I. R. McDONALD, Hydration and mobility of ions in solution, *J. Phys. Chem.* **87**, 5071–5083 (1983).

Résumé

L'augmentation de capacité observée récemment dans les carbones nanoporeux ouvre la voie vers de nouvelles optimisations des supercondensateurs. La compréhension des phénomènes microscopiques à l'origine de cette augmentation de capacité est l'objet de cette thèse. Nous utilisons la dynamique moléculaire pour simuler des supercondensateurs modèles. Nos simulations présentent des caractéristiques originales : nous représentons l'électrolyte par un modèle gros grains, les électrodes par une structure poreuse complexe, et nous maintenons ces électrodes à un potentiel électrique constant. À partir de nos simulations, nous avons montré que l'augmentation de capacité dans les carbones poreux est le résultat d'une modification importante de la structure du liquide à l'interface avec l'électrode. Plus précisément, le confinement empêche la formation de couches successives de liquide qui ont tendance à diminuer l'efficacité du stockage de charge. Nous présentons également plusieurs méthodes de détermination de la capacité par dynamique moléculaire. L'utilisation d'une structure poreuse complexe et l'inclusion de la polarisation des électrodes nous permettent de caractériser finement la corrélation entre le confinement et l'efficacité du stockage de charge. Enfin, nous étudions les phénomènes dynamiques survenant au sein des supercondensateurs, cette dernière partie permettant d'envisager dans le futur une caractérisation de la puissance des supercondensateurs par dynamique moléculaire.

Mots clés : modélisation moléculaire, supercondensateur, liquides ioniques, adsorption, nanopores, solvation

Abstract

The capacitance increase observed in nanoporous carbons opens the door for new optimisations of supercapacitors. The purpose of this work is to understand the microscopic phenomena at the origin of this capacitance increase. We use molecular dynamics to simulate model supercapacitors. Our simulations are original in various ways : we represent the electrolyte by a coarse-grained model and the electrodes, which are held at constant electrical potential, by a complex porous structure. From our simulations, we show that the capacitance increase results from a strong modification of the liquid structure at the interface with the electrode. More precisely, the confinement prevents the formation of successive layers of liquid which tend to decrease the charge storage efficiency. We also present various methods to determine the capacitance by molecular dynamics simulations. The use of a complex porous structure and the inclusion of electrode polarisation effects allow us to characterise precisely the correlation between confinement and charge storage efficiency. Finally, we study the dynamic phenomena occurring in supercapacitors, the latter work allowing one to consider the characterisation of the supercapacitors power by molecular dynamics in the future.

Keywords : molecular modelling, supercapacitor, ionic liquids, adsorption, nanopores, solvation